**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E INFORMÁTICA**

"Estudos Espectroscópicos do Processo de Transferência de Elétrons em um Meio Rígido".

MARCELO KIYOSHI KIAN NAKAEMA

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências "Física Aplicada".

Orientadora: Profa.Dra. Rosemary Sanches

OK

SÃO CARLOS

SÃO PAULO

1996

Nakaema, Marcelo Kiyoshi Kian.

Estudos espectroscópicos do processo de transferência de elétrons em um meio rígido/Marcelo Kiyoshi Kian Nakaema.--São Carlos, 1996. 59p.

Dissertação (Mestrado)--Instituto de Física de São Carlos, 1996.

Orientadora: Profa. Dra. Rosemary Sanches

1. Transferência de elétrons em meio rígido 2.Espectroscopias de fluorescência e fotoacústica I. Título.

IFSC UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
CEP 13560-250 - São Carlos - SP
Brasil

Fone (016) 272-6222
Fax (016) 272-2218

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE MARCELO
KIYOSHI KIAN NAKAEMA APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 10 DE ABRIL DE 1996.

COMISSÃO JULGADORA:

R. Sanches

Profa.Dra. Rosemary Sanches

Francisco Eduardo Guimarães

Prof. Dr. Francisco Eduardo Gontijo Guimarães

V. Leite

Dr.Vitor Barbanti Pereira Leite

AGRADECIMENTOS

Desejo agradecer especialmente à Profa. Dra. Rosemary Sanches pela orientação e amizade.

Agradeço ao Dr. Vitor Barbanti Pereira Leite pelo auxílio na análise dos dados experimentais.

Agradeço também a todas as pessoas do grupo de Biofísica, pela amizade e compreensão.

Devo agradecer aos meus pais Seizin e Yoshie pela confiança e dedicação.

Agradeço ao CNPq pela ajuda financeira.

DEDICATÓRIA

Dedico aos meus pais, a minha avó, ao meu irmão e sua esposa, a minhas irmãs, ao meu tio e a minha esposa e ao meu futuro filho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
RESUMO.....	iii
ABSTRACT.....	iv
INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 1.....	4
TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS FOTOINDUZIDO.....	4
1.1 TEORIA DE MARCUS.....	5
CAPÍTULO 2.....	8
TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS	8
2.1 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA.....	8
2.1.1 INTRODUÇÃO.....	8
2.1.2 MODELO DE PERRIN.....	11
2.2. ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA	14
2.2.1 INTRODUÇÃO.....	14
2.2.2 EFEITO FOTOACÚSTICO.....	15
CAPÍTULO 3.....	18
MATERIAIS E MÉTODOS	18
3.1 PREPARAÇÃO DOS FILMES DE POLÍMERO	18
3.2 ESPECTRÔMETRO FOTOACÚSTICO	20
3.2.1 DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO FOTOACÚSTICO.....	20
3.2.2 DESCRIÇÃO DO MÉTODO DE MEDIDA.....	22
3.3 ESPECTRÔMETRO DE FLUORESCÊNCIA.....	23
3.3.1 DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO DE FLUORESCÊNCIA.....	23
3.3.2 DESCRIÇÃO DO MÉTODO DE MEDIDA.....	24
3.4 ABSORÇÃO.....	25
CAPÍTULO 4.....	26
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	26
4.1 FILMES DE POLIESTIRENO DOPADOS COM TPP E DQ	29
4.1.1 FLUORESCÊNCIA.....	35
4.1.2 FOTOACÚSTICA	44
4.2 FILMES DE POLIMETILMETACRILATO DOPADOS COM TPP.....	48
CONCLUSÃO.....	53
PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	55
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 FOTOEXCITAÇÃO DA MOLÉCULA DOADORA.	4
FIGURA 1.2 AUMENTO NA ATIVIDADE DE REDUÇÃO DO DOADOR DEVIDO À FOTOEXCITAÇÃO.	5
FIGURA 2.1 POSSÍVEIS CAMINHOS DE RELAXAÇÃO DO ESTADO EXCITADO S_1 DO DOADOR.	8
FIGURA 2.2 CORTE TRANSVERSAL DE UMA CÂMARA FOTOACÚSTICA.	16
FIGURA 3.1 ESQUEMA DO ESPECTRÔMETRO FOTOACÚSTICO.	21
FIGURA 3.2 ESQUEMA DO ESPECTRÔMETRO DE FLUORESCÊNCIA.	23
FIGURA 4.1 ESPECTROS DE ABSORÇÃO ÓTICA EM TOLUENO DAS QUINONAS DQ E DDQ, E DAS PORFIRINAS TPP E ZNTPP.	26
FIGURA 4.2 ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE TPP EM TOLUENO.	28
FIGURA 4.3 ESPECTROS DE ABSORÇÃO ÓTICA DE FILMES DE PS DOPADO COM DIVERSAS CONCENTRAÇÕES DE TPP.	29
FIGURA 4.4 AMPLITUDE DO SINAL FOTOACÚSTICO EM 515 NM EM FUNÇÃO DA AMPLITUDE DE ABSORÇÃO ÓTICA EM 515 NM.	30
FIGURA 4.5 TRÊS ESPECTROS FOTOACÚSTICO SUCESSIVOS DE UMA MESMA AMOSTRA DE PS DOPADO COM TPP.	31
FIGURA 4.6 TRÊS ESPECTROS FOTOACÚSTICO SUCESSIVOS DE UMA MESMA AMOSTRA DE FILME DE PS DOPADO COM TPP E DQ.	32
FIGURA 4.7 TRÊS ESPECTROS SUCESSIVOS DE FLUORESCÊNCIA DE UMA AMOSTRA DO MESMO FILME DE PS DOPADO COM TPP UTILIZADO NA FIGURA 4.5.	32
FIGURA 4.8 TRÊS ESPECTROS SUCESSIVOS DE FLUORESCÊNCIA DE UMA AMOSTRA DO MESMO FILME DE PS DOPADO COM TPP E DQ UTILIZADO NA FIGURA 4.6.	33
FIGURA 4.9 SINAL FOTOACÚSTICO EM 515 NM EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA DE MODULAÇÃO f DA LUZ, AMBOS EM ESCALA LOGARÍTMICA, DE UMA AMOSTRA DE FILME DE PS DOPADO APENAS COM TPP.	33
FIGURA 4.10 SINAL FOTOACÚSTICO EM 515 NM EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA DE MODULAÇÃO f DA LUZ, AMBOS EM ESCALA LOGARÍTMICA, DE UMA AMOSTRA DE PS DOPADO COM TPP E DQ.	34
FIGURA 4.11 ESPECTROS DE ABSORÇÃO ÓTICA DE ALGUNS DOS FILMES DE PS DOPADOS COM TPP E COM DIVERSAS CONCENTRAÇÕES DE DQ.	35
FIGURA 4.12 ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA DE UMA SOLUÇÃO DE TPP EM TOLUENO E DE UMA AMOSTRA DE FILME DE PS DOPADO COM TPP ($[\text{TPP}] = 2.80 \text{ mM}$ NO FILME).	36
FIGURA 4.13 ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA DE ALGUNS DOS FILMES DE PS DOPADOS COM TPP E COM VÁRIAS CONCENTRAÇÕES DE DQ.	37
FIGURA 4.14 AJUSTE DO ESPECTRO DE FLUORESCÊNCIA DE UM FILME DE PS DOPADO COM TPP E DQ, ATRAVÉS DA UTILIZAÇÃO DE TRÊS GAUSSIANAS.	38
FIGURA 4.15 GRÁFICO DE $\ln(F_0/F)$ EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO C DE ACEITADOR, PARA OS FILMES DE PS DOPADOS COM TPP E DQ.	39

FIGURA 4.16 GRÁFICO DE $\ln (F_0/F)$ EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO C DE ACEITADOR, PARA OS MESMOS FILMES UTILIZADOS NA FIGURA 4.15. 40

FIGURA 4.17 DUAS CURVAS DE AJUSTE TEÓRICO PARA OS DADOS F/F_0 EXPERIMENTAIS. 42

FIGURA 4.18 ESPECTROS DE FOTOACÚSTICA DE ALGUNS DOS FILMES DE PS DOPADOS COM TPP E DQ. 45

FIGURA 4.19 ESPECTRO DE LUMINESCÊNCIA DE UMA SOLUÇÃO DE DQ EM TOLUENO. 46

FIGURA 4.20 ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA DE FILMES DE PS DOPADOS COM TPP E DQ, PREPARADOS EM DOIS TIPOS DE AMBIENTE: AR E N₂. 47

FIGURA 4.21 ESPECTROS DE FOTOACÚSTICA DE FILMES DE PS DOPADOS COM TPP E DQ, PREPARADOS EM DOIS TIPOS DE AMBIENTE: AR E N₂. 47

FIGURA 4.22 ESPECTROS DE ABSORÇÃO ÓTICA DE FILMES DE PMMA E PS DOPADOS APENAS COM TPP.49

FIGURA 4.23 ESPECTROS SUCESSIVOS DE FOTOACÚSTICA DE UMA MESMA AMOSTRA DE FILME DE PMMA DOPADO COM TPP, PREPARADO NA PRESENÇA DE OXIGÊNIO. 49

FIGURA 4.24 ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA DE UMA MESMA AMOSTRA DE FILME DE PMMA DOPADO COM TPP. 50

FIGURA 4.25 ESPECTROS SUCESSIVOS DE FOTOACÚSTICA DE UMA MESMA AMOSTRA DE FILME DE PMMA DOPADO COM TPP. 51

FIGURA 4.26 ESPECTROS SUCESSIVOS DE FLUORESCÊNCIA DE UMA MESMA AMOSTRA DE UM FILME DE PMMA DOPADO COM TPP, PREPARADO EM N₂. 51

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo estudar a transferência de elétrons em um meio rígido através de técnicas espectroscópicas convencionais, tais como a fluorescência e a fotoacústica, e verificar a possibilidade de se determinar a taxa de transferência através destas técnicas. Foram utilizados como doador de elétrons a tetrafenilporfirina (TPP), como aceitador de elétrons a duroquinona (DQ), e como meio rígido o polimetilmetacrilato (PMMA) e o poliestireno (PS). As amostras foram estudadas na forma de filmes, com uma distribuição aleatória de doadores e aceptadores de elétrons. Com a espectroscopia de fotoacústica não foi possível se detectar a ocorrência da transferência de elétrons. Com a fluorescência, usando o modelo de Perrin, foi possível determinar o raio crítico de transferência, $7\text{\AA}$ para o par TPP/DQ em poliestireno. No entanto, verificou-se a impossibilidade de se determinar univocamente a taxa de transferência de elétrons. Nos filmes preparados com polimetilmetacrilato foi observada uma fotodegradação irreversível, o que inviabilizou seus estudos.

ABSTRACT

The objective of this work was to study the electron transfer process in a rigid medium using conventional spectroscopic techniques, such as fluorescence and photoacoustic, and verify the possibility of determining the electron transfer rate through these techniques. The molecules used were: tetraphenylporphyrin (TPP) as electron donor, duroquinone (DQ) as the electron acceptor, and polystyrene (PS) and polymethylmetacrilate (PMMA) as the rigid medium. The samples were studied in the form of films, with a random distribution of electron donor and acceptor molecules. With the photoacoustic spectroscopy it was not possible to detect the occurrence of the electron transfer process. With the fluorescence technique, using Perrin model, it was possible to determine the critical radius for electron transfer, 7 Å, for the par TPP/DQ in polystyrene. However, it was verified the impossibility of determining univocally the electron transfer rate. In the films made with polymethylmetacrilate, an irreversible photodegradation was observed, what made the study of these films non viable.

INTRODUÇÃO

O processo de captação de energia luminosa pelos vegetais e a sua subsequente conversão em formas energeticamente mais úteis, não é apenas um fenômeno científico fascinante mas também de máxima importância para a humanidade. O processo de fotossíntese [1-2] é responsável pelo oxigênio presente na atmosfera e também provê grande parte das nossas necessidades de alimento e energia.

O processo de fotossíntese apresenta uma enorme eficiência que se deve essencialmente ao longo período de desenvolvimento evolutivo, aproximadamente três bilhões de anos, que resultou em um conjunto de diversas moléculas complexas mantidas juntas em uma elegante estrutura macromolecular e com funções bem definidas dentro do processo de fotossíntese com o intuito de maximizar o processo de fotossíntese [1, 3]. Esta estrutura, a proteína do centro de reação [1] apresenta dupla funcionalidade: ‘coletar’ energia luminosa e armazenar parte desta energia através da síntese de moléculas quimicamente energéticas [3].

A fotossíntese utiliza uma das mais simples reações dentre todas as reações fotoquímicas, i.e. a transferência de elétrons, para aprisionar a energia provinda dos raios solares [3]. Em resumo, os centros de reação da fotossíntese são células solares, que convertem a luz em um potencial elétrico, utilizado posteriormente em reações bioquímicas que ao final geram carboidratos e outros compostos vegetais.

Então, por que não tentar construir dispositivos capazes de gerar energia a partir da luz do sol, utilizando para isto os mesmos princípios básicos presentes no processo de fotossíntese. Imitar tal processo em laboratório tem sido um objetivo perseguido desde os primórdios do surgimento da ciência da fotoquímica [3-5].

