

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

**“ESTUDO POR FLUORESCÊNCIA NO DOMÍNIO DA  
FREQUÊNCIA DO PROCESSO DE TRANSFERÊNCIA DE  
ELÉTRONS FOTOINDUZIDA DE PORFIRINAS PARA  
QUINONAS EM UM MEIO POLIMÉRICO”**

**MARCELO KIYOSHI KIAN NAKAEMA**

Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, para obtenção do título Doutor em Ciências “Física Aplicada”

Orientadora: Profa. Dra. Rosemary Sanches

USP/IFSC/SBI



8-2-001312

SÃO CARLOS - SÃO PAULO  
2000

Nakaema, Marcelo Kiyoshi Kian Nakaema.

Estudo por fluorescência no domínio da frequência do processo de transferência de elétrons fotoinduzida de porfirinas para quinonas em meio polimérico/Marcelo Kiyoshi Kian Nakaema.—São Carlos, 2000.

115p.

Tese (Doutorado)--Instituto de Física de São Carlos, 2000.

Orientadora: Profa. Dra. Rosemary Sanches

1. Transferência de elétron 2. Fluorescência no domínio da frequência 3. Porphirina 4. Fase e modulação. I. Título.



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE MARCELO  
KIYOSHI KIAN NAKAEMA APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS,  
DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 23 DE MARÇO DE 2000.

COMISSÃO JULGADORA:

*R. Sanches*

-----  
Prof. Dra. Rosemary Sanches/IFSC-USP

*Francisco Eduardo Gontijo Guimarães*

-----  
Prof. Dr. Francisco Eduardo Gontijo Guimarães /IFSC/USP

*Glaucius Oliva*

-----  
Prof. Dr. Glaucius Oliva/IFSC/USP

*Hidetake Imasato*

-----  
Prof. Dr. Hidetake Imasato/IQSC/USP

*Márcio Francisco Colombo*

-----  
Prof. Dr. Márcio Francisco Colombo/UNESP

## **AGRADECIMENTOS**

Desejo agradecer à Prfa. Dra. Rosemary Sanches pela orientação, paciência e amizade nestes últimos seis anos.

Agradeço também ao pessoal do Grupo de Biofísica pela amizade e compreensão.

Agradeço aos meus pais por terem dado condições para que atingisse meu objetivo.

Agradeço à minha esposa e ao meu filho pela paciência e compreensão.

Agradeço ao CNPq e a FINEP pela ajuda financeira.

## SUMÁRIO

<i>LISTA DE FIGURAS</i> .....	<i>i</i>
<i>LISTA DE TABELAS</i> .....	<i>iv</i>
<i>RESUMO</i> .....	<i>v</i>
<i>ABSTRACT</i> .....	<i>vi</i>
<i>INTRODUÇÃO</i> .....	<i>1</i>
<i>CAPÍTULO 1</i> .....	<i>7</i>
<i>TEORIA DE TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS</i> .....	<i>7</i>
<i>1.1 TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS FOTOINDUZIDA</i> .....	<i>7</i>
<i>1.1.1 TEORIA DE MARCUS</i> .....	<i>10</i>
<i>1.1.2 ASPECTOS QUÂNTICOS DA TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS</i> .....	<i>14</i>
<i>1.1.3 TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS VIA ‘SUPEREXCHANGE’</i> .....	<i>16</i>
<i>1.2 MODELOS PARA SISTEMAS DOADOR-ACEITADOR EM MEIOS RÍGIDOS</i> .....	<i>20</i>
<i>1.2.1 FLUORESCÊNCIA</i> .....	<i>21</i>
<i>1.2.2 MODELO ALEATÓRIO</i> .....	<i>24</i>
<i>1.2.3 APROXIMAÇÃO DE VIZINHO MAIS PRÓXIMO</i> .....	<i>27</i>
<i>1.2.4 MODELO DESORDENADO</i> .....	<i>28</i>
<i>CAPÍTULO 2</i> .....	<i>33</i>
<i>FLUOROMETRIA NO DOMÍNIO DA FREQUÊNCIA</i> .....	<i>33</i>
<i>2.1 INTRODUÇÃO</i> .....	<i>33</i>
<i>2.2 FUNDAMENTOS DA TÉCNICA NO DOMÍNIO DA FREQUÊNCIA</i> .....	<i>35</i>

<i>2.3 INSTRUMENTAÇÃO PARA MEDIDAS NO DOMÍNIO DA FREQUÊNCIA</i>	<i>41</i>
.....	
<i>2.4 SIMULAÇÕES DE RESOLUÇÃO E PRECISÃO DOS TEMPOS DE VIDA</i>	<i>44</i>
.....	
<i>2.5 VANTAGENS DA TÉCNICA NO DOMÍNIO DA FREQUÊNCIA.....</i>	<i>47</i>
<i>CAPÍTULO 3.....</i>	<i>49</i>
<i>MATERIAIS E MÉTODOS.....</i>	<i>49</i>
<i>3.1 PORFIRINAS.....</i>	<i>49</i>
<i>3.2 MOLÉCULAS UTILIZADAS E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....</i>	<i>51</i>
<i>3.3 MEDIDAS NO FLUORÍMETRO NO DOMÍNIO DA FREQUÊNCIA .....</i>	<i>55</i>
<i>3.4 METODOLOGIA PARA ANÁLISE DOS DADOS.....</i>	<i>56</i>
<i>3.4.1 AJUSTES DOS DADOS NO DOMÍNIO DA FREQUÊNCIA.....</i>	<i>56</i>
<i>3.4.2 AJUSTES DOS MODELOS ALEATÓRIO E DESORDENADO.....</i>	<i>58</i>
<i>3.4.2.1 MODELO ALEATÓRIO.....</i>	<i>58</i>
<i>3.4.2.2 MODELO DESORDENADO.....</i>	<i>59</i>
<i>CAPÍTULO 4.....</i>	<i>61</i>
<i>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</i>	<i>61</i>
<i>4.1 INTRODUÇÃO.....</i>	<i>61</i>
<i>4.2 ESPECTROS DE ABSORÇÃO ÓPTICA .....</i>	<i>63</i>
<i>4.2.1 ESPECTROS DE ABSORÇÃO DAS PORFIRINAS.....</i>	<i>63</i>
<i>4.2.2 ESPECTROS DE ABSORÇÃO DAS QUINONAS.....</i>	<i>65</i>
<i>4.2.3 ESPECTROS DE ABSORÇÃO ÓPTICA DOS PARES DOADOR-ACEITADOR</i> <i>EM TOLUENO E EM POLIESTIRENO. ....</i>	<i>66</i>
<i>4.3 ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA ESTÁTICA.....</i>	<i>69</i>
<i>4.3.1 ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA ESTÁTICA DE H<sub>2</sub>TPP.....</i>	<i>69</i>
<i>4.3.2 ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA ESTÁTICA DE H<sub>2</sub>OEP.....</i>	<i>70</i>
<i>4.3.3 ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA DAS QUINONAS .....</i>	<i>71</i>
<i>4.3.4 ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA ESTÁTICA DE FILMES E</i> <i>SOLUÇÕES CONTENDO PORFIRINAS E QUINONAS.....</i>	<i>72</i>

<i>4.4 DADOS DE FLUORESCÊNCIA NO DOMÍNIO DA FREQUÊNCIA</i> .....	77
<i>4.4.1 MEDIDAS PRELIMINARES</i> .....	77
<i>4.4.2 MEDIDAS DE TEMPO DE VIDA DE FILMES DE POLIESTIRENO</i> ....	83
<i>4.4.2.1 PAR H<sub>2</sub>TPP-DQ</i> .....	84
<i>4.4.2.2 PAR H<sub>2</sub>OEP-DQ</i> .....	87
<i>4.4.2.3 PAR H<sub>2</sub>OEP-TCQ</i> .....	91
<i>4.5 ANÁLISE DOS DADOS ATRAVÉS DOS MODELOS PARA SISTEMAS DOADOR-ACEITADOR EM MEIO RÍGIDO</i> .....	93
<i>4.5.1 MODELO DE DISTRIBUIÇÃO ALEATÓRIA</i> .....	93
<i>4.5.1.1 PAR H<sub>2</sub>TPP-DQ</i> .....	93
<i>4.5.1.2 PAR H<sub>2</sub>OEP-DQ</i> .....	96
<i>4.5.1.3 PAR H<sub>2</sub>OEP-TCQ</i> .....	98
<i>4.5.2 MODELO DESORDENADO</i> .....	101
<i>4.6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS</i> .....	105
<i>CONCLUSÃO</i> .....	108
<i>PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS</i> .....	109
<i>BIBLIOGRAFIA</i> .....	111

## **LISTA DE FIGURAS**

<b>Figura 1.1</b> A viabilidade da transferência de elétrons fotoinduzida é ditada pelas energias relativas do doador e do aceitador.....	9
<b>Figura 1.2</b> Representação unidimensional da energia livre dos reagentes e dos produto.....	12
<b>Figura 1.3</b> Modelo utilizado por Lopez-Castillo et al, para estudar a influência do ‘superexchange’ no processo de transferência de elétrons.....	19
<b>Figura 1.4</b> Possíveis caminhos de relaxação do estado excitado S1 do doador:.....	21
<b>Figura 1.5</b> Gráfico de $w(r)$ em função de $r$ e de sua respectiva aproximação por gaussiana, para dois valores de concentração $c$ de aceitador. ....	32
<b>Figura 2.1</b> Forma de onda da excitação $E(t)$ e da emissão $F(t)$ e os parâmetros $\phi$ e $M$ . .....	35
<b>Figura 2.2</b> A diferença de fase $\phi$ e a modulação $M$ em função da frequência de modulação $f$ de uma amostra de $H_2TPP$ e $ZnTPP$ em tolueno. ....	40
<b>Figura 2.3</b> Esquema do equipamento de fluorescência para medidas no domínio da frequência. ....	41
<b>Figura 2.4</b> Simulação da diferença de fase $\phi$ e da modulação $M$ em função da frequência de modulação $f$ .....	44
<b>Figura 2.5</b> Simulação da diferença de fase $\phi$ e da modulação $M$ em função da frequência de modulação $f$ .....	45
<b>Figura 2.6</b> Simulação da diferença de fase $\phi$ e da modulação $M$ em função da frequência de modulação $f$ .....	47
<b>Figura 3.1</b> Estrutura básica da porfirina.....	49
<b>Figura 3.2</b> Espectro típico de absorção eletrônica da porfirina de base livre.....	50
<b>Figura 3.3</b> Estrutura das porfirinas utilizadas.....	51
<b>Figura 3.4</b> Estrutura das quinonas utilizadas.....	52
<b>Figura 4.1</b> Espectros de absorção de $H_2OEP$ em tolueno e em poliestireno (PS)...	64
<b>Figura 4.2</b> Espectros de absorção de $H_2TPP$ em tolueno e em poliestireno (PS)...	65
<b>Figura 4.3</b> Espectros de absorção das quinonas DQ, TCQ e DDQ em tolueno.....	66
<b>Figura 4.4</b> Espectros de absorção de PS dopado com a porfirina $H_2OEP$ , e com a quinona: DQ ou TCQ. ....	67



<b>Figura 4.5</b> Espectro de absorção de PS dopado com H <sub>2</sub> TPP e TCQ. ....	68
<b>Figura 4.6</b> Espectro de absorção de PS dopado com H <sub>2</sub> TPP e DDQ. ....	69
<b>Figura 4.7</b> Espectro de fluorescência estática de H <sub>2</sub> TPP em tolueno e em poliestireno. .....	70
<b>Figura 4.8</b> Espectros de fluorescência estática de H <sub>2</sub> OEP em tolueno e em poliestireno. ....	71
<b>Figura 4.9</b> Espectros de fluorescência das quinonas DQ, TCQ e DDQ .....	71
<b>Figura 4.10</b> Fluorescência estática de H <sub>2</sub> TPP na ausência e na presença de DQ em PS. ....	72
<b>Figura 4.11</b> Espectro de fluorescência estática de H <sub>2</sub> OEP na ausência de quinona, e na presença de DQ e TCQ em PS. ....	73
<b>Figura 4.12</b> Espectro de fluorescência estática de H <sub>2</sub> TPP na ausência e na presença de DDQ em PS. ....	73
<b>Figura 4.13</b> Espectro de fluorescência de H <sub>2</sub> OEP com DDQ em tolueno e em PS. ....	74
<b>Figura 4.14</b> Quatro espectros consecutivos de PS contendo H <sub>2</sub> OEP e DDQ preparado em ambiente de nitrogênio. ....	75
<b>Figura 4.15</b> Espectro de PS dopado com H <sub>2</sub> OEP e DDQ, preparado em ambiente de nitrogênio. ....	76
<b>Figura 4.16</b> Espectros de absorção de PS dopado com os pares H <sub>2</sub> OEP-DQ, H <sub>2</sub> OEP- TCQ e H <sub>2</sub> TPP-DQ. ....	77
<b>Figura 4.17</b> Espectro da fase e da modulação e seus respectivos resíduos (R <sub>fase</sub> e R <sub>mod</sub> ) de uma amostra de fluoresceína em etanol. ....	79
<b>Figura 4.18</b> Dados da fase e da modulação de uma solução em etanol de POPOP. ....	80
<b>Figura 4.19</b> Espectro da fase e modulação de H <sub>2</sub> TPP em tolueno na presença de oxigênio. ....	81
<b>Figura 4.20</b> Espectro da fase e modulação de H <sub>2</sub> OEP em tolueno na presença de oxigênio. ....	82
<b>Figura 4.21</b> Duas medidas sucessivas de um mesmo filme de PS dopado apenas com H <sub>2</sub> TPP. ....	84
<b>Figura 4.22</b> Espectro da fase e modulação de um filme de PS dopado com H <sub>2</sub> TPP e DQ. ....	87
<b>Figura 4.23</b> Curvas de decaimento de fluorescência de PS dopado com H <sub>2</sub> TPP-DQ .....	86

<b>Figura 4.24</b> Espectro da fase e modulação de um filme de PS dopado apenas com H <sub>2</sub> OEP.....	88
<b>Figura 4.25</b> Espectro da fase e modulação de um filme de PS dopado com H <sub>2</sub> OEP e DQ.....	89
<b>Figura 4.26</b> Soma de dois espectros da fase e modulação de um filme de PS dopado com H <sub>2</sub> OEP e DQ.....	89
<b>Figura 4.27</b> Curva de decaimento de fluorescência de PS dopado com H <sub>2</sub> OEP e DQ.....	90
<b>Figura 4.28</b> Curvas de decaimento de fluorescência de PS dopado com H <sub>2</sub> OEP-DQ.....	91
<b>Figura 4.29</b> Espectro de fase e modulação de uma amostra de PS contendo H <sub>2</sub> OEP e TCQ.....	92
<b>Figura 4.30</b> Curvas de decaimento de fluorescência de PS dopado com H <sub>2</sub> OEP-TCQ.....	93
<b>Figura 4.31</b> Ajuste pelo modelo aleatório utilizando a função $\Phi_2(t)$ , para uma amostra de PS contendo H <sub>2</sub> TPP e DQ.....	95
<b>Figura 4.32</b> Gráfico do parâmetro bZ em função de [DQ].....	96
<b>Figura 4.33</b> Ajuste pelo modelo de distribuição aleatória utilizando a função $\Phi_1(t)$ , para uma amostra de PS contendo H <sub>2</sub> OEP e DQ.....	97
<b>Figura 4.34</b> Gráfico do parâmetro b em função de [DQ].....	98
<b>Figura 4.35</b> Ajuste pelo modelo de distribuição aleatória utilizando a função $\Phi_2(t)$ , para uma amostra de PS contendo H <sub>2</sub> OEP e TCQ.....	99
<b>Figura 4.36</b> Gráfico do parâmetro b em função de [TCQ].....	100
<b>Figura 4.37</b> Ajuste através da função $\Phi_{DES}^{(1)}(t)$ , da curva de decaimento de uma amostra de PS dopado com H <sub>2</sub> OEP e DQ.....	102
<b>Figura 4.38</b> Ajuste através da função $\Phi_{DES}^{(2)}(t)$ , da curva de decaimento de uma amostra de PS dopado com H <sub>2</sub> OEP e DQ.....	103
<b>Figura 4.39</b> Gráfico de $\ln(kc)$ em função de $\sigma'$ .....	104
<b>Figura 4.40</b> Gráfico de $\sigma'$ em função de $(1/c^{1/3})$ .....	104
<b>Figura 4.41</b> Decaimento de fluorescência para uma amostra de PS dopado com H <sub>2</sub> OEP e DQ.....	107

## **LISTA TABELAS**

<b>Tabela I</b> Parâmetros para ZnTPP em tolueno.....	37
<b>Tabela II</b> Parâmetros para ZnTPP e H <sub>2</sub> TPP em tolueno.....	40
<b>Tabela III</b> Potenciais polarográficos de meia onda ( $E_{1/2}$ ) versus SCE, das quinonas utilizadas.....	52
<b>Tabela IV</b> Possíveis pares doador-aceitador, tendo como polímero o poliestireno (PS). .....	62
<b>Tabela V</b> Dados no domínio da frequência de fluoresceína em etanol.....	79
<b>Tabela VI</b> Parâmetro bZ obtido após os ajuste das curvas no domínio do tempo através do modelo aleatório, para cada concentração de DQ utilizado. ....	95
<b>Tabela VII</b> Parâmetros Z e b obtidos após o ajuste das curvas no domínio do tempo através do modelo aleatório, para cada concentração de DQ utilizada.....	97
<b>Tabela VIII</b> Parâmetro bZ obtidos após o ajuste das curvas no domínio do tempo através do modelo de distribuição aleatória, para cada concentração de TCQ utilizada. ....	99
<b>Tabela IX</b> Valores de Z e $\alpha$ obtidos a partir do modelo de distribuição aleatória, para os pares doador-aceitador utilizados. ....	100

## **INTRODUÇÃO**

A captação de energia luminosa pelos vegetais e por algumas bactérias, e a sua subsequente conversão em formas energeticamente mais úteis, não é apenas um fenômeno fascinante mas também de suma importância para a vida. A fotossíntese é responsável pelo oxigênio presente na atmosfera e também provê grande parte das necessidades humanas de alimento e energia [1].

A fotossíntese apresenta uma enorme eficiência que se deve essencialmente ao longo período de desenvolvimento evolutivo, que resultou em um conjunto de diversas moléculas mantidas juntas em uma elegante estrutura macromolecular e com funções bem definidas dentro do processo. Esta estrutura macromolecular, conhecida como proteína do centro de reação fotossintética, apresenta dupla funcionalidade: favorecer tanto a coleta de energia luminosa como no armazenamento de parte desta através da síntese de compostos energéticos [1,2].

A fotossíntese utiliza-se de uma das mais simples reações dentre todas as reações fotoquímicas, i.e. a transferência de elétrons, para aprisionar a energia provinda dos raios solares [2].

Em resumo, pode-se dizer que os centros de reação fotossintética 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.

Assim, as reações de transferência de elétrons ocupam uma posição de suma importância na química da vida.

Observou-se nos últimos anos, um enorme aprimoramento nas técnicas de síntese de complexos moleculares específicos para simular a fotossíntese. Esses complexos moleculares envolvem normalmente moléculas de porfirina unidas covalentemente a uma quinona, através ou não de um espaçador molecular [2-15].

Sabe-se que a molécula de clorofila, principal pigmento fotoativo da fotossíntese, é uma porfirina reduzida. Além disso, em uma das fases desse processo, a clorofila transfere um elétron para uma plastoquinona [2,8].

Os estados excitados singlete e tripleto das porfirinas são eficientemente suprimidos por transferência de elétrons, por diversas quinonas [16-21] e observou-se a existência de uma boa correlação entre a afinidade eletrônica do supressor e a eficiência de supressão [19].

A teoria geralmente utilizada foi desenvolvida por Rudolph A. Marcus [22-24]. No entanto, Hush [25] desenvolveu uma teoria similar, apesar de não prever a existência da região invertida. Este grande trunfo da teoria de Marcus, prevê a diminuição da taxa de transferência de elétron  $k_{ET}$  à medida que  $\Delta G^0$  (variação de energia livre padrão da reação) torna-se cada vez mais negativo.

A teoria clássica formulada por Marcus, a algumas décadas atrás, expressou a taxa de transferência de elétrons  $k_{ET}$  como uma função de dois parâmetros: (a) a força propulsora (*'driving force'*), i.e.  $\Delta G^0$ , e (b) uma energia de reorganização do solvente  $\lambda_s$ , necessária para acomodar a variação na distribuição de carga [26].

Esta teoria baseia-se na premissa que o estado precursor (reagentes + meio) reorganiza suas coordenadas nucleares, tanto dos reagentes como das moléculas do

meio circundante, de tal forma que a energia do estado precursor reorganizado seja a mesma do estado sucessor (produtos + meio) [2].

Em vários sistemas, a taxa de transferência de elétrons  $k_{ET}$  pode ser descrita através da utilização de uma formulação não adiabática do processo de transferência, a qual é válida para doadores e aceptadores que se encontram a longas distâncias ( $r > 5 \text{ \AA}$ , extremidade a extremidade), cuja interação de seus orbitais eletrônicos é pequena [23].

Os recentes progressos na elucidação dos mecanismos envolvidos no processo de transferência de elétrons são devidos em parte aos avanços das técnicas experimentais, em especial as resolvidas no tempo e, recentemente, com a introdução da espectroscopia ultra rápida utilizando laser, as quais permitiram observações mais diretas e detalhadas do processo [27].

O trabalho descrito nesta tese baseia-se no estudo do processo de transferência de elétron de uma molécula doadora D (porfirina) para uma aceptadora A (quinona) distribuídas aleatoriamente em uma matriz de poliestireno (PS), utilizando para tanto a técnica de fluorescência no domínio da frequência [28].

Estudos neste tipo de sistema doador-aceitador já foram realizados utilizando as técnicas de fluorescência estática [20,29] e também a de fotoacústica [30]. No entanto, através delas foi possível determinar o raio de Perrin [29], e também concluir que os parâmetros da taxa de transferência de elétron  $k_{ET}$  não podiam ser determinados univocamente a partir dos dados de fluorescência estática [20].

Com a utilização da técnica de fluorescência no domínio da frequência tornou-se possível estudar a dinâmica do processo de transferência de elétrons, permitindo a princípio com isso determinar a taxa de transferência  $k_{ET}$ , através da

utilização do modelo de distribuição aleatória [31]. Também foi possível verificar a validade do modelo desordenado [21,32] em sistemas com alto grau de desordem.

Os sistemas doador-aceitador utilizados foram (2,3,7,8,12,13,17,18-octaetil-21H,23H-porfirina, **H<sub>2</sub>OEP**)-(tetrametil-1,4-benzoquinona ou duroquinona, **DQ**), **H<sub>2</sub>OEP**-(tetracloro-1,4-benzoquinona, **TCQ**) e (5,10,15,20-tetrafenil-21H,23H-porfirina, **H<sub>2</sub>TPP**)-**DQ**, que se encontravam distribuídas aleatoriamente em uma matriz de poliestireno (PS). Uma descrição mais detalhada se encontra nos capítulos a seguir, que estão organizados da forma descrita abaixo.

O capítulo 1 '*TEORIA DE TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS*', apresenta alguns conceitos relativos ao processo fotoinduzido de transferência de elétron de uma molécula doadora (D) para uma aceitadora (A). São abordados termos como o potencial de ionização (IP) e a afinidade eletrônica (EA), e como estes se relacionam com o fato da fotoexcitação induzir a ocorrência desse tipo de processo.

Também é introduzido o conceito de força propulsora ('*driving force*' ou variação de energia livre)  $\Delta G^0$  da reação, o qual se relaciona com os potenciais de oxi-redução das moléculas envolvidas através da equação de Rehm-Weller [33].

Ainda neste capítulo, é abordada a teoria de transferência de elétrons desenvolvida por Rudolph A. Marcus [22,23]. Inicialmente, a forma clássica é apresentada [23] e a seguir, os aspectos quânticos desta teoria, que surgiram da necessidade de se explicar reações nas quais o acoplamento dos orbitais eletrônicos do doador e do aceitador era muito pequeno. Isso ocorre geralmente em transferências nas quais o doador e o aceitador se encontram separados por longas distâncias (entre 5 a 25 Å).

Resultados experimentais [34-35] e também considerações teóricas [36-40] demonstram que a taxa de transferência  $k_{ET}$  apresenta uma dependência exponencial com a distância de separação doador-aceitador.

Nas seções posteriores do capítulo 1, demonstra-se a viabilidade de se estudar o processo de transferência de elétrons a partir da técnica de fluorescência, tanto estática como dinamicamente. Assim, o próximo passo foi relacionar a intensidade de decaimento de fluorescência da molécula doadora com os parâmetros da taxa de transferência de elétrons. Para isso, descrevem-se três modelos, o aleatório, o desordenado e o de vizinho mais próximo.

No capítulo 2 '*FLUOROMETRIA NO DOMÍNIO DA FREQUÊNCIA*', são apresentados os fundamentos da técnica de fluorescência no domínio da frequência. Conceitos como a fase e a modulação do sinal dos feixes de excitação e de emissão são introduzidos e relacionados com o tempo de vida  $\tau$  do estado excitado. Descreve-se também o modelo multi-exponencial no domínio das frequências, utilizado para ajustar as curvas de fase e de modulação do sinal de emissão da amostra.

No capítulo 3 '*MATERIAS E MÉTODOS*', são apresentadas as moléculas doadora (**H<sub>2</sub>OEP** e **H<sub>2</sub>TPP**), assim como as possíveis moléculas aceitadoras (**DQ**, **TCQ** e (2,3-dicloro 5,6-diciano-1,4-benzoquinona – **DDQ**)). Descreve-se o método utilizado na preparação dos filmes de poliestireno (PS) dopado com uma concentração fixa da molécula doadora e concentrações variáveis de aceitador. Descrevem-se também neste capítulo as metodologias utilizadas nas medidas de fluorescência no domínio da frequências, assim como a utilizada nos ajustes dos dados obtidos a partir de tais medições. Explicam-se os métodos utilizados para se ajustar os modelos aleatório e desordenado aos dados experimentais.



O capítulo 4 '*RESULTADOS E DISCUSSÃO*' inicia-se com a apresentação de medidas preliminares que determinaram os pares doador-aceitador: H<sub>2</sub>OEP-DQ, H<sub>2</sub>OEP-TCQ e H<sub>2</sub>TPP-DQ, que seriam utilizados nas medidas de tempo de vida. São apresentadas medidas preliminares de tempo de vida de compostos bem caracterizados na literatura, com o intuito de verificar a resposta do equipamento. Finalmente, os dados no domínio da frequência são apresentados com os respectivos ajustes através do modelo multi-exponencial, para os três pares doador-aceitador. A seguir são utilizados os modelos apresentados no capítulo 1 para analisar os dados experimentais e determinar os parâmetros da taxa de transferência de elétrons.

## **CAPÍTULO 1**

### **TEORIA DE TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS**

#### **1.1 TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS FOTOINDUZIDA**

Sob uma ótica simplificada, o processo fotoinduzido de transferência de elétrons pode ser considerado como sendo o movimento de um elétron, causado pela absorção de luz, de uma molécula doadora (D) para uma aceitadora (A) de elétrons [41].

A primeira pergunta que surge é o por quê da fotoexcitação induzir a transferência de elétrons do doador para o aceitador. Para responder essa questão é necessário analisar o potencial de ionização (IP) do doador e a afinidade eletrônica (EA) do aceitador, antes e após a fotoexcitação [42].

O potencial de ionização representa a energia necessária para remover um elétron de um átomo ou molécula na fase gasosa. A afinidade eletrônica é a energia liberada quando um elétron se combina com um átomo ou molécula. Com base nessas definições, a transferência de elétrons ocorrerá quando a afinidade eletrônica for maior que o potencial de ionização [42].

Quando uma molécula absorve um fóton, o seu potencial de ionização diminui e a sua afinidade eletrônica aumenta, ou seja,

$$IP^* = IP - E_{00} \quad (1.1)$$

e

$$EA^* = EA + E_{00}, \quad (1.2)$$

onde  $E_{00}$  é a energia do nível vibracional mais baixo do estado eletrônico excitado.

Nos casos em que é o doador que se encontra no estado excitado, a variação de energia  $\Delta E$  que acompanha a transferência de elétrons, pode ser escrita como,

$$\Delta E = IP^* - EA = IP - EA - E_{00}, \quad (1.3)$$

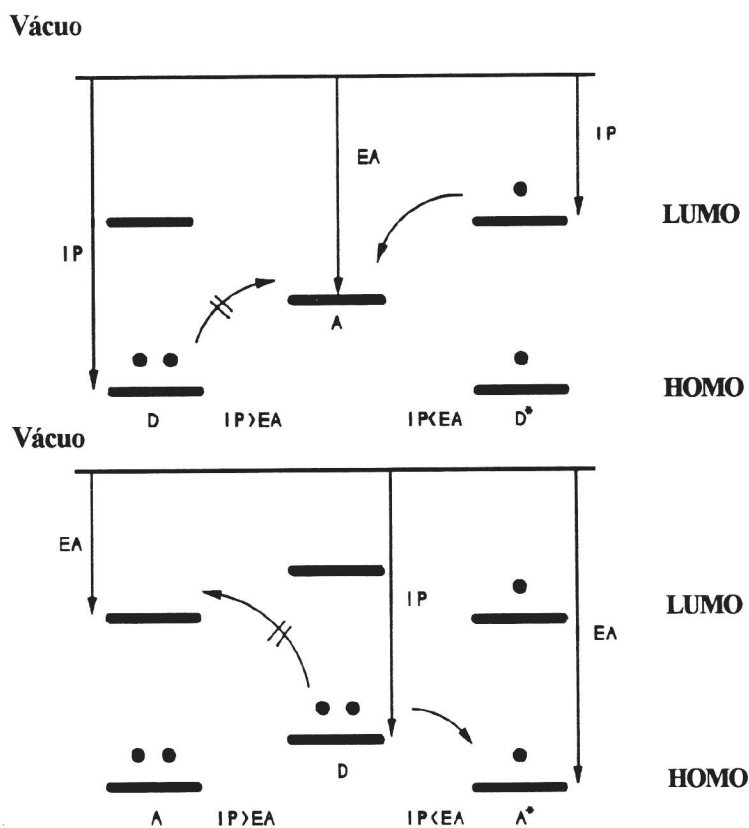
enquanto que nos casos em que é o aceitador que se encontra no estado excitado e aceita um elétron, tem-se que

$$\Delta E = IP - EA^* = IP - EA - E_{00}. \quad (1.4)$$

Os valores de IP e EA são determinados pelas posições dos orbitais HOMO (o orbital molecular ocupado de maior energia - '*highest occupied molecular orbital*') e LUMO (o orbital molecular vazio de menor energia - '*lowest unoccupied molecular orbital*') (figura 1.1).

Nessas condições, elétrons em orbitais de menor energia, por exemplo, aqueles presentes em ligações  $\sigma$ , não são facilmente retirados como aqueles elétrons em orbitais não ligantes, ou aqueles encontrados em orbitais com energia maior. "Buracos" em orbitais de energia menor aceitam elétrons mais facilmente do que os que se encontram em orbitais de energia maior [42].

As equações (1.3) e (1.4) são apenas para testar a viabilidade de ocorrer ou não o processo de transferência de elétrons fotoinduzido para um dado par doador-aceitador na fase gasosa.



**Figura 1.1** A viabilidade da transferência de elétrons fotoinduzida é ditada pelas energias relativas do doador e do aceitador.

Como essas equações não levam em conta efeitos eletrostáticos ou energias de solvatação devido ao par iônico, não podem ser utilizadas com confiança em transferências de elétrons em solução e em meios rígidos, onde interações coulombianas e de solvatação geralmente ocorrem.

Para investigar adequadamente estas situações deve-se considerar as estruturas moleculares dos reagentes, as suas cargas, as suas mobilidades, a distância de separação entre os reagentes e a polaridade do ambiente em que se encontram os reagentes [42].

Para calcular a força propulsora (*driving force*), i.e. a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), nas reações de transferência de elétrons, pode-se utilizar a equação de Rehm-Weller [33,41-42] (Eq.1.5), que considera que  $\Delta G^\circ$  pode ser

estimado a partir da diferença entre a energia potencial de redução do aceitador  $E(A/A^-)$  e a energia potencial de oxidação do doador  $E(D^+/D)$ . Leva-se em conta também a energia necessária para se atingir o estado excitado  $E_{00}$  (considera-se que a transferência ocorre a partir estado excitado singleto ou tripleto, de menor energia). Neste trabalho desprezou-se no cálculo de  $\Delta G^0$ , a interação eletrostática entre os reagentes ( $w_R$ ) e entre os produtos ( $w_P$ ) que dependem do momento dipolar do meio. Assim,

$$\Delta G^0 = E(D^+ / D) - E(A / A^-) - E_{00}. \quad (1.5)$$

### 1.1.1 TEORIA DE MARCUS

As teorias clássicas de Marcus [22-23] e de Hush [25] demonstraram ser poderosas ferramentas capazes de explicar as diferenças nas taxas de transferência de elétrons entre complexos metálicos e entre moléculas orgânicas em solução [42].

A maioria dos modelos clássicos tratam o movimento nuclear independentemente do movimento eletrônico. Isso se deve basicamente ao fato da massa do elétron ser muito menor do que a do núcleo, permitindo assim que o elétron se movimente muito mais rapidamente do que o núcleo. Na prática considera-se que o núcleo permanece fixo durante o movimento do elétron. Essa é a premissa na qual se baseia a aproximação de Born-Oppenheimer, i.e., o movimento eletrônico pode ser tratado separadamente do movimento nuclear [42].

Essa noção é fundamental para que se possa fazer uma descrição qualitativa e quantitativa do processo de transferência de elétrons.

Para que a reação ocorra os reagentes devem se aproximar, a fim de aumentar o acoplamento dos seus orbitais eletrônicos e ao mesmo tempo devem ocorrer

flutuações nas coordenadas vibracionais dos reagentes, e nas coordenadas orientacionais das moléculas de solvente que se encontram próximas aos reagentes.

A energia livre dos reagentes e do meio circundante é uma função de todas essas coordenadas nucleares (milhares delas), e define uma superfície de energia livre multidimensional. Uma representação unidimensional de tal superfície para os reagentes é apresentada na figura 1.2, e é denominada R. A representação para os produtos e meio circundante na mesma figura é denominada P. Havendo N coordenadas, o ponto de interseção na figura 1.2 representa uma superfície de dimensão (N-1) no espaço de coordenadas N-dimensional.

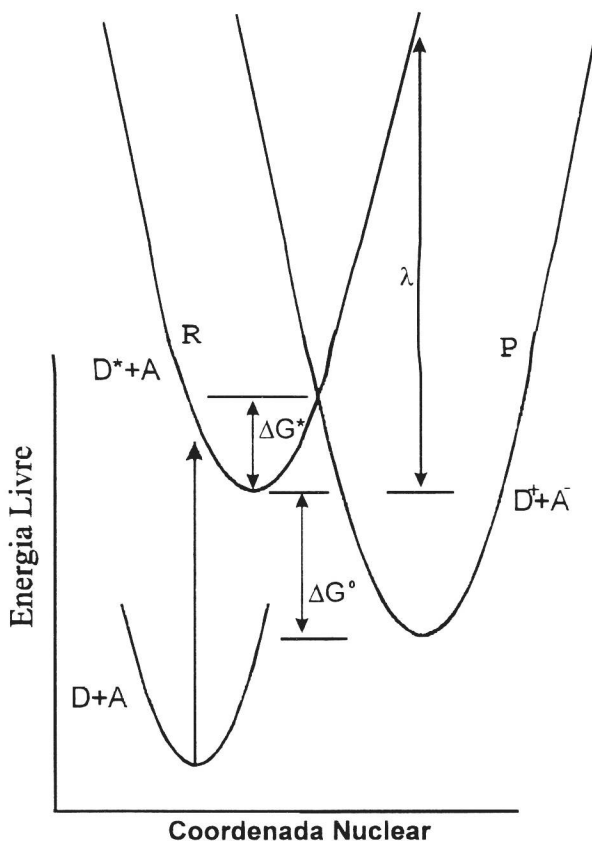
Como o elétron apresenta uma massa muito menor do que a do núcleo, o princípio de Franck-Condon pode ser aplicado ao processo de transferência de elétrons.

