

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA

MONIELLEN PIRES MONTEIRO

Efeitos térmicos e da polaridade de solventes sobre as
propriedades espectroscópicas de compostos orgânicos com
transferência de carga intramolecular.

Maceió
2012

MONIELLEN PIRES MONTEIRO

Efeitos térmicos e da polaridade de solventes sobre as propriedades espectroscópicas de compostos orgânicos com transferência de carga intramolecular.

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, como parte dos créditos para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador: *Prof. Dr. Italo Nunes de Oliveira*

Maceió
2012

*A minha mãe Mônica,
por todo o amor, paciência e incentivo.*

AGRADECIMENTOS

A Deus por tantas maravilhas que tem feito na minha vida, por ser minha sustentação nos vários momentos difíceis durante o tempo de mestrado.

A minha mãe Mônica que teve tanta paciência comigo quando eu fiquei chata, chorona... que me aconselhou tantas vezes e me deu vários puxões de orelha quando eu desanimei.

A minha família que sempre torceu por mim, minhas avós Lúcia e Maria, meu avô João, minhas tias Bianca, Janaina e Márcia. Meus amigos Ana Carolina Duarte e Elysson Lima pelo apoio e por todos os momentos de descontração.

Ao meu orientador Professor Italo, pela amizade, pela paciência, pelo apoio e por todos os ensinamentos.

A professora Adriana Ribeiro pela colaboração de trabalho, fornecendo as amostras com as quais trabalhei.

Aos professores do Laboratório de Fotônica, que nos deram suporte para realizar os experimentos.

A Lidiane pela parceria neste trabalho, pelos conhecimentos compartilhados.

A Pedro Junior que me ajudou muito, muito com as figuras da minha dissertação. Seus conhecimentos do corel-draw foram imprescindíveis para fazer as figuras.

Aos meus amiguinhos de sala Rosa e Thiago que proporcionaram nestes dois anos de convivência momentos únicos de muito riso, estudo, conversas construtivas.

Aos demais amigos do IF, Júlio, José Maria, Tamires, Nuccia, Thaíla, Ueslen, Geovana, Ana Paula, Rafael, pela ajuda durante o mestrado partilhando conhecimento e pelos momentos de descontração.

A Capes pelo apoio financeiro.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para este trabalho e que posso ter esquecido de citar.

*Esforça-te e tem bom ânimo; não pases, nem te espantes; porque o Senhor teu Deus
está contigo, por onde quer que andares*

RESUMO

A investigação de propriedades espectroscópicas de compostos orgânicos vem sendo amplamente realizada com a finalidade de identificar e caracterizar novos materiais com potencial de aplicação em dispositivos eletro-ópticos. Dentro desta perspectiva, este trabalho tem como objetivo o estudo das propriedades de emissão de dois fluoróforos que contém o grupamento dansila em suas estruturas químicas. Estes materiais se caracterizam pela existência de uma dupla fluorescência associada ao fenômeno de transferência de carga intramolecular mediada por uma torção de sua estrutura molecular. Em particular, são estudados os efeitos de origem térmica e de solvatação sobre a fluorescência dos compostos. Foi observado que os processos de absorção e emissão estacionários exibem uma forte dependência com a polaridade do solvente. Usando diferentes modelos para a caracterização do deslocamento Stokes induzido pela polaridade dos solventes, são estimados os momentos de dipolo das moléculas nos estados fundamental e excitados. No que diz respeito aos efeitos térmicos, foi observado um aumento significativo na intensidade de emissão dos compostos quando a temperatura do sistema foi aumentada. A análise dos efeitos observados foi realizada dentro do contexto das taxas de transição termicamente ativadas, onde um novomecanismo foi proposto.

Palavras-chave: Transferência de carga intramolecular. Efeito solvatocrômico. Monômeros fluorescentes.

ABSTRACT

The investigation of spectroscopy properties of organic compounds has been widely realized with the purpose of identifying and characterizing new materials with potential application in electrooptical devices. In this point of view, this work has as the main subject the study emission and absorption phenomena of two fluorophores that contain the dansyl group in their chemical structures. Such materials are particularly interesting due to the existence of a dual fluorescence associated with the phenomenon of intramolecular charge transfer mediated by the twist of their molecular structures. In particular, the thermal and solvation effects on the fluorescence properties of the compounds are studied. It was observed that the processes of absorption and steady-state emission exhibit a strong dependence on the solvent polarity. By using distinct model to describe the Stokes shift induced by their solvent polarity, we estimate the dipole moments of the fundamental and excited states of the molecules. Concerning with thermal effects, it was observed a pronounced enhancement in the fluorescence intensity of the compounds as the temperature of the system was increased. The analysis of the thermal effects was performed in the context of thermal activated transition rates, where a new mechanism is proposed.

Keywords: Intramolecular charge transfer. Solvation effects. Fluorescent monomers.

LISTA DE FIGURAS

1.1	Aparato experimental para comprovação do efeito fotoelétrico.	15
1.2	Estrutura química do (a) cloreto de dansila e (b) do isocianato de fluoreceína.	19
1.3	Estrutura química e espectro de emissão do N-[2-[[[5-(N,N-dimetilamino)-1-naftalenila]sulfonila]-amino]etila]-2-metilamida em diferentes solventes: (a)ciclohexano, (b) diclorometano, (c)acetona, (d)metanol e (e) água (1). Note que o comprimento de onda correspondente ao máximo de emissão se desloca cerca de 100 nm à medida que a polaridade do solvente aumenta.	19
1.4	Orbitais atômicos: (a) 1s, (b) 2s e (c) 2pz.	21
1.5	Sobreposição de funções de onda de dois átomos a e b, formando em (a) orbital ligante e em (b) orbital antiligante.	23
1.6	Diagrama de níveis de energia para orbitais moleculares de H_2	24
1.7	Formação de orbitais molecular σ antiligante e ligante a partir de: (a)dois orbitais s (b) um orbital s e outro híbrido sp^3 , e (c) dois orbitais híbridos sp^3 . Note que em todos os casos, a formação do orbital molecular σ ocorre na linha que passa pelo centros do átomos envolvidos.	25
1.8	Formação de orbitais π ligante e antiligante.	25
1.9	Diagrama de níveis de energia para os orbitais moleculares.	26
1.10	Possíveis transições eletrônicas mediante excitação da molécula pela absorção de um fóton.	27
1.11	Estrutura molecular do formaldeído e possíveis transições eletrônicas mediante a excitação.	27
1.12	Protótipo de tela ultrafina e enrolável da Sony feita de OLEDs, que pode ser dobrada em torno de um tubo de 4mm e continuar mostrando vídeo.	30
1.13	Estrutura molecular: (a) poliacetileno e (b) poli(para fenileno vinileno).	30

