

ESTUDOS DOS MECANISMOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA INTERMOLECULARES EM POLÍMEROS E OLIGÔMEROS.

Carlos Augusto da Silva Leão¹ (IC), Roberto Shigueru Nobuyasu Junior¹ (PQ)
¹Universidade Federal de Itajubá

Palavras-chave: Fluorescência, Fotoluminescência, Materiais Orgânicos, Polímero, Transferência de Energia.

Introdução

A classe dos polímeros conjugados luminescentes possui grande potencial tecnológico, atraindo grande interesse da comunidade científica a partir da década de 70. A evolução das pesquisas permitiu a produção comercial de dispositivos orgânicos, como os diodos emissores de luz (OLED's), os transistores e as células fotovoltaicas. No presente trabalho foram estudados dois materiais orgânicos, um oligômero e um polímero, individualmente e em uma série de misturas (blendas), em diferentes proporções. Os materiais possuem em comum o grupo funcional (2,5-tiofeno1,4-dialcoxifenileno-b), onde foram inicialmente investigados em separado, com propósito de caracterizar as propriedades fotofísicas presentes e posteriormente nas blendas a fim de analisar as interações intermoleculares. Para isso, foi utilizado as proporções massa x massa doador:aceitante (D:A), 1:99; 5:95 e 10:90, do oligômero (doador) e do polímero (aceitante), respectivamente. As blendas tem proporções invertidas D:A de modo a impedir a formação de agregados no oligômero, onde é observada uma emissão em filmes puros proveniente desses estados agregados levando a diminuição da eficiência da fotoluminescência no geral. As blendas tem como objetivo confinar os éxcitons na região de menor energia, que é o gap do aceitante, uma vez que o doador escolhido tem um gap de energia relativamente maior, por apresentar menor conjugação. Logo em um processo de transferência de energia eficiente, apresenta um espectro de fotoluminescência com características predominantes do espectro do aceitante. Os métodos experimentais empregados consistem nas medidas de absorção UV-Vis e nas medidas de fotoluminescência em estado estacionário em função da temperatura, a partir dessas técnicas, os resultados experimentais permitiram inferir que há transferência de energia ressonante entre o doador e o aceitante.

Metodologia

Em primeira instância foi realizado uma revisão bibliográfica sobre a temática envolvida no presente trabalho. Em seguida, desenvolveu-se a parte experimental, onde, subsequentemente foram realizadas

as etapas de preparo das soluções das amostras MS025 e MS068 em etanol. Em sequência, foram feitos os filmes finos puros e das blendas, utilizado a técnica de Drop Cast. Após o preparo dos filmes, foi feita uma análise no espectrofotômetro UV-Vis, para obter o coeficiente de extinção molecular através da Lei de Beer Lambert. Logo após, foi feita uma análise de fotoluminescência em estado estacionário em função da temperatura, utilizando um criostato de circuito de Hélio fechado acoplado a uma bomba de vácuo. Posteriormente, foi analisado o processo de transferência de energia, em que, o dipolo do éxciton da molécula doador entra em ressonância com o dipolo do éxciton aceitante, via interação coulombiana, transferindo energia para a espécie aceitadora através do acoplamento dipolo-dipolo. Este processo é conhecido como Fluorescência via Transferência de Energia Ressonante (FRET). E por fim, uma análise de fotoexcitação (PLE) que envolve a coleta de PL da amostra em um comprimento de onda fixo, variando o comprimento de onda de excitação.

Resultados e discussão

O gráfico da *Figura 1* é apresentado os espectros de absorção do doador, do aceitante e da blenda 5%, o espectro formado é dado pela soma das intensidades D:A, sendo dominante a banda centrada no 495 nm, característica do aceitante.

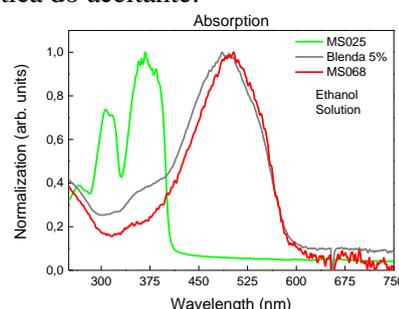


Figura 1 - Espectro de absorção e emissão do oligômero MS025 e do polímero MS068 em solução.