De acordo com o princípio de Franck-Condon, durante a transferência de elétrons o núcleo não tem tempo de modificar nem a sua posição e nem o seu momento. Assim, para satisfazer razoavelmente as condições de conservação de momento e energia simultaneamente, a transferência deverá ocorrer ao menos próximo a configurações nucleares para as quais a energia livre total dos reagentes e do meio circundante é igual ao dos produtos e do meio circundante, i.e., na interseção da figura 1.2.

Na teoria clássica a taxa de transferência de elétrons  $k_{ET}^C$ , pode ser escrita como [42],

$$k_{ET}^C = \nu_N \kappa_N \kappa_{el}, \quad (1.6)$$

onde  $\nu_N$  representa a frequência dos movimentos nucleares,  $\kappa_N$  e  $\kappa_{el}$  representam os fatores nuclear e eletrônico, respectivamente que variando de 0 a 1, representam as probabilidades de serem superadas as barreiras de energia nuclear e eletrônica.



**Figura 1.2** Representação unidimensional da energia livre dos reagentes (R) e dos produtos (P).

Na teoria clássica, considera-se que os reagentes se aproximam entre si, até uma distância de encontro, na qual existe superposição suficiente dos orbitais eletrônicos, para que ocorra a transferência de elétrons.

O fator nuclear  $\kappa_N$ , está relacionado com a energia de ativação  $\Delta G^*$ ,

$$\kappa_N = \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right), \quad (1.7)$$

onde,

$$\Delta G^* = \frac{\lambda}{4} \left( \frac{\lambda + \Delta G^0}{\lambda} \right)^2, \quad (1.8)$$

sendo  $\lambda$  a energia total de reorganização e  $\Delta G^0$  é a energia livre 'padrão' da reação no meio predominante.

Quando se faz o parâmetro  $\Delta G^0$  assumir valores cada vez mais negativos, com  $\lambda$  constante, através da modificação química pela introdução de um grupo de átomos em um reagente, observa-se da eq.(1.8) que a barreira de energia livre  $\Delta G^*$ , inicialmente diminui ( $k_{ET}^e$  aumenta) e quando  $-\Delta G^0$  ultrapassa  $\lambda$ ,  $\Delta G^*$  começa a aumentar ( $k_{ET}^c$  diminui).

Essa região onde  $-\Delta G^0 > \lambda$  tem sido denominada "região invertida". Fisicamente, em termos da figura 1.2, esse efeito de se fazer  $\Delta G^0$  cada vez mais negativo mantendo-se  $\lambda$  constante, corresponde em descer verticalmente a superfície P (ou subir verticalmente a superfície R). A interseção da superfície R com a P pode ocorrer eventualmente no mínimo da superfície R e assim não há barreira a ser superposta. Abaixando-se ainda mais a superfície P, eleva-se o ponto de interseção e aumenta-se a barreira, i.e., aumenta-se  $\Delta G^*$ .

Um ponto importante da teoria assinalado anteriormente, é a diminuição da taxa de transferência  $k_{ET}^c$ , que deve ocorrer na região exergônica, comumente denominada "região invertida". A existência dessa região foi demonstrada para transferência de elétrons em sistemas nos quais o doador e o aceitador se encontravam fixos em meios orgânicos rígidos [43], em complexos entre citocromos c modificados e citocromos  $b_5$  nativos [44], e através de espaçadores não-conjugados [3,45-46].

Surpreendentemente, a "região invertida" em reações de transferência de elétrons intermoleculares em soluções, as quais inevitavelmente requerem que as



moléculas doadora e aceitadora se encontrem através de difusão, ainda não foi observada [47].

O outro fator da taxa de transferência de elétrons  $k_{ET}^C$ , é  $\nu_N$  que está relacionado com a frequência dos movimentos nucleares que ocorre quando há a formação do estado de transição. Valores típicos de  $\nu_N$  variam de  $\sim 10^{12} \text{ s}^{-1}$  em vibrações nucleares e intramoleculares, até  $\sim 10^{14} \text{ s}^{-1}$  para a reorientação das moléculas de solvente.

### **1.1.2 ASPECTOS QUÂNTICOS DA TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS** **[23,42]**

Nas equações (1.6)-(1.8), considerou-se que o movimento do núcleo podia ser tratado classicamente. O tratamento quântico das coordenadas nucleares tornou-se necessário quando se considerou as reações de transferências de elétrons que apresentavam acoplamento eletrônico muito pequeno, ou seja  $\kappa_{el} \ll 1$  na eq.(1.6).

Na teoria clássica considera-se que os orbitais do doador-aceitador apresentam pequena superposição quando a separação é  $\sim 7\text{Å}$ .

Contudo há muitos sistemas nos quais o doador e o aceitador apresentam distâncias maiores entre si. Por exemplo, em meios rígidos ou em sistemas intramoleculares, onde os doadores e aceptadores estão unidos por pontes moleculares rígidas ou flexíveis, que certamente apresentam distâncias maiores que  $7\text{Å}$ .

Nesses sistemas, barreiras eletrônicas assim como nucleares devem limitar a taxa de transferência, e a transferência ocorre por tunelamento eletrônico ou nuclear através dessas barreiras.

Um tratamento não clássico é necessário para esses sistemas onde a ênfase se encontra na superposição das funções de ondas eletrônicas e nucleares nos estados inicial e final, ao contrário do que ocorre na teoria clássica que enfatiza o estado de transição.

A transferência pode então ser considerado como uma transição não radiativa entre duas superfícies de energia potencial ocorrendo com uma taxa dada por,

$$k_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{ET}|^2 FC. \quad (1.9)$$

A equação (1.9) é derivada da regra de ouro de Fermi, onde  $H_{ET}$  é a interação eletrônica, e FC é o fator de Franck-Condon. Para altas temperaturas, tem-se que essa equação pode ser reescrita como [23],

$$k_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{ET}|^2 \frac{\exp[-(\Delta G^\circ + \lambda)^2 / 4\lambda k_B T]}{(4\pi\lambda k_B T)^{1/2}}. \quad (1.10)$$

A equação (1.10) descreve a transferência de elétrons em um sistema em que o doador e o aceitador estão em "sítios fixos".  $H_{ET}$  representa o elemento de matriz eletrônica.

A transferência de elétrons pode ser classificada como sendo adiabática, não-adiabática ou intermediária, dependendo da magnitude de  $H_{ET}$ , o qual está relacionado com o grau de interação orbital entre o doador e o aceitador [48].

Na região adiabática, a interação é forte, e portanto  $\kappa_{el} = 1$ . Um exemplo de reação adiabática é a formação de exciplexos entre moléculas aromáticas planares. Nesses sistemas a interação entre os orbitais eletrônicos dos reagentes é forte.

No outro extremo,  $\kappa_{el} = 0$ , e a transferência de elétrons é classificada como não-adiabática. O elétron deve tunelar através da barreira de energia que separa o doador do aceitador.

Entre esses dois extremos se encontra uma região intermediária denominada "fracamente adiabática", i.e.,  $0 < \kappa_{el} < 1$ . Essa é a região na qual a teoria clássica é válida, que considera que o doador e o aceitador se aproximam até uma distância de encontro, para permitir uma interação orbital suficiente para a transferência.

Nas transferências não-adiabáticas, observa-se principalmente o efeito de  $H_{ET}$  sobre  $k_{ET}$ , sem contudo desprezar a organização nuclear.

A magnitude de  $H_{ET}$  é afetada por fatores que influenciam a superposição dos orbitais do doador com o do aceitador, i.e., a distância de separação e a orientação. Tem-se observado que  $H_{ET}$  decresce exponencialmente com a distância de separação [6,23], i.e.,

$$H_{ET} = H_0 \exp(-\alpha r / 2), \quad (1.11)$$

onde  $H_0$  é a interação eletrônica na distância de contato entre o doador e o aceitador e  $\alpha r$  é um parâmetro inversamente proporcional à superposição dos orbitais.

O decaimento exponencial de  $H_{ET}$  com a distância de separação tem sido observado em muitos sistemas, um exemplo é a supressão de diversos homólogos de  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  por metilviologeno em glicerol rígido [49]. Utilizando o modelo de Perrin, deduziu-se que a máxima distância de separação não excedia  $\sim 15 \text{ \AA}$ . Essa é a mesma distância de separação prevista teoricamente, com base na dependência exponencial.

### 1.1.3 TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS VIA 'SUPEREXCHANGE'

Reações de transferência de elétrons ocorrem entre moléculas de doador e aceitador distantes até  $25 \text{ \AA}$ , em matrizes rígidas como vidros ou polímeros, através de espaçadores orgânicos e em sistemas biológicos, e com taxas de transferência  $k_{ET}$

mensuráveis. Torna-se de importância vital conhecer os parâmetros que controlam as taxas de transferência.

Um conceito aceito atualmente é que os fatores nuclear (fatores de Franck-Condon - FC.) e eletrônico (elemento da matriz eletrônica  $H_{ET}$ ) apresentam grande importância nesse tipo de reação.

Os elétrons não precisam necessariamente ser transferidos de um doador para um aceitador através do acoplamento direto ( $V_{DA}$ ) de suas respectivas funções de onda eletrônica. Na verdade, as moléculas do meio que se encontram entre o doador e o aceitador podem influenciar na taxa de transferência, através do acoplamento de seus orbitais eletrônicos com os do doador e do aceitador ( $V_S$ ).

Assim o elemento de matriz eletrônica  $H_{ET}$ , deve ser escrito como a soma dessas duas contribuições, uma devido ao acoplamento direto do doador com o aceitador ( $V_{DA}$ ) e a outra devido ao acoplamento do doador e do aceitador com os orbitais das moléculas que os circundam,

$$H_{ET} = V_{DA} + V_S. \quad (1.12)$$

Estas considerações tornam-se importantes, por exemplo nas situações em que o doador se encontra ligado ao aceitador através de um espaçador molecular. Diversos estados virtuais desta molécula intermediária contribuem na configuração eletrônica do sistema doador-espaçador-aceitador (D-S-A) [6].

Exemplos de configurações eletrônicas para a separação de carga em tal sistema, eletricamente neutro e no estado excitado são as seguintes [6],



Esse fenômeno no qual o meio participa do processo de transferência é comumente conhecido como '*superexchange*'. Tratamentos teóricos do

'*superexchange*' iniciaram-se com o trabalho de McConnell [50] sobre a transferência de elétron de ânions de compostos aromáticos unidos por cadeias hidrocarbônicas a um outro composto aromático eletricamente neutro.

Kuznetsov e Ulstrup [51] consideraram o efeito sobre a taxa de transferência de elétrons, dos estados eletrônicos de espaçadores moleculares que se encontravam acima e abaixo dos níveis de energia dos estados inicial e final do doador-aceitador. Eles concluíram que o fator pré-exponencial da taxa de transferência de elétron diminuía a medida que se aumentava o 'gap' de energia entre o estado mais alto do espaçador molecular e o estado inicial doador-aceitador.

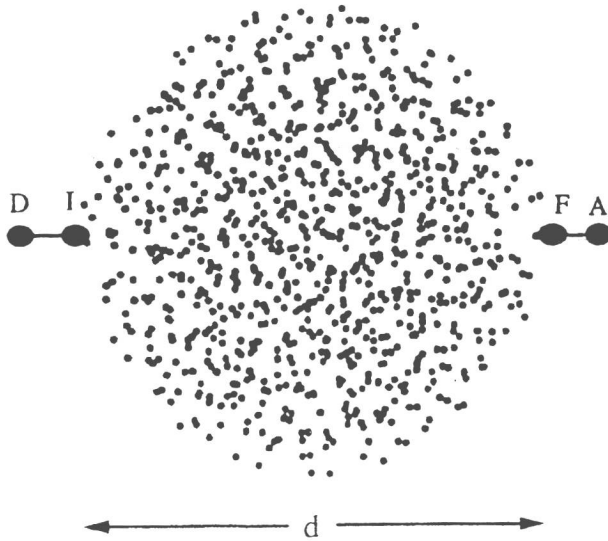
Assim, a intensidade com que o '*superexchange*' contribui para o acoplamento eletrônico do doador-aceitador é proporcional à superposição dos orbitais doador-aceitador e inversamente proporcional ao 'gap' de energia existente entre o estado inicial doador-aceitador e o estado virtual do espaçador.

Lopez-Castillo et al [52] consideraram o efeito do mecanismo de '*superexchange*' ( $V_S$ ) no processo de transferência de elétrons em um sistema modelo (*aproximação de meio contínuo*), constituído por um conjunto não periódico de  $N$  orbitais tipo  $s$  idênticos, localizados no interior de uma esfera de diâmetro  $d$  (figura 1.3). O doador (aceitador) está acoplado a apenas um orbital na superfície da esfera, designado sítio 'inicial' I ('final' F). Os sítios I e F estão a uma distância relativa igual ao diâmetro  $d$  da esfera.

Considera-se também que o termo de acoplamento direto  $V_{DA}$  é desprezível em reações de transferência de elétrons que ocorrem entre doador-aceitador separados por longas distâncias, e que  $V_S$  depende exponencialmente da distância  $r$  entre o doador e o aceitador segundo,

$$V_S \propto \exp(-\beta_{eff} r), \quad (1.13)$$

onde  $\beta_{eff}$  é o coeficiente efetivo de decaimento, que depende das propriedades do meio e também do par doador-aceitador.



**Figura 1.3** Modelo utilizado por Lopez-Castillo et al [52], para estudar a influência do 'superexchange' no processo de transferência de elétrons. O sistema é constituído por  $N$  orbitais idênticos tipo  $s$ , localizados no interior de uma esfera de diâmetro  $d$ , e o doador  $D$  (aceitador  $A$ ) está acoplado a apenas um orbital na superfície da esfera, denominado sítio 'inicial'  $I$  ('final'  $F$ ).

No meio, cada um dos orbitais  $s$  interagem entre si segundo,

$$V_{jk} = V_0 \exp\left(-\beta \left| \vec{r}_j - \vec{r}_k \right| \right), \quad (1.14)$$

onde  $\beta$  é o coeficiente de decaimento relacionado com a interação direta através do espaço ('*through space*') entre os orbitais  $j$  e  $k$ , e  $\vec{r}_j$  e  $\vec{r}_k$  são as posições dos orbitais  $j$  e  $k$ , respectivamente.

Os parâmetros envolvidos neste problema são: (i) a distância de separação  $d$  entre o doador e o aceitador, que também é igual ao diâmetro da esfera, (ii) o 'gap' de energia  $E$ , entre os orbitais do meio circundante e os do doador-aceitador, (iii) o número  $N$  de orbitais tipo  $s$  no sistema.

Os autores consideram que o sistema modelo é descrito por uma Hamiltoniana  $\mathbf{H}$  tipo '*tight-binding*',  $\mathbf{H}$  é a Hamiltoniana efetiva de um elétron ou de

um buraco, assim exclui-se desse estudo o efeito de muitos corpos. Através do formalismo de funções de Green, os autores obtém uma expressão analítica para o acoplamento de ‘*superexchange*’  $V_S$ .

Nessa aproximação de meio contínuo,  $V_S$  é caracterizado pelo parâmetro  $\Gamma/E$ , onde  $E$  representa a energia de tunelamento do elétron e o parâmetro de energia  $\Gamma$  designa a largura de banda eletrônica do meio contínuo. Considera-se que essa aproximação é válida para sistemas como as matrizes poliméricas, objeto de estudo nesta tese.  $V_S$  pode ser escrito segundo a eq.(1.13) sendo  $\beta_{eff}$  dado por,

$$\beta_{eff} = \beta \sqrt{1 - \sqrt{|\Gamma/E|}}. \quad (1.15)$$

## 1.2 MODELOS PARA SISTEMAS DOADOR-ACEITADOR EM MEIOS RÍGIDOS

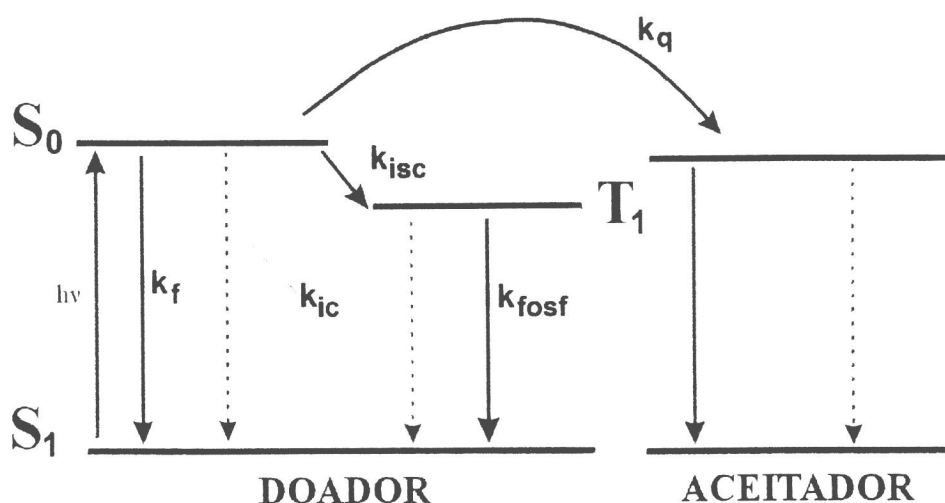
Nas seções anteriores apresentaram-se os fundamentos da teoria de transferência de elétrons. Um dos pontos citados foi a dependência exponencial com a distância de separação  $r$  (extremidade a extremidade), do elemento de matriz de transferência de elétrons  $H_{ET}$ , para um dado par doador-aceitador, com pequena interação eletrônica. Este comportamento de  $H_{ET}$  permite então escrever a taxa de transferência de elétrons  $k_{ET}$  como,  $k_{ET} = Z \exp(-\alpha r)$ , onde  $Z$  engloba  $H_0^2$  do termo  $|H_{ET}|^2$  e todos os outros termos da eq. (1.10).

Nas próximas seções, o interesse será encontrar um meio de relacionar os dados obtidos a partir da técnica de fluorescência com o processo de transferência de elétrons, especificamente para obter os parâmetros  $Z$  e  $\alpha$  da taxa de transferência de elétrons  $k_{ET}$ .

Inicialmente, descrever-se-á o processo de fluorescência e a supressão da mesma por transferência de elétrons, assim como a viabilidade de se estudar tal processo através da técnica de fluorescência. Depois, são descritos alguns modelos (aleatório, vizinho mais próximo, desordenado) que permitem analisar os dados de fluorescência obtidos em sistemas doador-aceitador em meios rígidos.

### 1.2.1 FLUORESCÊNCIA

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 (figura 1.4) é possível visualizar os possíveis processos de relaxação para essa molécula. Estes, a princípio, são determinados pela estrutura da molécula e pelas propriedades físico-químicas do meio circundante [53].



**Figura 1.4** Possíveis caminhos de relaxação do estado excitado  $S_1$  do doador: fluorescência (fluor), conversão interna (ic), cruzamento entre sistemas (isc) e quando há a presença de um supressor, por exemplo um aceitador, pode ocorrer a supressão (q) do estado excitado  $S_1$  do doador por transferência de energia e, ou de elétrons.

Alguns destes processos de relaxação da molécula envolvem a emissão de luz (transição radiativa). Supondo que o estado fundamental  $S_0$  da molécula é singleto,



então, quando essa emissão provém do primeiro estado singleto excitado  $S_1$  da molécula, denomina-se tal processo como fluorescência, enquanto que se a emissão provir do primeiro estado tripleto excitado  $T_1$ , ter-se-á a fosforescência. Mais precisamente, a fluorescência é um processo radiativo de relaxação que ocorre sem a mudança de spin, ou seja, a relaxação do estado excitado envolve apenas transições singleto-singleto ou tripleto-tripletto.

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 (ns a s) que a de absorção (fs), permitindo assim a ocorrência de diversas interações com o meio circundante.

Os outros possíveis caminhos de relaxação que competem com a fluorescência (fluor) são a conversão interna (ic), o cruzamento entre sistemas (isc) e a supressão (q) 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 de solvente ou através de dissipação através dos modos vibracionais internos. Geralmente,  $k_{ic}$  aumenta com a elevação da 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 singleto para um tripleto (ou tripleto-singleto).

O decaimento deste estado tripleto para o fundamental ocorre normalmente por conversão interna ou fosforescência. Geralmente o estado tripleto  $T_1$  apresenta uma energia menor do que o singleto  $S_1$ , por isso a fosforescência normalmente é observada em comprimentos de onda 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 singlete  $S_1$ .

Em soluções a relaxação por supressão, a uma taxa  $k_q$ , 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.

Como foi citado anteriormente, a fluorescência é um processo que ocorre em geral do primeiro estado singlete excitado. 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 estado excitado  $S_2$ , ou qualquer outro estado com energia maior. Isto porque a relaxação não radiativa destes estados ocorre numa escala de tempo muito menor do que a de emissão radiativa ou de quaisquer outros processos de relaxação citados até o momento.

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 fundamental do estado excitado eletrônico de menor energia. 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 elétrons. Para que ocorra a transferência de energia, faz-se necessário que as bandas de emissão da molécula a ser suprimida se superponha às bandas de absorção da molécula supressora. Se isto não ocorrer, a supressão poderá ocorrer por transferência de elétrons. Vários modelos foram propostos para analisar a supressão

da fluorescência tanto por transferência de energia como de elétron, em solução assim como em meios rígidos. Neste trabalho, descrever-se-á apenas os modelos que podem ser utilizados em sistemas rígidos. Nas próximas seções são apresentados tais modelos, que incluem o de distribuição aleatória, o desordenado e a aproximação de vizinho mais próximo para o modelo de distribuição aleatória.

Considere novamente a figura 1.4, que apresenta dois diagramas de níveis energéticos, um representando a molécula doadora D, e o outro a aceitadora A, i.e. o supressor. Na ausência da molécula aceitadora (supressor) a eficiência quântica de fluorescência  $\phi_{f0}$ , pode ser calculada como,

$$\phi_{f0} = \frac{k_f}{k_f + k_{ic} + k_{isc}}$$

Na presença da molécula aceitadora, tem-se a possibilidade de ocorrer a supressão por transferência de elétrons, a uma taxa igual a  $k_q = k_{ET}$ , e a eficiência quântica de fluorescência  $\phi_f$  do doador pode ser expressa como,

$$\phi_f = \frac{k_f}{k_f + k_{ic} + k_{isc} + k_{ET}}$$

Observa-se então, que a eficiência quântica de fluorescência diminui com o acréscimo de aceitador (supressor). Implicando também que o tempo de vida  $\tau$  do estado excitado da molécula doadora D também diminui com o acréscimo do supressor, já que a eficiência quântica de fluorescência é diretamente proporcional ao tempo de vida [53]. Portanto, torna-se possível estudar a transferência de elétrons através da fluorescência, estática ou dinamicamente.

### 1.2.2 MODELO ALEATÓRIO [31]

Considere um sistema no qual moléculas doadoras e aceitadoras de elétrons se encontram distribuídas aleatoriamente em um meio rígido. Considere também que

cada uma das moléculas doadoras e aceitadoras apresentem na região de energia observada apenas um estado eletrônico excitado. Além disso, deve-se levar em conta as seguintes hipóteses: (a) o movimento browniano de todas as moléculas é suficientemente lento de tal modo que cada processo de transferência de elétron ocorre a uma distância definida de separação  $r$  entre o doador e o aceitador; (b) a taxa de transferência de elétron  $k_{ET}$  não depende da orientação das moléculas. Esta hipótese pode ser utilizada quando se usa a média da taxa em relação à orientação, por exemplo quando a rotação das moléculas é suficientemente rápida comparada com o processo de transferência de carga; (c) a transferência de carga ocorre apenas entre o doador e o aceitador, desprezando-se assim a transferência entre doador-doador. Esta última condição pode ser obtida experimentalmente quando se utiliza pequenas concentrações de doador ( $\sim$  mM) e concentrações bem maiores de aceitador.

Considere que no instante  $t = 0$ , a molécula doadora se encontra em seu estado excitado. Quando não há nenhuma molécula aceitadora presente, a probabilidade  $\rho(t)$  de encontrar o doador no instante  $t$  ainda no estado excitado, decai exponencialmente segundo  $\rho(t) = \exp(-t/\tau_0)$ , onde  $\tau_0$  é o tempo de vida do doador na ausência do aceitador. Quando os aceptadores estão presentes, a probabilidade  $\rho(t)$  decai mais rapidamente devido ao acréscimo de mais um processo que contribui para a relaxação do doador. Seja  $k_{ET}(r_j)$  a taxa de transferência de um doador D para um aceitador  $A_j$  situado a uma distância  $r_j$ .

$$\rho(t) = \exp\left(\frac{-t}{\tau_0}\right) \prod_{j=1}^N \exp[-tk_{ET}(r_j)], \quad (1.16)$$

onde  $N$  é o número total de aceptadores em um volume finito  $V$  ao redor do doador.

No entanto, experimentalmente o que interessa não é  $\rho(t)$ , mas sim a sua média estatística  $\Phi(t)$  em relação a um número infinitamente grande de doadores. Seja  $w(r)$  a distribuição de probabilidades de distâncias  $r$  entre o doador e o aceitador em um volume  $V$ . Assim,

$$\Phi(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \left\{ \int_V \exp[-tk_{ET}(r)]w(r)dV \right\}^N. \quad (1.17)$$

O volume  $V$  sobre o qual se faz a integração, deve ser suficientemente grande a fim de conter um número macroscópico de aceitadores. Considerando-se uma distribuição aleatória de aceitadores em torno do doador [ $w(r)dV = 4\pi r^2 dr/V$ ] e que o volume  $V$  apresenta um raio  $r_V$  ( $V = 4\pi r_V^3/3$ ), então,

$$\Phi(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \left\{ \frac{4\pi}{V} \int_0^{r_V} \exp[-tk_{ET}(r)]r^2 dr \right\}^N. \quad (1.18)$$

A função  $\Phi(t)$  é proporcional à intensidade de fluorescência do doador, e pode ser chamada a partir de agora como a função de decaimento da fluorescência do doador.

Como citado anteriormente, a taxa de transferência de elétrons  $k_{ET}$  pode ser escrita como,

$$k_{ET} = Z \exp(-\alpha r). \quad (1.19)$$

Substituindo-se (1.19) em (1.18) é possível obter duas funções de decaimento da fluorescência do doador,  $\Phi_1(t)$  e  $\Phi_2(t)$ , válidas quando  $Zt > 10$  e  $Zt \leq 10$ , respectivamente.

$$\Phi_1(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \exp\left(-b\left((\ln(Zt))^3 + h_1(\ln(Zt))^2 + h_2(\ln(Zt)) + h_3\right)\right) \quad (1.20)$$

$$\Phi_2(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \exp\left(-6bZt \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-Zt)^m}{m!(m+1)^4}\right), \quad (1.21)$$

onde  $h_1$ ,  $h_2$  e  $h_3$  são constantes que apresentam os seguintes valores,  $h_1 = 1,73164699$ ,  $h_2 = 5,93433597$ ,  $h_3 = 5,44487446$ , e  $b$  é um parâmetro relacionado com  $\alpha$  através da relação,

$$b = \frac{4\pi c}{3\alpha^3}, \quad (1.22)$$

sendo  $c$  a concentração de aceitador

Portanto, fazendo-se o ajuste das curvas de decaimento da fluorescência do doador, utilizando para tanto a eq.(1.20) ou (1.21), torna-se possível através do modelo aleatório a determinação dos parâmetros  $Z$  e  $\alpha$  da taxa de transferência de elétrons  $k_{ET}$ .

### 1.2.3 APROXIMAÇÃO DE VIZINHO MAIS PRÓXIMO

Uma aproximação bastante utilizada para o modelo aleatório, é considerar que o doador transfere o elétron apenas para o aceitador mais próximo. Essa aproximação denominada de vizinho mais próximo é válida para pequenas concentrações de aceitadores. Dorfman et al. observaram que a concordância entre o modelo aleatório e a aproximação de vizinho mais próximo ainda é muito boa para concentrações de aceitadores da ordem de 1M [54].

Como o doador transfere o elétron apenas para o aceitador mais próximo a uma taxa  $k_{ET}$ , as eqs.(1.16) e (1.17) podem ser reescritas como,

$$\rho_{NN}(t) = \exp\left(\frac{-t}{\tau_0}\right) \exp(-k_{ET}t), \quad (1.23)$$

$$\Phi_{NN}(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \int_V \exp[-tk_{ET}(r)]w(r)dV. \quad (1.24)$$

A distribuição  $w(r)$  de vizinho mais próximo é dada por [55],

$$w(r)dV = 4\pi cr^2 \exp\left(-\frac{4}{3}\pi cr^3\right)dr. \quad (1.25)$$

Substituindo-se (1.25) em (1.24), e integrando-se em  $r$  de zero até infinito,

$$\Phi_{NV}(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \int_0^\infty \exp[-tk_{ET}(r)] 4\pi cr^2 \exp\left(-\frac{4}{3}\pi cr^3\right)dr. \quad (1.26)$$

A fim de se poder comparar a eq.(1.26) com (1.20) e (1.21), pode-se empregar a aproximação utilizada por Miller para  $\exp[-tk_{ET}(r)]$ ,

$$\exp[-tk_{ET}(r)] = \begin{cases} 1 & \text{para } t < 1/k_{ET}(r) = \frac{1}{Z \exp(-\alpha r)} \Rightarrow \frac{1}{\alpha} \ln(Zt) < r \\ 0 & \text{para } t > 1/k_{ET}(r) = \frac{1}{Z \exp(-\alpha r)} \Rightarrow \frac{1}{\alpha} \ln(Zt) > r \end{cases} \quad (1.27)$$

Ao se utilizar (1.27) em (1.26), obtém-se a seguinte equação,

$$\Phi_{NV}(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \exp\left(-b(\ln(Zt))^3\right). \quad (1.28)$$

Como se pode observar, a eq.(1.28) é o primeiro termo da eq.(1.20) do modelo aleatório. Portanto, para pequenas concentrações de aceitadores é possível utilizar a eq.(1.26) ou sua forma simplificada eq.(1.28) para se determinar os parâmetros  $Z$  e  $\alpha$  da taxa de transferência de elétrons  $k_{ET}$ .

#### 1.2.4 MODELO DESORDENADO [21]

Diversos sistemas não apresentam restrições estruturais suficientes, permitindo assim que a distância entre o doador e o aceitador apresente pequenas variações. É de extrema relevância compreender como essa desordem afeta o processo de transferência de elétrons. Num trabalho recente, Pande e Onuchic discutem essa situação e propõem equações para analisar as medidas de decaimento da intensidade de fluorescência [32].

No desenvolvimento teórico apresentado por Pande e Onuchic [32], a desordem é descrita em termos do formalismo da função de Green utilizando a estratégia de 'pathway'. A seguir é apresentada uma nova maneira de se deduzir as equações para se analisar os dados de decaimento de fluorescência, levando-se em conta a desordem do sistema.

A eq.(1.24) pode ser reescrita como,

$$\Phi_{DES}(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right)Q(t), \quad (1.29)$$

com  $Q(t) = \int_0^{\infty} \exp[-tk_{ET}(r)]w(r)dr$ .

Um caso a se considerar é a situação em que existe uma distribuição gaussiana de distâncias  $w(r)$ , com uma distância média  $r_c$  e uma dispersão  $\sigma^2$ . Então,

$$Q(t) = \int_0^{\infty} \exp[-tk_{ET}(r)] \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp\left[-\frac{(r-r_c)^2}{2\sigma^2}\right] dr, \quad (1.30)$$

e a taxa de transferência de elétrons  $k_{ET}(r)$  pode ser convenientemente reescrita como,  $k_{ET}(r) = k_c \exp[-\alpha(r-r_c)]$ , onde  $k_c$  é a taxa de transferência de elétrons para uma distância doador-aceitador igual a  $r_c$ . Utilizando uma nova variável  $x = -(\alpha/2)(r-r_c)$ , obtém-se  $k_{ET} = k_c \exp(2x)$ , e

$$Q(t) = \int \exp[-tk_c e^{2x}] \frac{2}{\sqrt{2\pi\sigma\alpha}} \exp\left[-\frac{2x^2}{\sigma^2\alpha^2}\right] dx, \quad (1.31)$$

que pode ser reescrita como

$$Q(t) = \int \exp[-tk_c e^{2x}] \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma'}} \exp\left[-\frac{x^2}{2\sigma'^2}\right] dx = \int \exp[-tk_c e^{2x}] P(x) dx, \quad (1.32)$$

onde  $\sigma' = \alpha\sigma/2$  e  $P(x)$  é a distribuição gaussiana para  $x$ .



Essa integral foi calculada por Pande e Onuchic [32] e considerando-se que  $\exp(-tk_c e^{2x})P(x)$  comporta-se como uma gaussiana em  $x$ , tem-se que

$$Q(t) = (1 + 4\sigma'^2 k_c t)^{-1/2} \exp\left[-k_c t \left(1 - \frac{2\sigma'^2 k_c t}{1 + 4\sigma'^2 k_c t}\right)\right]. \quad (1.33)$$

No limite de tempo longo  $\left[t > \frac{1}{\sigma'^2 k_c}\right]$ , essa aproximação deixa de ser válida,

i.e.,  $\exp(-tk_c e^{2x})$  deforma  $P(x)$ , que não se assemelha mais a uma gaussiana, e obtém-se o seguinte resultado para a integral da eq.(1.32),

$$Q(t) \approx \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\ln(k_c t)}{2\sqrt{2}\sigma'}\right)\right], \quad (1.34)$$

onde erf representa a função erro.

Substituindo-se as eq.(1.33) e (1.34) na eq.(1.29), obtém-se as seguintes funções:

$$\Phi_{DES}^{(1)}(t) = (1 + 4\sigma'^2 k_c t)^{-1/2} \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \exp\left[-k_c t \left(1 - \frac{2\sigma'^2 k_c t}{1 + 4\sigma'^2 k_c t}\right)\right], \quad (1.35)$$

$$\Phi_{DES}^{(2)}(t) = \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\ln(k_c t)}{2\sqrt{2}\sigma'}\right)\right], \quad (1.36)$$

como citado anteriormente,  $\Phi_{DES}^{(1)}(t)$  é válido para  $\left[t < \frac{1}{\sigma'^2 k_c}\right]$ .

Utilizando-se as eq.(1.35) ou (1.36), pode-se obter os parâmetros  $k_c$  e  $\sigma'$  a partir dos dados de fluorescência.

Num sistema com uma distribuição aleatória de doadores e aceitadores, e sendo  $c$  o número de aceitadores por unidade de volume (concentração), a probabilidade do doador ter a mais próxima molécula aceitadora a uma distância  $r$  é

dada pela eq.(1.25) [55]. Assim sendo, a distância média do aceitador mais próximo é dada por,

$$\bar{r} = \int_0^{\infty} r w(r) dr = \left( \frac{0,17}{c} \right)^{1/3}. \quad (1.37)$$

A distribuição de vizinho mais próximo  $w(r)dV$  pode ser reescrita em termos da distância média, como

$$w(r)dV = 4\pi \frac{0,17}{\bar{r}^3} r^2 \exp\left(-\frac{4}{3}\pi \frac{0,17}{\bar{r}^3} r^3\right) dr. \quad (1.38)$$

A eq.(1.38) pode ser aproximada por uma gaussiana com distância média  $r_c = 0,985\bar{r}$  e dispersão  $\sigma^2 = (0,38\bar{r})^2$ .

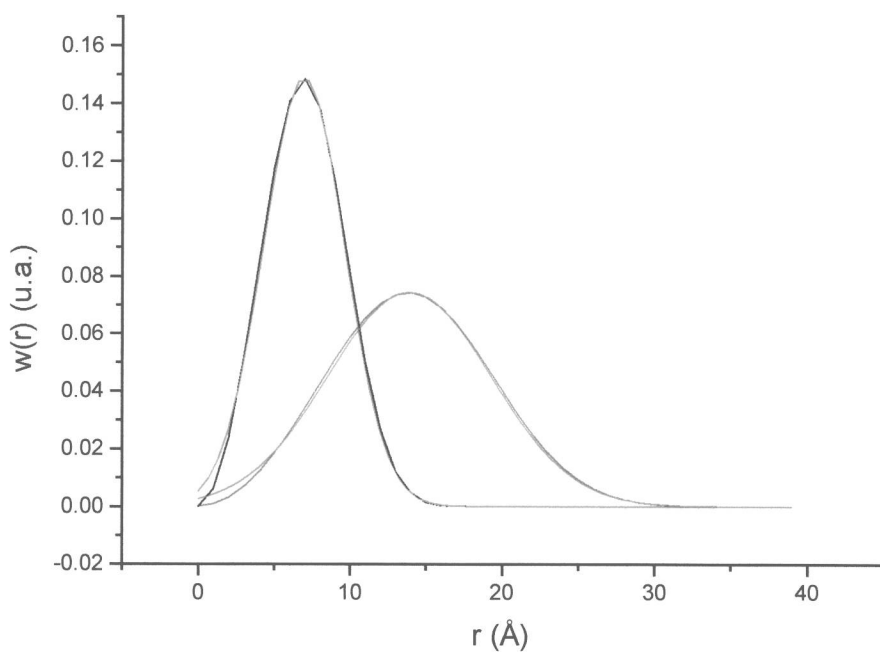
A figura 1.5 apresenta o gráfico de  $w(r)$  em função da distância  $r$  (eq.(1.38)) e a sua aproximação por gaussiana com distância média  $r_c = 0,985\bar{r}$  e dispersão  $\sigma^2 = (0,38\bar{r})^2$ , para dois valores de concentração de aceitador  $c$  iguais a 0,1 M e 0,8 M. Como se pode observar desta figura, a aproximação de  $w(r)$  por uma gaussiana é muito boa, falhando apenas para valores de  $r$  próximos a zero.