Nos últimos anos tem se observado um enorme progresso no entendimento dos mecanismos da fotossíntese, assim como no aprimoramento das técnicas de sintetização de complexos moleculares específicos para a simulação do processo de fotossíntese [3-5]. Essa simulação dos mecanismos presentes no processo de fotossíntese, baseia-se essencialmente no estudo do processo de transferência de elétron de pares doador-aceitador, por exemplo um par porfirina-quinona, ligados covalentemente ou unidos por meio de uma molécula (*espaçador molecular*) [3-5].

Diversas teorias surgiram para explicar os mecanismos do processo de transferência de elétrons, dentre elas podem-se citar a de Hush [6] e a desenvolvida por Marcus [7-14]. A teoria de Marcus é capaz de explicar a origem da dependência exponencial da taxa de transferência de elétrons k_{et} com a distância r entre as moléculas doadora e aceitadora [9-10, 12]. Esta dependência com a distância já foi observada experimentalmente [15-16].

Geralmente, os estudos para se determinar a taxa de transferência k_{et} têm sido realizadas com a utilização de técnicas resolvidas no tempo, principalmente após o surgimento de lasers pulsados de femto e picossegundo [17-21]. Estas técnicas geralmente apresentam um custo muito alto, por isso há a necessidade de se encontrar técnicas experimentais com custo mais acessível, e que permitam obter resultados semelhantes aos das técnicas resolvida no tempo.

Recentemente, a espectroscopia fotoacústica [22-28] foi utilizada para se estudar o processo de transferência de elétrons fotoinduzido em um meio polimérico [29-31]. Tal estudo demonstrou que resultados semelhantes aos de fluorescência [32-33] podem ser obtidos através da fotoacústica.

O presente estudo de transferência de elétrons fotoinduzido entre um doador e um aceitador aleatoriamente distribuídos em um meio rígido (polímero), visou principalmente determinar a influência do meio (polímero) no processo de transferência através da utilização das técnicas espectroscópicas convencionais, i.e. estáticas, de fotoacústica e de fluorescência e também verificar a possibilidade de se determinar a taxa de transferência k_{et} através destas técnicas.

Para tanto utilizaram-se a tetrafenilporfirina (H_2TPP), como o doador, e a duroquinona (DQ), como o aceitador. Os polímeros utilizados foram o poli metilmetacrilato (PMMA) e o poliestireno (PS). Este sistema constituído pelo par

porfirina-quinona tem sido amplamente utilizado para simular o centro de reação fotossintético [3-5], o que se deve essencialmente ao fato da clorofila, principal pigmento fotoativo da fotossíntese, ser uma porfirina reduzida. Clorofilas são *dihidroporfirinas* do tipo '**clorin**' com íons de Mg(II) em seu centro e uma cadeia hidrofóbica **fítil** em um dos anéis pirrol [5]. Além disso, sabe-se que a **plastoquinona** atua como um aceitador de elétrons da clorofila [3] em um dos processos da fotossíntese.

No entanto, como se citou anteriormente, na maioria dos estudos já realizados, as moléculas de porfirina e quinona se encontram ligadas covalentemente, o que não ocorre nos centros de reação fotossintético, aí as moléculas doadora e aceitadora não se encontram ligadas entre si covalentemente, mas sim ligadas à proteína deste centro de reação [3]. Por isso, neste estudo, com o intuito de se simular melhor o centro de reação, utilizou-se as moléculas de porfirina e quinona distribuídas em um polímero, com este então, fazendo o papel da proteína do centro de reação.

A partir daí iniciou-se este estudo do processo transferência de elétrons fotoinduzido, o qual está apresentado da seguinte forma:

O capítulo 1 apresenta uma breve introdução aos conceitos teóricos envolvidos no processo de transferência de elétrons, principalmente aqueles concernente à teoria de Marcus.

No capítulo 2, são apresentados alguns conceitos relacionados ao processo de fluorescência e ao modelo utilizado no presente estudo para se analisar os dados experimentais. O efeito fotoacústico é também apresentado neste capítulo, onde se discute alguns aspectos da teoria desenvolvida por Rosecwaig-Gersho para se explicar tal efeito.

O capítulo 3 apresenta uma descrição do método de preparação das amostras assim como do método utilizado durante as medidas espectroscópicas de fluorescência e de fotoacústica. Descreve-se também os arranjos experimentais de ambas as técnicas.

No capítulo 4 são apresentados as análises e discussões dos dados experimentais obtidos.

E finalmente, apresenta-se as conclusões relativas a este trabalho e também sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 1

TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS FOTOINDUZIDO

O processo de transferência de elétrons fotoinduzido pode ser descrito simplesmente como o movimento de um elétron, causado pela absorção de luz, de uma molécula doadora D para uma aceitadora A, figura 1.1 [14]. Considera-se aqui que a molécula doadora seja a espécie que absorve a radiação eletromagnética e é promovida para um dos seus estados excitados, permitindo assim a ocorrência da transferência de elétron para o aceitador, ou seja,

onde o asterisco representa um estado excitado do doador e os superscritos + e - indicam apenas a perda ou o ganho de um elétron pela molécula inicialmente eletricamente neutra.

Figura 1.1 Fotoexcitação da molécula doadora e a subsequente transferência de elétron do doador para o aceitador.

A fotoexcitação induz a transferência de elétrons de um doador para um aceitador porque ela provoca um aumento na atividade de redução [14].

Este aumento na atividade de redução é gerado pela promoção de um elétron do mais alto orbital molecular ocupado (HOMO) para o mais baixo orbital molecular não ocupado (LUMO) do estado fundamental da molécula doadora, produzindo assim um estado excitado, que apresenta um potencial de ionização (IP) menor do que o estado fundamental, figura 1.2. O potencial de ionização é uma medida da energia necessária para mover um elétron do mais alto orbital molecular ocupado para o vácuo [14].

Figura 1.2 Aumento na atividade de redução do doador devido à fotoexcitação.

O que foi citado até agora é apenas uma visão simplificada, mas bastante útil, do mecanismo de transferência de elétrons. Para se compreender melhor tal processo, é necessário um estudo aprofundado das teorias de transferência de elétrons, o que está longe do objetivo deste trabalho. Este capítulo se restringirá em descrever alguns pontos da teoria de transferência de elétrons desenvolvida por **Marcus** [7-14, 34-36].

1.1 TEORIA DE MARCUS

A aproximação normalmente utilizada para modelar o processo de transferência de elétrons é reduzir o problema a um sistema de dois níveis, e então calcular a taxa com que o elétron é transferido do doador para o aceitador.

Define-se então, um *estado doador* (D) como o estado no qual o elétron se encontra localizado espacialmente na região do doador, e um *estado aceitador* (A) como aquele no qual o elétron está espacialmente localizado na região do aceitador [34].

O tratamento quântico do processo de transferência de elétron considera o par doador-aceitador mais o meio como um sistema de um único corpo [13].

Pode-se ainda, descrever o processo de transferência de elétrons como uma evolução temporal da função de onda deste sistema, do estado doador (D) para o estado aceitador (A). Estes estados são autoestados de uma Hamiltoniana que descreve este sistema dentro da região em que ocorrem as variações de carga [35].

A taxa de transferência de elétrons k_{et} , é definida em termos da probabilidade por unidade de tempo, desse sistema se encontrar inicialmente no estado D, em $t = 0$, em no instante t se encontrar no estado A [35].

Essa taxa de transferência de elétrons pode ser obtida a partir da regra de ouro de Fermi, que expressa k_{et} como uma função do grau de acoplamento eletrônico H_{DA}^2 , entre o doador e o aceitador [36]:

$$k_{et} = \frac{2\pi}{\hbar} H_{DA}^2 (FC), \quad (1.1)$$

onde H_{DA} é o elemento da matriz de acoplamento eletrônico entre os estados doador e aceitador [10], e a quantidade (FC) é o fator de 'Franck-Condon', i.e., a soma dos produtos das integrais de superposição das funções de onda vibracionais do doador com a do aceitador [10]. Estes fatores de 'Franck-Condon' estão ponderados pelos fatores de Boltzmann, que descrevem a população dos níveis de energia vibracional.

No limite de alta temperatura (limite clássico), Marcus [37] demonstrou que k_{et} pode ser escrito como,

$$k_{et} = \frac{2\pi}{\hbar} H_{DA}^2 \frac{1}{(4\pi\lambda RT)^{1/2}} \exp\left[-\frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda RT}\right], \quad (1.2)$$

onde ΔG^0 representa a energia livre de Gibbs (ou *driving force*) do processo de transferência de elétrons, e λ representa a energia total de reorganização nuclear [10].

O *driving force* pode ser estimado em qualquer processo de transferência de elétrons, como sendo a diferença entre o potencial de redução do aceitador e o potencial de oxidação do doador, acrescentando-se também um termo que leva em conta os efeitos eletrostáticos devido à separação de carga, e um termo que considera a energia necessária para gerar o estado excitado [14].

Na equação (1.2) acima, a dependência com a distância r entre o doador e o aceitador, encontra-se no elemento da matriz de acoplamento eletrônico H_{DA}^2 e também na energia de reorganização λ [36].

O cálculo acurado do elemento da matriz de acoplamento H_{DA}^2 é extremamente difícil. Isto resulta do fato de que a longas distâncias as funções de onda de D e A são muito sensíveis às propriedades assintóticas das funções de base utilizadas para construir tais funções de onda. O que parecem pequenas imprecisões nas funções de onda de D e A, a distâncias próximas ao doador e ao aceitador, tornam-se significantes a longas distâncias [36].

A longas distâncias, consideram-se que as amplitudes das funções de onda de D e A decrescem exponencialmente com a distância r . Cálculos detalhados de orbitais moleculares demonstraram este comportamento assintótico [38-42]. Pode-se então escrever,

$$H_{DA}^2 = (H_{DA}^0)^2 \exp(\alpha r_0) \exp(-\alpha r), \quad (1.3)$$

onde $(H_{DA}^0)^2$ é o elemento da matriz de acoplamento à distância de contato r_0 entre o doador e o aceitador [36].

Quanto à energia de reorganização λ , em solução ela apresenta uma dependência do tipo $(1/r)$ com a distância r entre doador e aceitador [36].

Experimentalmente [15-16], tem-se observado em amostras, nas quais as moléculas doadora e aceitadora se encontram distribuídas aleatoriamente em um meio rígido, que a taxa de transferência de elétrons k_{et} depende exponencialmente com a distância r entre estas moléculas, i.e. a taxa k_{et} pode ser escrita como

$$k_{et} = k(r) = Z \exp(-\alpha r). \quad (1.4)$$

CAPÍTULO 2

TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

2.1 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA

2.1.1 INTRODUÇÃO

A absorção de radiação eletromagnética por uma molécula inicialmente em seu estado fundamental S_0 , provoca a promoção da molécula para um dos seus estados excitados, o que implica necessariamente no retorno desta ao seu estado inicial. Através do diagrama de Jablonski, apresentado na figura 2.1, é possível visualizar os processos de relaxação possíveis para esta molécula. Estes, a princípio, são determinados pela estrutura inerente da molécula e pelas propriedades físico-químicas do meio circundante [43].

Figura 2.1 Possíveis caminhos de relaxação do estado excitado S_1 do doador: fluorescência (k_f), conversão interna (k_{ic}), cruzamento entre sistemas (k_{isc}) e quando há a presença de um supressor, por exemplo um aceitador, pode ocorrer a supressão (k_q) do estado excitado S_1 do doador por transferência de energia e, ou de elétron.

Em alguns casos, um ou mais desses processos de relaxação da molécula envolvem a emissão de luz (transição radiativa). Quando esta emissão provém do primeiro estado singlete excitado S_1 da molécula, então se denomina tal processo como fluorescência [43-44], enquanto que se a emissão provir do primeiro estado tripleto excitado T_1 , ter-se-á a fosforescência.

Além disso, a emissão de luz por uma molécula inicialmente excitada pode revelar propriedades bem diferentes daquelas obtidas por absorção, porque o processo de emissão ocorre em uma escala de tempo muito maior do que a de absorção, permitindo assim a ocorrência de diversas interações com o meio circundante [44].

Os outros possíveis caminhos de relaxação que competem com a fluorescência são a conversão interna, o cruzamento entre sistemas e a supressão por outras moléculas.

No processo de conversão interna, ocorrendo a uma taxa k_{ic} , a energia do estado excitado S_1 é perdida através de colisões com moléculas do solvente ou através de dissipação por modos vibracionais internos. Geralmente, k_{ic} aumenta com a elevação de temperatura.

A uma taxa k_{isc} ocorre o processo de cruzamento entre sistemas, no qual se tem a mudança nominalmente proibida de spin, i.e. ocorre a transição do elétron inicialmente no estado singlete para um tripleto. O decaimento deste estado tripleto para o fundamental ocorre normalmente por fosforescência ou por conversão interna.

Geralmente o estado tripleto T_1 apresenta uma energia menor do que o singlete S_1 , por isso a fosforescência normalmente é observada em comprimentos de ondas maiores do que os de fluorescência.

Por se tratar de uma transição proibida, i.e. do tripleto T_1 para o fundamental S_0 , o tempo de vida deste estado tripleto é muito maior do que o do singlete S_1 .

A relaxação por supressão, a uma taxa k_q , em soluções geralmente ocorre por colisões entre as moléculas. Em meios rígidos (vidros, polímeros, etc...) a supressão, denominada estática, ocorre por transferência de energia ou de elétron e não por colisões pois nesta situação as moléculas apresentam distâncias fixas entre si.

Citou-se acima que a fluorescência é um processo que ocorre do primeiro estado singlete excitado, no entanto não se explicou os motivos deste comportamento.

