

Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Física
Programa de Pós-Graduação em Física

Formulação de um modelo de transições eletrônicas e estudo da
agregação em oligômeros conjugados a base de tiofeno-benzeno-
tiofeno.

Giovani Bortolini de Oliveira

Uberlândia

2025

Giovani Bortolini de Oliveira

Formulação de um modelo de transições eletrônicas e estudo da agregação em oligômeros conjugados a base de tiofeno-benzeno-tiofeno.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Marletta

Coorientadora: Profa. Dra. Sandra Lúcia Nogueira

Uberlândia

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

O48f
2025 Oliveira, Giovani Bortolini de, 2001-
 Formulação de um modelo de transições eletrônicas e estudo da
 agregação em oligômeros conjugados a base de tiofeno-benzeno-tiofeno
 [recurso eletrônico] / Giovani Bortolini de Oliveira. - 2025.

 Orientador: Alexandre Marletta.
 Coorientadora: Sandra Lúcia Nogueira.
 Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-graduação em Física.
 Modo de acesso: Internet.
 Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2025.5550>
 Inclui bibliografia.
 Inclui ilustrações.

 1. Física. 2. Fotoluminescência. 3. Semicondutores. 4. Física -
Propriedades ópticas. I. Marletta, Alexandre (Orient.). II. Nogueira,
Sandra Lúcia (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia.
Programa de Pós-graduação em Física. IV. Título.

CDU: 53

Rejâne Maria da Silva
Bibliotecária-Documentalista – CRB6/1925



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

| | | | | | |
|------------------------------------|--|-----------------|-------|-----------------------|-------|
| Programa de Pós-Graduação em: | Física | | | | |
| Defesa de: | Dissertação de Mestrado | | | | |
| Data: | Vinte e cinco de julho de 2025 | Hora de início: | 09:00 | Hora de encerramento: | 11:00 |
| Matrícula do Discente: | 12322FIS002 | | | | |
| Nome do Discente: | Giovani Bortolini de Oliveira | | | | |
| Título do Trabalho: | <i>Formulação de um modelo de transições eletrônicas e estudo da agregação em oligômeros conjugados a base de tiofeno-benzeno-tiofeno.</i> | | | | |
| Área de concentração: | Física | | | | |
| Linha de pesquisa: | Síntese e desenvolvimento de materiais avançados | | | | |
| Projeto de Pesquisa de vinculação: | N.A | | | | |

Reuniu-se, no Anfiteatro do Bloco 1X, Campus Santa Mônica - UFU, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Física, assim composta: Professores Doutores: Viviane Pilla- INFIS/UFU, Roberto Shiguero Nobuyasu Junior- UNIFEI e Alexandre Marletta - INFIS/UFU, orientador do discente.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Prof. Alexandre Marletta, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Alexandre Marletta, Professor(a) do Magistério Superior**, em 28/07/2025, às 08:33, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Viviane Pilla, Professor(a) do Magistério Superior**, em 28/07/2025, às 09:47, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Roberto Shigueru Nobuyasu Junior, Usuário Externo**, em 28/07/2025, às 09:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **6540259** e o código CRC **FD9D1589**.

Referência: Processo nº 23117.051090/2025-51

SEI nº 6540259

Agradecimentos

Gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos a todos que me ajudaram durante a realização deste trabalho e durante a pós-graduação. Primeiramente gostaria de agradecer a Deus pela minha vida, por me conceder forças nos momentos de incerteza e por iluminar meu caminho ao longo desta jornada. Agradeço aos meus pais Gilberto e Simone e toda minha família por me apoiarem em todas as minhas decisões e por sempre me apoiar e acreditar em mim nos momentos difíceis e me ajudar a superá-los. Agradeço também ao professor Dr. Alexandre Marletta por aceitar me orientar neste trabalho, pelo incentivo, por compartilhar seu conhecimento comigo e por me ensinar o que é ser um físico. Agradeço a professora Dra. Sandra Lúcia Nogueira por aceitar me coorientar neste trabalho, pelo incentivo, apoio e contribuição com este trabalho e com minha formação. Agradeço ao doutorando Bruno Zanatta por me ensinar as técnicas usadas no laboratório de óptica, no laboratório de química, para que fosse possível a execução deste trabalho, e pelas discussões que me auxiliaram para conclusão deste trabalho e crescimento profissional. Agradeço aos professores que fizeram parte da minha jornada durante a graduação e pós-graduação, por me ajudarem a me tornar um físico e por todo conhecimento compartilhado e auxílio. Agradeço aos meus amigos que me apoiaram durante o curso, e por poder contar com eles sempre que possível. Agradeço as agências e fomento CAPES, FAPEMIG E CNPq pelo apoio financeiro durante a minha formação e para participação de congressos. E agradeço a UFU e ao INFIS por todo o apoio e oportunidades que me agraciaram durante a pós-graduação.

Sumário

| | |
|---|----|
| Lista de Figuras..... | 6 |
| Lista de Tabelas | 12 |
| Lista de abreviações e siglas..... | 13 |
| Lista de símbolos | 14 |
| Resumo | 15 |
| <i>Abstract</i> | 16 |
| Capítulo 1: Introdução | 17 |
| Capítulo 2: Teorias | 20 |
| 2.1 Estruturas atômica e moleculares | 20 |
| 2.1.1 Átomo de Schroedinger..... | 20 |
| 2.1.2 Teoria do orbital molecular..... | 21 |
| 2.1.3 Níveis eletrônicos e modos vibracionais | 22 |
| 2.2 Agregados moleculares | 25 |
| 2.2.1 Tipos de agregados moleculares | 25 |
| 2.3 Física óptica | 28 |
| 2.3.1 Espectroscopia de absorção..... | 28 |
| 2.3.2 Espectroscopia de emissão | 30 |
| 2.3.3 Tempo de vida de fluorescência..... | 37 |
| 2.4 Dose | 37 |
| 2.4.1 Relação entre dose, potência e intensidade | 37 |
| 2.5 Sistemas irreversíveis e reversíveis | 38 |
| 2.6 Polímeros e oligômeros | 38 |
| 2.6.1 Oligômeros conjugados semicondutores..... | 39 |
| 2.7 Simulações computacionais | 40 |
| 2.7.1 <i>Software Luminescence Spectrum Line Shape (LSLS)</i> | 40 |

| | | |
|---|--|----|
| 3.1 | Síntese dos Oligômeros | 41 |
| 3.2 | Absorção | 43 |
| 3.3 | Fotoluminescência | 44 |
| 3.4 | Tempo de vida de fluorescência | 45 |
| 3.5 | Reversibilidade do sistema após uma irradiação | 47 |
| 3.6 | Adicionando a simulação para duas espécies emissoras no software LSLS | 49 |
| Capítulo 4: Resultados e discussões | | 52 |
| 4.1 | Absorção | 52 |
| 4.2 | Fotoluminescência | 54 |
| 4.2.1 | Correção de auto absorção da PL | 60 |
| 4.3 | Tempo de vida de fluorescência | 61 |
| 4.4 | Reversibilidade dos espectros sob irradiação | 64 |
| 4.5 | Análise computacional através das simulações | 66 |
| 4.5.1 | Simulando a espécie isolada e a espécie agregada | 67 |
| 4.5.2 | Simulação da PL | 69 |
| 4.6 | Identificação do agregado formado e dos processos físicos | 74 |
| Capítulo 5: Conclusão | | 76 |
| Capítulo 6: Perspectivas futuras | | 77 |
| Capítulo 7: Bibliografia | | 78 |
| Trabalhos realizados | | 86 |
| Apêndice A: Figuras e Tabelas | | 88 |
| A.1 | Estrutura dos oligômeros | 88 |
| A.2 | Infravermelho | 89 |
| A.3 | Fotoluminescência | 90 |
| A.4 | Fotoluminescência normalizada | 92 |

| | | |
|---|---|------------|
| A.5 | Auto absorção | 94 |
| A.6 | Tempo de vida | 96 |
| A.6.1 | Gráficos do tempo de decaimento..... | 96 |
| A.6.2 | Gráficos do tempo de decaimento com os ajustes | 96 |
| A.6.3 | Tabela..... | 101 |
| A.7 | Simulação computacional..... | 104 |
| A.6.1 | Espécies emissoras | 104 |
| A.6.2 | Simulações | 106 |
| A.6.3 | Razão entre os picos da PL e razão entre os pesos de cada espécie emissora | 111 |
| A.6.4 | Fator de Huang-Rhys..... | 113 |
| Apêndice B: Taxa de transição e acoplamento elétron-modo vibracional | | 118 |
| B.1 | Taxa de Transição: regra de ouro de Fermi | 118 |
| B.2 | Acoplamento elétron-modo vibracional | 120 |

Lista de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1: Esquema do átomo de Schroedinger, contendo os orbitais s e p. | 21 |
| Figura 2: Diagrama de energia da teoria do orbital molecular, com o orbital ligante (σ) e não ligante (σ^*), a esquerda para o H_2 e a direita para o He_2 | 22 |
| Figura 3: Exemplo de dois diagramas energéticos que representam duas eletrosferas, a primeira de um átomo e a segunda de uma molécula, o orbital b possui uma maior energia e que representa o estado excitado, e o orbital a possui uma energia menor e representa o estado fundamental..... | 23 |
| Figura 4: Esquema de transição eletrônica-vibracional, onde temos um exemplo da absorção e emissão de fótons e da dissipação de energia por meios vibracionais. | 24 |
| Figura 5: Esquema da orientação de cada molécula nos três tipos de pi-stacking: J, H e X, de cima para baixo. | 26 |
| Figura 6: Diagrama de energia baseado na teoria do orbital molecular do exciplex, com o seu orbital ligante e seu orbital não ligante..... | 27 |
| Figura 7: Esquema de transição eletrônica-vibracional, juntamente com o que é observado em um espectro de absorção na faixa do UV-Vis. | 29 |
| Figura 8: Esquema de transição eletrônica-vibracional, juntamente com o que é observado em um espectro de absorção na faixa do IR. | 30 |
| Figura 9: Esquema de transição eletrônica-vibracional, juntamente com o que é observado em um espectro de PL na faixa do Vis-NIR. | 32 |
| Figura 10: Espectro de absorção e de emissão do MEH-PPV juntamente com o espectro de emissão corrigido pela correção de auto absorção. | 34 |
| Figura 11: Esquema de transição eletrônica-vibracional de duas espécies emissoras, onde temos exemplo da absorção e emissão de fótons, transição entre as espécies e da dissipação de energia por meios vibracionais. | 36 |
| Figura 12: Figura exemplificando a diferença entre um oligômero (A) e um polímero (B)..... | 39 |
| Figura 13: Esquema da síntese de três dos cinco oligômeros à base de TBT. | 42 |
| Figura 14: Esquema exemplo do equipamento utilizado para medir a absorção óptica..... | 44 |
| Figura 15: Esquema exemplo dos elementos utilizados na mesa óptica para realização do experimento de fotoluminescência..... | 45 |

| | |
|--|----|
| Figura 16: Esquema exemplo dos elementos utilizados na mesa óptica para realização do experimento de tempo de vida de fluorescência óptica de um material..... | 46 |
| Figura 17: Esquema sistema utilizado para irradiação da amostra | 47 |
| Figura 18: Esquema exemplo do equipamento espectrofluorímetro, utilizado para realizar medidas de fotoluminescência. | 49 |
| Figura 19: Captura de tela das telas do software. | 51 |
| Figura 20: espectro de absorção normalizado dos cinco oligômeros à base de TBT..... | 53 |
| Figura 21: Diagrama do tipo de Jablonski do modelo feito para os oligômeros, levando em consideração os estudos feitos dos experimentos de absorção. ... | 54 |
| Figura 22: Espectro de PL do oligômero TBTOEH, nas duas concentrações, em função da potência irradiada. | 55 |
| Figura 23: Espectro de PL normalizada da menor e da maior potência irradiada dos cinco oligômeros nas duas concentrações. | 58 |
| Figura 24: Diagrama do tipo de Jablonski da interpretação do modelo feito para os oligômeros, levando em consideração os estudos feitos dos experimentos de absorção e a emissão. | 59 |
| Figura 25: Espectro da absorbância e da PL normalizada do oligômero TBTOEH na menor e na maior potência nas duas concentrações produzidas. | 60 |
| Figura 26: Gráficos dos tempos de decaimento das duas bandas presente na PL e em função da potência utilizada, dos cinco oligômeros nas duas diluições. | 62 |
| Figura 27: Diagrama do tipo de Jablonski da interpretação do modelo feito para os oligômeros, levando em consideração os estudos feitos dos experimentos de absorção, de emissão e de tempo de vida de fluorescência. | 64 |
| Figura 28: Centro de massa espectral do espectro de PL durante o tempo após a irradiação de cada um dos cinco oligômeros, nas duas concentrações..... | 66 |
| Figura 29: Identificação das duas espécies emissoras no espectro de PL do TBTOEH..... | 67 |
| Figura 30: Simulação do espectro de PL do TBTOEH realizado através do software desenvolvido neste trabalho. | 70 |

| | |
|--|----|
| Figura 31: Gráfico da razão entre os picos de PL em função da potência e da razão dos pesos utilizados na simulação para emissão de cada espécie em função da potência, para o oligômero TBTOEH. | 71 |
| Figura 32: Gráfico da intensidade do fator de Huang-Rhys referente a energia vibracional de 675cm ⁻¹ , em função da potência para as espécies 1 e 2, dos cinco oligômeros nas duas concentrações. | 73 |
| Figura 33: Diagrama do tipo de Jablonski da interpretação do modelo feito para os oligômeros, levando em consideração os estudos feitos dos experimentos de absorção, de emissão, de tempo de vida de fluorescência, de reversibilidade sob irradiação e da simulação da simulação da PL. | 75 |
| Figura 34: Estrutura molecular do oligômero TBTOEH. | 88 |
| Figura 35: Estrutura molecular do oligômero TBTOC8. | 88 |
| Figura 36: Estrutura molecular do oligômero TBT3OBu. | 88 |
| Figura 37: Estrutura molecular do oligômero TBT2OBu. | 89 |
| Figura 38: Estrutura molecular do oligômero TBTOTBDPS. | 89 |
| Figura 39: Fotoluminescência do TBTOEH em função da potência irradiada nas duas concentrações produzidas. | 90 |
| Figura 40: Fotoluminescência do TBTOC8 em função da potência irradiada nas duas concentrações produzidas. | 91 |
| Figura 41: Fotoluminescência do TBT3OBu em função da potência irradiada nas duas concentrações produzidas. | 91 |
| Figura 42: Fotoluminescência do TBT2OBu em função da potência irradiada nas duas concentrações produzidas. | 91 |
| Figura 43: Fotoluminescência do TBTOTBDPS em função da potência irradiada nas duas concentrações produzidas. | 92 |
| Figura 44: Fotoluminescência normalizada do TBTOEH em função da potência irradiada nas duas concentrações produzidas. | 92 |
| Figura 45: Fotoluminescência normalizada do TBTOC8 em função da potência irradiada nas duas concentrações produzidas. | 92 |
| Figura 46: Fotoluminescência normalizada do TBT3OBu em função da potência irradiada nas duas concentrações produzidas. | 93 |
| Figura 47: Fotoluminescência normalizada do TBT2OBu em função da potência irradiada nas duas concentrações produzidas. | 93 |

| | |
|--|-----|
| Figura 48: Fotoluminescência normalizada do TBTOTBDPS em função da potência irradiada nas duas concentrações produzidas..... | 93 |
| Figura 49: Espectro da absorbância e da PL normalizados do oligômero TBTOEH nas duas concentrações produzidas..... | 94 |
| Figura 50: Espectro da absorbância e da PL normalizados do oligômero TBTOC8 nas duas concentrações produzidas. | 94 |
| Figura 51: Espectro da absorbância e da PL normalizados do oligômero TBT3OBu nas duas concentrações produzidas. | 95 |
| Figura 52: Espectro da absorbância e da PL normalizados do oligômero TBT2OBu nas duas concentrações produzidas. | 95 |
| Figura 53: Espectro da absorbância e da PL normalizados do oligômero TBTOTBDPS nas duas concentrações produzidas..... | 95 |
| Figura 54: Gráfico do tempo de vida das duas bandas da PL, dos cinco oligômeros nas duas concentrações. | 96 |
| Figura 55: Gráfico do tempo de vida do TBTOEH na diluição de 1000x com seus respectivos ajustes. | 96 |
| Figura 56: Gráfico do tempo de vida do TBTOEH na diluição de 100x com seus respectivos ajustes. | 97 |
| Figura 57: Gráfico do tempo de vida do TBTOC8 na diluição de 1000x com seus respectivos ajustes. | 97 |
| Figura 58: Gráfico do tempo de vida do TBTOC8 na diluição de 100x com seus respectivos ajustes..... | 98 |
| Figura 59: Gráfico do tempo de vida do TBT2OBu na diluição de 1000x com seus respectivos ajustes. | 98 |
| Figura 60: Gráfico do tempo de vida do TBT2OBu na diluição de 100x com seus respectivos ajustes. | 99 |
| Figura 61: Gráfico do tempo de vida do TBT3OBu na diluição de 1000x com seus respectivos ajustes. | 99 |
| Figura 62: Gráfico do tempo de vida do TBT3OBu na diluição de 100x com seus respectivos ajustes. | 100 |
| Figura 63: Gráfico do tempo de vida do TBTOTBDPS na diluição de 100x com seus respectivos ajustes. | 100 |
| Figura 64: Gráfico do tempo de vida do TBTOTBDPS na diluição de 100x com seus respectivos ajustes. | 101 |

| | |
|---|-----|
| Figura 65: Gráfico das duas espécies emissoras do oligômero TBTOEH, onde a espécie representa o oligômero isolado e a espécie 2 representa o exciplex. | 104 |
| Figura 66: Gráfico das duas espécies emissoras do oligômero TBTOC8, onde a espécie representa o oligômero isolado e a espécie 2 representa o exciplex. | 104 |
| Figura 67: Gráfico das duas espécies emissoras do oligômero TBT3OBu, onde a espécie representa o oligômero isolado e a espécie 2 representa o exciplex. | 105 |
| Figura 68: Gráfico das duas espécies emissoras do oligômero TBT2OBu, onde a espécie representa o oligômero isolado e a espécie 2 representa o exciplex. | 105 |
| Figura 69: Gráfico das duas espécies emissoras do oligômero TBT2OBu, onde a espécie representa o oligômero isolado e a espécie 2 representa o exciplex. | 105 |
| Figura 70: Simulação dos espectros de PL normalizado do TBTOEH diluído 1000x. | 106 |
| Figura 71: Simulação dos espectros de PL normalizado do TBTOEH diluído 100x. | 106 |
| Figura 72: Simulação dos espectros de PL normalizado do TBTOC8 diluído 1000x. | 107 |
| Figura 73: Simulação dos espectros de PL normalizado do TBTOC8 diluído 100x. | 107 |
| Figura 74: Simulação dos espectros de PL normalizado do TBT3OBu diluído 1000x. | 108 |
| Figura 75: Simulação dos espectros de PL normalizado do TBT3OBu diluído 100x. | 108 |
| Figura 76: Simulação dos espectros de PL normalizado do TBT2OBu diluído 1000x. | 109 |
| Figura 77: Simulação dos espectros de PL normalizado do TBT2OBu diluído 100x. | 109 |
| Figura 78: Simulação dos espectros de PL normalizado do TBTOTBDPS diluído 1000x. | 110 |
| Figura 79: Simulação dos espectros de PL normalizado do TBTOTBDPS diluído 100x. | 110 |

| | |
|---|-----|
| Figura 80: Gráfico da razão entre os picos de PL em função da potência e da razão dos pesos utilizados na simulação para emissão de cada espécie em função da potência, para o oligômero TBTOEH. | 111 |
| Figura 81: Gráfico da razão entre os picos de PL em função da potência e da razão dos pesos utilizados na simulação para emissão de cada espécie em função da potência, para o oligômero TBTOC8. | 111 |
| Figura 82: Gráfico da razão entre os picos de PL em função da potência e da razão dos pesos utilizados na simulação para emissão de cada espécie em função da potência, para o oligômero TBT3OBu. | 112 |
| Figura 83: Gráfico da razão entre os picos de PL em função da potência e da razão dos pesos utilizados na simulação para emissão de cada espécie em função da potência, para o oligômero TBT2OBu. | 112 |
| Figura 84: Gráfico da razão entre os picos de PL em função da potência e da razão dos pesos utilizados na simulação para emissão de cada espécie em função da potência, para o oligômero TBTOTBDPS. | 113 |
| Figura 85: Gráfico da intensidade do fator de Huang-Rhys referente a energia vibracional da ligação CH ₂ , em função da potência para as espécies 1 e 2, dos cinco oligômeros nas duas concentrações. | 113 |
| Figura 86: Gráfico da intensidade do fator de Huang-Rhys referente a energia vibracional da ligação CO, em função da potência para as espécies 1 e 2, dos cinco oligômeros nas duas concentrações. | 114 |
| Figura 87: Gráfico da intensidade do fator de Huang-Rhys referente a energia vibracional do anel de benzeno, em função da potência para as espécies 1 e 2, dos cinco oligômeros nas duas concentrações. | 114 |

Lista de Tabelas

| | |
|---|-----|
| Tabela 1: Tabela com os símbolos e nome segundo a IUPAC dos compostos comerciais de monômeros de dibromado. | 43 |
| Tabela 2: Tabela com os símbolos e nome segundo a IUPAC dos oligômeros. | 43 |
| Tabela 3: Valores do deslocamento de Stokes correspondentes às duas bandas espectrais, obtidos nas maiores e menores potências de excitação, considerando as duas concentrações analisadas. | 56 |
| Tabela 4: Tabela dos tempos de vida de fluorescência, obtido através dos ajustes, das duas bandas presente na PL e em função da potência utilizada, dos cinco oligômeros nas duas diluições. | 62 |
| Tabela 5: Tabela com os dados obtidos através da simulação da espécie 1, parte isolada, e da espécie 2, parte agregada. | 68 |
| Tabela 6: Tabela com a confiança do ajuste das curvas dos gráficos da razão entre os picos da PL e da razão entre os pesos de cada espécie da simulação. | 72 |
| Tabela 7: Tabela com os valores da potência característica de inversão entre a espécie 1 com a espécie 2. | 72 |
| Tabela 8: Tabela com o modo de variação de cada fator de Huang-Rhys de cada oligômero e concentração. | 73 |
| Tabela 9: Processos físicos e fotofísicos observados nos oligômeros de TBT. | 75 |
| Tabela 10: Tabela com os dados do ajuste de uma exponencial do tempo de vida de fluorescência para a banda de 418nm. | 101 |
| Tabela 12: Tabela com os dados do ajuste de duas exponenciais do tempo de vida de fluorescência para a banda de 495nm. | 102 |
| Tabela 13: Tabela com a variação do fator de Huang-Rhys referente a ligação CH ₂ das duas espécies de cada oligômero e concentração. | 115 |
| Tabela 14: Tabela com a variação do fator de Huang-Rhys referente a ligação CO das duas espécies de cada oligômero e concentração. | 116 |
| Tabela 15: Tabela com a variação do fator de Huang-Rhys referente anel de benzeno das duas espécies de cada oligômero e concentração. | 117 |

Lista de abreviações e siglas

PL: fotoluminescencia

LSLS: *luminescence spectrum line shape*

PTBT: politiofeno-benzeno-tiofeno

TBT: tiofeno-benzeno-tiofeno

TBTOC8: *2,6-Bis(octyloxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene*

TBTOEH: *2,6-Bis(2-ethylhexyloxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene*

TBT3OBu: *2,6-Bis[2-(2-butoxyethoxy)ethoxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene*

TBT2OBu: *2,6-Bis(2-butoxyethoxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene*

TBTOTBDPS: *2,6-Bis[(tert-butyldiphenylsilyl)ethoxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene*

MEH-PPV: *poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]*

BSBCz: 4,4'-bis[(N-carbazole)stiril]bifenil

OLED: diodos emissores de luz orgânicos

PT: Politiofenos

DNA: ácido desoxirribonucleico

PPV: poli(p-fenileno vinileno)

PMMA: polimetilmetacrilato

PEMA: polietilmetacrilato

E00: energia do gap

E01: energia vibracional do primeiro fônon

E02: energia vibracional do segundo fônon

E03: energia vibracional do terceiro fônon

d: delta de energia do gap

T: temperatura

S1: fator de Huang-Rhys para energia vibracional do primeiro fônon

S2: fator de Huang-Rhys para energia vibracional do segundo fônon

S3: fator de Huang-Rhys para energia vibracional do terceiro fônon

K₁: probabilidade de emissão da primeira espécie emissora

K₂: probabilidade de emissão da segunda espécie emissora

UV-Vis: ultravioleta e visível

Vis-NIR: visível e infravermelho próximo

IR: infravermelho

Lista de símbolos

λ : comprimento de onda

ω : frequência

ρ : densidade de eletrônica

μ : momento de dipolo elétrico

t_n : tempo de vida

π - π^* : orbital pi, com o estado ligante (π) e o estado não ligante (π^*)

Resumo

Os materiais orgânicos semicondutores e luminescentes desempenham um papel fundamental no avanço tecnológico nas áreas de eletrônica, óptica e comunicações. Assim, compreender as propriedades ópticas desses materiais é essencial para o desenvolvimento de dispositivos mais eficientes. Neste trabalho foram investigadas as propriedades fotofísicas de oligômeros a base de tiofeno-benzeno-tiofeno (TBT), com o objetivo de compreender o tipo de agregado formado nestes sistemas. Para isso, foram realizados experimentos de absorção óptica e fotoluminescência (*PL*), visando elucidar os mecanismos de emissão em função da variação da concentração do material e da potência de excitação. Também foi avaliado o tempo de vida de fluorescência, com o intuito de determinar quanto tempo o éxciton formado permanece no estado excitado antes de se recombinar. A reversibilidade do sistema após irradiação foi analisada para verificar se a formação de agregados observadas eram reversíveis ou permanentes. Por fim, realizou-se uma análise computacional dos espectros de fotoluminescência, a fim de obter parâmetros relacionados à energia de transição eletrônica e ao acoplamento elétron-modo vibracional, utilizando um modelo de duas espécies emissoras. Ao final do estudo, foi proposto um modelo para as transições eletrônicas dos oligômeros analisados, juntamente com a identificação do tipo de agregado formado, caracterizado como um exciplex.

Palavras-chaves: oligômeros, fotofísica, agregado.

Abstract

Organic semiconducting and luminescent materials have a fundamental role in technological advances in the fields of electronics, optics, and communications. Therefore, understanding the optical properties of these materials is essential for the development of efficient devices. In this work, the photophysical properties of thiophene–benzene–thiophene (TBT) oligomers were investigated, aiming to understand the type of aggregate formed in these systems. Optical absorption and photoluminescence (PL) experiments were carried out to elucidate the emission mechanisms as a function of concentration and excitation power. Fluorescence lifetime measurements were also performed to determine how long the generated exciton remains in the excited state before recombining. The system's reversibility after irradiation was analyzed to assess whether the observed aggregates were reversible or permanent. Finally, a computational analysis of the photoluminescence spectra was conducted to extract parameters related to the electronic transition energy and the electron–vibrational mode coupling, using a two emissive species model. At the end of the study, a model for the electronic transitions of the analyzed oligomers was proposed, along with the identification of the aggregate type, characterized as an exciplex.

Key-words: *oligomers, photophysics, aggregate.*

Capítulo 1: Introdução

Os materiais luminescentes têm uma importância significativa em diversas áreas da ciência e tecnologia, sendo amplamente utilizados nas áreas de óptica e de eletrônica (Jianmei, 2018. Vasily, 1997. Liu, 2019. Abhishek, 2019. Liu, 2024. Zhang, 2022. Eduardo, 2022. Dang, 2022). Sua importância está em suas propriedades de emissão de radiação eletromagnética devido a interação do material com fontes energéticas. Esta interação pode ser via fatores físicos, químicos ou biológicos e depende do tipo de radiação e do tipo de interação que ocorre entre a radiação e a matéria. Os materiais luminescentes podem ser classificados em diferentes categorias, como: fluorescentes (Vasily, 1997), fosforescentes (Talhavini, 1998), quimioluminescentes (Wang, 2021), eletroluminescentes (Kuhnke, 2017) ou triboluminescentes (Yujun, 2018). Esses materiais podem ser encontrados na natureza, como em minerais, a exemplo da fluorita e willemita (Horsburgh, 2023. Singh, 1983. Bekturganov, 2013) e em organismos bioluminescentes, como os vaga-lumes (Orlova, 2003). Também podem ser sintetizados, como no caso dos nanomateriais como os nanotubos de carbono e os pontos quânticos (Sami, 2006. Baker, 2010), cristais dopados como a safira dopada com titânio (Hua, 2016), e polímeros luminescentes como as tintas de segurança e os diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs) (Weimer, 2020. Sekine, 2014).

Dentro da classe de materiais luminescentes destacam-se os materiais orgânicos semicondutores luminescentes. Um exemplo importante são os polímeros conjugados que possuem ligações dupla entre átomos de carbono alternadas com ligação simples. Esses materiais têm grande relevância para o desenvolvimento da ciência e da tecnologia, impulsionando inovações na eletrônica, na óptica e na comunicação (Tessler, 1999. Ostroverkhova, 2016. So, 2009. Franco, 2000. Oksana, 2010. Friend, 2009.). A síntese e otimização desses materiais são essenciais para dispositivos emissores de luz, como os OLEDs (Sekine, 2014) e lasers semicondutores, como por exemplo o BSBCz ((4,4'-bis[(N-carbazole)stiril]bifenil) (Matsushima, 2019).

Dentre os materiais orgânicos semicondutores luminescentes, destacam-se os materiais a base de tiofeno (C_4H_4S) (Ong, 2008). Esses polímeros conjugados (Mano, 1999), apresentam alta estabilidade térmica e química atribuída ao enxofre além de boa mobilidade eletrônica devido à conjugação π - π^* . Possuem ainda luminescência ajustável por modificações estrutural (Livi, 2014) e flexibilidade mecânica, que os torna promissores para a construção de dispositivos eletrônicos flexíveis. Os polímeros à base de tiofeno conhecidos como Politiofenos (PT) podem atuar como semicondutores (Ong, 2008) ou como condutores (Livi, 2014. McCullough, 1998), dependendo da dopagem utilizada. Esses materiais recebem destaque devido a sua alta eficiência de luminescência (Fichou, 1999) e ao uso em dispositivos fotovoltaicos (Chen, 2008). Contudo, o controle do gap eletrônico e das características de emissão desses polímeros ainda apresenta limitações. Uma solução adotada foi a introdução de anéis de benzeno entre as unidades de tiofeno originando os polímeros politiofeno-benzeno-tiofeno (PTBT) (Nogueira, 2012). Essa modificação proporciona maior controle sobre a banda proibida (*gap*) e emissão óptica do material, pois a presença do benzeno gera uma maior estabilidade química, o que também garante uma maior durabilidade a oxidação (Fichou, 1999). Os PTs e os PTBTs possuem grande aplicação na área de semicondutores, sendo utilizados principalmente em células solares (Chen, 2008. Perepichka, 2009) e de OLED (Perepichka, 2009). Com o seu aprimoramento, os PTBT competem em eficiência com semicondutores inorgânicos (Fichou, 1999. Perepichka, 2009), gerando grande impacto na área, visto que são dispositivos eletrônicos de maior acessibilidade.

Materiais orgânicos semicondutores luminescentes apresentam, com frequência, a formação de agregados moleculares. Esses agregados resultam da interação entre duas ou mais moléculas, que pode ocorrer por diversas interações, dois exemplos de interações são a sobreposição dos orbitais π (π -stacking) ou por transferência de carga (exciplex). A presença de agregados geralmente tende a favorecer transições eletrônicas não radiativas, reduzindo, assim, a eficiência de emissão dos materiais, a menos dos materiais que possuem emissão induzida por agregados (AIE) (Tang, 2020). Além disso, a agregação pode modificar significativamente absorção e a luminescência dos polímeros, promovendo deslocamentos espectrais, surgimento de novas bandas

de emissão e variações na eficiência fotoluminescente (Suqiam, 2021). A manipulação intencional da agregação desponta como uma estratégia promissora para o ajuste das propriedades optoeletrônicas, dispensando a necessidade de dopagem (Heo, 2022. Jansen, 2024).

A formação de agregados moleculares é um tema recorrente na literatura especializada em polímeros e oligômeros conjugados(Heo, 2022. Jansen, 2024. Suqiam, 2021. Fichou, 1999), e representa uma linha de investigação consolidada no Grupo de Espectroscopia de Materiais (GEM), que combina abordagens experimentais e simulações computacionais para compreender seus mecanismos e efeitos. Nesse contexto, a utilização de cinco oligômeros de TBT com diferentes cadeias laterais oferece uma oportunidade estratégica para aprofundar a investigação sobre a influência estrutural na agregação. Diferenças no volume, polaridade e flexibilidade das cadeias laterais impactam diretamente o empacotamento molecular e, conseqüentemente, a propensão à formação de agregados. Análises preliminares de absorção óptica, fotoluminescência (*PL*) e tempo de vida de fluorescência já indicaram comportamentos de formação de agregados moleculares nos oligômeros.

O aprofundamento dessas análises, com análises computacionais, visa elucidar o papel das cadeias laterais na estabilidade conformacional e na modulação da interação intermolecular, permitindo a identificação do tipo de agregado formado, como o pi-stacking ou exciplex, e suas implicações nas propriedades ópticas. A escolha pelos oligômeros, em vez dos polímeros correspondentes, se justifica pela menor extensão de conjugação, que minimiza torções estruturais e facilita a análise das características intrínsecas das moléculas de TBT (Fichou, 1999).

Capítulo 2: Teorias

Neste capítulo, são apresentadas as teorias que fundamentam o desenvolvimento deste trabalho, com o objetivo de proporcionar maior clareza à discussão.

2.1 Estruturas atômica e moleculares

As estruturas atômicas e moleculares são propriedades da matéria. Para explicar essas propriedades foram feitas teorias que explicam como os elementos constituintes de um átomo ou molécula estão distribuídos. Essas teorias têm como objetivo ampliar a compreensão sobre a matéria, impulsionando o avanço da tecnologia (Drake, 2023. Atkins, 1996. CHANG, 2010)

2.1.1 Átomo de Schroedinger

Em 1926, o físico Erwin Schroedinger propôs uma teoria que descreve a estrutura dos átomos e a distribuição dos elétrons ao redor do núcleo. Ele desenvolveu uma equação matemática, conhecida como equação de Schroedinger, que determina a probabilidade de encontrar um elétron em uma região específico próximo ao núcleo. Essa teoria sugere que os elétrons não se movem em órbitas circulares fixas, mas sim em regiões de alta probabilidade de localização, chamadas orbitais. A figura abaixo ilustra como seria um átomo, de acordo com a teoria atômica de Schroedinger, nela pode ser visualizado os orbitais s e p (Drake, 2023. CHANG, 2010, Cohen, 1991).

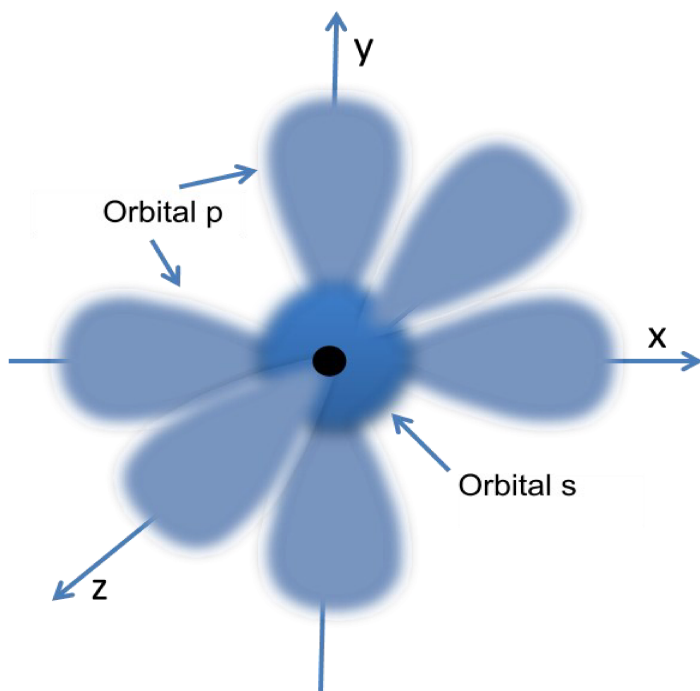


Figura 1: Esquema do átomo de Schroedinger, contendo os orbitais s e p.

2.1.2 Teoria do orbital molecular

A teoria do orbital molecular foi proposta em 1932-1933 por Friedrich Hund, Robert Mulliken, John C. Slater e John Lennard-Jones como contraponto à teoria da ligação de valência e explica a ligação química em moléculas por meio de orbitais moleculares. Estes orbitais moleculares são formados pela combinação de orbitais atômicos de átomos individuais. Essa combinação resulta em dois tipos de orbitais: o orbital ligante, de menor energia, onde se encontram os elétrons compartilhados e o orbital não-ligante, de maior energia, que acomoda os elétrons não utilizados no estado ligante ou elétrons excitados.

Essa teoria considera que os orbitais moleculares se estendem por toda a molécula, permitindo descrever propriedades como a natureza das ligações químicas. Além disso, a teoria do orbital molecular explica fenômenos como a polarização e angulações das ligações químicas, utilizando como base a combinação de orbitais atômicos e a eletronegatividade dos átomos. Sua fundamentação teórica e matemática está nas funções de onda desenvolvidas por Schroedinger para descrever os orbitais.

A figura abaixo apresenta um exemplo da distribuição eletrônica segundo a teoria do orbital molecular, ilustrando os casos das moléculas H_2 e He_2 . Temos

os orbitais atômicos do H e do He e os orbitais moleculares das ligações de H_2 e He_2 . Com estes dois exemplos podemos observar o caso em que há presença de elétrons no estado não-ligante e o caso em que não há presença de elétrons neste estado (Atkins, 1996. Drake, 2023).

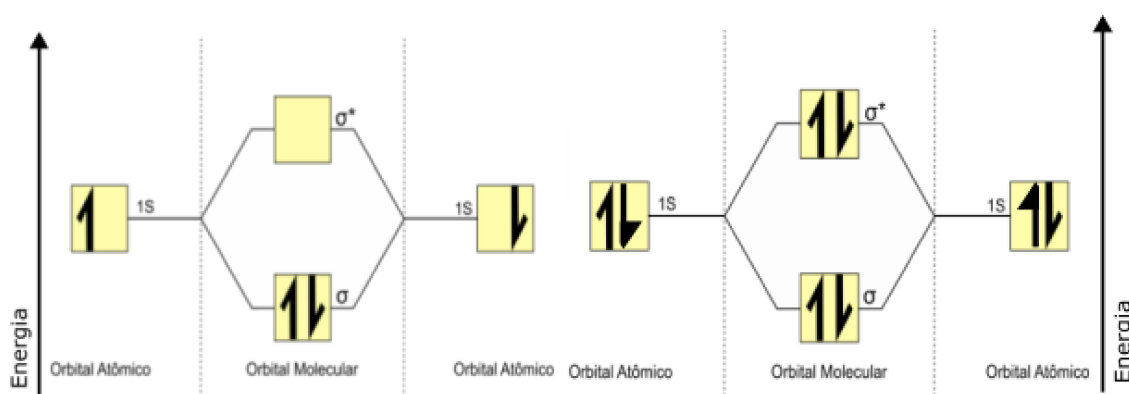


Figura 2: Diagrama de energia da teoria do orbital molecular, com o orbital ligante (σ) e não ligante (σ^*), a esquerda para o H_2 e a direita para o He_2 .

2.1.3 Níveis eletrônicos e modos vibracionais

Os níveis eletrônicos e os modos vibracionais estão intimamente relacionados à energia de átomos e moléculas. Os níveis eletrônicos correspondem às energias discretas que um elétron pode assumir dentro de um átomo ou molécula. Cada átomo ou molécula possui um conjunto específico de níveis eletrônicos, definidos pelas propriedades da carga nuclear e dos elétrons. A transição entre esses níveis eletrônicos ocorre por meio da absorção ou emissão de energia.

Já os modos vibracionais referem-se aos padrões de vibração das moléculas. Quando uma molécula é excitada, ela pode vibrar de diferentes maneiras, envolvendo alterações na posição dos átomos que a compõem ou nas ligações químicas entre eles. Essas vibrações são características de cada molécula e estão diretamente relacionadas à sua estrutura.

Segundo o princípio de Wolfgang Pauli, cada elétron pode possuir apenas uma energia específica, sendo assim, em um átomo, podemos encontrar apenas dois elétrons, de spins diferentes, em cada nível eletrônico. Porém em uma molécula ou rede podemos encontrar mais de dois elétrons no mesmo nível

eletrônico, visto que esses níveis são um poço de potencial, podendo conter várias energias dentro do mesmo nível energético, a menos que o sistema seja interagente, fazendo com que o orbital se estenda por toda a molécula ou rede. A figura abaixo apresenta uma representação da diferença entre os níveis eletrônicos de átomo com o de uma molécula ou rede (McQuarrie, 2015; Salinas, 2013).

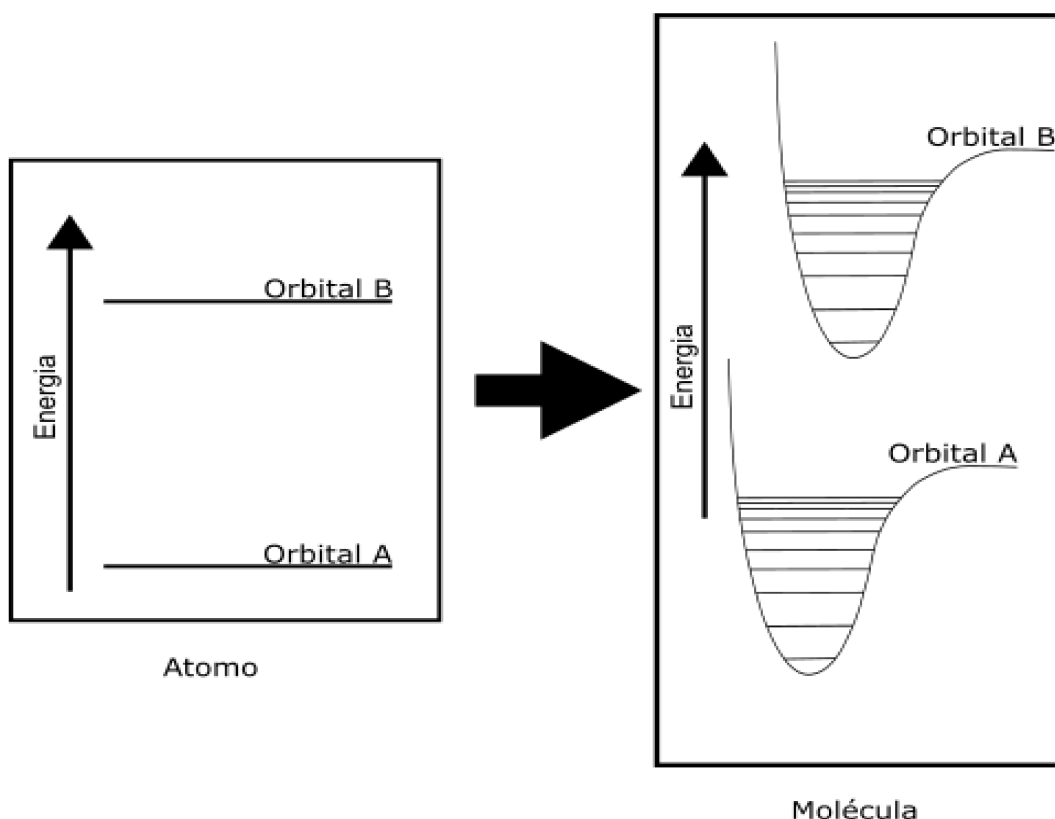


Figura 3: Exemplo de dois diagramas energéticos que representam duas eletrosferas, a primeira de um átomo e a segunda de uma molécula, o orbital b possui uma maior energia e que representa o estado excitado, e o orbital a possui uma energia menor e representa o estado fundamental.

2.1.3.1 Transição eletrônica-vibracional

Transição eletrônica é a movimentação do elétron entre os diferentes níveis eletrônicos. Temos vários exemplos do uso deste efeito no nosso cotidiano, por exemplo em lâmpadas de diodo emissores de luz (*LED*), televisores, celulares, monitores, diagnósticos médicos, painéis solares, entre outras aplicações. Transições eletrônicas-vibracionais ocorrem quando há uma movimentação dos elétrons numa molécula ou rede, pois nesse tipo de material além dos níveis eletrônicos também temos os modos vibracionais ou fônons.