Se existe uma distribuição gaussiana de distâncias entre o doador e o aceitador, o modelo para sistemas desordenados pode ser utilizado, considerando-se que o elétron é transferido para o aceitador mais próximo. O parâmetro  $k_c$  pode ser escrito em termos de  $Z$  e  $\sigma'$ ,

$$\ln(k_c) = \ln Z - 5,18\sigma', \quad (1.39)$$

e o parâmetro  $\sigma'$  pode ser relacionado com o número de moléculas aceitadoras por unidade de volume  $c$ ,

$$\sigma' = \frac{\alpha\sigma}{2} = \frac{0,105\alpha}{c^{1/3}}. \quad (1.40)$$



**Figura 1.5** Gráfico de  $w(r)$  em função de  $r$  (eq.(1.38)) e de sua respectiva aproximação por gaussiana, para dois valores de concentração  $c$  de aceitador. (a) 0,1 M [(—)  $w(r)$  (—) gaussiana] e (b) 0,8 M [(—)  $w(r)$  (—) gaussiana].

Portanto, ao se substituir nas eqs.(1.39) e (1.40), os valores dos parâmetros  $k_c$  e  $\sigma'$  obtidos a partir dos ajustes das curvas de decaimento de fluorescência, para cada concentração de aceitador utilizada, é possível determinar os valores de  $Z$  e  $\alpha$ , da taxa de transferência de elétrons.

## ***CAPÍTULO 2***

### ***FLUOROMETRIA NO DOMÍNIO DA FREQUÊNCIA\****

#### ***2.1 INTRODUÇÃO***

Quando uma molécula absorve radiação eletromagnética, a maneira como ela retorna ao seu estado fundamental é regida por sua estrutura e pelas propriedades físico-químicas do seu ambiente local. Em algumas situações o caminho de volta ao estado fundamental envolve a emissão de radiação. Se esta emissão é de um estado singlete o processo é chamado fluorescência, e o grupo molecular que emite a radiação é chamado fluoróforo.

A fluorescência tem sido usada para estudar vários sistemas químicos, físicos e biológicos [16,56-60]. Apesar da grande quantidade de informações que se consegue com medidas estáticas, é interessante examinar também a fluorescência resolvida no tempo. Com esta técnica pode-se obter o tempo que a molécula permanece no estado excitado, ou seja, seu tempo de vida. Com isto é possível verificar se uma amostra contém vários fluoróforos distintos, pois neste caso o que se espera é mais de um tempo de vida. No caso de um único tipo de fluoróforo, os dados resolvidos no tempo podem indicar se este fluoróforo está presente em um ou mais ambientes distintos (já que o tempo de vida é sensível ao ambiente que circunda o fluoróforo), se o fluoróforo sofre reações quando no estado excitado

(como, por exemplo, transferência de energia) e dar informações sobre o tamanho, forma e mobilidade de moléculas (com medidas de anisotropia).

Há duas técnicas para se obter dados de fluorescência resolvidos no tempo [56]. Na primeira, uma amostra é excitada com um pulso de luz e observa-se a fluorescência em função do tempo. Na segunda técnica, a amostra é excitada com luz modulada e a fluorescência em função do tempo é obtida da resposta em frequência da emissão. Nos dois casos o objetivo é obter os parâmetros que descrevem a fluorescência em função do tempo.

O modelo mais comum para representar a fluorescência de uma amostra com várias espécies de cromóforos é o modelo multi-exponencial que considera a intensidade da fluorescência em função do tempo como uma soma de exponenciais [56]:

$$I_f(t) = \sum_i \alpha_i \exp(-t/\tau_i) \quad , \quad (2.1)$$

onde  $\tau_i$  é o tempo de vida de cada espécie  $i$  e o fator pré-exponencial  $\alpha_i$  está relacionado com  $f_i$ , que é a contribuição de cada espécie cromófora na intensidade da fluorescência total (com  $\sum_i f_i = 1$ ). Esta contribuição é dada por:

$$f_i = \int_0^{\infty} \alpha_i \exp(-t/\tau_i) dt = \alpha_i \tau_i, \quad (2.2)$$

que colocado na Eq. (2.1) resulta em:

$$I_f(t) = \sum_i f_i \tau_i^{-1} \exp(-t/\tau_i) \quad . \quad (2.3)$$

Com este modelo, os dados de fluorescência permitem obter os parâmetros  $\tau$  e  $f$  de cada cromóforo.

## 2.2 FUNDAMENTOS DA TÉCNICA NO DOMÍNIO DA FREQUÊNCIA

Na espectroscopia de fluorescência no domínio da frequência [57], a amostra é excitada com luz modulada com frequência angular  $\omega$  ( $\omega=2\pi f$ , sendo  $f$  a frequência de modulação da luz). A excitação é dada pela expressão:

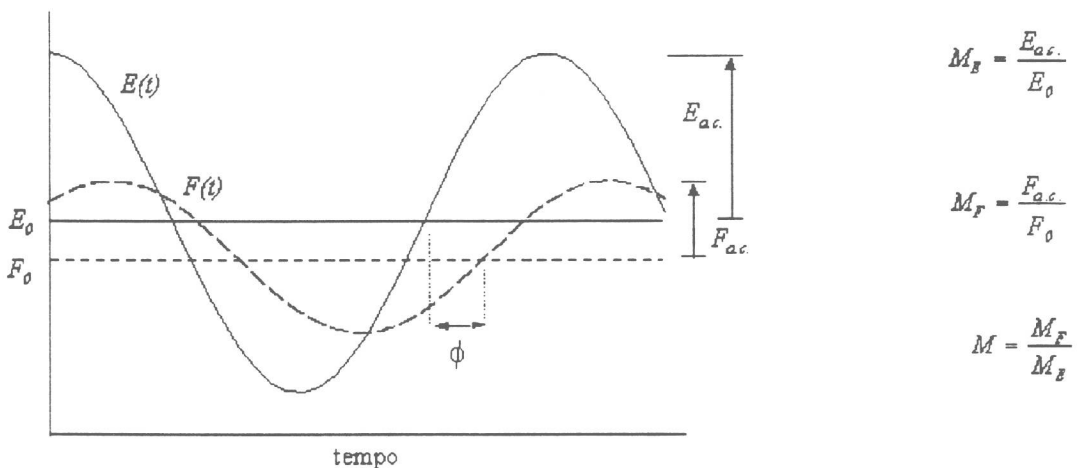
$$E(t) = E_0[1 + M_E \cos(\omega t)], \quad (2.4)$$

onde  $M_E$  é o fator de modulação, que corresponde à razão entre as partes a.c. e d.c. do sinal.

O sinal da fluorescência também é modulado na mesma frequência, mas o tempo de vida finito do estado excitado causa um atraso na fase e uma diminuição no fator de modulação da fluorescência em relação à excitação (figura 2.1), e pode ser escrito como:

$$F(t) = F_0[1 + M_F \cos(\omega t - \phi)], \quad (2.5)$$

com  $M_F < M_E$ .



**Figura 2.1** Forma de onda da excitação  $E(t)$  e da emissão  $F(t)$  e os parâmetros  $\phi$  e  $M$  obtidos das medidas.

Medidas do atraso na fase  $\phi$  e do fator de modulação da fluorescência em relação ao da excitação,  $M = \frac{M_F}{M_E}$ , fornecem os dados para duas determinações independentes do tempo de vida da fluorescência. Estes dados estão relacionados com a intensidade da fluorescência,  $I_f(t)$ , pela transformada de Fourier seno e cosseno, escritas conjuntamente da forma:

$$I_f(\omega) = \int_0^{\infty} I_f(t) \exp(-i\omega t) dt. \quad (2.6)$$

Considerando, inicialmente, o **caso de um único tempo de vida**, a intensidade da fluorescência, dada pela Eq. (2.3), fica escrita como:

$$I_f(t) = \frac{1}{\tau} \exp(-t/\tau), \quad (2.7)$$

que colocado na Eq. (2.6) resulta em:

$$I_f(\omega) = \frac{1}{\tau} \int_0^{\infty} \exp\left[-\left(\frac{1}{\tau} + i\omega\right)t\right] dt = \frac{1 - i\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (2.8)$$

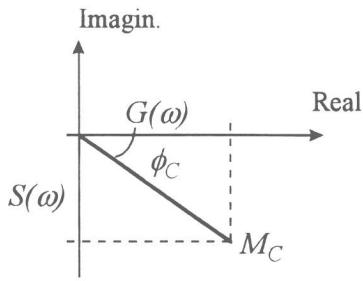
Então,  $I_f(\omega)$  pode ser considerada uma função com uma parte real, dada por:

$$G(\omega) = \frac{1}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (2.9a)$$

e uma parte imaginária, dada por:

$$S(\omega) = \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (2.9b)$$

que como mostra o esquema abaixo, correspondem a um fator de modulação  $M_C$ , que é o módulo da função, e uma diferença de fase  $\phi_C$ .



$$M_C = (S^2(\omega) + G^2(\omega))^{1/2} = (1 + \omega^2 \tau^2)^{-1/2}, \quad (2.10)$$

$$\operatorname{tg} \phi_C = \frac{S(\omega)}{G(\omega)} = \omega \tau, \quad (2.11)$$

Os tempos de vida da fluorescência podem ser obtidos tanto da Eq. (2.10) como da Eq. (2.11), chamados de  $\tau_M$  e  $\tau_P$ , respectivamente, e são dados por:

$$\tau_P = \frac{1}{\omega} \operatorname{tg} \phi_C \quad \text{e} \quad \tau_M = \frac{1}{\omega} \left( \frac{1}{M_C^2} - 1 \right)^{1/2}. \quad (2.12)$$

Se o tempo de vida corresponde realmente a um único decaimento exponencial, então  $\tau_P$  e  $\tau_M$  devem ser idênticos para todas as frequências de modulação (dentro do erro da medida). Como um exemplo, uma solução de ZnTPP em tolueno, na presença de  $O_2$ , foi excitada em 422 nm e a emissão foi observada com um filtro que só transmite  $\lambda > 475$  nm. Os valores de  $\phi$  e  $M$  obtidos para várias frequências e os valores de  $\tau_P$  e  $\tau_M$  obtidos da análise dos dados estão mostrados na Tabela I.

Freq (MHz)	$\phi$ (graus)	M	$\tau_P$ (ns)	$\tau_M$ (ns)
30,00	21,27	0,931	2,065	2,075
37,97	26,17	0,904	2,060	1,988
48,06	32,28	0,846	2,092	2,084
60,82	38,53	0,780	2,048	2,101
76,98	44,42	0,704	2,026	2,087
97,43	51,42	0,623	2,048	2,052
123,31	58,05	0,528	2,070	2,077
156,07	64,60	0,447	2,148	2,044
197,53	69,07	0,364	2,107	2,062
250,00	72,27	0,301	1,991	2,017

Tabela I

Parâmetros para ZnTPP em tolueno.



Quando os tempos de vida obtidos da fase e da modulação, considerando-se um único decaimento, são diferentes, deve-se fazer a análise com o **modelo multi-exponencial**. Neste caso, as funções  $S(\omega)$  e  $G(\omega)$  são somas das contribuições de cada cromóforo, e são escritas como:

$$S(\omega) = \sum_i \frac{f_i \omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2}, \quad (2.13a)$$

$$G(\omega) = \sum_i \frac{f_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2}. \quad (2.13b)$$

Tanto com este modelo como no caso de um único decaimento exponencial, o procedimento para a obtenção dos tempos de vida é o seguinte:

São usados valores iniciais para as frações de cada componente  $f_i$  (no caso de um só decaimento há uma única fração e  $f=1$ ) e para os tempos de vida de cada componente  $\tau_i$ . As funções  $S(\omega)$  e  $G(\omega)$  são calculadas pelas Eqs. (2.9) ou (2.13), para as frequências de modulação usadas nas medidas. O fator de modulação  $M_c(\omega)$  e a fase  $\phi_c(\omega)$  são obtidos através das Eqs. (2.10) e (2.11) e estes valores são comparados com valores de  $\phi(\omega)$  e  $M(\omega)$ , obtidos experimentalmente. É feito um procedimento de ajuste baseado em uma análise de mínimos quadrados não-linear para se deduzir os tempos de vida e as frações de cada componente. A função minimizada é [3]:

$$\chi^2 = \frac{1}{2n - p - 1} \left[ \sum_{\omega} \left( \frac{\phi(\omega) - \phi_c(\omega)}{\delta\phi} \right)^2 + \sum_{\omega} \left( \frac{M(\omega) - M_c(\omega)}{\delta M} \right)^2 \right], \quad (2.14)$$

onde  $n$  é o número de frequências de modulação usadas,  $p$  é o número de parâmetros livres no ajuste. No caso de um único decaimento  $p=1$ , pois só há um tempo de vida

a ser determinado. Para dois decaimentos  $p=3$ , pois há dois tempos de vida e uma das frações a serem determinados. Então, para  $m$  decaimentos,

$$p = 2m - 1,$$

$\delta\phi$  e  $\delta M$  são as incertezas nas medidas da fase e modulação, respectivamente.

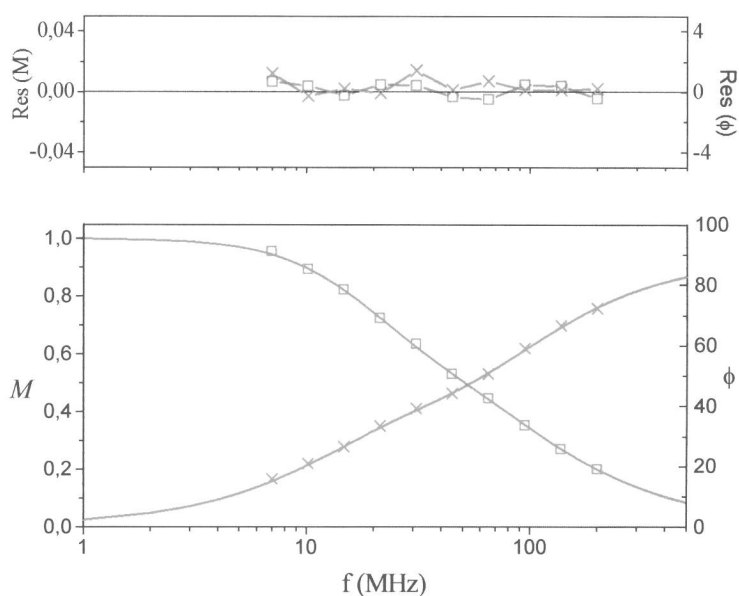
Valores típicos são  $\delta\phi = 0,2^\circ$  e  $\delta M = 4 \times 10^{-3}$ .

Para os dados da Tabela I, o ajuste resulta em um tempo de vida  $\tau = (2,07 \pm 0,02)$  ns.

Um exemplo para um sistema de dois componentes, uma mistura de ZnTPP e H<sub>2</sub>TPP em tolueno, na presença de O<sub>2</sub>, está mostrado na Tabela II. A amostra foi excitada em 422 nm e a emissão foi medida usando um filtro para  $\lambda > 475$  nm. Nesta tabela  $\tau_P$  e  $\tau_M$  são obtidos supondo um único decaimento (são tempos aparentes). Observa-se que  $\tau_P$  aparente é, em geral, menor que  $\tau_M$  aparente. Além disso,  $\tau_P$  e  $\tau_M$  aparentes variam com a frequência de modulação. Os dados de  $\phi$  e  $M$  da Tabela II estão mostrados na figura 2.2 em função da frequência de modulação. A análise considerando dois componentes discretos resulta em tempos de vida de  $\tau_1 = (9,2 \pm 0,2)$  ns e  $\tau_2 = (1,98 \pm 0,04)$  ns e com contribuições para a fluorescência  $f_1 = 0,6$  e  $f_2 = 0,4$ . Estes valores são um pouco menores do que os encontrados na literatura (2,7 ns para ZnTPP e 13,6 ns para H<sub>2</sub>TPP) [16] devido à presença de O<sub>2</sub> na solução. A figura mostra também os resíduos obtidos do ajuste da fase e da modulação. Uma distribuição em torno do zero em todo o intervalo de frequências, indica um bom ajuste.

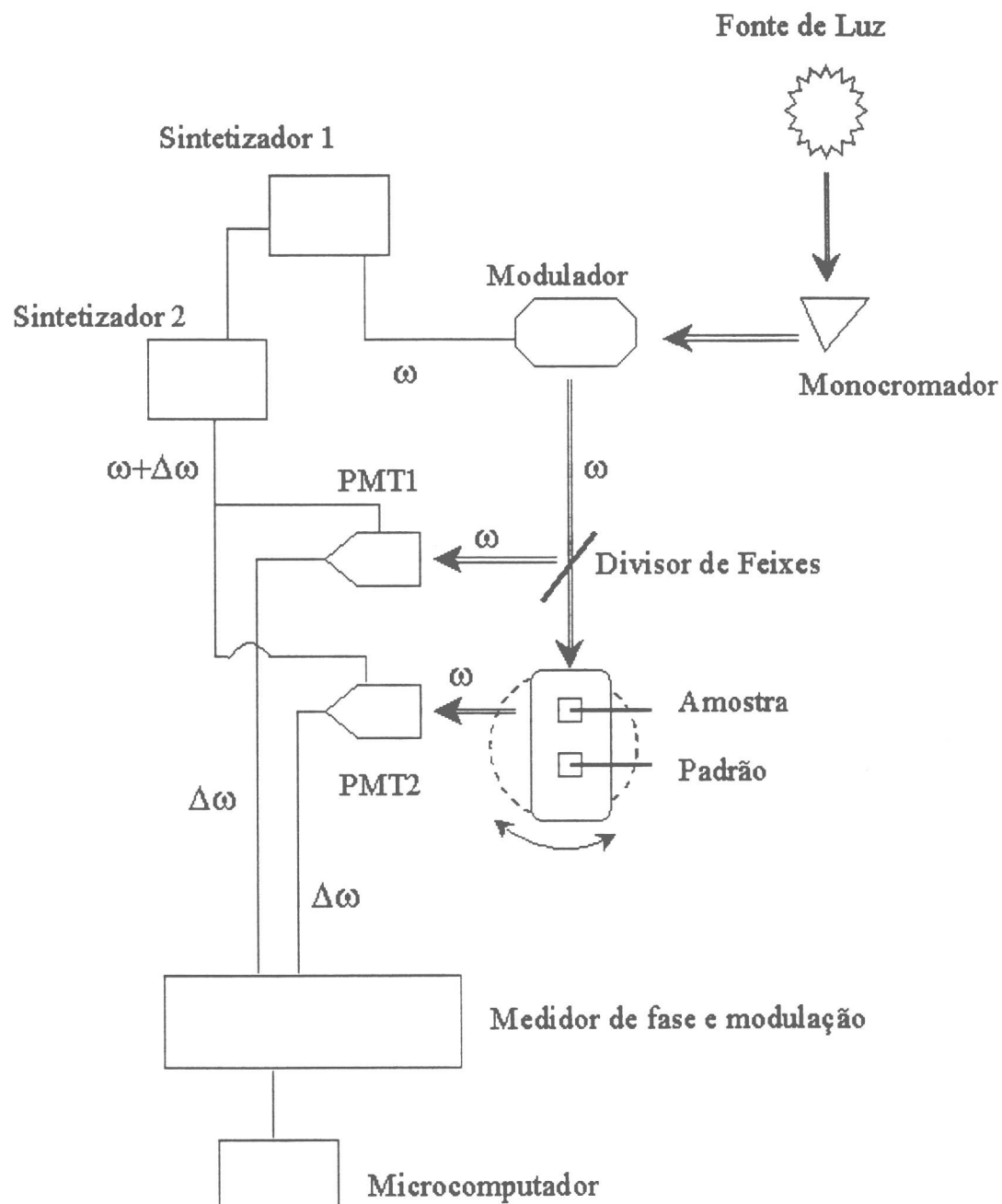
Freq (MHz)	$\phi$ (graus)	M	$\tau_P$ (ns)	$\tau_M$ (ns)
7,00	15,74	0,956	6,408	6,977
10,16	20,94	0,892	5,994	7,938
14,74	26,53	0,821	5,390	7,500
21,40	33,48	0,723	4,919	7,113
31,06	39,17	0,636	4,175	6,211
45,08	44,12	0,530	3,424	5,656
65,42	50,56	0,447	2,958	4,873
94,95	59,07	0,353	2,797	4,437
137,80	66,42	0,270	2,646	4,120
200,00	72,08	0,199	2,461	3,919

**Tabela II** Parâmetros para ZnTPP e H<sub>2</sub>TPP em tolueno.



**Figura 2.2** A diferença de fase  $\phi$  (X) e a modulação  $M$  ( $\square$ ) em função da frequência de modulação  $f$  de uma amostra de H<sub>2</sub>TPP e ZnTPP em tolueno (medidas feitas na presença de O<sub>2</sub>). É mostrado também o resíduo do ajuste para o modelo multi-exponencial.

## 2.3 INSTRUMENTAÇÃO PARA MEDIDAS NO DOMÍNIO DA FREQUÊNCIA



**Figura 2.3** Esquema do equipamento de fluorescência para medidas no domínio da frequência. (PMT1 = fotomultiplicadora de referência)

O equipamento básico consiste de uma lâmpada de Xe (de cerca de 300 W) cuja luz é focada em um monocromador e é depois modulada por uma célula de Pockel no intervalo de frequência de 0,4 a 350 MHz (ver figura 2.3). Para se fazer medidas de fase e modulação em frequências tão altas, o equipamento utiliza o princípio de "correlação cruzada".

Um sintetizador de frequência gera um sinal modulado que controla a célula de Pockel. Com um divisor de feixes, uma parte da luz é enviada a uma fotomultiplicadora de referência que mede a intensidade e a fase da luz incidente. O restante da luz entra no compartimento da amostra que é equipado com uma torre girante que permite a troca fácil entre a amostra e uma substância padrão (ver explicação abaixo). A luz emitida é focada em uma outra fotomultiplicadora, depois de passar por um filtro conveniente (ele deve cortar o comprimento de onda da luz de excitação). Um segundo sintetizador, em fase com o primeiro, gera o sinal que modula a resposta das duas fotomultiplicadoras. Os dois sintetizadores têm frequências ligeiramente diferentes, diferença que corresponde à frequência de "correlação cruzada".

Em uma medida típica, o atraso na fase  $\phi_S$  e o fator de modulação  $M_S$  são medidos para uma substância padrão (em geral um espalhador – uma solução de glicogênio ou uma suspensão de partículas de latex) em relação ao sinal gerado pela fotomultiplicadora de referência, que tem fase  $\phi_R$ . Esta medida é feita para que se consiga a referência para  $\tau = 0$ . Então, a diferença de fase  $\phi_F$  e o fator de modulação  $M_F$  são obtidos para a amostra fluorescente também em relação ao sinal da fotomultiplicadora de referência. O atraso absoluto na fase da fluorescência é dado por [58]:

$$\phi = (\phi_R - \phi_F) - (\phi_R - \phi_S), \quad (2.15)$$

e o fator de modulação dado por:

$$M = \frac{(ac/dc)_F}{(ac/dc)_S}. \quad (2.16)$$

Essas medidas são repetidas em várias frequências no intervalo de frequências apropriado. Os tempos de vida são determinados pela análise de mínimos quadrados.

A utilização de espalhadores para calibrar o equipamento tem o problema do "efeito da cor" que é devido ao fato do tempo de transito dos elétrons através da fotomultiplicadora variar com o comprimento de onda da luz que atinge o fotocatodo. Conseqüentemente, a luz espalhada e a fluorescência podem ter atrasos diferentes. O ideal é usar fluoróforos como padrão, de modo que o comprimento de onda da emissão da amostra seja o mais próximo possível do comprimento de onda da emissão do padrão.

Para se entender o método da "correlação cruzada" [59], deve-se lembrar que o sinal da fluorescência da amostra, dado pela Eq. (2.5), é da forma:

$$F(t) = F_0 [1 + M_F \cos(\omega t - \phi)],$$

e que a resposta das fotomultiplicadoras é modulada por um sinal do tipo:

$$C(t) = C_0 [1 + M_C \cos(\omega_c t - \phi_c)], \quad (2.17)$$

portanto, o sinal resultante detectado é da forma:

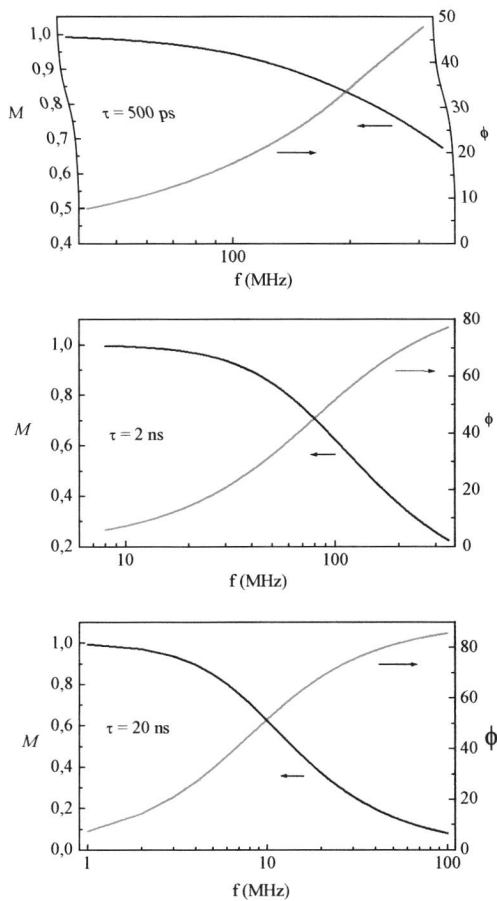
$$V(t) = F_0 C_0 [1 + M_F \cos(\omega t - \phi) + M_C \cos(\omega_c t - \phi_c) + M_F M_C \cos(\omega t - \phi) \cos(\omega_c t - \phi_c)] \quad (2.18)$$

O último termo desta equação pode ser reescrito como:

$$\frac{M_F M_C}{2} [\cos(\omega_c t + \omega t - \phi_c - \phi) + \cos(\Delta \omega t - \Delta \phi)], \quad (2.19)$$

onde  $\Delta\omega = \omega_c - \omega$  e  $\Delta\phi = \phi_c - \phi$ . Como  $\omega_c \approx \omega$ , a Eq. (2.18) contém termos constante, com frequência  $\omega$ , com frequência  $\approx 2\omega$  e com frequência  $\Delta\omega$ . Este último termo contém toda a informação sobre a fase e a modulação do sinal original  $F(t)$  e pode ser totalmente filtrado dos outros termos. Então, para todas as frequências de modulação, a fase e a modulação são medidas na frequência de correlação cruzada,  $\Delta\omega$ . Esta frequência pode ser escolhida entre 40 e 400 Hz, em um equipamento básico.

## 2.4 SIMULAÇÕES DE RESOLUÇÃO E PRECISÃO DOS TEMPOS DE VIDA

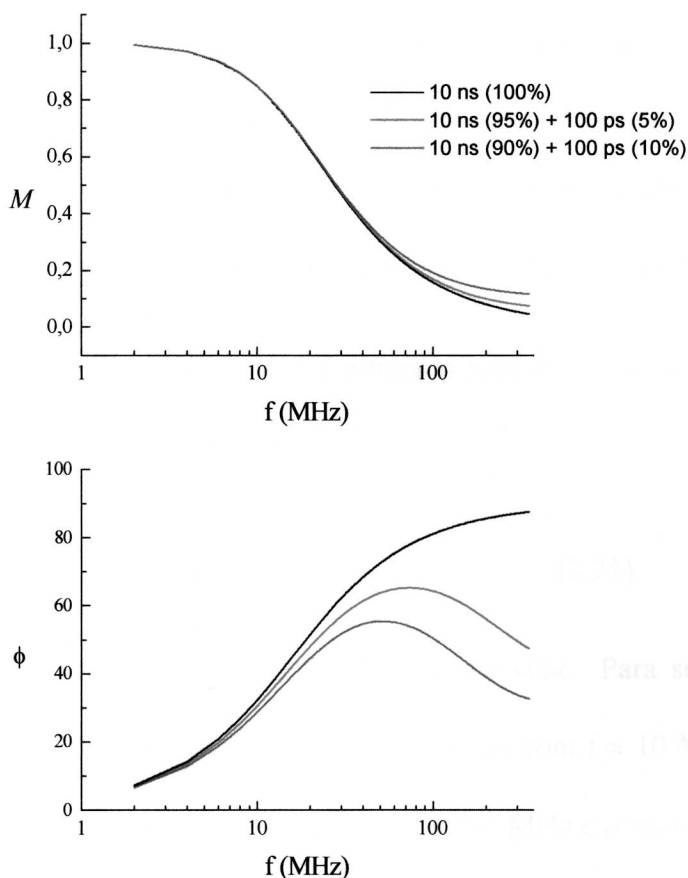


**Figura 2.4** Simulação da diferença de fase  $\phi$  (---) e da modulação  $M$  (—) em função da frequência de modulação  $f$ , para diferentes tempos de vida.

Para se conseguir medir um certo tempo de vida, a frequência de modulação da luz deve ter valores de modo que se consiga:

$$\omega\tau \approx 1. \quad (2.20)$$

Por exemplo, para se medir um tempo de 2 ns, a modulação da luz deve ser em torno de 80 MHz. A figura 2.4 mostra simulações da diferença de fase  $\phi$  e da razão das modulações  $M$  em função da frequência de modulação da luz, para decaimentos exponenciais com diferentes tempos de vida. É importante notar que o intervalo de frequência de modulação a ser usado depende do tempo de vida a ser medido. Na prática são utilizadas cerca de 10 frequências que são espalhadas em escala logarítmica no intervalo selecionado.



**Figura 2.5** Simulação da diferença de fase  $\phi$  e da modulação  $M$  em função da frequência de modulação  $f$ , considerando-se diferentes contribuições de dois tempos de vida, 10ns e 100ps.



A presença de tempos bem curtos pode ser facilmente percebida na análise de dados com mais de um decaimento exponencial. A figura 2.5 mostra a simulação para  $\phi$  e  $M$  em função da frequência de modulação, considerando-se dois tempos de vida: 10 ns e 100 ps. Uma contribuição de 5% do fluoróforo com  $\tau = 100$  ps já é facilmente identificável na fase. A modulação não é tão sensível à presença deste segundo tempo de vida, mas ela ajuda na caracterização de  $\tau = 10$  ns.

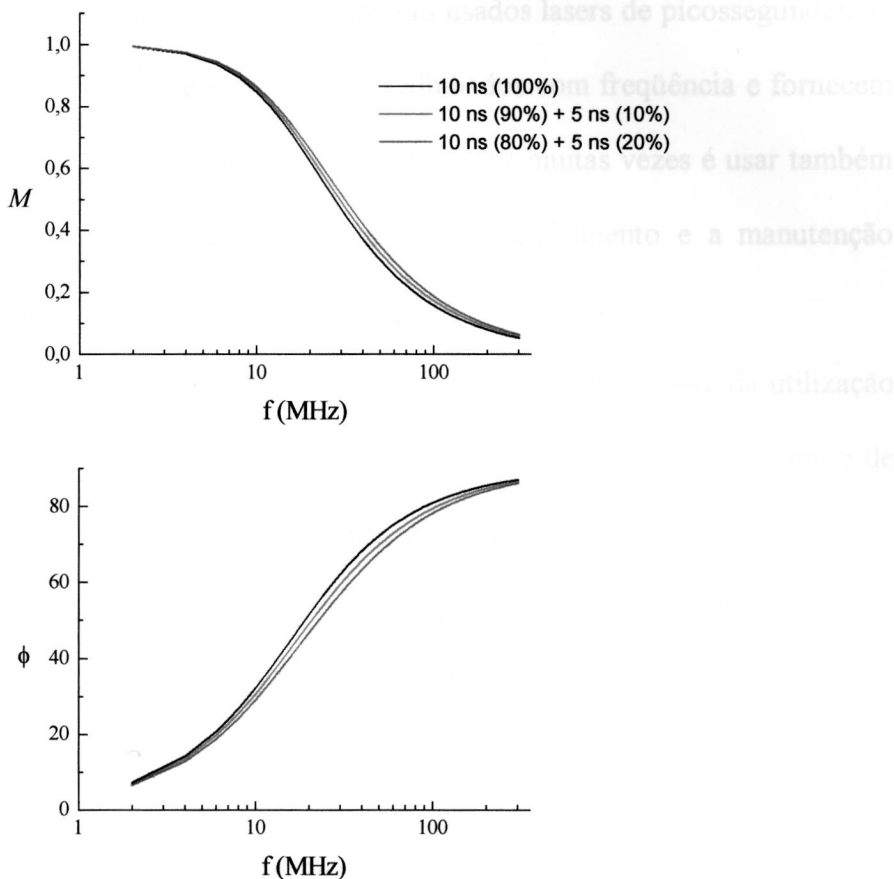
Para se estimar a resolubilidade de pares de tempos de vida, foi feita uma simulação de  $\phi$  e  $M$  para um sistema com dois tempos de vida,  $\tau = 10$  ns e  $\tau = 5$  ns, com diferentes contribuições de cada um deles na intensidade da fluorescência (ver figura 2.6). É preciso pelo menos uns 20% do componente com  $\tau = 5$  ns para que ele possa ser percebido tanto no gráfico da fase como no da modulação. É claro que o valor exato depende da qualidade dos dados experimentais (relação sinal/ruído).

Pode-se também estimar qual o erro na medida do tempo de vida. Da relação  $\tan\phi = \omega\tau$  e considerando-se que as medidas são feitas na região em que se tem  $\omega\tau \approx 1$ , consegue-se  $\delta\tau = \frac{2\delta\phi}{\omega}$ . O erro estimado para a medida da fase é  $0,2^\circ$ , que resulta em

$$\delta\tau = \frac{10^{-3}}{f}. \quad (2.21)$$

Este cálculo foi feito para alguns tempos de vida. Para se determinar um tempo de vida  $\tau = 20$  ns, as medidas devem ser feitas com  $f \approx 10$  MHz., resultando em  $\delta\tau = 100$  ps. Para um  $\tau \approx 500$  ps utiliza-se  $f \approx 300$  MHz e o erro que se obtém é 4 ps. Na prática os erros observados podem ser bem maiores do que os estimados acima. A razão principal é a oscilação na intensidade da lâmpada durante a aquisição

dos dados, que pode ser causada pelo envelhecimento da lâmpada e por variações na rede elétrica.



**Figura 2.6** Simulação da diferença de fase  $\phi$  e da modulação  $M$  em função da frequência de modulação  $f$ , considerando-se diferentes contribuições de dois tempos de vida, 10ns e 5ns.

## 2.5 VANTAGENS DA TÉCNICA NO DOMÍNIO DA FREQUÊNCIA

O tempo de vida do estado excitado de uma molécula pode ser obtido por duas técnicas, uma no domínio do tempo e outra no domínio da frequência. Além da informação conseguida com essas técnicas ser a mesma, a resposta em frequência da emissão pode ser conseguida com a transformada de Fourier da resposta no domínio do tempo, e vice-versa.

No domínio do tempo a excitação é feita com pulsos de um laser e, o ideal, é que eles sejam bem mais curtos do que o tempo que se deseja medir. Ainda assim, é necessário fazer a deconvolução do sinal de excitação da fluorescência medida. Para se medir tempos menores que nanossegundos são usados lasers de picossegundos ou de femtossegundos. Estes lasers precisam ser alinhados com frequência e fornecem linhas em poucos comprimentos de onda. O que se faz muitas vezes é usar também um laser de corante, o que dificulta ainda mais o alinhamento e a manutenção apropriada dos lasers.