1.14	Representação das hibridizações (a) sp^3 e (b) sp^2	31
1.15	Elétrons delocalizados na molécula de benzeno.	32
1.16	Formação de uma estrutura similar a uma banda de condução.	32
1.17	(a) Estrutura molecular do Copolímero acoplado ao fluoróforo dansil cloreto (em destaque). (b) Comparativo da intensidade de fluorescência do copolímero com dansil cloreto e dansil cloreto puro. Note o deslocamento da banda de emissão para a região do azul.	34
1.18	Espectro de fluorescência de diferentes oligômeros, para excitação em 333nm: (a)ON7[5'- C^{fl} CT (CTG ACC CAC CCA CCA TT-3')], (b)ON8[5'- $C^{fl}C^{fl}$ T (CTG ACC CAC CCA CCA TT-3')], (c)ON8[5'- $C^{fl}C^{fl}C^{fl}$ (CTG ACC CAC CCA CCA TT-3')]. Aqui, o índice fl representa a posição do fluoróforo.	35
1.19	Espectros de (a) absorção e (b) fluorescência do monômero copolimerizável DANSAEP em diferentes solventes: (2)Éter dietílico,(3)Benzeno,(4)Dioxano, (5)Tetrahidrofurano,(7)Acetona,(9)Dimetilformamida.	36
1.20	Estados eletrônicos de um fluoróforo diluído em um solvente.	37
1.21	(a) Diagrama de níveis de energia indicando a influência da relaxação do solvente para o espectro de emissão, (b) Deslocamentos solvatocrômicos: Hipsocrômico - deslocamento para o azul e Batocrômico - deslocamento para o vermelho. Red shift	40
1.22	(a) Molécula de DMABN, onde são mostradas as partes doadora e receptora de elétrons da molécula, pré-requisitos para que ocorra o fenômeno de TICT. (b) Emissão do primeiro nível (F_B) sem torção molecular, emissão do segundo nível (F_A) com torção molecular. Espera-se redução no gap de energia com a rotação de 90^0	41
1.23	(a) Estrutura química da molécula do trans-2-[4-(dimetilamino)]estiril]benzotiazol (DMASBT). (b) Intensidade de emissão do DMASBT em dioxano, para diferentes temperaturas do sistema.	42
2.1	Aparato experimental simplificado para medida de absorção apenas da solução a ser analisada.	53
2.2	(a) Diagrama de energia do princípio de Franck-Condon, onde temos uma seta para cima representando a absorção e outra para baixo representando a emissão.(b) Temos a representação gráfica do deslocamento de Stokes, diferença entre os níveis de energia de absorção e emissão.	56

2.3	(a) Espectro de absorção e (b) Diagrama de níveis de energia do benzeno.	61
2.4	Processo de excitação e emissão de um dipolo em um meio dielétrico, com ênfase para as transições que ocorrem com os campos reativos. Os círculos grandes representam as moléculas do fluoróforo, enquanto as pequenas elipses representam as moléculas do solvente com seus respectivos momentos de dipolo.	67
3.1	Estrutura química (a) Dansilglicina e (b) DGP - Dansilglicinato de 3-(N-Pirrolil)Propila.	72
3.2	Aparato experimental simplificado do funcionamento de um espectrofotômetro usado para medidas de absorção.	76
3.3	Aparato experimental usado para medida de fluorescência.	77
4.1	(a) Espectros de absorção do Dansilglicina em tolueno (linha vermelha) e acetonitrila (linha azul). (b) Espectros de absorção do Dansilglicina em clorofórmio (linha verde) e diclorometano (linha preta). Note que em solventes polares, há o surgimento de um banda de absorção bem definida em 338nm.	79
4.2	(a) Espectros de emissão do Dansilglicina em Acetonitrila. (b) Comprimento de onda do pico de emissão em função da constante dielétrica do solvente.	80
4.3	Espectros de emissão de Dansilglicina em diferentes solventes a temperatura ambiente (22°C).	81
4.4	Regressão linear para as diferentes funções de polaridade: (a) Equação de Lippert-Mataga - $m_1 = 5988,6\text{cm}^{-1}$; (b) Equação Bakhshiev - $m_2 = 1929,6\text{cm}^{-1}$; (c) Equação de Kawski-Chamma-Viallet - $m_3 = 1025\text{cm}^{-1}$; e (d) Reichardt-Ravi - $m_3 = 4841,0\text{cm}^{-1}$. Em todas as regressões, o coeficiente de correlação foi superior a 0,96.	85
4.5	Influência da temperatura sobre o espectro de emissão do Dansilglicina em diferentes solventes: (a) Clorofórmio e (b) Acetonitrila. Note que o comprimento de onda de máxima emissão não varia com a temperatura da amostra.	87