As transições ocorrem de uma banda para a outra, sendo da banda fundamental para a banda excitada ou vice-versa. Desse modo, podemos observar um largo espectro de transições, diferentemente das transições eletrônicas que ocorrem em um átomo, as quais possuem apenas uma única transição entre o estado fundamental para o estado de excitado. Para este tipo de transição temos dois tipos de transições, as transições radiativas, que são transições que emitem fótons, e as transições não radiativas, que transferem momento linear para a molécula ou rede.

A figura abaixo exemplifica como seria uma transição radiativa, entre duas bandas, e transições não radiativas dentro da mesma banda, para estados eletrônicos juntamente com os modos vibracionais (McQuarrie, 2015; Cohen, 1991).

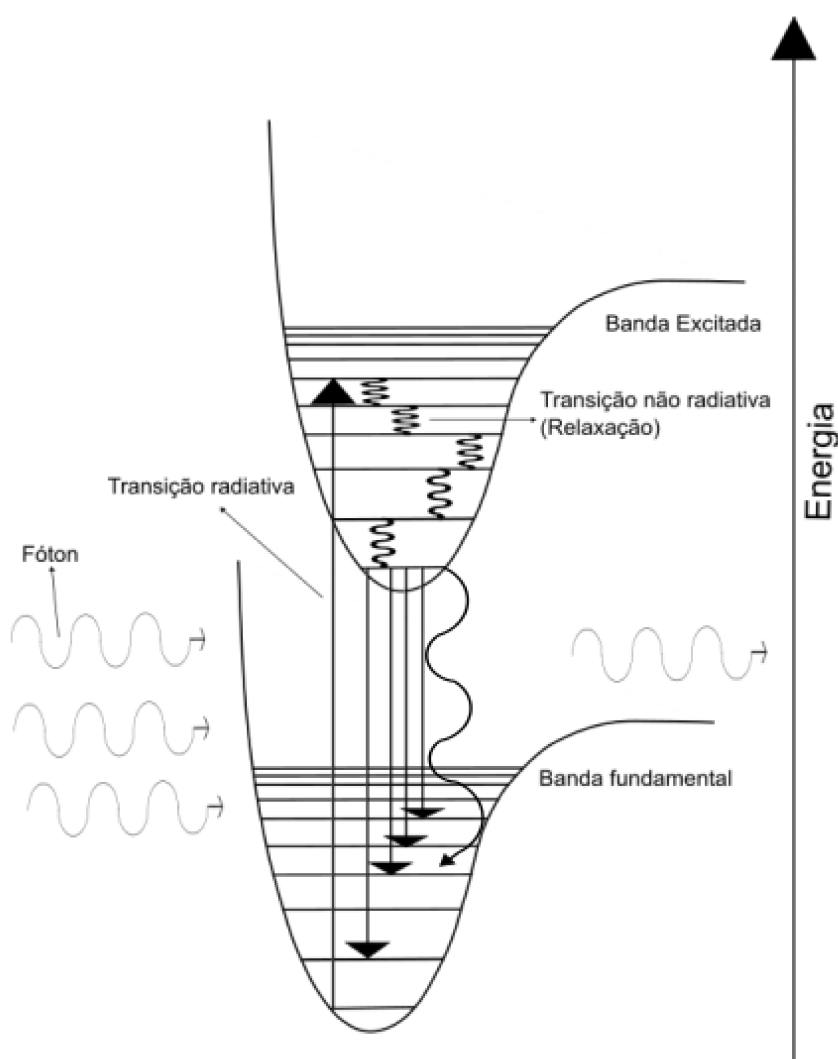


Figura 4: Esquema de transição eletrônica-vibracional, onde temos um exemplo da absorção e emissão de fótons e da dissipação de energia por meios vibracionais.

2.2 Agregados moleculares

Agregados são estruturas formadas devido a interações intermoleculares, como por exemplo a interação dipolo-dipolo, entre duas ou mais moléculas. Essas estruturas possuem diferentes formas de se arranjar, como por exemplo por empilhamento ou por enfileiramento, com ou sem angulação entre as moléculas interagentes. Este estado de agregado altera as propriedades ópticas, elétricas, magnéticas e térmicas do material (Lemmer, 1995. Chang, 2000).

2.2.1 Tipos de agregados moleculares

Existem diversos tipos de agregados, os mais estudados são os do tipo *pi-stacking*, como o agregado do tipo H, que é um empilhamento paralelo das moléculas. Este tipo de agregado causa uma sobreposição na função de onda dos orbitais pi, fazendo com que haja um aumento na energia de transição eletrônica, se comparada com a transição do material isolado, que causa um *blueshift*, nos espectros de absorção e emissão do material.

Os agregados tipo J que é um *pi-stacking*, do tipo cabeça-cauda, este agregado causa um alongamento na função de onda dos orbitais pi, tornando possíveis transições menos energéticas, se comparado com a transição do material isolado, que causa um *redshift* nos espectros de absorção e emissão do material.

Já os do tipo X são uma mistura dos tipos H e J, possuem propriedades de ambos os tipos de agregados e comportamento óptico complexo devido ao arranjo complexo formado por empilhamento e enfileiramento simultaneamente.

Os do tipo exciplex são formados a partir da interação da banda excitada de uma molécula com a banda fundamental de uma outra molécula. Este agregado apresenta uma banda de emissão diferente da banda de emissão da molécula isolada, esta banda geralmente deslocada para menores energias (Chang, 2000, Suqian, 2021. Chang, 2018. Fichou, 1999).

2.2.1.1 *Pi-stacking*

O *pi-stacking* é um tipo de agregado molecular formado pela interação entre os orbitais π . Para que esse efeito ocorra, a interação deve acontecer entre duas ou mais moléculas, pois trata-se de um efeito intermolecular. Esse empilhamento pode ocorrer de diferentes formas: Tipo H: caracteriza-se por um empilhamento paralelo entre os orbitais, resultando em uma função de onda localizada em uma região específica do material. Tipo J: apresenta um empilhamento do tipo cabeça-cauda, com os orbitais organizados em enfileiramento, o que promove uma função de onda delocalizada ao longo do material. Tipo X: representa uma combinação dos tipos H e J, resultando em um arranjo híbrido com propriedades ópticas complexas. A figura abaixo apresenta o desenho esquemático da distribuição do momento de dipolo associada a cada tipo de agregado *pi-stacking* (Xin, 2021. Suqian, 2021).

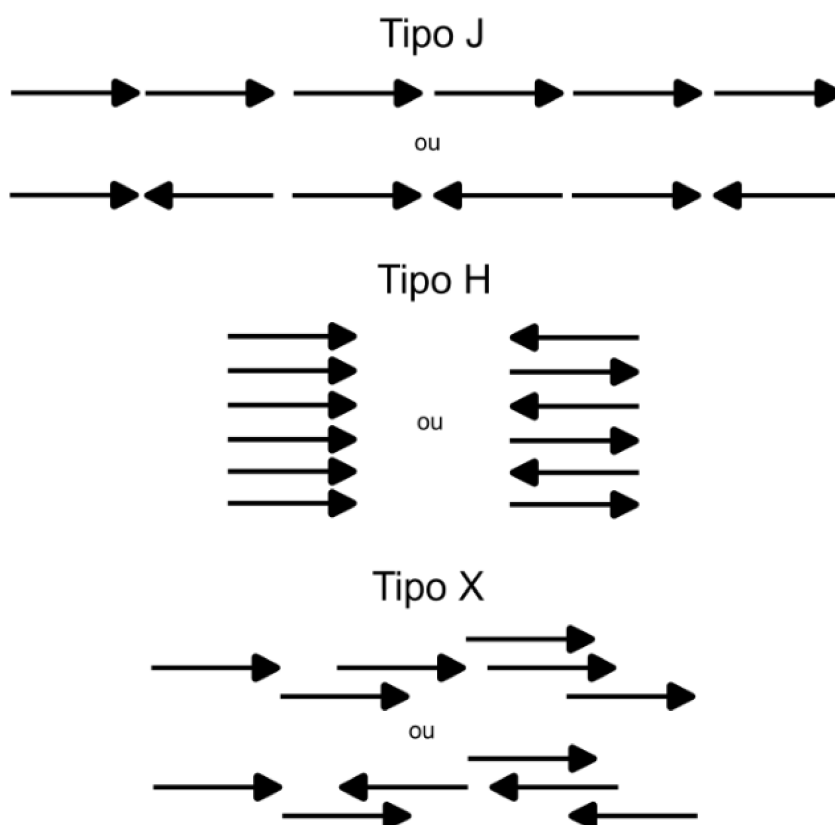


Figura 5: Esquema da orientação de cada molécula nos três tipos de *pi-stacking*: J, H e X, de cima para baixo.

2.2.1.2 Exciplex

Os exciplex são complexos moleculares excitados formados pela interação entre duas moléculas, onde uma atua como doadora de elétrons, estando no estado fundamental (HOMO), e a outra como aceitadora de elétrons, estando no estado excitado (LUMO). Quando uma dessas moléculas absorve um fóton e o seu elétron transiciona para a banda excitada, a carga é transferida para a banda fundamental da outra molécula, formando assim um exciplex.

A emissão do exciplex é bastante característica, pois quando é formado, surge uma nova banda de emissão em um comprimento de onda que não havia banda de emissão da molécula isolada. Geralmente, essa banda possui uma largura maior do que a do estado isolado e está localizada em energias mais baixas.

A figura 6 a seguir apresenta um esquema, com base na teoria do orbital molecular, ilustrando a formação do novo estado exciplex. Esses complexos existem apenas no estado excitado, e ao retornarem ao estado fundamental, as moléculas deixam de estar agregadas (Chang, 2018. Fichou, 1999).

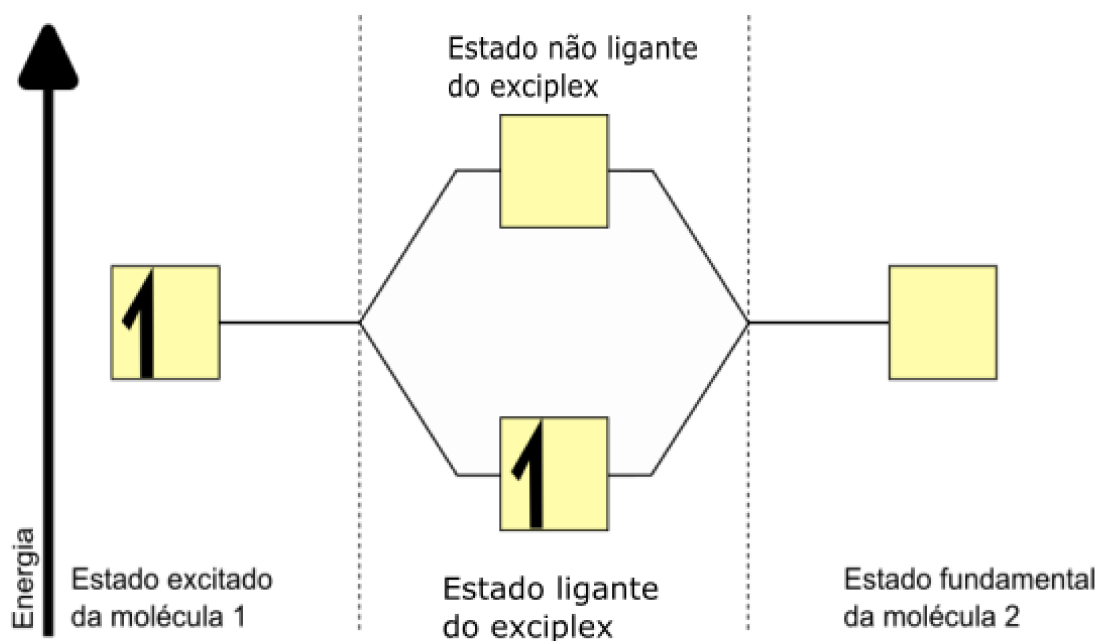


Figura 6: Diagrama de energia baseado na teoria do orbital molecular do exciplex, com o seu orbital ligante e seu orbital não ligante.

2.3 Física óptica

A óptica é o ramo da física que estuda a radiação eletromagnética, seu comportamento, suas propriedades e sua interação com a matéria. Entre seus principais tópicos estão a propagação da radiação, reflexão, refração, interferência, absorção, emissão, difração, polarização e dispersão (Drake, 2023).

2.3.1 Espectroscopia de absorção

A espectroscopia de absorção é uma técnica utilizada para estudar a interação da matéria com a radiação eletromagnética, permitindo, assim, a análise das propriedades do material. Nesse método, uma amostra é exposta a uma fonte de radiação e a quantidade de radiação transmitida pela amostra é detectada. A absorção é analisada por meio da lei de Lambert-Beer, que relaciona a intensidade da radiação que incide no material com a intensidade da radiação transmitida pelo material. Os dados obtidos permitem identificar e caracterizar a região de absorção de radiação eletromagnética e com isso estimar a energia do *gap* óptico do material, caso a técnica utilizada seja a absorção na faixa do ultravioleta e visível (UV-Vis). Caso a técnica utilizada seja no infravermelho, podemos identificar e caracterizar a composição química e estrutural do material estudado (Drake, 2023).

2.3.1.1 UV-Vis

Quando realizamos espectroscopia de absorção no UV-Vis, obtemos o espectro de energias absorvidas pelo material. A partir desse espectro, é possível determinar a energia do *gap* óptico do material, ou seja, a energia necessária para promover uma transição eletrônica. Com essa informação, podemos identificar a faixa de radiação que deve ser usada para excitar o material de forma a induzir a transição eletrônica desejada (Drake, 2023. Clerc, 1981). A figura abaixo representa uma possível interpretação do espectro de absorção da faixa do UV-Vis, estabelecendo uma conexão entre o espectro experimental e um diagrama energético que ilustra as transições eletrônicas acopladas a modos vibracionais, destacando o que é observado no experimento e o que ocorre a nível molecular no material.

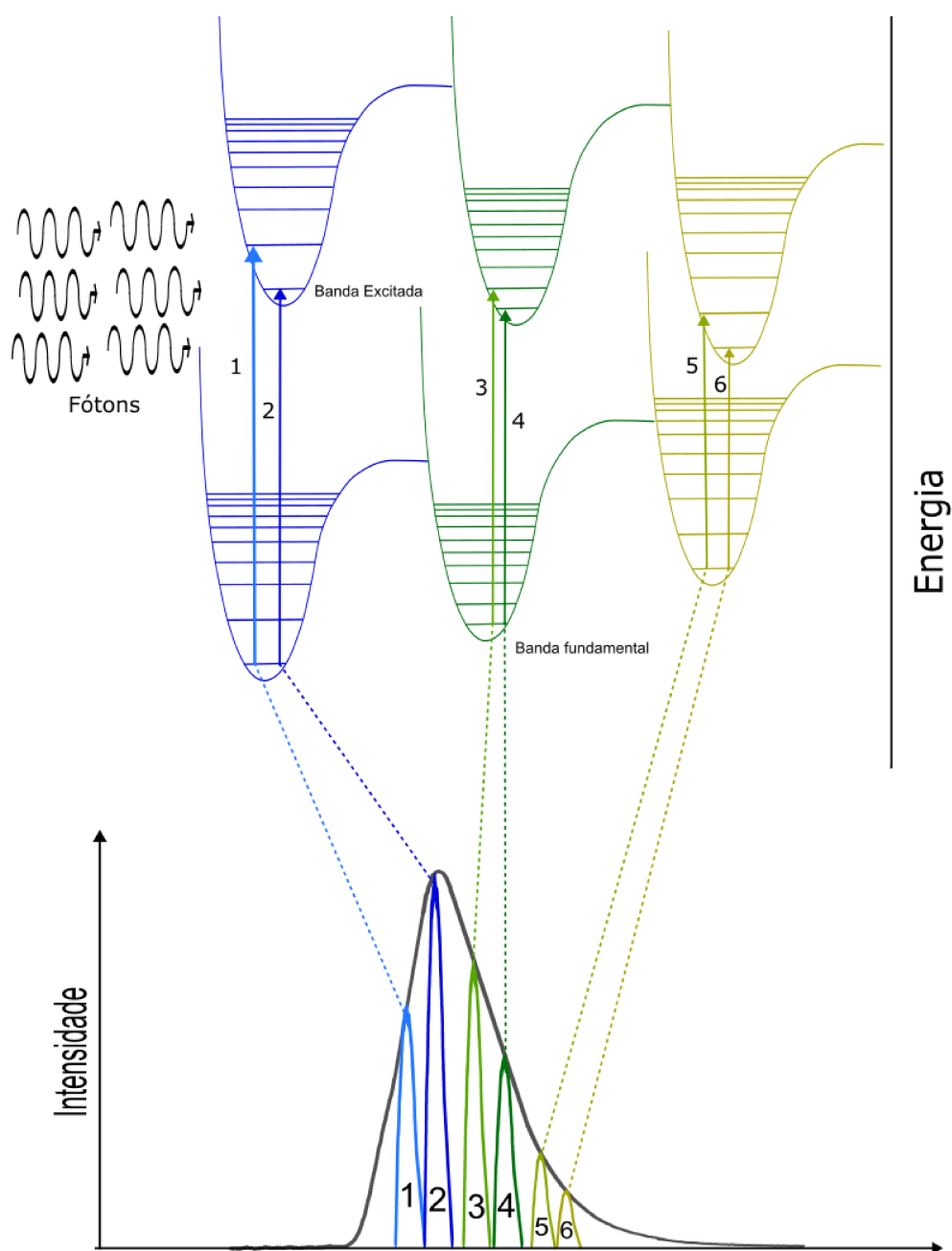


Figura 7: Esquema de transição eletrônica-vibracional, juntamente com o que é observado em um espectro de absorção na faixa do UV-Vis.

2.3.1.2 IR

Quando realizamos espectroscopia de absorção na faixa do infravermelho (IR), obtemos o espectro vibracional de absorção do material. Esse espectro fornece as frequências vibracionais opticamente ativas características do material, as quais podem ser relacionadas com suas ligações químicas presentes. Com base nas características do espectro, é possível identificar tipos

específicos de ligações, como ligações C-H, O-H, N-H, entre outras, permitindo uma análise detalhada da estrutura química do material (Drake, 2023. Clerc, 1981. Silverstein, 2014).

A figura 8 abaixo representa a conexão entre um espectro de absorção na faixa do *IR* e sua interpretação estrutural no contexto das transições dos modos normais. A imagem destaca a relação entre o espectro observado durante um experimento de absorção óptica no infravermelho e os processos físicos que ocorrem no nível molecular do material.

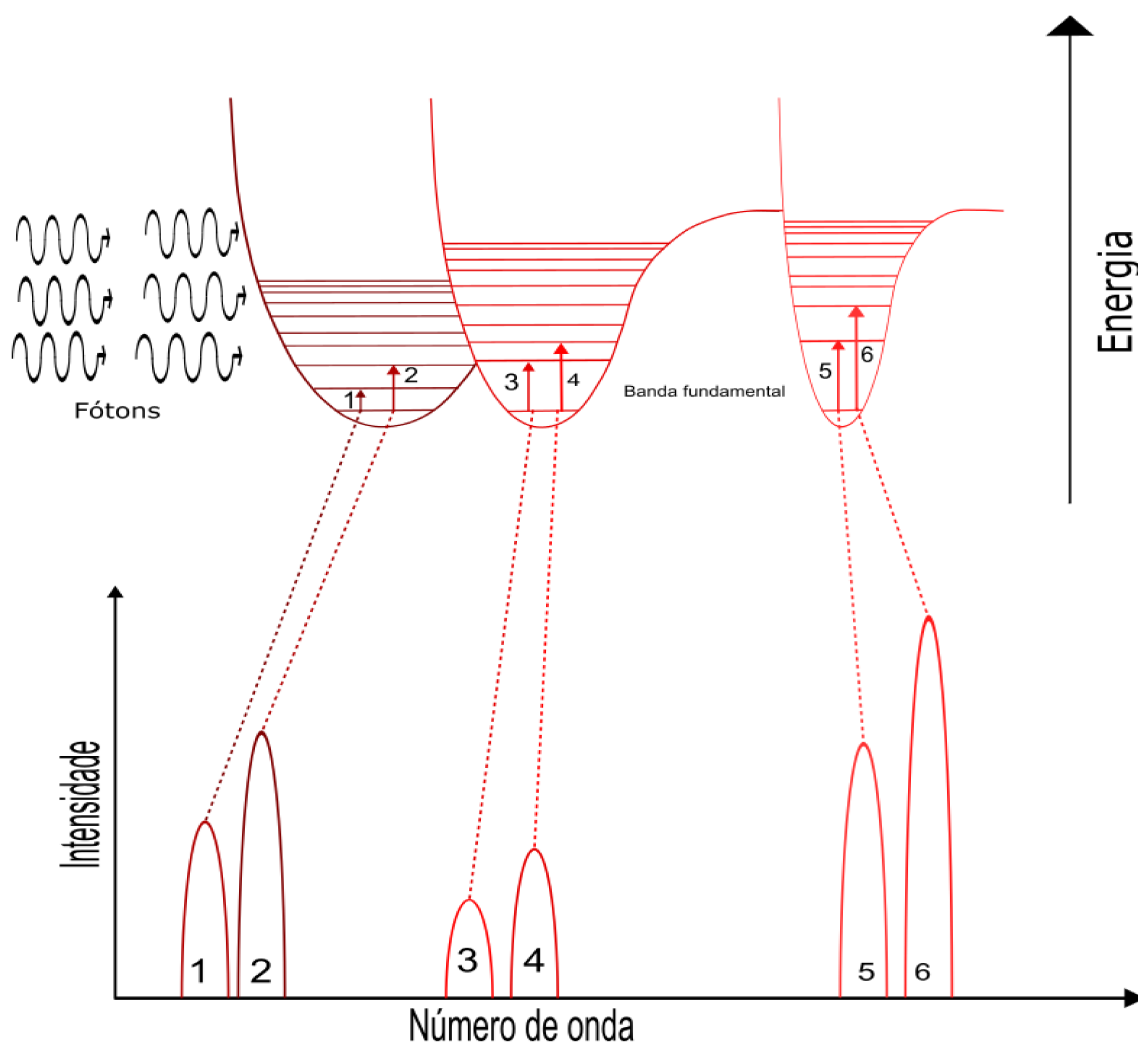


Figura 8: Esquema de transição eletrônica-vibracional, juntamente com o que é observado em um espectro de absorção na faixa do *IR*.

2.3.2 Espectroscopia de emissão

A espectroscopia de emissão é uma técnica utilizada para estudar a interação da matéria com a radiação eletromagnética. Nela, uma amostra é

excitada por uma fonte de radiação para elevar os elétrons da amostra para o estado excitado. Dentro desta técnica podemos utilizar diferentes modos de excitar a amostra, sendo eles: (i) a termoluminescência, na qual a amostra é excitada por uma fonte de calor, (ii) a eletroluminescência onde a amostra é excitada por uma fonte de elétrons e a (iii) fotoluminescência (PL), na qual a amostra é excitada por uma fonte de radiação eletromagnética. A resposta dessa excitação pode ser uma emissão de radiação, devida à transição dos elétrons presentes no estado excitado da amostra para o estado fundamental. A radiação emitida é então coletada e analisada, proporcionando informações da região de emissão de radiação eletromagnética do material, assim como sua energia de transição. Essa energia, quando comparada com a de absorção, permite obter o deslocamento de Stokes, perda de energia entre a absorção e emissão de energia, que ocorreu no material. Utilizando certas aproximações, também é possível adquirir informações relacionadas ao acoplamento elétron-modo vibracional ou fônon (Clerc, 1981. Fleming, 2019).

A figura abaixo nos mostra a conexão entre um espectro de emissão na faixa do visível e infravermelho próximo (*Vis-NIR*) e sua interpretação estrutural no contexto de transições eletrônicas e vibracionais. Destacando o que é visto durante um experimento de emissão óptica na faixa do *Vis-NIR* com o que realmente acontece no material.

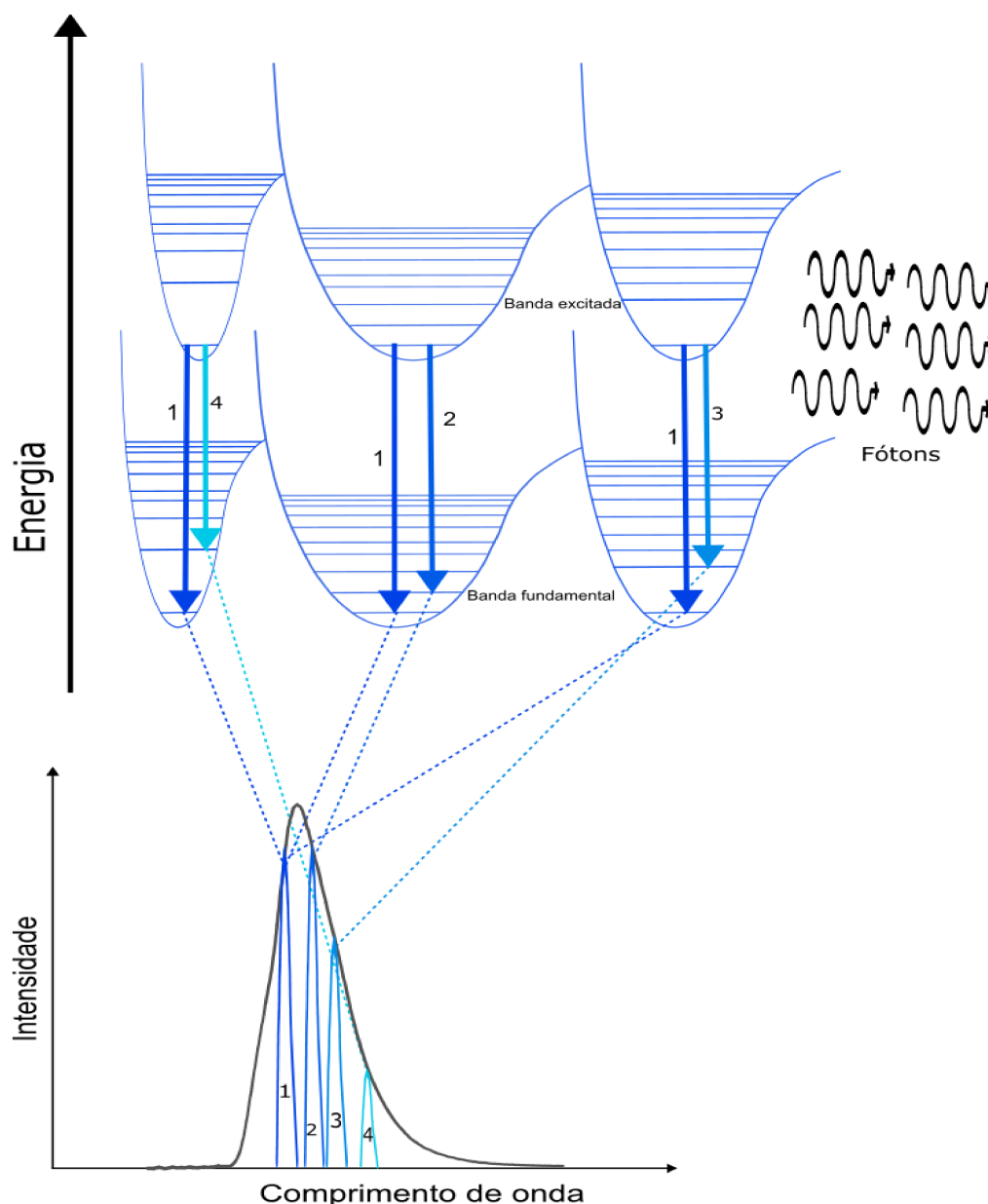


Figura 9: Esquema de transição eletrônica-vibracional, juntamente com o que é observado em um espectro de PL na faixa do Vis-NIR.

2.3.2.1 Forma de linha de um espectro de emissão

A forma de linha de um espectro de emissão é o espectro de emissão normalizado, para se obter de uma forma visível o parâmetro de interesse. Com ele, podemos observar como a intensidade relativa da radiação eletromagnética é distribuída em torno de um comprimento de onda ou frequência específicos. A forma de linha facilita a visualização de alterações na distribuição da energia, permitindo analisar como ela varia ao longo do intervalo observado de maneira mais clara (Fleming, 2019).

2.3.2.2 Correção de auto absorção

Os espectros de emissão e absorção podem se sobrepor, o que significa que a molécula em análise pode absorver fótons com a mesma energia que ela emite, resultando em um espectro de emissão alterado devido à auto absorção. Isso faz com que o espectro observado não represente fielmente o espectro real da molécula emissora, mas sim um espectro modificado pela absorção interna da própria amostra.

Para obter o espectro real da molécula é necessário realizar uma correção de auto absorção, que envolve ajustar a intensidade nas regiões espectrais afetadas, onde os espectros de absorção e emissão se sobrepõem. A correção pode ser feita utilizando uma fórmula específica, que leva em conta a intensidade da radiação absorvida e emitida, corrigindo assim os efeitos de auto absorção.

$$I_0(\lambda) = \frac{I(\lambda) \cdot A(\lambda)}{1 - e^{-A(\lambda)}} \quad (1)$$

onde $I_0(\lambda)$ é a intensidade do espectro de emissão corrigido, $I(\lambda)$ é a intensidade do espectro medido, $A(\lambda)$ é a absorbância do material. Essa fórmula corrige a intensidade observada levando em conta o efeito de auto absorção. O termo $1 - e^{-A(\lambda)}$ ajusta a absorção que ocorre dentro da própria amostra, eliminando a influência da radiação absorvida pela molécula com mesma energia que é emitida. Assim, o valor corrigido $I_0(\lambda)$ representa a intensidade real da radiação emitida pela molécula sem a interferência da auto absorção. Caso $A(\lambda)$ seja muito pequeno, ou seja, o espectro de absorção não seja intenso, na região de sobreposição dos espectros de emissão e absorção, temos que $I_0(\lambda) = I(\lambda)$ (Silva, 2010).

Na figura abaixo podemos ver um exemplo da influência dessa correção em um espectro de *PL*, sendo os espectros utilizados como exemplo o do *poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]* (MEH-PPV), o que facilita o entendimento da importância desta correção.

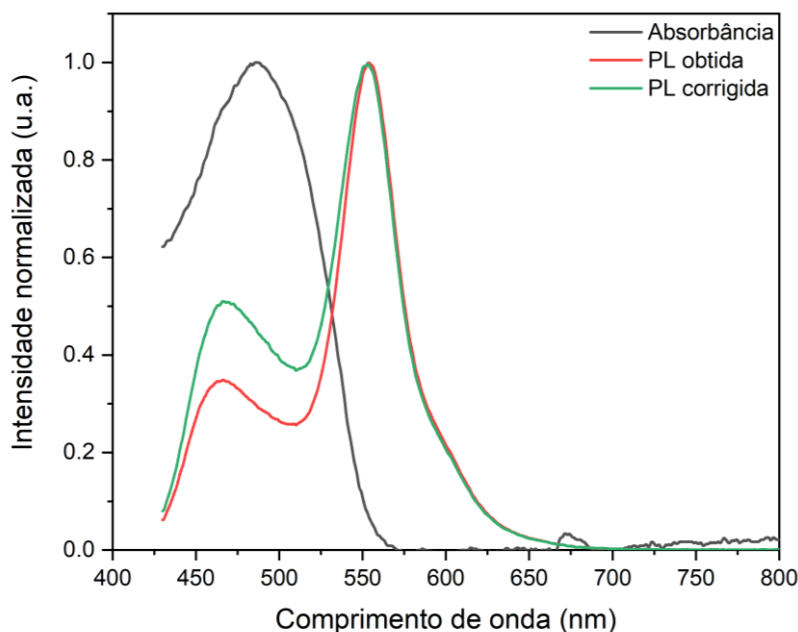


Figura 10: Espectro de absorção e de emissão do MEH-PPV juntamente com o espectro de emissão corrigido pela correção de auto absorção.

2.3.2.3 Regra de ouro de Fermi

A regra de ouro de Fermi foi proposta por Enrico Fermi em 1934. Ela descreve a probabilidade de transição entre dois estados quânticos de um átomo ou molécula. Com essa regra podemos calcular a *PL* de um material, visto que, podemos obter sua taxa de transição eletrônica devido a uma perturbação no sistema. Matematicamente, esta regra apresenta a seguinte equação (Cohen, 1991. Sakurai, 2017):

$$W_{a \rightarrow b}(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar^2} |H_{1ba}|^2 D(\omega) \quad (2)$$

sendo $W_{a \rightarrow b}(\omega)$ a probabilidade de ocorrer a transição eletrônica, $|H_{1ba}|$ o elemento de matriz da perturbação e $D(\omega)$ a densidade de estados do sistema.

A perturbação, H_{1ba} seja de interação da radiação eletromagnética com a matéria. Fazendo uso da teoria de níveis eletrônicos e modos vibracionais para montar a densidade de estados $D(\omega)$, podemos aplicar a regra de ouro de Fermi.

Utilizando a aproximação de Bohr-Oppenheimer para desacoplar as funções de onda nucleares e eletrônicas, bem como da estatística de bósons para determinar a probabilidade de ocupação térmica de modos vibracionais ou fônons presentes em um estado específico. Por fim, considerando o acoplamento elétron-modo vibracional ou fônons, temos a seguinte formulação da regra de ouro de Fermi (Marletta, 2001. Lin, 1968):

$$W_{a\omega' \rightarrow b\omega''}(\omega) = \frac{2\pi\omega}{3\hbar^2} \rho(\omega) |\vec{\mu}_{ab}|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp\left(\frac{it}{\hbar} (E_{b\omega''} - E_{a\omega'} - \hbar\omega) - \frac{d^2 t^2}{2}\right) \prod_j G_j(t) \quad (3)$$

onde $|\vec{\mu}_{ab}|$ é o elemento de matriz do momento de dipolo elétrico, $E_{b\omega''} - E_{a\omega'}$ é a energia vibracional, $\hbar\omega$ é a energia observada, d é o intervalo que a energia do gap varia, t é uma variável de integração e o produtório de $G_j(t)$ escrito da seguinte forma:

$$\prod_j G_j(t) = \exp\left[\sum_{j=1}^N S_j \{(1 + 2\bar{n}_j) - (1 + \bar{n}_j) \exp(it\omega_j) - \bar{n}_j \exp(-it\omega_j)\}\right] \quad (4)$$

onde \bar{n}_j é a probabilidade de ocupação térmica do j-ésimo modo-vibracional ou fônons, tendo a seguinte forma:

$$\bar{n}_j = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_j}{kT}\right) - 1} \quad (5)$$

e S_j sendo j-ésimo fator de Huang-Rhys, que representa o grau de acoplamento entre o elétron com o j-ésimo modo-vibracional ou fônons, sendo representado da seguinte forma:

$$S_j = \frac{\frac{1}{2} M \omega_j^2 (\Delta R_j)^2}{\hbar\omega_j} \quad (6)$$

2.3.2.4 Teoria de duas espécies emissoras

Para calcularmos a emissão de duas espécies no mesmo espectro devemos fazer a seguinte aproximação:

$$W_{a\omega' \rightarrow b\omega''}(\omega) = k_1 \cdot W_{1a\omega' \rightarrow b\omega''}(\omega) + k_2 W_{2a\omega' \rightarrow b\omega''}(\omega) \quad (7)$$

onde $W_{a\omega' \rightarrow b\omega''}(\omega)$ é a taxa de transição da PL, $W_{1a\omega' \rightarrow b\omega''}(\omega)$ e $W_{2a\omega' \rightarrow b\omega''}(\omega)$ são as taxas de transição da PL da espécie 1 e da espécie 2 respectivamente, e k_1 e k_2 são os pesos de cada PL (Marletta, 2005). A figura abaixo representa a transição eletrônica-vibracional de emissão de duas espécies, nela podemos ver as transições não radiativas internas de uma banda, a transição de entre espécies e as transições radiativas entre duas bandas.

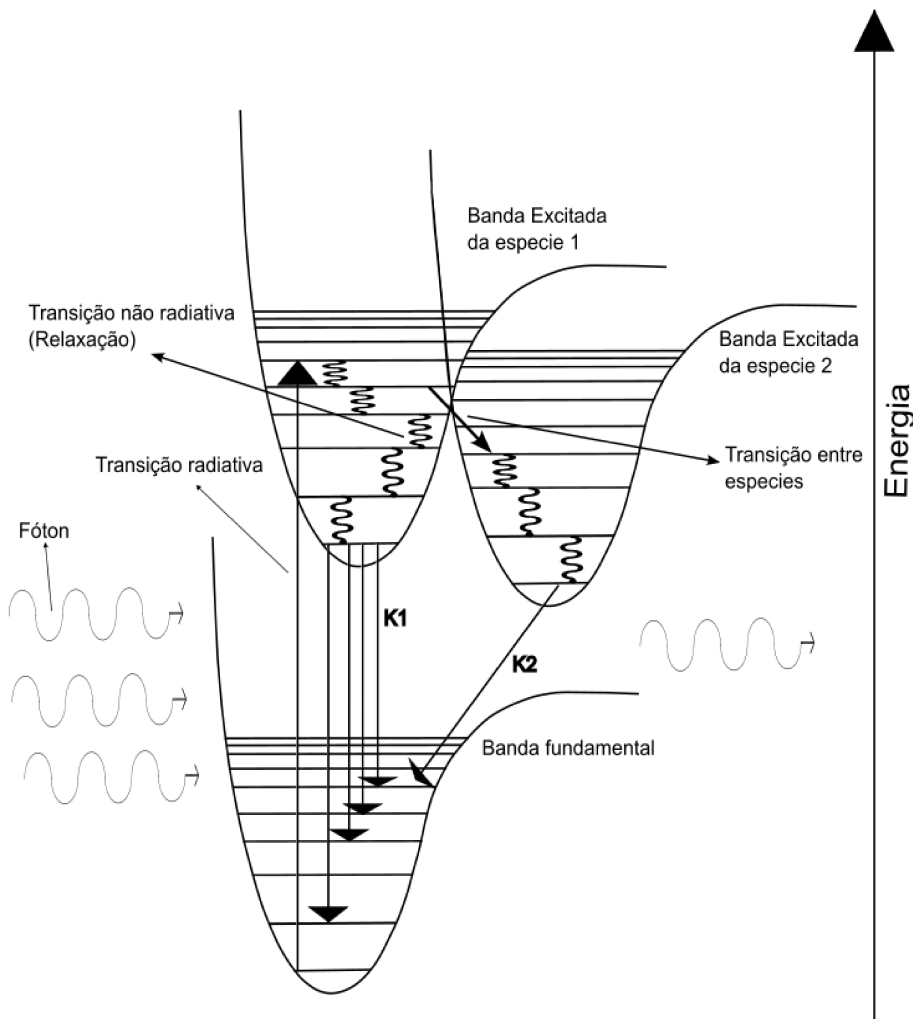


Figura 11: Esquema de transição eletrônica-vibracional de duas espécies emissoras, onde temos exemplo da absorção e emissão de fótons, transição entre as espécies e da dissipação de energia por meios vibracionais.

2.3.3 Tempo de vida de fluorescência

O tempo de vida de fluorescência representa o tempo em que um elétron permanece no estado excitado, ou seja, o intervalo entre a molécula absorver um fóton e emitir um fóton. O tempo de vida de fluorescência pode ser calculado através da equação de decaimento multiexponencial, onde cada componente $I(t)$ representa um tempo de vida distinto (Celestino, 2017. Stiel, 1984).

$$I(t) = \sum_i A_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (8)$$

Na equação acima $I(t)$ representa a intensidade após um tempo t , A_i é a emissão total de cada espécie emissora, t é o tempo após a excitação e τ_i é o tempo de vida de cada espécie emissora.

Caso calculado através de mais de uma exponencial é possível obter o tempo de vida médio através da seguinte equação:

$$\tau_{médio} = \frac{\sum_i A_i \tau_i^2}{\sum_i A_i \tau_i} \quad (9)$$

2.4 Dose

Dose é a quantidade de energia que é transferida para um material em um determinado volume ou superfície. Esse conceito nos ajuda a compreender melhor o efeito que a radiação eletromagnética causa em diferentes materiais, como por exemplo, as alterações de propriedades optoeletrônicas causadas pela irradiação. Essas modificações podem ser tanto na estrutura molecular, causando alguma torção ou até mesmo rompendo uma ligação química, quanto em agregados moleculares, alterando a eficiência da agregação, desestabilizando o alinhamento molecular, ou favorecendo a formação de outros tipos de agregados, como por exemplo os exciplex (Okuno, 2010, Chang, 2018).

2.4.1 Relação entre dose, potência e intensidade

Como dito no item acima a dose é a quantidade de energia transferida a um material por unidade de volume ou superfície. Temos que, a potência representa a quantidade de radiação emitida em um determinado tempo, e

intensidade corresponde à quantidade de radiação por unidade de tempo e área. Como todos os três termos estão relacionados à quantidade de radiação, podemos criar uma relação entre eles da forma apresentada abaixo. A potência pode ser considerada, também, como a intensidade de radiação sobre uma área, e a dose pode ser definida como a potência multiplicada pelo tempo de exposição, numa determinada área. A relação dessas grandezas pode ser representada pela seguinte fórmula (Okuno, 2010. NUSSENZVEIG, 2014).

$$\begin{aligned}
 Dose &= \frac{\text{quantidade de radiação}}{\text{volume}} = \frac{\text{potência} \times \text{tempo}}{\text{volume}} = \\
 &= \frac{\text{intensidade} \times \text{área} \times \text{tempo}}{\text{volume}}
 \end{aligned} \tag{10}$$

2.5 Sistemas irreversíveis e reversíveis

Um sistema reversível é aquele que retorna ao estado inicial após uma perturbação, sem que haja alterações permanentes. Um exemplo desses sistemas é a expansão quase-estática de gás dentro de um recipiente, como por exemplo um pistão, visto que após sua expansão o gás pode retornar a sua configuração inicial de forma espontânea. Um sistema irreversível não consegue retornar ao estado inicial após uma perturbação, sem que ocorram modificações permanentes. Um exemplo clássico de um sistema irreversível é a expansão livre de um gás no vácuo, visto que após essa expansão o gás não retorna espontaneamente à sua configuração inicial (Salinas, 2013).

2.6 Polímeros e oligômeros

Polímeros são macromoléculas formadas por cadeias longas de monômeros, unidades repetitivas, ligadas por ligações covalentes. As propriedades físicas e químicas dos polímeros dependem dos tipos de monômeros, do comprimento de conjugação e orientação dessas unidades, além das interações intermoleculares entre as cadeias poliméricas. Os polímeros ocorrem naturalmente na natureza, como no ácido desoxirribonucleico (DNA) e nas proteínas, mas também podem ser sintetizados artificialmente por meio de reações químicas. Exemplos de polímeros sintéticos incluem o poli(*p*-fenileno

vinileno) (PPV), o polimetilmetacrilato (PMMA) e o polietilmetacrilato (PEMA) (Mano, 1999).

Oligômeros são moléculas semelhantes aos monômeros dos polímeros, porém diferente dos polímeros, eles não possuem a capacidade de formar cadeias poliméricas. Suas propriedades químicas e físicas são semelhantes às dos polímeros, a principal diferença nessas propriedades é devido a diminuição das torções estrutural, que ocorre pela propriedade de não formar cadeias. Um exemplo de oligômero encontrado na natureza são os fragmentos de DNA, enquanto um exemplo de oligômero sintetizado é o querosene (Mano, 1999). A figura abaixo representa a diferença entre um oligômero, na figura 12.A, e um polímero, na figura 12.B, onde cada círculo representa um monômero.