Com a técnica no domínio da frequência, não há a necessidade da utilização de um laser. Conseguem-se excelentes medidas com uma lâmpada de Xe que é de fácil manuseio e tem emissão em toda região do espectro UV-visível. Além disso, consegue-se medida de tempos de vida bem curtos e com uma precisão muito boa. Se houver necessidade de excitação mais intensa ou modulação mais alta, pode ser usado um laser ou radiação sincroton [60].

---

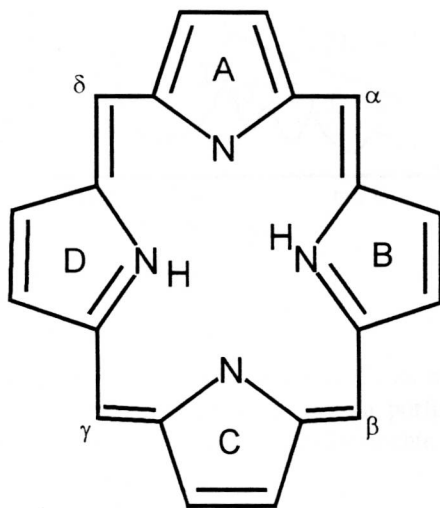
\* Transcrição do artigo: M.K.K. Nakaema e R. Sanches, *Fluorometria no domínio da frequência*, *Quím. Nova* **22** (1999) 412.

## CAPÍTULO 3

### MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 PORFIRINAS

A estrutura básica de uma porfirina é constituída por quatro unidades pirrólicas unidas por quatro pontes de metino. A figura 3.1 apresenta o esquema de numeração mais utilizado para as porfirinas, os anéis pirrólicos e as pontes de metino ('posições meso') estão designadas de A a D e de  $\alpha$  a  $\delta$ , respectivamente [8].

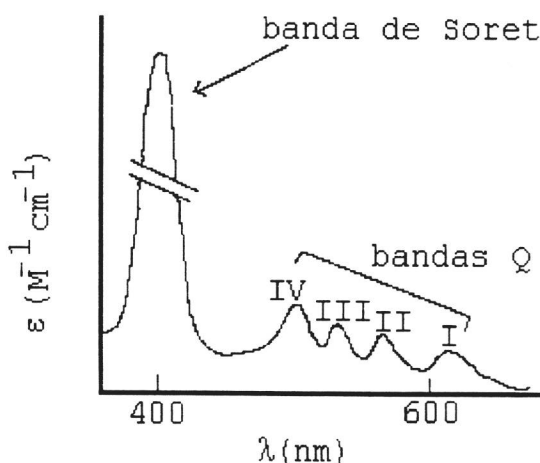


**Figura 3.1** Estrutura básica da porfirina, constituída por quatro anéis pirrólicos unidos por quatro pontes de metino. Sistema de numeração utilizado para identificar as posições dos anéis pirrólicos (A, B, C, D) e das pontes de metino ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ).

O espectro de absorção eletrônica das porfirinas é constituído pela presença de várias bandas [8] (figura 3.2).

Banda B: uma banda extremamente intensa na região de 380 a 400 nm (também denominada de Soret), apresentando um coeficiente de extinção no intervalo entre  $(2-4) \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

Bandas Q: nas porfirinas metálicas há duas bandas na região do visível, mais precisamente na região de 500-600 nm. A banda de menor energia (denominada de  $\alpha$ ) é denominada  $Q(0,0)$ , e a banda de energia maior é designada por  $Q(1,0)$  (chamada de  $\beta$ ). A banda  $Q(1,0)$  apresenta um coeficiente de extinção no intervalo entre  $(1-2) \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 3.2** Espectro típico de absorção eletrônica da porfirina na forma de base livre (não apresenta nenhum átomo metálico na região central do anel da porfirina). Onde I, II, III e IV designam as bandas  $Q_x(0,0)$ ,  $Q_x(1,0)$ ,  $Q_y(0,0)$  e  $Q_y(1,0)$ , respectivamente.

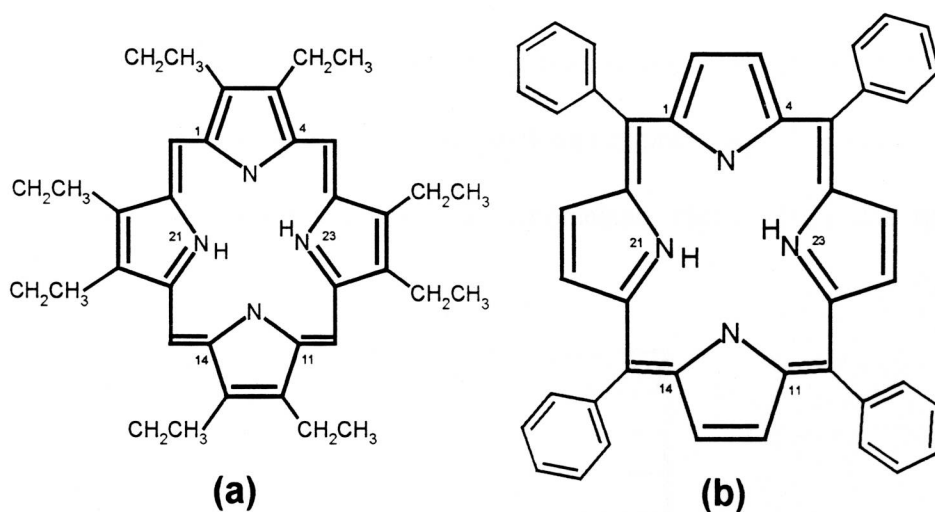
Nas porfirinas na forma de base livre, que é o caso das porfirinas utilizadas neste trabalho ( $\text{H}_2\text{OEP}$  e  $\text{H}_2\text{TPP}$ ), a presença dos átomos de hidrogênio na região central do anel da porfirina, reduz a simetria da molécula do grupo  $D_{4h}$  (porfirinas metálicas) para o grupo  $D_{2h}$ . A consequência disto é a mudança na região das bandas

Q, pois ao invés de duas passam a existir quatro bandas. A banda Q(0,0) se divide em  $Q_x(0,0)$  e  $Q_y(0,0)$  e a Q(1,0) em  $Q_x(1,0)$  e  $Q_y(1,0)$ .

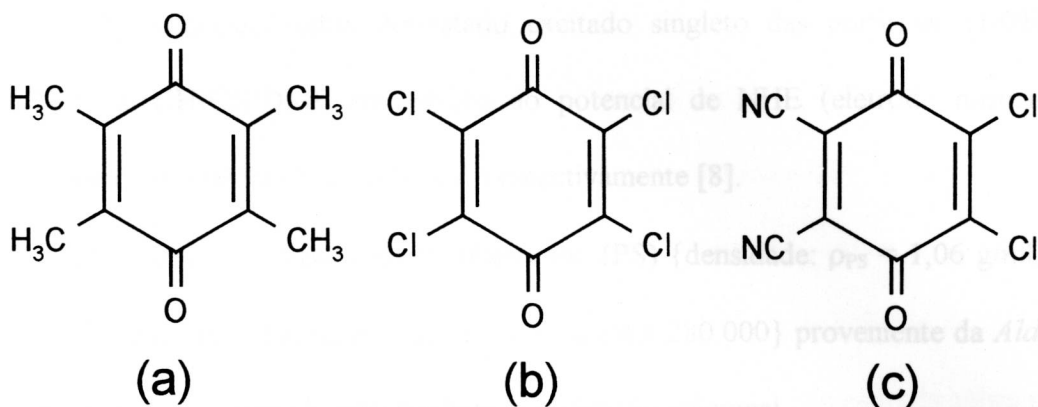
A nomenclatura Q e B é devido ao sistema de classificação espectroscópica introduzida por Platt. O símbolo B implica em um estado excitado permitido enquanto Q em um quase permitido. Análises teóricas desmonstram que todas estas bandas são de origem ( $\pi-\pi^*$ ) [8].

### 3.2 MOLÉCULAS UTILIZADAS E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As moléculas de porfirina utilizadas como doadoras de elétrons foram: 2,3,7,8,12,13,17,18-octaetil-21H,23H-porfirina ( $H_2OEP$ ) e 5,10,15,20-tetrafenil-21H,23H-porfirina ( $H_2TPP$ ) (figuras 3.3a e 3.3b, respectivamente). Ambas as porfirinas foram obtidas da *Sigma Chem. Co.* e utilizadas sem nenhuma purificação adicional.



**Figura 3.3** Estrutura das porfirinas utilizadas: (a) 2,3,7,8,12,13,17,18-octaetil-21H,23H-porfirina ( $H_2OEP$ ), (b) 5,10,15,20-tetrafenil-21H,23H-porfirina ( $H_2TPP$ ).



**Figura 3.4** Estrutura das quinonas utilizadas: (a) tetrametil-1,4-benzoquinona (DQ), (b) tetracloro-1,4-benzoquinona (TCQ), (c) 2,3-dicloro 5,6-diciano-1,4-benzoquinona (DDQ).

As moléculas de quinonas utilizadas como aceitadoras de elétrons foram: tetrametil-1,4-benzoquinona, conhecida como duroquinona (DQ – massa molecular ( $MW$ ) = 164,2) (*Sigma Chem. Co.*), tetracloro-1,4-benzoquinona (TCQ –  $MW$  = 245,88) (*Aldrich Chem. Co. Inc.*), e 2,3-dicloro 5,6-diciano-1,4-benzoquinona (DDQ –  $MW$  = 227,01) (*Sigma Chem. Co.*) (figuras 3.4a, 3.4b e 3.4c, respectivamente).

Essas moléculas de quinona foram utilizadas como possíveis aceitadoras de elétrons, por apresentarem propriedades de oxi-redução bem distintas. A tabela III apresenta os valores dos potenciais polarográficos de meia onda,  $E_{1/2}$  em relação ao potencial do SCE (eletrodo saturado de calomelano  $HgCl_2$ ) [61] das quinonas utilizadas.

QUINONA	$-E_{1/2}$ (eV)
DQ	0.84
TCQ	-0.01
DDQ	-0.51

**Tabela III** Potenciais polarográficos de meia onda ( $E_{1/2}$ ) em relação ao potencial do SCE, das quinonas utilizadas.

Os potenciais redox do estado excitado singleto das porfirinas H<sub>2</sub>OEP e H<sub>2</sub>TPP em CH<sub>3</sub>CN/DMF em relação ao potencial de NHE (eletrodo normal de hidrogênio) são -0,95 eV e -0,67 eV, respectivamente [8].

O polímero utilizado foi o poliestireno (PS) {densidade:  $\rho_{PS} = 1,06$  g/ml, em forma de grãos com massa molecular média igual a 280.000} proveniente da *Aldrich Chem. Co. Inc.* e utilizado sem nenhuma purificação adicional.

Preparavam-se soluções estoques de porfirina em tolueno e a seguir media-se o espectro de absorção para se determinar as concentrações destas.

Os coeficientes de extinção utilizados foram:  $1,38 \times 10^4$  M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> em 498 nm para a H<sub>2</sub>OEP [62] e  $2,00 \times 10^4$  M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> em 514 nm para a H<sub>2</sub>TPP [63].

Os filmes de polímero contendo H<sub>2</sub>OEP eram preparados da seguinte maneira: em um pesa-filtro aproximadamente 150 mg de PS eram dissolvidos em 0,60 ml de solução estoque de H<sub>2</sub>OEP em tolueno. As soluções estoques de quinona em tolueno eram preparadas somente antes de misturá-las com a solução de PS contendo a solução de porfirina. Após a dissolução completa do polímero, acrescentava-se a quantidade necessária de solução de quinona para se obter a concentração desejada.

A solução obtida era então estirada sobre uma placa de vidro, previamente lavada, secada e limpa com tolueno. Os filmes obtidos eram então colocados em uma câmara, na qual fazia-se um fluxo de nitrogênio durante aproximadamente 12 horas, tempo necessário para a secagem dos mesmos.

Os filmes foram secados na presença de um fluxo de nitrogênio para se evitar que o oxigênio afetasse as medidas de tempo de vida, como ocorreu em soluções (vide *Capítulo 4*). No entanto, a presença desta não afetava tais medidas quando feitas nas amostras dos filmes de PS contendo tanto a porfirina como a quinona.



Os filmes de polímero contendo H<sub>2</sub>TPP também foram preparados de maneira semelhante ao método descrito acima, no entanto variaram-se a quantidade de PS utilizado e a de solução de H<sub>2</sub>TPP. Assim, aproximadamente 128 mg de PS eram dissolvidos em 0,30 ml de solução de H<sub>2</sub>TPP em tolueno. Após a dissolução completa do polímero, acrescentava-se a quantidade necessária de solução de quinona para se obter a concentração desejada. A solução obtida era então estirada sobre uma placa de vidro. Os filmes estirados foram então, secados na presença de oxigênio por aproximadamente 12 horas, tempo necessário para a secagem dos mesmos.

A concentração de DQ utilizada nos filmes de PS contendo H<sub>2</sub>OEP foi de 0 a 0,69 M, enquanto que usando a TCQ a concentração variou de 0 a 0,036 M. Os filmes que utilizaram a H<sub>2</sub>TPP como doador e a DQ como aceitador, tiveram a concentração do aceitador variando de 0 a 0,35 M.

A concentração tanto de porfirina quanto de quinona no filme,  $[soluto]_{FILME}$ , foi calculado considerando-se a concentração da solução,  $[soluto]_{SOL}$ , o volume de polímero utilizado,  $V_{PS}$ , e o volume de solução de porfirina ou de quinona utilizado,  $V_{SOL}$ . Assim,

$$[soluto]_{FILME} = \frac{V_{SOL}}{V_{PS}} [soluto]_{SOL}$$

Nos filmes de PS dopados com H<sub>2</sub>OEP-DQ, a concentração de porfirina foi mantida constante em 0,39 mM (concentração da solução estoque de H<sub>2</sub>OEP para este par: 0,0920 mM). Para o par H<sub>2</sub>OEP-TCQ em PS:  $[H_2OEP]_{FILME} = 0,45$  mM ( $[H_2OEP]_{SOL} = 0,105$  mM), e para H<sub>2</sub>TPP-DQ em PS:  $[H_2TPP]_{FILME} = 1,35$  mM ( $[H_2TPP]_{SOL} = 0,545$  mM).

Após a secagem dos filmes, recortavam-se de cada um deles, três ou quatro pedaços. Realizavam-se então, de cada um desses pedaços medidas de tempo de vida.

As medidas de absorção óptica foram realizadas num espectrofotômetro Hitachi modelo U-2001, enquanto que as medidas de fluorescência, tanto estática como resolvida no tempo, foram feitas num fluorímetro no domínio da frequência da ISS modelo K2-Digital.

### **3.3 MEDIDAS NO FLUORÍMETRO NO DOMÍNIO DA FREQUÊNCIA**

A seguir descrever-se-á o método utilizado para se medir os tempos de vida das amostras de PS contendo porfirinas e concentrações variáveis de quinona, assim como o método utilizado para se analisar os dados no domínio da frequência.

O fluorímetro no domínio da frequência utilizado é o modelo K2 Digital da ISS. Ele é composto essencialmente por uma lâmpada de Xe de 300W e respectiva fonte de alimentação, dois monocromadores, uma célula de Pockel, um divisor de feixe, duas fotomultiplicadoras Hamamatsu R928 (*Hamamatsu Corp.*), um porta amostra girante, dois sintetizadores de frequência (modelo 2022D, *Marconi Instruments*), dois amplificadores de RF (*ISS*), um módulo de aquisição (*ISS*) e um sistema de controle constituído por um microcomputador, através do qual se monitora a aquisição dos dados (ver esquema simplificado apresentado na figura 2.3).

Em todas as medidas de tempo de vida dos filmes utilizou-se como substância padrão uma solução de partículas de latex. Isto foi possível devido ao fato das fotomultiplicadoras utilizadas neste equipamento apresentarem “efeito de cor” quase nulo [59].

As medidas dos tempos de vida das porfirinas foram sempre feitas utilizando-se comprimentos de onda de excitação na região do visível, 515 nm para a H<sub>2</sub>TPP e 498 nm para a H<sub>2</sub>OEP.

Durante todas as medidas de tempo de vida de filmes de PS, alguns pontos foram sempre observados. O primeiro foi sempre evitar que comprimentos de onda da região do ultravioleta, sub-harmônicos do comprimento de onda de excitação, atingissem as amostras, pois poderiam degradar as porfirinas, para tanto utilizaram-se filtros passa-alto adequados para cada medida - GG375 (H<sub>2</sub>TPP) e GG435 (H<sub>2</sub>OEP).

O segundo foi cortar sempre através de um filtro passa-alto - OG590 (H<sub>2</sub>TPP e H<sub>2</sub>OEP) - o espalhamento da luz de excitação na superfície dos filmes de PS antes de chegar à entrada da fotomultiplicadora.

O terceiro foi sempre escolher adequadamente o intervalo de frequência a ser utilizado, assim como o tempo de integração em cada medida, a fim de que fosse possível ao equipamento atingir pelo menos os valores máximos admitidos para os erros na fase e na modulação. Na fase admitiu-se um erro de 0,2° e 0,004 foi o valor escolhido para a modulação.

### **3.4 METODOLOGIA PARA ANÁLISE DOS DADOS**

#### **3.4.1 AJUSTES DOS DADOS NO DOMÍNIO DA FREQUÊNCIA**

O ajuste de todos os dados no domínio da frequência foi feito utilizando-se o programa de ajustes da ISS.

Nestes ajustes considerava-se uma soma de exponenciais, e o número máximo permitido pelo programa eram quatro exponenciais.

O método de minimização empregado foi o de mínimos quadrados não linear utilizando o algoritmo de Levenberg-Marquadt [64].

A escolha do número correto de exponenciais a serem utilizadas no ajuste era determinado pelo menor valor do parâmetro  $\chi^2$ , o qual representava a confiabilidade com que os dados experimentais estavam sendo ajustados pela soma de exponenciais.

Com os valores dos tempos de vida  $\tau_i$  e das frações  $f_i$  para cada concentração de quinona, obtidos a partir dos ajustes dos dados no domínio da frequência, gerava-se uma curva no domínio do tempo sobre a qual fazia-se o ajuste utilizando-se um dos modelos apresentados no capítulo 1.

Para gerar tal curva no domínio do tempo utilizava-se a Eq. (2.3):

$$I_f(t) = \sum_i^N f_i \tau_i^{-1} \exp(-t/\tau_i),$$
 onde como dito anteriormente,  $f_i$  representa a fração de contribuição da componente  $i$  na intensidade de fluorescência total e  $\tau_i$  o tempo de vida desta componente,  $N$  representa o número total de componentes.

Deve-se frisar que a Eq. (2.3) é válida somente se  $\sum_i f_i = 1$ . Caso isto não fosse verdade, era necessário primeiro fazer uma normalização das frações  $f_i$ .

As curvas eram geradas a partir de  $t = 0$ , no entanto considerava-se no ajuste apenas tempos maiores do que  $t = 1$  ns.

Escolheu-se iniciar os ajustes a partir de  $t = 1$  ns, devido à resolução temporal do equipamento (que deve satisfazer a condição  $\omega\tau \approx 1$ ). No entanto não se observou durante os ajustes mudança significativa no resultado quando o ajuste era feito a partir de  $t = 0$ .

Para se utilizar o modelo desejado, normalizava-se a curva gerada no domínio do tempo de tal modo que  $I_f(t = 0)$  fosse igual a 1.

### 3.4.2 AJUSTES DOS MODELOS ALEATÓRIO E DESORDENADO

Todos os ajustes dos modelos aleatório e desordenado foram feitos utilizando-se o pacote de programa da Microcal, denominado Origin versão 5.0. Neste pacote os ajustes dos dados também foram feitos utilizando-se o método de mínimos quadrados não linear conjuntamente com o algoritmo de Levenberg-Marquadt.

#### 3.4.2.1 MODELO ALEATÓRIO

As funções utilizadas para o ajuste do modelo de distribuição aleatória, foram as eqs. (1.16 e 1.17):

$$\Phi_1(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \exp\left(-b\left((\ln(Zt))^3 + h_1(\ln(Zt))^2 + h_2(\ln(Zt)) + h_3\right)\right),$$

e

$$\Phi_2(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \exp\left(-6bZt \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-Zt)^m}{m!(m+1)^4}\right),$$

respectivamente, onde  $\tau_0$  representa o tempo de vida da porfirina na ausência de quinona, o parâmetro  $b$  está relacionado com o parâmetro  $\alpha$  (eq.1.18) da taxa de transferência de elétrons  $k_{ET}$ .

Como explicado no capítulo 1, a função  $\Phi_1(t)$  é válida para  $Zt > 10$  enquanto que  $\Phi_2(t)$  vale para  $Zt \leq 10$ . Portanto, como nos ajustes  $t \geq 1$  ns, então para que se possa utilizar  $\Phi_1(t)$  é necessário que  $Z$  seja maior que  $10^{10} \text{ s}^{-1}$ . Nos ajustes utilizou-se apenas o primeiro termo da série infinita da função  $\Phi_2(t)$ , conseguindo com isto um excelente ajuste dos dados experimentais.

Após o ajuste no domínio do tempo obtinha-se os valores de  $Z$  e  $b$  (ou apenas o produto  $Zb$ ) para aquela concentração  $c$  de aceitador. Este procedimento foi realizado para todas as concentrações.

Para o valor de  $Z$  foi permitido que variasse dentro de um certo intervalo. O valor de  $\alpha$  foi obtido a partir do parâmetro  $b$ , fazendo para tanto um gráfico de  $b$  em função da concentração de quinona no filme, em moléculas por  $\text{Å}^3$ , e em seguida ajustando-se uma reta a este gráfico. O coeficiente angular desta reta estava relacionado ao parâmetro  $\alpha$ .

### 3.4.2.2 MODELO DESORDENADO

Para ajustar os dados no domínio do tempo através do modelo desordenado, utilizou-se a eqs. (1.35 e 1.36),

$$\Phi_{DES}^{(1)}(t) = (1 + 4\sigma'^2 k_c t)^{-1/2} \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \exp\left[-k_c t \left(1 - \frac{2\sigma'^2 k_c t}{1 + 4\sigma'^2 k_c t}\right)\right],$$

e,

$$\Phi_{DES}^{(2)}(t) = \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\ln(k_c t)}{2\sqrt{2}\sigma'}\right)\right],$$

respectivamente. Como citado anteriormente,  $\Phi_{DES}^{(1)}(t)$  é válido para  $t < \frac{1}{\sigma'^2 k_c}$ .

Os parâmetros  $k_c$  e  $\sigma'$  estão relacionados com  $Z$  e  $\alpha$ , através das eqs.(1.39) e (1.40),

ou seja,  $\ln(k_c) = \ln Z - 5,18\sigma'$  e  $\sigma' = \frac{\alpha\sigma}{2} = \frac{0,105\alpha}{c^{1/3}}$ , respectivamente.

Os ajustes das curvas de decaimento de fluorescência eram iniciados através da utilização da eq.(1.35). Ao se realizar tais ajustes, devia-se ter sempre em mente

que os parâmetros  $k_c$  e  $\sigma'$ , obtidos após os ajustes deviam necessariamente obedecer a eq.(1.39).

Além disso, era necessário verificar se o intervalo de tempo  $t$ , utilizado nos ajustes era sempre menor que:  $\left[ t < \frac{1}{\sigma'^2 k_c} \right]$ , caso esta condição não fosse verdadeira, era necessário utilizar a eq.(1.36).

Obtidos os valores de  $k_c$  e  $\sigma'$  para cada concentração de DQ utilizada, era então possível através das eq.(1.39) e (1.40), determinar os valores dos parâmetros  $Z$  e  $\alpha$  da taxa de transferência de elétrons.

ACEITADOR	
DQ	-0,35
Q10	-1,20
Q1	-1,70
	-0,07
	-0,92
	-1,42

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1 INTRODUÇÃO

O estudo do processo de transferência de elétrons em sistemas constituídos por moléculas de porfirina e quinona distribuídos aleatoriamente em uma matriz polimérica já foi estudado anteriormente [65]. Investigou-se tal processo através da técnica de fluorescência estática, num sistema que tinha como doador H<sub>2</sub>TPP e como aceitador DQ, e tendo como polímero o poliestireno (PS) [20,65].

No trabalho desenvolvido nesta tese, mediram-se os tempos de vida de filmes de PS com alguns pares doador-aceitador, a fim de determinar os parâmetros  $Z$  e  $\alpha$  da taxa de transferência de elétrons  $k_{ET}$  a partir dos modelos aleatório e desordenado (vide *capítulo 1*).

Utilizaram-se seis possíveis pares doador-aceitador, os quais estão apresentados na tabela IV.



DOADOR	ACEITADOR	$\Delta G^0$ (eV)
H <sub>2</sub> OEP	DQ	-0,35
H <sub>2</sub> OEP	TCQ	-1,20
H <sub>2</sub> OEP	DDQ	-1,70
H <sub>2</sub> TPP	DQ	-0,07
H <sub>2</sub> TPP	TCQ	-0,92
H <sub>2</sub> TPP	DDQ	-1,42

**Tabela IV** Possíveis pares doador-aceitador, tendo como polímero o poliestireno (PS), juntamente com os respectivos valores de  $\Delta G^0$  (calculado através da eq. 1.5).

Como se verificará após a apresentação dos espectros de absorção e de fluorescência estática, não foi possível utilizar todos estes pares devido principalmente a processos de "degradação" envolvendo pares específicos de doador-aceitador.

Antes de iniciar o estudo da supressão de fluorescência das porfirinas por quinonas através da técnica de fluorescência no domínio da frequência, faz-se necessário apresentar os espectros de absorção e de fluorescência estática das porfirinas e/ou das quinonas utilizadas em tolueno e em poliestireno (PS).

Esta caracterização foi importante para garantir que as moléculas de porfirina não reagiam com as do polímero, assim como verificar se estava ou não, havendo a formação de complexos entre as porfirinas e as quinonas quando dispersas no polímero.

Além disso, é importante frisar que para se utilizar os modelos aleatório e desordenado, era também necessário verificar que não estava ocorrendo interações entre as próprias moléculas de porfirina e que a emissão da porfirina não deveria coincidir com nenhuma banda de absorção da quinona, a fim de se evitar a ocorrência de transferência de energia entre estas moléculas, a qual competiria com a transferência de elétrons.

A verificação das condições acima foi realizada através da comparação das formas de linha dos espectros de absorção e fluorescência estática em poliestireno com os respectivos em tolueno. Não havendo modificações na posição das bandas do doador e na forma de linha destes espectros em poliestireno comparados com os em tolueno, pôde-se concluir que não ocorria nenhuma interação química entre as moléculas envolvidas ( doador, aceitador e polímero).

Como o interesse era apenas verificar a ocorrência ou não de interação entre as moléculas envolvidas através dos espectros de absorção óptica e de fluorescência estática, todos os espectros de absorção óptica e fluorescência estática não apresentam as escalas de unidades, apresentando apenas as formas de linhas dos espectros de maneira convenientes.

Outra condição importante a ser observada, é que os filmes de PS dopados com porfirina e quinona, deviam apresentar uma distribuição aleatória destas moléculas no filme. A verificação desta condição, a nível macroscópico, foi possível através de medidas de absorção óptica.

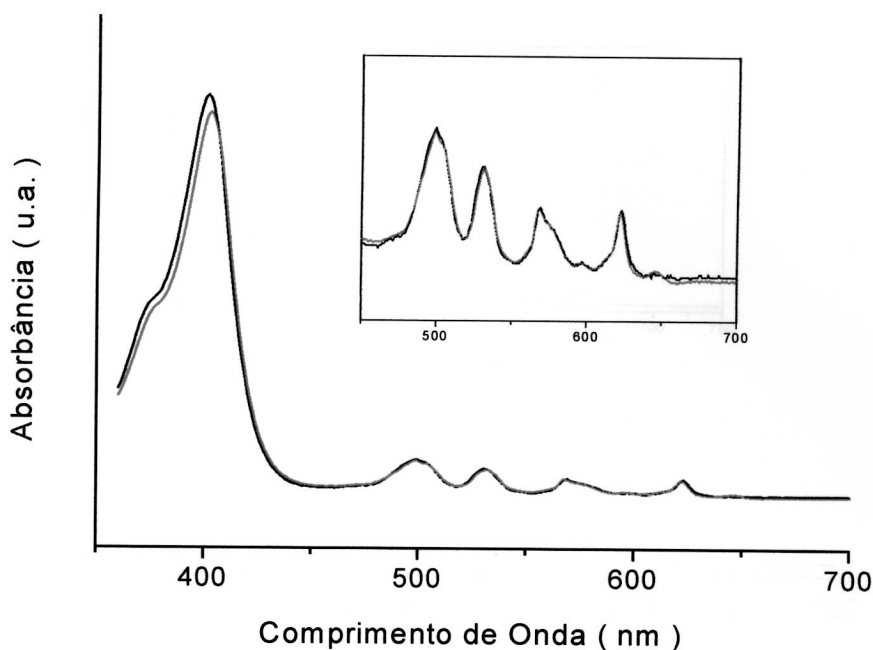
A seguir estão apresentados os espectros de absorção e de fluorescência estática desses materiais.

## **4.2 ESPECTROS DE ABSORÇÃO ÓPTICA**

### **4.2.1 ESPECTROS DE ABSORÇÃO DAS PORFIRINAS**

A figura 4.1 apresenta os espectros de absorção de H<sub>2</sub>OEP em tolueno e em poliestireno (PS), nas quais se observa a existência de cinco bandas.

A banda mais intensa, com máximo em torno de 401 nm, é a banda de Soret e as outras quatro com máximos em torno de 498, 530, 571 e 622 nm [66], são classificadas como Q<sub>y</sub>(1,0), Q<sub>y</sub>(0,0), Q<sub>x</sub>(1,0) e Q<sub>x</sub>(0,0), respectivamente.

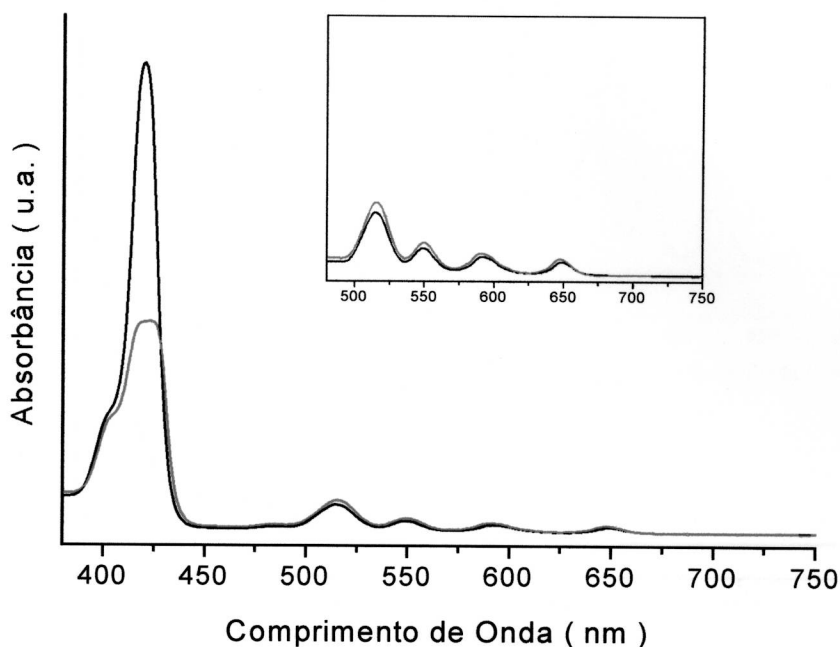


**Figura 4.1** Espectros de absorção de H<sub>2</sub>OEP em (—) tolueno ([H<sub>2</sub>OEP] = 0,0920 mM) e em (---) poliestireno (PS - [H<sub>2</sub>OEP] = 0,39 mM). No destaque, observa-se uma ampliação destes espectros na região entre 450 e 700 nm.

O mesmo ocorre com a H<sub>2</sub>TPP, que também apresenta cinco bandas. A localização do máximo da de Soret é em torno de 421 nm e as bandas Q têm as suas posições de máximo em torno de 515, 549, 591 e 648 nm e são classificadas da mesma maneira que a H<sub>2</sub>OEP (figura 4.2) [67].

Da figura 4.2 observa-se que o espectro de H<sub>2</sub>TPP em PS apresenta uma diminuição na absorção na região da banda de Soret, devido à saturação do detector.

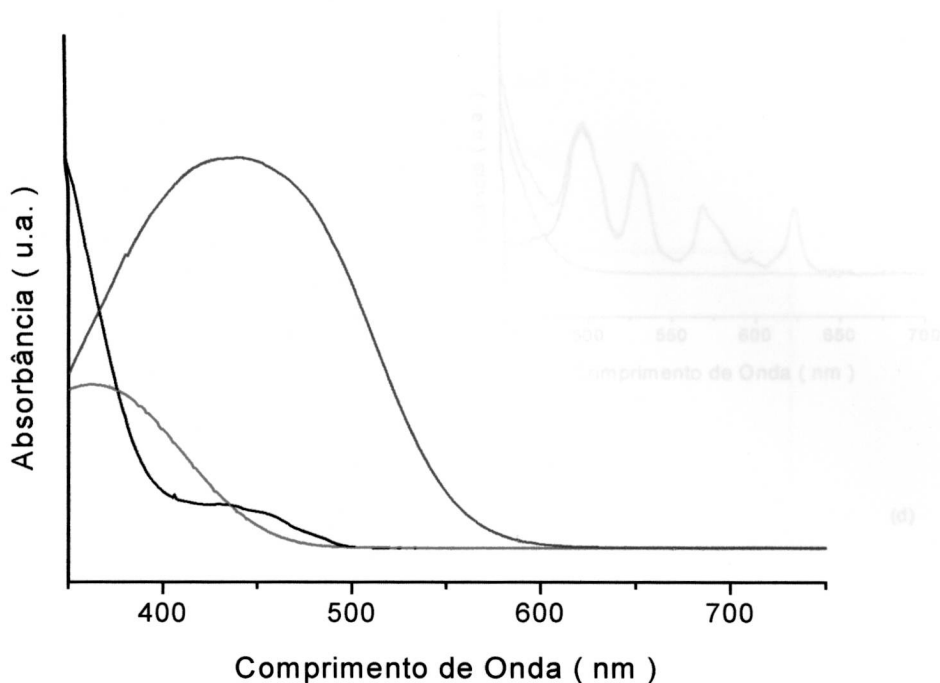
Como se pode observar das figuras 4.1 e 4.2, as medidas de absorção óptica de filmes de PS dopados apenas com H<sub>2</sub>OEP e H<sub>2</sub>TPP apresentaram formas de linha semelhantes aos dos espectros de absorção em tolueno destas duas porfirinas, garantido assim, que não deve estar ocorrendo nenhuma interação química entre as moléculas de porfirina com as do polímero, mensurável por esta técnica.



**Figura 4.2** Espectros de absorção de  $H_2TPP$  em (—) tolueno ( $[H_2TPP] = 0,0545 \text{ mM}$ ) e em (---) poliestireno (PS -  $[H_2TPP] = 1,35 \text{ mM}$ ). Na ampliação da região de 480 nm a 750 nm destes espectros, pode-se observar melhor a existência das quatro bandas Q. No caso do filme, ocorreu uma diminuição de absorção na região da banda de Soret devido a saturação do detector.

#### 4.2.2 ESPECTROS DE ABSORÇÃO DAS QUINONAS

A figura 4.3 apresenta os espectros de absorção das quinonas DQ, TCQ e DDQ em tolueno. Observe que as bandas de absorção destas quinonas são mais intensas na região de comprimentos de onda menores que 600 nm. Como ver-se-á logo a seguir, as porfirinas utilizadas apresentam bandas de emissão na região acima de 600 nm. Portanto, as quinonas utilizadas não absorvem na região de emissão das porfirinas, excluindo-se portanto o processo de transferência de energia da porfirina para a quinona, como participante da relaxação do estado excitado da porfirina.