A *Figura 2* apresenta os espectros de absorção em solução de etanol e espectros de emissão dos filmes finos das blendas nas concentrações de 1%, 5% e 10%, respectivamente. Ao observar as bandas de absorção do

polímero e do oligômero, notamos a sobreposição dos espectros do doador e do aceitante, porém as bandas de absorção do aceitante dominam o espectro. Esta sobreposição é condição ideal para que haja a transferência de energia do oligômero para o polímero e confinar o éxciton, pois assim possui uma maior conjugação, ou seja, um menor gap de energia. Mesmo com a variação de 1% a 10%, fica evidente que a banda de emissão é centrada em 597 nm. A energia de excitação em 365 nm é suficiente para excitar o doador, porém não é observada nenhuma banda característica da fluorescência do doador, evidenciando então o processo de transferência de energia que ocorre do oligômero MS025, doador, para o polímero MS068, aceitante.

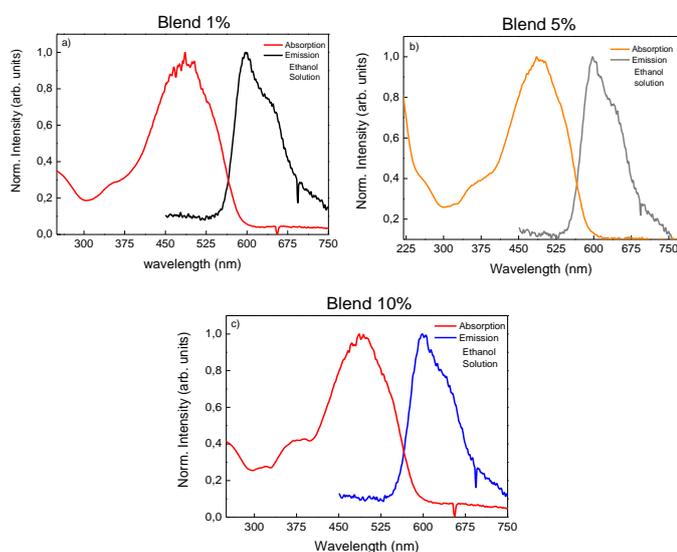


Figura 2 - Espectro de absorção e emissão do oligômero MS025 e do polímero MS068 em solução, a), (b) e (c), apresenta os espectros de emissão e absorção das blends de 1%, 5% e 10%, respectivamente.

A Figura 3, apresenta as emissões do oligômero e do polímero, em solução de etanol, filme fino em PVA e em Pristine. O filme puro do oligômero MS025 emite principalmente via formação de agregados, onde a banda de maior intensidade apresenta uma maior deslocalização dos éxcitons. E mesmo os picos vibracionais estão deslocados para maior comprimento de onda devido a uma maior relaxação do sistema em estado sólido. Uma outra indicação na formação de estados agregados é o aparecimento da banda estar deslocada para o vermelho, menores energias, diferentes das soluções diluídas, cuja, a emissão comporta-se como se as cadeias dos materiais estivessem isoladas.

A tentativa de dispersar o oligômero em PVA, (Figura 3, espectro em vermelho) para a produção de um filme fino, apresentou diminuição das espécies agregadas na forma de linha da PL, porém não extinguiu por completo sua contribuição, mesmo utilizando uma baixa

concentração do oligômero, na ordem de 10^{-5} massa molar, e uma matriz polimérica, o álcool polivinílico (PVA), que possuiu alta solubilidade em etanol. Esta mesma série de experimentos nos diferentes ambientes foi repetida para o polímero, onde em solução de etanol o espectro apresenta emissão via estados menos relaxados devido ao isolamento das cadeias poliméricas. Para a blenda PVA:MS068 o espectro não apresenta resolução vibracional na forma de linha do espectro porque a matriz de PVA aumenta a irregularidade das interações intercadeias PVA:MS068, ocasionando uma menor probabilidade das emissões características das réplicas de fônons.