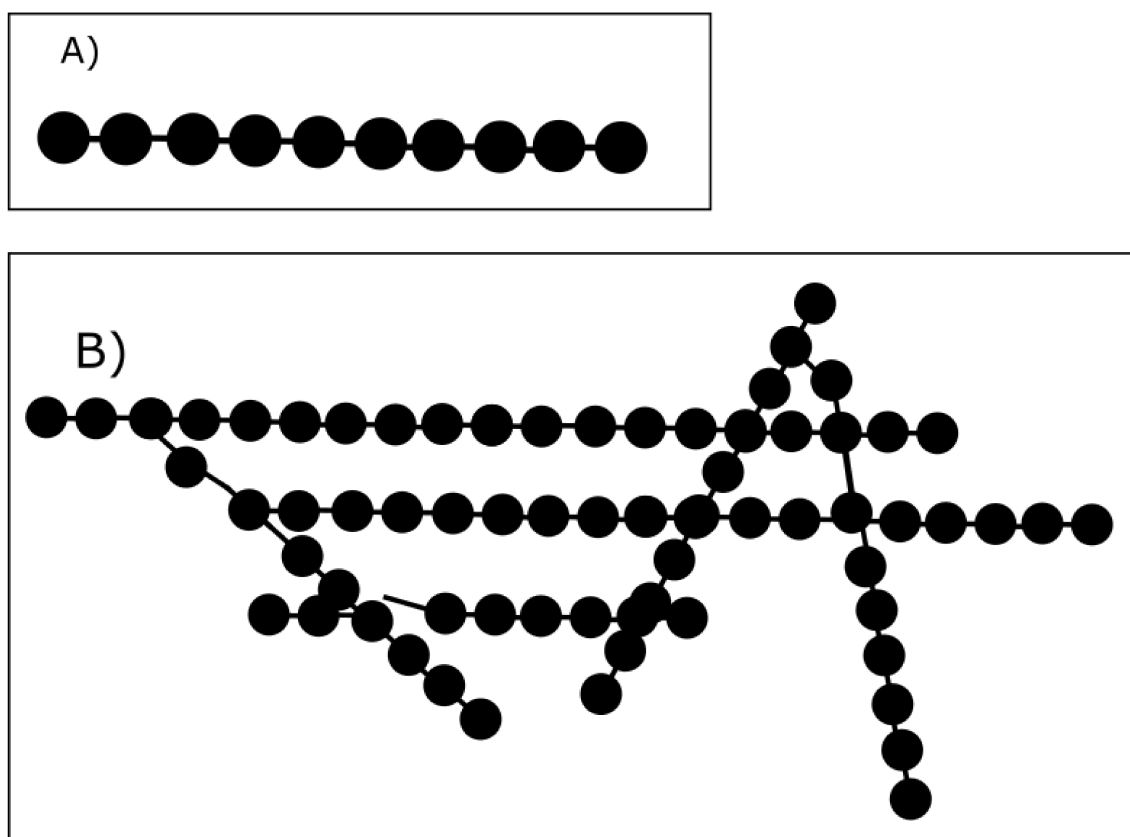


Figura 12: Figura exemplificando a diferença entre um oligômero (A) e um polímero (B).

2.6.1 Oligômeros conjugados semicondutores

São moléculas orgânicas que são capazes de atuar como condutores ou isolantes dependendo de como são utilizados em circuitos. Essas moléculas geralmente apresentam ligações conjugadas, ligações π - π^* , nas quais os

átomos de carbono na cadeia alternam entre ligações duplas e simples. A alternância entre essas ligações permite uma distribuição mais espalhada da densidade eletrônica, o que facilita uma maior mobilidade eletrônica na molécula. Esse fenômeno impacta diretamente as propriedades eletrônicas e ópticas da molécula (Mano, 1999. Richard, 1999).

2.6.1.1 Cadeia lateral de oligômeros

As cadeias laterais são grupos ligados à cadeia principal dos oligômeros, e podem apresentar diferentes estruturas. Elas podem ser leves, como os grupos metil ou etil, ou mais complexas, contendo múltiplos anéis aromáticos.

As cadeias laterais influenciam significativamente as propriedades optoeletrônicas dos oligômeros, especialmente porque os oligômeros tendem a ser mais leves que os polímeros. Quanto maior o peso molecular da cadeia lateral, maior será sua influência nas propriedades optoeletrônicas dos oligômeros (Mano, 1999).

2.7 Simulações computacionais

Simulações computacionais são técnicas que permitem modelar, de forma virtual, o comportamento de sistemas e processos do mundo físico. O objetivo é prever seu desempenho sob diferentes condições, avaliar os efeitos de mudanças em seu funcionamento e quantificar os impactos dessas alterações. Essas simulações são essenciais para entender fenômenos complexos e otimizar processos sem a necessidade de experimentos físicos diretos (VanderPlas, 2023).

2.7.1 Software *Luminescence Spectrum Line Shape (LSLS)*

O *LSLS* é um *software* projetado para calcular a forma de linha de espectros de emissão. Com ele, é possível ajustar um espectro teórico a um espectro de PL experimental, permitindo a obtenção de parâmetros relacionados ao acoplamento elétron-modo vibracional ou elétron-fônon do material estudado. Além disso, o *software* possibilita a obtenção do intervalo de variação da energia de gap, indicando as diferentes energias do *gap* presentes na banda responsável pela emissão de fótons (Oliveira, 2024).

Capítulo 3: Metodologia

Neste trabalho, foi feito um estudo fotofísico em oligômeros à base de TBT. Para isso foram usadas técnicas de absorção no UV-Vis, fotoluminescência (*PL*) no visível, tempo de vida de fluorescência e tempo de relaxação. Também foi desenvolvida uma nova funcionalidade para o *software LSLS*, permitindo a simulação de espectros com duas espécies emissoras. As técnicas foram aplicadas com o objetivo de observar as alterações observadas nos cinco oligômeros, em função da potência de excitação e concentrações.

3.1 Síntese dos Oligômeros

Os cinco oligômeros à base de TBT foram sintetizados a partir do composto comercial 2-(tributilestanil)tiofeno (TSnBu_3) e de um monômero de dibromado (BBr_2), com variação na cadeia alquílica (cadeia lateral). A síntese foi realizada via reação de acoplamento de Stille, que utiliza um catalisador de paládio para aumentar a velocidade da reação. Para evitar oxidação do catalisador e minimizar reações de acoplamento homocondensado dos compostos de estanho, a síntese foi conduzida sob atmosfera inerte e com solventes desidratados. Os oligômeros obtidos apresentaram solubilidade variável de acordo com suas cadeias laterais, influenciando diretamente suas propriedades optoeletrônicas. O rendimento da reação foi de aproximadamente 50%. A figura 12, abaixo, apresenta um esquema representativo do processo de síntese adotado.

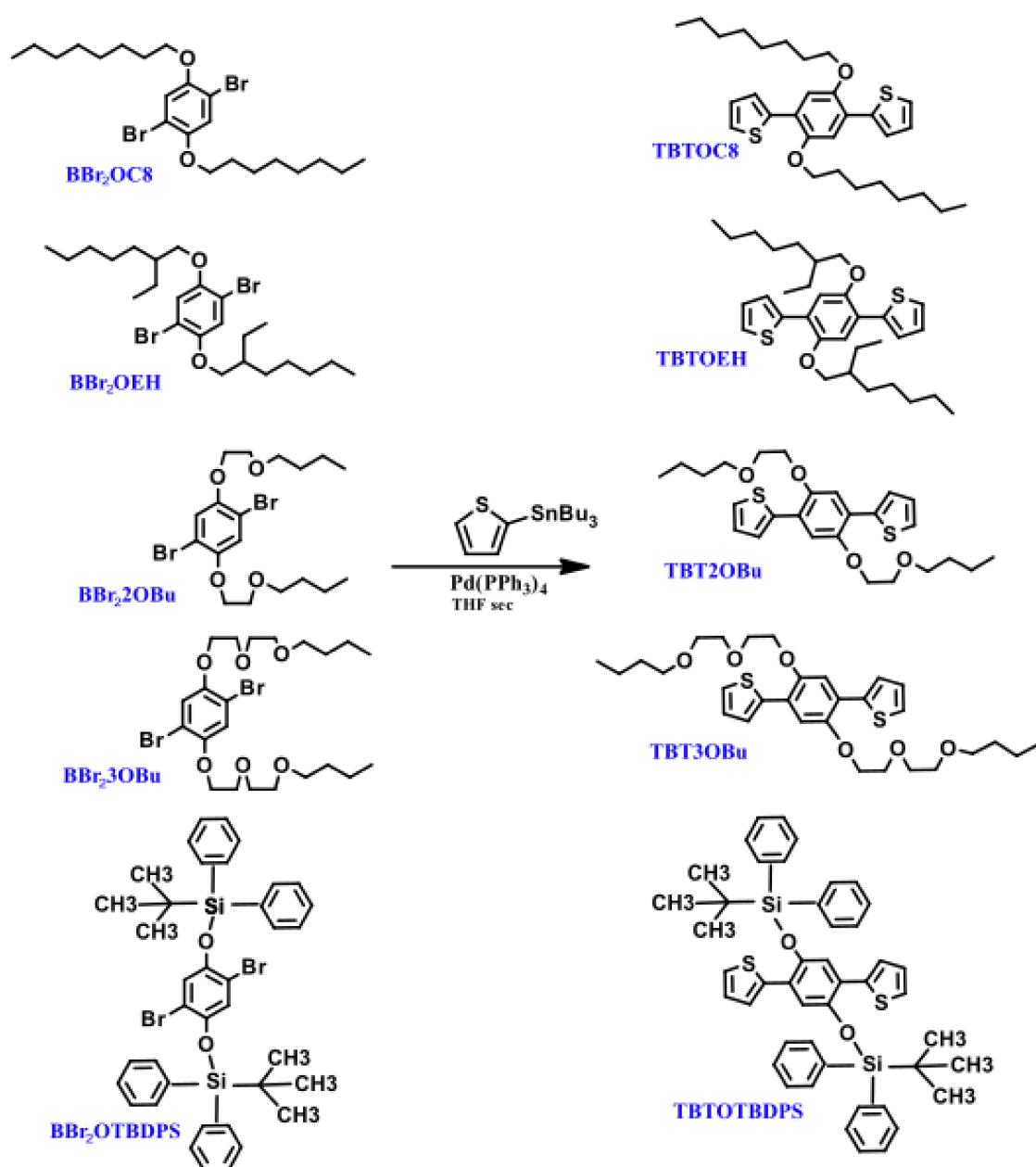


Figura 13: Esquema da síntese de três dos cinco oligômeros à base de TBT.

Após a síntese, os oligômeros foram dissolvidos em clorofórmio anidro (CHCl₃) a uma concentração inicial de 0,005 mg/mL. Em seguida, essa solução foi diluída (em volume) em fatores de 100 e 1000, resultando em concentrações finais de 0,00005 mg/mL (100X) e 0,000005 mg/mL (1000X), respectivamente, para realização das análises subsequentes. Um esquema da estrutura molecular dos cinco oligômeros está presente na seção Apêndice A. Abaixo apresentamos uma tabela relacionando o nome da IUPAC dos monômeros de dibromado e dos oligômeros sintetizados com as abreviações utilizadas neste trabalho.

Tabela 1: Tabela com os símbolos e nome segundo a IUPAC dos compostos comerciais de monômeros de dibromado.

| Abreviação | Nome IUPAC |
|------------------------------|---|
| BBr₂OEH | 2,6-Bis(2-ethylhexyloxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dibrominated |
| BBr₂OC8 | 2,6-Bis(octyloxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dibrominated |
| BBr₂2OBu | 2,6-Bis(2-butoxyethoxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dibrominated |
| BBr₂3OBu | 2,6-Bis[2-(2-butoxyethoxy)ethoxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dibrominated |
| BBr₂OTBDPS | 2,6-Bis[(tert-butyldiphenylsilyl)ethoxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dibrominated |

Tabela 2: Tabela com os símbolos e nome segundo a IUPAC dos oligômeros.

| Abreviação | Nome IUPAC |
|------------------|--|
| TBTOEH | 2,6-Bis(2-ethylhexyloxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene |
| TBTOC8 | 2,6-Bis(octyloxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene |
| TBT2OBu | 2,6-Bis(2-butoxyethoxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene |
| TBT3OBu | 2,6-Bis[2-(2-butoxyethoxy)ethoxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene |
| TBTOTBDPS | 2,6-Bis[(tert-butyldiphenylsilyl)ethoxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene |

3.2 Absorção

Para a medida de absorção, o experimento foi realizado em um sistema fechado, utilizando um espectrofotômetro Hewlett-Packard 8453 que mede a absorbância do material no intervalo de 190 nm até 1100 nm. As amostras foram acondicionadas em uma cubeta de quartzo. Foi medida a absorção de todos os cinco oligômeros à base de TBT, diluídos em clorofórmio a uma concentração de 0,005 mg/mL.

A Figura 13 abaixo mostra de forma simplificada o *setup* experimental de absorção de um espectrofotômetro. O sistema consiste em uma fonte de radiação, uma lâmpada de espectro amplo, seguida de uma grade de difração para separação dos comprimentos de onda. O feixe de luz é direcionado por um espelho, passa por um colimador para redução da divergência, atinge o porta amostra, e posteriormente atravessa outro colimador com uma lente para focalização no detector, onde a absorbância é registrada.

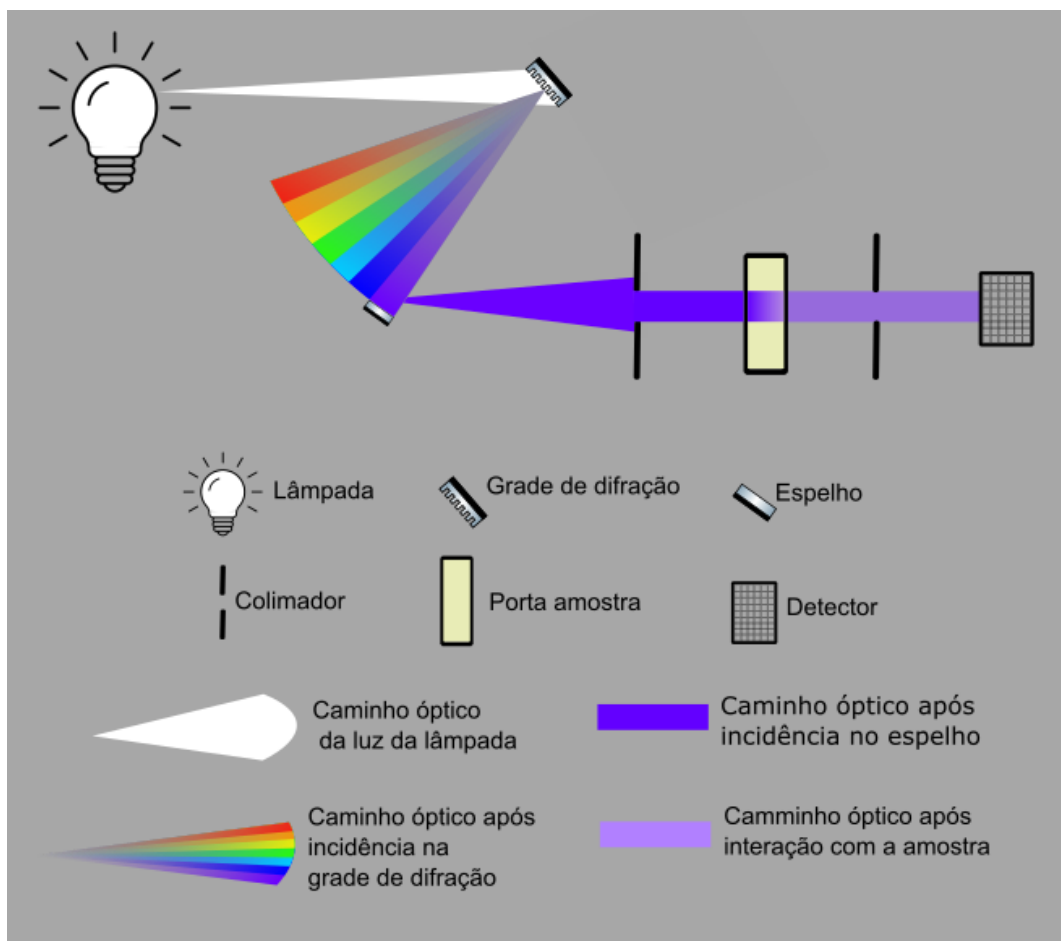


Figura 14: Esquema exemplo do equipamento utilizado para medir a absorção óptica.

3.3 Fotoluminescência

A fotoluminescência foi realizada em um sistema aberto. A fonte de excitação utilizada foi uma lâmpada acoplada a um monocromador. Para garantir a transparência na faixa espectral desejada, a cubeta e as lentes utilizadas eram feitas de quartzo, pois o comprimento de onda de excitação foi 375 nm, região na qual o vidro absorve fortemente a radiação. Foram utilizados espelhos de alumínio, devido à sua alta refletância e eficiência na direção do feixe de luz. A medida foi realizada variando a potência de excitação entre 8 μW até 3100 μW em todos os cinco oligômeros diluídos em clorofórmio nas concentrações de 100X e 1000X.

A figura abaixo é um esquema representativo da montagem na mesa óptica utilizada para realizar o experimento de fotoluminescência dos oligômeros. O sistema experimental é composto por uma lâmpada de argônio como fonte de radiação, acoplada a um monocromador para separação dos

comprimentos de onda e colimação do feixe de luz. O feixe então é direcionado por um espelho para a amostra. Entre o porta-amostra e o espelho, foi posicionada uma lente para focalizar o feixe na amostra, garantindo uma excitação eficiente. O feixe foi incidido na amostra em um ângulo de 90° em relação à emissão, minimizando a luz espalhada detectada. Para captura da emissão da amostra, foram empregadas duas lentes antes de o sinal ser detectado pelo espectrofotômetro.

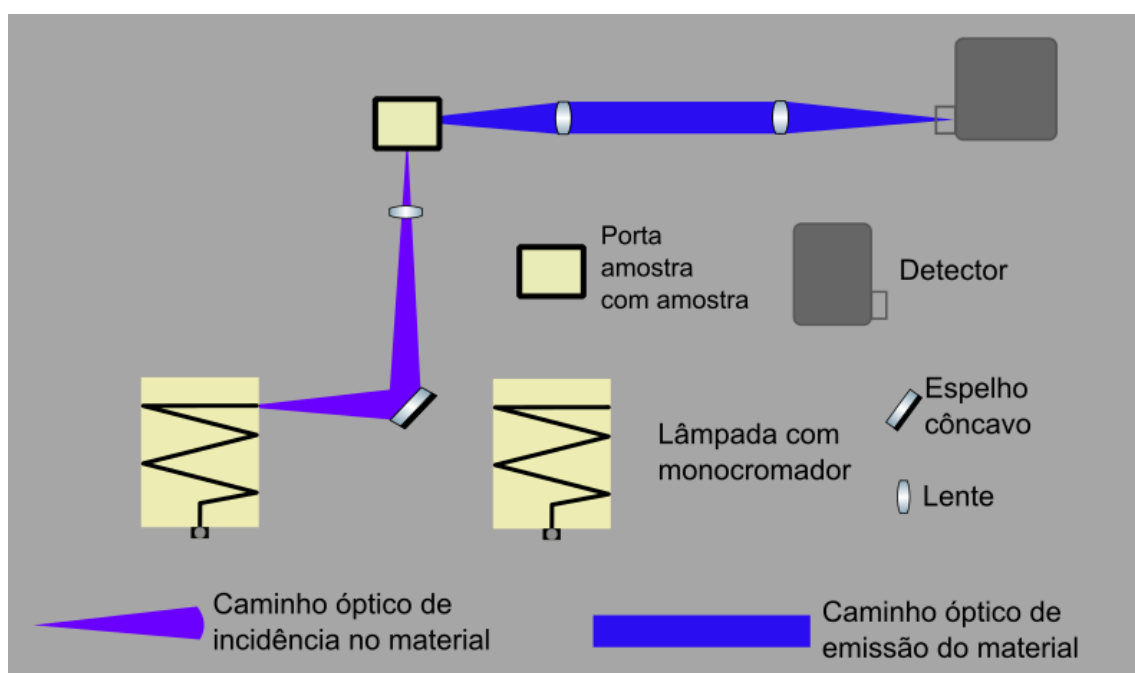


Figura 15: Esquema exemplo dos elementos utilizados na mesa óptica para realização do experimento de fotoluminescência.

3.4 Tempo de vida de fluorescência

O tempo de vida de fluorescência foi feito em um sistema aberto. A fonte de excitação foi um laser pulsado de Ti:Sapphire, com pulso de picossegundos e energia de emissão máximo de 760 nm. A cubeta e as lentes utilizadas são de quartzo, uma vez que o comprimento de onda utilizado foi de 380 nm, o qual pertence à região de absorção do vidro e oligômeros. Foram utilizados espelhos de alumínio por possuírem uma boa refletância. A potência de excitação foi variada, sendo a menor de 720 μW e a maior de 2530 μW . Foram analisados todos os cinco oligômeros diluídos em clorofórmio, na concentração 1000x e 100x.

A figura abaixo apresenta um esquema de como foi montada a mesa óptica para realizar o experimento de tempo de vida de fluorescência dos oligômeros. O feixe do laser pulsado incide em um divisor de feixe 10/90, onde 10% da intensidade do feixe é direcionado para um fotodiodo, onde inicia o contador de fótons. Os outros 90% do feixe é utilizado para excitar a amostra. Esse feixe passa por um cristal dobrador de frequência, que transforma a energia do feixe de 760 nm para 380 nm. Após a excitação da amostra sua PL é capturada por um APD, um detector rápido. Os sinais do fotodiodo e do APD são enviados para uma eletrônica de correlação de fótons, onde é feita a medida da intensidade da PL em função do tempo entre os pulsos do feixe. Espelhos foram utilizados para direcionar o feixe para o porta amostra, juntamente com uma lente para a colimação do feixe na amostra. A incidência do feixe na amostra foi frontal e uma sequência de duas lentes para colimação da emissão da amostra no detector.

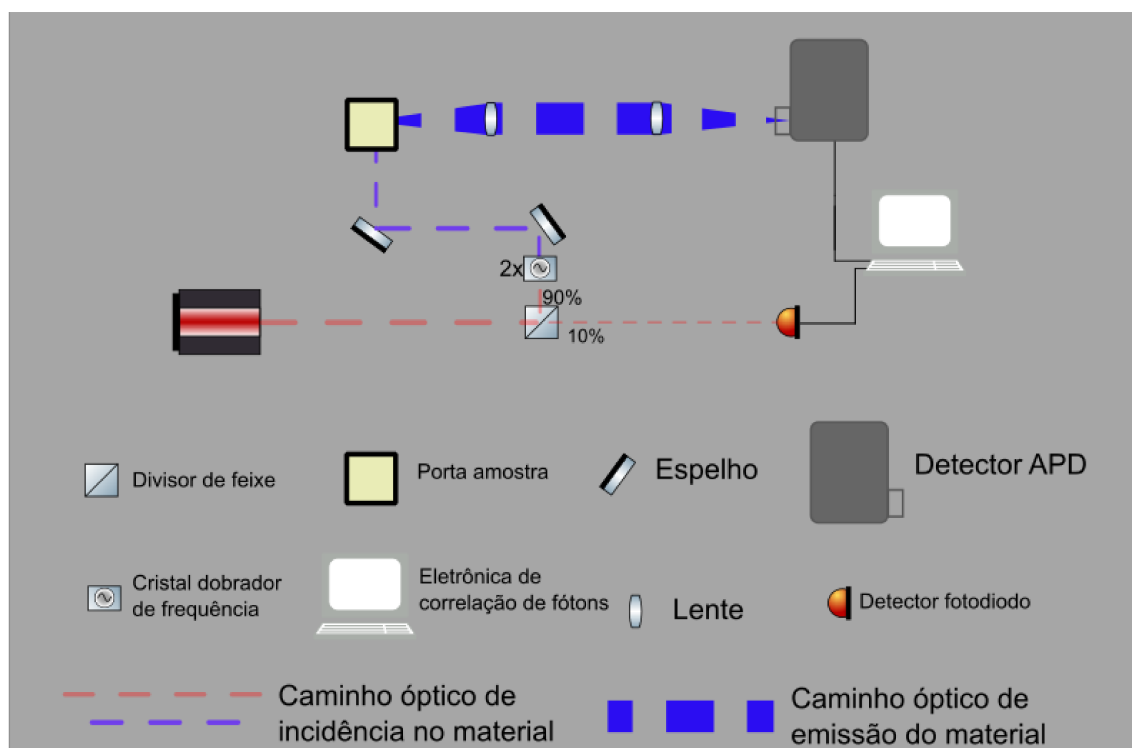


Figura 16: Esquema exemplo dos elementos utilizados na mesa óptica para realização do experimento de tempo de vida de fluorescência óptica de um material.

3.5 Reversibilidade do sistema após uma irradiação

Para verificar a reversibilidade do sistema, a amostra foi medida no estado inicial e, em seguida, irradiada com uma lanterna de comprimento de onda de 375 nm de potência de 42 mW durante 15 minutos, de forma homogênea por toda a cubeta, em uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 1 cm. Utilizando a fórmula (10) essa irradiação resultou em uma dose de $9450 \frac{W \cdot s}{m}$. Foi utilizado um sistema em função da dose, ao invés da potência, pois não foi possível alcançar a baixa potência empregadas nas medidas de *PL* em função da potência. Contudo, a dose foi aplicada de forma proporcional à variação da potência no experimento de fotoluminescência, utilizando a equação 10, mostrada no capítulo 2: Teorias, na seção “Relação entre dose, potência e intensidade”. Após a irradiação o sistema foi novamente medido, em intervalos de 12h, até que apresentasse retorno ao estado inicial, ou indícios de tendência de reversão a esse estado.

Na etapa de irradiação, foi utilizada a mesma lâmpada descrita anteriormente, fixada em um suporte e direcionada ao porta-amostra com cubeta. A cubeta foi posicionada de forma a incidência direta da radiação, minimizando variações no ângulo de incidência que poderiam causar penumbra e distribuição não homogênea da dose na amostra.

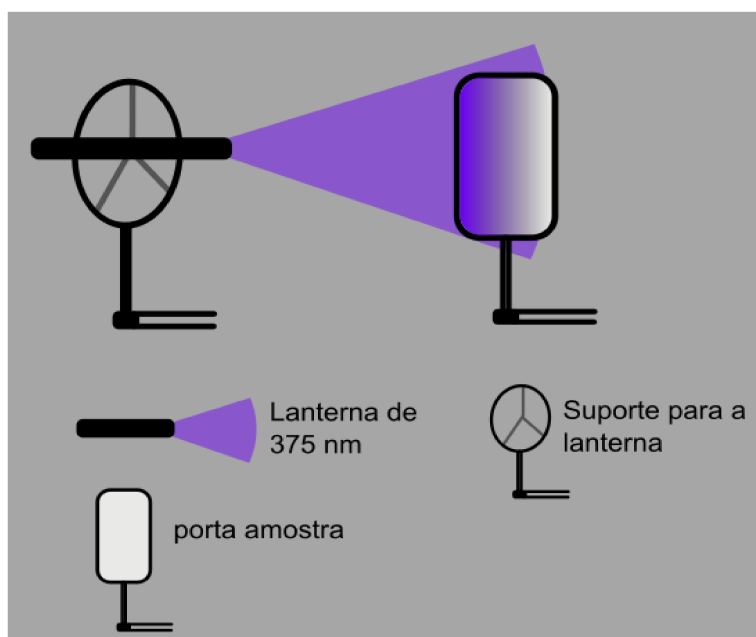


Figura 17: Esquema sistema utilizado para irradiação da amostra

O setup utilizado para se realizar este experimento foi um equipamento de fotoluminescência fechado, especificamente um espectrofluorímetro RF-5301PC da marca Shimadzu, com potência fixa de 3 mW. O tempo de incidência foi fixado em 10 segundos, visando homogeneizar a dose irradiada durante as medições com excitação contínua, facilitando o cálculo do erro associado à irradiação durante a medição de *PL*. A dose irradiada pelo equipamento foi de $7,5 \frac{W \cdot s}{m}$, o que representa menos de 0,1% da dose incidida pela lanterna ($9,45 \frac{W \cdot s}{m}$). Portanto, o erro causado pela dose inserida no material durante medição pode ser considerado desprezível. O comprimento de onda utilizado para medir a *PL* foi de 375 nm, o mesmo empregado no experimento de *PL* em função da potência. O esquema deste equipamento está exemplificado na figura 17, logo abaixo.

A figura abaixo ilustra o esquema óptico de um espectrofluorímetro. Onde o mesmo é composto por uma lâmpada que emite radiação no intervalo de 220 nm até 900nm, o detector opera na mesma faixa espectral. Para seleção do comprimento de onda de excitação, utiliza-se um sistema com grade de difração e espelhos, que direciona o feixe incidente à amostra, bem como a emissão resultante da amostra. São utilizados dois colimadores, um na entrada do feixe e o outro na saída. Para detecção da emissão da amostra, o sistema também conta com uma grade de difração para separar os comprimentos de ondas emitidos e um espectrofotômetro para a detecção do sinal.

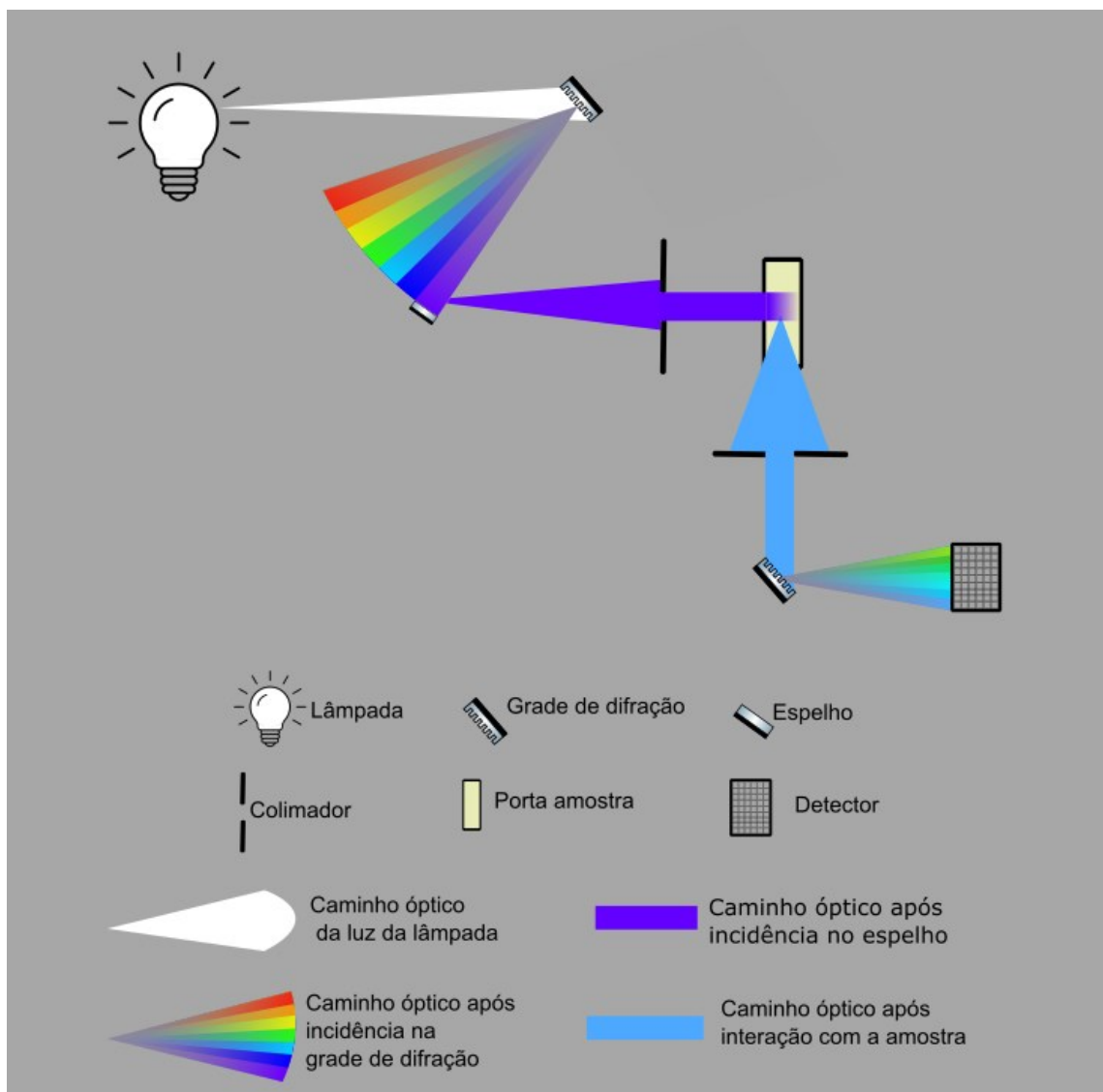


Figura 18: Esquema exemplo do equipamento espectrofluorímetro, utilizado para realizar medidas de fotoluminescência.

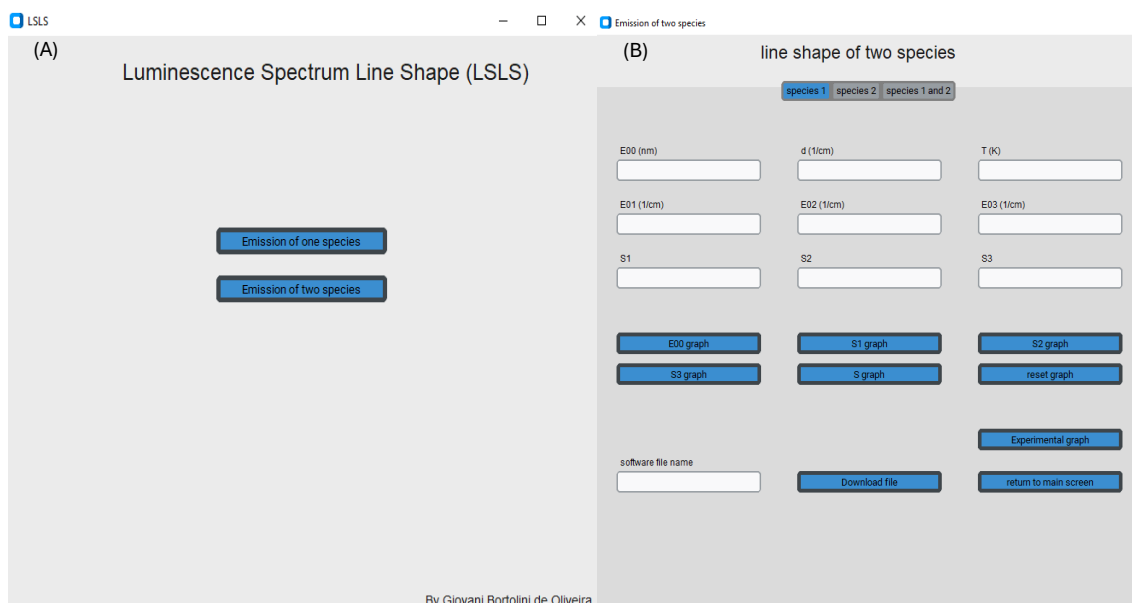
3.6 Adicionando a simulação para duas espécies emissoras no *software* LSLS

Com base na teoria apresentada no capítulo 2: Teorias, especificamente nas seções “Teoria de duas espécies emissoras” e “Regra de ouro de Fermi”, foi possível expandir o *software* desenvolvido no trabalho de conclusão de curso (Oliveira, 2023), seguindo a lógica descrita a seguir:

- Cálculo da fórmula 3 para os parâmetros da espécie 1;
- Cálculo da fórmula 3 para os parâmetros da espécie 2;
- Utilização da fórmula 7 para somar as contribuições da PL calculadas para as duas espécies emissoras 1 e 2.

As figuras 18A a 18D são prints do *software* LSLS para duas espécies emissoras. A figura 18A exibe a tela inicial do programa, na qual é possível selecionar se a simulação será realizada para uma ou duas espécies emissoras. A figura 18B, visualiza-se a interface de entrada dos parâmetros físicos da espécie 1, sendo eles: a energia da transição eletrônica (E00), a delta da energia do *gap* (d), a temperatura (T), as energias vibracionais 1 (E01), 2 (E02) e 3 (E03) e as energia dissipada pelo acoplamento de sua respectiva energia 1 (S1), 2 (S2) e 3 (S3). Além do *input* desses parâmetros é possível realizar simulações para uma espécie única por meio dos botões “E00 graph”, “S1 graph”, “S2 graph”, “S3 graph” e “S graph”.

A figura 18C corresponde à interface da simulação para duas espécies emissoras, utilizando botões com os mesmos nomes da figura 18B. Nessa tela, o usuário deve inserir o gráfico experimental a ser ajustado, definir o intervalo de análise, o passo de amostragem (pontos a serem pulados) e o peso relativo atribuído a cada espécie. Por fim, na figura 18D apresenta o gráfico simulado gerado pelo *software*, resultante da soma ponderada das contribuições das duas espécies emissoras, conforme os parâmetros ajustados.



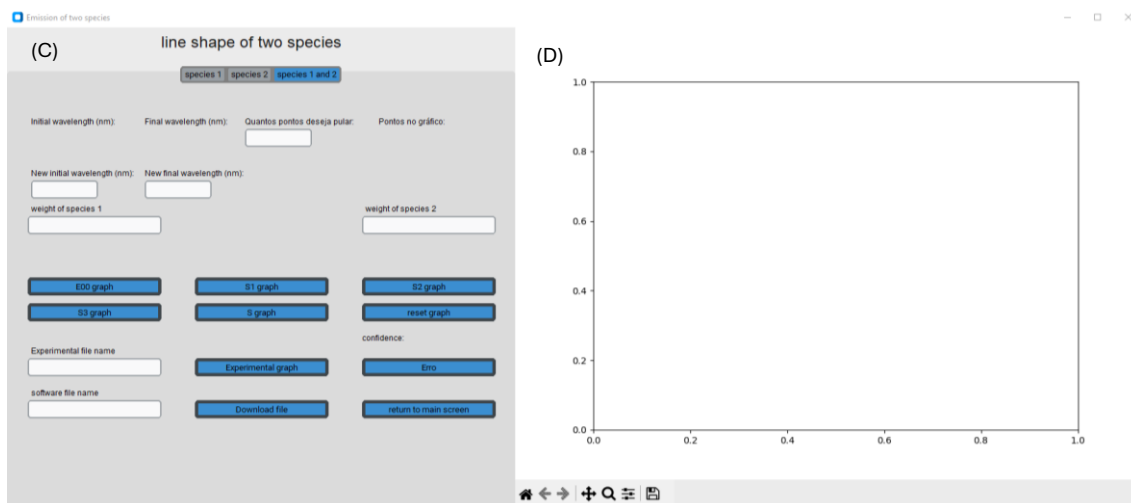


Figura 19: Captura de tela das telas do software.

Para mais informações de como se usar o *software*, recomenda-se a leitura do manual disponível no Google Drive abaixo. O *software* pode ser acessado via Google Drive, onde também estão disponíveis a versão mais recente do manual, os trabalhos nos quais o *software* foi originalmente desenvolvido e as atualizações subsequentes. O acesso ao repositório completo pode ser feito por meio do seguinte link:

https://drive.google.com/drive/folders/1nnIPBy86WoZjyP_o_vBKwltDyB D6b-hN?usp=sharing.

Capítulo 4: Resultados e discussões

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados dos experimentos realizados nos oligômeros à base de TBT e das simulações dos seus espectros de *PL*. Além disso, analisa-se o efeito da variação da potência de irradiação sobre os materiais, assim como a influência da concentração das soluções nos resultados obtidos. Também é abordado o impacto fotofísico dos ramos laterais nos oligômeros. Por fim, é realizada a caracterização do tipo de agregados formados pelos oligômeros estudados. A identificação desses agregados é essencial para uma melhor compreensão do material, especialmente em relação às suas propriedades optoeletrônicas e às estruturas organizadas resultantes no estado sólido.

A variação da cadeia lateral dos oligômeros à base de TBT teve como principal objetivo reduzir a formação de agregados do tipo *pi-stacking*. Essa redução é promovida pelo aumento da distância intermolecular, proporcionados por cadeias laterais mais volumosas. Assim, quanto maior for a cadeia lateral, maior tende a ser o espaçamento entre as moléculas, o que diminui a probabilidade de formação de agregados supramoleculares do tipo *pi-stacking*, promovendo uma organização mais eficiente e controlada das unidades moleculares.

4.1 Absorção

As medidas de absorção óptica foram realizadas exclusivamente na concentração de 1000X, visto que, devido à elevada absorbância dos oligômeros, os espectros obtidos na concentração de 100X todos apresentaram-se saturados. Essa saturação impediu a extração de informações relevantes quanto à forma de linha dos espectros, comprometendo sua análise.

Nos espectros de absorção apresentados na figura abaixo, é possível identificar duas bandas principais. A primeira, com máximo em 3,73 eV (332 nm) é comum para todos os oligômeros analisados. A segunda, com canto da banda em 4,13 eV (300 nm), que varia de acordo com o tipo de oligômero. A banda em 3,73 eV está relacionada a transições originadas da conjugação ao longo da cadeia principal (Hao, 2021). O fato de essa banda se manter constante entre os diferentes oligômeros indica que todos possuem o mesmo número de unidades

conjugadas ao longo da cadeia. Já a banda em 4,13 eV é atribuída a transições eletrônicas envolvendo os anéis aromáticos de benzeno e tiofeno (Inagaki, 1972. BRILLANTE, 1976. SUZUKI, 1967). A variação observada nessa banda entre os diferentes oligômeros reflete alterações estruturais promovidas pelas modificações nas cadeias laterais, que afetam o ambiente eletrônico local dos núcleos aromáticos.

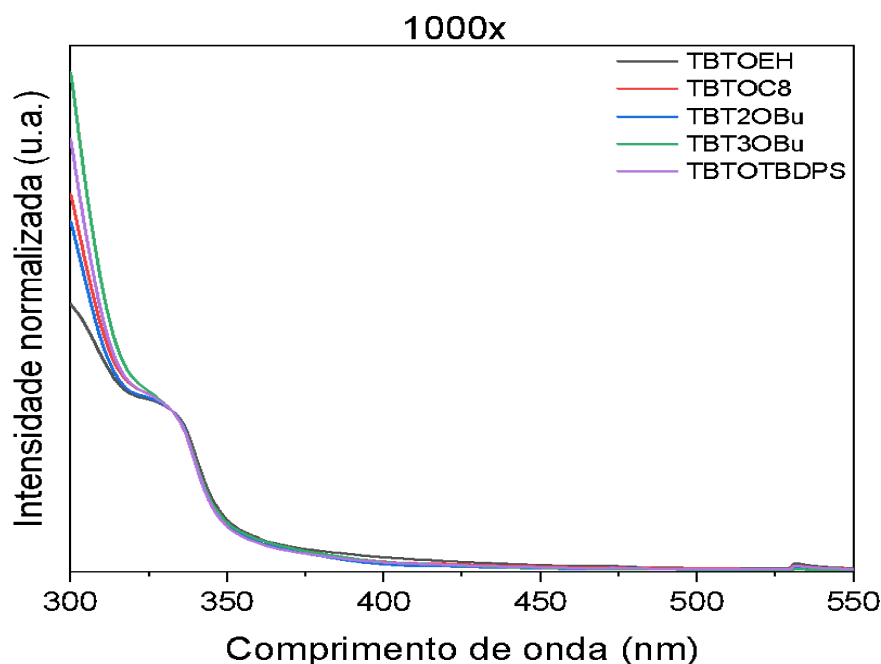


Figura 20: espectro de absorção normalizado dos cinco oligômeros à base de TBT.

Para melhor visualização do modelo de transição eletrônica proposto para os oligômeros foi elaborado um diagrama de Jablonski, apresentado na figura abaixo, conforme descrito por Valeur (2001). Esse tipo de diagrama representa os níveis de energia envolvidos nas transições moleculares e será atualizado ao longo do desenvolvimento do modelo, à medida que novos resultados experimentais forem obtidos. No estágio atual, o modelo contempla apenas os processos de absorção dos oligômeros, conforme discutido anteriormente. Foram consideradas três transições eletrônicas principais: A primeira corresponde às transições localizadas dos anéis aromáticos de benzeno, com *gap* 5,64 eV, representadas pelos estados fundamental e excitada, designados como S_{0B} e S_{1B} , respectivamente; A segunda corresponde às transições localizadas dos anéis aromáticos de tiofeno, com *gap* 4,95 eV, representadas

pelos estados fundamental e excitada, designados como $S0_T$ e $S1_T$, respectivamente; A terceira está relacionada à conjugação ao longo da cadeia principal, com *gap* médio em torno de 3,51 eV, e é representada pelos estados $S0_{CP}$ e $S1_{CP}$, respectivamente.

Esse modelo inicial fornece uma base para o entendimento dos processos eletrônicos fundamentais envolvidos e será refinado com os dados experimentais subsequentes, incluindo medidas de emissão e variações estruturais dos oligômeros.