- 4.6 (a) Intensidade da pico de emissão em função da temperatura das soluções de Dansilglicina em clorofórmio (quadrados) e em acetonitrila (círculos). Note que a dependência funcional com a temperatura parece independe da polaridade do solvente. (b) Diagrama da cinética de transição entre os níveis de energia do Dansilglicina. K_r e K_{nr} representam as taxas de decaimento radiativo e não-radiativo, respectivamente. k_1 e k_2 são as taxas de transições entre os níveis B^* e A^* 88
- 4.7 Dependência térmica do rendimento quântico para o Dansilglicina em clorofórmio (círculos) e acetonitrila (quadrados). A razão $\Phi_F(T)/\Phi_F(T_0)$ foi obtida a partir dos dados de emissão, com uso da equação (4.13). A temperatura de referência foi $T_0 = 295,15\text{K}$ 90
- 4.8 Espectros de (a) absorção e (b) emissão do DGP em tolueno e acetonitrila. 91
- 4.9 Espectros de emissão normalizados do Dansilglicinato de 3-(N-pirrolil)propila (DGP) em diferentes solventes. 93
- 4.10 Regressão linear para as diferentes funções de polaridade: (a) Equação de Lippert-Mataga - $m_1 = 3408,3\text{cm}^{-1}$; (b) Equação Bakhshiev - $m_2 = 1197,0\text{cm}^{-1}$; (c) Equação de Kawski-Chamma-Viallet - $m_3 = 1475,8\text{cm}^{-1}$; e (d) Reichardt-Ravi- $m_3 = 2962,9\text{cm}^{-1}$. Em todas as regressões, o coeficiente de correlação foi superior a 0,95. 95
- 4.11 Espectro de emissão do DGP em (a) tolueno e (b) em acetonitrila, para diferentes temperaturas. 96
- 4.12 Dependência térmica do rendimento quântico do DGP em tolueno (círculos) e acetonitrila (quadrados). A razão $\Phi_F(T_0)/\Phi_F(T_0)$ foi obtida a partir dos dados de emissão, com uso da equação (4.13). A temperatura de referência foi $T_0 = 295,15\text{K}$ em acetonitrila. 97
- 4.13 Comparativo das propriedades espectroscópicas do DGP e do Dansilglicina em acetonitrila. (a) Espectro de absorção do DGP (linha preta) e do Dansilglicina (linha vermelha). (b) Espectro de emissão do DGP (linha preta) e do Dansilglicina (linha vermelha) reescalados pelo pico de emissão destes fluoróforos a uma temperatura de referência $T_0 = 22\text{ }^\circ\text{C}$. (c) Dependência térmica do rendimento quântico do DGP (círculos pretos) e do Dansilglicina (quadrados vermelhos) em acetonitrila, com $T_0 = 22\text{ }^\circ\text{C}$ 98

SUMÁRIO

1	Introdução	13
1.1	Interação da radiação com a matéria	13
1.2	Estrutura básica de compostos orgânicos fluorescentes	17
1.2.1	Grupos Fluoróforos	18
1.2.2	Teoria dos Orbitais Moleculares	20
1.2.2.1	Orbitais Atômicos	20
1.2.2.2	Orbitais Moleculares	22
1.2.3	Transições Eletrônicas	26
1.3	Polímeros Condutores	28
1.3.1	Estrutura molecular e mecanismo de condução em polímeros condutores	29
1.4	Monômeros Fluorescentes	32
1.5	Visão geral sobre o efeito de solvatação	36
1.5.1	Influência da temperatura	39
1.5.2	Transferência de Carga Intramolecular por Torção - TICT	40
1.6	Objetivos	43
2	Formalismo	44
2.1	Coefficientes de Einstein - Abordagem Semi-Clássica	44
2.1.1	Aproximação por um dipolo oscilante - Força do Oscilador	47
2.2	Absorção Linear - Lei de Beer-Lambert	50
2.3	Transições - Princípio de Franck-Condon e Regras de seleção em detalhes	54

SUMÁRIO	12
2.3.1 Princípio de Franck-Condon	54
2.3.2 Regras de seleção em detalhes	57
2.3.2.1 Acoplamento Spin-Órbita	58
2.3.2.2 Moléculas Poliatômicas - Condição de Simetria	60
2.4 Fluorescência	61
2.5 Efeitos do Solvente	64
2.5.1 Outros Modelos	69
3 Procedimento experimental	72
3.1 Amostras	72
3.1.1 Solventes	74
3.2 Medidas de Absorção	75
3.3 Medidas de Fluorescência	76
4 Resultados e discussões	78
4.1 Caracterização Espectroscópica do Dansilglicina	78
4.1.1 Espectros de Absorção e Emissão	78
4.1.2 Efeito solvatocrômico	81
4.1.2.1 Parâmetros da polaridade	82
4.1.2.2 Dependência da Temperatura no espectro de emissão	86
4.2 Resultados DGP	91
4.2.1 Espectros de Absorção e Emissão	91
4.2.2 Efeito solvatocrômico	92
4.2.2.1 Parâmetros da polaridade	94
4.2.2.2 Dependência do espectro de emissão com a temperatura	96
4.2.2.3 Fluorescência DGP × Fluorescência Dansilglicina	98
5 Conclusão	100
REFERÊNCIAS	102

Capítulo 1

Introdução

1.1 Interação da radiação com a matéria

A natureza da radiação eletromagnética e sua interação com a matéria são alguns dos problemas mais tradicionais da Física, cujas soluções foram responsáveis não só pela produção de conhecimento básico mas por grande parte do desenvolvimento de novas tecnologias. De fato, os primeiros trabalhos sobre a natureza da radiação eletromagnética remontam do século XVII, com debates que se estenderam por mais de três séculos. Em 1675, Issac Newton idealizou que a luz era como um fluxo de minúsculas partículas, enquanto que em 1678 Christian Huygens sugeriu que a luz comportava-se como as ondas que se propagavam em meio material. A experiência de Thomas Young, denominado de experimento de fenda dupla (1801), demonstrou a existência de fenômenos ópticos, para os quais a teoria corpuscular da luz seria inadequada, sendo possíveis se a luz tivesse um comportamento ondulatório.