Apesar da molécula poder ser promovida para quaisquer um dos seus estados singletos excitados através da absorção de radiação eletromagnética, a emissão de luz normalmente não ocorre do segundo S_2 , ou qualquer outro estado com maior energia, porque a relaxação não radiativa desses estados ocorre numa escala de tempo muito menor do que a de emissão radiativa ou de quaisquer outro processo de relaxação citado até agora.

Além disso a relaxação dos níveis vibracionais dos estados eletrônicos ocorre mais rapidamente do que a emissão de luz, assim a fluorescência ocorre apenas do nível vibracional mais baixo do estado excitado eletrônico de menor energia, e é por isso que somente se observa a fluorescência em comprimentos de onda maiores do que o da última banda de absorção.

Vale a pena agora considerar um pouco mais o processo de supressão da fluorescência em meios rígidos, em especial a supressão por transferência de elétron. A fim de que ocorra apenas este processo de supressão e não a por transferência de energia, faz-se necessário que as bandas de emissão da molécula a ser suprimida não se superponha às bandas de absorção da molécula supressora. Considere novamente a figura 2.1, que apresenta dois diagramas de níveis energéticos, um representando a molécula doadora D, e o outro a aceitadora A, i.e o supressor, Q.

Na ausência da molécula aceitadora (supressor) a eficiência de fluorescência ϕ_{fo} , pode ser calculada como [44],

$$\phi_{fo} = \frac{k_f}{k_f + k_{ic} + k_{isc}}, \quad (2.1)$$

onde k_f representa a taxa de decaimento por fluorescência.

Na presença da molécula doadora, tem-se a possibilidade de ocorrer supressão por transferência de elétron a uma taxa igual a $k_q = k_{et}$, e a eficiência quântica de fluorescência ϕ_f do doador pode ser expressa como [44],

$$\phi_f = \frac{k_f}{k_f + k_{ic} + k_{isc} + k_{et}}. \quad (2.2)$$

Observa-se então que a eficiência de fluorescência diminui com o acréscimo de supressor, o que abre a possibilidade de se estudar a supressão da fluorescência por transferência de elétron através da espectroscopia de fluorescência.

A supressão da fluorescência tem sido muito estudada nas últimas décadas [32-33, 45-51], e atualmente é possível compreender melhor o processo de supressão por transferência de elétron e de energia. Um dos modelos utilizados para explicar a supressão tanto por transferência de elétron como por energia, é o modelo de Perrin que será estudado a seguir.

2.1.2 MODELO DE PERRIN

A fim de se utilizar adequadamente o modelo de Perrin [31] faz-se necessário considerar alguns aspectos experimentais importantes a serem observados:

i. A concentração de doadores deve ser pequena o suficiente para evitar que ocorram interações entre si, enquanto que a concentração de aceptadores deve ser muitas vezes maior do que a de doador.

ii. A distribuição das moléculas doadoras e aceptadoras deve ser aleatória e uniforme em toda a extensão do meio utilizado, e além disso deve-se ter distâncias fixas entre as moléculas doadoras e aceptadoras, o que pode ser obtido através da utilização de um meio rígido.

O modelo de Perrin considera que haverá supressão da fluorescência do doador por transferência de energia ou elétron, somente se o aceptador estiver a uma distância menor ou igual a r_0 do doador. A distância r_0 é denominada raio crítico de transferência, pois é ele que determina a ocorrência ou não de supressão.

A obtenção de uma expressão analítica para a supressão da fluorescência do doador por transferência de elétron (ou de energia) para o aceptador pode ser obtida através da análise dos seguintes processos:

- i. $h\nu + D \rightarrow D^*$ (excitação);
- ii. $D^* \rightarrow D$ (decaimento sem supressão por A, com taxa w_0); (2.3)
- iii. $D^* \rightarrow D$ (decaimento com supressão por A, com taxa w).

Pode-se então determinar a razão entre as eficiências quânticas de fluorescência na presença e na ausência de aceptador como

$$\frac{\phi}{\phi_0} = \frac{[D^*]}{[D^*]_0} = \frac{w_0}{w_0 + w}. \quad (2.4)$$

A razão acima pode ser igualada à razão entre as intensidades de fluorescência correspondentes a cada eficiência quântica, i.e. F / F_o , somente se a concentração do doador for mantida constante e a geometria experimental utilizada for a mesma em ambos os casos [44].

Devido ao fato da taxa de transferência w ($= k_{et} = k(r)$) depender com a distância, deve-se considerar agora a existência de uma distribuição de probabilidade $p(w)$ para as taxas de decaimento w , de tal forma que

$$\int_0^{\infty} p(w)dw = 1. \quad (2.5)$$

Necessariamente deve-se então substituir a equação (2.4) pela média poderada com relação a w ,

$$\frac{F}{F_o} = \int_0^{\infty} \frac{w_o}{w_o + w} p(w)dw. \quad (2.6)$$

Para pequenas concentrações de supressores, pode-se considerar que a supressão da fluorescência do doador ocorre somente com a molécula aceitadora mais próxima.

Seja $p_1(r)$ a probabilidade do doador ter o aceitador mais próximo a uma distância r , e considerando-se que esta distribuição de probabilidade seja normalizada,

$$\int_0^{\infty} p_1(r)4\pi r^2 dr = 1. \quad (2.7)$$

Quando se satisfaz as condições acima, a taxa de transferência w é única e depende apenas da distância r , i.e. $w = k(r)$, além disso o termo $p(w)dw$ torna simplesmente $p_1(r)4\pi r^2 dr$. Portanto a equação (2.6) pode ser escrita como,

$$\frac{F}{F_o} = \int_0^{\infty} \frac{w_o}{w_o + k(r)} p_1(r)4\pi r^2 dr. \quad (2.8)$$

a qual pode ser diretamente integrada, pelo menos numericamente.

A probabilidade $p_1(r)$ pode ser obtida ao se observar que a condição imposta acima de que a primeira molécula aceitadora se encontra a uma distância r , significa simplesmente que não existem moléculas aceitadoras a distâncias $\rho < r$.

Considerando-se uma distribuição uniforme de supressores, a probabilidade de se encontrar um aceitador em um elemento de volume $dV = 4\pi\rho^2 d\rho$ pode então ser escrita como $4\pi C\rho^2 d\rho$, onde C representa o número de moléculas aceitadoras por

unidade de volume. Portanto, a probabilidade de se não encontrar nenhuma molécula aceitadora em dV é $1-4\pi C\rho^2 d\rho$.

Supondo que os diferentes elementos de volume não estejam correlacionados, i.e. o evento de não se encontrar um aceitador em $4\pi\rho_i^2 d\rho_i$ é independente do evento de não se encontrar um aceitador em $4\pi\rho_j^2 d\rho_j$, para $i \neq j$, então para se obter a probabilidade de não haver nenhuma molécula supressora em $\rho < r$, basta multiplicar as probabilidades individuais,

$$p(\text{sem supressor em } \rho < r) = \prod_{i=1}^N (1 - 4\pi C\rho_i^2 d\rho_i), \quad (2.9)$$

onde $\rho_1 = 0, \dots, \rho_N = r$.

Tomando-se o logaritmo da equação acima e utilizando-se a aproximação $\ln(1-x) \approx -x$ para pequenos valores de x , tem-se então

$$\ln p = \sum_{i=1}^N \ln(1 - 4\pi C\rho_i^2 d\rho_i) \approx -4\pi C \sum_{i=1}^N \rho_i^2 d\rho_i. \quad (2.10)$$

Fazendo-se $N \rightarrow \infty$, a somatória se transforma em uma integral, assim

$$\ln p = -4\pi C \int_0^r \rho^2 d\rho = -\frac{4}{3} \pi C r^3. \quad (2.11)$$

Portanto, a probabilidade de não haver um aceitador em $\rho < r$ e haver um no elemento de volume $dV = 4\pi r^2 dr$ é

$$p_1(r) dV = 4\pi C r^2 \exp\left[-\left(\frac{4}{3} \pi C r^3\right)\right] dr. \quad (2.12)$$

A equação (2.8) pode então ser escrita como

$$\frac{F}{F_o} = \int_0^\infty \frac{w_o}{w_o + k(r)} C \exp\left[-\left(\frac{4}{3} \pi C r^3\right)\right] 4\pi r^2 dr. \quad (2.13)$$

Para se chegar ao modelo de Perrin a partir da equação (2.13), basta considerar que a taxa de transferência $k(r)$ será infinita para $r < r_o$ e igual a zero para $r > r_o$, i.e. somente ocorrerá transferência se a molécula aceitadora estiver a uma distância r igual ou menor a r_o ,

$$k(r) = \begin{cases} \infty & \text{para } r < r_o \\ 0 & \text{para } r > r_o \end{cases}. \quad (2.14)$$

Substituindo-se a taxa de transferência $k(r)$ dada acima na equação (2.13), obtém-se o seguinte resultado

$$\frac{F}{F_0} = \exp\left[-\left(\frac{4}{3}\pi C r_0^3\right)\right]. \quad (2.15)$$

Considerando-se novamente a equação (2.13), observa-se que esta relaciona a taxa de transferência $k(r)$ com a razão das intensidades obtidas a partir das medidas de fluorescência estática. Utilizando-se a expressão (1.4), que apresenta uma dependência exponencial da taxa de transferência com a distância r entre as moléculas doadora e aceitadora, na equação (2.13) é possível, pelo menos a princípio, a obtenção da taxa através dos mesmos dados utilizados para se calcular o raio crítico r_0 , previsto pelo modelo de Perrin, bastando apenas determinar os parâmetros Z e α .

2.2. ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA

2.2.1 INTRODUÇÃO

O efeito fotoacústico [22-27] foi descoberto por acaso em 1880, quando Alexander Graham Bell observou que um som audível era produzido quando a luz do sol, periodicamente interrompida incidia sobre um sólido no interior de uma câmara fechada. Tyndall e Röntgen observaram que um sinal acústico também era gerado quando luz modulada incidia sobre um gás contido em uma câmara fechada.

O efeito fotoacústico foi considerado apenas como uma curiosidade, sem nenhum interesse prático e logo foi esquecido. Somente cinquenta anos depois, o efeito fotoacústico em gases foi revisto e bem compreendido, e desde então tornou-se uma técnica muito utilizada na análise de gases.

No entanto, o efeito fotoacústico em sólidos despertou interesse apenas noventa anos após a sua descoberta por Bell com o desenvolvimento de uma técnica espectroscópica de investigação que permitia obter espectros semelhantes aos de absorção de qualquer tipo de material, fosse ele cristalino, pó, amorfo, gel, etc.

Esta capacidade está baseada no fato de que apenas a luz absorvida pelo material é convertida em sinal acústico, assim a luz espalhada, que representa uma enorme dificuldade nas técnicas espectroscópicas convencionais, não representa nenhum empecilho na técnica fotoacústica. Além disso, pode-se obter espectros semelhantes aos de absorção de materiais totalmente opacos a luz [25].

Desde então esta técnica de investigação espectroscópica tornou-se muito útil em diversas aplicações que abrangem áreas como Biologia, Física, Química, dentre outras. Além dos estudos das propriedades óticas [28-52], térmicas e fotofísicas [53-59] de materiais, a espectroscopia fotoacústica tem sido utilizada no estudo da maturação de frutos [60], no estudo de envelhecimento das folhas [61], assim como no estudo das camadas da pele [62].

Atualmente, foi empregada na investigação do processo de transferência de elétrons fotoinduzida em meios rígidos (polímero) [29-31], tal trabalho mostrou a viabilidade de se utilizar a técnica fotoacústica convencional em um estudo que até então era feito apenas por técnicas de luminescência.

2.2.2 EFEITO FOTOACÚSTICO

Diversas teorias surgiram para explicar o efeito fotoacústico em sólidos, considerar-se-á o modelo do pistão térmico desenvolvido por Rosencwaig e Gersho [25].

O modelo desenvolvido por Rosencwaig-Gersho considera um fluxo de calor unidimensional no interior da câmara fechada.

A figura 2.2 apresenta um corte transversal de uma câmara fotoacústica cilíndrica, tal câmara é composta por uma janela ótica, pela qual a luz modulada atinge a amostra devidamente colocada em um porta amostra; o espaço entre a janela e a amostra é preenchido por um gás, normalmente ar.

Considera-se que o gás e o material do porta amostra não absorvem luz, e que o comprimento L da câmara é pequeno em relação ao comprimento de onda do sinal acústico gerado.

Tal modelo considera que a principal fonte de geração do sinal acústico em uma câmara fechada, advém do fato da amostra absorver a radiação incidente e a transformar total ou parcialmente em calor, gerando assim um fluxo periódico de calor do sólido para uma pequena região (~ 0.2 cm para uma frequência de modulação f igual a 100 Hz) do gás próximo à amostra. Esse aquecimento periódico dessa pequena camada de gás faz com que esta atue como um pistão, gerando assim uma variação de pressão na câmara, detectada pelo microfone.

Figura 2.2 Corte transversal de uma câmara fotoacústica. O microfone não está representado nesta figura.

Rosencwaig-Gersho, determinaram uma expressão para a variação da pressão no interior da câmara fotoacústica em termos dos parâmetros térmicos da amostra, do material do porta amostra e do gás e também do coeficiente de absorção ótica da amostra.

Para derivar tal resultado, eles consideraram uma luz monocromática modulada senoidalmente e resolveram equações de difusão térmica no material do porta amostra, no gás e na amostra, juntamente com as condições de continuidade da temperatura e do fluxo nas superfícies da amostra e com a restrição de que a temperatura nas paredes da câmara fosse igual à ambiente.