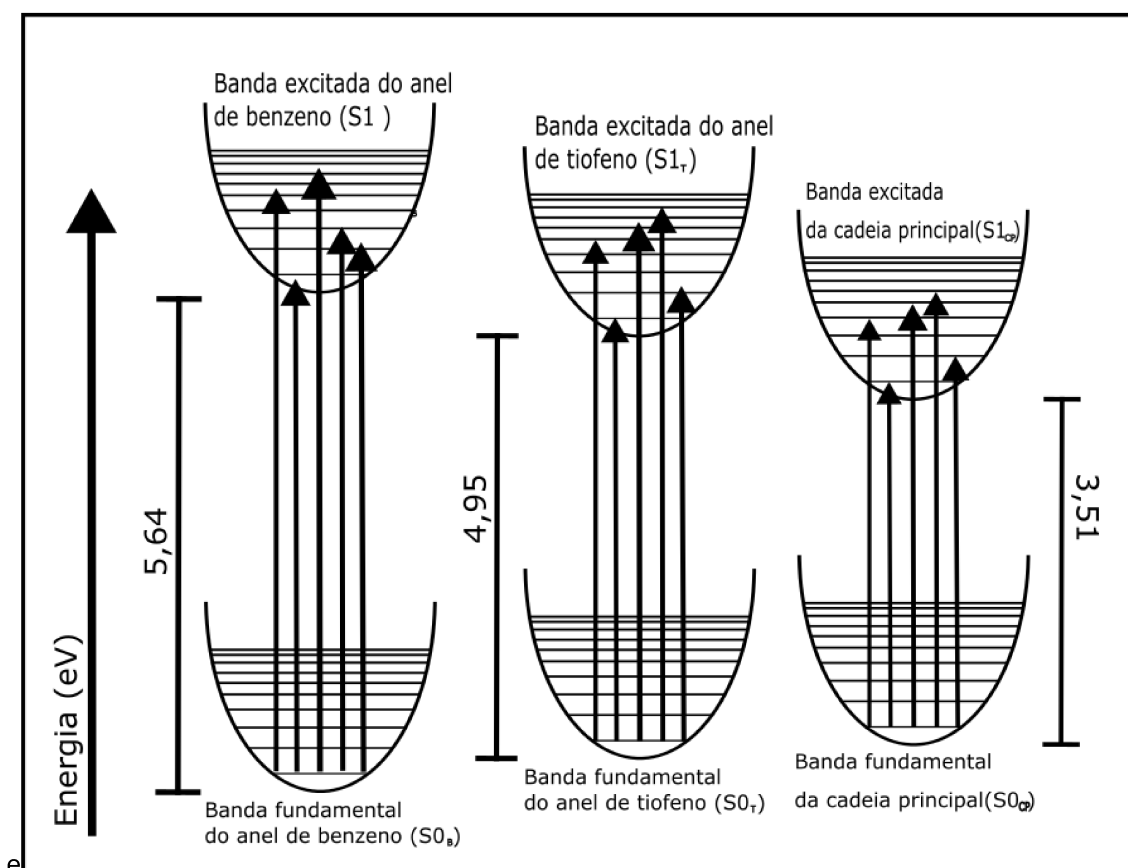


Figura 21: Diagrama do tipo de Jablonski do modelo feito para os oligômeros, levando em consideração os estudos feitos dos experimentos de absorção.

4.2 Fotoluminescência

Diferentemente dos espectros de absorção que não foi possível obter o espectro para a amostra diluída 100x, para o espectro de *PL* foi possível se obter o espectro desta concentração também. No entanto, para isso, foi necessário irradiar as amostras no comprimento de onda de 375 nm (ou 3,31 eV) região em que ainda há absorção significativa, como pode ser visto na figura 19, embora

esse valor não corresponda ao *gap* encontrado de nenhuma das bandas principais.

O espectro de PL, apresentado na figura 21, revela duas bandas de emissão: uma centrada em 2,96 eV (418 nm) e outra em 2,50 eV (495 nm). Ambas apresentam aumento de intensidade com o aumento da potência de excitação. Além disso, observa-se uma inversão na predominância das bandas em função da potência, fenômeno que será melhor discutido em detalhe nas análises de *PL* normalizada. Esse comportamento sugere uma possível mudança na contribuição relativa das espécies emissoras com a variação da potência, hipótese que será explorada mais adiante.

Não foram observadas diferenças significativas entre os espectros de PL obtidos nas duas concentrações (1000X e 100X) para o oligômero TBTOEH. Esse comportamento foi similar para os demais oligômeros analisados, cujos espectros completos encontram-se disponíveis no Apêndice A: Figuras e Tabelas, seção de fotoluminescência.

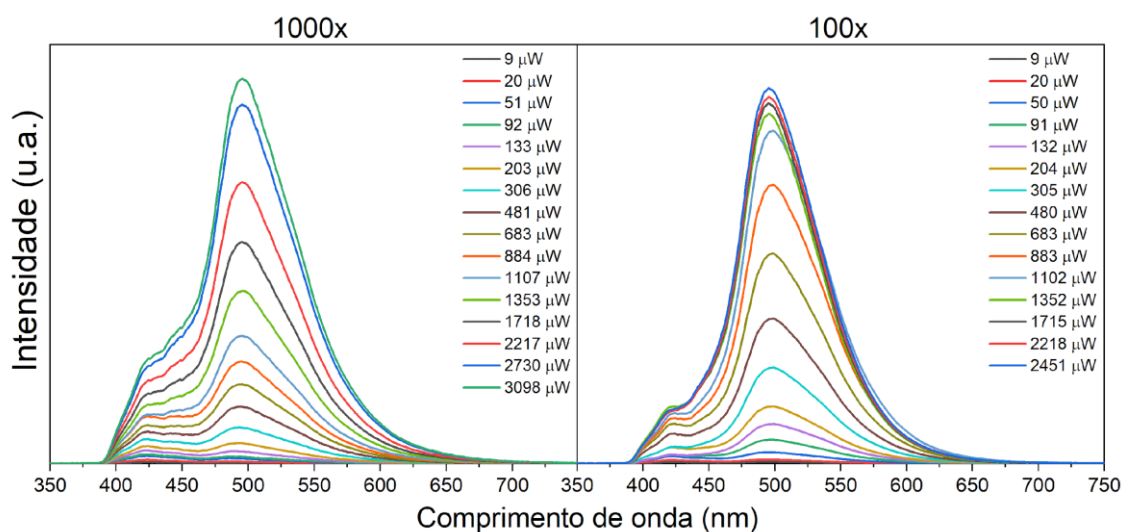


Figura 22: Espectro de PL do oligômero TBTOEH, nas duas concentrações, em função da potência irradiada.

O deslocamento Stokes é definido como a diferença de energia entre o *gap* da transição eletrônica, sem envolvimento vibracional, da absorção e o da emissão. Ele representa a movimentação nuclear que ocorre entre a absorção e a emissão, gerando uma mudança na energia do *gap*, portanto uma diferença de energia entre a absorção e a emissão do fóton. Nos espectros de *PL* podemos

observar duas transições eletrônicas, uma ocorre em 2,96 eV (418 nm) e a outra em 2,50 eV (495 nm).

Assim podemos calcular o deslocamento Stokes, entre os espectros de absorção e emissão, caso seja feito o uso de uma aproximação para o valor da transição de zero fônon da absorção. Já que não é possível afirmar onde ocorre a transição de zero fônon no espectro de absorção por causa da largura do espectro, que ocorre devido ao fato da absorção de oligômeros ou polímeros ocorrerem em todas as conjugações. Que é diferente da emissão que ocorre na maior conjugação devido a processos de transferência de energia, por exemplo.

Portanto as três aproximações para a esta a transição de zero fônon da absorção são: (i) a energia do pico da absorção (3,73 eV ou 332 nm), (ii) no ponto de inflexão do canto da banda (3,62 eV ou 342 nm) e (iii) no ponto onde a reta que tangencia ao ponto de inflexão do canto da banda que corta o eixo X (3,51 eV ou 353 nm). Na respectiva ordem dos deslocamentos Stokes, os valores do deslocamento Stokes de cada polímero pode ser observado na tabela abaixo.

Tabela 3: Valores do deslocamento de Stokes correspondentes às duas bandas espectrais, obtidos nas maiores e menores potências de excitação, considerando as duas concentrações analisadas.

| Deslocamento Stokes ($\pm 0,01$ eV) | | | | | | | | | | | | |
|---|------------------------------|------|------|-----------------------|------|------|-------------------------------|------|------|-----------------------|------|------|
| Banda | Banda mais energética | | | | | | Banda menos energética | | | | | |
| Potência | Menor potência | | | Maior potência | | | Menor potência | | | Maior potência | | |
| Aproximação da absorção | 3,73 | 3,62 | 3,51 | 3,73 | 3,62 | 3,51 | 3,73 | 3,62 | 3,51 | 3,73 | 3,62 | 3,51 |
| TBTOEH - 1000X | 0,77 | 0,66 | 0,55 | 0,77 | 0,66 | 0,55 | 1,23 | 1,12 | 1,01 | 1,27 | 1,16 | 1,05 |
| TBTOEH - 100X | 0,77 | 0,66 | 0,55 | 0,77 | 0,66 | 0,55 | 1,23 | 1,12 | 1,01 | 1,24 | 1,13 | 1,02 |
| TBTOC8 - 1000X | 0,77 | 0,66 | 0,55 | 0,77 | 0,66 | 0,55 | 1,23 | 1,12 | 1,01 | 1,27 | 1,16 | 1,05 |
| TBTOC8 - 100X | 0,77 | 0,66 | 0,55 | 0,77 | 0,66 | 0,55 | 1,23 | 1,12 | 1,01 | 1,30 | 1,19 | 1,08 |
| TBT2OBu - 1000X | 0,77 | 0,66 | 0,55 | 0,77 | 0,66 | 0,55 | 1,23 | 1,12 | 1,01 | 1,25 | 1,14 | 1,03 |
| TBT2OBu - 100X | 0,77 | 0,66 | 0,55 | 0,77 | 0,66 | 0,55 | 1,23 | 1,12 | 1,01 | 1,26 | 1,15 | 1,04 |
| TBT3OBu - 1000X | 0,77 | 0,66 | 0,55 | 0,77 | 0,66 | 0,55 | 1,23 | 1,12 | 1,01 | 1,26 | 1,15 | 1,04 |
| TBT3OBu - 100X | 0,77 | 0,66 | 0,55 | 0,77 | 0,66 | 0,55 | 1,23 | 1,12 | 1,01 | 1,24 | 1,13 | 1,02 |
| TBTOTBDPS - 1000X | 0,77 | 0,66 | 0,55 | 0,77 | 0,66 | 0,55 | 1,23 | 1,12 | 1,01 | 1,35 | 1,24 | 1,13 |
| TBTOTBDPS - 100X | 0,77 | 0,66 | 0,55 | 0,77 | 0,66 | 0,55 | 1,23 | 1,12 | 1,01 | 1,25 | 1,14 | 1,03 |

Nos espectros de *PL* normalizados abaixo é possível caracterizar com mais precisão a forma de linha de emissão, visto que alguns efeitos podem ser mascarados por conta da grande diferença entre as intensidades do espectro de maior potência com o de menor potência. Com isso podemos observar variações entre os espectros, tal como diferença de intensidade e posição dos picos. Podemos notar que há uma inversão de intensidade entre as bandas de 2,96 eV com o de 2,50 eV, quando se aumenta a potência da excitação. Esse efeito de inversão de intensidade entre as bandas ocorre em ambas as concentrações e em todos os cinco oligômeros, apesar das variações observadas nos espectros entre diferentes concentrações e oligômeros. Isso nos mostra que o aumento da potência favoreceu a banda de emissão de energia correspondente a 2,50 eV.

Como dito anteriormente, os espectros entre cada oligômero e entre as concentrações também não permaneceram iguais, havendo variação na relação de razão de intensidade da banda de 2,96 eV com a banda de 2,50 eV para a potência inicial. Ainda sobre a diferença, entre essa relação de razão de intensidade das bandas, há uma diferença entre os valores das potências finais, espectros em vermelho, das duas concentrações. Tal diferença ocorre devido a tentativa de alcançar a mesma relação entre as bandas de 2,96 eV e 2,50 eV, alcançadas na maior concentração, 100x, porém se obteve sucesso em tal tentativa no oligômero TBT2OBu, nos demais não foi possível alcançar a mesma proporção entre as bandas. Isso nos mostra que em função do tipo de ramo lateral do oligômero a variação da potência e a concentração alteram a *PL* do material de forma a afetar a relação entre as bandas de emissão do material.

Olhando para a banda de 2,50 eV podemos observar que há um *redshift* (deslocamento para o vermelho) do máximo da banda entre os espectros referente as potências finais e iniciais. O valor deste *redshift* para cada oligômero e cada concentração é apresentado na tabela 2 abaixo. Esse deslocamento pode estar associado à formação de agregados moleculares, tais como agregados do tipo J, tipo X ou exciplex (Chang, 2008; Xin, 2021; Suqiam, 2021), desde que o *redshift* corresponda efetivamente a um deslocamento da transição eletrônica. No entanto, essa hipótese não pode ser confirmada apenas com base no deslocamento do máximo, já que o *redshift* também pode resultar da sobreposição de diferentes bandas eletrônicas ou da contribuição de múltiplas componentes gaussianas que compõem a banda de emissão. Uma análise mais

detalhada desse redshift e da relação entre as bandas foi realizada por meio da simulação dos espectros, conforme descrito na seção "Análise computacional".

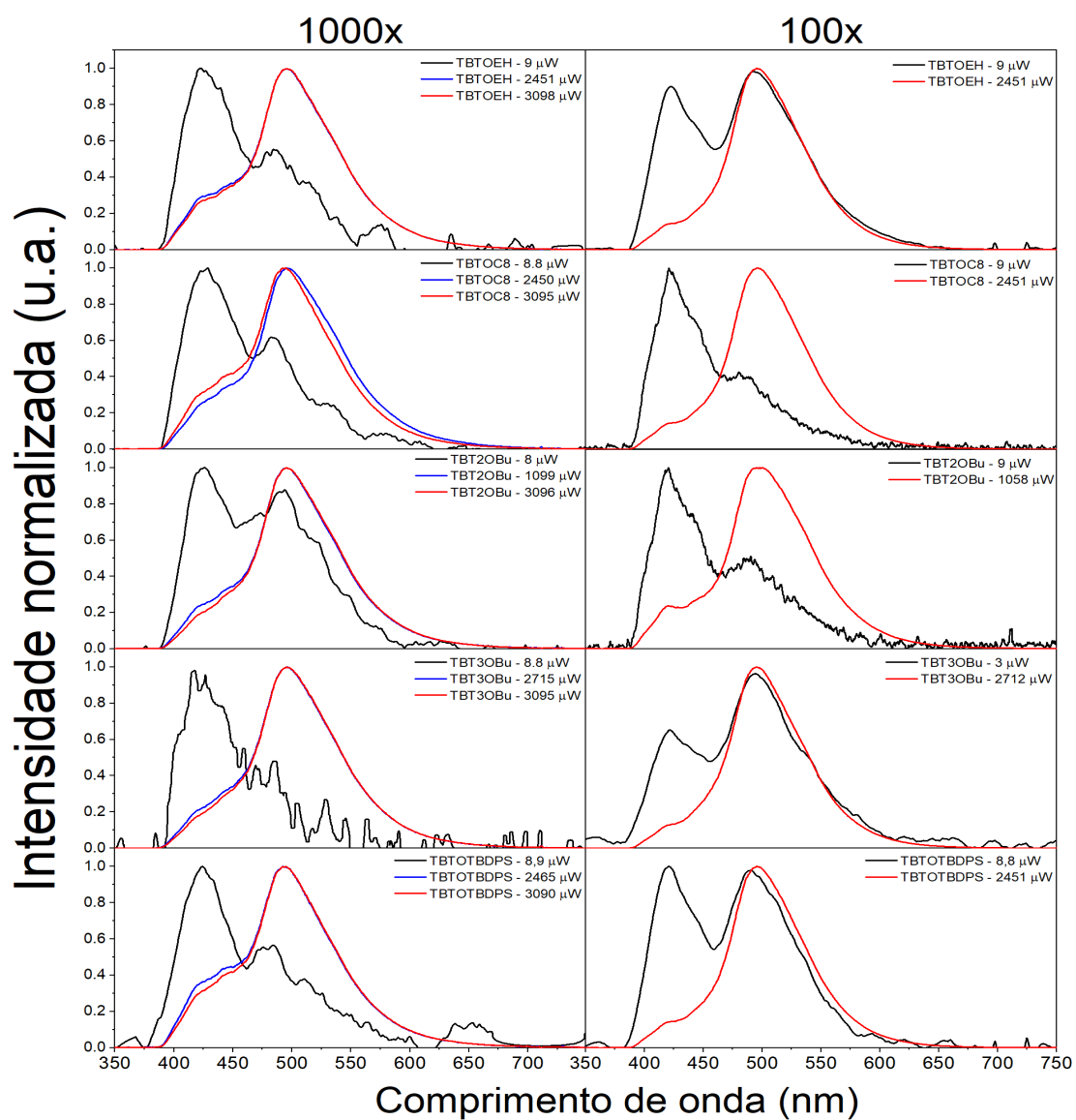


Figura 23: Espectro de PL normalizada da menor e da maior potência irradiada dos cinco oligômeros nas duas concentrações.

Tabela 2: Valores do redshift da banda de emissão em 495 nm (2,50 eV) para cada oligômero, em ambas as concentrações analisadas

| Redshift do máximo da banda de 2,50 eV ($\pm 0,01$ eV) | | | | | |
|---|--------|--------|----------|----------|-----------|
| Concentração | TBTOEH | TBTOC8 | TBT-2OBu | TBT-3OBu | TBTOTBDPS |
| 1000X | 0,04 | 0,04 | 0,02 | 0,03 | 0,12 |
| 100X | 0,01 | 0,07 | 0,03 | 0,01 | 0,02 |

A figura abaixo apresenta uma versão atualizada do diagrama de Jablonski adaptado ao modelo proposto para os oligômeros. Foram incluídas as transições de emissão, considerando o deslocamento de Stokes observado para as moléculas. A absorção ocorre na banda fundamental da cadeia principal (S0) para a banda excitada (S1), o pico desta banda está em 3,51 eV. A emissão ocorre da banda excitada (S1) para a banda fundamental (S0), com as duas bandas presentes nos espectros de PL, sendo elas a banda de 2,96 eV e a de 2,50 eV. As transições radiativas estão representadas em setas retas da cor preta, enquanto as transições não radiativas foram representadas em setas sinuosas da cor vermelha. A transição intersistema é representado por uma seta sinuosa azul.

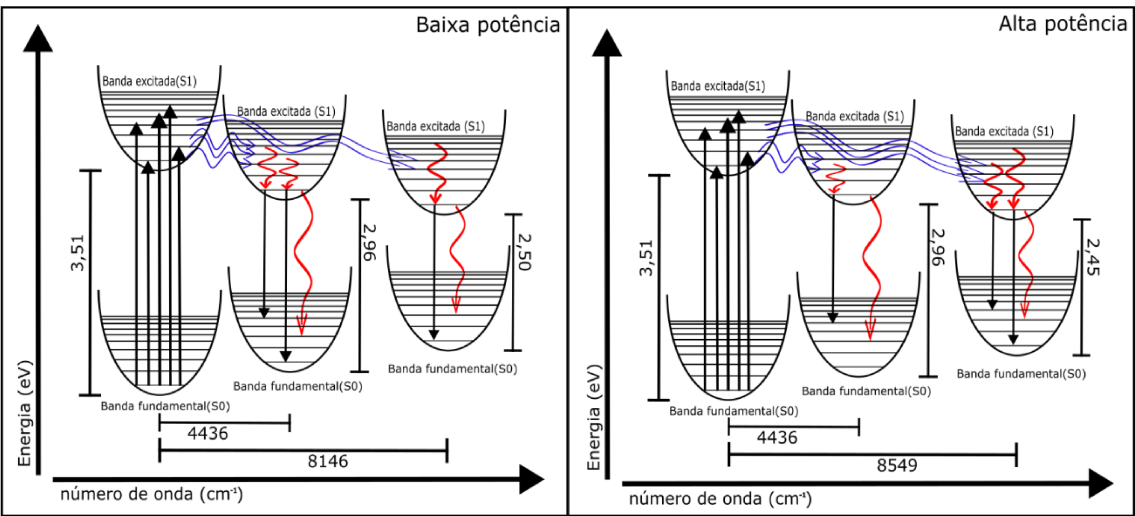


Figura 24: Diagrama do tipo de Jablonski da interpretação do modelo feito para os oligômeros, levando em consideração os estudos feitos dos experimentos de absorção e a emissão.

4.2.1 Correção de auto absorção da PL

Como foi observada uma inversão das bandas de emissão com o aumento da potência de excitação, um dos efeitos a serem questionados é o efeito de auto absorção, ou filtro interno. Para investigar essa possibilidade, foi realizada uma comparação entre os espectros de absorção e de emissão normalizados, sobrepostos na mesma figura. O objetivo foi verificar se há sobreposição significativa entre as regiões de alta absorção e a faixa espectral da emissão, o que caracterizaria a ocorrência de autoabsorção.

Como pode ser observado na Figura 24, referente ao oligômero TBTOEH, o espectro de absorção não apresenta intensidade elevada na região correspondente à emissão, particularmente na zona de interseção entre os dois espectros. Dessa forma, é possível descartar o efeito de autoabsorção como causa primária da inversão das bandas de emissão com o aumento da potência de excitação. Os demais oligômeros apresentaram comportamento semelhante, e suas respectivas comparações entre absorção e emissão foram incluídas no Apêndice A: Figuras e Tabelas, na seção de autoabsorção.

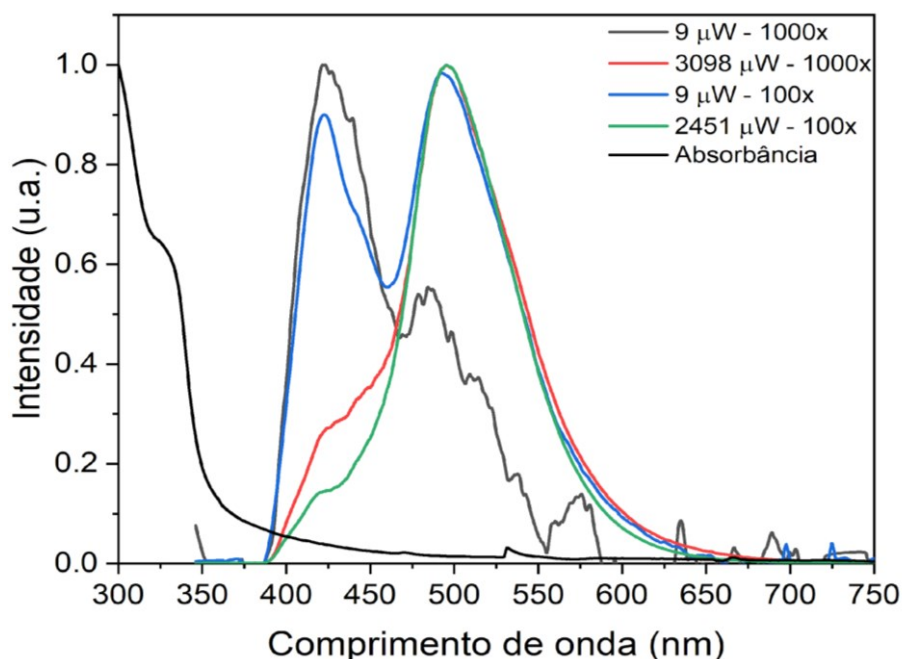


Figura 25: Espectro da absorbância e da PL normalizada do oligômero TBTOEH na menor e na maior potência nas duas concentrações produzidas.

4.3 Tempo de vida de fluorescência

Na figura do tempo de decaimento apresentada abaixo, observa-se uma diferença significativa entre os tempos de decaimento das bandas de 2,96 eV (418 nm) e 2,50 eV (495 nm). Essa diferença pode indicar que a banda de 2,96 eV corresponde a uma espécie emissora 1, enquanto a banda de 2,50 eV está associada a uma segunda espécie emissora 2. Apenas comparando os gráficos de decaimento, não é possível observar uma diferença clara em função da potência nos tempos de decaimento. Por isso, foi realizado um ajuste exponencial decrescente, equação 8, com o objetivo de verificar as variações nos tempos de vida.

O ajuste foi conduzido da seguinte forma: para a banda de 2,96 eV utilizou-se uma única exponencial no ajuste e para a banda de 2,50 eV empregaram-se duas exponenciais. Os gráficos correspondentes aos ajustes estão dos gráficos de tempo de decaimento são apresentados no Apêndice A deste trabalho na seção Tempo de vida de fluorescência: Gráficos do tempo de decaimento com ajustes.

A tabela abaixo apresenta os tempos de vida obtidos a partir desses ajustes. Com base nesses valores é possível reafirmar que a banda de 2,96 eV está associada à espécie emissora 1, enquanto a banda de 2,50 eV corresponde à espécie emissora 2. Visto que os tempos de vida para a banda de 2,96 eV são menores que o tempo de vida médio para a banda de 2,50 eV, que foram calculados a partir da equação 9.

Quando observamos o tempo de vida de fluorescência em função da potência, podemos concluir qual a tendência de formar agregados moleculares dos oligômeros, através do aumento ou da diminuição do tempo de vida da banda menos energética. Assim, podemos afirmar que o TBTOEH possui maior tendência a formar agregados moleculares, pois seu tempo de vida aumentou em função da potência, e o TBT3OBU possui menor tendência a formar agregados moleculares, pois seu tempo de vida diminuiu em função da potência.

Podemos relacionar a diferença entre os tempos de vida de fluorescência, entre as bandas de emissão, com o tipo de agregado formado também. Sendo o tipo J e o tipo exciplex deve haver um aumento no tempo de vida de fluorescência entre a banda mais energia com a banda menos energética, o que,

como podemos observar, ocorre nos oligômeros estudados, portanto os agregados moleculares formados nos oligômeros são do tipo J ou do tipo exciplex (Stiel, 1984. Celestino, 2017).

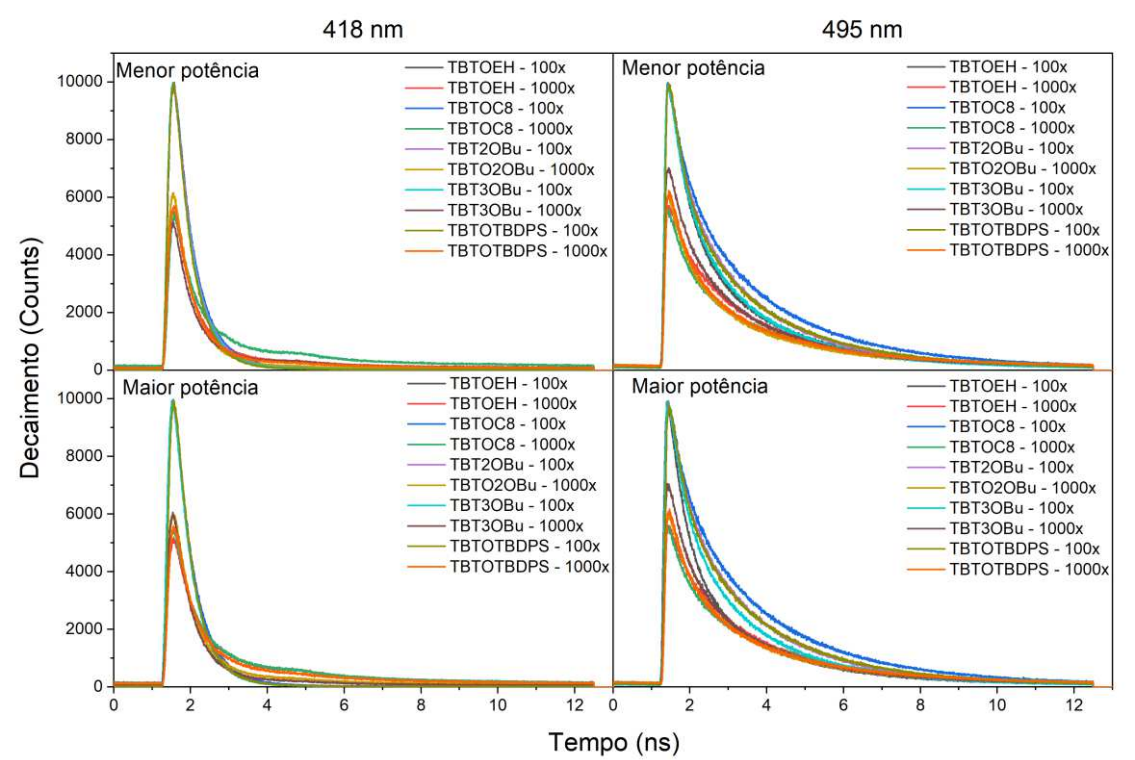


Figura 26: Gráficos dos tempos de decaimento das duas bandas presente na PL e em função da potência utilizada, dos cinco oligômeros nas duas diluições.

Tabela 4: Tabela dos tempos de vida de fluorescência, obtido através dos ajustes, das duas bandas presente na PL e em função da potência utilizada, dos cinco oligômeros nas duas diluições.

| Tempo de vida de fluorescência | | | | |
|--------------------------------|---------------|---------------|-----------------|-----------------|
| | | | | |
| Material | TBTOEH | | | |
| Concentração | 1000x | | 100x | |
| Potência (±0.01mW) | 1.30 | 1.83 | 1.30 | 1.72 |
| t ₁ - 2,96 eV | 0,647 ± 0,002 | 0,854 ± 0,005 | 0,5382 ± 0,0008 | 0,5253 ± 0,0006 |
| t _{médio} - 2,50 eV | 1,82 ± 0,02 | 1,84 ± 0,02 | 1,73 ± 0,02 | 1,85 ± 0,02 |
| | | | | |

| Material TBTOC8 | | | | |
|-------------------------------------|-------------------|-------------------|---------------------|---------------------|
| Concentração | 1000x | | 100x | |
| Potência ($\pm 0.01\text{mW}$) | 1.30 | 2.50 | 1.31 | 2.51 |
| $t_1 - 2,96\text{ eV}$ | $0,769 \pm 0,004$ | $0,792 \pm 0,004$ | $0,5404 \pm 0,0009$ | $0,552 \pm 0,001$ |
| $t_{\text{médio}} - 2,50\text{ eV}$ | $1,96 \pm 0,02$ | $1,87 \pm 0,01$ | $1,705 \pm 0,009$ | $1,744 \pm 0,008$ |
| Material TBT2OBu | | | | |
| Concentração | 1000x | | 100x | |
| Potência ($\pm 0.01\text{mW}$) | 1.30 | 2.51 | 1.31 | 2.51 |
| $t_1 - 2,96\text{ eV}$ | $0,530 \pm 0,001$ | $0,600 \pm 0,002$ | $0,529 \pm 0,001$ | $0,5071 \pm 0,0008$ |
| $t_{\text{médio}} - 2,50\text{ eV}$ | $1,648 \pm 0,008$ | $1,574 \pm 0,008$ | $1,483 \pm 0,007$ | $1,572 \pm 0,007$ |
| Material TBT3OBu | | | | |
| Concentração | 1000x | | 100x | |
| Potência ($\pm 0.01\text{mW}$) | 1.30 | 2.50 | 0.75 | 1.30 |
| $t_1 - 2,96\text{ eV}$ | $0,586 \pm 0,002$ | $0,555 \pm 0,001$ | $0,5064 \pm 0,0008$ | $0,4991 \pm 0,0008$ |
| $t_{\text{médio}} - 2,50\text{ eV}$ | $1,523 \pm 0,008$ | $1,507 \pm 0,008$ | $1,493 \pm 0,009$ | $1,426 \pm 0,007$ |
| Material TBTOTBDPS | | | | |
| Concentração | 1000x | | 100x | |
| Potência ($\pm 0.01\text{mW}$) | 1.15 | 2.53 | 1.30 | 2.45 |
| $t_1 - 2,96\text{ eV}$ | $0,565 \pm 0,002$ | $0,719 \pm 0,003$ | $0,4955 \pm 0,0007$ | $0,4986 \pm 0,0008$ |
| $t_{\text{médio}} - 2,50\text{ eV}$ | $1,96 \pm 0,02$ | $1,95 \pm 0,02$ | $1,733 \pm 0,008$ | $1,743 \pm 0,008$ |

Com isso podemos fazer mais uma atualização no diagrama do modelo dos oligômeros, classificando as bandas de emissão como representando a parte da molécula isolada, que corresponde à banda de 2,96 eV, e a parte da molécula agregada, que corresponde à banda de 2,50 eV. As transições radiativas são as setas retas da cor preta, as transições não radiativas são as setas sinuosas da cor vermelha e transição intersistemas são as setas sinuosas da cor azul.

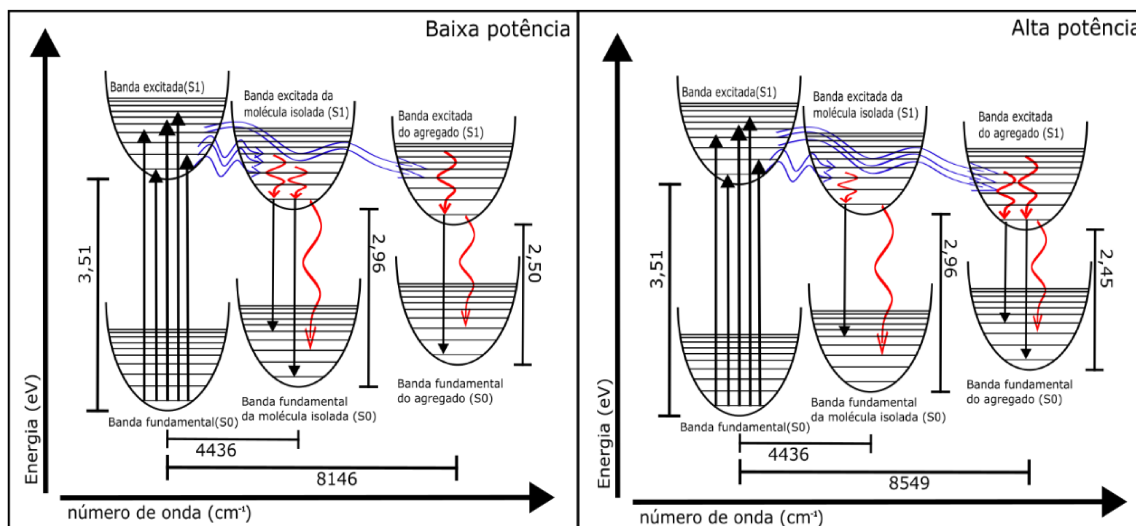


Figura 27: Diagrama do tipo de Jablonski da interpretação do modelo feito para os oligômeros, levando em consideração os estudos feitos dos experimentos de absorção, de emissão e de tempo de vida de fluorescência.

4.4 Reversibilidade dos espectros sob irradiação

A reversibilidade dos espectros sob irradiação nos mostra se os efeitos causados em um sistema são ou não reversíveis, sem alterações na concentração, adição de solvente à solução, ou variação da temperatura do material. Para mostrar este efeito foi feito um gráfico do centro de massa espectral da PL em função do tempo sem irradiação, pois ele facilita a visão da reversibilidade de cada material. Para calcular o centro de massa espectral da PL foi utilizada a seguinte equação:

$$\lambda_{CM} = \frac{\int \lambda I(\lambda) d\lambda}{\int I(\lambda) d\lambda} \quad (11)$$

onde λ_{CM} é o centro de massa espectral da PL, λ é o comprimento de onda e $I(\lambda)$ é a intensidade do espectro de PL.

Nos gráficos abaixo temos uma linha vermelha que representa o ponto inicial, ou seja, o valor do centro de massa espectral da PL antes do material ser irradiado, essa linha vermelha foi feita a fim de comparar se o material retornará ao ponto inicial ao fim do experimento. Portanto, se espera que após um tempo, o material retorne ou tenda a retornar do estado excitado para o fundamental, caso as espécies formadas sejam reversíveis. Caso os sistemas sejam reversíveis, sem alteração da concentração ou da temperatura, este experimento

será um indicativo que o agregado formado é do tipo exciplex (Xin, 2021. Chang, 2018). Pois para que haja reversibilidade dos outros tipos de agregados, como por exemplo os *pi-stacking*, deve haver uma diminuição da concentração ou aumento da temperatura, para se evitar interação intermolecular (Long, 2013).

A figura 28 abaixo, apresenta os gráficos de centro de massa espectral da PL em função do tempo sem irradiação. Neles podemos observar que todos os oligômeros possuem o comportamento de retornarem ou tenderem a retornar para o ponto inicial. Sendo isso um indicativo que o agregado formado nos oligômeros pode ser do tipo exciplex. Nos gráficos também podemos observar que as soluções 100X possuem uma maior estabilidade do agregado do que as soluções diluídas 1000X, o que se é esperado visto que quanto menos diluída, ou seja mais concentrada, for uma solução o material estará mais propenso a estar agregado, ou seja maior a interação molécula/molécula.

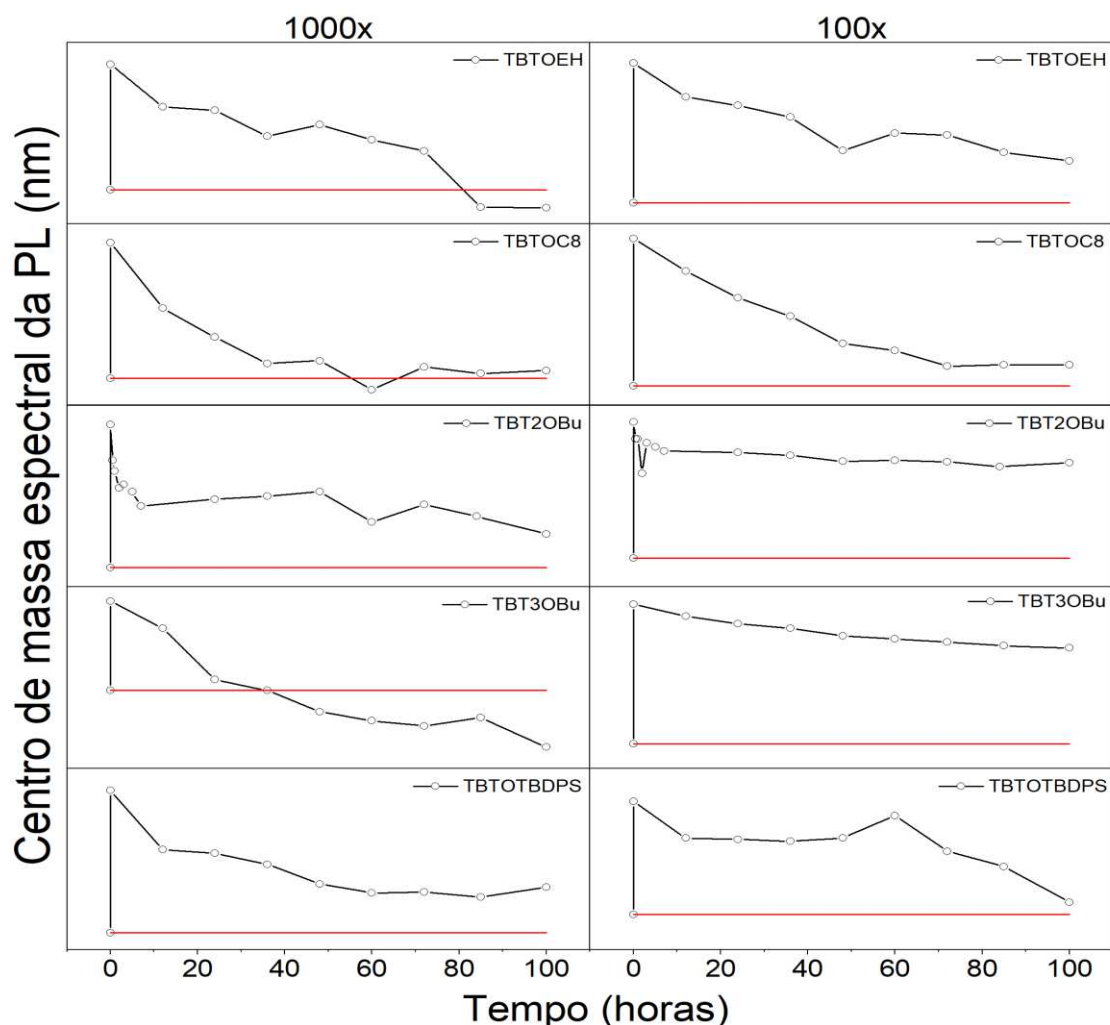


Figura 28: Centro de massa espectral do espectro de PL durante o tempo após a irradiação de cada um dos cinco oligômeros, nas duas concentrações.

4.5 Análise computacional através das simulações

Tendo identificado as espécies emissoras, pode-se simular os espectros de PL deles através do *software* LSLS com as melhorias implementadas neste trabalho. Essa simulação é utilizada para caracterizar a transição zero-fônon (energia do *gap*), largura da forma de linha e o fator de Huang-Rhys de cada espécie emissora.

A simulação foi realizada para todos os oligômeros e suas duas concentrações, porém nesta seção as figuras da simulação correspondem apenas ao oligômero TBTOEH. Como o procedimento foi semelhante para todos os oligômeros, as demais figuras e tabelas contendo os dados das simulações encontram-se no Apêndice A: Figuras e Tabelas, na seção Análise Computacional através de Simulações.

4.5.1 Simulando a espécie isolada e a espécie agregada

Para simular o espectro de *PL*, devemos primeiramente simular cada espécie emissora, a fim de obter os dados referente a sua transição eletrônica, energia média do gap e três energias vibracionais que ocorrem o acoplamento elétron-modo vibracional. A figura abaixo mostra o resultado da simulação de cada espécie, para o TBTOEH, onde a espécie 1 foi atribuída a banda de 418 nm, cuja banda se refere a molécula isolada, e a espécie 2 foi atribuída a banda de 495 nm, cuja banda se refere a molécula agregada. Para melhor distinção dos efeitos que uma emissão causa na outra, foi utilizado para simular parte isolada o espectro de menor potência (9 μ W) e de maior diluição (1000X), e para simular a parte agregada do espectro foi utilizado o espectro de maior potência (2451 μ W) e de menor diluição (100X).

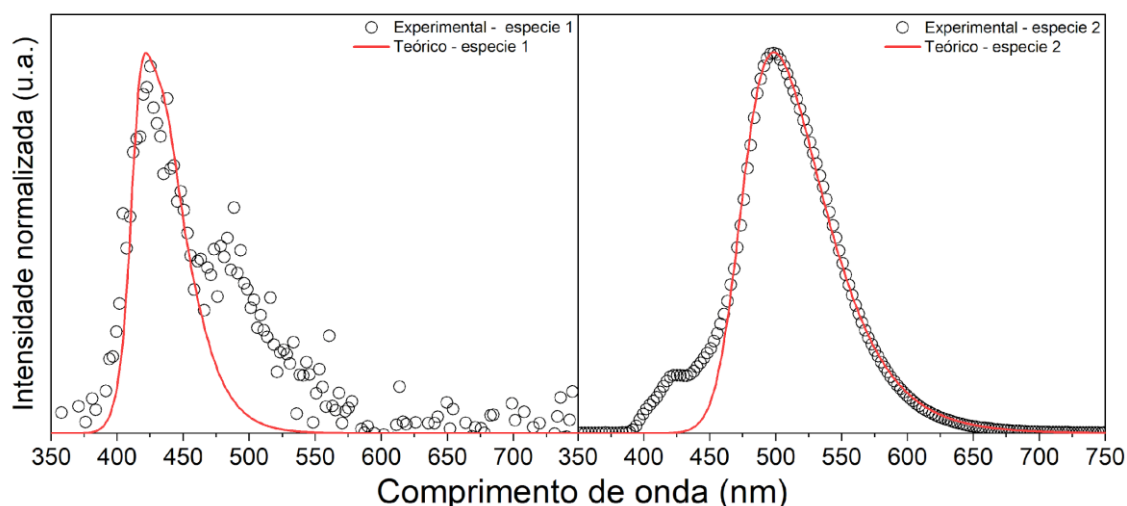


Figura 29: Identificação das duas espécies emissoras no espectro de *PL* do TBTOEH.

Os dados obtidos para transição eletrônica, energia média do gap e três energias vibracionais que ocorrem o acoplamento elétron-modo vibracional utilizadas, para a espécie 1 e para a espécie 2 estão presentes na tabela abaixo. As energias vibracionais foram adquiridas do FTIR dos oligômeros, cujas energias estão presentes no apêndice A na seção infravermelho e a temperatura utilizada para a simulação foi de 300K, correspondendo à temperatura ambiente.