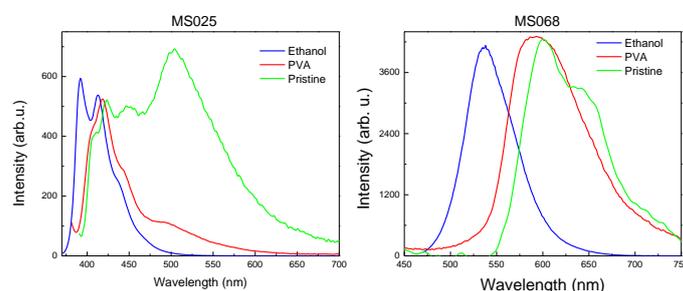


Figura 3 - Espectro de emissão normalizados nas bandas da PL para a) o oligômero e em b) o polímero; dos filmes finos puros (verde), em PVA (vermelho) e em soluções (azul).

A Figura 4-a, apresenta a PL e a PLE da blenda 5% em solução de etanol e estes processos foram realizados utilizando um espectrofluorímetro Shimadzu RF-5301 PC, permitindo assim variação contínua dos comprimentos de onda de excitação. A blenda 5% foi escolhida para a caracterização da PL em função da temperatura por apresentar uma boa razão entre as intensidades das PLs do aceitante e do doador. Na Figura 4-b, os espectros de absorção UV-Vis e de PLE apresentam a mesma forma de linha para os materiais, porém com menor intensidade relativa das bandas de maior energia no espectro da PLE, indicando uma maior probabilidade de transições não radiativas dos estados excitados de maior energia. Para o aceitante a banda centrada em 475 nm tem menor dispersão no espectro devido a autoabsorção por apresentar conformações estruturais mais estáveis.

A razão entre os máximos das bandas de emissão do doador e do aceitante permite avaliar a eficiência na transferência de energia ressonante. A tabela inserida da Figura 4-c, apresenta a razão das intensidades dos picos A/D em função do comprimento de onda de excitação em torno do máximo da banda de absorção do doador, onde o máximo da razão A/D acontece quando a solução é excitada em 370 nm.

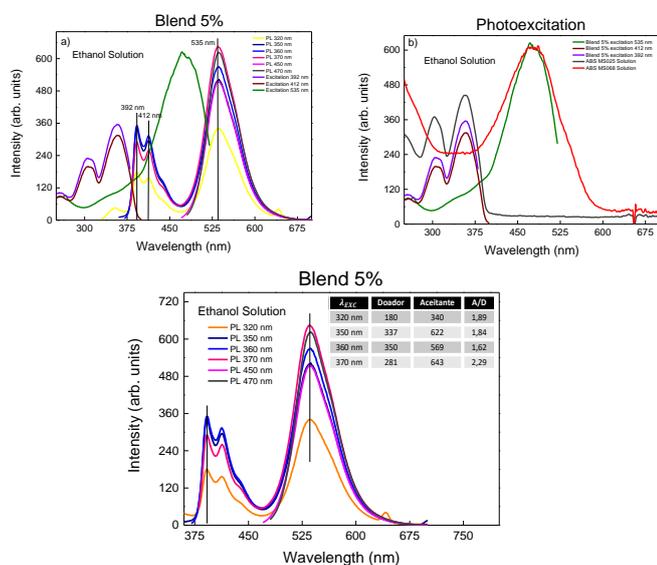


Figura 4 - (a) Espectro de PL destacando seus picos de máximos, junto ao espectro de fotoexcitação da blenda em 5%, (b) Espectro de fotoexcitação do doador e do aceitante puro, adjunto à blenda de 5%. Espectro de PL da blenda 5%, em diferentes comprimentos de onda de excitação e a razão entre os máximos das bandas de emissão do doador e do aceitante.