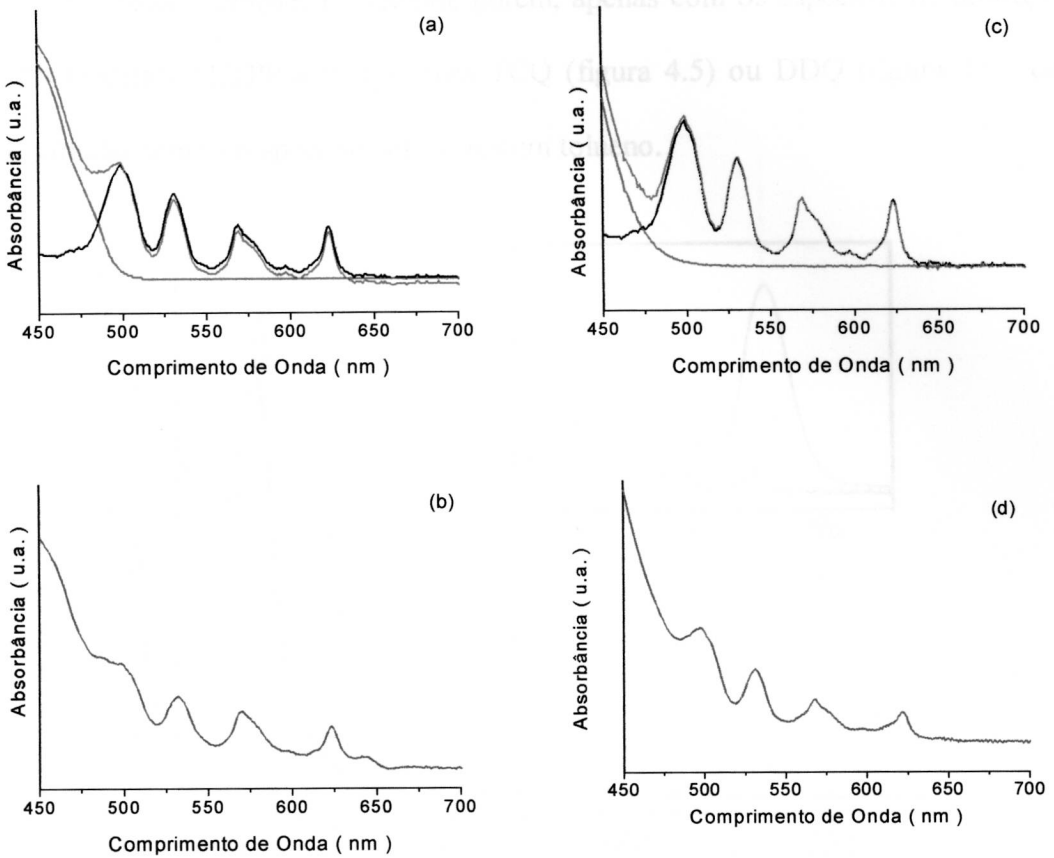
**Figura 4.3** Espectros de absorção das quinonas (—) DQ, (---) TCQ e (····) DDQ em tolueno.

#### **4.2.3 ESPECTROS DE ABSORÇÃO ÓPTICA DOS PARES DOADOR-ACEITADOR EM TOLUENO E EM POLIESTIRENO.**

Medidas de absorção óptica de filmes de PS com os vários pares doador-aceitador ( $H_2OEP-DQ$ ,  $H_2OEP-TCQ$ ,  $H_2OEP-DDQ$  e  $H_2TPP-DQ$ ) utilizados apresentaram formas de linhas semelhantes às dos espectros dos respectivos pares em tolueno.

Observou-se nestas medidas de absorção óptica que as formas de linha dos espectros das porfirinas utilizadas na região acima de 450 nm, não são modificadas quando há a presença das quinonas.

As figuras 4.4(b) e 4.4(d), apresentam os espectros de absorção de filmes de PS dopados com  $H_2OEP$  e com as quinonas DQ e TCQ, respectivamente.

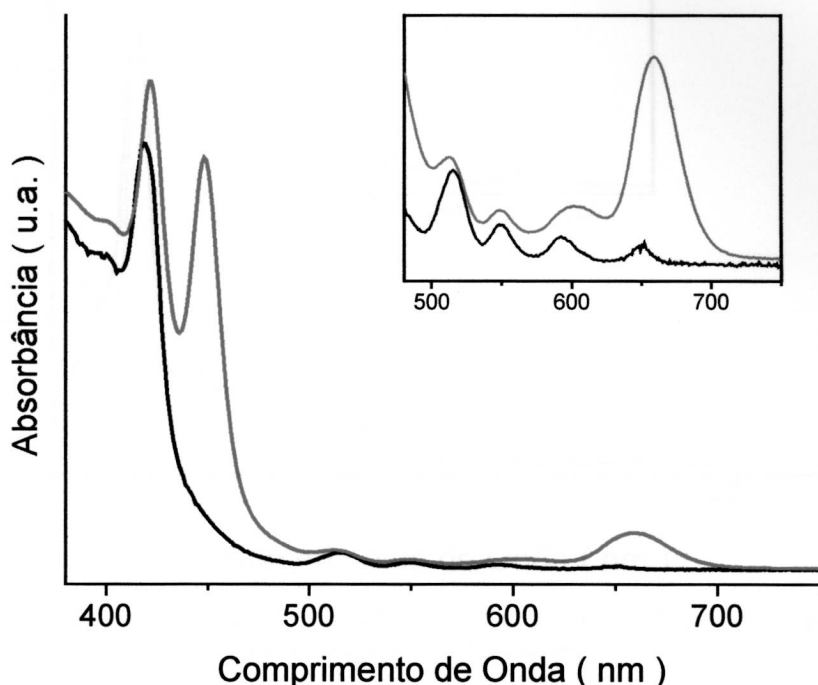


**Figura 4.4** Espectros de absorção de PS dopado com a porfirina  $H_2OEP$  e com a quinona: (b) DQ ( $[DQ] = 0,69 M$ ), ou (d) TCQ ( $[TCQ] = 0,036 M$ ). (a) espectro (—)  $H_2OEP$ -DQ resultante da soma dos espectros de absorção em tolueno de (—)  $H_2OEP$  e (—) DQ, (c) espectro (—)  $H_2OEP$ -TCQ resultante da soma dos espectros de absorção em tolueno de (—)  $H_2OEP$  e (—) TCQ.

Apenas ocorrem modificações na região da banda de Soret das porfirinas devido simplesmente à absorção das duas quinonas DQ e TCQ (figura 4.4). Enquanto que a forma de linha do espectro de absorção na região das bandas Q das porfirinas praticamente não são afetadas pela presença das quinonas (figura 4.4).

Conclui-se desta figura 4.4, que o espectro de absorção do filme contendo tanto a porfirina como a quinona é simplesmente a soma dos espectros de cada porfirina com cada quinona em tolueno (figuras 4.4(a) e 4.4(c)). Essa observação pode ser aplicada também aos espectros dos filmes dos pares  $H_2TPP$ -DQ e  $H_2OEP$ -DDQ.

Grandes alterações ocorreram, porém, apenas com os espectros de absorção de PS contendo  $H_2TPP$  e as quinonas TCQ (figura 4.5) ou DDQ (figura 4.6), em comparação com os respectivos espectros em tolueno.

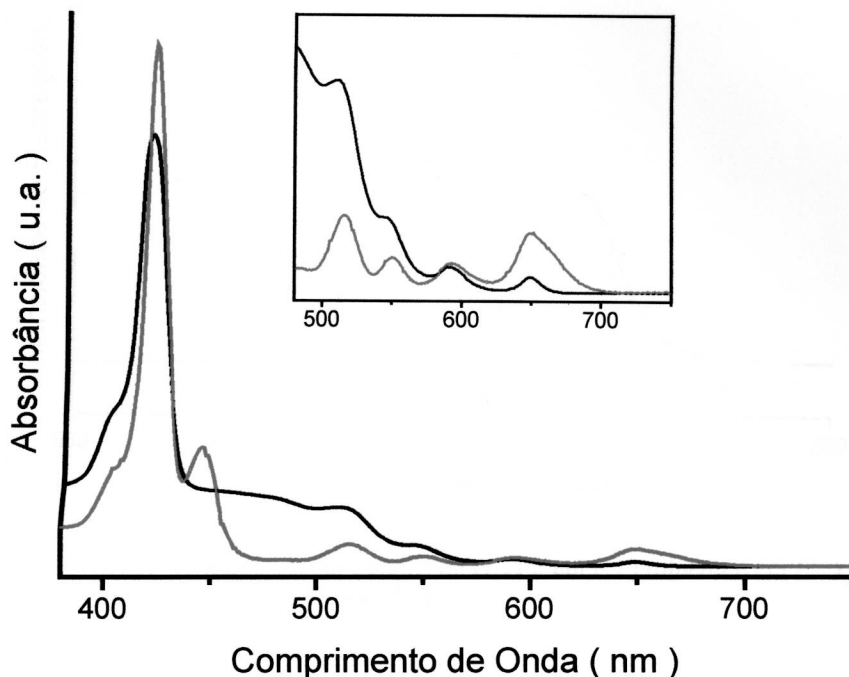


**Figura 4.5** Espectro de absorção de  $H_2TPP$  e TCQ em (—) tolueno e em (---) PS. Em destaque, uma ampliação deste espectro na região de 480 a 750 nm.

Na figura 4.5 (4.6), a forma de linha do espectro não é simplesmente a soma dos espectros de absorção da  $H_2TPP$  e da TCQ (DDQ), ocorre o aparecimento de uma banda em torno de 450 nm (450 nm) e um aumento da intensidade da banda da  $H_2TPP$  em torno de 650 nm (650 nm), indicando que deve estar ocorrendo algum tipo de interação entre estas moléculas. Observou-se que tais espectros de absorção modificavam-se com o tempo de armazenamento da amostra.

Esta interação entre as moléculas de  $H_2TPP$  e TCQ (DDQ) provocou alterações visíveis a olho nu, pois os filmes apresentavam uma cor esverdeada, quando o esperado seria um tom entre o laranja e o vermelho. Esta mudança na

coloração é reflexo do aumento da intensidade da banda em torno de 650 nm desta porfirina (figuras 4.5 e 4.6).



**Figura 4.6** Espectro de absorção de  $H_2TPP$  e DDQ em (—) tolueno e em (---) PS. Em destaque, uma ampliação deste espectro na região de 480 a 750 nm.

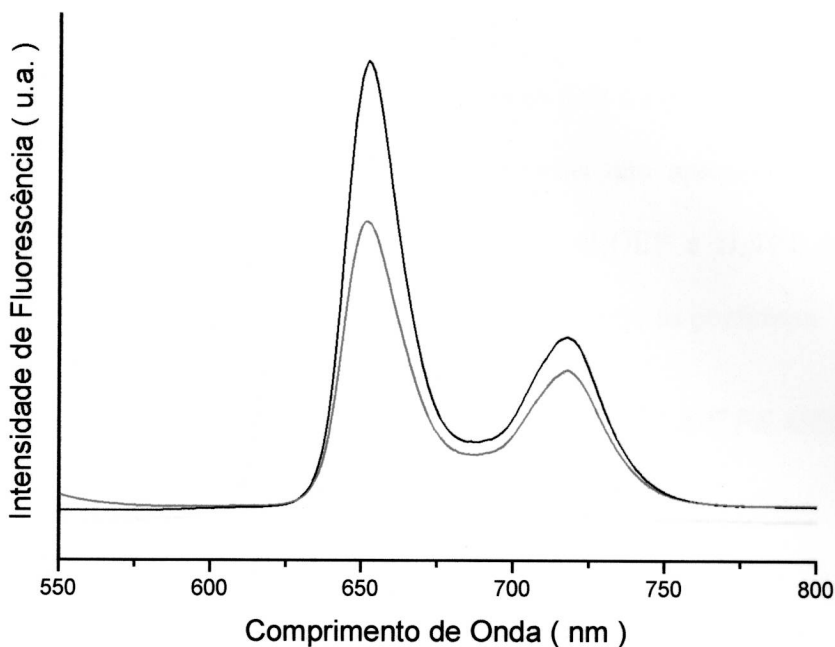
Estas modificações no espectro da figura 4.6, podem ser devido ao fato da DDQ provocar algum tipo de modificação química na  $H_2TPP$ , pois esta quinona é um forte oxidante ( $E_{1/2} = 0,51\text{eV}$  em relação a SCE). Modificação semelhante ocorre também com o par  $H_2TPP$ -TCQ. Descartou-se a utilização dos pares  $H_2TPP$ -TCQ e  $H_2TPP$ -DDQ nas medidas de tempo de vida.

### 4.3 ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA ESTÁTICA

#### 4.3.1 ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA ESTÁTICA DE $H_2TPP$

A figura 4.7 apresenta os espectros de fluorescência de  $H_2TPP$  em tolueno e em PS. O espectro de emissão da  $H_2TPP$  se caracteriza pela presença de duas bandas, com posições em torno de 653 nm e 717 nm [68].





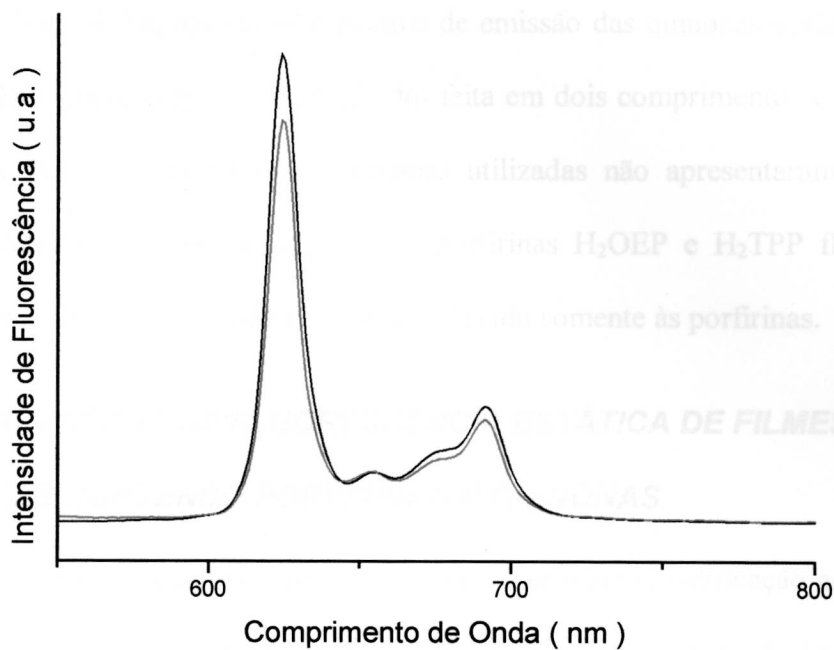
**Figura 4.7** Espectro de fluorescência estática de  $H_2TPP$  em (---) tolueno e em (—) poliestireno (PS -  $[H_2TPP] = 1,35 \text{ mM}$ ), com excitação em 515 nm.

Observe a semelhança entre as formas de linha dos espectros em tolueno e em PS, garantindo assim que não há de estar ocorrendo nenhuma interação química entre a  $H_2TPP$  e o PS.

#### **4.3.2 ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA ESTÁTICA DE $H_2OEP$**

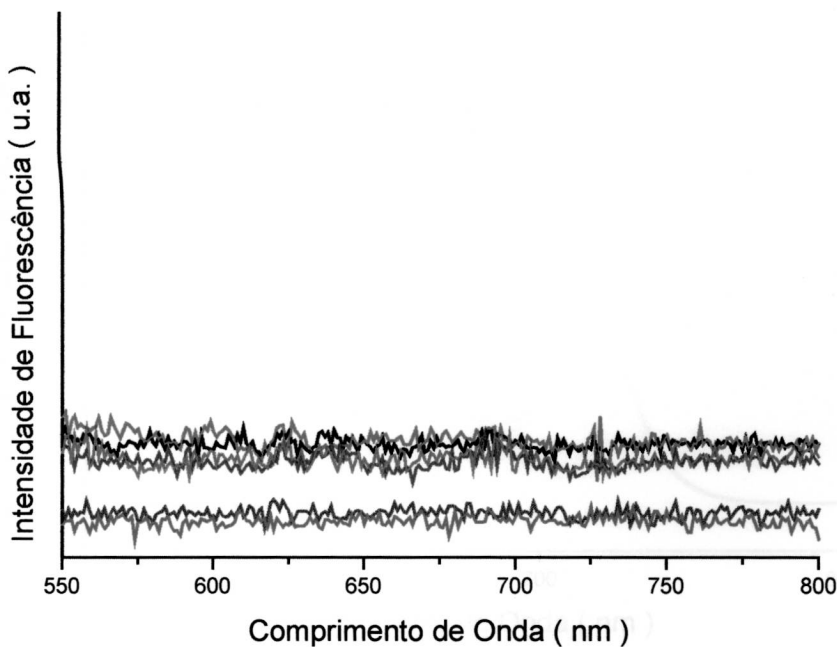
A figura 4.8 apresenta os espectros de fluorescência estática de  $H_2OEP$  em tolueno e em poliestireno (PS) excitando em 498 nm e observando a emissão na região de 550 a 800 nm.

Como se pode observar da figura 4.8, a forma de linha do espectro em tolueno é semelhante ao espectro em poliestireno (PS), garantindo assim que não deve estar ocorrendo nenhuma interação química entre a  $H_2OEP$  e o polímero, mensurável através desta técnica espectroscópica.



**Figura 4.8** Espectros de fluorescência estática de  $H_2OEP$  em (—) tolueno e em (---) poliestireno (PS -  $[H_2OEP] = 0,45$  mM), com excitação em 498 nm.

#### 4.3.3 ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA DAS QUINONAS



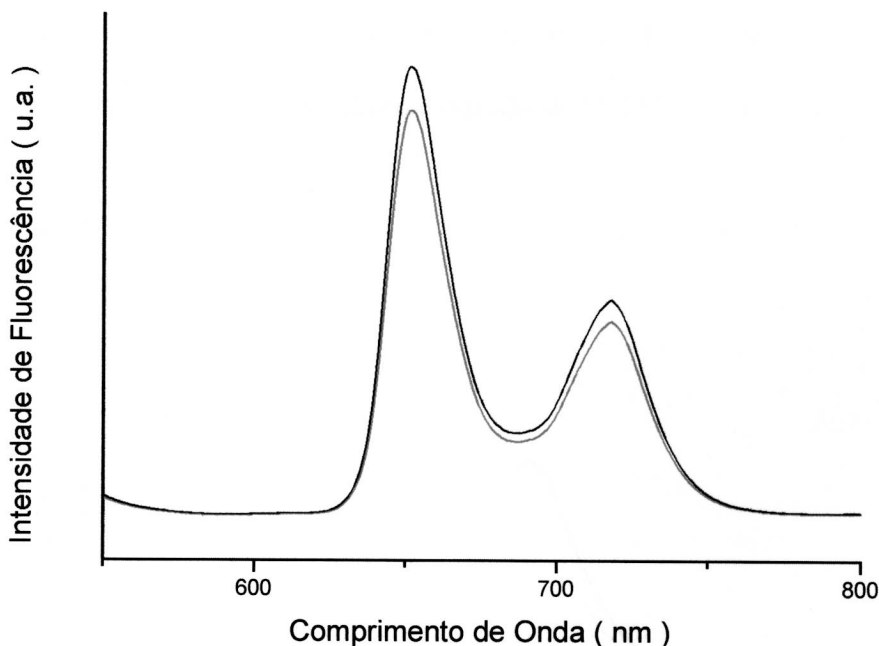
**Figura 4.9** Espectros de fluorescência das quinonas DQ [(---)498 nm, (—) 515 nm], TCQ [(---)498 nm, (—) 515 nm] e DDQ [(---)498 nm, (—) 515 nm] em tolueno com excitação em dois comprimentos de onda 498 e 515 nm.

A figura 4.9 apresenta os espectros de emissão das quinonas utilizadas, DQ, TCQ e DDQ, em tolueno. A excitação foi feita em dois comprimentos de onda, em 498 e em 515 nm. Todas essas quinonas utilizadas não apresentaram nenhuma emissão detectável na região em que as porfirinas  $H_2OEP$  e  $H_2TPP$  fluorescem, garantindo assim que a emissão observada é devido somente às porfirinas.

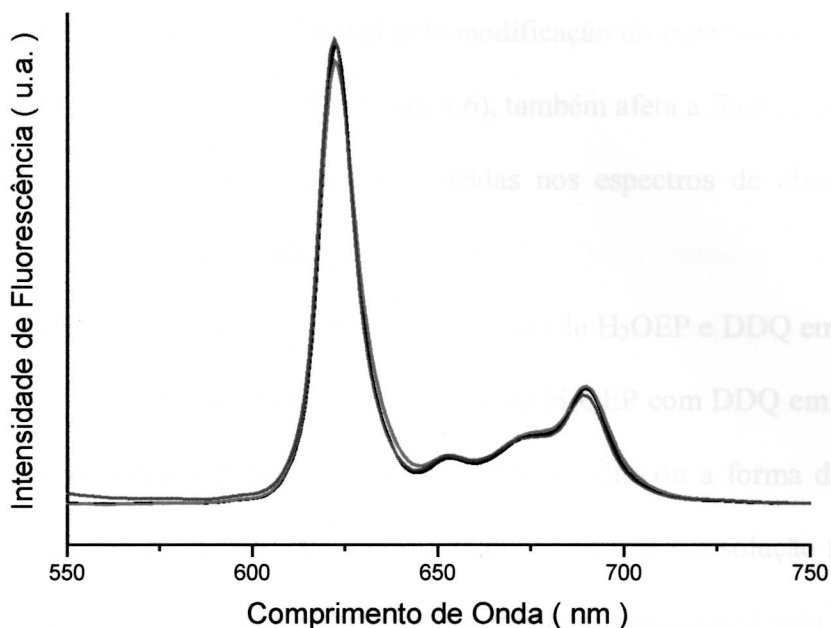
#### 4.3.4 ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA ESTÁTICA DE FILMES E SOLUÇÕES CONTENDO PORFIRINAS E QUINONAS

Como mostra a figura 4.10, não se observa nenhuma modificação na forma de linha do espectro de fluorescência da  $H_2TPP$  quando da presença da DQ. Assim, também ocorre quando se utiliza a  $H_2OEP$  com a DQ e com a TCQ (figura 4.11).

Portanto, estes pares doador-aceitador puderam ser utilizados nas medidas de tempo de vida.

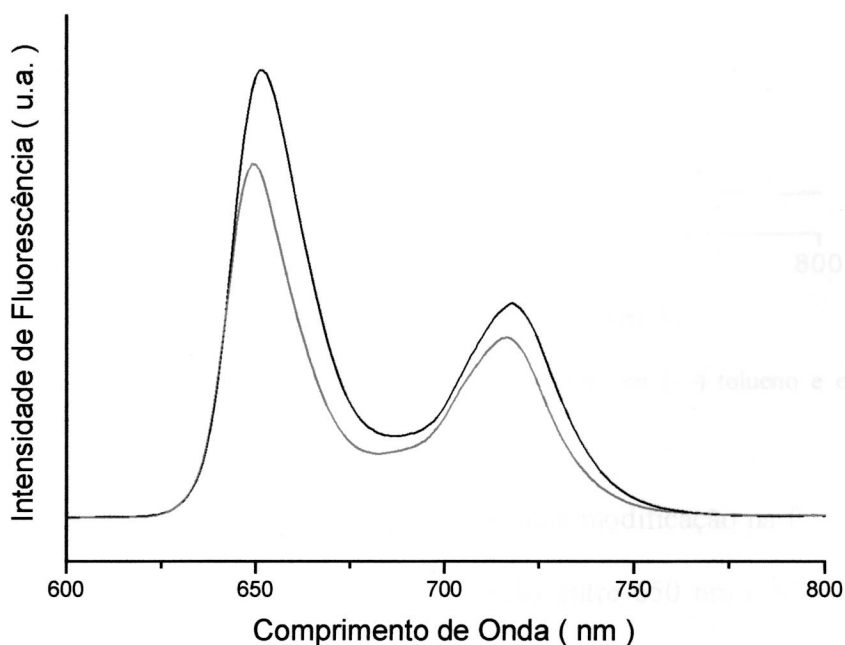


**Figura 4.10** Fluorescência estática de  $H_2TPP$  na (—) ausência e na (---) presença de DQ ( $[DQ] = 0,35 M$ ) em PS, excitação em 515 nm.



**Figura 4.11** Espectro de fluorescência estática de  $H_2OEP$  na (—) ausência de quinona, e na presença de (---) DQ ( $[DQ] = 0,69 M$ ) e (· · ·) TCQ ( $[TCQ] = 0,036 M$ ) em PS, com excitação em 498 nm.

A figura 4.12 apresenta um espectro de fluorescência estática de PS contendo  $H_2TPP$  e DDQ. Não se observou modificação na forma de linha deste espectro quando comparado com o do filme contendo apenas a porfirina. No entanto, ocorreu um deslocamento ( $\sim 2 nm$ ) das bandas de emissão da  $H_2TPP$  para o azul.

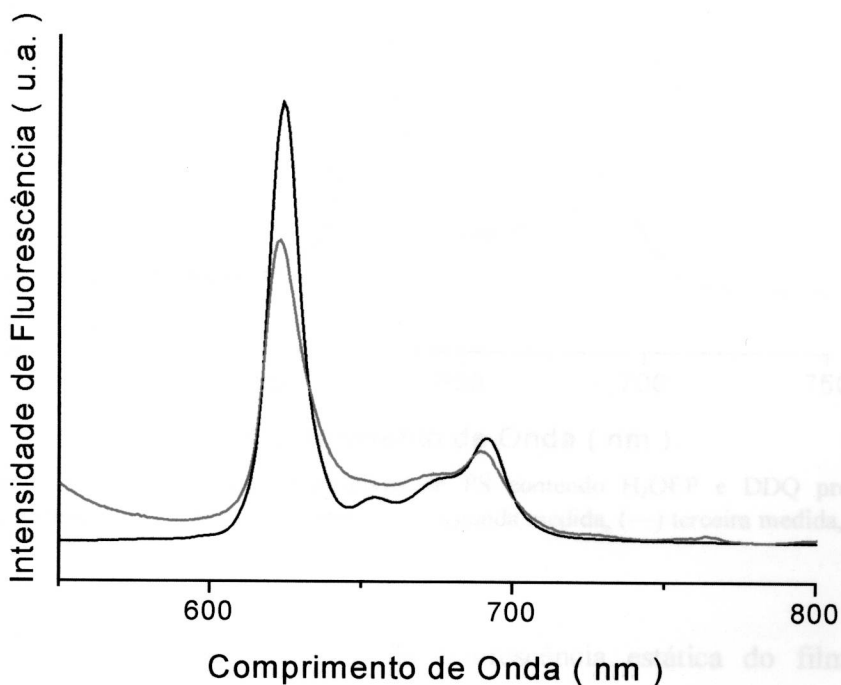


**Figura 4.12** Espectro de fluorescência estática de  $H_2TPP$  na (—) ausência e na (---) presença de DDQ em PS com excitação em 515 nm.

Portanto, o processo responsável pela modificação do espectro de absorção da  $H_2TPP$  quando da presença de DDQ (figura 4.6), também afeta a fluorescência.

Assim, devido às modificações ocorridas nos espectros de absorção e de fluorescência estática, este par não foi utilizado.

A seguir mediram-se os espectros de emissão de  $H_2OEP$  e DDQ em tolueno e em PS. Na figura 4.13, é apresentada o espectro de  $H_2OEP$  com DDQ em tolueno, e como se pode observar a presença da quinona não modificou a forma de linha do espectro de emissão da  $H_2OEP$  (figura 4.8). Conclui-se que em solução não ocorre nenhum tipo de interação entre a porfirina e a quinona, mensurável pela técnica de fluorescência estática.

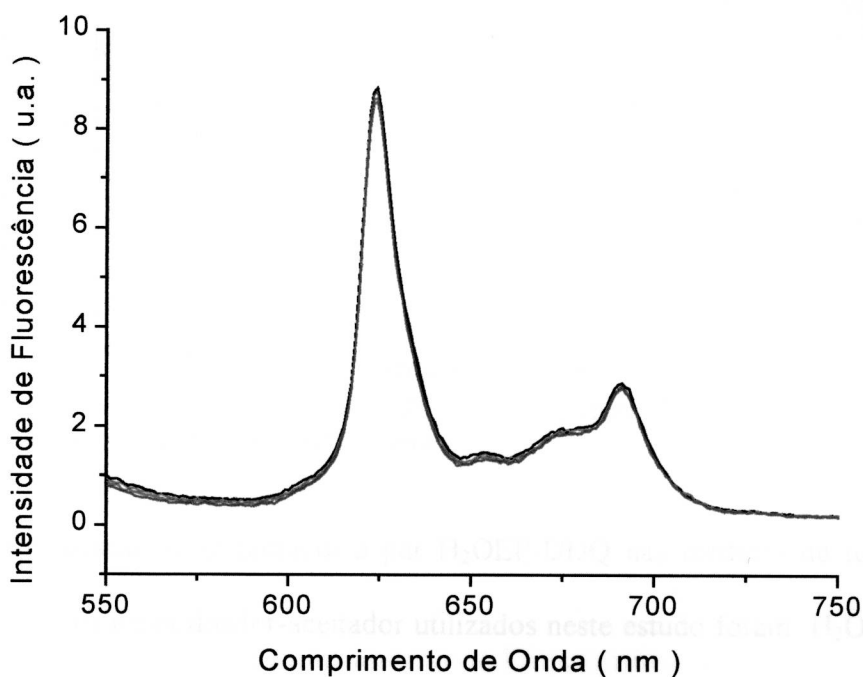


**Figura 4.13** Espectro de fluorescência de  $H_2OEP$  com DDQ em (—) tolueno e em (---) PS, excitando-se em 498 nm.

No entanto, na presença do PS observa-se uma modificação na forma de linha do espectro de fluorescência da  $H_2OEP$ , na região entre 650 nm e 675 nm (figura 4.13). Esta modificação no espectro é devido a uma modificação gradativa dos

filmes de PS com H<sub>2</sub>OEP e DDQ. Observou-se que estas modificações estavam correlacionadas com o tempo de armazenamento da amostra.

Para verificar esta última afirmação, prepararam-se alguns filmes de PS dopado com H<sub>2</sub>OEP e algumas concentrações de DDQ em ambiente de nitrogênio. A figura 4.14 apresenta quatro espectros consecutivos de fluorescência de um pedaço de filme de PS contendo H<sub>2</sub>OEP e DDQ. A forma de linha do espectro de fluorescência é semelhante ao do filme de PS contendo apenas H<sub>2</sub>OEP (figura 4.8).

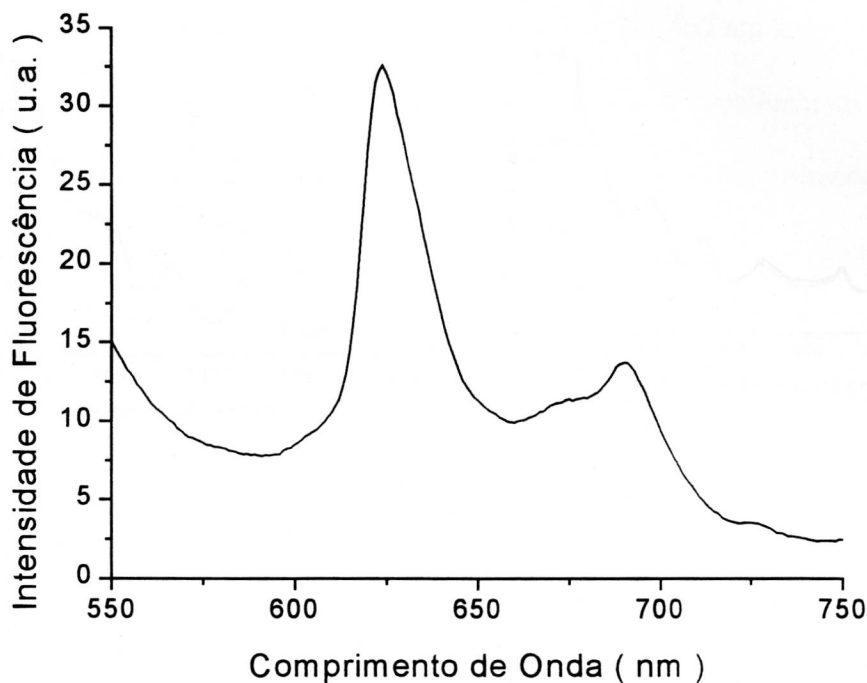


**Figura 4.14** Quatro espectros consecutivos de PS contendo H<sub>2</sub>OEP e DDQ preparado em ambiente de nitrogênio [(—) primeira medida, (—) segunda medida, (—) terceira medida, (—) quarta medida].

Observou-se, após a medida de fluorescência estática do filme de PS contendo H<sub>2</sub>OEP e DDQ, que o filme apresentou um clareamento na região na qual o feixe de excitação incidia, indicando um início de degradação. A seguir guardou-se o filme em um recipiente escuro contendo nitrogênio.

A figura 4.15 apresenta um espectro de fluorescência do mesmo filme da figura 4.14 medido dois dias depois. O que se observa é uma modificação da forma

de linha do espectro semelhante ao da figura 4.13. O fato interessante a ser notado é que diferente do que ocorreu com a H<sub>2</sub>TPP, não se observava nenhuma modificação visível na coloração nem no espectro de absorção do filme de H<sub>2</sub>OEP com DDQ.



**Figura 4.15** Espectro de PS dopado com H<sub>2</sub>OEP e DDQ, preparado em ambiente de nitrogênio. Medida feita dois dias após a preparação da amostra.

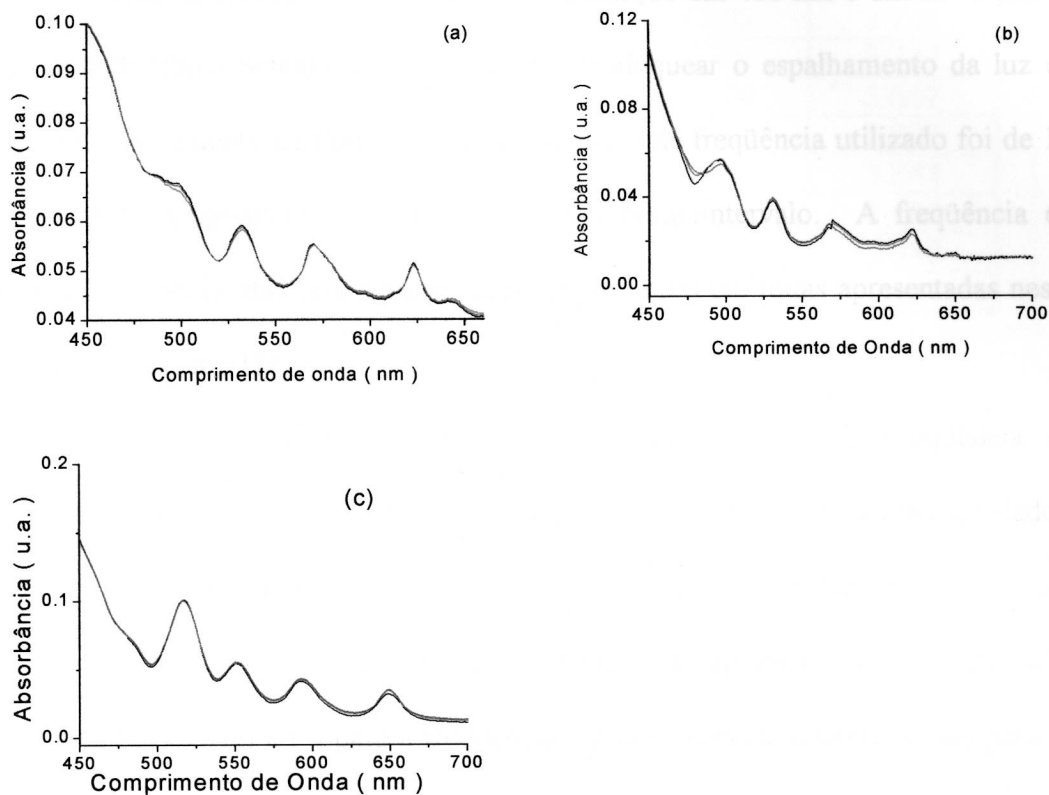
Assim descartou-se também o par H<sub>2</sub>OEP-DDQ nas medidas de tempo de vida. Portanto os pares doador-aceitador utilizados neste estudo foram: H<sub>2</sub>OEP com DQ e TCQ, e H<sub>2</sub>TPP com DQ.

Para iniciar as medidas de tempo de vida, foi preciso inicialmente verificar se os filmes de PS dopados com os pares doador-aceitador, apresentavam ou não uma distribuição aleatória, a nível macroscópico, das moléculas doadoras e aceitadoras.