Tabela 5: Tabela com os dados obtidos através da simulação da espécie 1, parte isolada, e da espécie 2, parte agregada.

| Dados da simulação da espécie 1 | | | | | |
|--|--------|--------|---------|---------|-----------|
| Parâmetros | TBTOEH | TBTOC8 | TBT2OBu | TBT3OBu | TBTOTBDPS |
| Energia da transição eletrônica (E00) (nm) | 418 | 418 | 415 | 416 | 415 |
| Delta de energia do gap (d) (cm-1) | 400 | 400 | 400 | 400 | 400 |
| Energia vibracional 1 (E01) (cm-1) | 675 | 675 | 697 | 580 | 700 |
| Energia vibracional 2 (E02) (cm-1) | 1211 | 1211 | 1126 | 1136 | 1120 |
| Energia vibracional 3 (E03) (cm-1) | 1534 | 1534 | 1535 | 1534 | 1530 |

| Dados da simulação da espécie 2 | | | | | |
|--|--------|--------|---------|---------|-----------|
| Parâmetros | TBTOEH | TBTOC8 | TBT2OBu | TBT3OBu | TBTOTBDPS |
| Energia da transição eletrônica (E00) (nm) | 483 | 485 | 485 | 488 | 485 |
| Delta de energia do gap (d) (cm-1) | 600 | 600 | 600 | 550 | 600 |
| Energia vibracional 1 (E01) (cm-1) | 675 | 675 | 697 | 580 | 700 |
| Energia vibracional 2 (E02) (cm-1) | 1211 | 1211 | 1126 | 1136 | 1120 |
| Energia vibracional 3 (E03) (cm-1) | 1534 | 1534 | 1535 | 1534 | 1530 |

Com esses dados, já podemos fazer uma caracterização inicial do oligômero, definindo a energia da transição eletrônica de cada espécie emissora, o nível de homogeneidade de cada espécie, através da largura média do *gap*, e as energia vibracionais de cada acoplamento elétron-modo vibracional. Com

essas energias vibracionais podemos correlacionar uma ligação química, sendo elas CH₂ (E01), CO (E02) e o anel de benzeno no centro do oligômero (E03). Essa relação entre a energia vibracional e a ligação molecular foram obtidas da referência (Nogueira, 2012).

Para todas as simulações as energias de transição eletrônica do zero fônon (E00) foram as mesmas, independente da potência utilizada. Dessa forma, não houve *redshift* por conta do deslocamento da transição zero fônon, visto que ela manteve o mesmo valor, ou seja, o *redshift* visto na seção de fotoluminescência é devido a mudança do peso e sobreposição de cada banda que forma a curva de emissão. Esse resultado permite afirmar que não há a formação de agregado do tipo *pi-stacking*, já que um forte indicativo da formação deste tipo de agregado é o *red* ou *blueshift* do zero fônon (Suqian, 2021).

A variação da largura da forma de linha, ou delta de energia do *gap*, também foi praticamente inexistente, com exceção da espécie 2 do TBT3OBu que teve uma leve variação de 50 cm⁻¹. A diferença entre as deltas de energia do *gap* de cada espécie nos indica que a espécie 1 é mais homogênea que a espécie 2, sendo mais um indicativo que a banda da espécie 2 corresponde a um exciplex (Chang, 2018). As energias vibracionais utilizada variaram de entre os oligômeros, porém não saíram do intervalo de energia que representa as ligações químicas citadas acima.

4.5.2 Simulação da PL

Após a obtenção destes dados foi então possível realizada a simulação de nove espectros de PL de cada um dos oligômeros e cada uma das concentrações, fazendo o uso da teoria de duas espécies emissoras. A menor confiança obtida, para a simulação, foi de 91% e a maior confiança foi de 97%. A figura 30, abaixo, mostra a simulação para o TBTOEH nas diluições 1000X e 100X, curva em vermelho, comparada com o espectro obtido de forma experimental, curva de pontos pretos, juntamente com sua respectiva confiança.

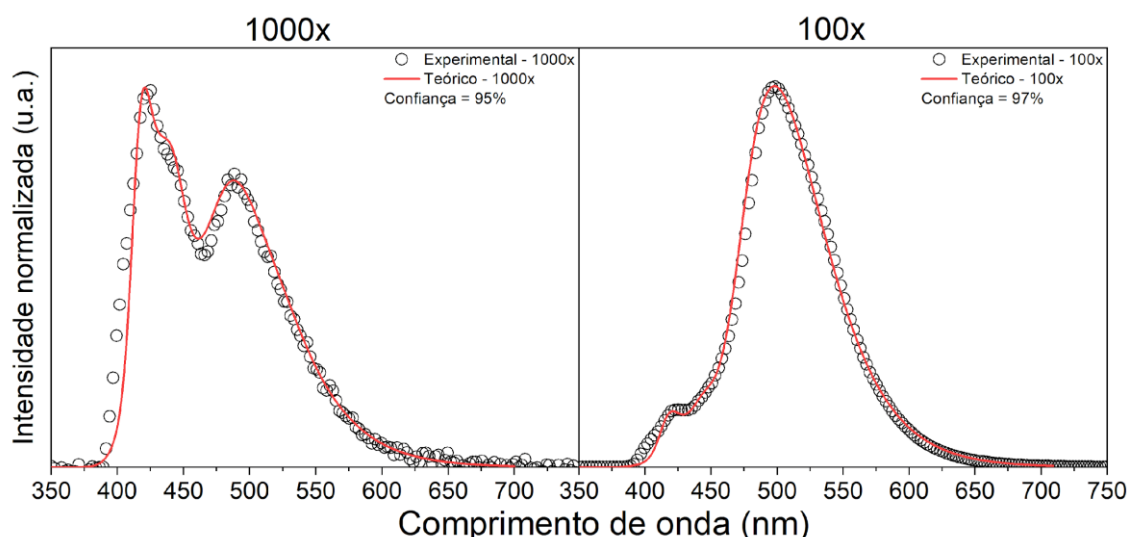


Figura 30: Simulação do espectro de PL do TBTOEH realizado através do software desenvolvido neste trabalho.

Uma informação possível de se adquirir através da simulação de duas espécies emissoras é a probabilidade de transição pela espécie 1 e 2. Esta probabilidade é uma constante que é multiplicada a simulação de cada uma das espécies para ajustar a simulação a PL teórica. Se feita a razão entre os pesos de cada espécie podemos obter um valor que representa qual espécie se predomina mais no espectro. Por exemplo para a simulação de 1000X mostrada acima a espécie 1 teve probabilidade igual a 1 e a espécie 2 teve probabilidade igual a 0,62, então se fazermos a razão entre a probabilidade de transição da espécie 1 (K_1) sobre a probabilidade de transição da espécie 2 (K_2), obtemos o valor de 1,61. Como o valor deu maior que 1 podemos afirmar que neste caso a espécie 1 tem predominância no espectro, num fator de 1,61 maior. Porém se fizermos a mesma análise para a simulação de 100X obtemos K_1 igual a 0,16 e um K_2 igual a 1, obtemos o valor de 0,16. Como o valor deu menor que 1 podemos afirmar que neste caso a espécie 2 tem predominância no espectro, num fator de 6,25. E com isso podendo entender melhor a relação entre variação da potência com a PL.

Uma outra forma de se obter esse número é através da razão entre o valor das intensidades no pico de cada banda. Porém será mostrado na figura e tabela abaixo, que ambas as relações possuem o mesmo comportamento, de uma exponencial decrescente. Mas suas confianças são diferentes, no qual o ajuste com a razão entre as probabilidades de emissão de cada espécie, de cada

espectro possui uma confiança maior que o ajuste da razão entre as intensidades de cada pico.

Com o ajuste de exponencia decrescente, podemos obter a potência característica onde ocorre a inversão entre a espécie 1 com a espécie 2. Onde seu valor foi de 300 μW para a diluição 1000x, e 150 μW para a diluição de 100x. Assim podemos observar que com o aumento da concentração menos quantidade de radiação é necessário para que haja a inversão entre as espécies emissoras. O gráfico de cada um dos outros oligômeros estão presentes no Apêndice A: Figuras e tabelas, na seção razão entre os picos da PL e razão entre os pesos de cada espécie.

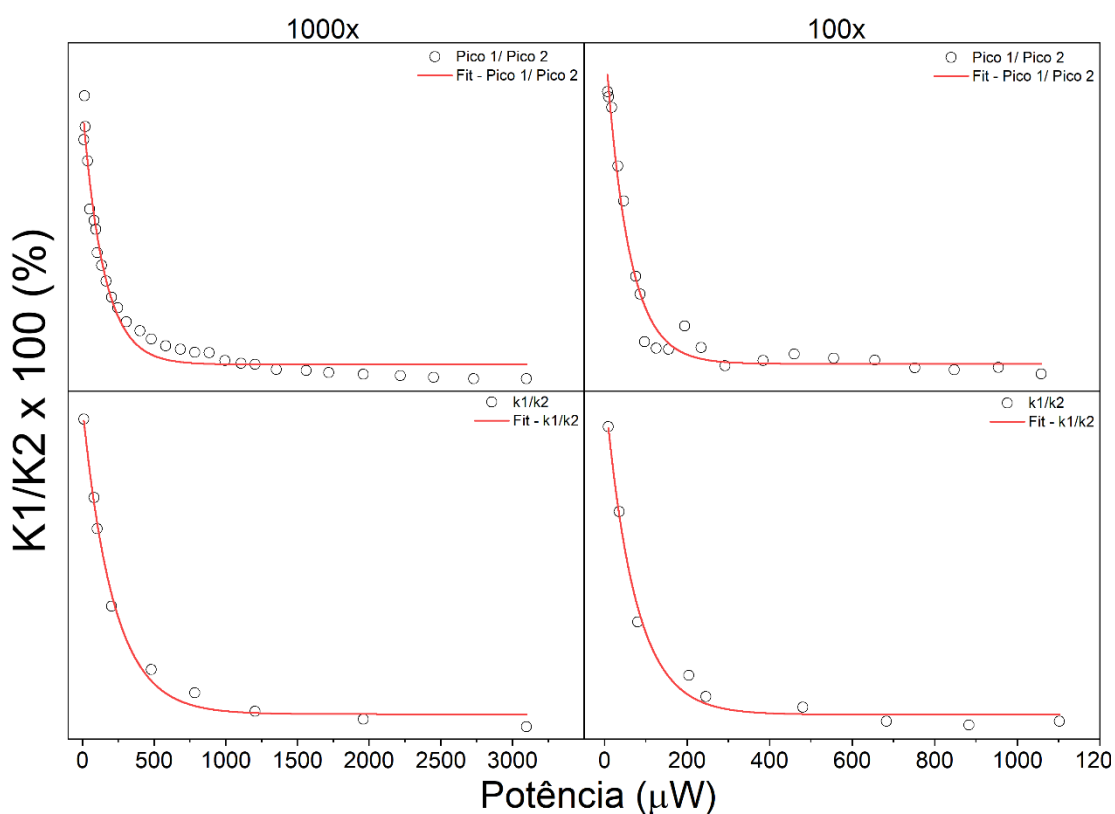


Figura 31: Gráfico da razão entre os picos de PL em função da potência e da razão dos pesos utilizados na simulação para emissão de cada espécie em função da potência, para o oligômero TBTOEH.

Tabela 6: Tabela com a confiança do ajuste das curvas dos gráficos da razão entre os picos da PL e da razão entre os pesos de cada espécie da simulação.

| Ajustes | Confiança (%) | | | | |
|--------------|---------------|--------|----------|----------|-----------|
| Material | TBTOEH | TBTOC8 | TBT-2OBu | TBT-3OBu | TBTOTBDPS |
| Pico - 1000x | 98 | 99 | 98 | 94 | 97 |
| K - 1000x | 99 | 99 | 99 | 99 | 98 |
| Pico - 100x | 98 | 97 | 96 | 95 | 99 |
| K - 100x | 99 | 99 | 99 | 99 | 99 |

Tabela 7: Tabela com os valores da potência característica de inversão entre a espécie 1 com a espécie 2.

| Ajustes | Potência de inversão (μW) | | | | |
|--------------|--|--------------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| Material | TBTOEH ($\pm 10\%$) | TBTOC8 ($\pm 10\%$) | TBT2OBu ($\pm 9\%$) | TBT3OBu ($\pm 12\%$) | TBTOTBDPS ($\pm 11\%$) |
| Pico - 1000x | 148 | 103 | 84 | 163 | 68 |
| K - 1000x | 216 | 112 | 100 | 179 | 76 |
| Pico - 100x | 58 | 137 | 53 | 45 | 49 |
| K - 100x | 72 | 121 | 46 | 25 | 38 |

Um outro parâmetro que pode ser obtido é o fator de Huang-Rhys, que nos quantifica o efeito do acoplamento elétron-modo vibracional. Ele da energia dissipada referente ao seu modo vibracional, assim o fator S1 é referente a energia vibracional E01, S2 é referente a E02 e S3 referente a E03. A figura abaixo mostra como S1 varia em função da potência irradiada para a espécie 1 (gráfico à esquerda) e para a espécie 2 (gráfico à direita), para cada um dos oligômeros em cada uma das concentrações. Com isso já podemos observar que o fator S1 teve maior variação na espécie 2 do que na espécie 1. O gráfico de S2, e S3 e a tabela com os valores de cada ponto estão presentes no Apêndice A: Figuras e tabelas, na seção fator de Huang-Rhys.

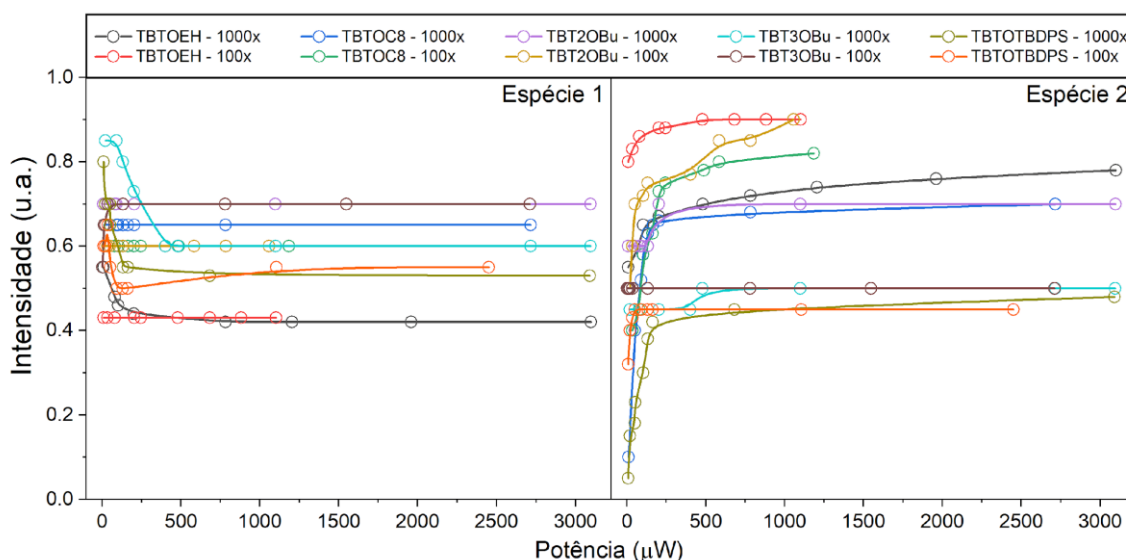


Figura 32: Gráfico da intensidade do fator de Huang-Rhys referente a energia vibracional de 675cm^{-1} , em função da potência para as espécies 1 e 2, dos cinco oligômeros nas duas concentrações.

Para melhor interpretação dos dados foi feita a tabela abaixo contemplando todos os cinco oligômeros nas duas concentrações e seus três fatores de Huang-Rhys, que mostra como esta curva acima se comporta, se é constante, crescente ou decrescente.

Tabela 8: Tabela com o modo de variação de cada fator de Huang-Rhys de cada oligômero e concentração.

| Material | TBTOEH | TBTOC8 | TBT2OBu | TBT3OBu | TBTOTBDPS |
|--------------|-----------|-----------|-----------|-------------|-------------|
| S1E1 - 1000x | Constante | Constante | Constante | Decrescente | Decrescente |
| S1E2 - 1000x | Crescente | Crescente | Crescente | Crescente | Crescente |
| S2E1 - 1000x | Constante | Crescente | Crescente | Crescente | Crescente |
| S2E2 - 1000x | Constante | Constante | Constante | Constante | Constante |
| S3E1 - 1000x | Crescente | Crescente | Crescente | Crescente | Crescente |
| S3E2 - 1000x | Constante | Constante | Constante | Constante | Constante |

| Material | TBTOEH | TBTOC8 | TBT2OBu | TBT3OBu | TBTOTBDPS |
|-------------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|
| S1E1 - 100x | Decrescente | Constante | Constante | Crescente | Decrescente |
| S1E2 - 100x | Crescente | Crescente | Crescente | Constante | Crescente |
| S2E1 - 100x | Constante | Crescente | Crescente | Crescente | Crescente |
| S2E2 - 100x | Constante | Constante | Decrescente | Constante | Constante |
| S3E1 - 100x | Crescente | Crescente | Crescente | Crescente | Crescente |
| S3E2 - 100x | Crescente | Constante | Constante | Constante | Constante |

Com a tabela, olhando para diferença entre cada oligômeros, podemos afirmar que houve variação na energia dissipada a energia referente ao CH₂, o que se era esperado, visto que a diferença entre os oligômeros está apenas nos ramos laterais, e a ligação CH₂ está presente apenas nos ramos laterais. Olhando a diferença entre as concentrações se teve comportamento bem distintos, também esperado, visto que conforme aumenta a concentração a quantidade de agregados também aumenta, portanto se espera um comportamento diferente com relação a dissipação de energia referente a cada energia vibracional.

4.6 Identificação do agregado formado e dos processos físicos

Com base nos indícios apresentados nas análises de fotoluminescência, tempo de vida de fluorescência, reversibilidade espectral sob irradiação, simulações computacionais dos espectros de PL e na exclusão da possibilidade de autoabsorção, é possível afirmar que o agregado formado nos oligômeros estudados é do tipo exciplex. Isso se confirma pelas características típicas desse tipo de agregado: ausência de *redshift* ou *blueshift* na transição zero fônon, presença de uma segunda banda na PL de menor energia (maior comprimento de onda), alargamento entre as bandas na emissão, diferença no tempo de vida de fluorescência, com o agregado apresentando maior tempo de vida, e principalmente pela reversibilidade do espectro após cessar a irradiação, com o material retorna ao estado inicial.

Dessa forma, podemos finalizar o diagrama que descreve o modelo de transições eletrônicas para os cinco oligômeros estudados, incorporando as seguintes atualizações: o agregado anteriormente mencionado na seção de tempo de vida é classificado como exciplex; as transições de emissão possuem um fator de probabilidade de transição K, que varia em função da potência irradiada; as energias vibracionais associadas à banda fundamental que são responsáveis pela dissipação parcial da energia eletrônica.

As energias utilizadas para representar as bandas de emissão correspondem à média dos valores observados entre os cinco oligômeros, e o deslocamento de Stokes foi calculado com base nessa média.

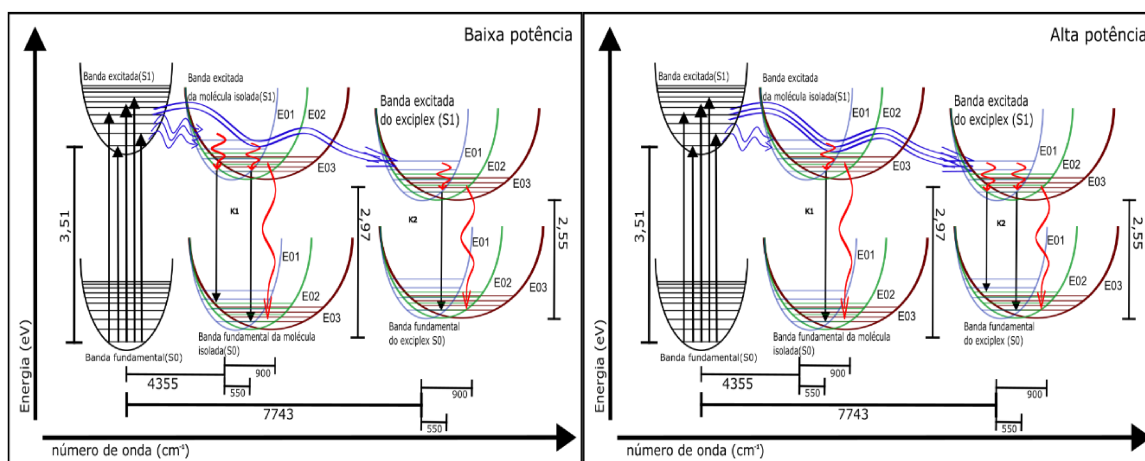


Figura 33: Diagrama do tipo de Jablonski da interpretação do modelo feito para os oligômeros, levando em consideração os estudos feitos dos experimentos de absorção, de emissão, de tempo de vida de fluorescência, de reversibilidade sob irradiação e da simulação da simulação da PL.

Os processos físicos e fotofísicos que ocorrem nos cinco oligômeros de TBT estão presentes no diagrama acima, porém para melhor visualização foi feito uma tabela com esses processos. Contendo suas relações de troca de energia e a definição do efeito que ocorre. A siglas presentes na tabela significam: TBT é o oligômero no estado fundamental, TBT* é o oligômero no estado excitado, Excp é o agregado do tipo excíplex no estado fundamental, Excp* é o excíplex no estado excitado, $h\nu_{exc}$ é o fóton de excitação com energia 3,31 eV, $h\nu_{emi1}$ é o fóton de emissão com energia de 2,97 eV, $h\nu_{emi2}$ é o fóton de emissão com energia 2,55 eV.

Tabela 9: Processos físicos e fotofísicos observados nos oligômeros de TBT.

| Processo | Descrição |
|-------------------------------|---------------------------------------|
| $TBT + h\nu_{exc} = TBT^*$ | Absorção |
| $TBT^* = TBT + h\nu_{emi1}$ | relaxação vibracional + fluorescência |
| $TBT + TBT^* = Excp$ | Formação do agregado tipo excíplex |
| $Excp + h\nu_{exc} = Excp^*$ | relaxação vibracional + fluorescência |
| $Excp^* = Excp + h\nu_{emi2}$ | relaxação vibracional + fluorescência |
| $Excp = TBT + TBT^*$ | Desagregação do excíplex |

Capítulo 5: Conclusão

O trabalho teve como objetivo realizar uma investigação do tipo de agregado formado nos cinco oligômeros de TBT, os quais foram preparados para se evitar a formação de agregados do tipo *pi-stacking*. Também foi analisado o comportamento desses oligômeros em função da potência de irradiação e da variação da concentração das soluções. Para isso, foram utilizadas as técnicas de absorção óptica, fotoluminescência (PL), tempo de vida de fluorescência e simulação computacional.

Em uma primeira análise, baseada apenas na PL do material e nos tempos de vida, observou-se a formação de agregados do tipo J, evidenciada pelo redshift da banda em 2,50 eV e pela diferença entre os tempos de vida das bandas em 2,96 eV e 2,50 eV. No entanto, após a realização das simulações computacionais e a observação da reversibilidade do sistema após a irradiação, concluiu-se que o agregado formado é do tipo exciplex e não do tipo J. Isso porque o material sofreu alterações em seu espectro de PL conforme a quantidade de radiação incidida, retornando à configuração inicial após um determinado tempo, o qual varia de acordo com a concentração e o do ramo lateral presente nos oligômeros.

As simulações computacionais mostraram que o redshift da banda de 2,50 eV não corresponde a um deslocamento da transição do zero-fônon, mas sim, à sobreposição de diferentes bandas de emissão, resultantes de alterações no acoplamento elétron-modo vibracional. Portanto, não houve formação de agregado do tipo *pi-tacking*, mas sim do tipo exciplex.

Também foi observado que a formação de agregados moleculares está relacionada à cadeia principal do material, e não à cadeia lateral, pois todos os oligômeros apresentaram agregados moleculares. Caso sua formação estivesse relacionada à cadeia lateral, o oligômero TBTOTBDPS não apresentaria a formação desses agregados, já que sua cadeia lateral atuaria como uma barreira mecânica para impedir a agregação.

Capítulo 6: Perspectivas futuras

Como perspectiva futura deste trabalho, pode-se considerar a síntese de um OLED utilizando o polímero do oligômero TBT3OBu ou uma blenda polimérica do oligômero TBT3OBu com PMMA. A escolha pelo TBT3OBu, em vez dos demais oligômeros, deve-se à sua menor tendência à formação de agregados moleculares. Pois, entre os cinco oligômeros estudados neste trabalho, ele apresenta menos canais de transições não radiativa em comparação aos demais, uma vez que a presença de agregados moleculares aumenta a quantidade de transições não radiativas, devido ao maior número de dissipações energéticas que ocorrem nessas transições.

Tendo isso em vista, propõe-se um estudo mais aprofundado do oligômero TBT3OBu, incluindo, por exemplo, uma investigação de sua morfologia, utilizando técnicas como microscopia de força atômica, microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios X. Também se sugere um estudo da dependência com a temperatura, empregando técnicas como PL ou espectroscopia Raman em diferentes temperaturas, com o objetivo de observar a ativação térmica de partes de sua estrutura, com por exemplo ramos laterais ou a cauda, e dos modos vibracionais do TBT3OBu. Além disso, podem ser realizadas análises relacionadas à polarização do material, utilizando técnicas como elipsometria e dicroísmo circular, para a avaliação da polarização dos dipolos presentes. Por fim, propõem-se análises elétricas, como medidas de corrente-tensão e eletroluminescência, uma vez sintetizado o OLED.

Capítulo 7: Bibliografía

- (Abhishek2019). Abhishek Kumar Soni, Bheeshma Pratap Singh. "Luminescent Materials in Lighting, Display, Solar Cell, Sensing, and Biomedical Applications". IntechOpen. 2019. DOI: doi.org/ 10.5772/intechopen.82123.
- (Atkins, 1996). Atkins, Peter W. Friedma, Ronald S. "Molecular Quantum Mechanics". Oxford University Press. 1996.
- (Baker, 2010). Baker, Sheila N. and Baker, Gary A. "Luminescent Carbon Nanodots: Emergent Nanolights". Angewandte Chemie International Edition. 2010. DOI: doi.org/10.1002/anie.200906623.
- (Bekturganov, 2013). Bekturganov, N. S.; Bissengaliyeva, M. R.; Gogol, D. B. "Calculation of Vibrational Spectra and Thermodynamic Functions of a Natural Zinc Silicate–Willemite". Eurasian Chem.-Technol. J. 2013. DOI: doi.org/10.18321/ectj226.
- (Birks, 1970). Birks, John B." Photophysics of Aromatic Molecules". WILEY – INTERSCIENCE. 1970.
- (Brillante, 1976). BRILLANTE, A. DISSADO, L.A. "ABSORPTION SPECTRA OF CRYSTALLINE THIOPHTHENE". Chemical Physics, 12. 1976.
- (Celestino, 2017). Celestino, Alan. Eisfeld, Alexander. "Tuning Nonradiative Lifetimes via Molecular Aggregation". J. Phys. Chem. A. 2017. DOI: doi.org/10.1021/acs.jpca.7b06259.
- (Chang, 2000). Chang, R. Hsu, J.H. Fann, W.S. Yu, J. Lin, S.H. Lee, Y.Z. Chen, S.A. "Aggregated states of luminescent conjugated polymers in solutions". Chemical Physics Letters. 2000. DOI: doi.org/10.1016/S0009-2614(99)01357-3.
- (Chang, 2010). CHANG, Raymond. "Química geral". AMGH. 2010.
- (Chang, 2018). Chang-Ki Moon, Jin-Suk Huh, Jae-Min Kim, and Jang-Joo Kim. "Electronic Structure and Emission Process of Excited Charge Transfer States in Solids". Chemistry of materials. 2018. DOI: doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b02011.
- (Chen, 2008). Chen, Chih-Ping. Chan, Shu-Hua. Chao, Teng-Chih. Ting, Ching. Ko, Bao-Tsan. "Low-Bandgap Poly(Thiophene-Phenylene-Thiophene) Derivatives with Broadened Absorption Spectra for Use in High-Performance Bulk-Heterojunction Polymer Solar Cells". Journal of the American Chemical Society. 2008. DOI: doi.org/10.1021/ja801877k.

- (Clerc, 1981). Clerc, J.T. Pretsch, E. Siebl, J. "STUDIES IN ANALYTICAL CHEMISTRY 1 STRUCTURAL ANALYSIS OF ORGANIC COMPOUNDS by Combined Application of Spectroscopic Methods". ELSEVIER SCIENTIFIC PUBLISHING COMPANY. 1981.
- (Cohen, 1991). Cohen, C.T, Diu, B. Laloe, F. "Quantum Mechanics Vol. 1". Wiley-VCH. 1991.
- (Cohen, 1991). Cohen, C.T, Diu, B. Laloe, F. "Quantum Mechanics Vol. 2". Wiley-VCH. 1991.
- (Dang, 2022). Dang, Peipei and Wei, Yi and Liu, Dongjie and Li, Guogang and Lin, Jun. "Recent Advances in Chromium-Doped Near-Infrared Luminescent Materials: Fundamentals, Optimization Strategies, and Applications". Advanced Optical Materials. 2022. DOI: doi.org/10.1002/adom.202201739.
- (Drake, 2023). Drake, Gordon W. F. "Springer Handbook of Atomic, Molecular, and Optical Physics". Springer Nature. 2023.
- (Eduardo, 2022). Eduardo G. Yukihiro and Adrie J.J. Bos and Paweł Bilski and Stephen W.S. McKeever. "The quest for new thermoluminescence and optically stimulated luminescence materials: Needs, strategies and pitfalls". Radiation Measurements. 2022. DOI: doi.org/10.1016/j.radmeas.2022.106846.
- (Fichou, 1999). Fichou, Denis. "Handbook of oligo- and Polythiophenes". Wiley-VCH. 1999.
- (Fleming, 2019). Fleming, Ian. Williams, Dudley. "Spectroscopic Methods in Organic Chemistry". Springer. 2019. DOI: doi.org/10.1007/978-3-030-18252-6.
- (Franco, 2000). Franco Cacialli, J. M. T. Thompson. "Organic semiconductors for the new millennium". Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 2000. DOI: doi.org/10.1098/rsta.2000.0526.
- (Friend, 2009). Friend, Richard. "Organic Materials for Large Area Electronics". Materials Science Forum. 2009. DOI: doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.608.159.
- (Gasirowicz ,1979). Gasirowicz, S. "Física Quântica". Guanabara dois. 1979.
- (Hao Tang, 2021). Hao Tang, Chen Wen Wang, Feng Long Gu, Chaoyuan Zhu. " Absorption and fluorescence spectra of conjugated polymers poly(propylene

oxide)–poly(phenylene ethynylene) interpreted by Franck–Condon simulation”. J. Physical Organic Chemistry. 2021. DOI: doi.org/10.1002/poc.4261.

(Haynes, 2015). Haynes, W.M. “Handbook of chemistry and physics”. CRC Press. 2015.

(Heo, 2022) Heo, J. D. P. Murale, H. Y. Yoon, V. Arun, S. Choi, E. Kim, J.-S. Lee, S. Kim, Recent trends in molecular aggregates: An exploration of biomedicine. *Aggregate* 2022, 3, e159. <https://doi.org/10.1002/agt2.159>

(Horsburgh, 2023). Horsburgh, Nicola J. Finch, Adrian A. Friis, Henrik. “Lanthanide and yttrium substitution in natural fluorite”. Physics and Chemistry of Minerals. 2023. DOI: doi.org/10.1007/s00269-023-01239-4.

(Hua Bao, 2016). Hua Bao. Xiulin Ruan. “Absorption Spectra and Electron-Vibration Coupling of Ti:Sapphire From First Principles”. J. Heat and Mass Transfer. 2016. DOI: doi.org/10.1115/1.4032177.

(Inagaki, 1972). Inagaki, Takashi. “Absorption Spectra of Pure Liquid Benzene in the Ultraviolet Region”. J. Chem. Phys. 57. 1972. DOI: doi.org/10.1063/1.1678619.

(Jansen, 2024) T. L. C. Jansen, L. M. Günther, J. Knoester, J. Köhler; Electronically excited states in cylindrical molecular aggregates: Exciton delocalization, dynamics, and optical response. *Chem. Phys. Rev.* 1 December 2024; 5 (4): 041305. <https://doi.org/10.1063/5.0225327>

(Jianmei, 2018). Jianmei Han, Song Guo, Hu Lu, Shujuan Liu, Qiang Zhao, Wei Huang. “Recent Progress on Circularly Polarized Luminescent Materials for Organic Optoelectronic Devices”. Advanced Optical Materials. 2018. DOI: doi.org/10.1002/adom.201800538.

(Kaloni, 2017). Kaloni, Thaneshwor P. Giesbrecht, Patrick K. Schreckenbach, Georg Freund, Michael S. “Polythiophene: From Fundamental Perspectives to Applications”. Chemistry of Materials. 2017. DOI: doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03035.

(Kuhnke, 2017). Kuhnke, Klaus. Grobe, Christoph. Merino, Pablo. Kern, Klaus. “Atomic-Scale Imaging and Spectroscopy of Electroluminescence at Molecular Interfaces”. Chemical Reviews. 2017. DOI: doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00645.

(Lemmer, 1995). Lemmer, U. S. Heun, R.F. Mahrt, U. Scherf, M. Hopmeier, U. Siegner, E.O. Gobel, K. Mullen, H. Bassler. “Aggregate fluorescence in

conjugated polymers". Chemical Physics Letters. 1995. DOI: doi.org/10.1016/0009-2614(95)00512-3.

(Lin, 1968). Lin, S.H. "Spectral band shape of absorption and emission of molecules in dense media". Theoret. Chim. Acta. 1968.

(Liu, 2024). Liu D, Dang P, Zhang G, Lian H, Li G, Lin J. "Near-infrared emitting metal halide materials: Luminescence design and applications". InfoMat. 2024. DOI: doi.org/ 10.1002/inf2.12542.

(Liu, 2019). Liu, Jiahui and Yang, Zunxian and Ye, Bingqing and Zhao, Zhiwei and Ruan, Yushuai and Guo, Tailiang and Yu, Xuebin and Chen, Gengxu and Xu, Sheng. "A review of stability-enhanced luminescent materials: fabrication and optoelectronic applications". J. Mater. Chem. C. 2019. DOI: doi.org/10.1039/C8TC06292G.

(Livi, 2014). Livi, F., Carlé, J.E., Bundgaard, E. "Thiophene in Conducting Polymers: Synthesis of Poly(thiophene)s and Other Conjugated Polymers Containing Thiophenes, for Application in Polymer Solar Cells". Springer Nature. 2014. DOI: doi.org/10.1007/7081_2014_128.

(Long, 2013). Long, Brenda. Bakr, Osman, Stellacci, Francesco. "Reversible aggregation of porphyrins in the solid state". J. of Experimental Nanoscience. 2013. DOI: doi.org/10.1080/17458080802073091

(Mano, 1999). Mano, Eloisa Biasotto. Mendes, Luis Clausio. "Introdução a Polímeros". Blucher. 1999.

(Marletta, 2005). Marletta, A. Gonçalves, V. C. Balogh, D. T. "Effect of temperature on emission of MEH-PPV/Ps solid-state solution". J. Luminescence. 2005. DOI: doi.org/10.1016/j.jlumin.2005.03.005

(Marletta, 2001). Marletta, Alexandre. "Propriedades ópticas de semicondutores orgânicos a base de polímeros emissores de luz". Tese. Orientador: Prof. Dr. Francisco E. G. Guimarães. 2001.

(Matsushima, 2019). Matsushima, Toshinori and Yoshida, Seiya and Inada, Ko and Esaki, Yu and Fukunaga, Toshiya and Mieno, Hiroyuki and Nakamura, Nozomi and Bencheikh, Fatima and Leyden, Matthew R. and Komatsu, Ryutaro and Qin, Chuanjiang and Sandanayaka, Atula S. D. and Adachi, Chihaya. "Degradation Mechanism and Stability Improvement Strategy for an Organic Laser Gain Material 4,4'-Bis[(N-carbazole)styryl]biphenyl (BSBCz)". Advanced Functional Materials. 2019. DOI: doi.org/10.1002/adfm.201807148.

(McCullough, 1998). McCullough, Richard D. "The Chemistry of Conducting Polythiophenes". *Advanced Materials*. 1998. DOI: doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199801)10:2<93::AID-ADMA93>3.0.CO;2-F.

(McQuarrie, 2015). McQuarrie, Donald A. "Statistical Mechanics". Viva. 2015.

(Nogueira, 2012). Nogueira, Sandra Lúcia. "Síntese e caracterização de sistemas orgânicos semicondutores baseados em tiofeno-fenileno para aplicação em células fotovoltaicas". Tese. Orientadora: Profa. Dra. Raigna Augusta da Silva Zadra Armond. 2012.

(NUSSENZVEIG, 2014). NUSSENZVEIG, Herch M. "Curso de Física Básica volume 4". Blucher. 2014

(Okuno, 2010). Okuno, Emico. "Física das radiações". Oficina de Textos. 2010.

(Oliveira, 2024). Oliveira, G. B. Zanatta, B. S. Therézio, E. M. Marletta, A. "Do Passado ao Futuro: A Evolução da Espectroscopia e as Simulações Computacionais dos Espectros de Emissão" *Jornal Mato-Grossense de Física*. 2024. DOI: doi.org/10.59396/29651964JMFis.7-2.56.2024.

(Oliveira, 2024). Oliveira, G.B. "Forma de linha de espectros de luminescência de moléculas conjugadas". Monografia. Orientador: Prof. Dr. Alexandre Marletta. 2023.

(Ong, 2008). Ong, Beng S. and Wu, Yiliang and Li, Yuning and Liu, Ping and Pan, Hualong. "Thiophene Polymer Semiconductors for Organic Thin-Film Transistors". *Chemistry – A European Journal*. 2008. DOI: doi.org/10.1002/chem.200701717.

(Orlova, 2003). Orlova, Galina. Goddard, John D. Brovko, Liubov Yu. "Theoretical Study of the Amazing Firefly Bioluminescence: The Formation and Structures of the Light Emitters". *Journal of the American Chemical Society*. 2003. DOI: doi.org/10.1021/ja021255a.

(Ostroverkhova, 2016). Ostroverkhova, Oksana. "Organic Optoelectronic Materials: Mechanisms and Applications. *Chemical Reviews*. 2016. DOI: doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00127.

(Oyama, 2020). Oyama, Yuya. Mamada, Masashi. Shukla, Atul. Moore, Evan G. Lo, Shih-Chun. Namdas, Ebinazar B. Adachi, Chihaya. "Design Strategy for Robust Organic Semiconductor Laser Dyes". *ACS Materials Letters*. 2020. DOI: doi.org/10.1021/acsmaterialslett.9b00536.

(Perepichka, 2009). Perepichka, I. F. Perepichka Dmitrii F. "Handbook of thiophene-based materials : applications in organic electronics and photonics". John Wiley & Sons, Ltd. 2009. DOI: doi.org/10.1002/9780470745533.

(Richard, 1999). Richard, F. Burroughes, J. Shimoda, T. "Polymer diodes". Phys. World. 1999.

(Sakurai, 2017). Sakurai, J.J. Napolitano, JimModern "Advanced Quantum Mechanics" Cambridge University Press. 2017.

(Sakurai, 2017). Sakurai, J.J. Napolitano, JimModern "Modern Quantum Mechanics". Cambridge University Press. 2017.

(Salinas, 2013). Salinas, S.R.A. "Introdução à Física Estatística". EDUSP. 2013.

(Sami, 2006). Sami Sapmaz, Pablo Jarillo-Herrero, Leo P Kouwenhoven and Herre S J van der Zant. "Quantum dots in carbon nanotubes". Semiconductor Science and Technology. 2006. DOI: doi.org/10.1088/0268-1242/21/11/S08.

(Sekine, 2014). Sekine, C., Tsubata, Y., Yamada, T., Kitano, M., "Recent progress of high-performance polymer OLED and OPV materials for organic printed electronics" Science and Technology of Advanced Materials. 2014. DOI: doi.org/10.1088/1468-6996/15/3/034203.

(Sherwood, 2009). Sherwood, Gizelle A. Cheng, Ryan. Smith, Timothy M. Werner, James H. Shreve, Andrew P. Peteanu, Linda A. Wildeman, Jurjen. "Aggregation Effects on the Emission Spectra and Dynamics of Model Oligomers of MEH-PPV". J. Phys. Chem. C. 2009. DOI: doi.org/10.1021/jp904308h.

(Silva, 2010). Silva, R. A. and Cury, L. A. and Guimarães, P. S. S. and Marletta, Alexandre and Serein-Spirau, F. and Bouachrine, M. and Moreau, J. J. E. and Lère-Porte, J.-P. "Exchange with temperature of the electron-vibrational mode interaction between thienylene-phenylene copolymer rings". Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. 2010. DOI: doi.org/10.1002/polb.21984.

(Silverstein, 2014). Silverstein, R. M. et al. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. Wiley. 2014.

(Singh, 1983). Singh, R. K. and Pandey, N. K. "Study of thermophysical and anharmonic properties of fluorite compounds". physica status solidi (b). 1983. DOI: doi.org/10.1002/pssb.2221150227.

(So, 2009). So, F. "Organic Electronics: Materials, Processing, Devices and Applications". CRC Press. 2009. DOI: doi.org/10.1201/9781420072914.

(Stiel, 1984). Stiel, H. Teuchner, K. Bexker, W. Freyer, W. Danhk, S. "Flourescence lifetime studies of pseudoisocyanine J-aggregates in the subnanosecond range". Elsevier Science Publishers B.V. 1984.

(Suqian, 2021). Suqian Ma, Sijia Du, Guocui Pan, Shuting Dai, Bin Xu, Wenjing Tian. "Organic molecular aggregates: From aggregation structure to emission property". Aggregate. 2021. DOI: doi.org/10.1002/agt2.96.

(Susheel, 2022). Susheel Kumar Singh, RK Shukla, CK Dixit. "Synthesis of polythiophene and their application". 2022. DOI: doi.org/10.33545/26648636.2022.v4.i1a.66.

(SUZUKI, 1967). SUZUKI, HIROSHI. "Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules An Application of Molecular Orbital Theory". ACADEMIC PRESS NEW YORK · LONDON. 1967.

(Talhavini, 1998). Talhavini, M. Atvars, T. D. Z. "AQUISIÇÃO DE TEMPOS DE VIDA DE FOSFORESCÊNCIA COM RESOLUÇÃO DE FASE E SUA APLICAÇÃO AO ESTUDO DE RELAXAÇÕES EM POLÍMEROS". Quimica Nova. 1998. DOI: doi.org/10.1590/S0100-40421998000300015.

(Tang, 2020) Tang, Ben Zhong, Zheng Zhao, Haoke Zhang, and Jacky W. Y. Lam, Aggregation-Induced Emission: New Vistas at Aggregate Level. Angewandte Chemie. 2020. DOI: https://doi.org/10.1002/anie.201916729.

(Tessler, 1999). Tessler, Nir. "Lasers Based on Semiconducting Organic Materials". Advanced Materials. 1999. DOI: doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199903)11:5<363::AID-ADMA363>3.0.CO;2-Y.

(Valeur, 2001). Valeur, Bernard. "Molecular Fluorescence: Principles and Applications". Wiley-VCH. 2001.

(VanderPlas, 2023). VanderPlas, Jake. "Python for Data Science Handbook". O'Reilly Media. 2023.

(Vasily, 1997). Vasily V. Motuz and Vladislav I. Zimenko and Vasyliy G. Kravets and V. I. Indutny. "Luminescence characteristics of the materials for devices representation of information". Imaging Sciences and Display Technologies. 1997. DOI: doi.org/10.1117/12.266321.

(Wang, 2021). Wang, Zhijia and Huang, Jiaguo and Huang, Jingsheng and Yu, Bingran and Pu, Kanyi and Xu, Fu-Jian. "Chemiluminescence: From

mechanism to applications in biological imaging and therapy". 2021. Aggregate. DOI: doi.org/10.1002/agt2.140.

(Weimer, 2020). Weimer, Robyn B., Wright, Diana M., Hodgins, Tamara. "Handbook of Trace Evidence Analysis". Capitulo 3. John Wiley & Sons, Ltd. 2020. DOI: doi.org/10.1002/9781119373438.ch3.

(Xin Chang, 2021). Xin Chang, Mohammad Balooch Qarai, Frank C. Spano. "HJ-aggregates of donor–acceptor–donor oligomers and polymers". J. Chem. Phys. 2021. DOI: doi.org/10.1063/5.0054877.

(Yujun, 2018). Yujun Xie. Zhen Li. "Triboluminescence: Recalling Interest and New Aspects". Chem. 2018. DOI: doi.org/10.1016/j.chempr.2018.01.001.

(Zhang, 2022). Zhang, Yadong. Yu, Shu. Han, Bing. Zhou, Yunlong. Zhang, Xiuwen. Gao, Xiaoqing. Tang, Zhiyong. "Circularly polarized luminescence in chiral materials". Matter. 2022. DOI: doi.org/ 10.1016/j.matt.2022.01.001.