A dependência da fotoluminescência com a temperatura para a blenda 5% foi realizada em duas etapas, primeiro a amostra foi excitada em 405 nm, onde ocorre majoritariamente a excitação do polímero, e em seguida excitada em 365 nm onde coincide com o mínimo da absorção do polímero e com o máximo da banda de absorção do oligômero, conforme apresentado na Figura 5. Essa série de experimentos foram cruciais para acompanhar a transferência de energia no sistema D:A. Em temperatura ambiente é possível comparar os espectros e observar uma inversão das intensidades das bandas da fotoluminescência ao mudar a energia de excitação, excitado em 365 nm a transição $S_1 - S_0$, zero fônon, é mais intensa que a transição $S_1 - S_0'$ que é a transição $S_1 - S_0$ após perder energia referente a um fônon da rede, ou simplesmente a primeira réplica de fônon, enquanto que ao excitar em 405 nm a banda mais intensa é a $S_1 - S_0'$. Em baixas temperaturas (~ 70 K) a forma de linha dos espectros são as mesmas, indicação que em baixas temperaturas o comportamento do decaimento $S_1 - S_0$ independe da energia de excitação, apresentando praticamente a mesma razão entre as intensidades das bandas $S_1 - S_0$ e $S_1 - S_0'$. Quando excitado em 405 nm há uma inversão das bandas ao diminuir a temperatura, apontando que o acoplamento elétron-fônon é dependente da temperatura.

A intensidade da fotoluminescência ao excitar diretamente o polímero, tem o comportamento padrão em

função da temperatura, onde claramente a contribuição dos processos de desativação térmicos são extinguidos conforme a temperatura diminui, evidenciado pelo aumento na taxa de recombinação radiativa, onde temos como resultado experimental, o aumento da intensidade de fotoluminescência. Quando a amostra é excitada em 365 nm, podemos observar uma menor contribuição desses processos ao longo da variação de temperatura, os éxcitons tem menor probabilidade de migrarem e de serem presos em centros não radiativos, o processo de transferência de energia ressonante dirige a intensidade da fotoluminescência na blenda, mesmo com uma menor proporção do doador na amostra.

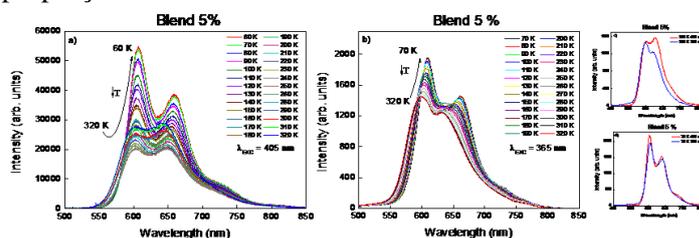


Figura 5 - Espectro da PL em função da temperatura (a), excitação majoritariamente no polímero em 405 nm; (b), excitação no máximo de absorção do oligômero em 365 nm; (c) e (d), comparação da curva de excitação da Blenda 5% em 320 K em 405 nm e em 365 nm e em 70.

O gráfico da intensidade da PL integrada em função do inverso da temperatura apresenta de forma sucinta a influência da energia térmica, conforme mostra a Figura 6. Como a intensidade da PL é relativa aos parâmetros experimentais, a intensidade integrada foi normalizada em 70 K, porque é uma aproximação plausível ao considerar as constantes não radiativas como constantes nessa faixa de temperatura, nota-se que os espectros a 70 K tem a mesma forma de linha da Figura 5. Isso permite comparar o comportamento da PL assistido pelo processo de transferência de energia ressonante quando excitado majoritariamente no Doador e em 365 nm, com o comportamento da PL intrínseco do polímero aceitante quando excitado em 405 nm. Para excitação em 365 nm claramente é observado uma menor variação da intensidade da PL integrada em função da temperatura porque os mecanismos térmicos associados ao decaimento não radiativo não influenciam diretamente o processo de transferência de energia ressonante, com variação da PL integrada pouco maior que dez por cento. Quando excitado diretamente no polímero, em 405 nm, o comportamento é característico do polímero puro como estudado por NOBUYASU, et al. indicando que as transições eletrônicas e vibracionais são unicamente do polímero aceitante onde a dependência do efeito dos mecanismos térmicos fica evidente fazendo com que a PL integrada varie em cerca de noventa por cento sua

intensidade.