A verificação desta condição foi possível através de medidas de absorção óptica de três amostras diferentes de cada um dos filmes.

A figura 4.16 apresenta medidas de absorção óptica dos pares H<sub>2</sub>OEP-DQ, H<sub>2</sub>OEP-TCQ e H<sub>2</sub>TPP-DQ em PS. Observe a homogeneidade de cada filme através

da semelhança entre os espectros das três amostras de cada um dos filmes, garantindo assim que a distribuição de doador e aceitador é aleatória.



**Figura 4.16** Espectros de absorção de PS dopado com os pares (a)  $H_2OEP-DQ$  ( $[DQ] = 0,69 M$ ), (b)  $H_2OEP-TCQ$  ( $[TCQ] = 0,036 M$ ) e (c)  $H_2TPP-DQ$  ( $[DQ] = 0,35 M$ ) { (—) amostra 1, (—) amostra 2 e (—) amostra 3 }.

A seguir são apresentados os dados obtidos das medidas de tempo de vida desses pares doador-aceitador.

## 4.4 DADOS DE FLUORESCÊNCIA NO DOMÍNIO DA FREQUÊNCIA

### 4.4.1 MEDIDAS PRELIMINARES

Inicialmente foram feitas medidas de tempo de vida de algumas soluções conhecidas, com o objetivo de verificar a resposta do equipamento. Mediu-se o tempo de vida de soluções de fluoresceína em etanol, assim como de POPOP {p-



bis[2-(5-oxazolilfenil)]benzeno} no mesmo solvente e a seguir, mediu-se o tempo de vida de soluções em tolueno das duas porfirinas utilizadas nesta tese, a H<sub>2</sub>OEP e a H<sub>2</sub>TPP.

A medida foi realizada utilizando-se excitação em 460 nm e um filtro passa-alto OG550 (filtro Schott), com o objetivo de bloquear o espalhamento da luz de excitação proveniente da fluoresceína. O intervalo de frequência utilizado foi de 15 a 150 MHz, empregando-se onze frequências neste intervalo. A frequência de correlação cruzada utilizada nesta medida, assim como em todas apresentadas neste trabalho, foi de 400 Hz.

A tabela a seguir apresenta os dados no domínio da frequência de fluoresceína em etanol, conforme se obtém do programa de aquisição de dados. Estão apresentados a frequência (F), a fase (PH), a modulação (MOD), e os tempos de vida aparente obtidos a partir da fase (TP) e da modulação (TM). As unidades utilizadas são (MHz) e (°) para a frequência e a fase respectivamente, e (ns) para os tempos de vida.

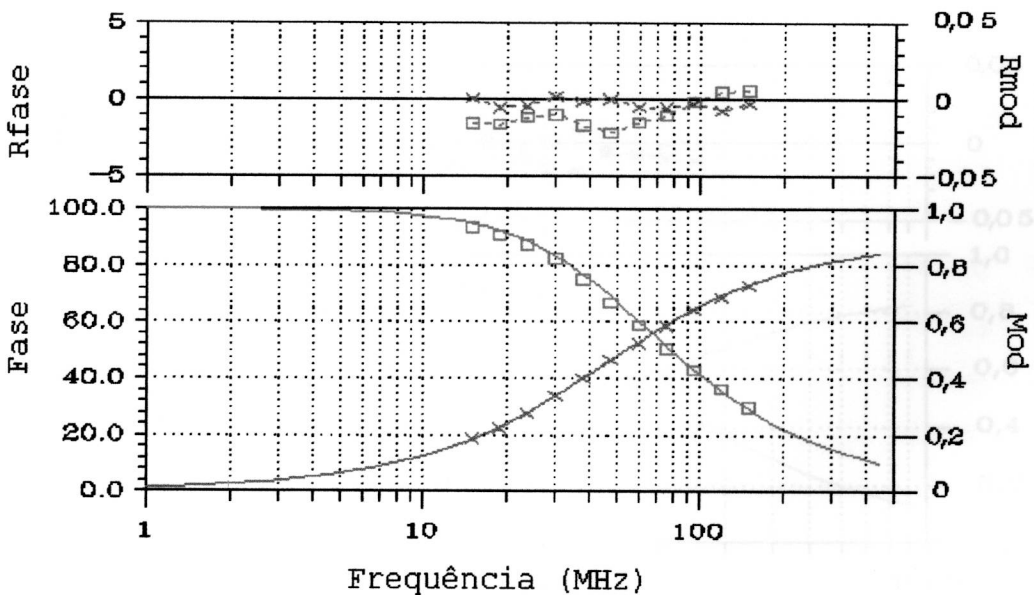
Tempo de vida aparente significa apenas que o programa calcula, utilizando as eq.(2.12), este tempo a partir dos valores da fase e da modulação para cada frequência de modulação. Observe que os valores de TP e TM variam pouco ao longo do intervalo de frequência utilizado, indicando que a fluoresceína deve apresentar apenas um tempo de vida.

Observe também que a modulação diminui de valores próximos de 1 até algo em torno de 0,2 ao longo do intervalo de frequência utilizado. A fase no entanto, aumenta ao longo do mesmo intervalo. Segundo Jameson e Hazlett [58] pode-se obter uma boa medida ao se restringir o intervalo de frequência na região em que a fase varia de 20 até 70°.

F (MHz)	PH (°)	MOD	TP (ns)	TM (ns)
15.000	18.390	0.993	3.528	4.093
18.880	22.120	0.906	3.426	3.936
23.770	27.310	0.873	3.457	3.742
29.930	33.660	0.824	3.541	3.659
37.680	39.660	0.751	3.502	3.716
47.430	46.400	0.668	3.524	3.741
59.720	52.350	0.588	3.454	3.667
75.180	58.410	0.504	3.442	3.623
94.640	64.160	0.429	3.473	3.541
119.150	68.510	0.359	3.393	3.469
150.000	72.930	0.294	3.455	3.443

**Tabela V** Dados de fluoresceína em etanol (figura 4.17), conforme se obtém do programa de aquisição de dados. Nesta tabela estão apresentados os valores da frequência (F), da fase (PH), da modulação (MOD), do tempo de vida aparente obtido a partir da fase (TP) e do tempo de vida aparente obtido a partir da modulação (TM).

Na figura 4.17 é apresentado um espectro de fase e de modulação de fluoresceína em etanol. Nesta figura, Rfase e Rmod representam os resíduos da fase (X) e da modulação (□), respectivamente.

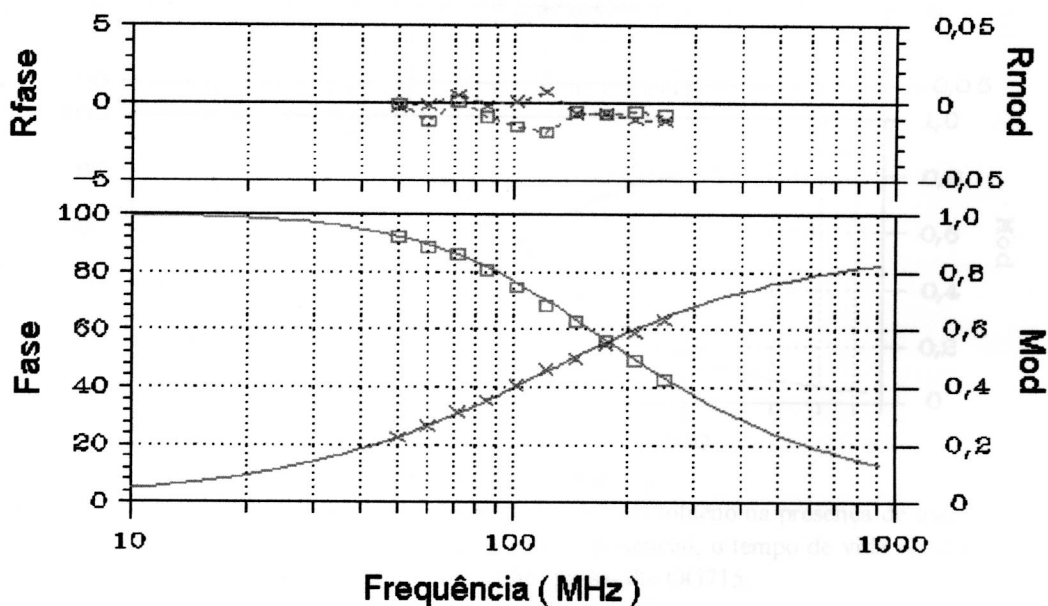


**Figura 4.17** Espectro da fase (X) e da modulação (□) e seus respectivos resíduos (Rfase e Rmod), de uma amostra de fluoresceína em etanol. O intervalo de frequência utilizado foi de 15 até 150 MHz, com excitação em 460 nm e filtro OG550 para cortar o espalhamento proveniente da fluoresceína. O ajuste foi feito considerando-se apenas uma exponencial,  $\tau = (3,52 \pm 0,05)$  ns e  $\chi^2 = 8,1$ .

O ajuste foi feito considerando-se apenas uma exponencial e o valor encontrado para o tempo de vida da fluoresceína em etanol foi de  $\tau = (3,52 \pm 0,05)$  ns e o valor do  $\chi^2$  foi 8,1. Bicknese et al [69] utilizando uma técnica semelhante, encontraram  $\tau = 4,0$  ns para fluoresceína em 0,1 N de NaOH.

A figura 4.18 apresenta um espectro de fase e de modulação de uma medida realizada com uma solução de POPOP em etanol. O intervalo de frequência utilizado foi de 50 a 250 MHz, empregando-se neste intervalo dez frequências. A excitação do POPOP foi feita em 363 nm e utilizou-se um filtro passa-alto GG375 para bloquear a luz espalhada da solução.

O ajuste também foi feito considerando-se apenas uma exponencial. O valor obtido para o tempo de vida do POPOP em etanol foi de  $\tau = (1,32 \pm 0,02)$  ns e o  $\chi^2$  obtido foi de 9,1. O valor obtido para o tempo de vida está de acordo com dados da literatura [70] que apresentam um tempo de vida igual a 1,32 ns para uma solução de POPOP em etanol com excitação em 400 nm.

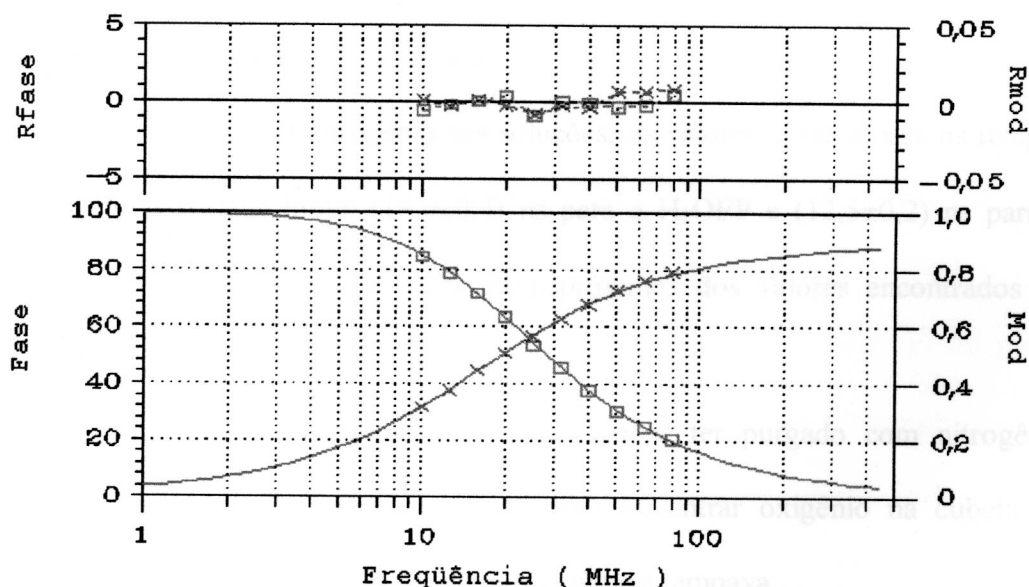


**Figura 4.18** Espectro da fase (X) e da modulação (□) de uma solução em etanol de POPOP. O intervalo de medida foi de 50 a 250 MHz. A excitação foi feita em 363 nm e utilizou-se um filtro passa-alto GG375. O ajuste foi feito considerando-se apenas uma exponencial,  $\tau = (1,32 \pm 0,02)$  ns e  $\chi^2 = 9,1$ .

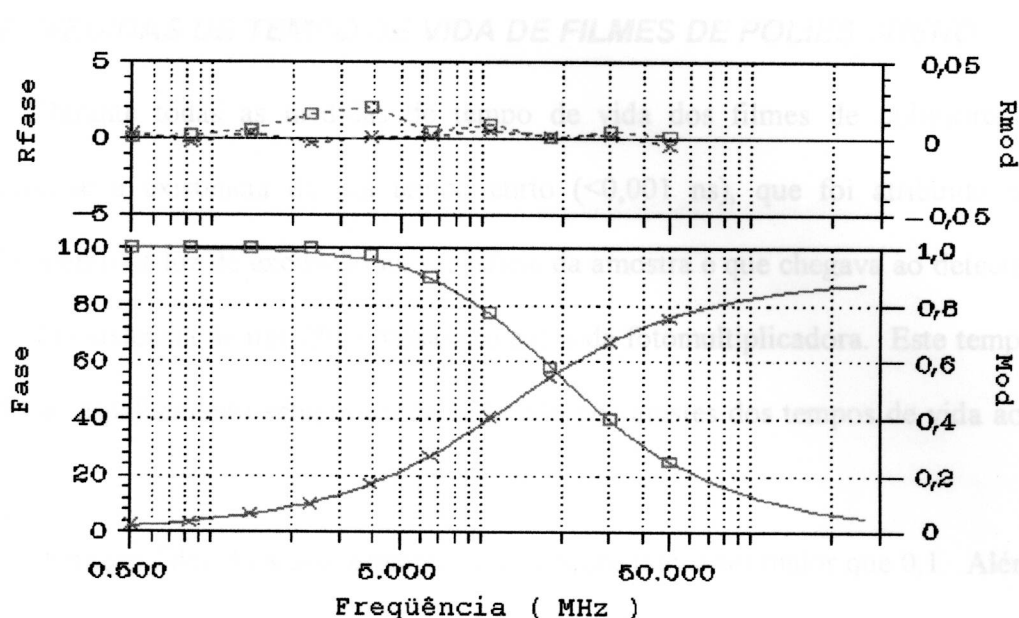
O próximo passo foi medir os tempos de vida de soluções em tolueno das duas porfirinas que foram utilizadas neste trabalho, a H<sub>2</sub>OEP e a H<sub>2</sub>TPP.

A medida do tempo de vida da solução de H<sub>2</sub>TPP em tolueno foi feita com excitação em 418 nm e utilizando um filtro passa-alto OG715, o intervalo de frequência foi de 10 até 80 MHz. Para a medida de H<sub>2</sub>OEP utilizou-se excitação em 505 nm e um filtro passa-alto OG550 e o intervalo de frequência de 0,5 a 50 MHz.

As primeiras medidas de tempo de vida destas porfirinas (figuras 4.19 e 4.20) sempre apresentavam valores menores do que os apresentados na literatura. Para a H<sub>2</sub>OEP o valor obtido experimentalmente foi de  $(12,4 \pm 0,2)$  ns e para a H<sub>2</sub>TPP o valor de  $\tau$  foi de  $(9,81 \pm 0,09)$  ns. Na literatura, os tempos de vida em solução, são 18 ns para H<sub>2</sub>OEP e 13,6 ns para H<sub>2</sub>TPP [8]. Entretanto, em um trabalho de Onho et al., mediu-se um tempo de vida para a H<sub>2</sub>TPP em benzeno igual a 12,4 ns e 18,9 ns para a H<sub>2</sub>OEP no mesmo solvente [71].



**Figura 4.19** Espectro da fase e da modulação de H<sub>2</sub>TPP em tolueno na presença de oxigênio, de 10 até 80 MHz. O ajuste foi feito considerando-se uma exponencial, o tempo de vida obtido foi  $\tau = (9,81 \pm 0,09)$  ns e  $\chi^2 = 4,1$ . Excitação em 418 nm e filtro passa-alto OG715.



**Figura 4.20** Espectro da fase e da modulação de  $H_2OEP$  em tolueno na presença de oxigênio, de 0,5 até 50 MHz. O ajuste considerou apenas uma exponencial, gerando  $\tau = (12,4 \pm 0,2)$  ns e  $\chi^2 = 4,1$ . Excitação em 505 nm e filtro passa-alto OG550.

Desconfiou-se que o oxigênio presente nas soluções estava afetando as medidas de tempo de vida. A solução encontrada foi purgar o oxigênio com nitrogênio (gasoso), durante 5 minutos aproximadamente, nas soluções destas porfirinas antes de se realizar as medidas.

Após purgar com nitrogênio nas soluções, os valores obtidos para os tempos de vida das porfirinas foram  $(18,0 \pm 0,4)$  ns para a  $H_2OEP$  e  $(12,5 \pm 0,2)$  ns para a  $H_2TPP$ . Estes últimos valores estão bem próximos dos valores encontrados na literatura.

Deve-se frisar no entanto que apesar de se ter purgado com nitrogênio durante o tempo citado acima, ainda era possível entrar oxigênio na cubeta no momento em que se retirava o fluxo de nitrogênio e a tampava.

Portanto, os valores dos tempos de vida apresentados apenas demonstram que o oxigênio causava a supressão da fluorescência destas porfirinas quando em solução.

#### 4.4.2 MEDIDAS DE TEMPO DE VIDA DE FILMES DE POLIESTIRENO

Durante todas as medidas de tempo de vida dos filmes de poliestireno, observou-se a existência de um tempo curto ( $<0,001$  ns), que foi atribuído ao espalhamento da luz de excitação na superfície da amostra e que chegava ao detector apesar da existência de um filtro passa-alto antes da fotomultiplicadora. Este tempo devido ao espalhamento sempre foi considerado nos ajustes dos tempos de vida aos dados.

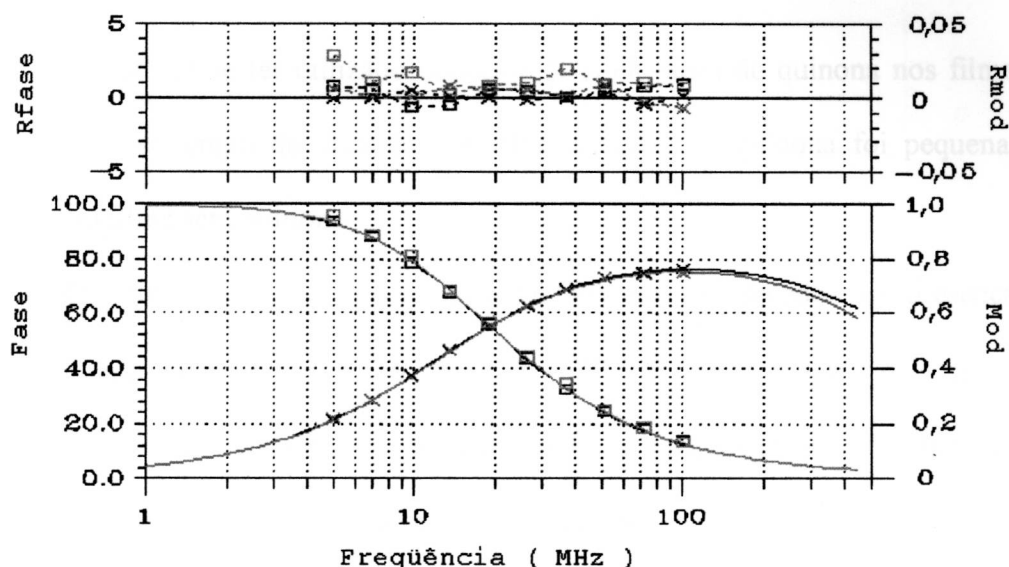
A fração  $f$  devido a esse espalhamento sempre nunca foi maior que 0,1. Além disso, medidas em alta frequência (até 300 MHz) apenas confirmaram a existência desse espalhamento.

Os valores obtidos para o parâmetro  $\chi^2$  são maiores do que o esperado, pois um valor razoável para o  $\chi^2$  em uma medida experimental no domínio da frequência é algo em torno de 2. No entanto, o que se observou durante este trabalho foi que medidas sucessivas de uma mesma amostra, apresentavam valores bem distintos de  $\chi^2$ . Esta variação pode ser explicada principalmente pelas oscilações na linha de fornecimento de energia elétrica, que ocasionava flutuações na intensidade de emissão da lâmpada de Xe, provocando o aumento do ruído no sinal.

Entretanto, apesar do valor do  $\chi^2$  variar em medidas sucessivas de uma mesma amostra, o valor do tempo de vida obtido não variava muito, estando sempre dentro de um intervalo de erro determinado pelo valor obtido para a medida com maior  $\chi^2$ .

Considere por exemplo a situação apresentada na figura 4.21, na qual se encontram duas medidas sucessivas de um mesmo filme de PS dopado apenas com  $H_2TPP$  ( $[H_2TPP] = 1,35$  mM). Os pontos experimentais da fase ( $\square$ ) e da modulação

(X) e seus respectivos ajustes, que se encontram na cor preta, representam a primeira medida cujo ajuste apresentou um valor de  $\chi^2 = 2,3$  e o valor do tempo de vida da porfirina foi  $\tau = (12,6 \pm 0,1)$  ns. Já os pontos experimentais e seus respectivos ajustes nas cores verde e vermelho, apesar de apresentarem um valor de  $\chi^2 = 12,2$ , resultaram em um valor de tempo de vida  $\tau = (12,6 \pm 0,2)$  ns.



**Figura 4.21** Duas medidas sucessivas de um mesmo filme de PS dopado apenas com  $H_2TPP$  ( $[H_2TPP] = 1,35$  mM), com excitação em 515 nm e filtro OG590. O intervalo de frequência utilizado foi de 5 a 100 MHz. Os dados experimentais da fase ( $\square$ ) e da modulação (X) e seus respectivos ajustes, que se encontram na cor preta, representam a primeira medida que apresentou  $\chi^2 = 2,3$  e tempo de vida da porfirina igual a  $\tau = (12,6 \pm 0,1)$  ns com fração  $f = 0,986$  (espalhamento:  $\tau < 0,001$  ns e  $f = 0,014$ ). Enquanto que os dados experimentais e seus respectivos ajustes, que se encontram nas cores verde e vermelho, representam a segunda medida que apresentou  $\chi^2 = 12,2$  e  $\tau = (12,6 \pm 0,2)$  ns com fração  $f = 0,984$  (espalhamento  $\tau < 0,001$  ns e  $f = 0,016$ ).

Portanto apesar do valor do  $\chi^2$  variar muito em medidas sucessivas o valor do tempo de vida da componente predominante não variava muito, permitindo assim que dados com  $\chi^2$  da ordem de 10 pudessem ser utilizados com confiabilidade, apesar que durante os ajustes deu-se preferência aos dados com o menor  $\chi^2$ .

#### 4.4.2.1 PAR $H_2TPP$ -DQ

Para este par doador-aceitador, as medidas foram realizadas utilizando-se o seguinte comprimento de onda de excitação: 515 nm. Para bloquear os

comprimentos de onda da região do ultravioleta, que poderiam porventura se encontrar na luz de excitação, foi empregado um filtro passa-alto GG375. Uma grande fração do espalhamento da luz de excitação sobre a amostra foi bloqueada com um filtro passa-alto OG590, posto antes da fotomultiplicadora.

A concentração de H<sub>2</sub>TPP nos filmes foi fixada em 1,35 mM e a de DQ variou de 0 a 0,35 M.

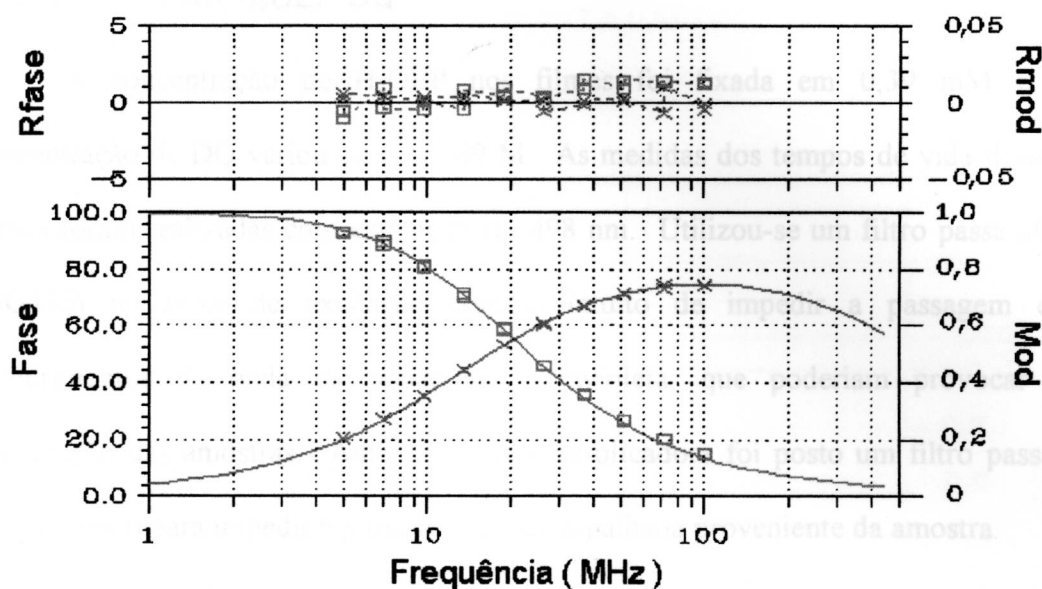
Apesar de se ter utilizado concentrações elevadas de quinona nos filmes, a diminuição no tempo de vida das amostras contendo a quinona foi pequena em relação ao filme sem quinona.

Os filmes dopados apenas com H<sub>2</sub>TPP em PS, secados na presença de oxigênio, apresentaram um tempo de vida  $\tau = (12,8 \pm 0,2)$  ns. A figura 4.21 apresenta espectros de fase e modulação de duas medidas sucessivas de um filme de PS contendo apenas H<sub>2</sub>TPP com seus respectivos ajustes.

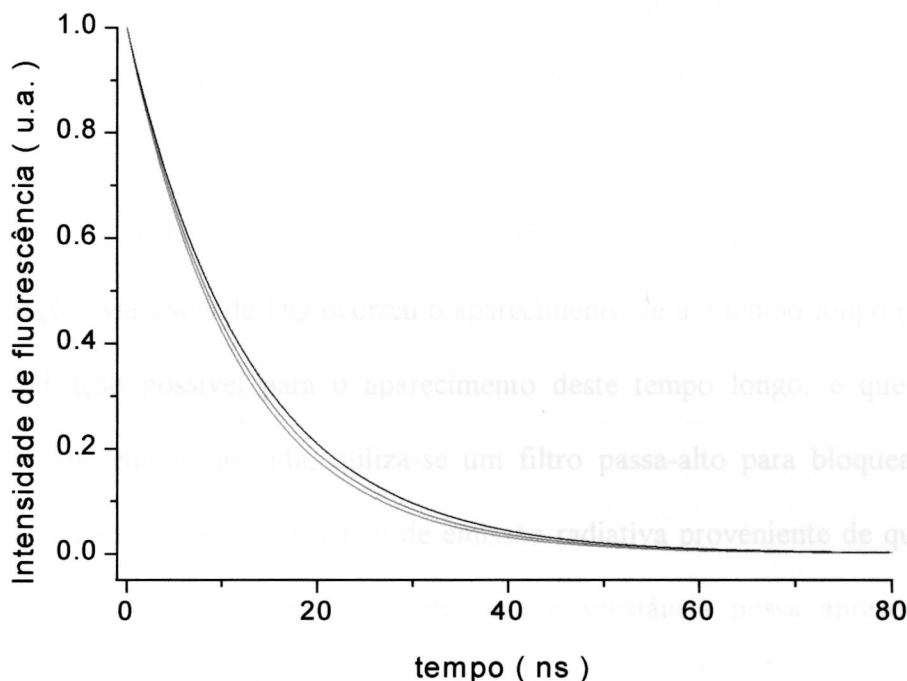
A figura 4.22 apresenta um espectro de fase e modulação de uma amostra de PS contendo H<sub>2</sub>TPP e DQ, sendo a concentração de quinona nesse filme de 0,27 M. O tempo de vida obtido do ajuste foi  $\tau = (11,8 \pm 0,1)$  ns com fração igual a  $f = 0,982$ . O  $\chi^2$  obtido foi 5,4.

Após encontrar os valores dos tempos de vidas para todas as concentrações de DQ, geraram-se então a partir desses ajustes no domínio da frequência, as curvas de decaimento de fluorescência de PS dopado com H<sub>2</sub>TPP e DQ (figura 4.23).





**Figura 4.22** Espectro de fase e modulação de um filme de PS dopado com  $H_2TPP$  e DQ. Excitação em 515 nm e filtro passa-alto OG590. O valor obtido para o tempo de vida foi  $\tau = 11,8$  ns e fração  $f = 0,982$  com  $\chi^2 = 5,4$  (espalhamento:  $\tau < 0,001$  ns e  $f = 0,018$ ). A concentração de DQ no filme era 0,27 M.



**Figura 4.23** Curvas de decaimento de fluorescência de PS dopado com  $H_2TPP$  e DQ, geradas a partir dos tempos de vida obtidos pelos ajustes dos dados no domínio da frequência, para as seguintes concentrações de DQ: (—) 0 M, (---) 0,18 M e (····) 0,35 M.

#### 4.4.2.2 PAR H<sub>2</sub>OEP-DQ

A concentração de H<sub>2</sub>OEP nos filmes foi fixada em 0,39 mM e a concentração de DQ variou de 0 a 0,69 M. As medidas dos tempos de vida desses filmes foram realizadas com excitação em 498 nm. Utilizou-se um filtro passa-alto (GG435) no feixe de excitação com o intuito de impedir a passagem de comprimentos de onda da região do ultravioleta, que poderiam provocar a degradação das amostras. Anterior à fotomultiplicadora foi posto um filtro passa-alto (OG590) para impedir a passagem da luz espalhada proveniente da amostra.

A região de frequência utilizada foi de 1 a 120 MHz, empregando-se dez frequências neste intervalo.

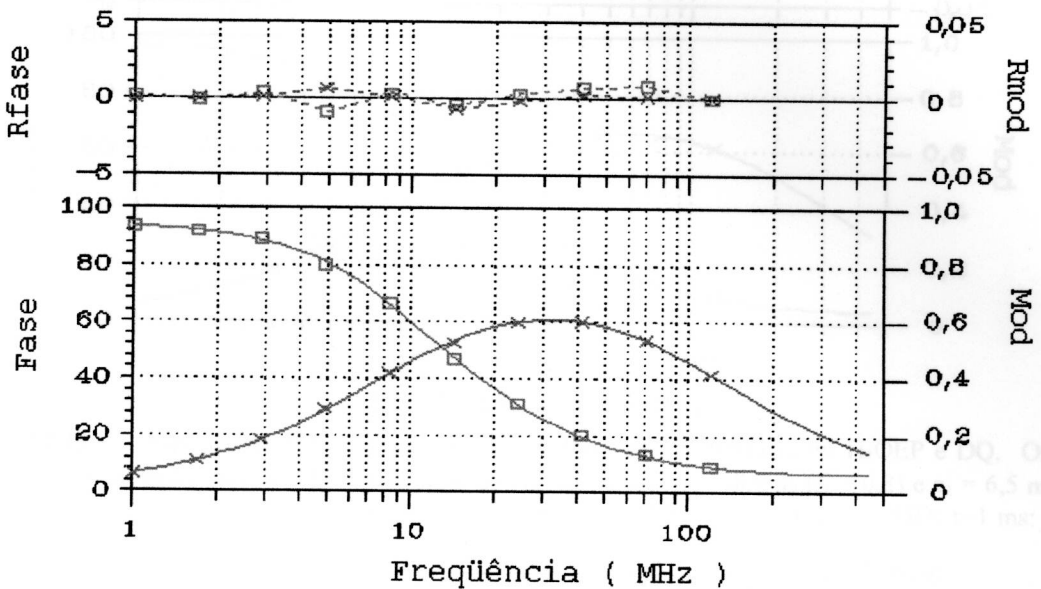
O tempo de vida para o filme de PS dopado apenas com H<sub>2</sub>OEP é um pouco maior do que o obtido em solução. Após várias medidas concluiu-se que  $\tau = (19,0 \pm 0,3)$  ns para H<sub>2</sub>OEP em PS secado em ambiente de nitrogênio.

Durante o ajuste de alguns dos espectros de PS dopado com H<sub>2</sub>OEP e concentrações variáveis de DQ ocorreu o aparecimento de um tempo longo (~1 ms). Uma explicação possível para o aparecimento deste tempo longo, é que para a obtenção dos tempos de vida, utiliza-se um filtro passa-alto para bloquear a luz espalhada e que permite a passagem de emissão radiativa proveniente de quaisquer bandas de fluorescência e fosforescência que a substância possa apresentar em comprimentos de ondas maiores que o de corte do filtro.

No entanto, não foi possível detectar este tempo longo em medidas de fosforescência desta porfirina em PS. Vale a pena ressaltar que a fração  $f$  desta componente obtida após os ajustes nunca foi maior que 0,1.

A figura 4.24 apresenta um espectro de fase e modulação da fluorescência de uma amostra de PS dopado apenas com H<sub>2</sub>OEP. O valor do tempo de vida devido à

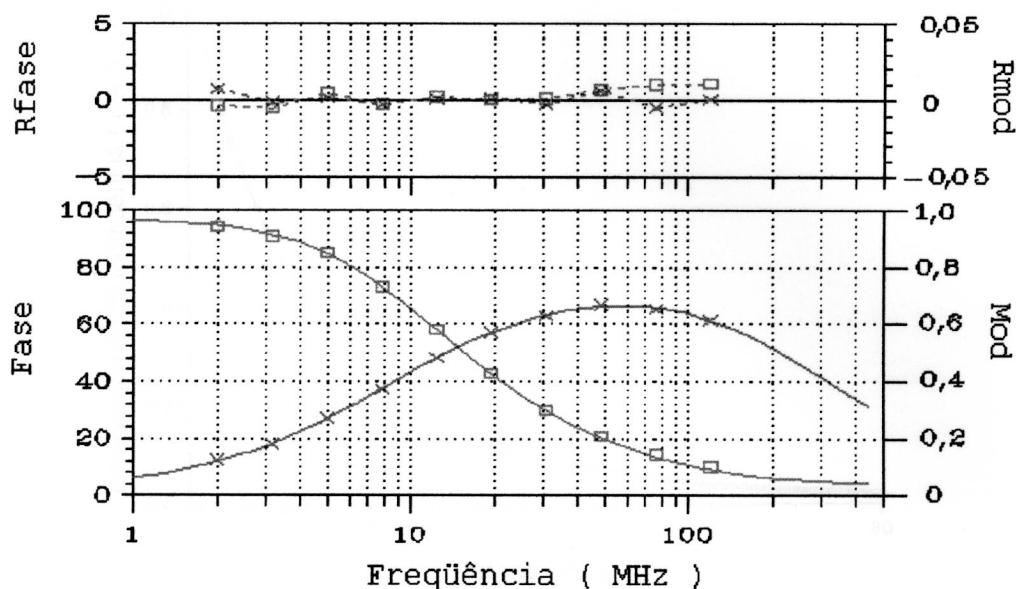
relaxação da porfirina foi  $\tau = 19,3$  ns e fração  $f = 0,88$  com  $\chi^2 = 2,4$  (espalhamento:  $\tau < 0,001$  ns com fração  $f = 0,06$ ;  $\tau \sim 1$  ms e  $f = 0,06$ ).