Trabalhos realizados

Congresso apresentados:

XI Encontro Mineiro de Física – 2024

Modelo Teórico da Forma de Linha de Espectros de Luminescência

Cujo trabalho foi premiado como melhor poster



9º Encontro do INCT Nanocarbono e 4º Encontro da Rede 2D – 2024

Modelo Teórico da Forma de Linha de Espectros de Luminescência



Artigos publicados:

Publicação do artigo “Do Passado ao Futuro: A Evolução da Espectroscopia e as Simulações Computacionais dos Espectros de Emissão” na revista *Jornal Mato-Grossense de Física*, volume 7, em 2024. DOI: doi.org/10.59396/29651964JMFis.7-2.56.2024

Artigos em andamento:

Está sendo produzido o artigo desta dissertação cujo título provisório é “Formulação de um modelo de transições eletrônicas e estudo da agregação em oligômeros conjugados a base de tiofeno-benzeno-tiofeno”

Apêndice A: Figuras e Tabelas

A.1 Estrutura dos oligômeros

2,6-Bis(2-ethylhexyloxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene. (TBTOEH)

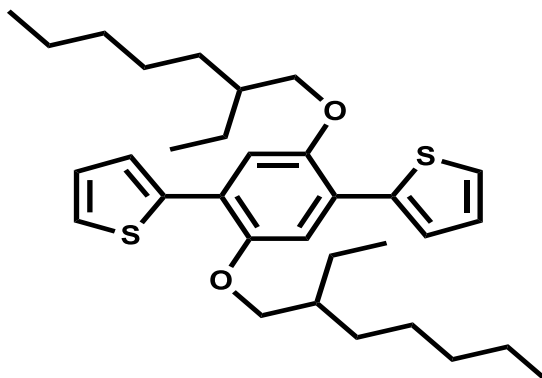


Figura 34: Estrutura molecular do oligômero TBTOEH.

2,6-Bis(octyloxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene. (TBTOC8)

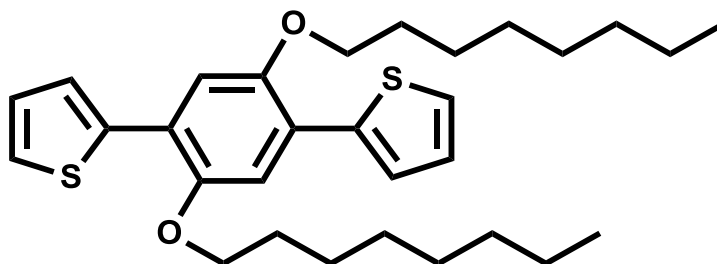


Figura 35: Estrutura molecular do oligômero TBTOC8.

2,6-Bis[2-(2-butoxyethoxy)ethoxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene.
(TBT3OBu)

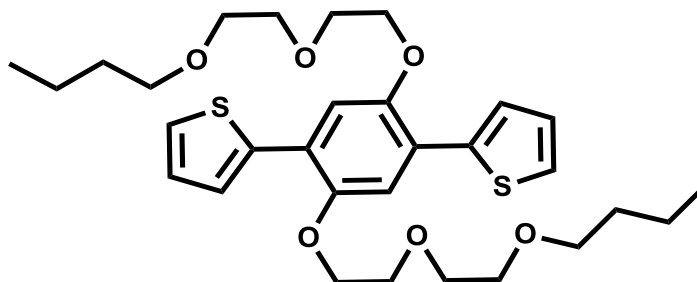


Figura 36: Estrutura molecular do oligômero TBT3OBu.

2,6-Bis(2-butoxyethoxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene. (TBT2OBu)

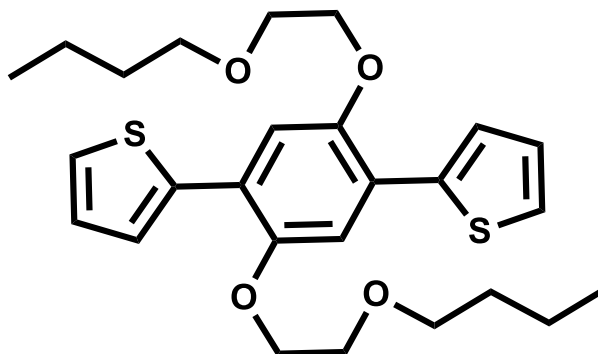


Figura 37: Estrutura molecular do oligômero TBT2OBu.

2,6-Bis[(tert-butyldiphenylsilyl)ethoxy]benzo[1,2-b:4,5 b']dithiophene.
(TBTOTBDPS)

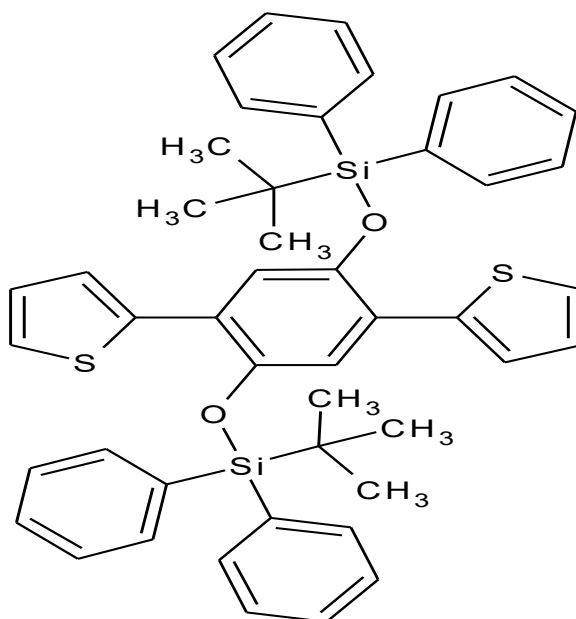


Figura 38: Estrutura molecular do oligômero TBTOTBDPS.

A.2 Infravermelho

TBTOEH:

IR (ATR powder) $\bar{\nu}$: 3072 (w), 2955, 2923, 2868, 1534, 1492, 1469, 1435, 1391, 1378, 1358, 1340, 1328, 1211 (s), 1076, 1062, 1037, 1028, 843, 826, 778, 730, 689, 675 (s), 557, 492 cm^{-1} .

TBT2OBu:

IR (ATR powder) $\bar{\nu}$: 3102, 3071, 2957, 2930, 2870, 1535, 1493, 1456, 1436, 1399, 1359, 1278, 1218 (s), 1126 (s), 1065, 980, 925, 851, 697 (s) cm^{-1} .

TBT3OBu:

IR (ATR powder) $\bar{\nu}$: 3073 (w), 2959, 2932, 2862, 1534, 1486, 1472, 1430, 1399, 1365, 1328, 1280, 1242, 1222, 1136, 1122, 1102, 1049, 883, 870, 849, 832, 798, 740, 724, 713, 580, 540, 499 cm^{-1} .

TBTOTBDPS:

IR (ATR powder) $\bar{\nu}$: 3070 (w), 2947, 2930, 2857, 1589, 1525, 1494, 1461, 1428, 1390, 1374, 1361, 1284, 1263, 1213, 1196, 1111 (s), 1052, 1002, 998, 981, 967, 941, 919, 840, 824, 801, 755, 737, 700 (s), 686, 664, 615 cm^{-1} .

A.3 Fotoluminescência

TBTOEH

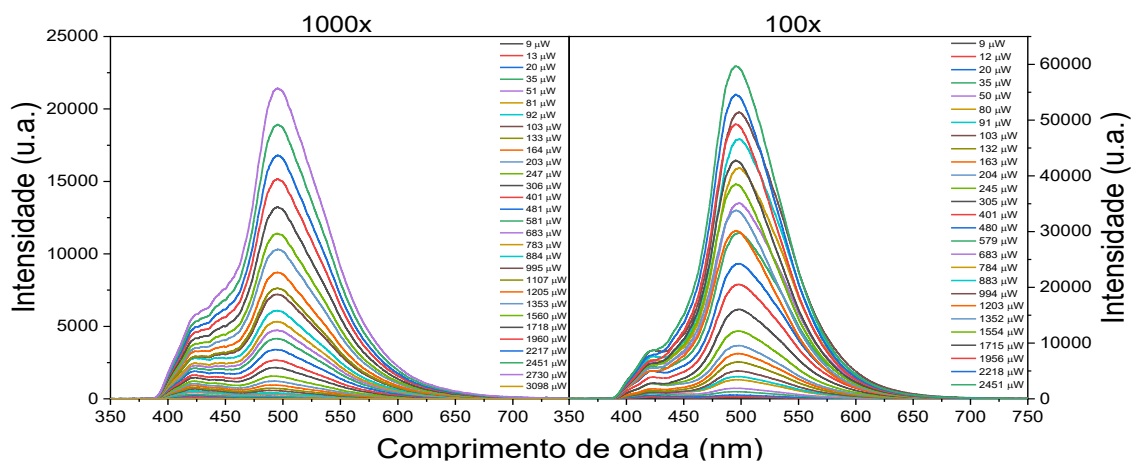


Figura 39: Fotoluminescência do TBTOEH em função da potência irradiada nas duas concentrações produzidas.

TBTOC8

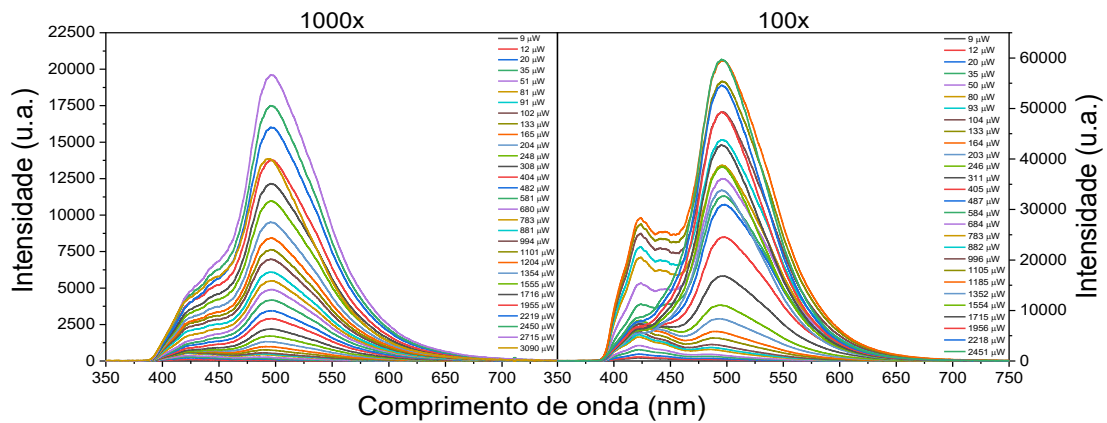


Figura 40: Fotoluminescência do TBTOC8 em função da potência irradiada nas duas concentrações produzidas.

TBT3OBu

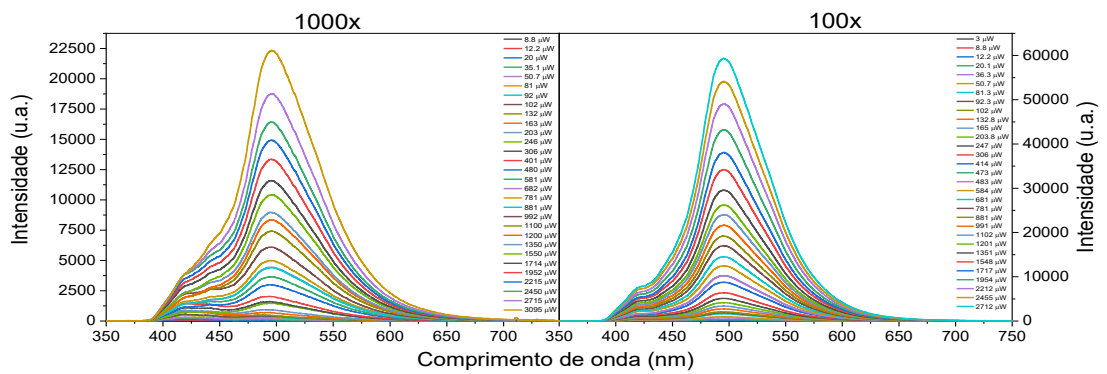


Figura 41: Fotoluminescência do TBT3OBu em função da potência irradiada nas duas concentrações produzidas.

TBT2OBu

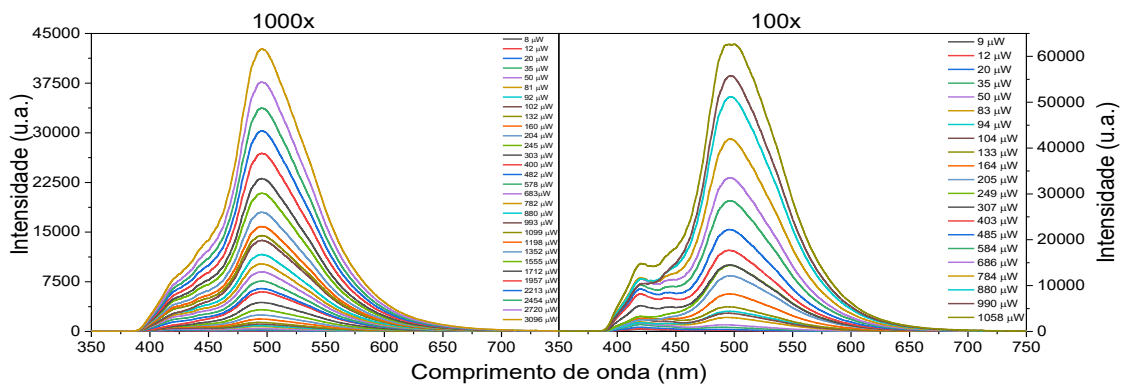


Figura 42: Fotoluminescência do TBT2OBu em função da potência irradiada nas duas concentrações produzidas.

TBTOTBDPS

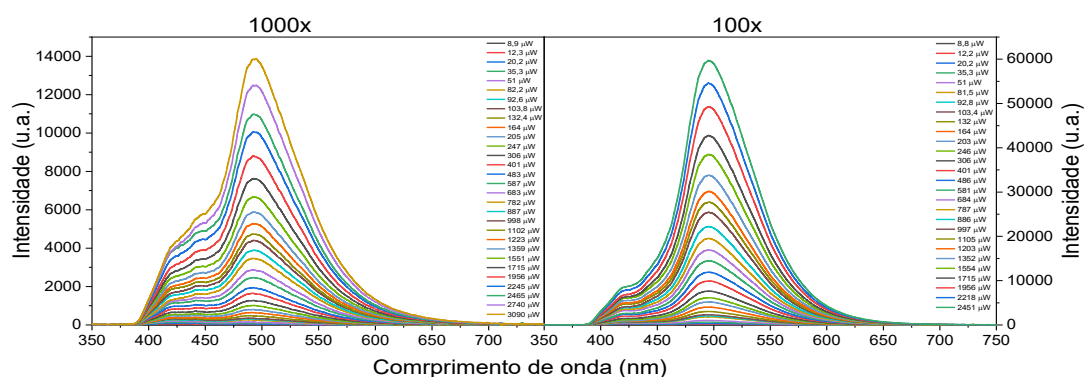


Figura 43: Fotoluminescência do TBTOTBDPS em função da potência irradiada nas duas concentrações produzidas.

A.4 Fotoluminescência normalizada

TBTOEH

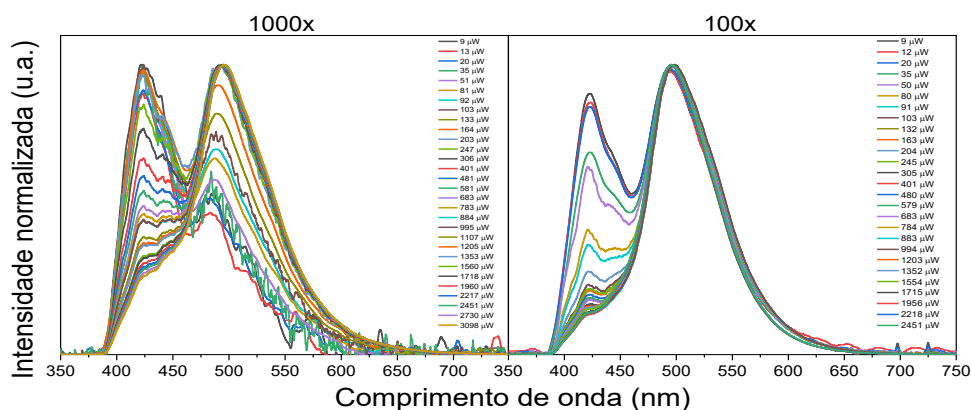


Figura 44: Fotoluminescência normalizada do TBTOEH em função da potência irradiada nas duas concentrações produzidas.

TBTOC8

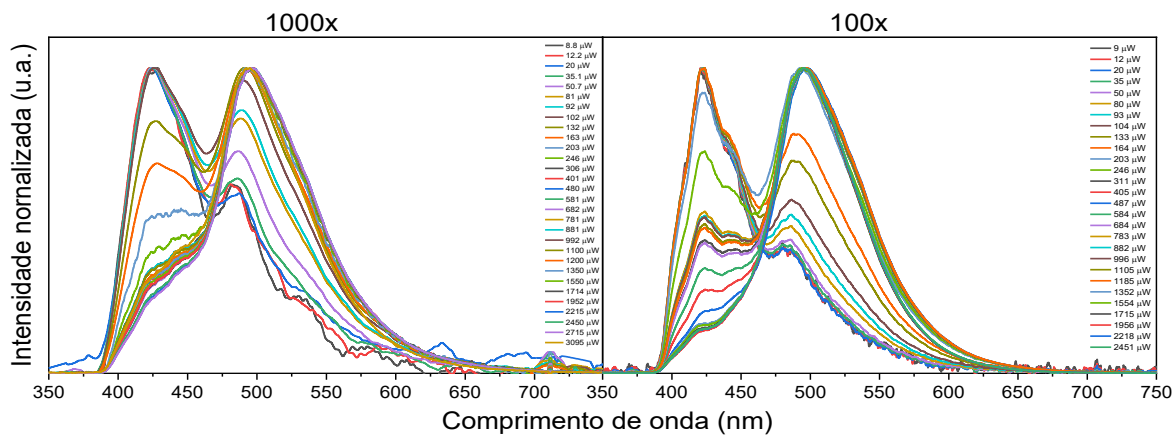


Figura 45: Fotoluminescência normalizada do TBTOC8 em função da potência irradiada nas duas concentrações produzidas.

TBT3OBu

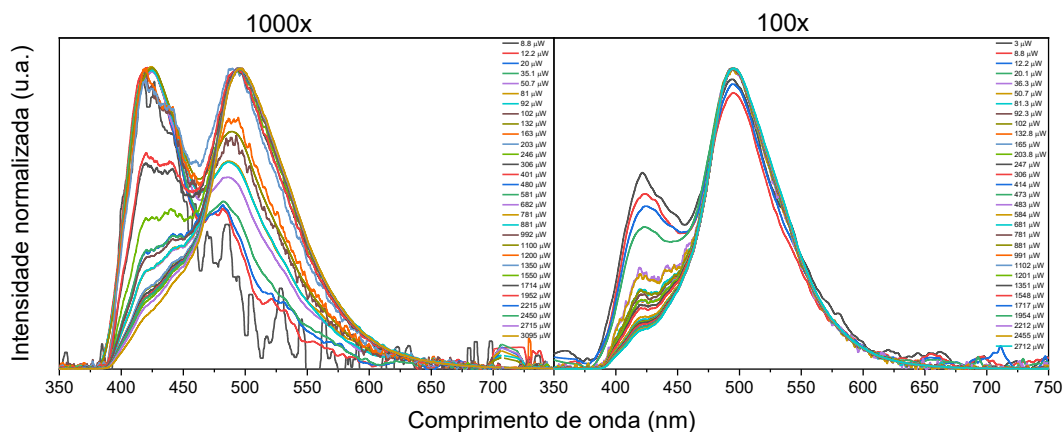


Figura 46: Fotoluminescência normalizada do TBT3OBu em função da potência irradiada nas duas concentrações produzidas.

TBT2OBu

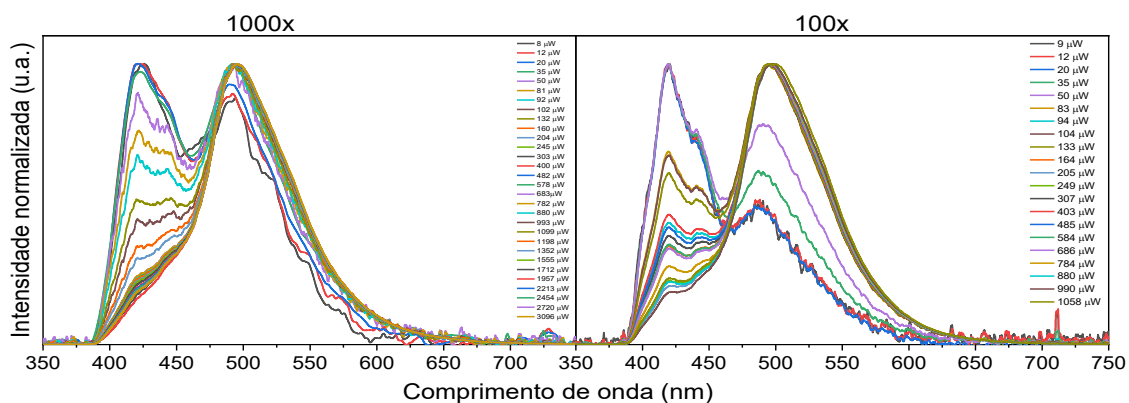


Figura 47: Fotoluminescência normalizada do TBT2OBu em função da potência irradiada nas duas concentrações produzidas.

TBTOTBDPS

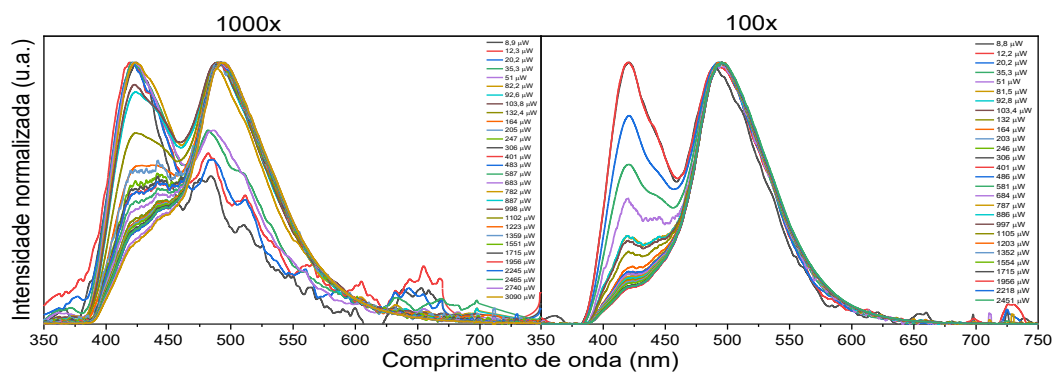


Figura 48: Fotoluminescência normalizada do TBTOTBDPS em função da potência irradiada nas duas concentrações produzidas.

A.5 Auto absorção

TBTOEH

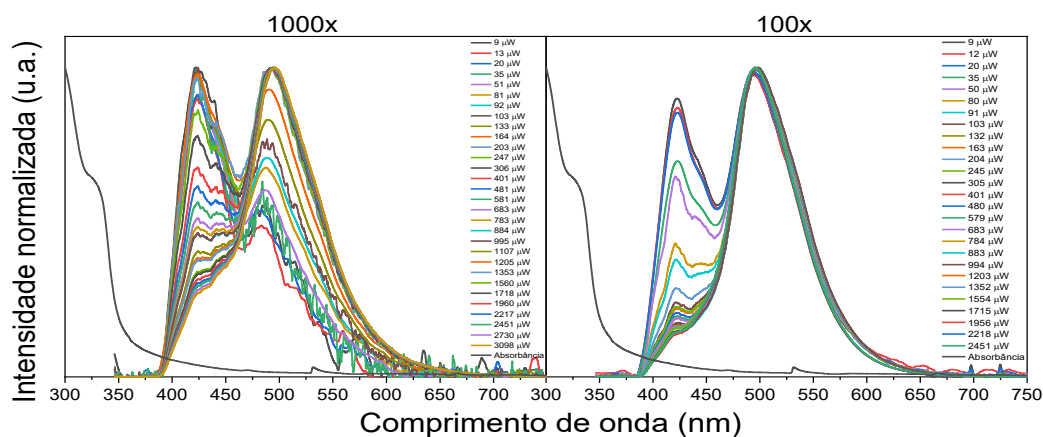


Figura 49: Espectro da absorbância e da PL normalizados do oligômero TBTOEH nas duas concentrações produzidas.

TBTOC8

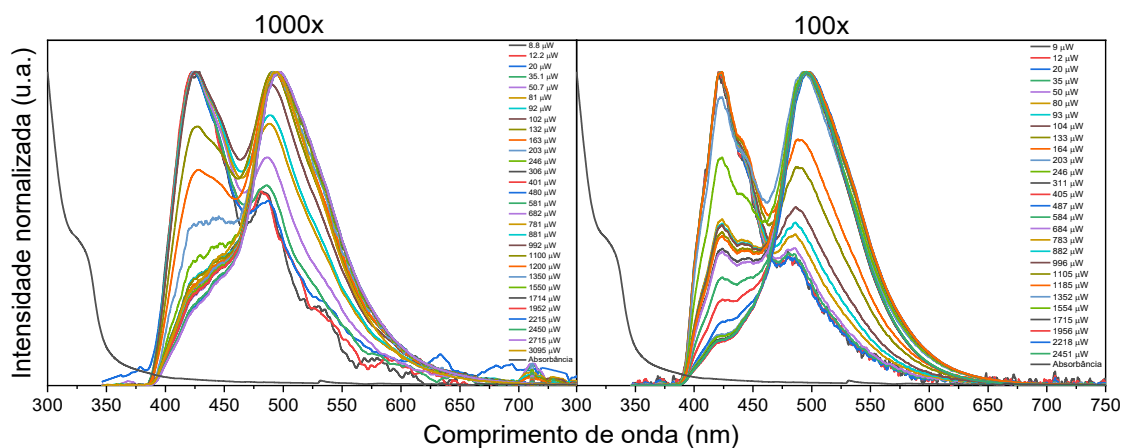


Figura 50: Espectro da absorbância e da PL normalizados do oligômero TBTOC8 nas duas concentrações produzidas.

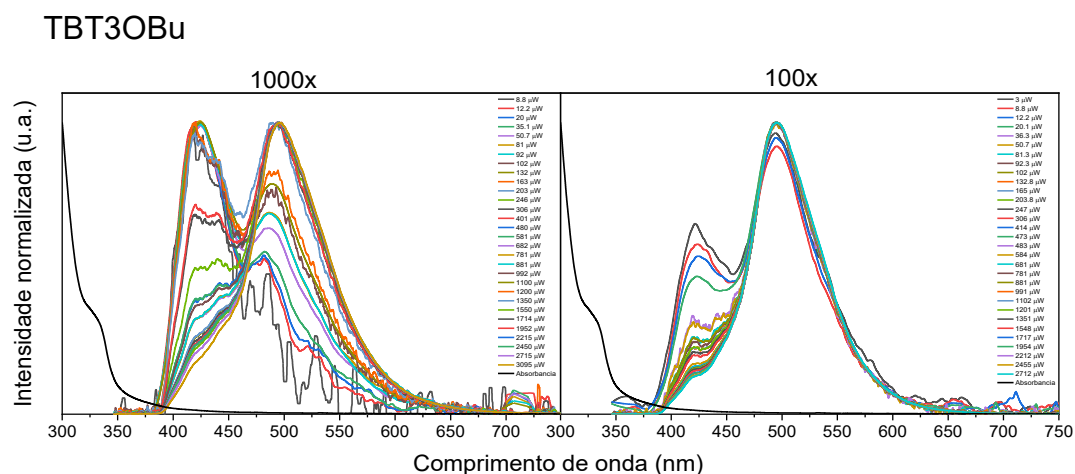


Figura 51: Espectro da absorbância e da PL normalizados do oligômero TBT3OBu nas duas concentrações produzidas.

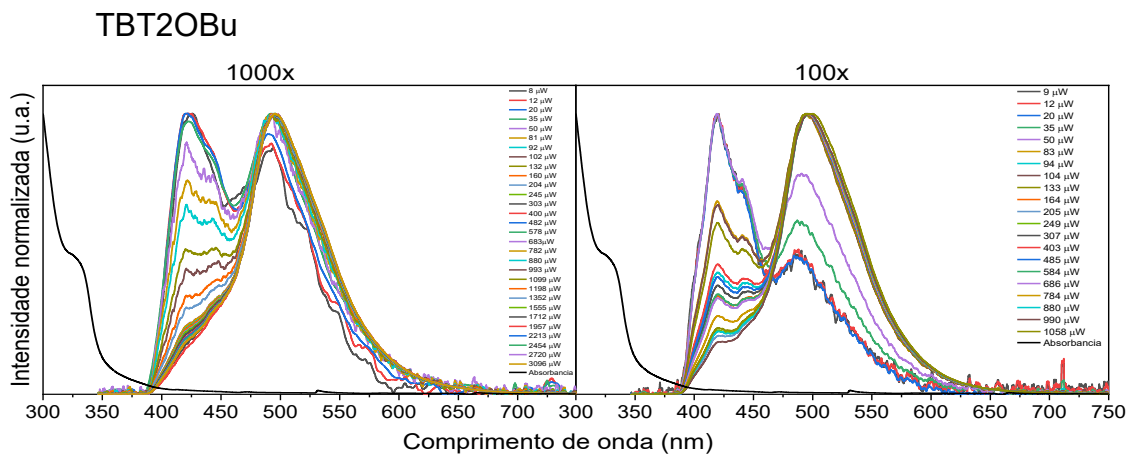


Figura 52: Espectro da absorbância e da PL normalizados do oligômero TBT2OBu nas duas concentrações produzidas.

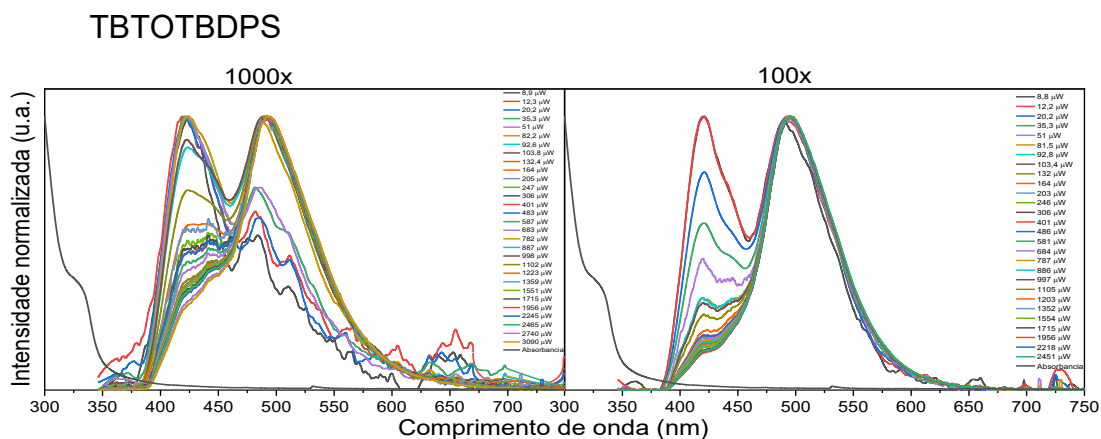


Figura 53: Espectro da absorbância e da PL normalizados do oligômero TBTOTBDPS nas duas concentrações produzidas.

A.6 Tempo de vida

A.6.1 Gráficos do tempo de decaimento

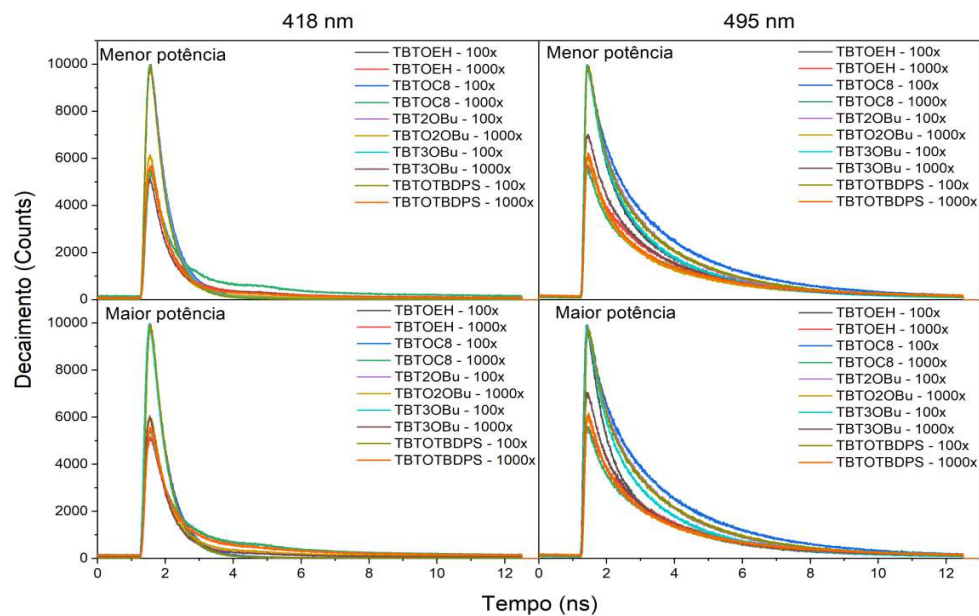


Figura 54: Gráfico do tempo de vida das duas bandas da PL, dos cinco oligômeros nas duas concentrações.

A.6.2 Gráficos do tempo de decaimento com os ajustes

TBTOEH

1000x:

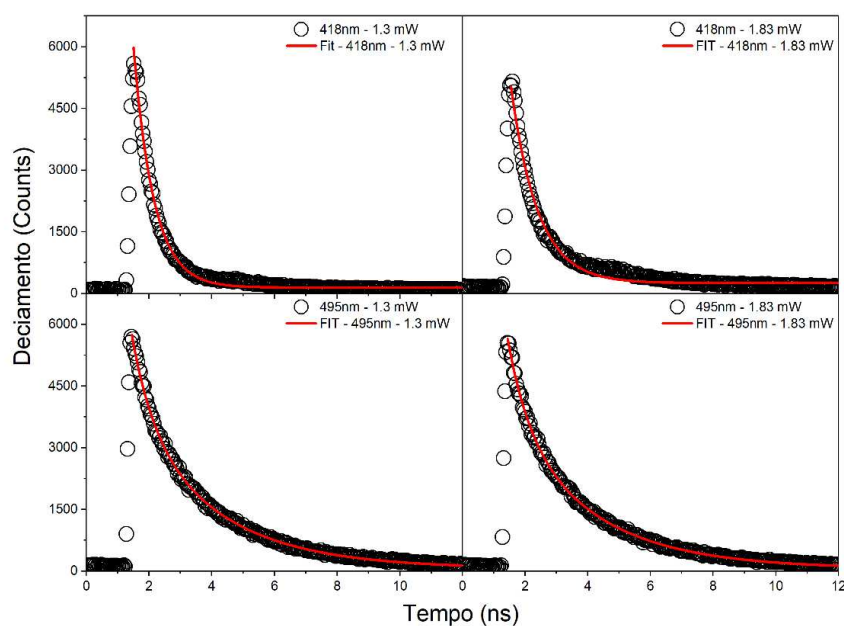


Figura 55: Gráfico do tempo de vida do TBTOEH na diluição de 1000x com seus respectivos ajustes.

100x:

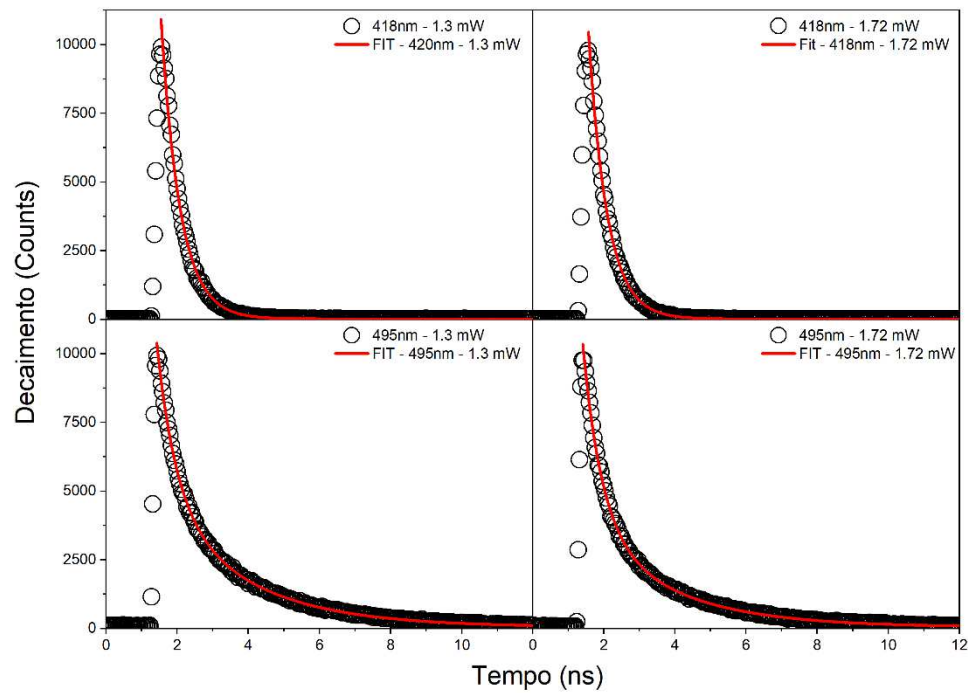


Figura 56: Gráfico do tempo de vida do TBTOEH na diluição de 100x com seus respectivos ajustes.

TBTOC8

1000x:

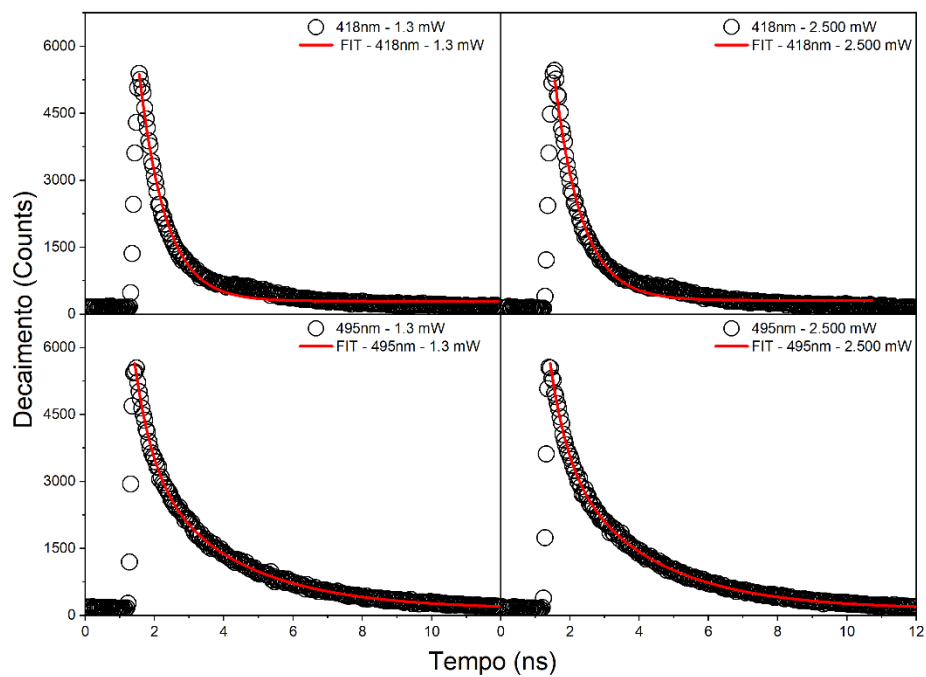


Figura 57: Gráfico do tempo de vida do TBTOC8 na diluição de 1000x com seus respectivos ajustes.

100x:

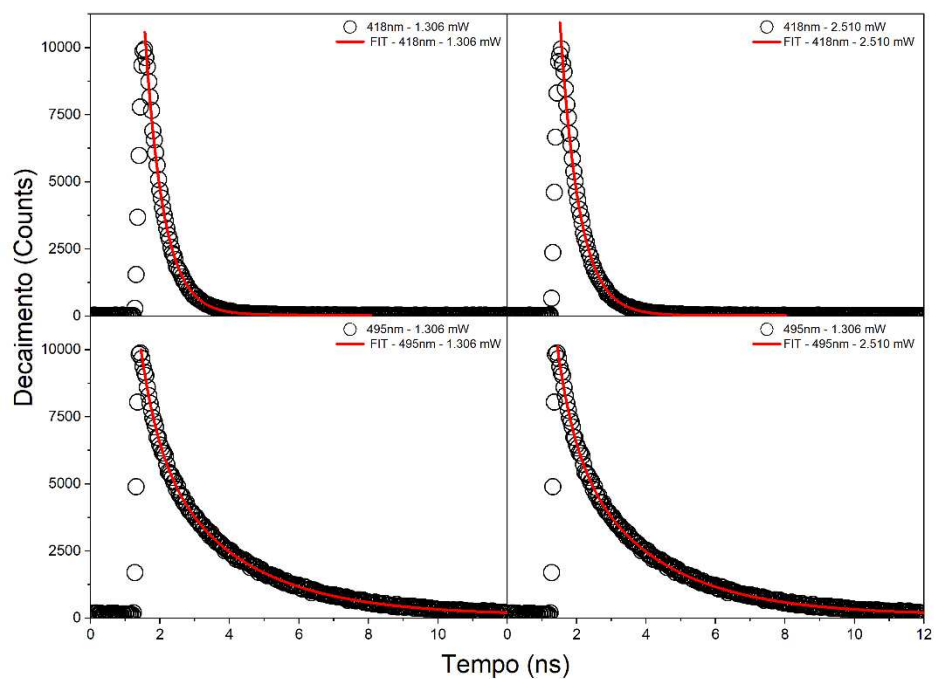


Figura 58: Gráfico do tempo de vida do TBTOC8 na diluição de 100x com seus respectivos ajustes.

TBT2OBu

1000x:

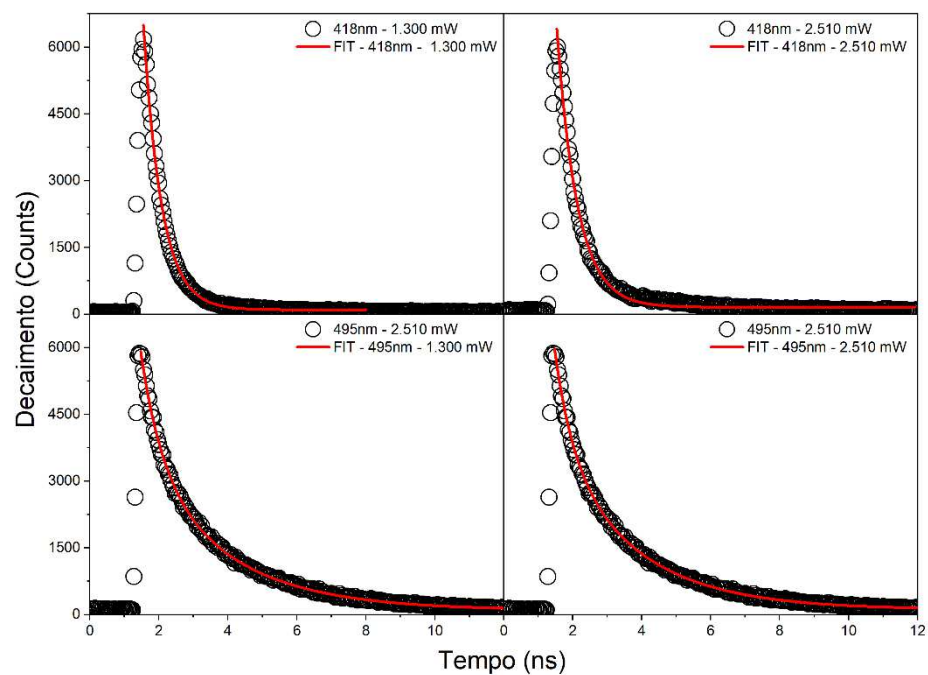


Figura 59: Gráfico do tempo de vida do TBT2OBu na diluição de 1000x com seus respectivos ajustes.