Além disso, considerou-se que o gás nas proximidades da superfície da amostra se comportava como um gás ideal e o restante respondia adiabaticamente ao movimento de pistão dessa primeira camada.

A expressão obtida para a variação de pressão na câmara é de difícil análise, essa só se torna mais simples quando se considera alguns casos especiais, determinados pelas relações existentes entre os seguintes parâmetros: μ_s , μ_β e l , que representam respectivamente os comprimentos de difusão térmica e de absorção ótica da amostra e a espessura da mesma.

A situação em que se tem uma amostra óticamente transparente ($\mu_\beta > l$) e termicamente espessa ($\mu_s < l$; $\mu_s \ll \mu_\beta$) é de maior interesse no presente estudo, pois

nesta situação os parâmetros térmicos do material do porta amostra não contribuem para o sinal fotoacústico, o qual apresenta uma dependência com $f^{-3/2}$ [27].

Além dessa característica interessante, o sinal fotoacústico apresenta uma dependência linear com o coeficiente de absorção ótica β da amostra sendo, portanto, possível obter nesta situação considerada, um espectro fotoacústico da amostra semelhante ao seu espectro de absorção ótica.

Outra situação interessante é o caso de uma amostra oticamente opaca ($\mu_\beta \ll 1$) e termicamente espessa ($\mu_s \ll 1$; $\mu_s < \mu_\beta$).

Novamente os parâmetros térmicos do material do porta amostra não contribuem para o sinal fotoacústico, que apresenta a mesma dependência com a frequência de modulação f da situação discutida acima. Neste caso o sinal fotoacústico depende linearmente do coeficiente de absorção ótica β da amostra, sendo capaz de prover espectros semelhantes aos de absorção ótica de materiais completamente opacos a luz transmitida.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PREPARAÇÃO DOS FILMES DE POLÍMERO

A fim de se estudar o processo de transferência de elétrons em um meio rígido (polímero) através das técnicas de fotoacústica e de fluorescência, alguns critérios devem ser observados na escolha do par doador-aceitador e do solvente que serão utilizados nesse estudo. A influência da escolha de determinado polímero no processo de transferência é o objetivo deste estudo.

O par doador-aceitador deve apresentar determinadas características, como por exemplo, as bandas de absorção do aceitador devem ser distintas das do doador em alguma região do espectro, assim como, este último não deve emitir na região de absorção do primeiro, a fim de se evitar que ocorra também o processo de transferência de energia. Estas condições devem ser observadas para garantir que quaisquer variações nos espectros de emissão e fotoacústico do doador, monitoradas através de técnicas espectroscópicas utilizadas aqui, sejam devidas, pelo menos à priori, ao processo de transferência de elétrons.

Utilizaram-se então as seguintes moléculas como possíveis doadoras de elétron, a saber: Tetrafenilporfirina (5, 10, 15, 20-Tetrafenil-21H, 23H-Porfirina), i.e. TPP, (Sigma Chem. Co.) e a Zinco-Tetrafenilporfirina, ZnTPP (Sigma Chem. Co.). As moléculas de Duroquinona (Tetrametil-1, 4-Benzoquinona), DQ (Sigma Chem. Co.) e de DDQ (2, 3-Dicloro 5, 6-Diciano-1, 4 Benzoquinona) (Sigma Chem. Co.) serviram como possíveis aceitadoras de elétron das porfirinas acima.

A escolha adequada do par doador-aceitador somente foi feita após um estudo sobre as características destas moléculas, levando-se em consideração acima de tudo as características necessárias, descritas acima, ao par doador-aceitador. Os motivos que levaram à escolha do par TPP-DQ serão apresentado no capítulo 4 **"RESULTADOS E DISCUSSÃO"**.

A seguir serão apresentadas as características necessárias ao solvente, a fim de se garantir a confiabilidade das medidas de fotoacústica, fluorescência e absorção ótica.

O solvente deve, acima de tudo, ser capaz de dissolver simultaneamente, o doador, o aceitador e o polímero, além disso não deve contribuir para a deterioração das amostras, como ocorre quando se utiliza clorofórmio com a porfirina H_2OEP , e também não deve evaporar com extrema facilidade, como o diclorometano, dificultando assim a preparação de amostras homogêneas [31].

Escolheu-se então, utilizar o Tolueno (Merck, pureza min. 99.5 %) como solvente por apresentar as características citadas acima.

Os polímeros utilizados neste estudo foram: Poliestireno (PS) (Aldrich) e Poli(metil metacrilato) (PMMA) (Aldrich).

Descrever-se-á a seguir os procedimentos para a preparação e secagem de filmes na presença de ar e em ambiente de nitrogênio.

Inicialmente, preparava-se uma solução em tolueno da porfirina, TPP ou ZnTPP, que apresentasse uma concentração da ordem 1 mM.

A fim de se determinar a concentração da porfirina nas soluções preparadas media-se a absorção ótica de tais soluções. Utilizaram-se, para tanto, os coeficientes de extinção obtidos em solução de CH_2Cl_2 : $20\text{ mM}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ em 552 nm para ZnTPP e $20\text{ mM}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ em 513 nm para H_2TPP [63].

Todos os espectros de absorção das soluções de ZnTPP foram feitas no espectrofotômetro Cary-Varian 2315, enquanto que alguns espectros de absorção das soluções de TPP foram feitas no espectrofotômetro anterior e alguns no Hitachi U-2000, devido a problemas apresentado pelo primeiro no decorrer deste trabalho.

A seguir preparava-se diversas soluções em tolueno da DQ em diversas concentrações. Para tanto media-se por meio de uma balança de precisão a quantidade desejada de quinona e a dissolvia em 1 ml de tolueno.

Após o preparo das soluções de porfirina e quinona, estas eram armazenadas em geladeira e cobertas com papel alumínio a fim de se evitar degradação por calor e por luz ambiente, para uso posterior.

Os filmes eram preparados utilizando-se 0.1500 g de PS (ou PMMA) dissolvidos em 0.60 ml de solução em tolueno de doador-aceitador, sendo que este último já se encontrava na concentração desejada. Após a dissolução completa do polímero, fazia-se a extensão da solução polímero+doador+aceitador em uma placa de vidro com a ajuda de um extensor de filmes [64].

Após uma secagem de 12 horas, recortava-se o filme em pedaços circulares com a utilização de um vazador de cortiça. Escolhia-se então quatro pedaços do filme, com os quais se fazia as medidas de fotoacústica, fluorescência e absorção ótica. Os pedaços do filme tinham uma espessura de 60 a 70 μm .

Os filmes preparados em ambiente de nitrogênio eram preparados da mesma forma apresentada anteriormente, sendo que a única diferença se encontra no fato de ser secado agora em um ambiente de nitrogênio.

Isto era feito a fim de se evitar que o oxigênio suprimisse o estado tripleto da porfirina, o que afetaria diretamente o estudo via fluorescência e fotoacústica do processo de transferência de elétrons.

Os espectros de fotoacústica e fluorescência foram obtidos nos respectivos espectrômetros montados no grupo de Biofísica. A descrição de tais equipamentos será feita a seguir.

3.2 ESPECTRÔMETRO FOTOACÚSTICO

3.2.1 DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO FOTOACÚSTICO

O espectrômetro fotoacústico, figura 3.1, é constituído por uma fonte luminosa composta por uma lâmpada de Xe (Oriel 450 W), que emite principalmente nas seguintes regiões do espectro: ultravioleta próximo, visível e infravermelho próximo, este em seu respectivo *housing* (Oriel, modelo 66021), o qual estava conectado a uma fonte de 1kW (Oriel, modelo 68820) e a um controlador de *fotofeedback* (Oriel,

modelo 68850), este necessário para manter uma intensidade constante de emissão da lâmpada.

O feixe de luz advindo da lâmpada era modulado por um *chopper* mecânico (Stanford Research Systems, modelo SR540) e focalizado na fenda de entrada do monocromador (Thermo Jarrell-Ash, modelo 82-497).

O monocromador apresentava três redes de difração, cada uma das quais abrangia uma das três regiões espectrais de emissão da lâmpada. A rede de difração utilizada para a região do visível abrangia a região de 380 nm a 900 nm.

Figura 3.1 Esquema do espectrômetro fotoacústico.

O movimento das redes de difração era feito através de um motor de passo (Syncro Eletromec. Ltda., modelo 841 001-4) acoplado ao seu controlador, este por sua vez era conectado a um microcomputador (PC-AT40386) que controlava, através de um programa de aquisição desenvolvido pelo Grupo de Ótica, a varredura da região do espectro escolhido.

O feixe de luz ao sair do monocromador era focalizado por um par de lentes, na janela ótica da câmara fotoacústica. Os harmônicos de ordem superior do feixe incidente foram eliminados por um filtro OG420 colocado entre o par de lentes.

O sinal elétrico advindo da câmara fotoacústica era aplicado à entrada de um amplificador *lock-in* (Stanford Research Systems, modelo SR530), o qual amplificava

apenas os sinais que apresentavam a mesma frequência do sinal de referência utilizado, i.e. a frequência de modulação f do feixe de luz. Deste modo conseguia-se melhorar muito a razão sinal-ruído do sinal de entrada.

O amplificador *lock-in* estava também conectado ao microcomputador que controlava a aquisição de dados.

3.2.2 DESCRIÇÃO DO MÉTODO DE MEDIDA

Durante todas as medidas de fotoacústica realizadas neste trabalho, utilizou-se uma abertura igual a 1.5 mm para ambas as fendas do monocromador, representando uma resolução de 4.5 nm.

As medidas de fotoacústica de um determinado conjunto de amostras eram feitas utilizando-se sempre a mesma câmara fotoacústica e a mesma configuração experimental dos diversos componentes do espectrômetro fotoacústico, garantindo assim que as variações observadas eram devidas essencialmente às amostras.

Antes de se iniciar uma sessão de medidas fazia-se a limpeza das partes óticas do espectrômetro, principalmente a janela ótica da câmara fotoacústica, assim como do porta amostra e do corpo metálico da câmara, a fim de se evitar que resíduos de sujeira presentes nestas partes contribuíssem no sinal fotoacústico.

As amostras dos filmes eram fixadas no porta amostras por meio de uma pequena quantidade de graxa de vácuo.

Para cada filme preparado fazia-se a medida dos espectros de fotoacústica de quatro pedaços circulares desse mesmo filme, isto foi necessário para verificar a homogeneidade dos filmes preparados, e a seguir utilizava-se a média destes espectros na análise dos dados.

Eram feitas medidas do espectro fotoacústico de um pedaço de filme de papel carbono (corpo negro), antes e depois de cada medida de uma amostra de filme. Depois dividia-se o espectro da amostra pelo do corpo negro. Isto era feito para retirar do espectro da amostra a influência da emissão da lâmpada [22].

As medidas de fotoacústica de amostras preparadas em ambiente de nitrogênio eram feitas da seguinte maneira: mantinha-se a câmara fotoacústica sem o porta amostra durante quinze minutos em um ambiente com um fluxo intenso de nitrogênio

e só então colocava-se a amostra dos filmes, ou do corpo negro, no porta amostra e a seguir rosqueava-se esta última na câmara fotoacústica, fazendo com que deste modo houvesse uma quantidade mínima de oxigênio em contato com a amostra.

3.3 ESPECTRÔMETRO DE FLUORESCÊNCIA

3.3.1 DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO DE FLUORESCÊNCIA

O espectrômetro de fluorescência, figura 3.2, é composto essencialmente pela mesma fonte luminosa presente no espectrômetro fotoacústico, i.e. uma lâmpada de Xe em seu respectivo *housing*, uma fonte de 1kW acoplado a um controlador de *fotofeedback*.

Figura 3.2 Esquema do espectrômetro de fluorescência.

O feixe de luz, antes de chegar à fenda de entrada do primeiro monocromador (Thermo Jarrell-Ash, modelo 82-497), é focalizada na fenda deste e devidamente modulada pelo *chopper* mecânico citado anteriormente.

Utilizaram-se durante as medidas de fluorescência as redes de difração para o visível e para o ultravioleta próximo, este último compreendendo a região do espectro

de 200nm a 450 nm. Fixava-se neste primeiro monocromador um determinado comprimento de onda, para excitar a amostra.

O feixe de luz, que emergia da fenda de saída do primeiro monocromador, era então focalizado em um dos ramos de uma fibra ótica bifurcada (Oriel). Quando se trabalhava na região visível do espectro utilizava-se uma fibra de vidro e para a região do ultravioleta próximo uma fibra ótica de quartzo. Assim o feixe de luz chegava à amostra.

A radiação emitida pela amostra era então coletada pelo outro ramo da fibra ótica, o qual conduzia a radiação até à entrada do segundo monocromador (Oriel, modelo 77250). Antes desta radiação chegar à fenda do monocromador, ela era devidamente filtrada (GG550) para se cortar o comprimento de onda de excitação da amostra.

Este segundo monocromador apresentava uma rede de difração que compreendia a região espectral de 300 nm a 1000 nm. O controle do movimento desta rede de difração era feito por meio de um motor de passo (Astrosyn-Minebea Co. Ltda., tipo 23PM-C406) conectado ao seu controlador de passo, o qual estava interligado ao microcomputador.

A radiação emergente desse segundo monocromador incidia em uma fotomultiplicadora (Oriel, modelo 7066). O sinal elétrico gerado pela fotomultiplicadora, em resposta à radiação incidente, era aplicada à entrada de um amplificador *lock-in* (Stanford Research Systems, modelo SR530) juntamente com o sinal de referência provindo do controlador do *chopper*.