Embora a natureza ondulatória da luz estivesse bem estabelecida, vários problemas foram encontrados no que diz respeito ao meio de propagação da luz e sua emissão por meios materiais. Em ambos os casos, a produção de conhecimento foi responsável por uma mudança no entendimento da natureza das grandezas físicas. Em 1900, Max Planck encontrou a famosa lei de radiação que descrevia quantitativamente a intensidade da luz emitida em diferentes frequências ν de um corpo negro. Para derivar a densidade

de energia, Planck teve que assumir que a energia da luz era composta de um número definido de partes : Ele acreditava que a divisão da radiação não era propriamente só a radiação do campo, mas o resultado da interação da luz com a matéria (2).

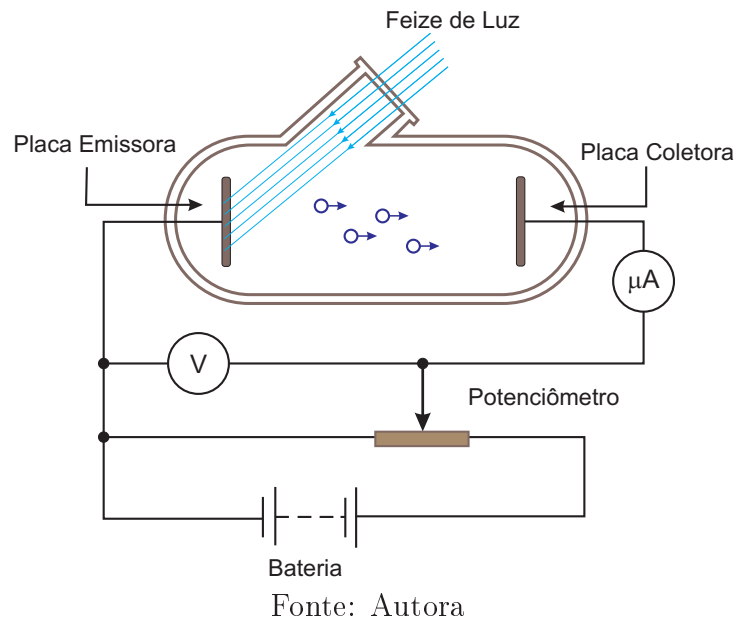
A partir dos trabalhos de Planck, Einstein explicou o fenômeno da emissão de elétrons por um material metálico quando exposto à radiação eletromagnética, denominado de efeito fotoelétrico. Einstein mostrou que este fenômeno estaria diretamente relacionado à quantização da energia proposta no estudo da radiação de corpo negro. Ele corroborou a hipótese de Planck que a energia contida em ondas eletromagnéticas de frequência ν poderia apenas ser um múltiplo de $h\nu$, onde h é denominada de constante de Planck. Desta forma, a radiação seria composta por quanta de energia mutuamente independentes, e de energia $h\nu$. Einstein então aplicou o conceito de independência destes quanta para explicar a lei de Stokes de fluorescência (luz emitida tem uma frequência mais baixa do que a absorvida), a ionização dos gases pela luz ultravioleta, e o efeito fotoelétrico em sólidos (2).

Inicialmente observado por Becquerel (1839) e Hertz (1887), o efeito fotoelétrico foi um dos primeiros problemas estudados que envolveu a interação da radiação eletromagnética com os elétrons da matéria. O aparato experimental que evidencia este efeito consiste em um circuito elétrico que contém um tubo de raios catódicos como um de seus componentes, como mostra a figura 1.1.

O tubo contém um eletrodo de metal chamado de fotocátodo e um ânodo que são mantidos a uma diferença de potencial de alguns volts. Quando uma radiação eletromagnética incide na superfície do fotocátodo, ocorre a emissão de elétrons que são coletados pelo ânodo, dando origem a uma corrente elétrica que pode ser medida por um amperímetro no circuito(3). Contudo, a emissão de elétrons por parte do fotocátodo é uma função da frequência da radiação e independente de sua intensidade. Einstein assumiu que no processo fotoelétrico um quantum é completamente absorvido por um elétron no fotocátodo e que a energia cinética máxima dos elétrons liberados do sólido deveria ser:

$$K_{max} = h\nu - \phi \quad (1.1)$$

Figura 1.1: Aparato experimental para comprovação do efeito fotoelétrico.



onde ϕ é a função trabalho do sólido.

A função trabalho é a energia mínima necessária para arrancar um elétron da superfície do fotocátodo. Fazendo uma analogia com os poços de potenciais da mecânica quântica é a energia mínima para que um elétron vença a barreira de potencial e saia de um nível de energia para outro. (3, 4)

O estudo do efeito fotoelétrico revelou que a absorção da energia dos quanta é um dos mecanismos pelo qual ocorre a interação da radiação com a matéria. Além da absorção, os fenômenos de emissão e de espalhamento da radiação por meios materiais permitem esclarecer a estrutura da matéria, bem como determinar suas propriedades microscópicas. O conjunto destes três fenômenos é a base de uma das principais áreas de estudo da Física, denominada de Espectroscopia. No fenômeno de absorção, uma partícula sofre uma transição de um estado de menor energia, denominado de estado fundamental, para um estado de maior energia, chamado de estado excitado, ao absorver a energia de um fóton. Embora pareça simples, a absorção de radiação pela matéria envolve uma série de fatores, tais como a estrutura do sistema, suas interações com o ambiente externo, efeitos térmicos, entre outros (5). Um vez que ocupa o estado excitado, a partícula pode relaxar para o estado fundamental por meio da emissão de um fóton, que carrega total ou

parcialmente o excesso de energia. Este processo é chamado de emissão e, assim como a absorção, depende de vários fatores (5). Diferente dos fenômenos de absorção e emissão, o espalhamento de ondas eletromagnéticas corresponde a transferência de momento linear por parte de um modo coletivo do sistema físico, acompanhado (regime heterodinâmico) ou não (regime homodinâmico) de transferência de energia (6).