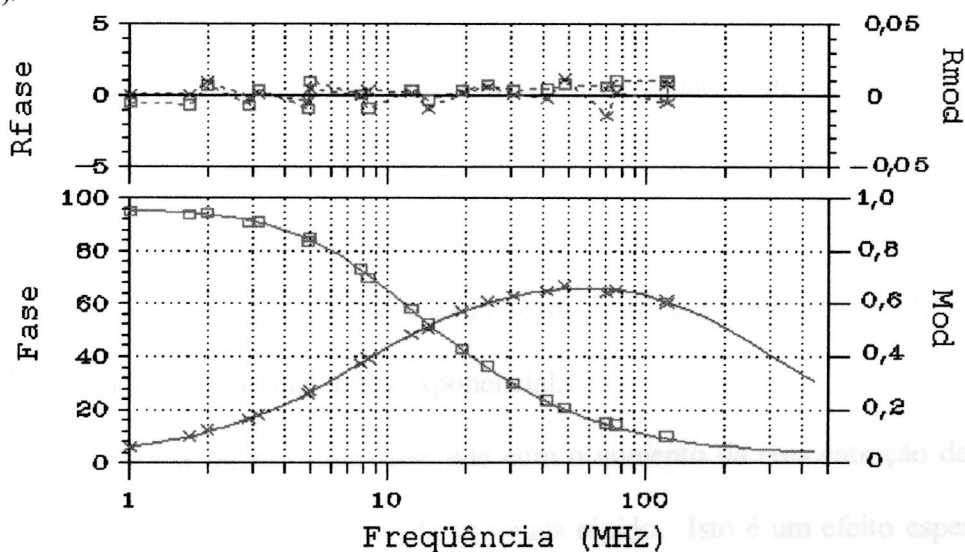
**Figura 4.24** Espectro da fase e modulação de um filme de PS dopado apenas com H<sub>2</sub>OEP. O valor do tempo de vida devido à relaxação da H<sub>2</sub>OEP foi  $\tau = 19,3$  ns e fração  $f = 0,88$  com  $\chi^2 = 2,4$  ( $\tau < 0,001$  ns e  $f = 0,06$ ;  $\tau \sim 1$  ms e  $f = 0,06$ ).

Para as amostras de PS contendo H<sub>2</sub>OEP e DQ observou-se que os ajustes apresentavam melhores valores de  $\chi^2$  quando se associava dois tempos de vida à relaxação da porfirina. A figura 4.25 apresenta um espectro no domínio da frequência de uma amostra de PS contendo H<sub>2</sub>OEP e DQ com [DQ] = 0,17 M.

Uma prática comum durante todo o processo de análise dos dados, foi ajustar agrupamentos de dois ou mais conjuntos de dados no domínio da frequência, que apresentavam valores de  $\chi^2$  menores que 10. A figura 4.26 mostra um espectro no domínio da frequência com seu respectivo ajuste, composto por dois conjuntos de dados que apresentaram separadamente valores de  $\chi^2$  iguais a 3,9 e 5,7. A soma dos espectros apresentou um  $\chi^2 = 7,1$ , e os tempos de vida da porfirina foram  $\tau_1 = 17,9$  ns ( $f_1 = 0,86$ ) e  $\tau_2 = 5,5$  ns ( $f_2 = 0,07$ ). A concentração utilizada de quinona foi [DQ] = 0,17 M.

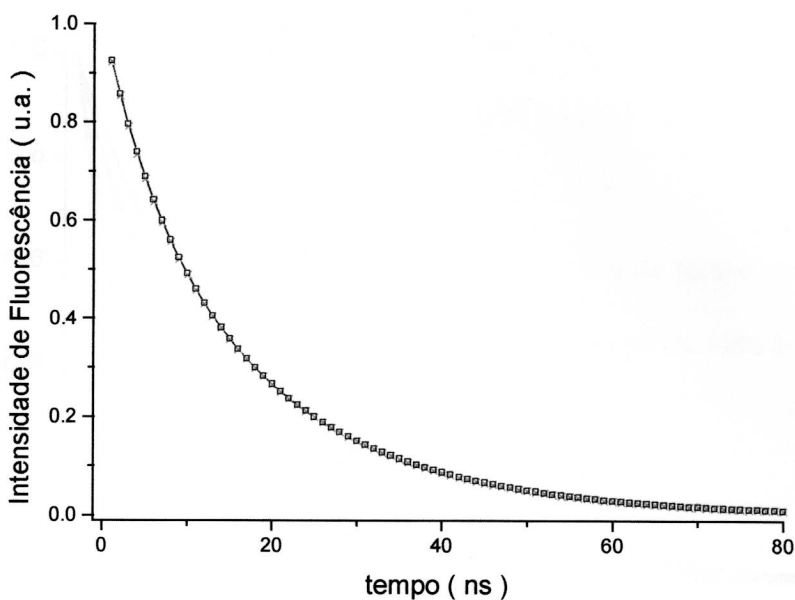


**Figura 4.25** Espectro da fase e modulação de um filme de PS dopado com H<sub>2</sub>OEP e DQ. Os valores dos tempos de vida devidos à relaxação da H<sub>2</sub>OEP foram  $\tau_1 = 18,6$  ns ( $f_1 = 0,8$ ) e  $\tau_2 = 6,5$  ns ( $f_2 = 0,1$ ) com  $\chi^2 = 3,9$ . A concentração de DQ no filme era 0,17 M. ( $\tau < 0,001$  ns:  $f = 0,03$ ;  $\tau \sim 1$  ms:  $f = 0,03$ ).



**Figura 4.26** Soma de dois espectros da fase e modulação de um filme de PS dopado com H<sub>2</sub>OEP e DQ, com [DQ] = 0,17 M. Os valores obtidos para o tempo de vida da porfirina foram  $\tau_1 = 17,9$  ns ( $f_1 = 0,86$ ) e  $\tau_2 = 5,5$  ns ( $f_2 = 0,07$ ). ( $\tau < 0,001$  ns:  $f = 0,03$ ;  $\tau \sim 1$  ms:  $f = 0,03$ ).

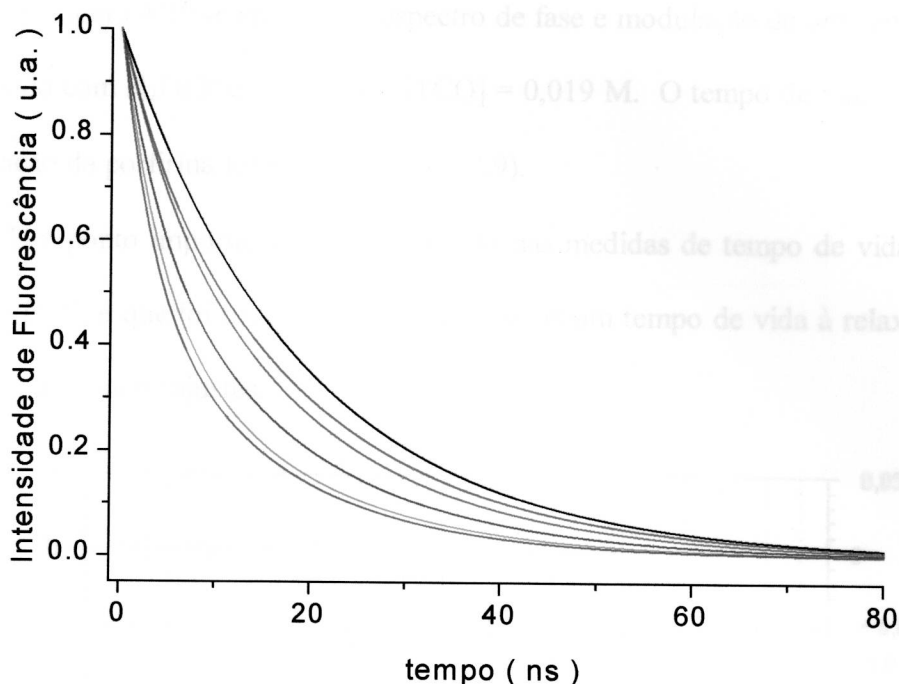
Apesar dos valores encontrados após os ajustes, para os tempos de vida  $\tau_1$  e  $\tau_2$  e para as respectivas frações  $f_1$  e  $f_2$ , serem diferentes para os dados apresentados nas figuras 4.25 e 4.26, a figura 4.27 mostra que as curvas de decaimento de fluorescência resultantes são praticamente iguais, considerando-se, é claro, os erros experimental e de ajuste.



**Figura 4.27** Curvas de decaimento de fluorescência de PS dopado com H<sub>2</sub>OEP e DQ , geradas a partir dos valores dos tempos de vida e das frações apresentados nas figuras (-□-) 4.25 e (-x-) 4.26, para [DQ] = 0,17 M.

A figura 4.28 apresenta um conjunto de curvas de decaimento de fluorescência de PS dopado com H<sub>2</sub>OEP e DQ, que representam a resultante da soma das duas exponenciais devido à relaxação da H<sub>2</sub>OEP para cada concentração de DQ utilizada. A única exceção é a curva da amostra de PS contendo apenas H<sub>2</sub>OEP, a qual foi obtida a partir de uma única exponencial.

Desta última figura, observa-se que com o aumento da concentração de DQ nos filmes, o decaimento se torna cada vez mais rápido. Isto é um efeito esperado, pois com o aumento da concentração de DQ aumenta-se a probabilidade da porfirina ter o seu estado excitado suprimido pela quinona.



**Figura 4.28** Curvas de decaimento de fluorescência de PS dopado com H<sub>2</sub>OEP e DQ, geradas a partir dos valores dos tempos de vida e das frações obtidos a partir dos ajustes dos dados no domínio da frequência, para as seguintes concentrações de DQ: (—) 0 M, (—) 0,086 M, (—) 0,17 M, (—) 0,35 M, (—) 0,52 M e (—) 0,69 M.

#### 4.4.2.3 PAR H<sub>2</sub>OEP-TCQ

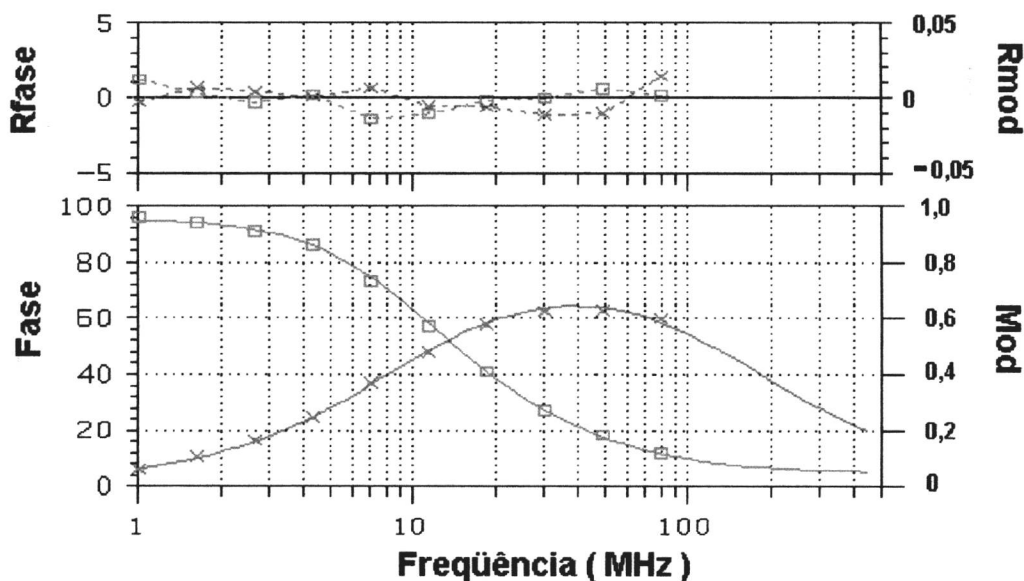
As medidas no domínio da frequência foram feitas utilizando-se os mesmos procedimentos apresentados para o par H<sub>2</sub>OEP-DQ, ou seja, com excitação em 498 nm, utilizou-se um filtro passa-alto (GG435) no feixe de excitação com o intuito de impedir a passagem de comprimentos de onda da região do ultravioleta, que poderiam provocar a degradação das amostras, e anterior à fotomultiplicadora foi posto um filtro passa-alto (OG590) para impedir a passagem da luz espalhada proveniente da amostra.

A região de frequência utilizado foi de 1 a 80 MHz, empregando-se neste intervalo dez frequências.

A concentração utilizada de H<sub>2</sub>OEP, mantida fixa, foi de 0,45 mM, enquanto que as concentrações de TCQ variam de 0 até 0,036 M.

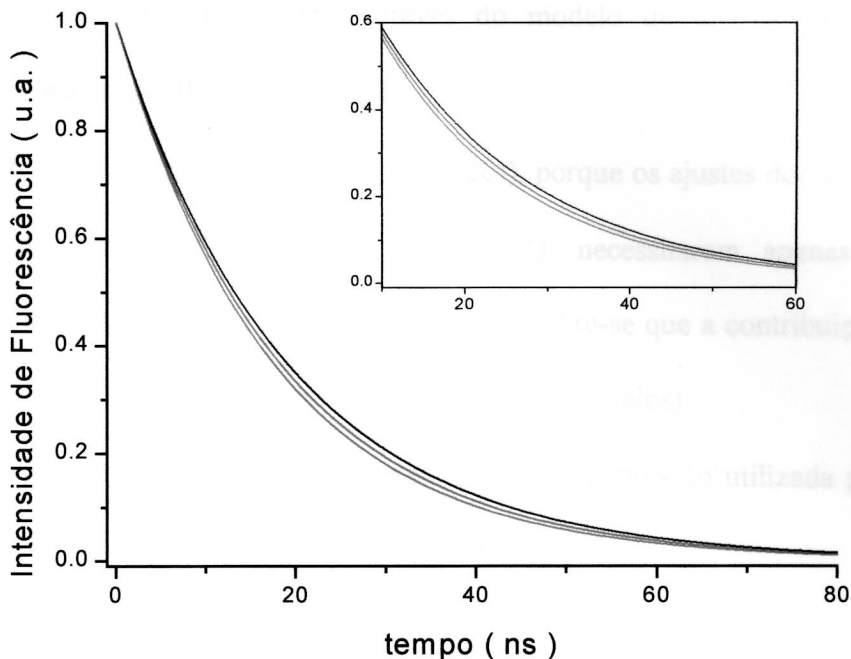
Na figura 4.29 se encontra o espectro de fase e modulação de uma amostra de PS dopado com H<sub>2</sub>OEP e TCQ, onde [TCQ] = 0,019 M. O tempo de vida associado à relaxação da porfirina foi  $\tau = 18,1$  ns ( $f = 0,9$ ).

Um ponto importante a ser observado nas medidas de tempo de vida do par H<sub>2</sub>OEP-TCQ, é que foi necessário associar apenas um tempo de vida à relaxação da porfirina durante os ajustes.



**Figura 4.29** Espectro de fase e modulação de uma amostra de PS contendo H<sub>2</sub>OEP e TCQ, com [TCQ] = 0,019 M. Tempo de vida da porfirina  $\tau = 18,1$  ns e  $f = 0,9$ . ( $\tau < 0,001$  ns:  $f = 0,05$ ;  $\tau \sim 1$  ms:  $f = 0,05$ ).

A figura 4.30, apresenta as curvas de decaimento de fluorescência de PS dopado com H<sub>2</sub>OEP e DQ, para algumas concentrações utilizadas de TCQ. Como se observa deste gráfico, a medida que se aumenta a concentração de quinona, o decaimento se torna cada vez mais rápido. Além disso, apesar de se variar razoavelmente a concentração de quinona utilizada, a variação do tempo de vida em relação a  $\tau_0$  foi pequena.



**Figura 4.30** Curvas de decaimento da fluorescência de PS dopado com H<sub>2</sub>OEP e TCQ, para as seguintes concentrações de TCQ: (—) 0 M, (---) 0,019 M e (· · ·) 0,036 M. Em destaque, tem-se uma ampliação da região entre 10 a 60 ns.

Assim os pares doador-aceitador, nos quais foi possível estudar o processo de transferência de elétrons, foram os seguintes: H<sub>2</sub>OEP com DQ e TCQ, H<sub>2</sub>TPP com DQ.

Infelizmente os pares que tinham como aceitador a DDQ e também o par H<sub>2</sub>TPP-TCQ, não foram passíveis de estudo, devido a problemas relacionados com alguma modificação química das porfirinas provocada por estas quinonas.

## **4.5 ANÁLISE DOS DADOS ATRAVÉS DOS MODELOS PARA SISTEMAS DOADOR-ACEITADOR EM MEIO RÍGIDO**

### **4.5.1 MODELO DE DISTRIBUIÇÃO ALEATÓRIA**

#### **4.5.1.1 PAR H<sub>2</sub>TPP-DQ**

Para cada curva de decaimento da intensidade de fluorescência gerada a partir dos ajustes dos dados no domínio da frequência, referente a uma dada concentração



de DQ utilizada, fez-se o ajuste através do modelo de distribuição aleatória, utilizando-se a função  $\Phi_2(t)$  (eq.(1.21)).

Não se utilizou a função  $\Phi_1(t)$  (eq.(1.20)), porque os ajustes dos espectros no domínio da frequência para o par  $H_2TPP-DQ$ , necessitaram apenas de uma exponencial, atribuída à relaxação da porfirina (lembre-se que a contribuição devida ao espalhamento não foi considerada nos ajustes dos modelos).

Para concordar com este fato experimental, a expressão utilizada para  $\Phi_2(t)$  foi,

$$\Phi_2(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \exp(-6bZt) \quad (4.1)$$

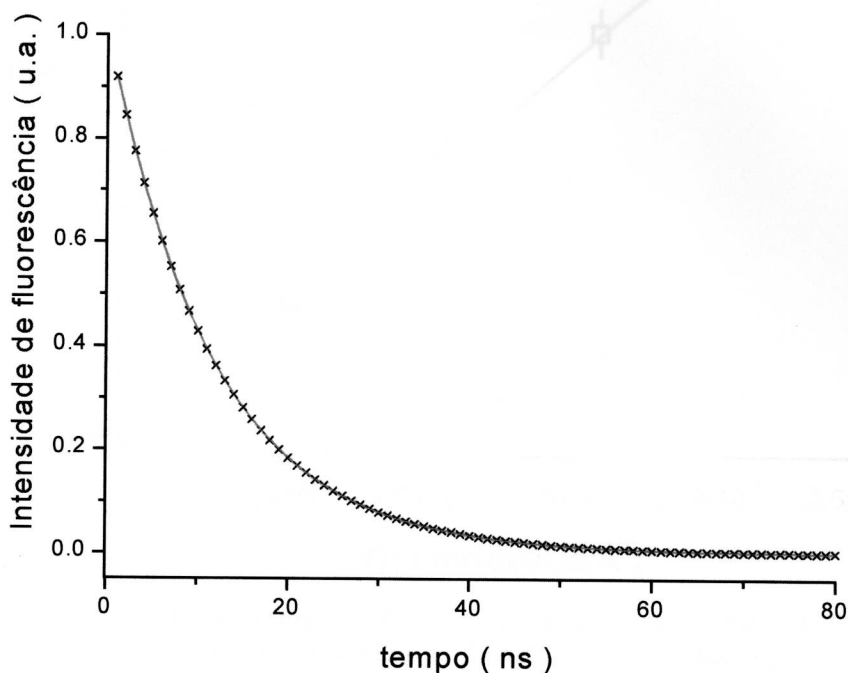
Portanto, a partir dos ajustes através do modelo aleatório, é possível determinar apenas o produto dos parâmetros  $Z$  e  $b$ . E conseqüentemente, determina-se apenas a razão  $Z/\alpha^3$  entre os parâmetros da taxa de transferência de elétron.

Todas as curvas no domínio do tempo foram adequadamente ajustadas através da (eq.(4.1)), apresentando  $\chi^2 \sim 10^{-15}$ .

Deve-se frisar que o parâmetro  $\chi^2$  apresentado aqui, está relacionado aos ajustes dos dados no domínio do tempo pelos modelos apresentados no capítulo 1, os valores deste parâmetro são bem menores porque estão ajustando curvas que foram geradas a partir dos valores dos tempos de vida obtidos dos ajustes dos dados experimentais no domínio da frequência, não apresentando assim nenhum ruído.

A figura 4.31 apresenta o ajuste da curva no domínio do tempo dos dados apresentados na figura 4.22, utilizando-se a função  $\Phi_2(t)$  (eq.(4.1)). O valor obtido

para o produto dos parâmetros  $Z$  e  $b$  para a amostra com  $[DQ] = 0,27 \text{ M}$  foi  $1,10 \times 10^{-3} \text{ ns}^{-1}$ .

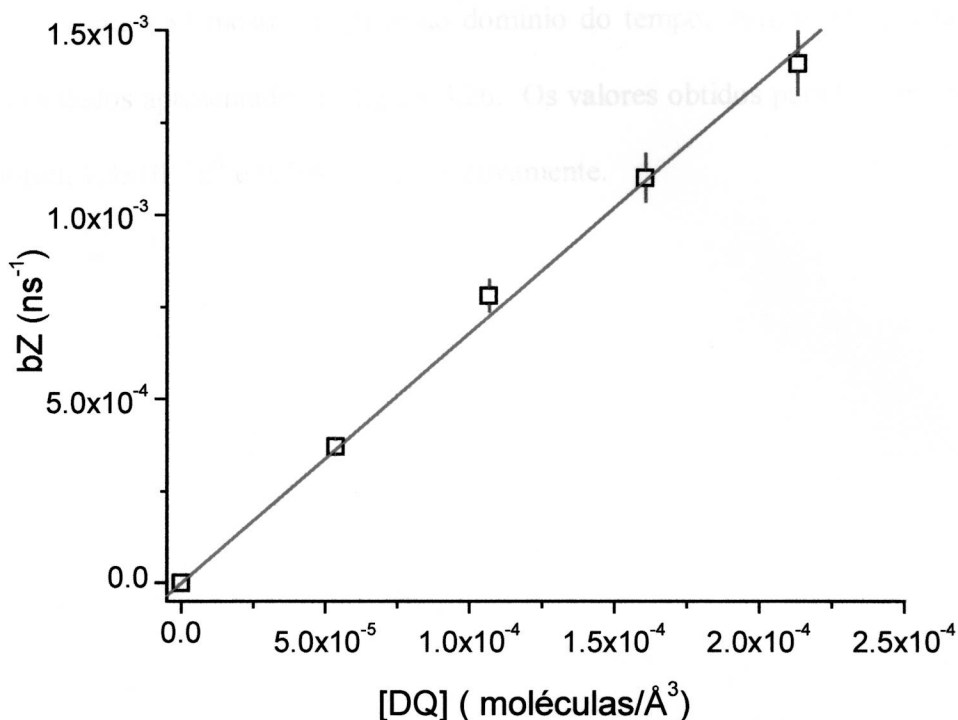


**Figura 4.31** (—) Ajuste pelo modelo aleatório utilizando a função  $\Phi_2(t)$ , na (x) curva gerada no domínio do tempo, para uma amostra de PS contendo  $\text{H}_2\text{TPP}$  e DQ, com  $[DQ] = 0,27 \text{ M}$ . Valor obtido para o parâmetro de ajuste:  $bZ = 1,10 \times 10^{-3} \text{ ns}^{-1}$  e  $\chi^2 \sim 10^{-15}$ .

A tabela VI apresenta o valor do produto dos parâmetros  $Z$  e  $b$ , obtidos para cada concentração de DQ utilizada. Com os dados contidos nesta tabela construiu-se um gráfico do parâmetro  $bZ$  em função da concentração de DQ [eq.(1.22)]. O valor obtido para  $Z/\alpha^3$  a partir da inclinação da reta ( $m = 6,78 \pm 0,12 \text{ ns}^{-1} \text{ \AA}^3$ ) foi  $Z/\alpha^3 = (1,62 \pm 0,03) \text{ ns}^{-1} \text{ \AA}^3$ .

[DQ] (M)	[DQ] (moléc./\AA <sup>3</sup> )	$bZ$ (ns <sup>-1</sup> )
$8,9 \times 10^{-2}$	$5,36 \times 10^{-5}$	$3,70 \times 10^{-4}$
$1,8 \times 10^{-1}$	$1,07 \times 10^{-4}$	$7,80 \times 10^{-4}$
$2,7 \times 10^{-1}$	$1,61 \times 10^{-4}$	$1,10 \times 10^{-3}$
$3,5 \times 10^{-1}$	$2,13 \times 10^{-4}$	$1,41 \times 10^{-3}$

**Tabela VI** Parâmetro  $bZ$  obtido após os ajuste das curvas no domínio do tempo através do modelo aleatório, para cada concentração de DQ utilizada para o par  $\text{H}_2\text{TPP-DQ}$ .



**Figura 4.32** Gráfico do parâmetro ( $\square$ )  $bZ$  em função de  $[DQ]$ , para o par  $H_2TPP-DQ$ , com o respectivo (—) ajuste linear. Valor da razão  $Z/\alpha^3 = (1,62 \pm 0,03) \text{ ns}^{-1} \text{ \AA}^3$ , obtido a partir da inclinação da reta ( $m = 6,78 \pm 0,12 \text{ ns}^{-1} \text{ \AA}^3$ ).

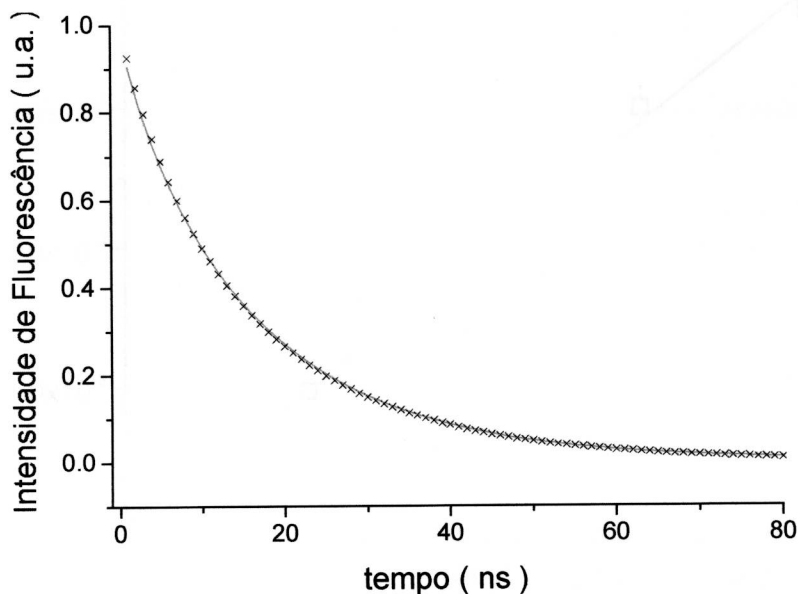
#### 4.5.1.2 PAR $H_2OEP-DQ$

Para este par doador-aceitador, a função utilizada inicialmente no ajuste das curvas no domínio do tempo, através do modelo de distribuição aleatória foi  $\Phi_1(t)$ .

O valor utilizado para  $\tau_0$  foi 19,0 ns.

Observou-se que essas curvas eram adequadamente ajustadas por  $\Phi_1(t)$  quando  $Z \sim 10^{10} \text{ s}^{-1}$ . Assim, como o modelo aleatório pressupõe a existência de um único valor para o parâmetro  $Z$ , foi permitido durante os ajustes que ele variasse entre  $(1,3-1,7) \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ . Ao se restringir  $Z$  dentro desses valores, foi possível obter ajustes dos dados com  $\chi^2$  da ordem de  $5 \times 10^{-5}$ . Ao parâmetro  $b$ , relacionado com  $\alpha$ , não foi imposta nenhuma restrição, apenas que fosse maior que zero.

A figura 4.33 mostra o ajuste no domínio do tempo, utilizando-se a função  $\Phi_1(t)$ , dos dados apresentados na figura 4.26. Os valores obtidos para os parâmetros  $Z$  e  $b$  foram  $1,3 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$  e  $9,70 \times 10^{-4}$ , respectivamente.



**Figura 4.33** Ajuste pelo modelo de distribuição aleatória utilizando a função  $\Phi_1(t)$ , na curva gerada no domínio do tempo, para uma amostra de PS contendo H<sub>2</sub>OEP e DQ, com  $[DQ] = 0,17 \text{ M}$ . Valores dos parâmetros de ajuste:  $Z = 13 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  e  $b = 9,70 \times 10^{-4}$ , com  $\chi^2 = 3 \times 10^{-5}$  { (—) ajuste e (x) experimental }.

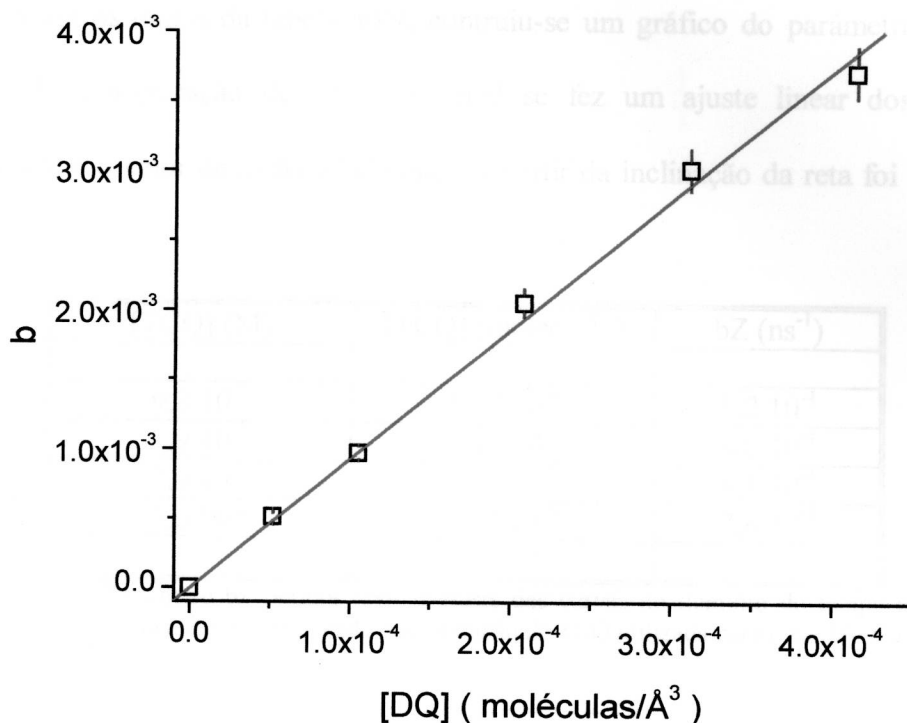
A tabela VII, apresenta os valores obtidos de  $Z$  e  $b$  para cada concentração de quinona utilizada para o par H<sub>2</sub>OEP-DQ.

$[DQ] \text{ (M)}$	$[DQ] \text{ (moléc./\AA}^3)$	$b$	$Z \text{ (} 10^{10} \text{ s}^{-1})$
$8,6 \times 10^{-2}$	$5,17 \times 10^{-5}$	$5,10 \times 10^{-4}$	1,7
$1,7 \times 10^{-1}$	$1,05 \times 10^{-4}$	$9,70 \times 10^{-4}$	1,3
$3,5 \times 10^{-1}$	$2,08 \times 10^{-4}$	$2,05 \times 10^{-3}$	1,3
$5,2 \times 10^{-1}$	$3,12 \times 10^{-4}$	$3,01 \times 10^{-3}$	1,3
$6,9 \times 10^{-1}$	$4,15 \times 10^{-4}$	$3,71 \times 10^{-3}$	1,3

**Tabela VII** Parâmetros  $Z$  e  $b$  obtidos após o ajuste das curvas no domínio do tempo através do modelo aleatório, para cada concentração de DQ utilizada para o par H<sub>2</sub>OEP-DQ.

Fez-se então um gráfico do parâmetro  $b$  em função da concentração de DQ, em moléculas/ $\text{\AA}^3$ , a fim de se obter o parâmetro  $\alpha$ . Após ajustar-se uma reta a estes

dados, o valor de  $\alpha$  obtido a partir da inclinação ( $m = 9,3 \pm 0,2 \text{ \AA}^3$ ) desta reta foi  $\alpha = (0,76 \pm 0,1) \text{ \AA}^{-1}$  (figura 4.34).



**Figura 4.34** Gráfico do parâmetro  $b$  em função de  $[DQ]$ , em moléculas/ $\text{\AA}^3$ , com o respectivo ajuste linear  $\{(\square)$  valores do parâmetro  $b$  e  $(—)$  ajuste linear $\}$ . Valor de  $\alpha$  obtido a partir da inclinação da reta ( $m = 9,3 \pm 0,2 \text{ \AA}^3$ )  $\alpha = (0,76 \pm 0,01) \text{ \AA}^{-1}$ .

#### 4.5.1.3 PAR H<sub>2</sub>OEP-TCQ

Ajustando-se as curvas no domínio do tempo para o par H<sub>2</sub>OEP-TCQ, através do modelo de distribuição aleatória (eq.(4.1)), foi possível obter os dados apresentados na tabela VIII, a qual apresenta os valores do parâmetro  $bZ$  para cada concentração de quinona utilizada.

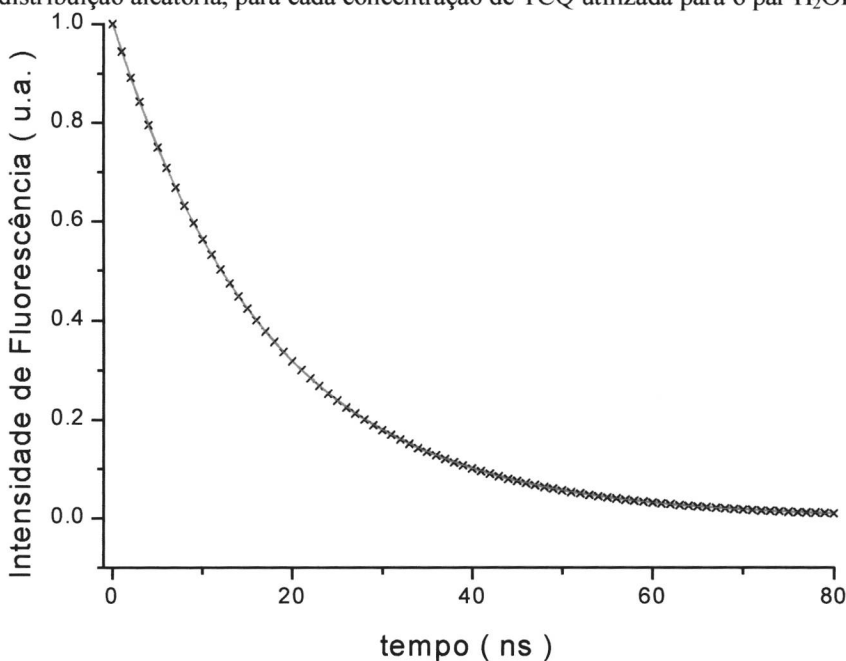
A figura 4.35 apresenta um ajuste no domínio do tempo através do modelo de distribuição aleatória, para uma amostra de PS contendo H<sub>2</sub>OEP e TCQ, com  $[TCQ] = 0,036 \text{ M}$ . Para todas as concentrações utilizadas de TCQ, os ajustes apresentaram  $\chi^2$  da ordem de  $10^{-14}$ . Deve-se frisar que a função utilizada para se fazer os ajustes no domínio do tempo foi  $\Phi_2(t)$ , mais precisamente a eq.4.1, pois os ajustes no

domínio da frequência necessitaram apenas de uma exponencial para representar a relaxação da porfirina.

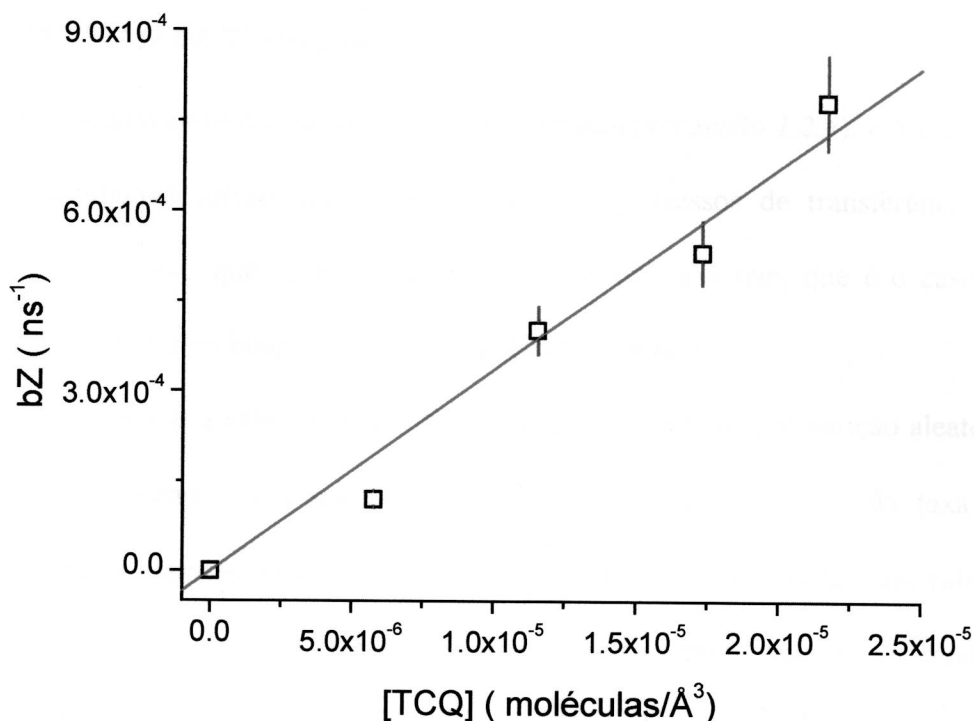
Com os dados da tabela VIII, contruiu-se um gráfico do parâmetro bZ em função da concentração de TCQ, no qual se fez um ajuste linear dos pontos graficados, e o valor da razão  $Z/\alpha^3$  obtido a partir da inclinação da reta foi  $0,22 \text{ \AA}^{-1}$  (figura 4.36).

