

Fotofragmentação do politiofeno induzida por luz síncrotron na borda 1s do enxofre

*Josué R. Santa Rita¹ (PG), Caroline C. Arantes¹ (PG), Lucimara S. Roman² (PQ), Maria Luiza M. Rocco¹ (PQ)

¹Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21941-909, Rio de Janeiro, RJ

²Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, 81531-990, Curitiba, PR

Palavras chave: Politiofeno, Fotofragmentação, Polímeros condutores, TOF

Introdução

A fragmentação molecular e a dessorção de espécies ionizadas pode ser induzida por irradiação da amostra com fótons de energia específica como decorrência de processos intramoleculares de decaimento a partir de sua ionização ou excitação [1,2], sendo este um importante processo não-térmico de dessorção, podendo-se inclusive obter uma dessorção sítio-seletiva ou elemento-seletiva [3,4]. Dois principais processos concorrem para a dessorção induzida de camada interna: (i) o relaxamento por decaimento Auger, onde o átomo tem um elétron de camada interna emitido para o contínuo (ionização) ou para orbitais não-ocupados (excitação) com decaimento de um elétron para ocupar o buraco formado, com consequente emissão do elétron Auger e (ii) o processo XESD (X-ray electron stimulated desorption), onde a dessorção se dá por elétrons secundários (fotoelétrons, Auger) gerados, em sua maioria, no interior do material [5]. O conhecimento destes processos e seus mecanismos de relaxação são importantes para o estabelecimento da influência da incidência de radiação eletromagnética nos materiais. Particularmente, polímeros condutores, como o politiofeno (PT) e seus alquil-derivados, com potencial de aplicação em células fotovoltaicas e dispositivos optoeletrônicos, estarão sujeitos à exposição de fótons [6].

Resultados e Discussão

Como parte de um estudo sistemático de caracterização espectroscópica, morfológica e de fragmentação envolvendo polímeros condutores, foram obtidos espectros de NEXAFS (Fig. 1) e de dessorção iônica na linha de luz SXS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Podem-se observar duas estruturas nos espectros de fotoabsorção em 2472 eV (B) e em 2480 eV (C), atribuídos às transições $1s \rightarrow \pi^*(4b_1)$ e $1s \rightarrow \sigma^*(8b_2)$

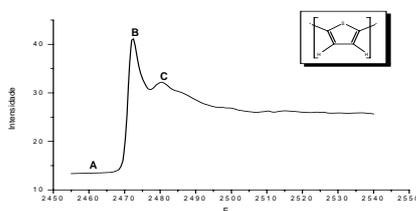


Fig. 1 – Espectro de NEXAFS (S 1s) do PT.

(C-S), e a transição $1s \rightarrow \sigma^*$ (C-C), respectivamente [7]. Na Fig. 2, são apresentados os espectros de

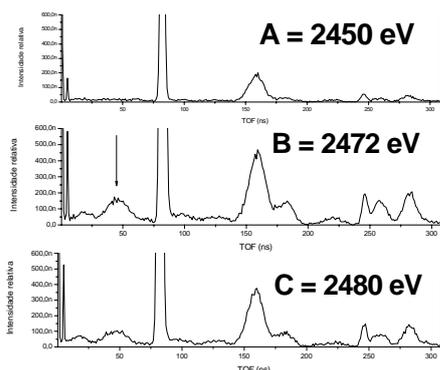


Fig. 2 – Espectros de massa do PT.

massa, obtidos com um espectrômetro do tipo TOF obtidos nas energias A-C do espectro de NEXAFS. Observa-se em B (2472 eV) o surgimento dos íons S^+ e S^{2+} , demonstrando a importância do processo Auger na formação destes íons. Diferentemente, as demais espécies podem ser observadas antes e depois da borda de absorção e os seus rendimentos acompanham o rendimento de elétrons (NEXAFS).

Conclusões

O estudo do rendimento dos íons de enxofre em função da energia do fóton nos leva a concluir que a dessorção destes íons é favorecida na energia da ressonância (2472 eV), pela quebra da ligação C-S, através do processo de decaimento ressonante Auger. Para as demais espécies, o processo indireto de XESD predomina.

Agradecimentos

CNPq, FAPERJ, IM²C, RENAMI, LNLS

¹Rocco, M.L.M.; Weibel, D.E.; Roman, L.S.; Micaroni, L. Surface Science **2004**, 560.

²Sanches, Leon. Surface Science **2000**, 451.

³Baba, Y. Low Temp. Physics **2003**, 29,228

⁴Rocco, M.L.M.; Faraudo, G.S.; Pontes, F.C.; Pinho, R.R.; Ferreira, M.; de Souza, G.G.B. Chemical Physics Letters, **2003**, 393.

⁵Araújo, G.; Arantes, C.; Roman, L.S.; Zarbin, A.J.G.; Rocco, M.L.M. Surface Science **2009** (aceito).

⁶Stenger-Smith, J.D. Prog. Polym Sci., **1998**, 23.

⁷Hitchcock, A.P.; Horsley, J.A.; Stohr, J. J. Chem. Phys. **1986**, 85.