Medidas dos fenômenos de absorção, emissão e espalhamento fornecem importantes informações estruturais que permitem investigar mecanismos moleculares. Por isso, a espectroscopia vem sendo largamente utilizada como ferramenta para caracterizar novos materiais, auxiliando assim o desenvolvimento de novos dispositivos eletro-ópticos. Como exemplos, podemos citar o estudo de propriedades ópticas de nanoestruturas de ouro com potencial aplicação como biosensores (7), a caracterização de polímeros conjugados fluorescentes usados em sensores químicos (8, 9, 10) e a determinação das propriedades ópticas de compostos orgânicos usados como marcadores (11) e em dispositivos emissores de luz orgânicos (OLEDs) (12).

Neste trabalho será realizada a caracterização das propriedades espectroscópicas de absorção e emissão de compostos orgânicos fluorescentes, mais especificamente que contém o grupamento dansila. Em particular, serão investigados dois compostos que apresentam espectros de fluorescência associados ao mecanismo de transferência de carga intramolecular por torção (TICT - twisted intramolecular charge transfer). Um dos compostos estudados é a dansilglicina, que consiste em fluoróforo amplamente conhecido, usado na identificação dos sítios de ligação da albumina sérica humana (13, 14) e como marcador na caracterização da eficiência de ligação de compostos farmacêuticos (15, 16). O outro composto investigado é o dansilglicinato de pirrol (DGP), um derivado do pirrol e da dansilglicina. Este composto é um monômero sintetizado recentemente pelo Grupo de Eletroquímica do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas. Para uma melhor compreensão do objeto de estudo do nosso trabalho, nas próximas seções será realizada uma revisão de fenomenologia de compostos orgânicos fluorescentes.

1.2 Estrutura básica de compostos orgânicos fluorescentes

Nesta seção será realizada uma breve revisão sobre a estrutura básica de compostos orgânicos fluorescentes. Materiais orgânicos vêm sendo utilizados para estudos ópticos de não linearidade, substituindo os convencionais materiais inorgânicos. Isto se deve a facilidade de modificação das propriedades ópticas destes sistemas a partir de sua estrutura química. A modificação dessas propriedades tem sido fundamental para a pesquisa aplicada, em especial para a indústria de eletrônicos que tem sido uma das maiores patrocinadoras de pesquisas para o desenvolvimento de sólidos moleculares e polímeros conjugados com propriedades semicondutoras. Esses materiais têm sido usados na fabricação de mostradores digitais (17), armazenadores de informação (dispositivos de memória) (18), lasers (19), entre outras aplicações.

Existe uma diferença básica entre materiais orgânicos e inorgânicos quanto a resposta óptica não linear na presença do campo elétrico intenso da luz laser. Esta consiste em como ocorre a interação da radiação com a matéria. Para moléculas orgânicas, a resposta óptica deve-se principalmente a forte deformação das orbitais moleculares de cada molécula, já em materiais inorgânicos a resposta está associada a transições entre os níveis de energia de um átomo (20).

Compostos orgânicos podem ter ligados a sua estrutura grupos que estão diferentemente relacionados à capacidade de fluorescência da molécula. Este aspecto será discutido na próxima seção 1.2.1. Ainda quanto a estrutura molecular dos compostos orgânicos, a existência de orbitais moleculares do tipo σ e π dão origem a uma rica fenomenologia associada a transições eletrônicas mediadas por radiação eletromagnética. Estes pontos serão discutidos em detalhes nas seções 1.2.2.2 e 1.2.3.

1.2.1 Grupos Fluoróforos

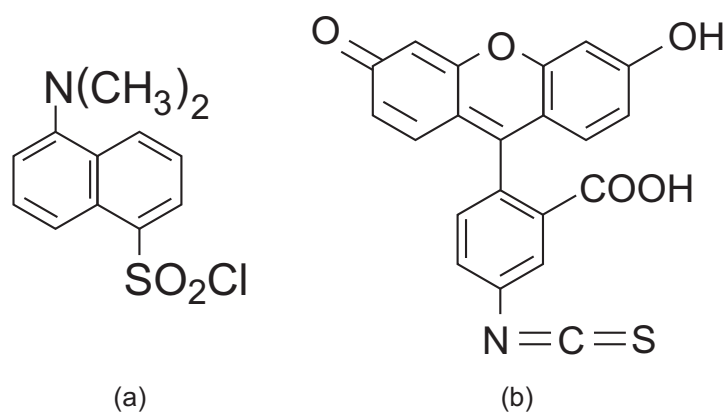
Fluoróforos são moléculas orgânicas que contêm grupos funcionais capazes de emitir radiação quando excitados em suas bandas de absorção. Típicamente contêm anéis aromáticos ou grupos cíclicos combinados, com muitas ligações π conjugadas. Estes materiais podem ser empregados como marcadores (21), permitindo a identificação de reações químicas e bioquímicas (22). Estes podem ser classificados como intrínsecos e extrínsecos.

Os fluoróforos intrínsecos são aqueles em que fluorescência ocorre naturalmente. Já os extrínsecos são aqueles que só fluorescem quando se ligam a outras moléculas (23). Um exemplo de fluoróforo intrínseco é o triptofano presente nas proteínas (23). Este é um composto orgânico aromático heterocíclico que absorve próximo a 280nm e emite próximo a 340nm. Um exemplo de fluorescência extrínseca é a decorrente da ligação de corantes com o DNA (23). O DNA contém bases nitrogenadas que parecem fluoróforos, mas ele não é ou é fracamente fluorescente. Uma característica importante é que uma grande variedade de corantes ligam-se espontaneamente ao DNA, possibilitando assim seu uso para visualização e identificação de cromossomos (23).