[TCQ] (M)	[TCQ] (moléc./ $\text{\AA}^3$ )	bZ ( $\text{ns}^{-1}$ )
$9,3 \cdot 10^{-3}$	$5,77 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
$1,9 \cdot 10^{-2}$	$1,15 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$
$2,9 \cdot 10^{-2}$	$1,73 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$
$3,6 \cdot 10^{-2}$	$2,17 \cdot 10^{-5}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$

**Tabela VIII** Parâmetro bZ obtidos após o ajuste das curvas no domínio do tempo através do modelo de distribuição aleatória, para cada concentração de TCQ utilizada para o par  $\text{H}_2\text{OEP-TCQ}$ .



**Figura 4.35** Ajuste pelo modelo de distribuição aleatória utilizando a função  $\Phi_2(t)$ , na curva gerada no domínio do tempo, para uma amostra de PS contendo  $\text{H}_2\text{OEP}$  e TCQ, com  $[\text{TCQ}] = 0,036 \text{ M}$ . Valor do parâmetro de ajuste:  $bZ = 7,8 \times 10^{-4} \text{ ns}^{-1}$ , com  $\chi^2 \sim 10^{-15}$  {(—) ajuste e (x) experimental}.



**Figura 4.36** Gráfico do parâmetro  $bZ$  em função de  $[TCQ]$ , para o par  $H_2OEP-TCQ$ , com o respectivo ajuste linear. Valor de  $Z/\alpha^3$  obtido a partir da inclinação da reta ( $m = 33 \pm 2 \text{ ns}^{-1} \text{ \AA}^3$ )  $Z/\alpha^3 = (7,9 \pm 0,5) \text{ ns}^{-1} \text{ \AA}^3$  { (—) ajuste linear e ( $\square$ ) valor do parâmetro  $bZ$  }.

A tabela IX resume os valores de  $Z$  e  $\alpha$  obtidos através do modelo de distribuição aleatória, para os pares doador-aceitador estudados.

Par Doador-Aceitador	$\alpha$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$Z$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$Z/\alpha^3$ ( $\text{ns}^{-1} \text{\AA}^3$ )
$H_2OEP-DQ$	$0,76 \pm 0,01$	$(1,5 \pm 0,2) \times 10^{10}$	—
$H_2OEP-TCQ$	—	—	$7,9 \pm 0,5$
$H_2TPP-DQ$	—	—	$1,62 \pm 0,03$

**Tabela IX** Valores de  $Z$  e  $\alpha$  obtidos a partir do modelo de distribuição aleatória, para os pares doador-aceitador utilizados.

#### 4.5.2 MODELO DESORDENADO

O objetivo ao se utilizar o modelo desordenado (ver seção 1.2.4), era verificar se este continuava válido quando se considerava processos de transferência de elétrons em sistemas que apresentam um alto grau de desordem, que é o caso de sistemas em que a distribuição de doador e aceitador é aleatória.

Para verificar a validade deste modelo em sistemas com distribuição aleatória de doador e aceitador, era necessário obter os parâmetros  $Z$  e  $\alpha$ , da taxa de transferência de elétrons através do modelo desordenado e compará-los aos valores obtidos através do modelo aleatório. Escolheu-se, então ajustar o modelo desordenado nos dados de decaimento de fluorescência do par H<sub>2</sub>OEP-DQ.

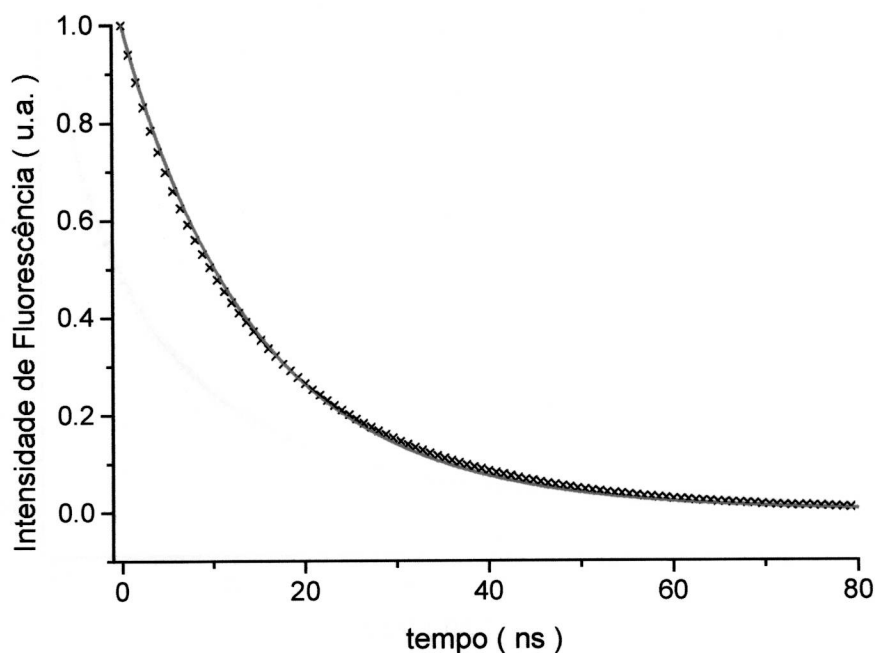
Iniciava-se o ajustes das curvas de decaimento de fluorescência da H<sub>2</sub>OEP-DQ (ver figura 4.28), através da utilização da eq.(1.35). Ao se realizar tais ajustes, devia-se ter sempre em mente que os parâmetros  $k_c$  e  $\sigma'$ , obtidos após os ajustes deviam necessariamente obedecer a eq.(1.39), i.e.,

$$\ln(k_c) = \ln Z - 5,18\sigma'$$

Além disso, era necessário verificar se o intervalo de tempo  $t$ , utilizado nos ajustes obedecia a relação:  $\left[ t < \frac{1}{\sigma'^2 k_c} \right]$ . Caso esta condição não fosse verdadeira, era necessário utilizar a eq.(1.36).

A eq.(1.35) ajustou adequadamente apenas as curvas de decaimento de fluorescência do par H<sub>2</sub>OEP-DQ em PS, que apresentavam concentrações de quinona iguais a 0,086 e 0,17 M. A figura 4.37, apresenta o ajuste através da eq.(1.35) da curva de decaimento de uma amostra com  $[DQ] = 0,17$  M, que apresentou os seguintes valores dos parâmetros  $k_c = 0,0028$  ns<sup>-1</sup> e  $\sigma' = 1,650$ .

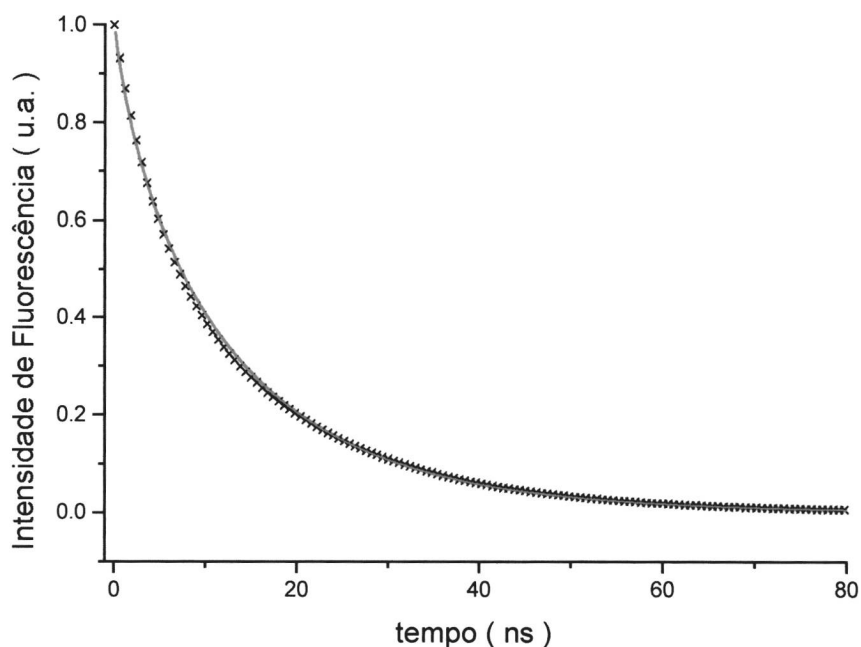




**Figura 4.37** Ajuste através da função  $\Phi_{DES}^{(1)}(t)$ , da curva de decaimento de uma amostra de PS dopado com H<sub>2</sub>OEP e DQ, com [DQ] = 0,17 M. Valores dos parâmetros de ajuste  $k_c = 0,0028 \text{ ns}^{-1}$  e  $\sigma' = 1,650$ .

Enquanto que as curvas de decaimento, relativas aos filmes com concentrações de DQ iguais a 0,35, 0,52 e 0,69 M, foram adequadamente ajustadas através da eq.(1.36). A figura 4.38, apresenta o ajuste da curva de decaimento de uma amostra com [DQ] = 0,35 M, que apresentou os seguintes valores dos parâmetros  $k_c = 0,0284 \text{ ns}^{-1}$  e  $\sigma' = 1,283$ .

A tabela X, resume os valores de  $k_c$  e  $\sigma'$  para cada concentração de DQ utilizada. A partir de tais valores, e utilizando-se as eq.(1.39) e (1.40), foi possível determinar os valores dos parâmetros  $Z$  e  $\alpha$  da taxa de transferência de elétrons (figuras 4.39 e 4.40).

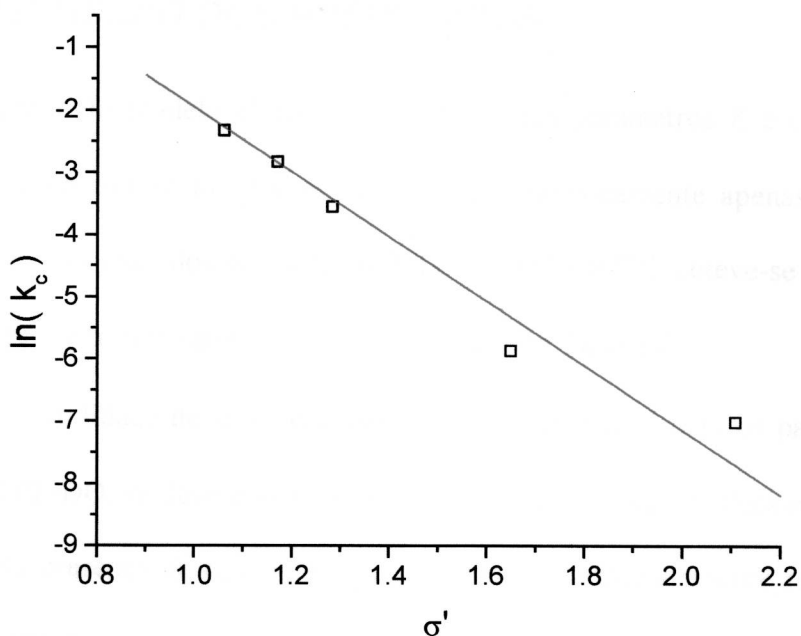


**Figura 4.38** Ajuste através da função  $\Phi_{DES}^{(2)}(t)$ , da curva de decaimento de uma amostra de PS dopado com H<sub>2</sub>OEP e DQ, com [DQ] = 0,35 M. Valores dos parâmetros de ajuste  $k_c = 0,0284 \text{ ns}^{-1}$  e  $\sigma' = 1,283$ .

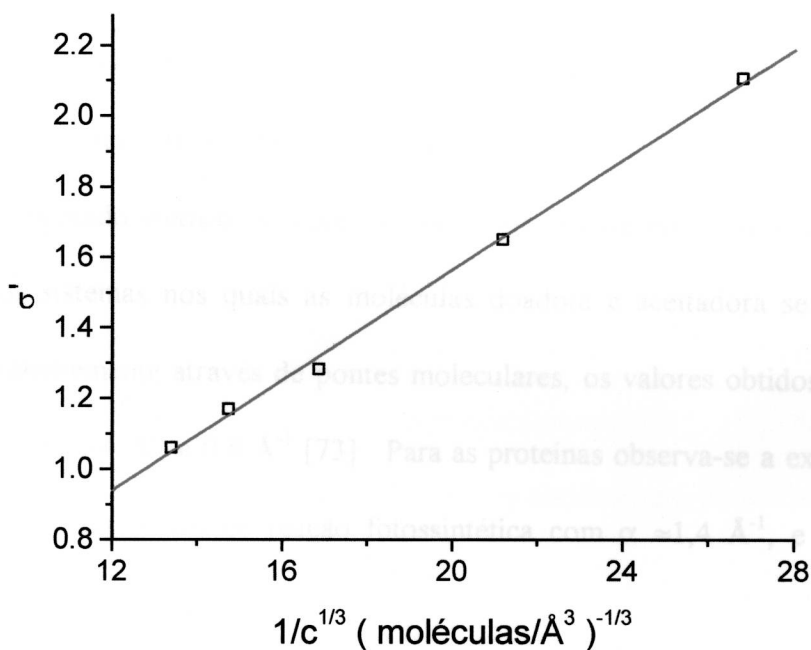
[DQ] (M)	[DQ] (moléc./Å <sup>3</sup> )	$k_c$ (ns <sup>-1</sup> )	$\sigma'$
$8,6 \times 10^{-2}$	$5,17 \times 10^{-5}$	$0,9 \times 10^{-3}$	2,108
$1,7 \times 10^{-1}$	$1,05 \times 10^{-4}$	$2,8 \times 10^{-3}$	1,650
$3,5 \times 10^{-1}$	$2,08 \times 10^{-4}$	$28,4 \times 10^{-3}$	1,283
$5,2 \times 10^{-1}$	$3,12 \times 10^{-4}$	$58,5 \times 10^{-3}$	1,170
$6,9 \times 10^{-1}$	$4,15 \times 10^{-4}$	$97,1 \times 10^{-3}$	1,060

**Tabela X** Valores dos parâmetros  $k_c$  e  $\sigma'$  obtidos após o ajuste do modelo desordenado nas curvas de decaimento de fluorescência do par H<sub>2</sub>OEP-DQ.

Do coeficiente linear da reta da figura 4.39 e utilizando-se a eq.(1.39), foi possível determinar o valor do parâmetro  $Z = (2,5 \pm 0,1) \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ . Por outro lado, usando-se a eq.(1.40) foi possível obter o valor de  $\alpha = (0,75 \pm 0,01) \text{ \AA}^{-1}$ , através da inclinação da reta ( $m = 0,079 \pm 0,001 \text{ \AA}^{-1}$ ) da figura 4.40.



**Figura 4.39** Gráfico de  $\ln(k_c)$  em função de  $\sigma'$ , com o respectivo ajuste linear. Valor de  $Z$  obtido a partir do coeficiente linear da reta  $Z = (2,5 \pm 0,1) \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$  {(—) ajuste linear, (□) valor de  $\ln(k_c)$ }.



**Figura 4.40** Gráfico de  $\sigma'$  em função de  $(1/c)^{1/3}$ , com o respectivo ajuste linear. Valor de  $\alpha$  obtido da inclinação da reta ( $m = 0,079 \pm 0,001 \text{ \AA}^{-1}$ )  $\alpha = (0,75 \pm 0,01) \text{ \AA}^{-1}$  {(—) ajuste linear, (□) valor de  $\sigma'$ }.

## 4.6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A partir do modelo aleatório, os valores dos parâmetros  $Z$  e  $\alpha$  da taxa de transferência de elétron  $k_{ET}$  foram determinados univocamente apenas para o par H<sub>2</sub>OEP-DQ. No caso dos pares H<sub>2</sub>OEP-TCQ e H<sub>2</sub>TPP-DQ obteve-se apenas uma relação entre  $Z$  e  $\alpha$ , tais valores estão apresentados na Tabela IX.

A possibilidade de se determinar apenas a razão  $Z/\alpha^3$  para os pares H<sub>2</sub>OEP-TCQ e H<sub>2</sub>TPP-DQ, se deve essencialmente ao fato das curvas de decaimento destas porfirinas na presença de tais quinonas, poderem ser adequadamente representadas por um decaimento exponencial.

O fator pré-exponencial, i.e.  $Z$ , para o par H<sub>2</sub>OEP-DQ está abaixo do máximo valor previsto para este parâmetro,  $Z_{\max} \sim 10^{13}-10^{16} \text{ s}^{-1}$  [72].

Miller et al obteve valores de  $\alpha$  da ordem de  $1,2 \text{ \AA}^{-1}$  em vidros orgânicos a 77K, no entanto tal estudo utilizou a técnica de radiólise [43]. Quando um dos reagentes é excitado eletronicamente os valores de  $\alpha$  apresentam-se menores [23]. Em diversos sistemas nos quais as moléculas doadora e aceitadora se encontram ligadas covalentemente através de pontes moleculares, os valores obtidos para  $\alpha$  se encontram entre  $0,4 \text{ \AA}^{-1}$  e  $0,8 \text{ \AA}^{-1}$  [73]. Para as proteínas observa-se a existência de dois grupos: as do centro de reação fotossintética com  $\alpha \approx 1,4 \text{ \AA}^{-1}$ , e as demais proteínas com  $\alpha \approx 0,66 \text{ \AA}^{-1}$  [74].

Quanto ao modelo desordenado, este apresentou valores de  $Z$  e  $\alpha$  da taxa de transferência de elétrons, bem próximos daqueles obtidos através do modelo de distribuição aleatória para os dados do par H<sub>2</sub>OEP-DQ. Ou seja, pelo modelo aleatório  $Z = (1,5 \pm 0,2) \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$  e  $\alpha = (0,76 \pm 0,01) \text{ \AA}^{-1}$ , enquanto que pelo desordenado  $Z = 2,5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$  e  $\alpha = 0,75 \text{ \AA}^{-1}$ .

Portanto, pode-se concluir que o modelo desordenado ainda continua válido nas situações em que o sistema apresenta um alto grau de desordem, contanto que a distribuição de distâncias entre o doador e o aceitador possa ser descrita por uma gaussiana.

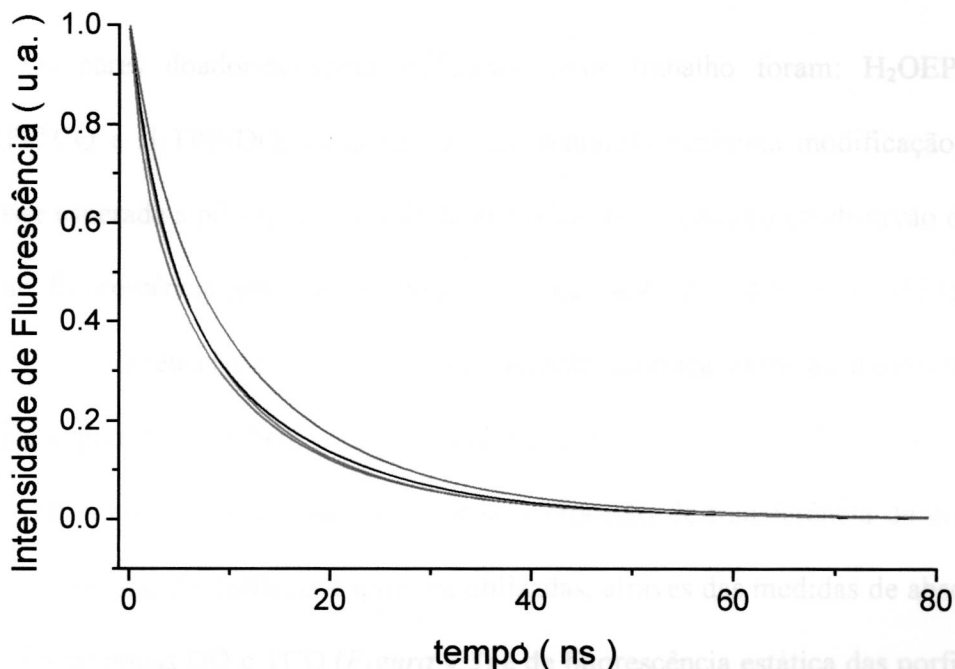
Ao se derivar as equações do modelo desordenado, foram feitas duas hipóteses, a primeira considerava que o doador transferia o elétron para o aceitador mais próximo, ou seja utilizava a aproximação de vizinho mais próximo, a segunda hipótese considerava que a distribuição de vizinho mais próximo podia ser aproximada por uma gaussiana. A concordância dos valores de  $Z$  e  $\alpha$  obtidos através do modelo desordenado com os do modelo aleatório, demonstra que essas hipóteses são válidas nos casos estudados nesta tese.

Deve-se ressaltar que o modelo desordenado, como a de vizinho mais próximo, deve ser válido apenas na região de pequenas concentrações de aceitador.

Além disso, como o parâmetro  $\sigma'$  está relacionado com a raiz quadrada da dispersão da Gaussiana  $\sigma$ , que representa o grau de desordem do sistema, então se uma série de amostras for feita a partir do mesmo material inicial, o parâmetro  $\sigma'$  será um bom indicador do grau de desordem dessas amostras [21].

Finalmente, pode-se comparar os resultados obtidos para os modelos citados no capítulo 1. A figura 4.41, apresenta os ajustes de uma curva de decaimento de fluorescência do par H<sub>2</sub>OEP-DQ, com [DQ] = 0,69 M, através dos modelos aleatório e a de vizinho mais próximo. Quando se utiliza os valores de  $Z$  e  $\alpha$  obtidos através do modelo aleatório, i.e.  $Z \approx 1,5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$  e  $\alpha = 0,76 \text{ \AA}^{-1}$ , na aproximação de vizinho mais próximo, o ajuste da curva de decaimento torna-se ruim.

Para que o ajuste seja razoável é necessário aumentar  $Z$  para  $2,5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ . Como mostra a figura 4.41, há pouca supressão da fluorescência quando se considera só o vizinho mais próximo. Para conseguir mais supressão há a necessidade de se considerar a existência de transferência para outros aceitadores além do vizinho mais próximo.



**Figura 4.41** Decaimento de fluorescência como função do tempo para uma de PS dopado com  $\text{H}_2\text{OEP}$  e  $[\text{DQ}] = 0,69 \text{ M}$ . Ajuste da curva experimental de decaimento através dos modelos aleatório e a de vizinho mais próximo {(—) experimental, (—) modelo aleatório, (—) vizinho mais próximo utilizando o valor de  $Z$  obtido do modelo aleatório  $Z \approx 1,5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ , (—) vizinho mais próximo com  $Z \approx 2,5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ }.

## CONCLUSÃO

Os pares doador-aceitador utilizados neste trabalho foram: H<sub>2</sub>OEP-DQ, H<sub>2</sub>OEP-TCQ e H<sub>2</sub>TPP-DQ, os quais não apresentaram nenhuma modificação, que não fosse esperada a priori, nas formas de linhas de seus espectros de absorção óptica e/ou de fluorescência estática (*Figuras 4.1, 4.2, 4.4, 4.7, 4.8, 4.10, 4.11*) que indicasse a ocorrência de algum tipo de interação química entre as moléculas de porfirina e quinona e também com as do poliestireno.

Garantiu-se também que não ocorria o processo de transferência de energia entre as moléculas de porfirina e quinona utilizadas, através das medidas de absorção óptica das quinonas DQ e TCQ (*Figura 4.3*) e de fluorescência estática das porfirinas H<sub>2</sub>OEP e H<sub>2</sub>TPP (*Figuras 4.7, 4.8*), que indicaram que as bandas de absorção das quinonas não coincidiam com as de emissão das porfirinas. Além disso, a emissão observada era devido apenas às porfirinas, pois as quinonas não apresentaram emissão detectável pelo equipamento ao se excitar nos comprimentos de onda de excitação das porfirinas (*Figura 4.9*).

Os pares H<sub>2</sub>OEP-DDQ, H<sub>2</sub>TPP-TCQ e H<sub>2</sub>TPP-DDQ não foram utilizados porque apresentaram modificações, não esperadas a priori, nas formas de linha dos espectros de absorção óptica e/ou de fluorescência estática (*Figuras 4.5, 4.6, 4.13, 4.14, 4.15*).

Verificou-se também que as distribuições de doador-aceitador nos filmes de poliestireno eram aleatórias, através das medidas de absorção óptica de algumas amostras de um mesmo filme polimérico (*Figura 4.16*).

Os ajustes das curvas de decaimento do par H<sub>2</sub>OEP-DQ (*Figuras 4.28*) através do modelo aleatório (*Seção 1.2.2*) resultaram nos seguintes valores para os parâmetros  $Z$  e  $\alpha$  da taxa de transferência de elétrons:  $(1,5 \pm 0,2) \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ ,  $(0,76 \pm 0,01) \text{ \AA}^{-1}$  (*Tabela IX*), valores estes que estão de acordo com dados da literatura.

No entanto, para os pares H<sub>2</sub>TPP-DQ, H<sub>2</sub>OEP-TCQ foi possível determinar apenas a razão  $Z/\alpha^3$ , porque as curvas de decaimento de fluorescência puderam ser descritas adequadamente por um decaimento exponencial. Os valores encontrados para esta razão foram  $(1,62 \pm 0,03)$  e  $(7,9 \pm 0,5) \text{ ns}^{-1} \text{ \AA}^3$ , respectivamente.

Conclui-se então, que qualquer par doador-aceitador que apresentar um decaimento que possa ser descrito por uma exponencial, permitirá determinar dos dados cinéticos, apenas a razão entre os parâmetros  $Z$  e  $\alpha$  da taxa de transferência de elétrons.

Demonstrou-se também que o modelo desordenado (*Seção 1.2.4*) ainda continua sendo válido quando utilizado em sistemas com alto grau de desordem, que foi o caso considerado nesta tese (*Seção 4.6*).

## **PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS**

Uma proposta interessante seria estudar sistemas que apresentassem algum grau de ordem, pois poderia ser possível verificar se o modelo desordenado vale para tais sistemas. Em caso afirmativo, poder-se-ia estudar em tais sistemas como a desordem afeta o processo de transferência de elétrons.



Outra proposta interessante, seria utilizar um outro meio, por exemplo a gelatina que apresenta a propriedade de se encontrar predominantemente em uma estrutura aleatória ou em hélice alfa, dependendo da temperatura em que é preparada.

Ter-se-ia então, a possibilidade de se estudar como a conformação do meio interfere no processo de transferência de elétrons, através da comparação da taxa de transferência entre as duas formas estruturais da gelatina.

**BIBLIOGRAFIA**

- [1] Govindjee; Coleman, W.J. *Sci. Am.* **262** (1990) 50.
- [2] Connoly, J.S.; Bolton, J.R. em *Photoinduced Electron Transfer, Part D – Photoinduced Electron Transfer Reactions: Inorganic Substrates and Applications*; Fox M.A. e Chanon M. (Eds); Elsevier, Amsterdã (1988).
- [3] Wasielewski, M.R.; Niemczyk, M.P.; Svec, W.A.; Pewitt, E.B. *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 1080.
- [4] Leland, B.A.; Joran, A.D.; Felker, P.M.; Hopfield, J.J.; Zewail, A.H.; Dervan, P.B. *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 5571.
- [5] Lindsey, J.S.; Delaney, J.K.; Mauzerall, D.C.; Linschitz, H. *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 3610.
- [6] Wasielewski, M.R. em *Photoinduced Electron Transfer, Part A – Conceptual Basis*; Fox M.A. e Chanon M. (Eds); Elsevier, Amsterdã (1988).
- [7] Gust, D.; Moore, T.A. *Science* **244** (1989) 35.
- [8] Kalyanasundaram, K. em *Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes*; Academic Press, Nova Iorque (1992).
- [9] Wasielewski, M.R. *Chem. Rev.* **92** (1992) 435.
- [10] Rempel, U.; von Maltzan, B.; von Borczyskowski, C. *Chem. Phys. Lett.* **245** (1995) 253.

- [11] Zhang, H.; Schmidt, E.; Wu, W.; Chang, C.K.; Babcock, G.T. *Chem. Phys. Lett.* **234** (1995) 133.
- [12] Tkachenko, N.V.; Tauber, A.Y.; Lemmetyinen, H.; Hynninen, P.H. *Thin Sol. Films* **280** (1996) 244.
- [13] DeGraziano, J.M.; Macpherson, A.N.; Lidell, P.A.; Noss, L.; Sumida, J.P.; Seely, G.R.; Lewis, J.E.; Moore, A.L.; Moore, T.a.; Gust, D. *New J. Chem.* **20** (1996) 839.
- [14] Schreiber, M.; Fuchs, C.; Scholz, R. *J. Lumin.* **76&77** (1998) 482.
- [15] Knyukshto, V.; Zenkevich, E.; Sagun, E.; Shulga, A.; Bachilo, S. *Chem. Phys. Lett.* **304** (1999) 155.
- [16] Harriman, A.; Porter, G.; Searle, N. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **75** (1979) 1515.
- [17] Mataga, N.; Karen, A.; Okada, T.; Nishitani, S.; Kurata, N.; Sakata, Y.; Misumi, S. *J. Phys. Chem.* **88** (1984) 5138.
- [18] Barboy, N.; Feitelson, J. *J. Phys. Chem.* **88** (1984) 1065.
- [19] Yamada, S.; Sato, T.; Kano, K.; Ogawa, T. *Photochem. Photobiol.* **37** (1983) 257.
- [20] Nakaema, M.K.K.; Leite, V.B.P.; Sanches, R. *Arch. Biochem. Biophys.* **344** (1997) 61.
- [21] Nakaema, M.K.K.; Sanches, R. *Chem. Phys. Lett.* **307** (1999) 367.
- [22] Marcus, R.A. *J. Chem. Phys.* **24** (1956) 966.
- [23] Marcus, R.A.; Sutin, N. *Biochim. Biophys. Acta* **811** (1985) 265.
- [24] Marcus, R.A. *Electroanal. Chem.* **438** (1997) 251.
- [25] Hush, N.S. *J. Chem. Phys.* **28** (1958) 962.

- [26] Roth, H.D. em *Topics in Current Chemistry Photoinduced Electron Transfer I*; Mattay, J. (Ed.), Springer-Verlag, Berlim (1990)
- [27] Bolton, J.R.; Mataga, N.; McLendon, G. 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 (1991).
- [28] Nakaema, M.K.K.; Sanches, R. *Quím. Nova* **22** (1999) 412.
- [29] Cornélio, M.L.; Sanches, R. *J. Biochim. Biophys. Methods* **29** (1994) 149.
- [30] Cornélio, M.L.; Sanches, R. *Eur. Biophys. J.* **23** (1995) 439.
- [31] Inokuti, M.; Hirayama, F. *J. Chem. Phys.* **43** (1965) 1978.
- [32] Pande, V.S.; Onuchic, J.N. *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 146.
- [33] Rehm, D.; Weller, A. *Isr. J. Chem.* **8** (1970) 259.
- [34] Beitz, J.V.; Miller, J.R. *J. Chem. Phys.* **71** (1979) 4579.
- [35] Strauch, S.; McLendon, G.; McGuire, M.; Guarr, T. *J. Phys. Chem.* **87** (1983) 3579.
- [36] Ohta, K.; Closs, G.L.; Morokuma, K.; Green, N.J. *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 1312.
- [37] Larsson, S. *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 4034.
- [38] Larsson, S. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **79** (1983) 1375.
- [39] Larsson, S.; Volosov, A. *J. Chem. Phys.* **85** (1986) 2548.
- [40] Beratan, D.N.; Hopfield, J.J. *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 1584.
- [41] Fox, M.A. *Photochem. Photobiol.* **52** (1990) 617.
- [42] Kavarnos, G.J. em *Topics in current chemistry Photoinduced electron transfer I*; Mattay, J. (ed.), Springer-Verlag, Berlim (1990).
- [43] Miller, J.R.; Beitz, J.V.; Huddleston, R.K. *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 5057.

- [44] McLendon, G.; Miller, J.R. *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 7811.
- [45] Wasielewski, M.R.; Niemczyk, M.P.; Svec, W.A.; Pewitt, E.B. *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 5562.
- [46] Closs, G.L.; Calcaterra, L.T.; Green, N.J.; Penfield, K.W.; Miller, J.R. *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 3673.
- [47] Pac, C.; Ishitani, O. *Photochem. Photobiol.* **48** (1988) 767.
- [48] Beratan, D.N.; Onuchic, J.N. *J. Chem. Phys.* **89** (1988) 6195.
- [49] Guarr, T.; McGuire, M.; Strauch, S.; McLendon, G. *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 616.
- [50] McConnell, H.M. *J. Chem. Phys.* **35** (1961) 508.
- [51] Kuznetsov, A.M.; Ulstrup, J. *J. Chem. Phys.* **75** (1981) 2047.
- [52] Lopez-Castillo, J.M.; Filali-Mouhim, A.; Plante, I.L.; Jay-Gerin, J.P. *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 6864.
- [53] Cantor, C.R.; Schimmel, P.R. em *Biophysical Chemistry part II: Techniques for the study of biological structure and function*, Freeman and Co., (1980).
- [54] Dorfman, R.C.; Tachiya, M.; Fayer, M.D. *Chem. Phys. Lett.* **179** (1991) 152.
- [55] Chandrasekhar, S. *Rev. Mod. Phys.* **15** (1943) 1.
- [56] Lakowicz, J.R.; Gryczynski, I. em *Topics in Fluorescence Spectroscopy Vol I*; Lakowicz, J.R., Ed.; Plenum Press; New York, 1991; p 293.
- [57] Gratton, E.; Jameson, D.M.; Hall, R.D. *Ann. Rev. Biophys. Bioeng.* **13** (1984) 105.
- [58] Jameson, D.M.; Hazlett, T.L. em *Biophysical and Biochemical Aspects of Fluorescence Spectroscopy*; Dewey, T.G., Ed.; Plenum Press; New York, 1991; p 105.
- [59] Gratton, E.; Limkeman, M. *Biophys. J.* **44** (1983) 315.

- [60] Gratton, E; Jameson, D.M.; Rosato, N.; Weber, G. *Rev. Sci. Instrum.* **55** (1984) 486.
- [61] Natarajan, L.V.; Blankenship, R.E. *Photochem. Photobiol.* **37** (1983) 329.
- [62] Gong, L.; Dolphin, D. *Can. J. Chem.* **63** (1985) 410.
- [63] Rodriguez, J.; Kirmaier, C.; Holten, D. *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 6500.
- [64] Bevington, P.R. em *Data reduction and error analysis for the physical sciences*; McGraw-Hill, New York (1969).
- [65] Nakaema, M.K.K. *Dissertação de Mestrado*, IFSC-FFI, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, Brasil, (1996).
- [66] Cornélio, M.L. *Tese de Doutorado*, IFQSC-DFCM, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, Brasil, (1994).
- [67] Kim, J.B.; Leonard, J.J.; Longo, F.R. *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 3986.
- [68] Quimby, J.B.; Longo, F.R. *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 5111.
- [69] Bicknese, S.; Periasamy, N.; Shohet, S.B.; Verkman, A.S. *Biophys. J.* **65** (1993) 1272.
- [70] Gratton, E.; Limkeman, M.; Lakowicz, J.R.; Maliwal, B.P.; Cherek, H.; Laczko, G. *Biophys. J.* **46** (1984) 479.
- [71] Ohno, O.; Kaizu, Y; Kobayashi, H. *J. Chem. Phys.* **82** (1985) 1779.]
- [72] Miller, J.R.; Hartman, K.W.; Abrash, S. *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4296.
- [73] Curtiss, L.A.; Miller, J.R. *J. Phys. Chem.* **102** (1998) 160.
- [74] Lopez-Castillo, J.M.; Filali-Mouhim, A.; Binh-Otten, E.N.; Jay-Gerin, J.P. *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 1978.