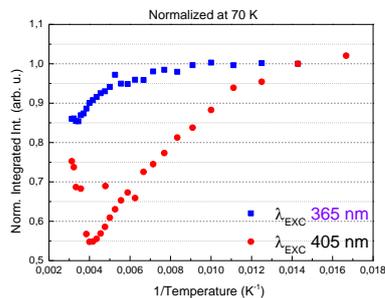


Figura 6 - Intensidade da PL integrada em função do inverso da temperatura do polímero em 405 nm e do oligômero em 365 nm.

Conclusões

Os resultados experimentais apresentaram importantes características a respeito das interações entre o oligômero MS025 e o polímero MS068, com efetiva transferência de energia ressonante nas blendas com proporções invertidas. Nos espectros de absorção para as blendas, em solução de etanol, foi possível observar que as bandas de absorção apresentam a forma predominante do espectro de absorção do polímero MS068, devido a sua maior concentração. Ao analisar os espectros de absorção do doador, cujo comprimento de onda de excitação em 365 nm foi escolhido para excitar a região do espectro em que o doador apresenta a banda de absorção de maior intensidade, e também foi utilizado um laser diodo com comprimento de onda em 405 nm para excitar o polímero. O estudo realizado em solução confirma que as distâncias intermoleculares D:A são maiores diminuindo a probabilidade da transferência de energia ressonante, então quando a blenda é excitada no doador, há emissão característica conjunta do doador e do aceitante, e mesmo assim a intensidade da PL do aceitante é maior quando excitado via doador do que a intensidade da PL do aceitante quando excitado diretamente no aceitante (450 nm).

Os resultados em estado sólido, obtidos ao analisar as blendas em filmes finos, os espectros de fluorescência, com excitação em 365 nm, apresentam emissão característica exclusivamente do aceitante, onde as blendas apresentaram um espectro de fluorescência idêntico ao espectro do aceitante puro, comprovando que houve uma eficiente transferência de energia D:A, caso contrário haveria contribuição da fluorescência do doador nos espectros.

Uma tentativa proposta foi o uso de uma matriz (PVA) para dispersão do doador o que não foi efetivo para evitar a formação de estruturas agregadas no

doador, permitiu, porém, analisar o efeito do meio ambiente na forma de linha dos espectros do doador e do aceitante.

Analisando o comportamento da PL da blenda 5% em função da temperatura com excitação em 365 nm e em 405 nm, onde a variação da intensidade da PL foi característica do polímero puro para a excitação em 405 nm, apresentando um aumento da intensidade com a diminuição da temperatura, via supressão das constantes térmicas não radiativas. O surpreendente é o comportamento da PL quando excitado em 365 nm, a variação da intensidade da PL é significativamente menor, indicando uma menor interferência dos processos térmicos não radiativos, permitindo inferir que a transferência de energia ressonante afeta fortemente o comportamento do decaimento radiativo no aceitante.

Outro aspecto importante é que não é observado a emissão característica do doador no espectro do experimento da PL em função da temperatura, quando excitado em 365 nm, seria esperado uma contribuição do doador se o processo de transferência de energia diminuísse, baseado nesse fato é possível afirmar que a taxa de transferência de energia permanece constante durante o experimento.

Agradecimento

- Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio financeiro que possibilitou a dedicação integral ao desenvolvimento deste trabalho, adjunto a Iniciação Científica (IC).
- A Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI, Instituto de Física e Química - IFQ - pela oportunidade única da realização deste trabalho.
- A Universidade Federal de Uberlândia – ao grupo de pesquisa GEM – Instituto de Física pela disponibilização dos laboratórios.

Referências

- R. S. Nobuyasu, Estudo e caracterização óptica dos polímeros derivados do Dialcoxi-fenileno e aplicações em dispositivos.
- Rajdev, P. & Ghosh, S. Fluorescence Resonance Energy Transfer (FRET): A Powerful Tool for Probing Amphiphilic Polymer Aggregates and Supramolecular Polymers. *J. Phys. Chem. B* **123**, 327–342 (2019).
- COSTA, B. B. A. et al. Temperature Resolved Aggregate State in Dialkxyphenylene-Thiophene Oligomer. *Chemical Physics Letters* **614**, 67-71 (2014).