100x:

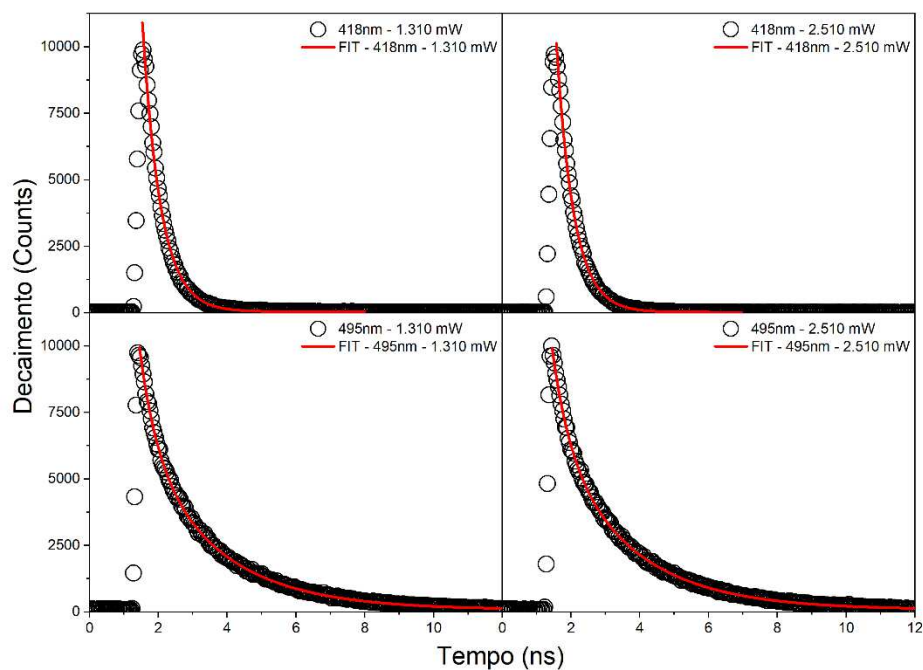


Figura 60: Gráfico do tempo de vida do TBT2OBu na diluição de 100x com seus respectivos ajustes.

TBT3OBu

1000x:

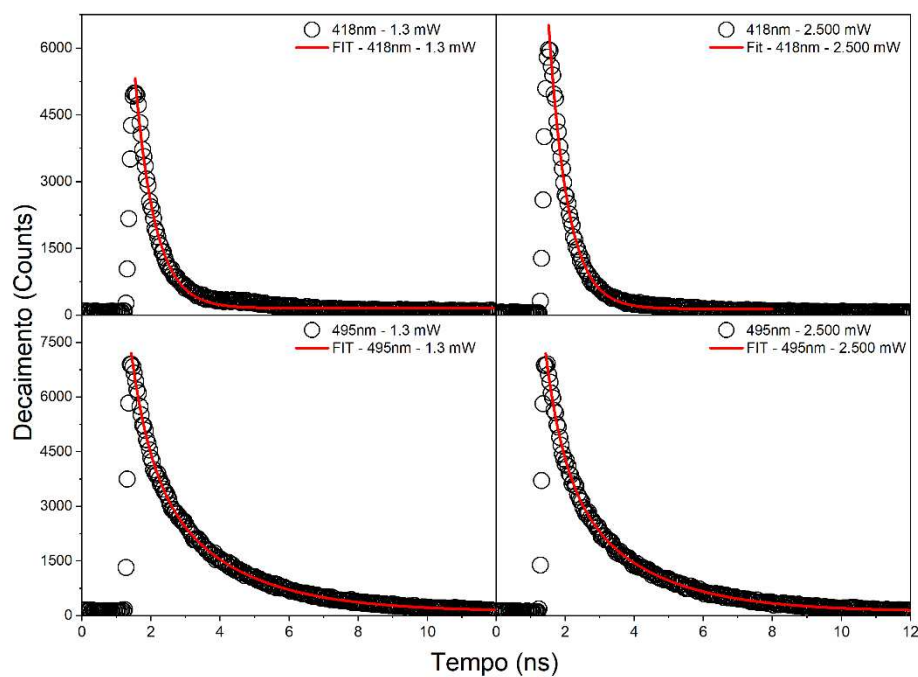


Figura 61: Gráfico do tempo de vida do TBT3OBu na diluição de 1000x com seus respectivos ajustes.

100x:

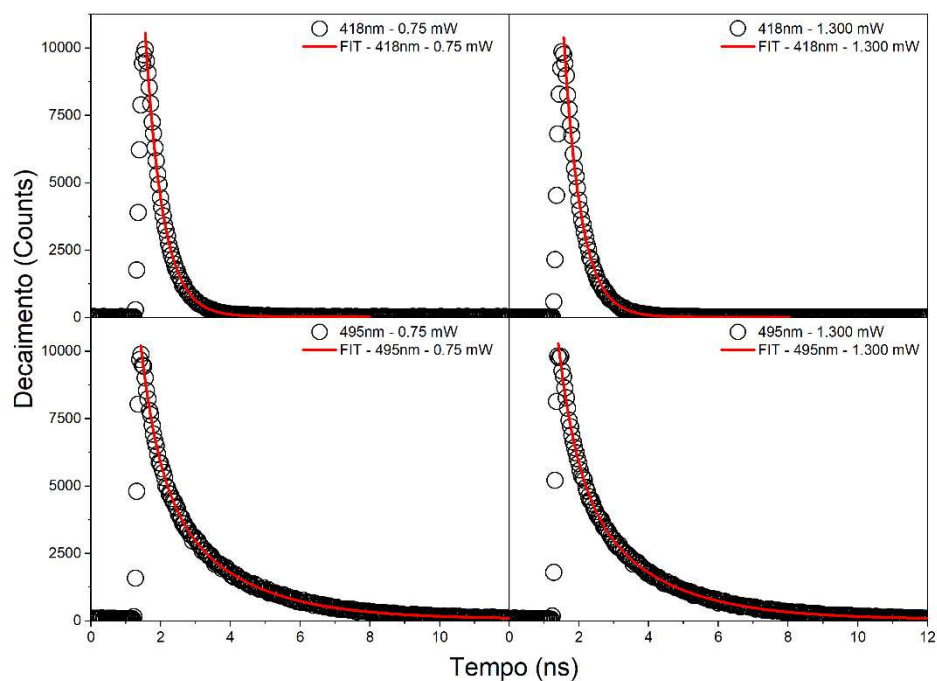


Figura 62: Gráfico do tempo de vida do TBT3OBU na diluição de 100x com seus respectivos ajustes.

TBTOTBDPS

1000x:

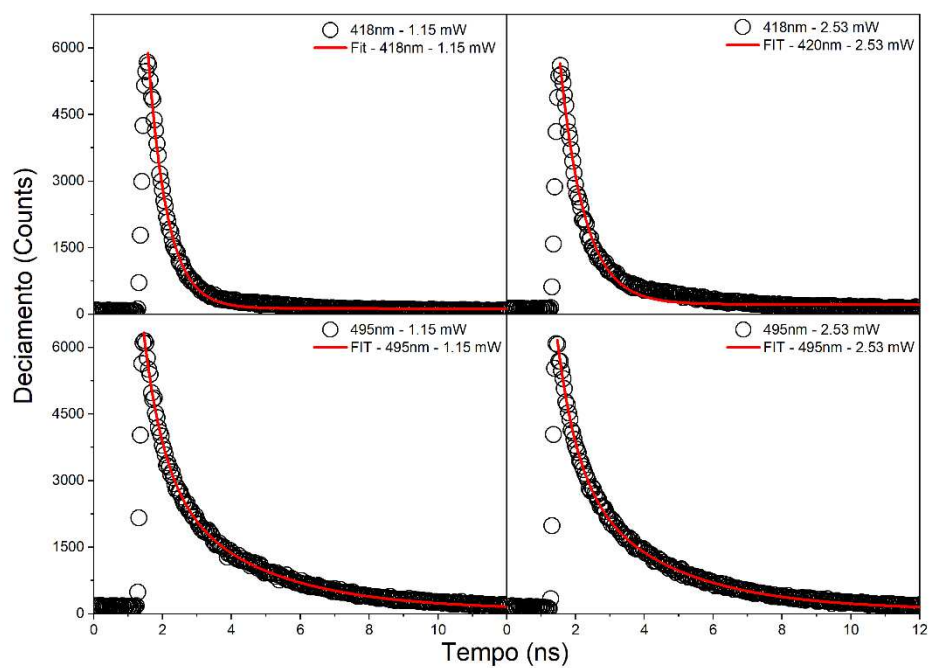


Figura 63: Gráfico do tempo de vida do TBTOTBDPS na diluição de 100x com seus respectivos ajustes.

100x:

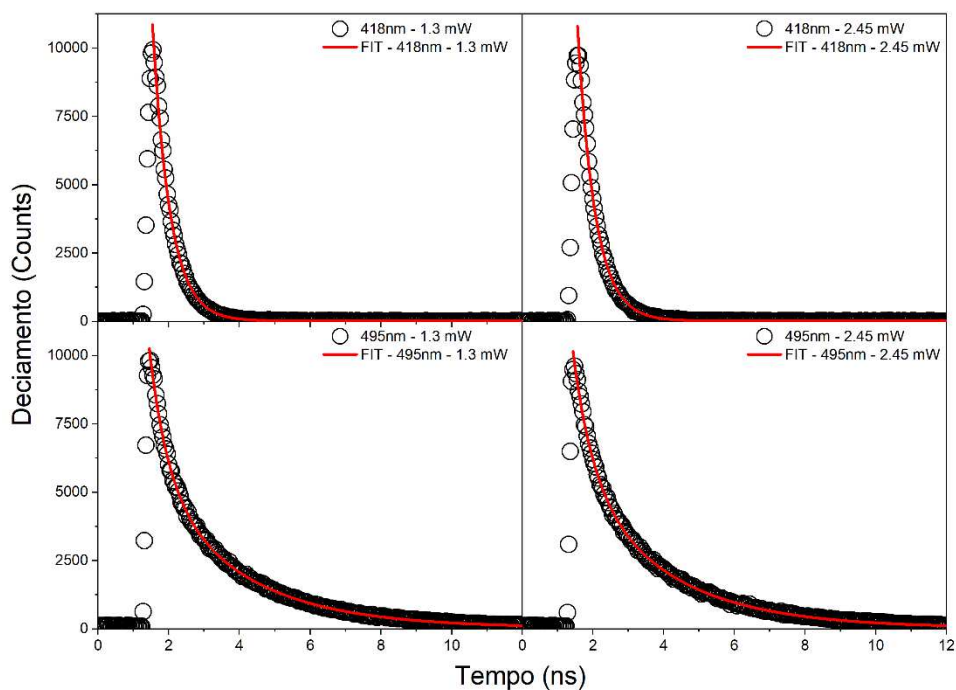


Figura 64: Gráfico do tempo de vida do TBOTBDPS na diluição de 100x com seus respectivos ajustes.

A.6.3Tabela

Tabela 10: Tabela com os dados do ajuste de uma exponencial do tempo de vida de fluorescência para a banda de 418nm.

| Tempo de vida de fluorescência para a banda de 418nm | | | | |
|--|-------------------|-------------------|---------------------|---------------------|
| | | | | |
| Material | | TBTOEH | | |
| Concentração | 1000x | | 100x | |
| Potência ($\pm 10 \mu\text{W}$) | 1300 | 1830 | 1300 | 1720 |
| $A_1 (\pm 0,001)$ | 1 | 1 | 1 | 1 |
| t_1 (ns) | $0,647 \pm 0,002$ | $0,854 \pm 0,005$ | $0,5382 \pm 0,0008$ | $0,5253 \pm 0,0006$ |
| Confiança (%) | 99 | 99 | 99 | 99 |
| | | | | |
| Material | | TBTOC8 | | |
| Concentração | 1000x | | 100x | |
| Potência ($\pm 10 \mu\text{W}$) | 1300 | 2500 | 1306 | 2510 |
| $A_1 (\pm 0,001)$ | 1 | 1 | 1 | 1 |
| t_1 (ns) | $0,769 \pm 0,004$ | $0,792 \pm 0,004$ | $0,5404 \pm 0,0009$ | $0,552 \pm 0,001$ |
| Confiança (%) | 99 | 99 | 99 | 99 |

| Material | | | | |
|-----------------------------|-------------------|-------------------|---------------------|---------------------|
| TBT2OBu | | | | |
| Concentração | 1000x | | 100x | |
| Potência ($\pm 10 \mu W$) | 1300 | 2510 | 1310 | 2510 |
| $A_1 (\pm 0,001)$ | 1 | 1 | 1 | 1 |
| t_1 (ns) | $0,530 \pm 0,001$ | $0,600 \pm 0,002$ | $0,529 \pm 0,001$ | $0,5071 \pm 0,0008$ |
| Confiança (%) | 99 | 99 | 99 | 99 |
| Material | | | | |
| TBT3OBu | | | | |
| Concentração | 1000x | | 100x | |
| Potência ($\pm 10 \mu W$) | 1300 | 2500 | 750 | 1300 |
| $A_1 (\pm 0,001)$ | 1 | 1 | 1 | 1 |
| t_1 (ns) | $0,586 \pm 0,002$ | $0,555 \pm 0,001$ | $0,5064 \pm 0,0008$ | $0,4991 \pm 0,0008$ |
| Confiança (%) | 99 | 99 | 99 | 99 |
| Material | | | | |
| TBTOTBDPS | | | | |
| Concentração | 1000x | | 100x | |
| Potência ($\pm 10 \mu W$) | 1150 | 2530 | 1300 | 2450 |
| $A_1 (\pm 0,001)$ | 1 | 1 | 1 | 1 |
| t_1 (ns) | $0,565 \pm 0,002$ | $0,719 \pm 0,003$ | $0,4955 \pm 0,0007$ | $0,4986 \pm 0,0008$ |
| Confiança (%) | 99 | 99 | 99 | 99 |

Tabela 11: Tabela com os dados do ajuste de duas exponenciais do tempo de vida de fluorescência para a banda de 495nm.

| Tempo de vida de fluorescência para a banda de 495 nm | | | | |
|---|-----------------|-----------------|-------------------|-------------------|
| Material | | | | |
| TBTOEH | | | | |
| Concentração | 1000x | | 100x | |
| Potência ($\pm 10 \mu W$) | 1300 | 1830 | 1300 | 1720 |
| $A_1 (\pm 0,001)$ | 0,755 | 0,746 | 0,764 | 0,700 |
| t_1 (ns) | $0,66 \pm 0,01$ | $0,66 \pm 0,01$ | $0,561 \pm 0,003$ | $0,575 \pm 0,004$ |
| $A_2 (\pm 0,001)$ | 0,245 | 0,254 | 0,236 | 0,300 |
| t_2 (ns) | $2,69 \pm 0,02$ | $2,69 \pm 0,02$ | $2,56 \pm 0,02$ | $2,53 \pm 0,02$ |
| Confiança (%) | 99 | 99 | 99 | 99 |
| $t_{\text{médio}}$ (ns) | $1,82 \pm 0,02$ | $1,84 \pm 0,02$ | $1,73 \pm 0,02$ | $1,85 \pm 0,02$ |

| Material | | | | |
|-----------------------------|-------------------|--------------------|-------------------|-------------------|
| TBT0C8 | | | | |
| Concentração | 1000x | | 100x | |
| Potência ($\pm 10 \mu W$) | 1300 | 2530 | 1300 | 2450 |
| $A_1 (\pm 0,001)$ | 0,720 | 0,740 | 0,766 | 0,754 |
| t_1 (ns) | $0,536 \pm 0,006$ | $0,507 \pm 0,006$ | $0,522 \pm 0,005$ | $0,523 \pm 0,005$ |
| $A_2 (\pm 0,001)$ | 0,280 | 0,260 | 0,234 | 0,246 |
| t_2 (ns) | $2,69 \pm 0,02$ | $2,62 \pm 0,01$ | $2,51 \pm 0,01$ | $2,52 \pm 0,01$ |
| Confiança ($\pm 0,3\%$) | 99 | 99 | 99 | 99 |
| $t_{\text{médio}}$ (ns) | $1,96 \pm 0,02$ | $1,87 \pm 0,01$ | $1,705 \pm 0,09$ | $1,744 \pm 0,008$ |
| Material | | | | |
| TBT2OBu | | | | |
| Concentração | 1000x | | 100x | |
| Potência ($\pm 10 \mu W$) | 1300 | 2510 | 1310 | 2510 |
| $A_1 (\pm 0,001)$ | 0,744 | 0,750 | 0,764 | 0,723 |
| t_1 (ns) | $0,523 \pm 0,005$ | $0,5172 \pm 0,006$ | $0,507 \pm 0,005$ | $0,498 \pm 0,005$ |
| $A_2 (\pm 0,001)$ | 0,256 | 0,250 | 0,236 | 0,277 |
| t_2 (ns) | $2,37 \pm 0,01$ | $2,29 \pm 0,01$ | $2,209 \pm 0,009$ | $2,205 \pm 0,008$ |
| Confiança ($\pm 0,3\%$) | 99 | 99 | 99 | 99 |
| $t_{\text{médio}}$ (ns) | $1,648 \pm 0,008$ | $1,574 \pm 0,008$ | $1,483 \pm 0,009$ | $1,572 \pm 0,007$ |
| Material | | | | |
| TBT3OBu | | | | |
| Concentração | 1000x | | 100x | |
| Potência ($\pm 10 \mu W$) | 1300 | 2500 | 750 | 1300 |
| $A_1 (\pm 0,001)$ | 0,784 | 0,778 | 0,740 | 0,780 |
| t_1 (ns) | $0,551 \pm 0,005$ | $0,537 \pm 0,005$ | $0,52 \pm 0,01$ | $0,545 \pm 0,005$ |
| $A_2 (\pm 0,001)$ | 0,216 | 0,222 | 0,260 | 0,220 |
| t_2 (ns) | $2,35 \pm 0,01$ | $2,30 \pm 0,01$ | $2,16 \pm 0,01$ | $2,20 \pm 0,01$ |
| Confiança ($\pm 0,3\%$) | 99 | 99 | 99 | 99 |
| $t_{\text{médio}}$ (ns) | $1,523 \pm 0,008$ | $1,507 \pm 0,008$ | $1,493 \pm 0,009$ | $1,426 \pm 0,007$ |
| Material | | | | |
| TBTOTBDPS | | | | |
| Concentração | 1000x | | 100x | |
| Potência ($\pm 10 \mu W$) | 1150 | 2530 | 1300 | 2450 |
| $A_1 (\pm 0,001)$ | 0,760 | 0,745 | 0,750 | 0,742 |
| t_1 (ns) | $0,593 \pm 0,006$ | $0,579 \pm 0,006$ | $0,516 \pm 0,004$ | $0,554 \pm 0,005$ |

| | | | | |
|---------------------------|-----------------|-----------------|-------------------|-------------------|
| $A_2 (\pm 0,001)$ | 0,240 | 0,255 | 0,250 | 0,258 |
| t_2 (ns) | $2,86 \pm 0,03$ | $2,78 \pm 0,02$ | $2,49 \pm 0,01$ | $2,50 \pm 0,01$ |
| Confiança ($\pm 0,3\%$) | 99 | 99 | 99 | 99 |
| $t_{\text{médio}}$ (ns) | $1,96 \pm 0,02$ | $1,95 \pm 0,02$ | $1,733 \pm 0,008$ | $1,743 \pm 0,008$ |

A.7 Simulação computacional

A.6.1 Espécies emissoras

TBTOEH

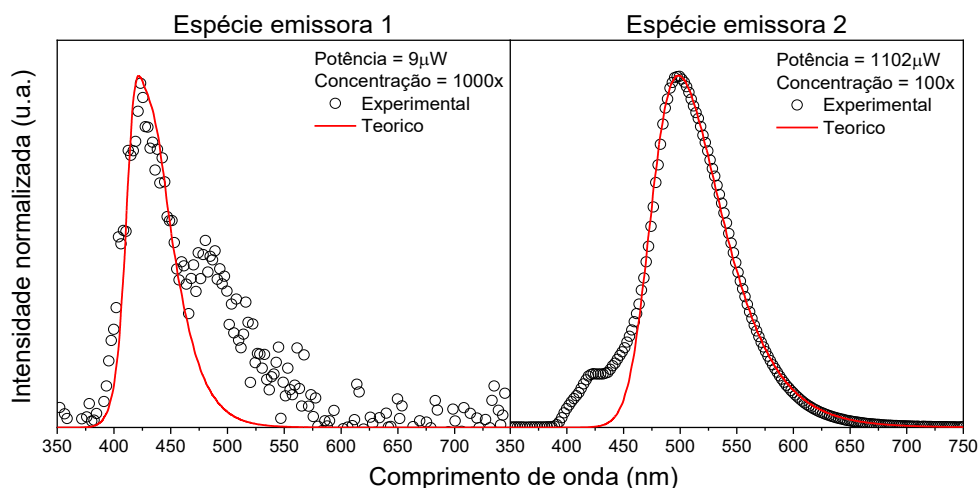


Figura 65: Gráfico das duas espécies emissoras do oligômero TBTOEH, onde a espécie 1 representa o oligômero isolado e a espécie 2 representa o excíplex.

TBTOC8

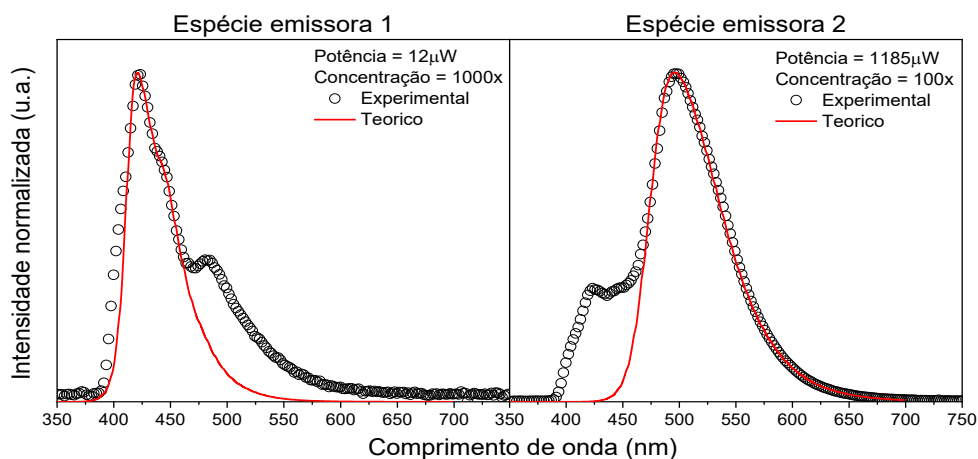


Figura 66: Gráfico das duas espécies emissoras do oligômero TBTOC8, onde a espécie 1 representa o oligômero isolado e a espécie 2 representa o excíplex.

TBT3OBu

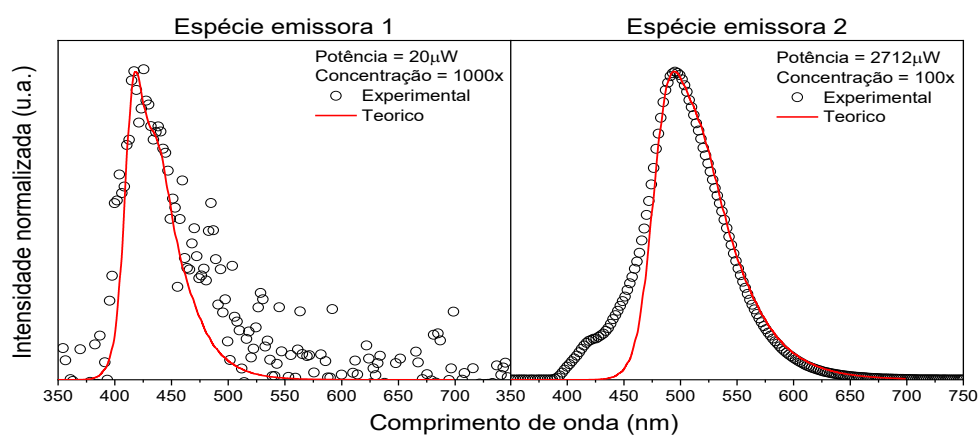


Figura 67: Gráfico das duas espécies emissoras do oligômero TBT3OBu, onde a espécie 1 representa o oligômero isolado e a espécie 2 representa o excíplex.

TBT2OBu

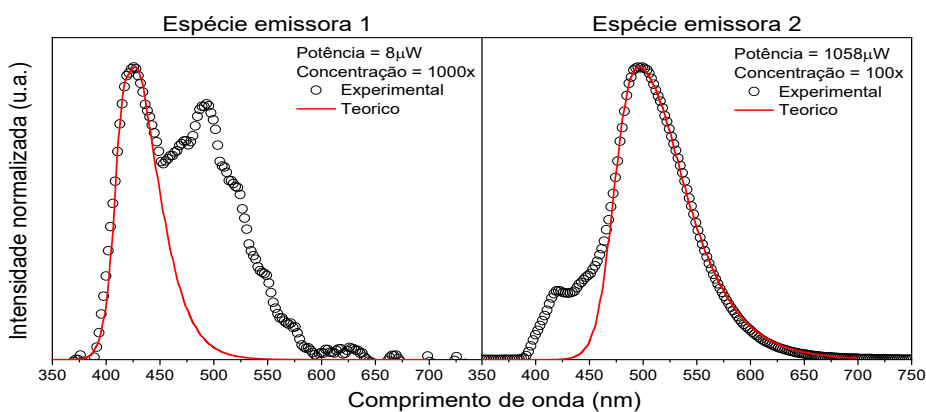


Figura 68: Gráfico das duas espécies emissoras do oligômero TBT2OBu, onde a espécie 1 representa o oligômero isolado e a espécie 2 representa o excíplex.

TBTOTBDPS

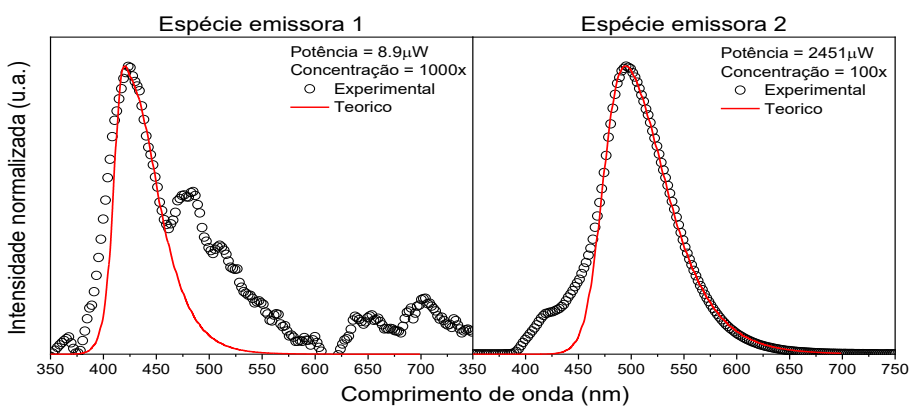


Figura 69: Gráfico das duas espécies emissoras do oligômero TBT2OBu, onde a espécie 1 representa o oligômero isolado e a espécie 2 representa o excíplex.

A.6.2 Simulações

TBTOEH

1000x:

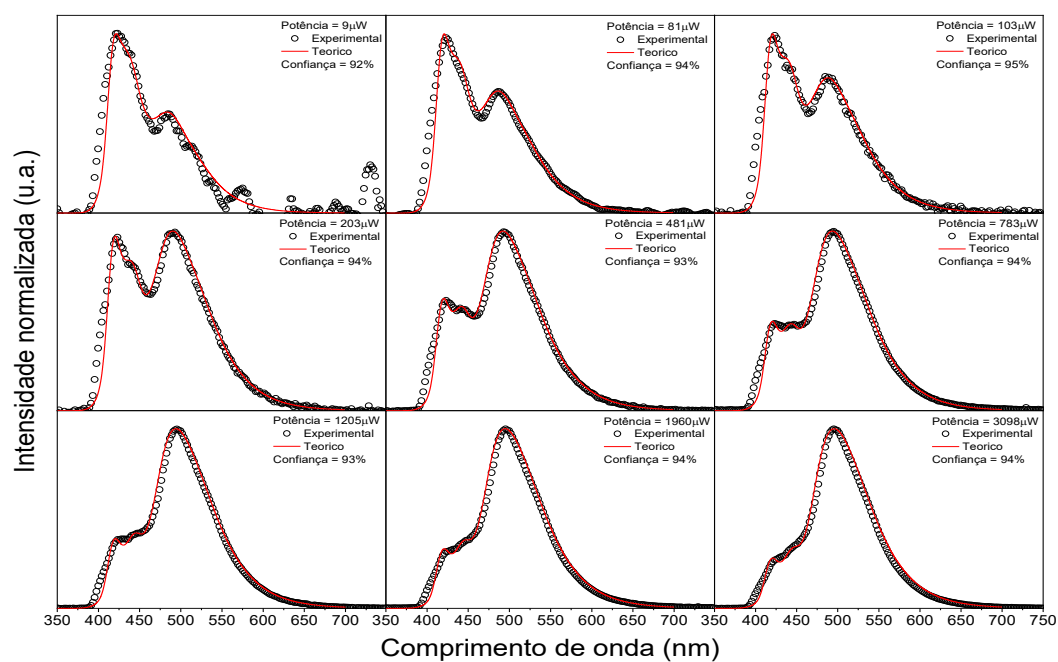


Figura 70: Simulação dos espectros de PL normalizado do TBTOEH diluído 1000x.

100x:

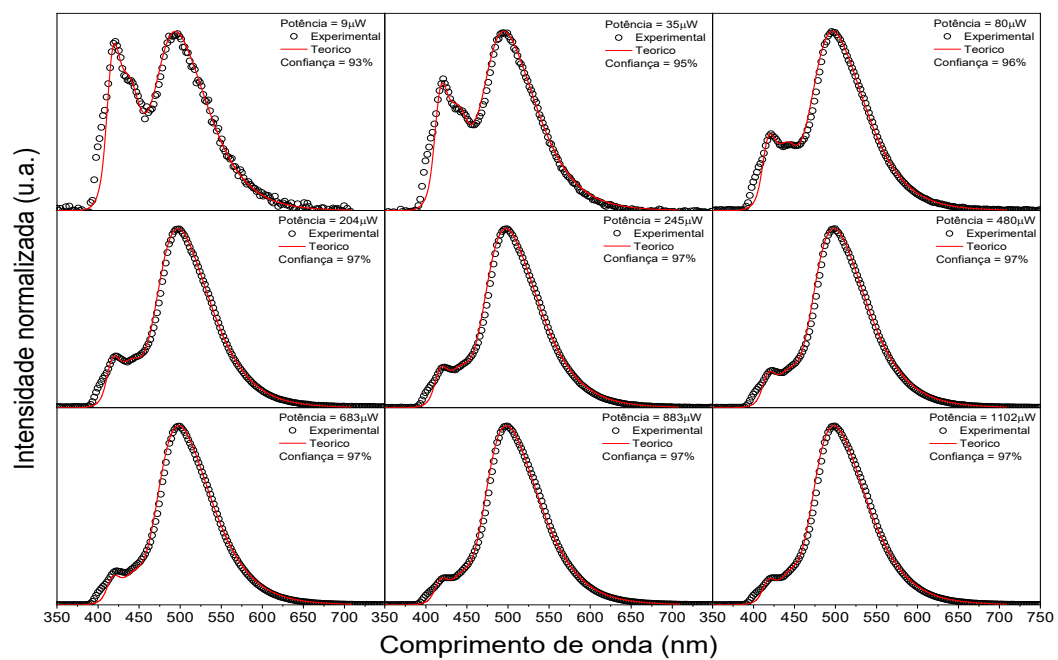


Figura 71: Simulação dos espectros de PL normalizado do TBTOEH diluído 100x.

TBTOC8

1000x:

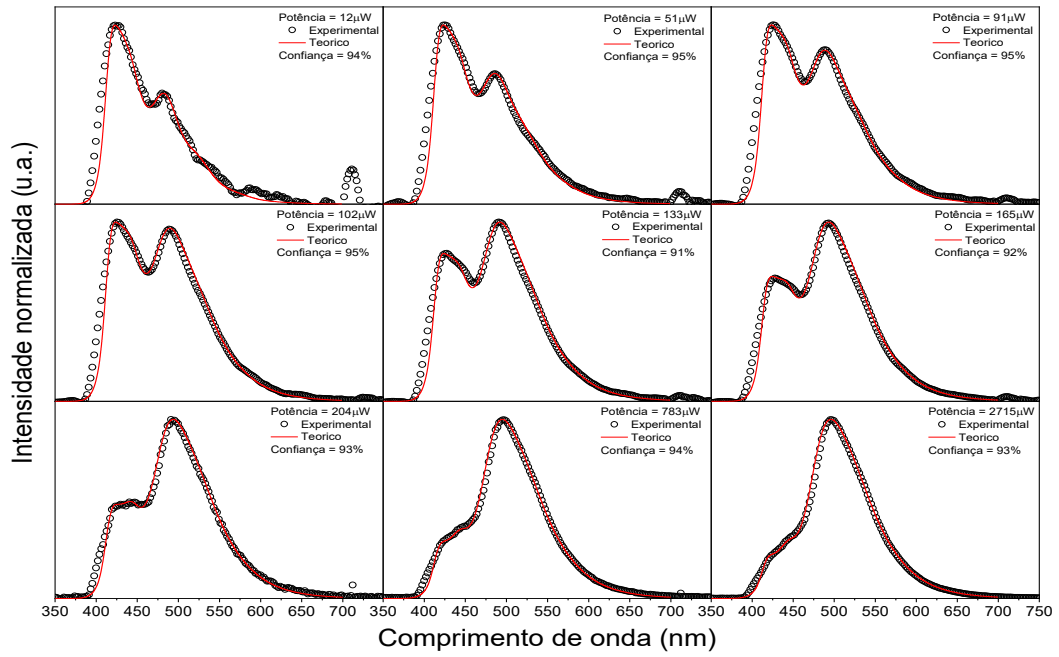


Figura 72: Simulação dos espectros de PL normalizado do TBTOC8 diluído 1000x.

100x:

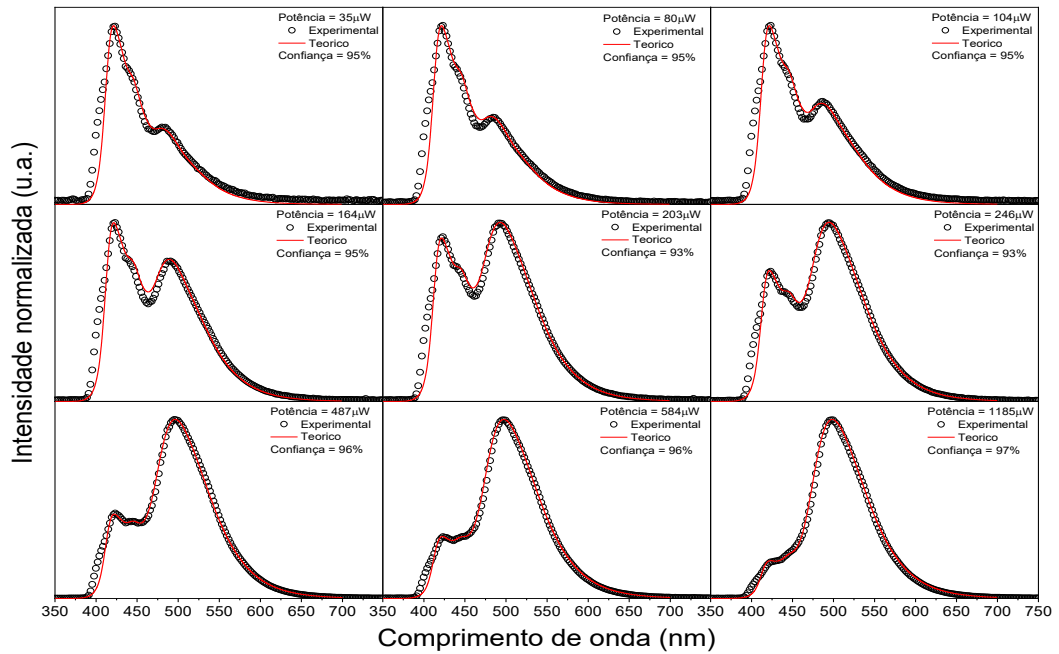


Figura 73: Simulação dos espectros de PL normalizado do TBTOC8 diluído 100x.

TBT3OBu

1000x:

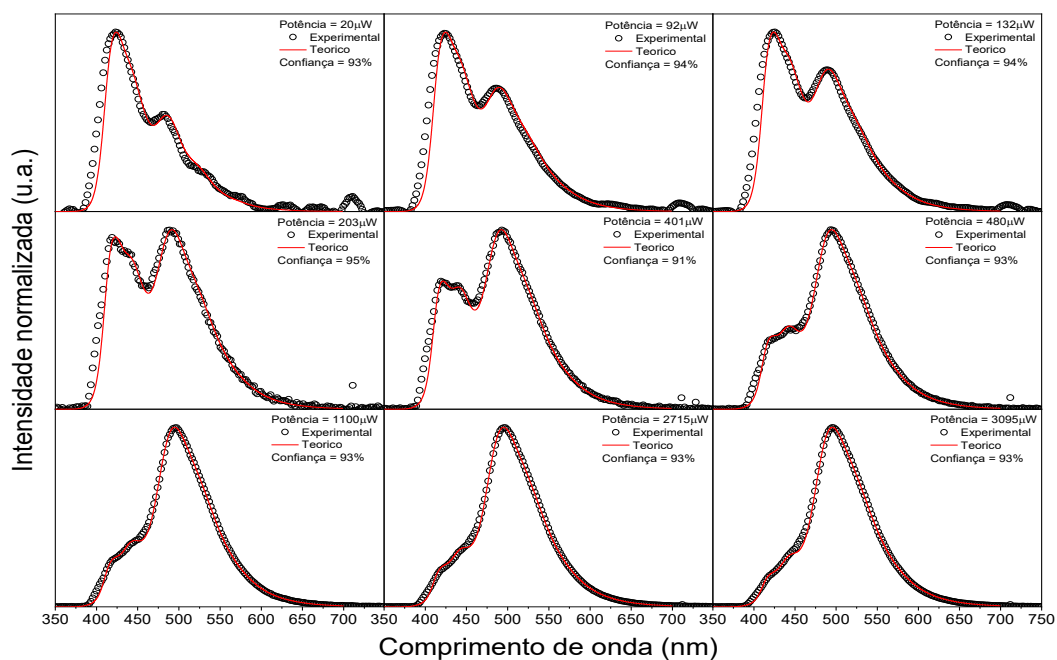


Figura 74: Simulação dos espectros de PL normalizado do TBT3OBu diluído 1000x.

100x:

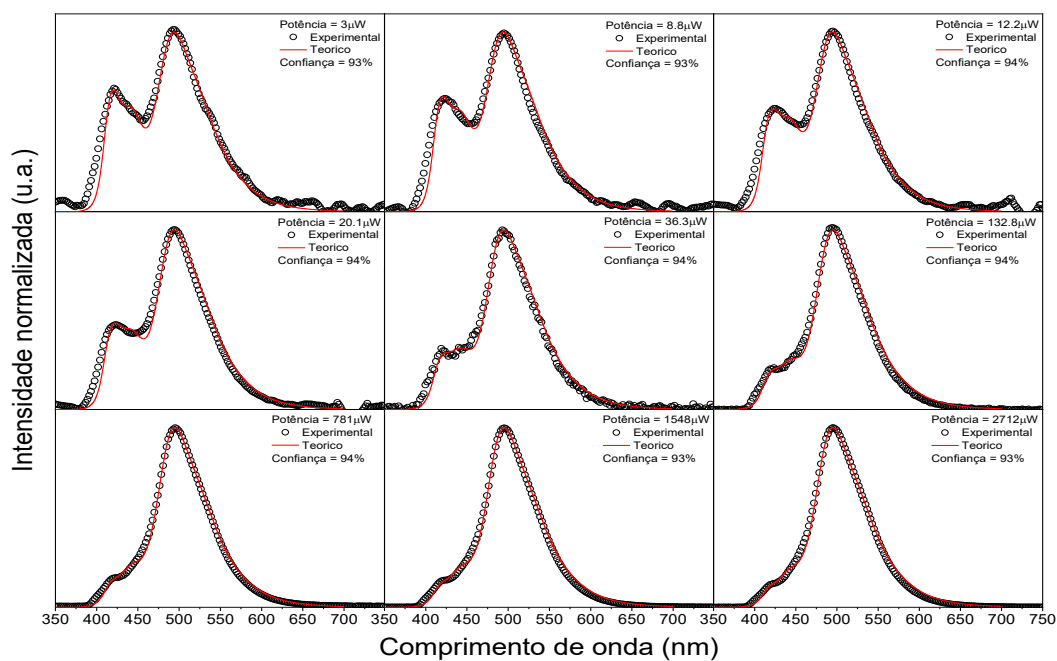


Figura 75: Simulação dos espectros de PL normalizado do TBT3OBu diluído 100x.

TBT2OBu

1000x:

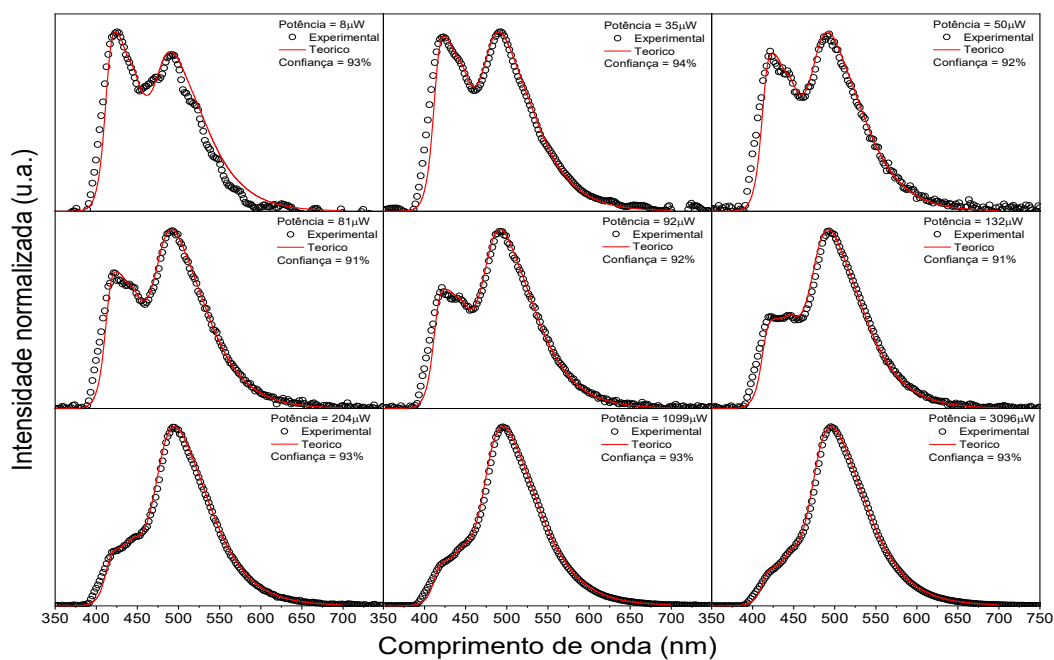


Figura 76: Simulação dos espectros de PL normalizado do TBT2OBu diluído 1000x.

100x:

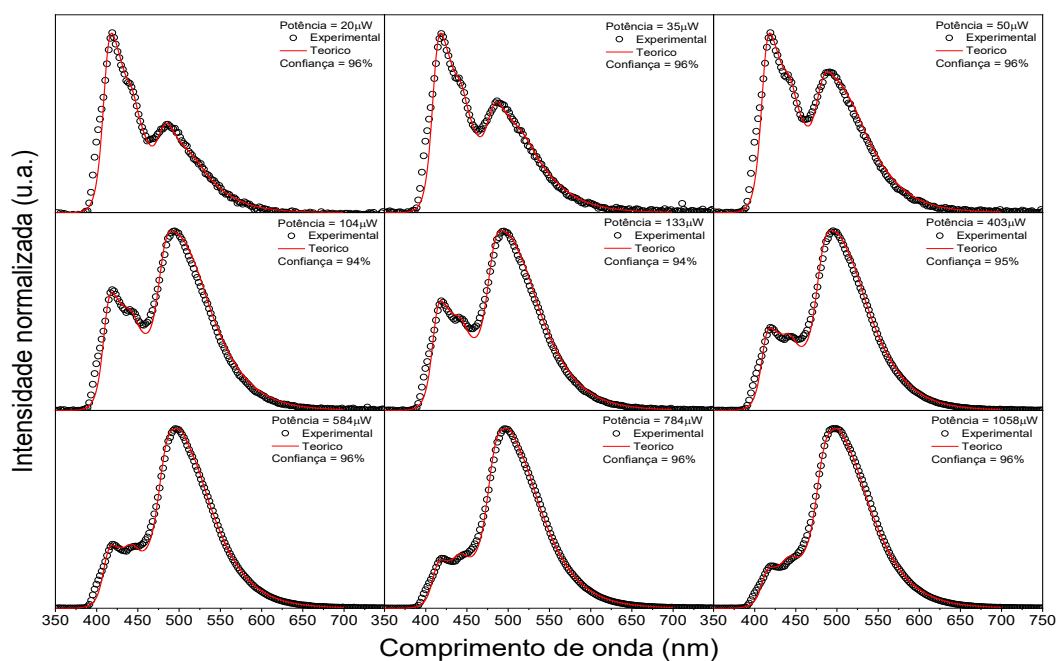


Figura 77: Simulação dos espectros de PL normalizado do TBT2OBu diluído 100x.