Este amplificador *lock-in* também se encontrava interligado ao microcomputador, o qual realizava a aquisição de dados do mesmo modo que no espectrômetro fotoacústico.

3.3.2 DESCRIÇÃO DO MÉTODO DE MEDIDA

Utilizaram-se as seguintes aberturas das fendas dos monocromadores, durante todas as medidas de fluorescência: as fendas de entrada e saída do primeiro monocromador tiveram a mesma abertura igual a 1.5 mm, implicando em uma resolução igual a 4.5 nm.

O segundo monocromador tinha uma abertura igual a 3.0 mm na fenda de entrada e 0.4 mm na fenda de saída, implicando em uma resolução de 2.5 nm.

Durante cada medida de um determinado conjunto de amostras de filmes, mantinha-se a mesma disposição dos elementos que compunham o espectrômetro de fluorescência, garantindo assim que quaisquer variações observadas pela técnica podiam ser atribuídas a princípio, às amostras.

Antes e depois de cada medida de fluorescência de uma amostra de filme, fazia-se a medida da intensidade de emissão da lâmpada, com a ajuda de um detector piroelétrico. A seguir, fazia-se a correção dos espectros das amostras, dividindo-se estes espectros pela intensidade de emissão medida pelo detector.

Para cada filme preparado de polímero fazia-se a medida dos espectros de fluorescência de quatro pedaços circulares deste mesmo filme, verificando-se assim a homogeneidade dos filmes. A seguir, considerava-se a média destes espectros na análise dos dados.

A medida dos espectros de fluorescência dos filmes preparados em um ambiente inerte, i.e. nitrogênio, era feita do mesmo modo que na fotoacústica, a única diferença se encontrava no fato da fluorescência não apresentar uma câmara semelhante à de fotoacústica, apenas um porta amostra composto por duas lâminas de quartzo, entre as quais se introduzia a amostra.

3.4 ABSORÇÃO

Os espectros de absorção foram obtidos em dois espectrofotômetros: Cary-Varian 2315 e Hitachi U-2000 dos grupos de Biofísica e Cristalografia, respectivamente.

Utilizou-se o mesmo porta amostras do espectrômetro de fluorescência para os filmes de PS e PMMA dopados com porfirina (TPP ou ZnTPP) e DQ.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A escolha adequada do par doador-aceitador é de grande importância no estudo da transferência de elétrons, pois é esta escolha que determinará a ocorrência ou não do fenômeno. Além disso, o par doador-aceitador deve preencher determinadas condições a fim de tornar possível, pelo menos a princípio, a detecção da transferência de elétron através das técnicas de fotoacústica e de fluorescência.

Figura 4.1 Espectros de absorção óptica em tolueno das quinonas DQ e DDQ, e das porfirinas TPP e ZnTPP.

Portanto, inicialmente serão apresentados os motivos, baseados nos critérios do capítulo 3 “**MATERIAIS E MÉTODOS**”, que determinaram a escolha do par TPP-DQ. Só então iniciar-se-á a análise dos resultados obtidos a partir dos espectros de absorção, fluorescência e fotoacústica dos filmes de PS ou PMMA dopados com TPP e DQ. Primeiramente, aqueles obtidos com os filmes de poliestireno dopados com TPP e DQ, e a seguir os de polimetilmetacrilato com o mesmo par doador-aceitador.

Os espectros de absorção de soluções em tolueno, das porfirinas, TPP e ZnTPP, e das quinonas, DQ e DDQ, estão apresentados na figura 4.1.

Desta figura se observa que o par ZnTPP-DDQ não deve a princípio, ser utilizado porque a porfirina não apresenta uma região distinta de absorção com a quinona. Isto dificultaria enormemente a análise posterior dos espectros, pois se tal par fosse escolhido, então tornar-se-ia necessário distinguir nos espectros de fotoacústica da porfirina as contribuições que coubessem à absorção da quinona e ao processo de supressão da fluorescência; por esse motivo não se utilizou tal par.

Da figura 4.1 também se observa que os pares TPP-DQ, TPP-DDQ e ZnTPP-DQ, não apresentam o problema anterior, portanto são passíveis de escolha.

Apesar do par ZnTPP-DQ ser viável, pelo menos a princípio, para as medidas de fotoacústica, porque a porfirina apresenta pelo menos uma região distinta de absorção com a quinona DQ, este par foi desprezado porque a ZnTPP possui um rendimento quântico de fluorescência muito pequeno ($\phi_f = 0.028$ em metanol) [65] em comparação com o da outra porfirina, TPP ($\phi_f = 0.11$ em benzeno) [65], o que poderia então dificultar a detecção da supressão da fluorescência da ZnTPP pela DQ.

Para se estudar o processo de transferência escolheu-se o par TPP-DQ por apresentar as características necessárias dentre os outros pares analisados até agora. A porfirina e a quinona apresentaram pelo menos uma região distinta de absorção e as bandas da TPP entre 500 nm e 600 nm são bem intensas, permitindo assim que qualquer variação nos espectros possa ser facilmente detectada. Deve-se observar que a região comum de absorção entre a TPP e a DQ é menor do que a existente entre a TPP e a DDQ, o que permite assegurar que existe realmente uma região de absorção da TPP onde a DQ não influencia. Esta região distinta de absorção é de extrema

importância para se estudar o processo de transferência de uma maneira simples e confiável.

Escolhido o par TPP-DQ, resta agora analisar com um pouco mais de atenção o espectro de absorção da TPP obtido em solução de tolueno.

Da figura 4.2 observa-se que a TPP apresenta cinco bandas. A mais intensa, denominada banda de Soret, apresenta o seu máximo em 421 nm. As outras quatro bandas, denominadas bandas Q, apresentam seus máximos em 515, 549, 591 e 648 nm e são classificadas como bandas: $Q_y(0-1)$, $Q_y(0-0)$, $Q_x(0-1)$ e $Q_x(0-0)$, respectivamente [5, 66]. As posições das bandas e a forma de linha do espectro estão de acordo com a literatura [66].

Figura 4.2 Espectro de absorção de TPP em tolueno.

Análises teóricas demonstraram que todas essas bandas são de origem ($\pi-\pi^*$) [5], e estão relacionadas às transições entre dois HOMOs, $a_{2u}(\pi)$ e $a_{1u}(\pi)$, e dois LUMOs degenerados, $e_g(\pi)$ [5].

A tabela I apresenta alguns propriedades fotofísicas da TPP [5,66]:

Propriedade	TPP
$Q_y(0-1)$ (nm)	514
$Q_y(0-0)$ (nm)	549
$Q_x(0-1)$ (nm)	591
$Q_x(0-0)$ (nm)	647
ϕ_n (RT)	0.13
τ_n (RT) (ns)	13.6
ϕ_{isc}	0.82
$T(0-0)$ (nm)	865
ϕ_{phos} (77 K)	$4.0 \cdot 10^{-5}$
τ_{phos} (77 K) (ms)	6.6
τ_{phos} (298 K) (μs)	1380

Tabela I Propriedades fotofísicas da TPP [5,66]. Os dados a temperatura ambiente (RT) foram obtidos em soluções (benzeno, por exemplo) e os dados a 77 K são de vidros de EtOH-MeOH.

4.1 FILMES DE POLIESTIRENO DOPADOS COM TPP E DQ

Figura 4.3 Espectros de absorção ótica de filmes de PS dopado com diversas concentrações de TPP. Observe que não ocorre nenhuma alteração na forma de linha e na posição das bandas.

Inicialmente foi necessário verificar se na concentração de TPP utilizada nos filmes de PS ocorria ou não interação doador-doador.

Para tanto mediram-se os espectros de absorção de diversos filmes de PS dopado com TPP em diversas concentrações, num intervalo que foi de 1.05 até 4.19 mM (figura 4.3), e não se observou nenhuma alteração das posições e da forma de linha das bandas de absorção da TPP. Pode-se concluir, então, que não ocorrerá nenhuma interação doador-doador nos filmes que apresentarem a concentração de TPP no intervalo citado acima.

A figura 4.4 apresenta um gráfico que relaciona a amplitude de absorção ótica em 515 nm dos mesmos filmes de PS dopados com TPP utilizados na figura 4.3, com o sinal fotoacústico na mesma posição. O resultado obtido é uma relação linear entre ambas as amplitudes, o que garante que não está ocorrendo saturação do sinal fotoacústico para as concentrações utilizadas de TPP.

Figura 4.4 Amplitude do sinal fotoacústico em 515 nm em função da amplitude de absorção ótica em 515 nm. Estas amplitudes foram obtidas dos espectros de fotoacústica e de absorção ótica dos mesmos filmes de PS dopados com TPP utilizados na figura 4.3. As barras de erro representam as variações observadas nas intensidades tanto do sinal fotoacústico como de absorção ótica, quando se mediram tais intensidades nas quatro amostras de cada filme de PS.

O próximo passo antes de se começar o estudo de transferência de elétron através das técnicas de fluorescência e fotoacústica, foi verificar se os filmes de PS dopados com TPP e DQ se degradavam facilmente com a exposição prolongada ao feixe de luz, presente nos espectrômetros fotoacústico e de fluorescência, e também

estudar as propriedades óticas e térmicas dos mesmos filmes, a fim de classificá-los segundo o modelo de Rosencwaig-Gersho [25].

Os filmes de PS não apresentaram nenhuma degradação após exposição ao feixe de luz presente nos espectrômetros de fotoacústica e de fluorescência. Isto pode ser verificado na figura 4.5, que apresenta três espectros fotoacústicos sucessivos de uma mesma amostra de PS dopado apenas com TPP. Como se pode observar não ocorreu nenhuma variação significativa do sinal fotoacústico durante as medidas, indicando que não está ocorrendo fotodegradação da amostra. Deve-se entender que o termo *espectros sucessivos* significa que as medidas dos espectros foram feitas uma após a outra sem que houvesse qualquer modificação na disposição experimental. Cada espectro, tanto fotoacústico como de fluorescência, era obtido em aproximadamente 40 minutos para um intervalo espectral de 230 nm.

Figura 4.5 Três espectros fotoacústico sucessivos de uma mesma amostra de PS dopado com TPP ([TPP] = 3.62 mM).

A figura 4.6 apresenta três espectros fotoacústicos sucessivos, agora de uma mesma amostra de um filme de PS dopado com TPP e DQ; novamente não se observa nenhuma fotodegradação da amostra.

Figura 4.6 Três espectros fotoacústico sucessivos de uma mesma amostra de filme de PS dopado com TPP e DQ. A concentração de TPP no filme é igual à da figura 4.5, enquanto que a de DQ é 106.8 vezes a de TPP.

As figuras 4.7 e 4.8 apresentam os espectros de fluorescência das mesmas amostras utilizadas acima. Como se pode observar não se verificou nenhuma fotodegradação das mesmas.

Figura 4.7 Três espectros sucessivos de fluorescência de uma amostra do mesmo filme de PS dopado com TPP utilizado na figura 4.5

Figura 4.8 Três espectros sucessivos de fluorescência de uma amostra do mesmo filme de PS dopado com TPP e DQ utilizado na figura 4.6.

Observando-se os filmes a olho nu, nota-se que eles são óticamente transparentes. A classificação térmica dos filmes segundo o modelo de Rosecwaig-Gersho, pode apenas ser feita através da medida da amplitude do sinal fotoacústico em uma determinada banda da porfirina em função da frequência de modulação da luz.

Figura 4.9 Sinal fotoacústico em 515 nm em função da frequência de modulação f da luz, ambos em escala logarítmica, de uma amostra de filme de PS dopado apenas com TPP ([TPP]) = 3.62 mM). A inclinação da reta obtida é -1.46, classificando tal amostra como termicamente espessa.

As figuras 4.9 e 4.10 apresentam em escala logarítmica, a amplitude do sinal fotoacústico em 515 nm em função da frequência de modulação da luz para um filme de PS dopado apenas com TPP e um outro dopado também com DQ, respectivamente.

As inclinações das retas obtidas por ajuste linear aos dados das figuras 4.9 e 4.10, foram ambas iguais a -1.46. Portanto, segundo o modelo de Rosencwaig-Gersho, os filmes de PS dopados por TPP e também por DQ podem ser classificados como termicamente espessos, pois em tal modelo a inclinação prevista é -1.5.

Como os filmes foram classificados como termicamente espessos, então de acordo com o modelo, as propriedades térmicas do material sobre o qual a amostra se encontra fixa, não influenciam no sinal fotoacústico.

Agora se iniciará o estudo da transferência de elétron através das técnicas de fluorescência e fotoacústica, para tanto prepararam-se filmes de PS dopados com TPP e DQ. Tentou-se durante a preparação dos mesmos manter a concentração de TPP, igual a 3.62 mM, e variou-se a concentração de DQ.

Figura 4.10 Sinal fotoacústico em 515 nm em função da frequência de modulação f da luz, ambos em escala logarítmica, de uma amostra de PS dopado com TPP e DQ ($[TPP] = 3.62 \text{ mM}$ e $[DQ] = 124.6 [TPP]$). A inclinação da reta obtida é -1.46, classificando tal amostra como termicamente espessa.

4.1.1 FLUORESCÊNCIA

Antes de se iniciar as medidas de fluorescência dos filmes de PS dopados com TPP e DQ, fez-se necessário medir a absorção ótica dos mesmos, a fim de se verificar se a concentração de TPP nos filmes era a mesma em todos eles.