A partir do desenvolvimento de fluoróforos extrínsecos é possível marcar macromoléculas que não apresentem fluorescência ou simplesmente não apresentem essa propriedade no comprimento de onda que se deseja estudar. Existe uma grande variedade de fluoróforos extrínsecos. Podemos destacar dois que são comercializados como marcadores de proteínas e têm sido amplamente utilizados em pesquisas nas áreas de biofísica e bioquímica (24, 23, 25, 26). São eles o cloreto de dansila (cloreto de 1-dimetilamina-5-naftilsulfonila) e o isocianato de fluoresceína (FITC) que fluorescem ao se ligarem em proteínas, emitindo respectivamente no comprimento de onda em torno 520nm e 525nm. A figura 1.2 mostra a estrutura química destes dois compostos.

O grupo dansila apresenta uma alta sensibilidade a polaridade do solvente, ou seja, variações no momento de dipolo dos solventes. Esta característica é evidenciada nos espectros de emissão do N-[2-[[[5-(N,N-dimetilamino)-1-naftalenila]sulfonila]-amino]etila]-2-metilamida em diferentes solventes (1), como mostra a figura 1.3. Em seções posteri-

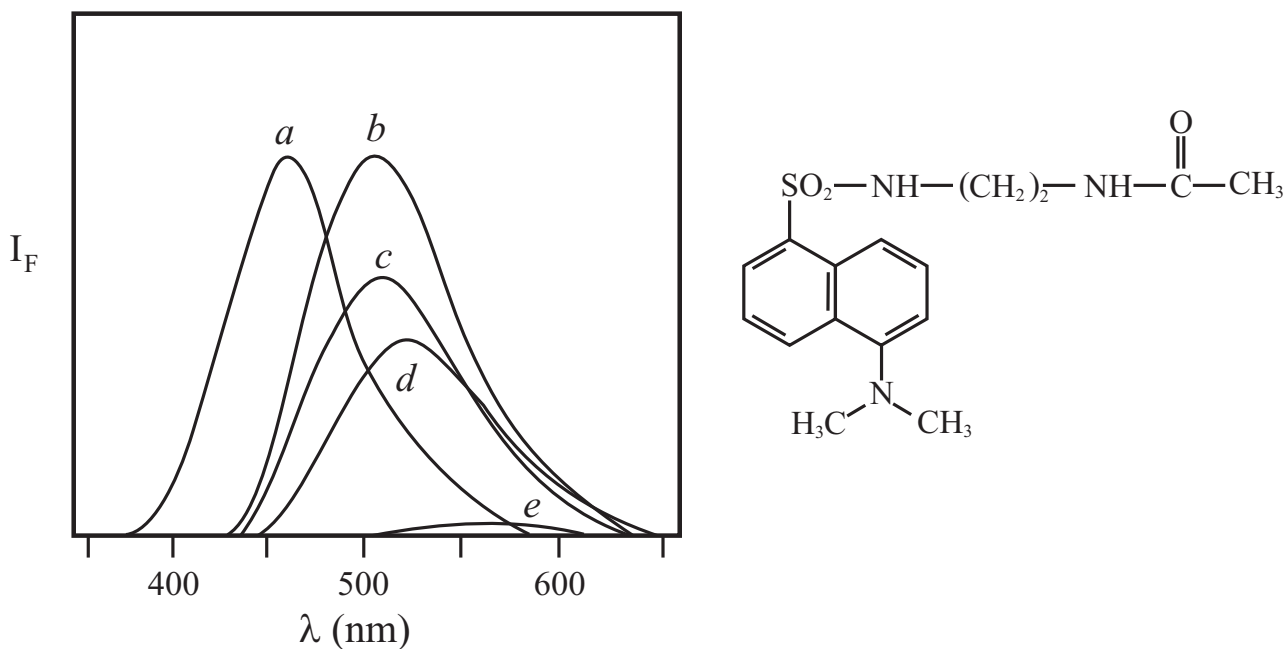
Figura 1.2: Estrutura química do (a) cloreto de dansila e (b) do isocianato de fluoreceína.



Fonte: Lakowicz (2006)

ores faremos um estudo detalhado sobre esse comportamento na presença de diferentes solventes.

Figura 1.3: Estrutura química e espectro de emissão do N-[2-[[[5-(N,N-dimetilamino)-1-naftalenila]sulfonila]-amino]etila]-2-metilamida em diferentes solventes: (a)ciclohexano, (b) diclorometano, (c)acetona, (d)metanol e (e) água (1). Note que o comprimento de onda correspondente ao máximo de emissão se desloca cerca de 100 nm à medida que a polaridade do solvente aumenta.



Fonte: Farley (1986)

Uma última observação sobre o grupo fluoróforo é a possibilidade de ser covalentemente ligado a macromoléculas ou interagir com íons específicos. E que emissão observada neste grupo pode ocorrer do UV ao infravermelho.

1.2.2 Teoria dos Orbitais Moleculares

A compreensão das propriedades dos orbitais moleculares é fundamental para entender como se dá a interação da radiação eletromagnética com compostos orgânicos. Para tanto, um bom ponto de partida é revisar as características dos orbitais atômicos do átomo de hidrogênio, obtidos analiticamente a partir da equação de Schrödinger (4). Isto permitirá entender como ocorre a formação dos orbitais moleculares e a distribuição dos níveis de energia das moléculas orgânicas.