TBTOTBDPS

1000x:

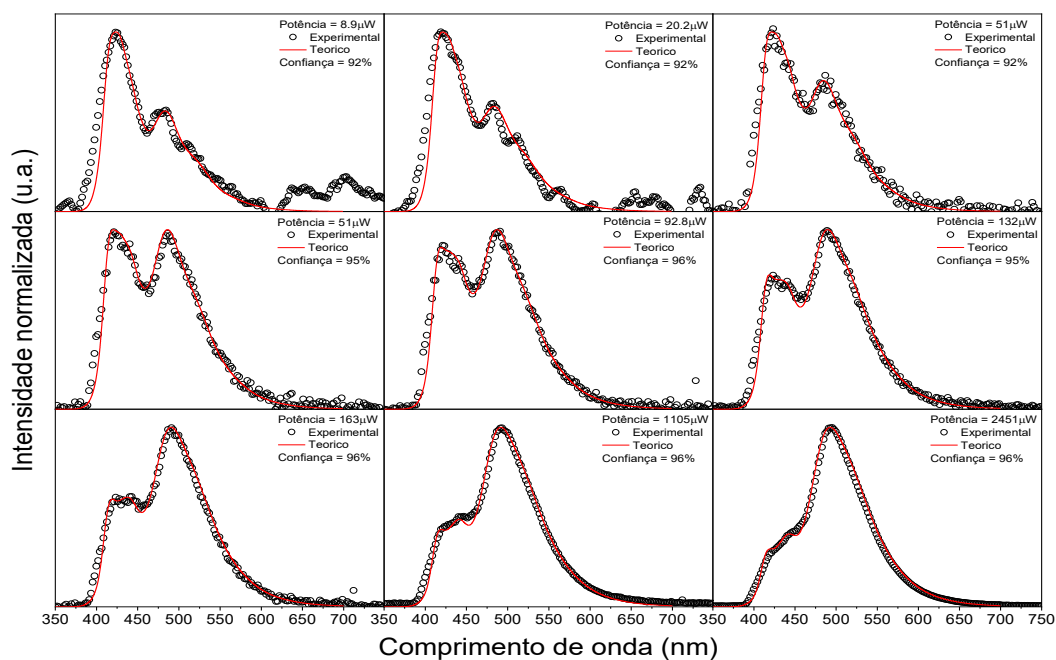


Figura 78: Simulação dos espectros de PL normalizado do TBTOTBDPS diluído 1000x.

100x:

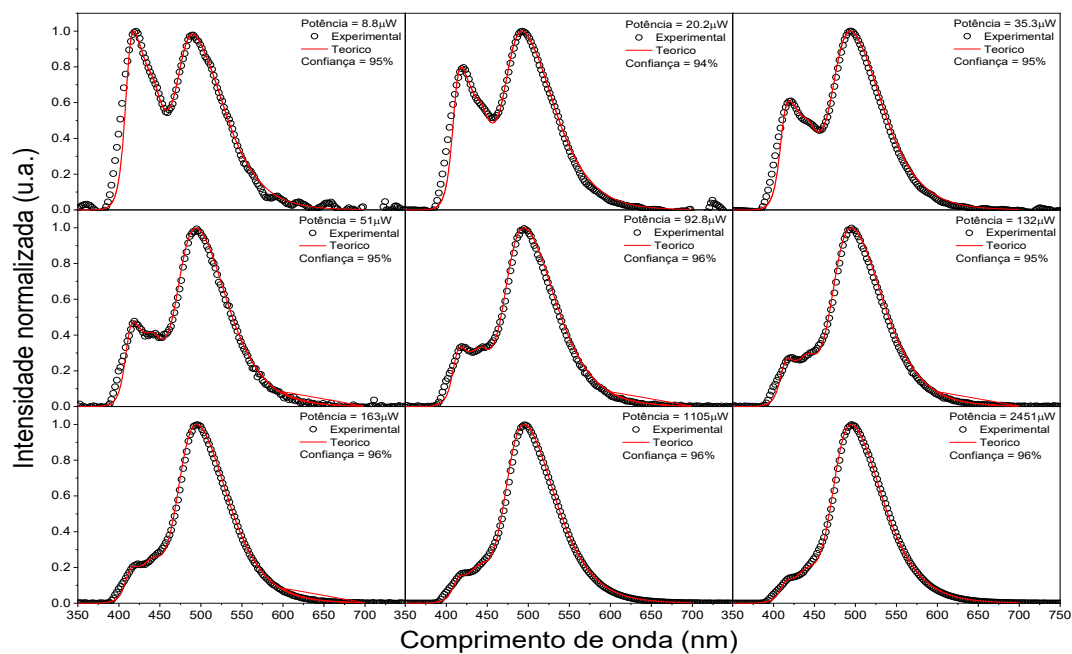


Figura 79: Simulação dos espectros de PL normalizado do TBTOTBDPS diluído 100x.

A.6.3 Razão entre os picos da PL e razão entre os pesos de cada espécie emissora

TBTOEH

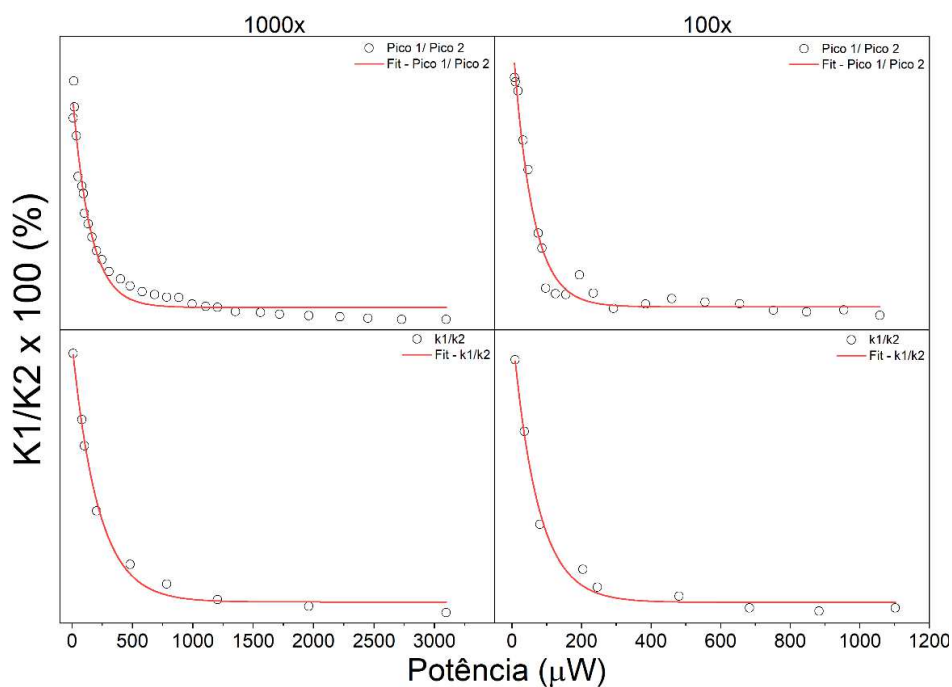


Figura 80: Gráfico da razão entre os picos de PL em função da potência e da razão dos pesos utilizados na simulação para emissão de cada espécie em função da potência, para o oligômero TBTOEH.

TBTOC8

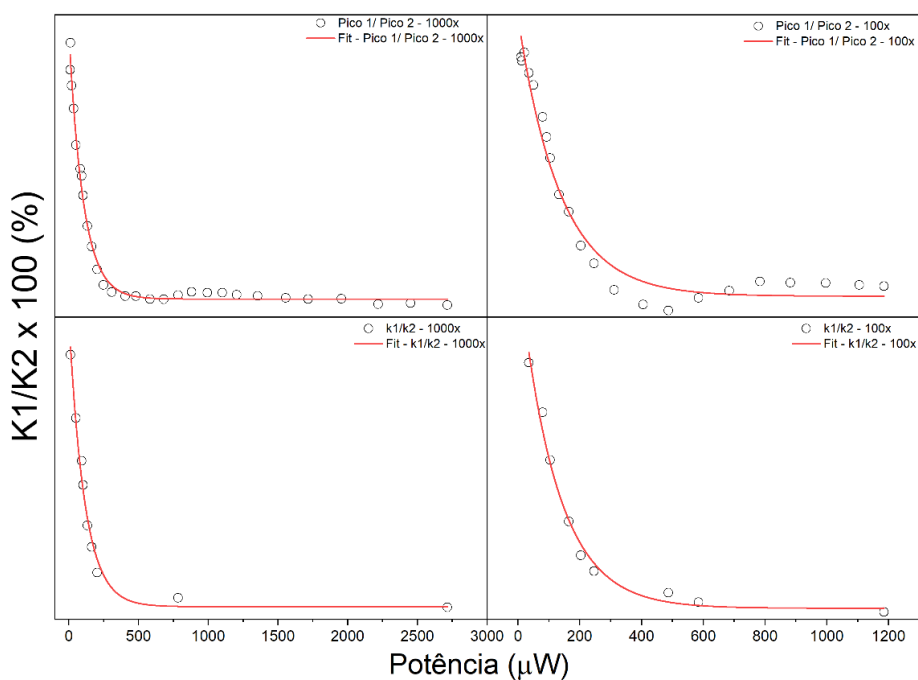


Figura 81: Gráfico da razão entre os picos de PL em função da potência e da razão dos pesos utilizados na simulação para emissão de cada espécie em função da potência, para o oligômero TBTOC8.

TBT3OBu

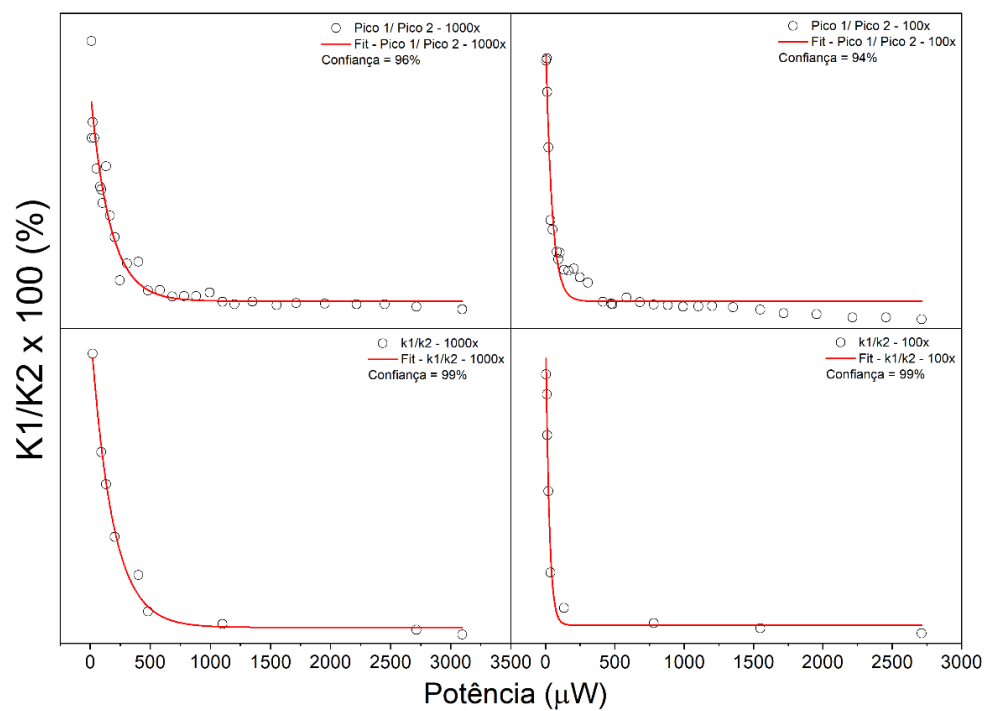


Figura 82: Gráfico da razão entre os picos de PL em função da potência e da razão dos pesos utilizados na simulação para emissão de cada espécie em função da potência, para o oligômero TBT3OBu.

TBT2OBu

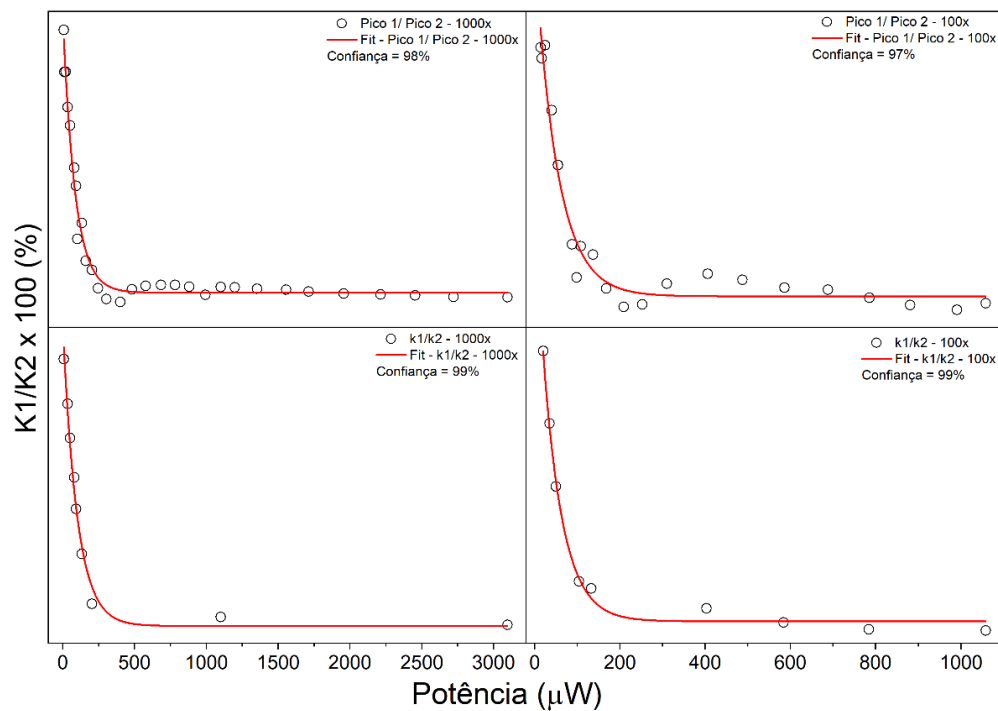


Figura 83: Gráfico da razão entre os picos de PL em função da potência e da razão dos pesos utilizados na simulação para emissão de cada espécie em função da potência, para o oligômero TBT2OBu.

TBTOTBDPS

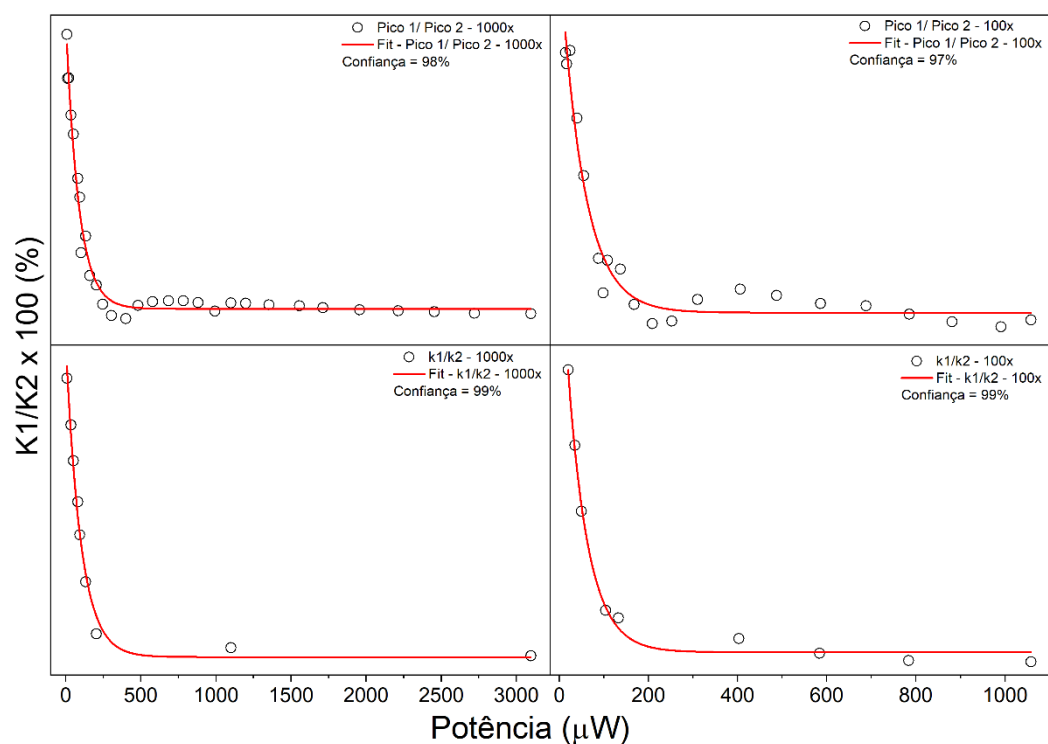


Figura 84: Gráfico da razão entre os picos de PL em função da potência e da razão dos pesos utilizados na simulação para emissão de cada espécie em função da potência, para o oligômero TBTOTBDPS.

A.6.4 Fator de Huang-Rhys

A.6.4.1 Gráfico

S1

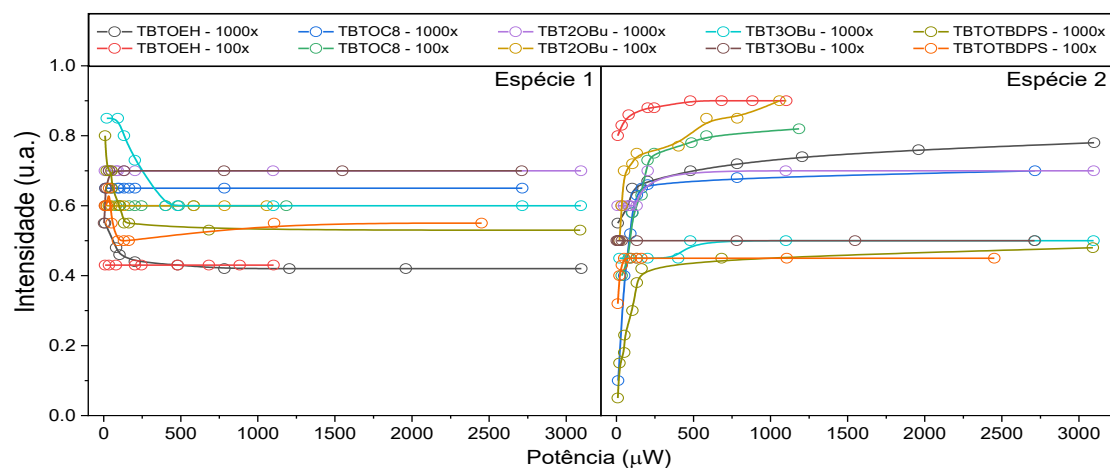


Figura 85: Gráfico da intensidade do fator de Huang-Rhys referente a energia vibracional da ligação CH_2 , em função da potência para as espécies 1 e 2, dos cinco oligômeros nas duas concentrações.

S2

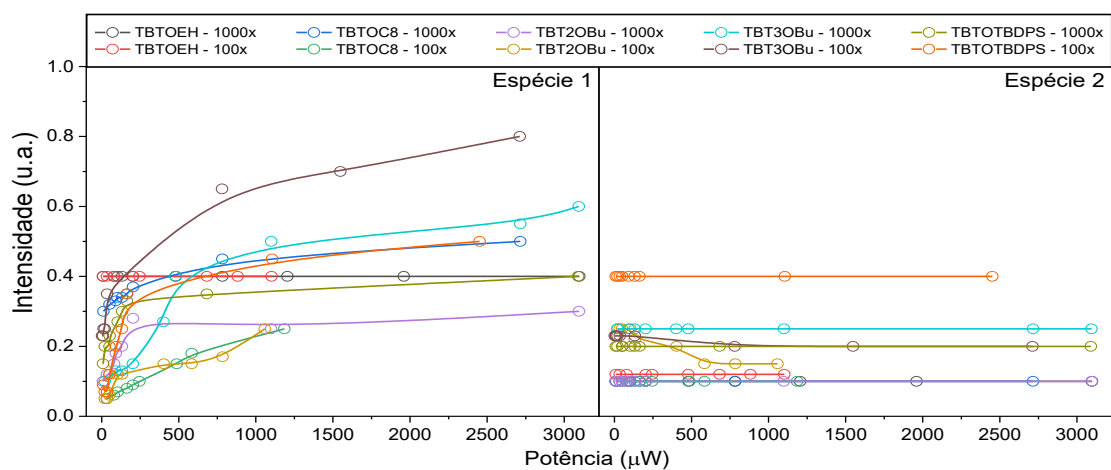


Figura 86: Gráfico da intensidade do fator de Huang-Rhys referente a energia vibracional da ligação CO, em função da potência para as espécies 1 e 2, dos cinco oligômeros nas duas concentrações.

S3

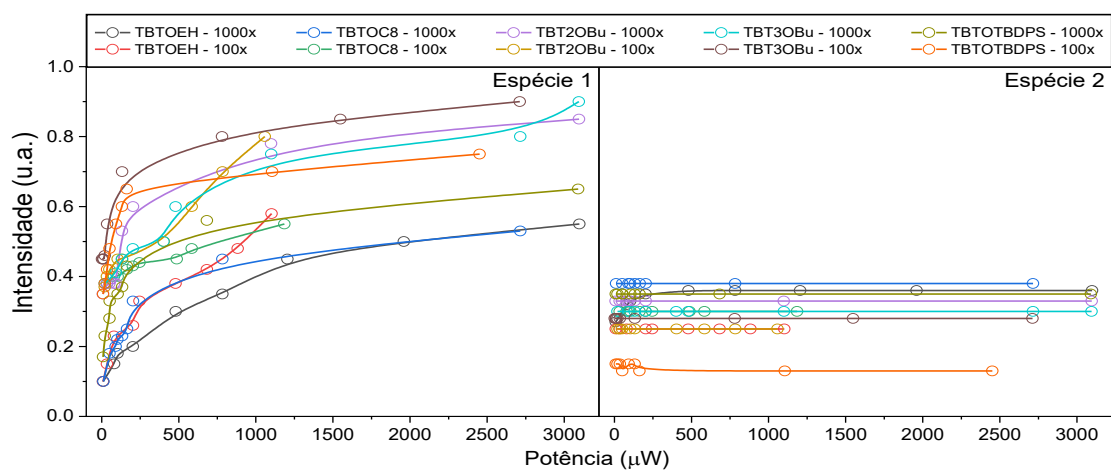


Figura 87: Gráfico da intensidade do fator de Huang-Rhys referente a energia vibracional do anel de benzeno, em função da potência para as espécies 1 e 2, dos cinco oligômeros nas duas concentrações.

A.6.4.2 Tabela

S1

Tabela 12: Tabela com a variação do fator de Huang-Rhys referente a ligação CH_2 das duas espécies de cada oligômero e concentração.

| S1 | | | | | | | | | |
|-----------|--------|---------|---------|-----------|--------|--------|---------|---------|-----------|
| Espécie 1 | | | | | | | | | |
| 1000x | | | | | 100x | | | | |
| TBTOEH | TBTOC8 | TBT2OBu | TBT3OBu | TBTOTBDPS | TBTOEH | TBTOC8 | TBT2OBu | TBT3OBu | TBTOTBDPS |
| 0.55 | 0.65 | 0.7 | 0.85 | 0.8 | 0.43 | 0.6 | 0.6 | 0.55 | 0.6 |
| 0.48 | 0.65 | 0.7 | 0.85 | 0.7 | 0.43 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 |
| 0.46 | 0.65 | 0.7 | 0.8 | 0.7 | 0.43 | 0.6 | 0.6 | 0.65 | 0.65 |
| 0.44 | 0.65 | 0.7 | 0.73 | 0.65 | 0.43 | 0.6 | 0.6 | 0.65 | 0.55 |
| 0.43 | 0.65 | 0.7 | 0.6 | 0.6 | 0.43 | 0.6 | 0.6 | 0.7 | 0.5 |
| 0.42 | 0.65 | 0.7 | 0.6 | 0.55 | 0.43 | 0.6 | 0.6 | 0.7 | 0.5 |
| 0.42 | 0.65 | 0.7 | 0.6 | 0.55 | 0.43 | 0.6 | 0.6 | 0.7 | 0.5 |
| 0.42 | 0.65 | 0.7 | 0.6 | 0.53 | 0.43 | 0.6 | 0.6 | 0.7 | 0.55 |
| 0.42 | 0.65 | 0.7 | 0.6 | 0.53 | 0.43 | 0.6 | 0.6 | 0.7 | 0.55 |
| Espécie 2 | | | | | | | | | |
| 1000x | | | | | 100x | | | | |
| TBTOEH | TBTOC8 | TBT2OBu | TBT3OBu | TBTOTBDPS | TBTOEH | TBTOC8 | TBT2OBu | TBT3OBu | TBTOTBDPS |
| 0.55 | 0.1 | 0.6 | 0.45 | 0.05 | 0.8 | 0.4 | 0.5 | 0.5 | 0.32 |
| 0.6 | 0.4 | 0.6 | 0.45 | 0.15 | 0.83 | 0.45 | 0.6 | 0.5 | 0.4 |
| 0.65 | 0.52 | 0.6 | 0.45 | 0.18 | 0.86 | 0.58 | 0.7 | 0.5 | 0.43 |
| 0.67 | 0.58 | 0.6 | 0.45 | 0.23 | 0.88 | 0.63 | 0.72 | 0.5 | 0.45 |
| 0.7 | 0.63 | 0.6 | 0.45 | 0.3 | 0.88 | 0.73 | 0.75 | 0.5 | 0.45 |
| 0.72 | 0.65 | 0.6 | 0.5 | 0.38 | 0.9 | 0.75 | 0.77 | 0.5 | 0.45 |
| 0.74 | 0.66 | 0.7 | 0.5 | 0.42 | 0.9 | 0.78 | 0.85 | 0.5 | 0.45 |
| 0.76 | 0.68 | 0.7 | 0.5 | 0.45 | 0.9 | 0.8 | 0.85 | 0.5 | 0.45 |
| 0.78 | 0.7 | 0.7 | 0.5 | 0.48 | 0.9 | 0.82 | 0.9 | 0.5 | 0.45 |

S2

Tabela 13: Tabela com a variação do fator de Huang-Rhys referente a ligação CO das duas espécies de cada oligômero e concentração.

| S2 | | | | | | | | | |
|-----------|--------|---------|---------|-----------|--------|--------|---------|---------|-----------|
| Espécie 1 | | | | | | | | | |
| 1000x | | | | | 100x | | | | |
| TBTOEH | TBTOC8 | TBT2OBu | TBT3OBu | TBTOTBDPS | TBTOEH | TBTOC8 | TBT2OBu | TBT3OBu | TBTOTBDPS |
| 0.4 | 0.3 | 0.1 | 0.1 | 0.15 | 0.4 | 0.05 | 0.05 | 0.23 | 0.09 |
| 0.4 | 0.32 | 0.12 | 0.13 | 0.2 | 0.4 | 0.06 | 0.05 | 0.23 | 0.07 |
| 0.4 | 0.33 | 0.12 | 0.13 | 0.2 | 0.4 | 0.07 | 0.06 | 0.25 | 0.07 |
| 0.4 | 0.34 | 0.15 | 0.15 | 0.23 | 0.4 | 0.08 | 0.12 | 0.25 | 0.12 |
| 0.4 | 0.34 | 0.18 | 0.27 | 0.27 | 0.4 | 0.09 | 0.12 | 0.35 | 0.2 |
| 0.4 | 0.35 | 0.2 | 0.4 | 0.3 | 0.4 | 0.1 | 0.15 | 0.4 | 0.25 |
| 0.4 | 0.37 | 0.28 | 0.5 | 0.33 | 0.4 | 0.15 | 0.15 | 0.65 | 0.35 |
| 0.4 | 0.45 | 0.25 | 0.55 | 0.35 | 0.4 | 0.18 | 0.17 | 0.7 | 0.45 |
| 0.4 | 0.5 | 0.3 | 0.6 | 0.4 | 0.4 | 0.25 | 0.25 | 0.8 | 0.5 |
| Espécie 2 | | | | | | | | | |
| 1000x | | | | | 100x | | | | |
| TBTOEH | TBTOC8 | TBT2OBu | TBT3OBu | TBTOTBDPS | TBTOEH | TBTOC8 | TBT2OBu | TBT3OBu | TBTOTBDPS |
| 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.25 | 0.2 | 0.12 | 0.1 | 0.25 | 0.23 | 0.4 |
| 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.25 | 0.2 | 0.12 | 0.1 | 0.25 | 0.23 | 0.4 |
| 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.25 | 0.2 | 0.12 | 0.1 | 0.25 | 0.23 | 0.4 |
| 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.25 | 0.2 | 0.12 | 0.1 | 0.25 | 0.23 | 0.4 |
| 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.25 | 0.2 | 0.12 | 0.1 | 0.22 | 0.23 | 0.4 |
| 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.25 | 0.2 | 0.12 | 0.1 | 0.2 | 0.23 | 0.4 |
| 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.25 | 0.2 | 0.12 | 0.1 | 0.15 | 0.2 | 0.4 |
| 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.25 | 0.2 | 0.12 | 0.1 | 0.15 | 0.2 | 0.4 |
| 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.25 | 0.2 | 0.12 | 0.1 | 0.15 | 0.2 | 0.4 |

S3

Tabela 14: Tabela com a variação do fator de Huang-Rhys referente anel de benzeno das duas espécies de cada oligômero e concentração.

| S3 | | | | | | | | | |
|-----------|--------|---------|---------|-----------|--------|--------|---------|---------|-----------|
| Espécie 1 | | | | | | | | | |
| 1000x | | | | | 100x | | | | |
| TBTOEH | TBTOC8 | TBT2OBu | TBT3OBu | TBTOTBDPS | TBTOEH | TBTOC8 | TBT2OBu | TBT3OBu | TBTOTBDPS |
| 0.1 | 0.1 | 0.35 | 0.38 | 0.17 | 0.1 | 0.38 | 0.37 | 0.45 | 0.35 |
| 0.15 | 0.18 | 0.38 | 0.41 | 0.23 | 0.15 | 0.4 | 0.4 | 0.45 | 0.38 |
| 0.18 | 0.2 | 0.38 | 0.45 | 0.28 | 0.23 | 0.4 | 0.42 | 0.45 | 0.42 |
| 0.2 | 0.22 | 0.38 | 0.48 | 0.33 | 0.26 | 0.42 | 0.45 | 0.46 | 0.48 |
| 0.3 | 0.23 | 0.38 | 0.5 | 0.35 | 0.33 | 0.43 | 0.45 | 0.55 | 0.55 |
| 0.35 | 0.25 | 0.53 | 0.6 | 0.37 | 0.38 | 0.44 | 0.5 | 0.7 | 0.6 |
| 0.45 | 0.33 | 0.6 | 0.75 | 0.43 | 0.42 | 0.45 | 0.6 | 0.8 | 0.65 |
| 0.5 | 0.45 | 0.78 | 0.8 | 0.56 | 0.48 | 0.48 | 0.7 | 0.85 | 0.7 |
| 0.55 | 0.53 | 0.85 | 0.9 | 0.65 | 0.58 | 0.55 | 0.8 | 0.9 | 0.75 |
| Espécie 2 | | | | | | | | | |
| 1000x | | | | | 100x | | | | |
| TBTOEH | TBTOC8 | TBT2OBu | TBT3OBu | TBTOTBDPS | TBTOEH | TBTOC8 | TBT2OBu | TBT3OBu | TBTOTBDPS |
| 0.27 | 0.38 | 0.33 | 0.3 | 0.35 | 0.25 | 0.3 | 0.25 | 0.28 | 0.15 |
| 0.32 | 0.38 | 0.33 | 0.3 | 0.35 | 0.25 | 0.3 | 0.25 | 0.28 | 0.15 |
| 0.33 | 0.38 | 0.33 | 0.3 | 0.35 | 0.25 | 0.3 | 0.25 | 0.28 | 0.15 |
| 0.35 | 0.38 | 0.33 | 0.3 | 0.35 | 0.25 | 0.3 | 0.25 | 0.28 | 0.13 |
| 0.36 | 0.38 | 0.33 | 0.3 | 0.35 | 0.25 | 0.3 | 0.25 | 0.28 | 0.15 |
| 0.36 | 0.38 | 0.33 | 0.3 | 0.35 | 0.25 | 0.3 | 0.25 | 0.28 | 0.15 |
| 0.36 | 0.38 | 0.33 | 0.3 | 0.35 | 0.25 | 0.3 | 0.25 | 0.28 | 0.13 |
| 0.36 | 0.38 | 0.33 | 0.3 | 0.35 | 0.25 | 0.3 | 0.25 | 0.28 | 0.13 |
| 0.36 | 0.38 | 0.33 | 0.3 | 0.35 | 0.25 | 0.3 | 0.25 | 0.28 | 0.13 |

Apêndice B: Taxa de transição e acoplamento elétron- modo vibracional

B.1 Taxa de Transição: regra de ouro de Fermi

Uma forma de se calcular a PL de um material é através da regra de ouro de Fermi, visto que com ela obtemos uma taxa de transição entre dois estados quânticos devido a uma perturbação no sistema. Uma das formas que podemos chegar na regra de ouro de Fermi é através da teoria de perturbação dependente do tempo, com isso considerando então o hamiltoniano perturbado abaixo, onde H_0 é o hamiltoniano não perturbado e H_1 é a perturbação:

$$H(t) = H_0 + H_1(t) \quad (12)$$

Sendo seus autoestados:

$$\Psi(t) = \sum_n a_n(t) \varphi_n e^{-iE_n t/\hbar} \quad (13)$$

Como se trata de um hamiltoniano de interação da radiação com a matéria, devemos colocar um termo de interação da radiação com a matéria, que vem da correção do termo do momento linear da seguinte forma:

$$\vec{p} \rightarrow \vec{p} - \frac{e\vec{A}}{c} \quad (14)$$

Onde A é potencial vetor, com isso podemos escrever o hamiltoniano H_1 :

$$H_1(t) = \sum_i \left[\vec{p}_i^2 - \frac{e}{2mc} \left(+\vec{p}_i \cdot \vec{A}(\vec{x}_i, t) + \vec{A}(\vec{x}_i, t) \cdot \vec{p}_i - \frac{e}{c} \cdot \vec{A}^2(\vec{x}_i, t) \right) \right] \quad (15)$$

No hamiltoniano acima podemos ignorar o termo de A^2 , pois ele tem relação com transições envolvendo absorção de 2 fótons, portanto o hamiltoniano da perturbação fica da seguinte forma:

$$H_1(t) = \sum_i \left[\vec{p}_i^2 - \frac{e}{2mc} \left(+\vec{p}_i \cdot \vec{A}(\vec{x}_i, t) + \vec{A}(\vec{x}_i, t) \cdot \vec{p}_i \right) \right] \quad (16)$$

E sendo sua dependência temporal:

$$H_1(t) = H_1 e^{-i\omega t} \quad (17)$$

Podemos calcular a transição entre dois estados, através do elemento de matriz de $H_1(t)$ entre o estado final $|b\rangle$ e inicial $|a\rangle$ ($\langle b|H_1|a\rangle$), usando o coeficiente $a_b(t)$ da teoria de perturbação da seguinte forma:

$$\frac{da_b(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \sum_n a_a(t) H_{1_{ba}} e^{i(\frac{E_b - E_a - E}{\hbar})t} \quad (18)$$

Para simplificar a notação iremos chamar de $\omega_{ba} = \frac{E_b - E_a}{\hbar}$ e $E = \frac{\omega}{\hbar}$, assim $a_b(t)$:

$$\frac{da_b(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \sum_n a_a(t) H_{1_{ba}} e^{i(\omega_{ba} - \omega)t} \quad (19)$$

Para podermos calcular de forma analítica a expressão acima podemos fazer a seguinte consideração, que em $t=0$ a probabilidade de se encontrar o sistema no estado inicial $|a\rangle$ é de 100%, ou seja, $a_a(0) = 1$ e de encontrar no estado final $|b\rangle$ é de nula, ou seja, $a_b(0) = 0$. Assim podemos reescrever a expressão acima para primeira ordem de aproximação:

$$a_b^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t H_{1_{ab}} e^{i(\omega_{ba} - \omega)t} dt \quad (20)$$

Resolvendo a integral acima chegamos que:

$$a_b^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} H_{1_{ba}} \frac{e^{i(\omega_{ba} - \omega)t} - 1}{\omega_{ba} - \omega} \quad (21)$$

Levando em consideração a densidade de estado $D(\omega)$, temos que a probabilidade de se encontrar o sistema no estado $|b\rangle$ é:

$$|a_b^{(1)}(t)|^2 = \frac{4}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} |H_{1_{ba}}|^2 \frac{\sin^2[(\omega_{ba} - \omega)t/2]}{(\omega_{ba} - \omega)^2} D(\omega) d\omega \quad (22)$$

Podemos aproximar a função de densidade de estados como sendo constante durante o período da perturbação, e assim resolvendo a integral:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2[(\omega_{ba} - \omega)t/2]}{(\omega_{ba} - \omega)^2} d\omega = \frac{\pi t}{2} \quad (23)$$

Com isso chegamos que probabilidade de se encontrar o sistema no estado $|b\rangle$ é de:

$$|a_b^{(1)}(t)|^2 = \frac{2\pi t}{\hbar^2} |H_{1_{ba}}|^2 D(\omega) \quad (24)$$

Por fim podemos chegar na taxa de transição eletrônica entre os estados $|b\rangle$ e $|a\rangle$, fazendo a probabilidade de se encontrar o sistema no estado $|b\rangle$ dividido pelo tempo, e assim chegando na regra de ouro de Fermi, representada pela equação abaixo.

$$\frac{|a_b^{(1)}(t)|^2}{t} = W_{a \rightarrow b}(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar^2} |H_{1ba}|^2 D(\omega) \quad (25)$$

B.2 Acoplamento elétron-modo vibracional

Para transições eletrônicas-vibracionais podemos fazer o uso da aproximação do acoplamento elétron-modo vibracional ou fônon. Essa aproximação consiste em desacoplar as coordenadas nucleares e coordenadas eletrônicas da função de onda, ou seja, desacoplar o movimento nuclear e do movimento eletrônico, para isso fazemos o uso da aproximação adiabática proposta por Bohr-Oppenheimer em 1927 quando estavam estudando o acoplamento do movimento nuclear com o movimento eletrônico em moléculas diatômicas.

Considero o seguinte hamiltoniano e seus autoestados:

$$H = \sum_i T_i + h_s + \sum_\alpha h_\alpha + \sum_{\alpha > \beta} V_{\alpha,\beta} + \sum_\alpha V_{s,\alpha} \quad (26)$$

$$H\psi_{av}(r, R) = E \psi_{av}(r, R) \quad (27)$$

Onde T_i é a energia cinética do movimento nuclear, $h_s + \sum_\alpha h_\alpha$ é a energia eletrônica, $\sum_{\alpha > \beta} V_{\alpha,\beta} + \sum_\alpha V_{s,\alpha}$ são energias potenciais, $\psi_{av}(r, R)$ é a função de onda acoplada do movimento nuclear e eletrônico, sendo r a coordena eletrônica e R a coordenada nuclear. Por possuir movimento nuclear e eletrônico acoplados essa equação possui uma alta dificuldade de resolução, portanto para simplificarmos sua resolução podemos usar a aproximação adiabática para desacoplar o movimento nuclear do eletrônico, visto que o movimento eletrônico é mais rápido, em ordens de grandeza, que o movimento nuclear, podendo assim escrever:

$$\psi_{av}(r, R) = \Phi_a(r) \theta_{av}(R) \quad (28)$$

Sendo $\Phi_a(r)$ são as funções de onda da eletrosfera e $\theta_{av}(R)$ são as funções de onda nucleares. Assim podemos separar os autoestados da seguinte forma:

$$\left(h_s + \sum_{\alpha} h_{\alpha} + \sum_{\alpha > \beta} V_{\alpha, \beta} + \sum_{\alpha} V_{s, \alpha} \right) = E_a \Phi_a(r) \quad (29)$$

e

$$\left(\sum_i (T_i + E_a) \right) \Theta_{av}(R) = E_{a\omega} \Theta_{a\omega}(R) \quad (30)$$

Assim podemos reescrever ($\psi_{a\omega}(r, R) = \Phi_a(r) \Theta_{a\omega}(R)$) por:

$$H\psi_{a\omega}(r, R) = T\Phi_a(r)\Theta_{a\omega}(R) - \Phi_a(r)T\Theta_{a\omega}(R) \quad (31)$$

Expressando em termos das coordenadas normais Q o termo da energia cinética podemos chegar que:

$$H\psi_{a\omega}(r, R) = -\frac{\hbar^2}{2M_i} \left[\frac{\partial^2 \Phi_a}{\partial Q_i^2} \Theta_{a\omega} + 2 \frac{\partial \Phi_a}{\partial Q_i} \frac{\partial \Theta_{a\omega}}{\partial Q_i} + \Phi_a \frac{\partial^2 \Theta_{a\omega}}{\partial Q_i^2} \right] \quad (32)$$

Onde Θ_{av} é dado pelas funções de onda de um oscilador harmônico

$$\Theta_{av'} = \prod_j^N X_{a\omega'_j}(Q_j) \quad (33)$$

Fazendo uso de uma perturbação vinda de um dipolo elétrico podemos reescrever a equação (regra de ouro de fermi do item acima):

$$W_{a\omega' \rightarrow b\omega''}(\omega) = \frac{4\pi^2 v}{3\hbar^2} \rho(\omega) \sum_{\omega' \omega''} P_{a\omega'} \left| \langle b\omega'' | e\vec{\mu} | a\omega' \rangle \right|^2 \delta(\omega_{b\omega'', a\omega'} - \omega) \quad (34)$$

Onde $P_{a\omega'}$ é o fator de Boltzmann da ocupação térmica dos estados vibracionais, sendo ele:

$$P_{a\omega_j} = \exp\left(\frac{-E_{a\omega_j'}}{K_B T}\right) \left[\sum_{\omega_j} \exp\left(\frac{-E_{a\omega}}{K_B T}\right) \right]^{-1/2} \quad (35)$$

Podemos reescrever o valor médio de $e\vec{\mu}$ da seguinte forma:

$$\langle b\omega'' | e\vec{\mu} | a\omega' \rangle = e \langle b\omega'' | \vec{\mu} | a\omega' \rangle = e \langle b | \vec{\mu} | a \rangle \langle \omega'' | \omega' \rangle \quad (36)$$

Assim podemos reescrever a equação (34):

$$W_{a\omega' \rightarrow b\omega''}(\omega) = \frac{2\pi\omega}{3\hbar^2} \rho(\omega) |\vec{\mu}_{ab}|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp\left(\frac{it}{\hbar}(E_{b\omega''} - E_{a\omega'} - \hbar\omega) - \frac{d^2 t^2}{2}\right) \prod_j G_j(t) \quad (37)$$

com

$$\prod_j G_j(t) = \exp\left[\sum_{j=1}^N S_j \{(1 + 2\bar{n}_j) - (1 + \bar{n}_j) \exp(it\omega_j) - \bar{n}_j \exp(-it\omega_j)\}\right] \quad (38)$$

$$\bar{n}_j = 1/(\exp(\hbar\omega_j/kT) - 1) \quad (39)$$

$$S_j = \frac{\frac{1}{2} M \omega_j^2 (\Delta R_j)^2}{\hbar\omega_j} \quad (40)$$

Onde $|\vec{\mu}_{ab}|$ é o elemento de matriz do momento de dipolo elétrico, $E_{b\omega''} - E_{a\omega'}$ é a energia vibracional, $\hbar\omega$ é a energia observada, d é a variação da energia média do gap, t é uma variável de integração, n_j é a probabilidade de ocupação térmica do j -ésimo modo vibracional e S_j é o j -ésimo fator de Huang-Rhys.