Esta verificação se fez necessário porque a intensidade de fluorescência de qualquer material depende diretamente da absorção desse material, i.e. quanto mais o material absorver, mais intensa será a sua fluorescência; e como o objetivo era medir variações da fluorescência com o aumento da concentração da DQ, podia-se tornar dúvida se a variação era devido à supressão da fluorescência pela quinona ou se era devido a uma quantidade menor da porfirina nos filmes.

A figura 4.11 apresenta os espectros de absorção ótica dos mesmos filmes utilizados na fluorescência. As diferenças de intensidade na banda de 648 nm estão relacionadas com erros experimentais no preparo das amostras, pois nesta região a absorção da quinona é praticamente nula. Assim utilizaram-se as diferenças de absorção nesta banda para corrigir os espectros de fluorescência e de fotoacústica.

Figura 4.11 Espectros de absorção ótica de alguns dos filmes de PS dopados com TPP e com diversas concentrações de DQ, ($[TPP] = 3.62 \text{ mM}$). Observe o comportamento na região em torno de 650 nm, onde a quinona praticamente não absorve. As variações observadas nesta banda se deve exclusivamente a erros experimentais. Apenas os espectros de fluorescência e de fotoacústica dos filmes cujas concentrações de DQ eram 35.6, 53.4 e 124.6 vezes maior do que a de TPP, foram corrigidos, os demais apresentaram um erro experimental aceitável.

Além disso a presença da DQ nos filmes em concentrações cada vez maiores, provoca apenas um aumento sistemático na absorção na região em que esta absorve concomitantemente com a porfirina, como pode ser facilmente observado na região em torno de 450 nm.

As medidas de fluorescência dos filmes de PS foram feitas utilizando-se luz monocromática de comprimento de onda $\lambda = 515$ nm, para excitar as amostras e monitorou-se a emissão da porfirina entre 600 nm e 800 nm.

A figura 4.12 apresenta os espectros de fluorescência de um filme de PS dopado apenas com TPP e de uma solução desse doador em tolueno. Nota-se que a forma de linha da emissão da TPP não se modifica quando se utiliza esse polímero, indicando que não ocorreu nenhuma interação da porfirina com o polímero.

Observa-se nesta figura duas bandas, uma em 653 nm e a outra em 717 nm, tais bandas são denominadas Q(0-0) e Q(0-1), respectivamente [49].

Figura 4.12 Espectros de fluorescência de uma solução de TPP em tolueno e de uma amostra de filme de PS dopado com TPP ($[TPP] = 2.80$ mM no filme)

Os espectros de fluorescência dos filmes de PS dopados com TPP e DQ em várias concentrações, estão apresentados na figura 4.13. As concentrações utilizadas de quinona nos filmes foram as seguintes: 0, 17.8, 35.6, 53.4, 106.8 e 124.6 vezes maior que a concentração de porfirina, que era de 3.62 mM.

A figura 4.13, mostra claramente que todos os espectros de emissão apresentam duas bandas semelhantes às da figura 4.12, i.e., uma em 653 nm e a outra em 717 nm; indicando também que as amostras não se degradaram [31].

Entretanto, deve-se notar que as intensidades dessas bandas diminuíram sistematicamente com o aumento da concentração do aceitador; esta diminuição certamente é devido à supressão da fluorescência da porfirina causada pela presença da quinona.

Pode-se descartar a possibilidade de ocorrer supressão da fluorescência da porfirina por transferência de energia para a quinona, pois a primeira apresenta região de emissão bem distinta da de absorção da segunda (como mostram as figuras 4.1 e 4.7). O que deve estar ocorrendo, então, é a supressão da fluorescência por transferência de elétron.

Figura 4.13 Espectros de fluorescência de alguns dos filmes de PS dopados com TPP e com várias concentrações de DQ, ([TPP] = 3.62 mM). Estes espectros não foram corrigidos pelos respectivos espectros de absorção ótica.

O método utilizado para se analisar as variações na intensidade das bandas, causadas pela quinona, foi o de ajustar cada espectro de fluorescência por gaussianas.

Inicialmente, graficou-se cada espectro de emissão em termos da intensidade de fluorescência em função do *número de onda*, em cm^{-1} , e a seguir, tentou-se ajustar

cada espectro com duas gaussianas, centradas nas posições das bandas de emissão da porfirina. No entanto, não foi possível ajustar adequadamente tais espectros.

Tentou-se então, utilizar três gaussianas, duas nas posições citadas anteriormente e uma outra entre elas. O primeiro passo foi ajustar cada espectro sem fixar a posição da banda central, no entanto observou-se que a localização desta variava muito de um espectro para outro. Decidiu-se então fixá-la.

Para se determinar a posição dessa banda intermediária, utilizou-se o espectro do filme de PS dopado apenas com TPP e fez-se então o ajuste de cada uma das bandas laterais separadamente, a seguir subtraíram-se as gaussianas obtidas dessas bandas do espectro original, obtendo-se assim a posição da banda intermediária.

Os ajustes então foram feitos utilizando-se os seguintes parâmetros para a posição e a largura de cada banda de emissão: banda 1 ($13948 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$, $522 \pm 22 \text{ cm}^{-1}$), banda 2 ($14902 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$, $662 \pm 22 \text{ cm}^{-1}$), banda 3 ($15311 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$, $413 \pm 13 \text{ cm}^{-1}$), com tais restrições foi possível ajustar adequadamente todos os espectros.

Em termos de comprimento de onda, os valores das posições destas bandas podem ser escritas como: banda 1 ($716.9 \pm 0.2 \text{ nm}$, $27 \pm 1 \text{ nm}$), banda 2 ($671.1 \pm 0.7 \text{ nm}$, $29 \pm 1 \text{ nm}$), banda 3 ($653.1 \pm 0.3 \text{ nm}$, $17.6 \pm 0.6 \text{ nm}$).

Figura 4.14 Ajuste do espectro de fluorescência de um filme de PS dopado com TPP e DQ, através da utilização de três gaussianas. [DQ] = 17.8 [TTP].

A figura 4.14 apresenta o ajuste por três gaussianas de um espectro de fluorescência de um filme de PS dopado com TPP e DQ.

A ocorrência de supressão estática da fluorescência por transferência de elétron da porfirina para a quinona, pode ser verificada com a utilização do modelo de Perrin [29, 31-33], descrito anteriormente, o qual prevê um decaimento exponencial da fluorescência do doador com o aumento da concentração do aceitador [equação (2.15)].

Deve-se frisar no entanto, que tal modelo também pode ser utilizado quando ocorre supressão estática da fluorescência do doador por transferência de energia para o aceitador, por isso a preocupação em se evitar a ocorrência deste processo.

As figuras 4.15 e 4.16 apresentam gráficos de $\ln(F_0/F)$ em função da concentração de DQ, em moléculas por $\text{\AA}^3$. A razão F_0/F foi calculada dividindo-se a área, obtida através do ajuste por gaussianas, da banda 1, ou 3, do espectro do filme sem aceitador, pela área da mesma banda do espectro de filmes com aceitador em diversas concentrações.

Figura 4.15 Gráfico de $\ln(F_0/F)$ em função da concentração C de aceitador, para os filmes de PS dopados com TPP e DQ. As razões F_0/F utilizadas são referentes à banda 1. O valor do raio crítico r_0 previsto pela teoria de Perrin, foi $6.4 \text{ \AA}$, para ambos os tipos de dados apresentados, i.e. corrigidos ou não pelos respectivos espectros de absorção.

Figura 4.16 Gráfico de $\ln(F_0/F)$ em função da concentração C de aceitador, para os mesmos filmes utilizados na figura 4.15, no entanto agora os dados apresentados são referentes à banda 3 (653 nm). O valor do raio crítico r_0 obtido para os dados não corrigidos pelas respectivas absorções foi 7.0Å, enquanto que os dados corrigidos apresentaram um valor igual a 7.1Å.

Cada figura apresenta os dados de fluorescência sem e com correção pela absorção em 648 nm. A primeira figura apresenta o resultado obtido quando se utilizou os dados relacionados com a banda 1 dos ajustes dos espectros de fluorescência, enquanto que a segunda está relacionada com a banda 3.

Como se pode observar pelas figuras 4.15 e 4.16, os dados de fluorescência obedecem ao modelo de Perrin. O raio de supressão, previsto pelo modelo de Perrin, para as bandas 1 e 3, foram respectivamente, 6.4 Å e 7.0 Å sem correção, e 6.4 Å e 7.1 Å com correção. Portanto, a correção da absorção não alterou significativamente o resultado, indicando que a variação observada nos espectros de absorção está dentro do erro experimental. Além disso, a diferença observada nos valores do raio de supressão entre as bandas 1 e 3, pode ser atribuída ao fato da banda 2, que apresentou uma maior imprecisão na determinação da sua posição durante os ajustes, influenciar mais acentuadamente a área da banda 1 do que a da banda 3.

O resultado positivo obtido ao se aplicar o modelo de Perrin aos dados de fluorescência, confirma a suposição anterior de que ocorria transferência de elétron fotoinduzida da porfirina para a quinona. Além disso, os valores obtidos para o raio de supressão são da mesma ordem de grandeza dos apresentados na literatura para

supressão estática por transferência de elétron para ZnTPP (porfirina) e BQ (quinona) em MTHF a 77K [33].

O próximo passo foi utilizar a equação (2.13), a fim de se tentar obter a partir dos dados de fluorescência estática, F/F_0 , a taxa de transferência de elétrons, $k(r)$. Para tanto utilizou-se o fato desta taxa decair exponencialmente com a distância r entre as moléculas doadora e aceitadora, equação (1.4),

$$k(r) = Z \exp(-\alpha r), \quad (4.1)$$

onde Z e α são constantes características do par doador-aceitador utilizado.

Substituindo a expressão de $k(r)$ na equação (2.13), obtém-se o seguinte resultado,

$$\frac{F}{F_0} = \int_0^\infty \frac{w_0}{w_0 + Z \exp(-\alpha r)} 4\pi C r^2 \exp\left[-\left(\frac{4}{3}\pi C r^3\right)\right] dr. \quad (4.2)$$

A taxa w_0 de supressão da porfirina na ausência da quinona (i.e. o recíproco do tempo de vida do estado excitado da TPP) em filmes de PS foi considerado como sendo igual à taxa em solução, ou seja $w_0 = (12,4 \cdot 10^{-9} \text{s})^{-1}$ [65]. A utilização da taxa obtida em solução é justificada pelo fato de haver resultados de medidas experimentais do tempo de vida da *octaetilporfirina* (OEP) em solução (tolueno) e em polímeros (PS e PMMA), que demonstraram que a mudança do meio não alterava significativamente o valor deste tempo de vida {Sanches, R.; resultados não publicados}.

A seguir atribuíram-se determinados valores a α e Z (na região de valores esperados para estes valores [67]) e foi feita a integração da equação (4.2), obtendo-se uma equação que relacionava a razão F/F_0 com a concentração C da quinona*. Calculou-se então o desvio entre os dados experimentais e o ajuste previsto pela teoria, utilizando-se para isto a equação (4.3).

$$\text{desvio}(Z, \alpha) = \sqrt{\frac{\sum \{[\text{rcal}(C, Z, \alpha) - \text{rexp}(C)]^2\}}{n}} \quad (4.3)$$

onde $\text{rcal}(C, Z, \alpha)$ representa o valor teórico obtido para determinados valores de C , Z e α , enquanto que $\text{rexp}(C)$ representa o valor experimental para o mesmo valor de C , e n representa o número de amostras de PS dopados com TPP e DQ.

* Estes cálculos foram feitos pelo Dr. Vitor Barbanti Pereira Leite utilizando o programa *Mathematica*.

A tabela II apresenta os valores de Z , α , utilizados e o desvio obtido. Desta tabela se observa que não é possível determinar ambos os parâmetros Z e α de uma maneira unívoca para os dados experimentais obtidos neste trabalho, porque os menores desvios obtidos para cada par de parâmetros Z e α , são aproximadamente iguais.

A figura 4.17 mostra a razão F/F_0 , em função do $\log_{10}[\text{Aceitador}]$, para os dados experimentais de fluorescência e duas curvas de ajuste teórico que utilizam os seguintes valores: $Z = 10^{14} \text{ s}^{-1}$ e $\alpha = 2.0 \text{ \AA}^{-1}$, e $Z = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ e $\alpha = 1.4 \text{ \AA}^{-1}$, respectivamente.

Como se pode observar de tal figura, os dados experimentais podem ser devidamente ajustados por quaisquer um destes pares de Z e α , devido principalmente aos erros experimentais inerentes às medidas.

Além disso, mesmo melhorando a precisão das medidas experimentais, parece a princípio ser muito difícil obter dados que permitam escolher uma dentre as duas curvas teóricas de ajuste. Há ainda uma limitação experimental, pois não é possível obter dados de fluorescência para concentrações de aceitador menores ou maiores que a utilizada.

Figura 4.17 Duas curvas de ajuste teórico para os dados F/F_0 experimentais. Observe que os dados experimentais podem ser devidamente ajustado por qualquer uma destas curvas teóricas, que apresentam os parâmetros Z e α bem distintos.