1.2.2.1 Orbitais Atômicos

Segundo a equação Schrödinger, a função de onda de um elétron sujeito ao potencial Coulombiano do núcleo tem o seguinte formato:

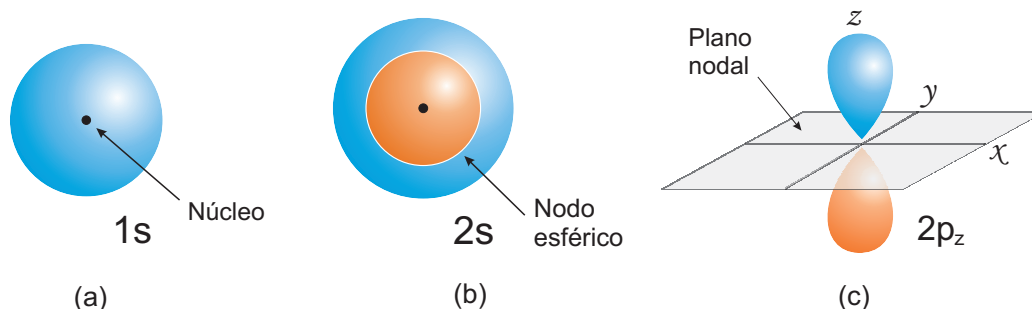
$$\varphi_{n,l,m}(r,\theta,\phi) = R_{n,l}(r)Y_l^m(\theta,\varphi) \quad (1.2)$$

Aqui $R_{n,l}(r)$ é uma função que estabelece a dependência radial da função de onda, com n sendo o número quântico associado ao nível de energia ocupado pelo elétron, enquanto l representa o seu momento angular orbital. A dependência angular da função de onda é dada pelos harmônicos esféricos $Y_l^m(\theta,\varphi)$, com m representando o número quântico associado à componente z do momento angular orbital do elétron. A parte angular da função de onda é responsável pela simetria e paridade do orbital atômico, como vemos na figura 1.4. É importante lembrar que os números quânticos satisfazem as seguintes relações: $l < n$ e $|m| \leq l$.

O estado fundamental corresponde a $n = 1$, de forma que $l = 0$ e $m = 0$. O orbital atômico possui uma simetria esférica, com a função de onda sendo real:

$$\varphi_{1,0,0}(r,\theta,\phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}} \quad (1.3)$$

Aqui r é o raio da superfície esférica e a_0 é o raio de Bohr. A equação 1.3 representa

Figura 1.4: Orbitais atômicos: (a) 1s, (b) 2s e (c) 2p_z.

Fonte: Hornback(2006)

o orbital atômico 1s, como mostra a figura 1.4(a). De fato, os orbitais atômicos com simetria esférica são denominados de orbitais *s*.

O primeiro estado excitado ($n = 2$) do átomo de hidrogênio possui a seguinte função de onda:

$$\varphi_{1,0,0}(r,\theta,\phi) = \frac{1}{\sqrt{8\pi a_0^3}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}} \quad (1.4)$$

Com $l = 0$ e $m = 0$, mais uma vez o orbital atômico é real e possui uma simetria esférica, como mostra a figura 1.4(b), sendo chamado de orbital 2s. É importante observar que quando $r < 2a_0$, a função será positiva, enquanto que para $r > 2a_0$ será negativa. O ponto $r = 2a_0$ corresponde ao ponto em que a função de onda se anula, sendo chamado de nodo.

Uma mudança na simetria dos orbitais é quando $l = 1$, com $m = 0, 1, -1$. Para este caso a função de onda é complexa, pois teremos o termo com dependência angular. Este orbital não é esféricamente simétrico, sua forma se assemelha a um halteres, com regiões com alta probabilidade de encontrar o elétron sobre os lados opostos do núcleo, como pode ser visto na figura 1.4(c) (4, 27). Os orbitais com esta simetria são chamados de orbitais *p*

As soluções da equação 1.2 para este caso são:

$$\varphi_{n=2,l=1,m=1} = -\frac{1}{8\sqrt{\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \text{sen}(\theta) e^{i\varphi} \quad (1.5)$$

$$\varphi_{n=2,l=1,m=0} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \cos(\theta) \quad (1.6)$$

$$\varphi_{n=2,l=1,m=-1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \operatorname{sen}(\theta) e^{-i\varphi} \quad (1.7)$$

Estas equações são respectivamente para os orbitais p_z , p_x e p_y . Estes orbitais possuem a mesma energia e são mutuamente perpendiculares. A mesma análise que foi feita para o orbital 2s em relação ao sinal da função e o aparecimento de uma região nodal, também se aplica aos orbitais 2p.

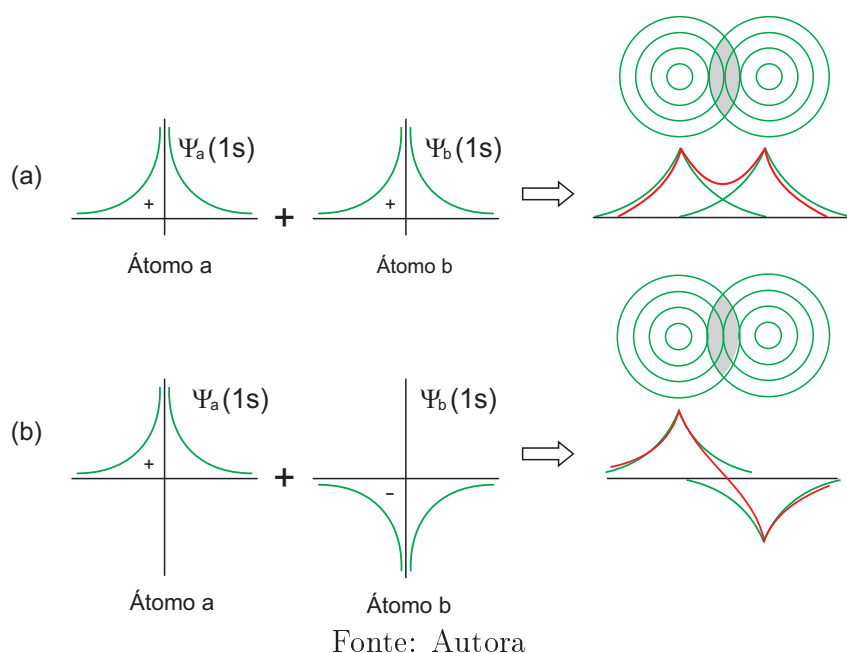
Uma observação importante sobre a distribuição dos elétrons nos orbitais atômicos, diz respeito a sua natureza. Por serem partículas com spin semi-inteiro, apenas dois elétrons podem ocupar simultaneamente um orbital atômico. De fato, elétrons são férmions e obedecem ao princípio de exclusão de Pauli.