$\alpha \text{ (\AA}^{-1}\text{)}$	desvio	desvio	desvio	desvio	desvio
	$Z = 10^{11} \text{ s}^{-1}$	$Z = 10^{12} \text{ s}^{-1}$	$Z = 10^{13} \text{ s}^{-1}$	$Z = 10^{14} \text{ s}^{-1}$	$Z = 10^{15} \text{ s}^{-1}$
0.8	0.196				
0.9	0.109				
1.0	0.0444				
1.1	0.0224*				
1.2	0.0546	0.0915			
1.3	0.0836	0.0429			
1.4	0.106	0.0189*			
1.5	0.124	0.0406	0.0824	0.213	0.342
1.6	0.139	0.0658	0.0434	0.161	0.285
1.7	0.150	0.0871	0.0191*	0.116	0.233
1.8	0.159	0.105	0.0304	0.0770	0.186
1.9	0.166	0.119	0.0519	0.0445	0.144
2.0	0.172	0.131	0.0714	0.0214*	0.106
2.1		0.141	0.0883	0.0236	0.0736
2.2		0.150	0.103	0.0411	0.0456
2.3			0.115	0.0588	0.0242
2.4			0.126	0.0747	0.0197*
2.5			0.135	0.0887	0.0329

* menor valor de desvio para um determinado par de parâmetros Z e α .

Tabela II Valores dos desvios para determinados valores de Z e α . Observe que os valores dos menores desvios são aproximadamente iguais, não permitindo assim a escolha unívoca dos parâmetros Z e α .

A seguir utilizou-se então a relação entre α e Z , apresentada por Inokuti e Hirayama [67], e expressiu-se o parâmetro Z em termos de α , do raio crítico de supressão r_0 e da taxa w_0 . Tal relação é apresentada na equação (4.4),

$$Z = \frac{1}{\tau_0} \exp(\alpha r_0), \quad (4.4)$$

onde τ_0 é o recíproco da taxa de decaimento espontâneo do doador, i.e. $\tau_0 = w_0^{-1}$, r_0 é definido como uma distância crítica de transferência, i.e. pode ser considerado como sendo igual ao raio crítico de Perrin [67]

Apesar de se utilizar a relação (4.4) na equação (4.2), ainda assim não foi possível se obter univocamente os parâmetros Z e α . A princípio, parece que os parâmetros Z e α não podem ser obtidos de uma maneira unívoca, através das relações utilizadas até o momento. No entanto poderia-se tentar calcular o parâmetro Z a partir de considerações puramente estruturais das moléculas doadora e aceitadora, e determinar α a partir da relação (2.13). Desta maneira seria possível obter a taxa $k(r)$ a partir de medidas de fluorescência estática.

4.1.2 FOTOACÚSTICA

As medidas de fotoacústica dos mesmos filmes utilizados anteriormente, compreenderam a região espectral de 470 nm a 700 nm, sob uma frequência de modulação igual a 8 Hz.

Os espectros de fotoacústica de filmes com diferentes concentrações de quinona estão apresentados na figura 4.18. Pode-se observar que a intensidade do sinal de fotoacústica em 648 nm, *não* apresentou uma *variação sistemática* com o aumento da concentração de quinona, mesmo quando se corrigia os dados de fotoacústica pelos de absorção.

Figura 4.18 Espectros de fotoacústica de alguns dos filmes de PS dopados com TPP e DQ, utilizados nas medidas de absorção ótica e de fluorescência. Deve-se ressaltar que as variações observadas nas intensidades em 515 nm e 550 nm estão relacionadas a erros na preparação das amostras. Observe que na região em torno de 650 nm, não há variação do sinal fotoacústico quando se aumenta a concentração de DQ. Esta não variação do sinal é também observada quando se corrigem os espectros de fotoacústica pelos respectivos de absorção ótica.

Esta variação não sistemática está relacionada a variações intrínsecas do equipamento de fotoacústica e não com a influência do aumento da concentração de DQ nos filmes.

Os dados de fluorescência confirmaram que ocorria transferência de elétron fotoinduzida da TPP para a DQ, no entanto não foi possível detectar através da espectroscopia fotoacústica a ocorrência de tal fenômeno no mesmo sistema doador-aceitador utilizado.

Portanto, torna-se necessário agora determinar o caminho de desexcitação seguido pelo elétron transferido para a quinona. Pelos dados de fotoacústica sabe-se que este elétron transferido não decaiu por nenhum processo não radiativo mensurável pelo equipamento fotoacústico, assim resta verificar se houve emissão radiativa da quinona.

A fim de se verificar se a DQ apresentava alguma emissão radiativa, mediu-se a luminescência de uma solução da quinona em tolueno, entre 360 nm a 850 nm com excitação na região de máxima absorção da quinona que é em 290 nm. O resultado

obtido está apresentado na figura 4.19. Como se pode observar, a quinona não apresentou emissão radiativa mensurável pelo equipamento.

Figura 4.19 Espectro de luminescência de uma solução de DQ em tolueno. Utilizaram-se duas escalas distintas no amplificador *lock-in* (100 μ V e 20 μ V). Excitou-se a DQ em 290 nm.

Como as medidas foram realizadas na presença de oxigênio, fez-se então necessário verificar a influência desta molécula sobre o decaimento da quinona.

Mediram-se então, a fluorescência e a fotoacústica de um filme de PS dopado apenas com TPP e um outro dopado também com DQ, os quais foram preparados em um ambiente inerte, i.e. nitrogênio. Estas medidas de fotoacústica e fluorescência dos filmes preparados em um ambiente inerte seguiram as mesmas condições das medidas anteriores.

A seguir prepararam-se dois filmes de PS em ambiente normal, i.e. na presença de oxigênio, um deles dopado apenas com TPP e outro com TPP e DQ, ambos com a mesma concentração de TPP e DQ utilizado nos filmes preparados em ambiente inerte.

Figura 4.20 Espectros de fluorescência de filmes de PS dopados com TPP e DQ, preparados em dois tipos de ambiente: ar e N_2 (ambiente inerte). Observa-se que não há diferença entre estes dois tipos de amostra. [TPP] = 3.62 mM e [DQ] = 71.3 [TPP].

Figura 4.21 Espectros de fotoacústica de filmes de PS dopados com TPP e DQ, preparados em dois tipos de ambiente: ar e N_2 (ambiente inerte). Novamente não se observa nenhuma diferença entre os dois tipos de amostra. As concentrações de TPP e de DQ nos filmes são as mesmas da figura 4.20.

As figuras 4.20 e 4.21 apresentam, respectivamente, os espectros de fluorescência e de fotoacústica dos filmes preparados tanto em ambiente inerte como na presença de oxigênio.

Nos espectros de fluorescência apresentados na figura 4.20 não se observa nenhuma diferença entre os dois tipos de amostras preparados em condições

ambientais distintas, e é confirmada a ocorrência da transferência de elétron do primeiro estado singlete da porfirina para a quinona nos dois ambientes, o que revela que o oxigênio não afeta este processo de transferência.

Pela espectroscopia fotoacústica, figura 4.21, também não se observa nenhuma diferença mensurável entre os filmes preparados na presença de oxigênio daqueles preparados na presença de nitrogênio. Mesmo na ausência de oxigênio não é observada nenhuma diferença nos espectros obtidos de filmes com e sem quinona.

Conclui-se então que a presença ou não de oxigênio não afeta o processo de transferência de elétron da TPP para a DQ, no entanto ainda não se conseguiu explicar como que o elétron transferido da TPP para a DQ está decaindo.

Uma possibilidade para se explicar o fato de se não se detectar o processo de transferência de elétrons via fotoacústica, seria dizer que o elétron transferido da TPP para a DQ decai realmente por algum processo não radiativo, mas este acréscimo no sinal é pequeno o bastante para não ser detectado pelo equipamento de fotoacústica.

4.2 FILMES DE POLIMETILMETACRILATO DOPADOS COM TPP

O próximo passo foi utilizar um outro polímero, PMMA, com o mesmo par doador-aceitador; no entanto se verificou desde o princípio que a utilização desse polímero provocava alterações no espectro de absorção da TPP, como se pode observar na figura 4.22, onde se encontram os espectros de absorção de um filme de PS dopado com TPP e um de PMMA com a mesma porfirina.

Os filmes de PMMA com TPP também apresentavam uma mudança na coloração, passando de um tom avermelhado para um esverdeado, quando ficavam expostos ao feixe de luz do espectrômetro fotoacústico.

Esta degradação podia ser acompanhada pela espectroscopia fotoacústica, através da medida sucessivos de espectros de um mesmo pedaço de filme. O resultado obtido está apresentado na figura 4.23, onde se observa claramente um aumento da intensidade na região da banda de 648 nm e uma diminuição da intensidade da banda de 515 nm, explicando assim a mudança na coloração da amostra. Observou-se também que esta degradação era irreversível.

Figura 4.22 Espectros de absorção ótica de filmes de PMMA e PS dopados apenas com TPP, [TPP] = 2.80 mM.

O espectro de fluorescência da porfirina em PMMA, apresentou modificações em relação ao da solução em tolueno. Agora as bandas 1 e 3 não se apresentavam tão bem definidas como antes.

Figura 4.23 Espectros sucessivos de fotoacústica de uma mesma amostra de filme de PMMA dopado com TPP, preparado na presença de oxigênio, ([TPP] = 2.80 mM). Observe o aumento sistemático da banda de 648 nm e a concomitante diminuição da banda de 515 nm.

Figura 4.24 Espectros de fluorescência de uma mesma amostra de filme de PMMA dopado com TPP. Entre a primeira e a última medida houve ainda mais duas medidas. Observe que as bandas 1 e 3 se tornam cada vez menos distinguíveis. O ambiente de medida era o ar e a concentração de TPP era 2.80 mM.

A princípio parecia haver um aumento da intensidade da banda intermediária (banda 2) a medida que a amostra se degradava, como se pode observar na figura 4.24.

O próximo passo foi verificar se a presença de oxigênio era um fator determinante neste processo de fotodegradação, pois a amostra era preparada na presença de oxigênio.

Assim preparou-se um filme de PMMA dopado apenas com TPP em um ambiente de nitrogênio e logo após a secagem do mesmo, mediram-se os espectros de fotoacústica e de fluorescência deste filme em um ambiente de nitrogênio. As figuras 4.25 e 4.26 mostram o resultado obtido.

Novamente se observa uma degradação da amostra semelhante à citada anteriormente, i.e. no espectro de fotoacústica se observa o mesmo aumento da intensidade da banda em 648 nm e uma concomitante diminuição da intensidade da banda em 515 nm, enquanto que no espectro de fluorescência se observa um aumento progressivo da banda central da TPP, fazendo com que as bandas laterais se tornem gradativamente menos distinguíveis.

Figura 4.25 Espectros sucessivos de fotoacústica de uma mesma amostra de filme de PMMA dopado com TPP. Este filme foi preparado em ambiente inerte (N_2). Observe que ocorre a mesma fotodegradação observada para as amostras preparadas na presença de oxigênio. $[TPP] = 3.62$ mM.

Figura 4.26 Espectros sucessivos de fluorescência de uma mesma amostra de um filme de PMMA dopado com TPP, preparado em N_2 ($[TPP] = 3.62$ mM). Entre a primeira e a última medida ocorreram mais duas medidas. Observe que a mesma fotodegradação ocorre para este tipo de amostra.

Pode-se concluir então que a presença ou não de oxigênio não afeta a fotodegradação da amostra. Além disso pode-se caracterizar a banda 2 como um indicador da ocorrência de algum processo de degradação da TPP.

Como a fotodegradação observada nos filmes de PMMA dopado com TPP mostrou-se irreversível, então torna-se possível utilizar tais filmes como memórias óticas permanentes.

Esta tentativa de se construir memórias óticas através de filmes de polímeros dopados com determinadas moléculas, tem se tornado muito comum atualmente [68], pois isto permitiria armazenar uma maior quantidade de informação em um menor espaço físico. Ao contrário das memórias convencionais que armazenam dados de uma maneira unidimensional, as memórias óticas feitas de filmes de polímeros permitiria a armazenagem em duas ou três dimensões.

CONCLUSÃO

O presente estudo visou investigar através das técnicas de fluorescência e fotoacústica, a ocorrência do processo de transferência de elétrons fotoinduzido entre as moléculas de TPP e DQ, aleatoriamente distribuídas em meios rígidos (polímeros).

Inicialmente utilizou-se o poliestireno (PS) como meio para as moléculas doadora e aceitadora. Estudos preliminares foram realizados a fim de garantir que as amostras de PS dopadas com TPP e DQ apresentavam as condições exigidas pelos modelos de Perrin (*seção 2.1.2*) e de Rosencwaig-Gersho (*seção 2.2.2*).

Na concentração de TPP utilizada nas amostras de PS, 3.62 mM, não ocorreram interações porfirina-porfirina (*figura 4.3*) e a concentração utilizada de quinona sempre foi muitas vezes maior do que a de porfirina, variando de 18 até 125 vezes a concentração de TPP. Tais amostras também foram classificadas como termicamente espessas, garantindo assim que o sinal gerado na câmara fotoacústica se deve exclusivamente às propriedades óticas e térmicas destas amostras (*figuras 4.9 e 4.10*). Além disso, estas amostras não apresentaram nenhuma fotodegradação (*figuras 4.5 até 4.8*) durante as medidas de fotoacústica e fluorescência, técnicas que utilizaram uma fonte de luz muito intensa (*capítulo 3*).

Somente após estes estudos preliminares, iniciou-se a investigação da ocorrência do processo de transferência de elétrons fotoinduzido no sistema doador+aceitador+meio utilizado neste trabalho.

A técnica de fluorescência demonstrou que nestas amostras utilizadas, ocorria a supressão da fluorescência do doador apenas pelo processo de transferência de elétrons (*figura 4.13*). O processo de supressão através do mecanismo de transferência de energia pôde ser descartado porque a TPP apresentou uma região de emissão (*figura 4.12*) bem distinta da região de absorção da DQ (*figura 4.1*).

Através da utilização do modelo de Perrin, nos dados experimentais de fluorescência obtidos, foi possível determinar o raio crítico de transferência r_0 para o par TPP-DQ em PS: aproximadamente 7 Å. O valor de r_0 obtido é muitas vezes menor do que o valor obtido para o par OEP-DQ em PMMA, que é 34 Å [29,31], onde OEP significa *octaetilporfirina*. No entanto, o valor de r_0 obtido neste trabalho está mais de acordo com os apresentados na literatura para sistemas rígidos [33].

O próximo passo foi tentar obter a taxa de transferência $k(r)$ a partir dos dados experimentais de fluorescência estática, utilizando um modelo que considera a dependência exponencial da taxa de transferência $k(r)$ com a distância r entre as moléculas doadora e aceitadora (*capítulos 1 e 2*). No entanto, revelou-se a impossibilidade de se determinar univocamente os parâmetros Z e α (*equações 4.1 e 4.2*) a partir da utilização da relação existente entre estes dois parâmetros (*equação 4.4*). Estudos já estão sendo realizados com a colaboração do Dr. Vitor Barbanti P. Leite, a fim de se tentar determinar o parâmetro Z a partir de considerações estruturais do par doador-aceitador utilizado, e depois determinar a taxa $k(r)$ a partir da equação (4.2).

A espectroscopia fotoacústica não foi capaz de detectar a ocorrência de transferência de elétrons nas amostras utilizadas. Tal resultado é diferente do obtido para o sistema OEP-DQ em PMMA [29, 31], onde foi possível detectar a ocorrência de transferência de elétrons através desta técnica. Verificou-se também que a presença de oxigênio não interfere no processo de transferência entre as moléculas de TPP e DQ (*figuras 4.20 e 4.21*).

A fim de se verificar se o meio (polímero) interferia no processo de transferência de elétrons entre as moléculas de TPP e DQ, modificou-se o polímero, utilizando o PMMA no lugar do PS. No entanto verificou-se que os filmes de PMMA dopados apenas com TPP apresentavam fotodegradação irreversível (*figuras 4.23 e 4.24*), não permitindo assim o estudar o processo de transferência entre TPP e DQ em tal polímero. Verificou-se que a presença de oxigênio nas amostras não influenciava esta fotodegradação (*figuras 4.25 e 4.26*). Pode-se concluir que esta fotodegradação está relacionada a algum tipo de interação existente somente entre a TPP e o PMMA, porque as amostras de filmes de PMMA que o utilizaram uma outra porfirina, OEP, e a mesma quinona não apresentaram nenhuma fotodegradação [29, 31]. Novas

tentativas podem ser feitas para se estudar a influência do meio no processo de transferência, através da utilização de outros polímeros, por exemplo policarbonato, ou qualquer outro meio rígido, por exemplo vidros.

Estes filmes de PMMA dopados com TPP podem ser utilizadas como memórias óticas permanentes [68], através da gravação de imagens utilizando-se fontes intensas de luz, como as dos equipamentos de fotoacústica e de fluorescência utilizados, provocando assim a degradação das partes das amostras expostas à luz. A técnica de leitura, feita através da utilização de fontes luminosas menos intensas, deve ser capaz de distinguir entre as duas regiões existentes nas amostras, i.e. as regiões degradada e não degradada.

PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Verificar a possibilidade de se calcular o parâmetro Z , ou α , através de considerações estruturais do par TPP-DQ utilizado, permitindo assim a obtenção da taxa de transferência de elétrons $k(r)$ através de medidas de fluorescência estática.

Utilizar outros polímeros, ou qualquer outra matriz rígida (por exemplo vidro), como meio para o par TPP-DQ, e assim tentar estudar a influência do meio no processo de transferência deste par. A obtenção de um resultado bem diferente do obtido para o par OEP-DQ em PMMA [29, 31], evidencia a necessidade de se estudar as propriedades de outros pares doador-aceitador em diversos polímeros.

Estudar as possibilidades de se utilizar os filmes de PMMA dopados com TPP como memórias óticas permanentes e tentar criar mecanismos eficientes de gravação e leitura das imagens contidas nestas memórias.

Utilizar meios nos quais as moléculas doadora e aceitadora se encontram distribuídas ordenadamente, como por exemplo nos filmes de Langmuir-Blodgett, e estudar o processo de transferência de elétrons nestes sistemas, visando principalmente a construção de dispositivos eletrônicos moleculares.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Magalhães, A. C. N. em *Fisiologia Vegetal, Volume 1*; Ferri, M. G., Coord.; E. P. U., São Paulo, 1985, pg. 117.
- [2] Govindjee; Coleman, W. J. *Scientific American* 1990, **262**, 50.
- [3] Connolly, J.S; Bolton, J. R. em *Photoinduced Electron Transfer, Part D*; Fox, A. M.; Chanon, M., Eds.; Elsevier, Amsterdam, 1992, pg. 303.
- [4] Gust, D.; Moore, T. A. *Science* 1989, **244**, 35.
- [5] Kalyanasundaram, K. em *Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes*; Academic Press, San Diego, 1992.
- [6] Hush, N. S. *Trans. Faraday Soc.* 1961, **57**, 557.
- [7] Marcus, R. A. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1964, **15**, 155.
- [8] Marcus, R. A. *Faraday Disc. Chem. Soc.* 1982, **74**, 7.
- [9] Marcus, R. A.; Siders, P. J. *Phys. Chem.* 1982, **86**, 622.
- [10] Marcus, R. A.; Sutin, N. *Biochim. Biophys. Acta* 1985, **811**, 265.
- [11] Marcus, R. A. *New J. Chem.* 1987, **11**, 79.
- [12] Fox, A. M.; Chanon, M., Eds.; em *Photoinduced Electron Transfer, Part A*; Elsevier, Amsterdam, 1992.
- [13] Bolton, J. R.; Archer, M. D. em *Electron Transfer in Inorganic, Organic, and Biological Systems*; Bolton, J. R.; Mataga, N.; McLendon, G., Eds.; Advances in Chemistry Series 228; American Chemical Society: Washington, DC, 1991, pg. 7.
- [14] Fox, M. A. *Photochem. Photobiol.* 1990, **52**, 617.
- [15] Beitz, J. V.; Miller, J. R. *J. Chem. Phys.* 1979, **71**, 4579.
- [16] Strauch, S.; McLendon, G.; McGuire, M.; Guarr, T. J. *Phys. Chem.* 1983, **87**, 3579.
- [17] Leland, B. A.; Joran, A. D.; Felker, P. M.; Hopfield, J. J.; Zewail, A. D.; Deravan, P. B. *J. Phys. Chem.* 1985, **89**, 5571.
- [18] Brus, L. em *Photoinduced Electron Transfer, Part B*; Fox, A. M.; Chanon, M., Eds.; Elsevier, Amsterdam, 1992, pg. 314.
- [19] Rodriguez, J.; Kirmaier, C.; Jonhson, M. R.; Friesner, R. A.; Holten, D.; Sessler, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, **113**, 1652.

- [20] Ho, T. F.; McIntosh, A. R.; Bolton, J. R. *Nature* 1980, **286**, 254.
- [21] Feitelson, J.; Mauzerall, D. C. *J. Phys. Chem.* 1993, **97**, 8410.
- [22] Rosencwaig, A. *Science* 1973, **181**, 657.
- [23] Rosencwaig, A.; Gersho, A. *Science* 1975, **190**, 556.
- [24] Rosencwaig, A. *Phys. Today* 1975, **28**, 23.
- [25] Rosencwaig, A.; Gersho, A. *J. Appl. Phys* 1976, **47**, 64.
- [26] Rosencwaig, A. em *Photoacoustic Spectroscopy and Detection*, Academic Press, New York, 1980.
- [27] Rosencwaig, A. *J. Appl. Phys.* 1978, **49**, 2905.
- [28] Wetsel, G. C. Jr.; McDonald, F. A. *Appl. Phys. Lett.* 1977, **30**, 252.
- [29] Cornélio, M. L.; Sanches, R. *J. Biochem. Biophys. Methods* 1994, **29**, 149.
- [30] Cornélio, M. L.; Sanches, R. *Eur. Biophys. J.* 1995, **23**, 439.
- [31] Cornélio, M. L. *Tese de Doutorado*, DFCM- Universidade de S. Paulo, S. Carlos, SP, Brasil, 1994.
- [32] Miller, J. R.; Hartman, K. W.; Abrash, S. *J. Am. Chem. Soc.* 1982, **104**, 4296.
- [33] Gasyna, Z.; Browett, W. R.; Stillman, M. *J. Inorg. Chem.* 1985, **24**, 2440.
- [34] Leite, V. B. P. *PhD. Thesis*, University of California at San Diego, San Diego, CA, USA, 1995.
- [35] Purcell, K. F.; Blaive, B. em *Photoinduced Electron Transfer, Part A*; Fox, A. M.; Chanon, M., Eds.; Elsevier, Amsterdam, 1992, pg. 123.
- [36] Wasielewski, M.R. em *Photoinduced Electron Transfer, Part A*; Fox, A. M.; Chanon, M., Eds.; Elsevier, Amsterdam, 1992, pg. 161.
- [37] Marcus, R. A. em *Light-Induced Charge Separation in Biology and Chemistry*, Gerischer, H.; Katz, J. J., Eds.; Verlag Chemie, Berlim, 1979.
- [38] Ohta, K.; Closs, G. L.; Morokuma, K.; Green, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1986, **108**, 1312.
- [39] Larsson, S. *J. Am. Chem. Soc.* 1981, **103**, 4034.
- [40] Larsson, S. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1983, **79**, 1375.
- [41] Larsson, S.; Volosov, A. *J. Chem. Phys.* 1986, **85**, 2548.
- [42] Beratan, D. N.; Hopfield, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1984, **106**, 1584.
- [43] Bright, F. V. *Appl. Spectrosc.* 1995, **49**, 15A.

- [44] Cantor, C. R.; Schimmel, P. R. em *Biophysical Chemistry part II: Techniques for the study of Biological Structure and Function*, Freeman and Company, 1980.
- [45] Barboy, N.; Feitelson, J. *J. Phys. Chem.* 1984, **88**, 1065.
- [46] Kaneko, M.; Tsuchida, E.; Imai, Y. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1991, **87**(1), 83.
- [47] Rempel, U.; von Maltzan, B.; von Borczyskowski, C. *Chem. Phys. Lett.* 1995, **245**, 253.
- [48] Zeng, H.; Durocher, G. *J. Luminescence* 1995, **63**, 75.
- [49] Quimby, D. J.; Longo, F. R. *J. Am. Chem. Soc.* 1975, **97**, 5111.
- [50] Natarajan, L. V.; Blankenship, R. E. *Photochem. Photobiol.* 1983, **37**, 329.
- [51] Natarajan, L. V.; Ricker, J. E.; Blankenship, R. E.; Chang, R. *Photochem. Photobiol.* 1984, **39**, 301.
- [52] Teng, Y. C.; Royce, B. S. H. *J. Opt. Soc. Am.* 1980, **70**, 557.
- [53] Callis, J. B.; Gouterman, M.; Danielson, J. D. S. *Rev. Sci. Instrum.* 1969, **40**, 1599.
- [54] Callis, J. B. *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A* 1976, **80A**, 413.
- [55] Hunter, T. F.; Rumbles, D.; Stock, M. G. *Faraday Trans. 2* 1974, **70**, 1010.
- [56] Rockley, M. G.; Waugh, K. M. *Chem. Phys. Lett.* 1978, **54**, 597.
- [57] Moore, T. A.; Benin, D.; Tom, R. *J. Am. Chem. Soc.* 1982, **104**, 7356.
- [58] Ouzafe, M.; Poulet, P.; Chambron, J. *Photochem. Photobiol.* 1992, **55**, 491.
- [59] Salnick, A.; Ouzafe, M.; Poulet, P.; Chambron, J. *J. Biochem. Biophys. Res. Comm.* 1993, **192**, 198.
- [60] Bergevin, M.; Kossi, C. N. N.; Charlebois, D.; Leblanc, R. M.; Willemot, C. *Appl. Spectrosc.* 1995, **49**, 397.
- [61] Gruszecki, W. L.; Veeranjanyulu, K.; Zelent, B.; Leblanc, R. M. *Biochim. Biophys. Acta* 1991, **1056**, 173.
- [62] Anjo, D. M.; Moore, J. A. *Photochem. Photobiol.* 1984, **39**, 635.
- [63] Rodriguez, J.; Kirmaier, C.; Holten, D. *J. Am. Chem. Soc.* 1989, **111**, 6500.
- [64] Albuquerque, E. J. *Dissertação de Mestrado*, DFCM- Universidade de S. Paulo, S. Carlos, SP, Brasil, 1992.
- [65] Ohno, O.; Kaizu, Y.; Kobayashi, H. *J. Chem. Phys.* 1985, **82**, 1779.
- [66] Kim, J. B.; Leonard, J. J.; Longo, F. R. *J. Am. Chem. Soc.* 1972, **94**, 3986.

- [67] Inokuti, M.; Hirayama, F. *J. Chem. Phys.* 1965, **43**, 1978.
- [68] Tamaoki, N.; Yoshimura, S.; Yamaoka, T. *Thin Solid Films* 1992, **221**, 132.