1.2.2.2 Orbitais Moleculares

Orbitais moleculares são o resultado de uma sobreposição de orbitais atômicos, ou seja, da combinação linear de orbitais atômicos. Vamos entender como se obtém estes orbitais moleculares, partindo do exemplo mais simples possível que são átomos de hidrogênio. Considere dois átomos de hidrogênio no estado fundamental, a e b , com suas respectivas funções de onda $\psi_a(1s)$ e $\psi_b(1s)$. A combinação linear das duas funções de onda pode ocorrer de forma simétrica ou antissimétrica, como representado na figura 1.5 (4).

Na figura 1.5(a), é possível observar que a combinação simétrica dos orbitais atômicos resulta em um aumento na densidade de probabilidade de encontrar os elétrons entre os núcleos. Este tipo sobreposição dos orbitais atômicos ocorre na formação da molécula de hidrogênio (H_2) e resulta em um orbital mais estável e com uma energia menor do que a do orbital atômico, denominado orbital molecular ligante. Já na figura 1.5(b), temos que a combinação anti-simétrica dos orbitais atômicos faz com que haja uma redução na densidade de elétrons entre os núcleos, com o orbital resultante apresentando um nodo.

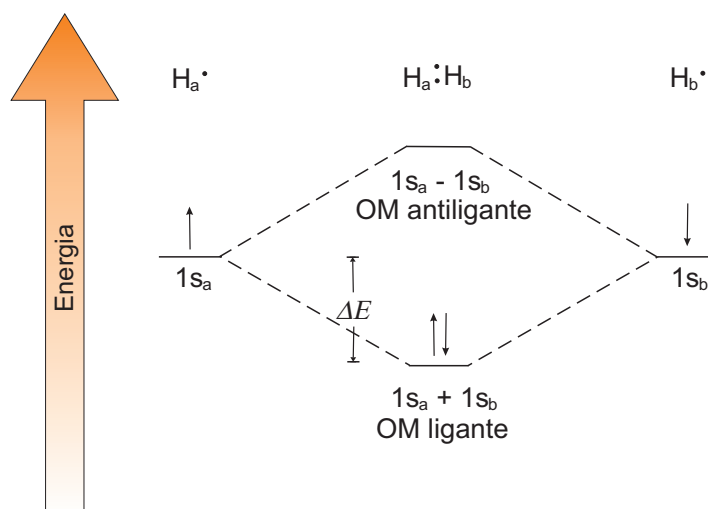
Figura 1.5: Sobreposição de funções de onda de dois átomos a e b, formando em (a) orbital ligante e em (b) orbital antiligante.



Este orbital molecular é denominado antiligante, possuindo uma energia maior do que a dos orbitais atômicos originais.

Na figura 1.6, é apresentado o diagrama dos níveis de energia do orbital molecular da molécula de H_2 . Podemos observar que o orbital molecular ligante tem uma energia menor que a dos orbitais atômicos e do orbital molecular antiligante. O estado fundamental corresponde ao orbital de mais baixa energia, que por sua vez está ocupado por um par de elétrons de spin antiparalelos. O estado excitado do sistema corresponde ao orbital antiligante (27, 28).

Em moléculas de átomos com muitos elétrons, orbitais moleculares podem ser de três tipos: σ , π e n . Um orbital σ é formado pela superposição simétrica de dois orbitais atômicos s , ou pela superposição de um orbital híbrido sp com um orbital s , ou ainda pela superposição colinear de dois orbitais híbridos sp . como mostra a figura 1.7. Os orbitais híbridos são resultado de uma superposição linear de orbitais de mesmo número quântico n , mas com os números quânticos l e m diferentes. No carbono, este tipo de orbital se dá pela superposição de um orbital s com um orbital p . Este tipo de orbital na será discutido em maiores detalhes mais adiante. É importante salientar que o estado excitado do orbital

Figura 1.6: Diagrama de níveis de energia para orbitais moleculares de H_2 .

Fonte: Hornback (2006)

molecular σ , denominado de σ^* , corresponde à superposição anti-simétrica (antiligante) dos orbitais atômicos envolvidos.

Um orbital molecular π é formado a partir da superposição lateral de dois orbitais atômicos, como mostra a figura 1.8. O estado excitado deste orbital molecular corresponde a uma torção da ligação, de forma que não haja a superposição dos orbitais atômicos. Este orbital anti-ligante é denominado de π^* .

Orbitais n estão diretamente associados à existência de heteroátomos numa molécula orgânica, tais como o oxigênio, o nitrogênio e o fósforo. Estes orbitais correspondem aos orbitais de elétrons não compartilhados e tem a mesma energia do átomo isolado (29).

Uma vez compreendida a formação dos orbitais moleculares, é importante identificar como se dá a distribuição de níveis de energia em uma molécula orgânica. Para tanto, considere o diagrama de energia da figura 1.9.

Como é possível observar, os orbitais σ são os de mais baixa energia, o que se deve a boa sobreposição dos orbitais atômicos. Como consequência, a excitação deste orbital requer uma energia de excitação $\Delta E_{\sigma \rightarrow \sigma^*}$ grande, o que faz com que o orbital antiligante σ^* seja o de mais alta energia. Os orbitais moleculares π ligantes não apresentam uma energia de ligação tão baixa quanto os orbitais σ ligantes, uma vez que a sobreposição dos orbitais atômicos do tipo p ocorre apenas lateralmente. Isto faz com a energia de excitação $\Delta E_{\pi \rightarrow \pi^*}$

Figura 1.7: Formação de orbitais molecular σ antiligante e ligante a partir de: (a) dois orbitais s (b) um orbital s e outro híbrido sp^3 , e (c) dois orbitais híbridos sp^3 . Note que em todos os casos, a formação do orbital molecular σ ocorre na linha que passa pelo centros do átomos envolvidos.

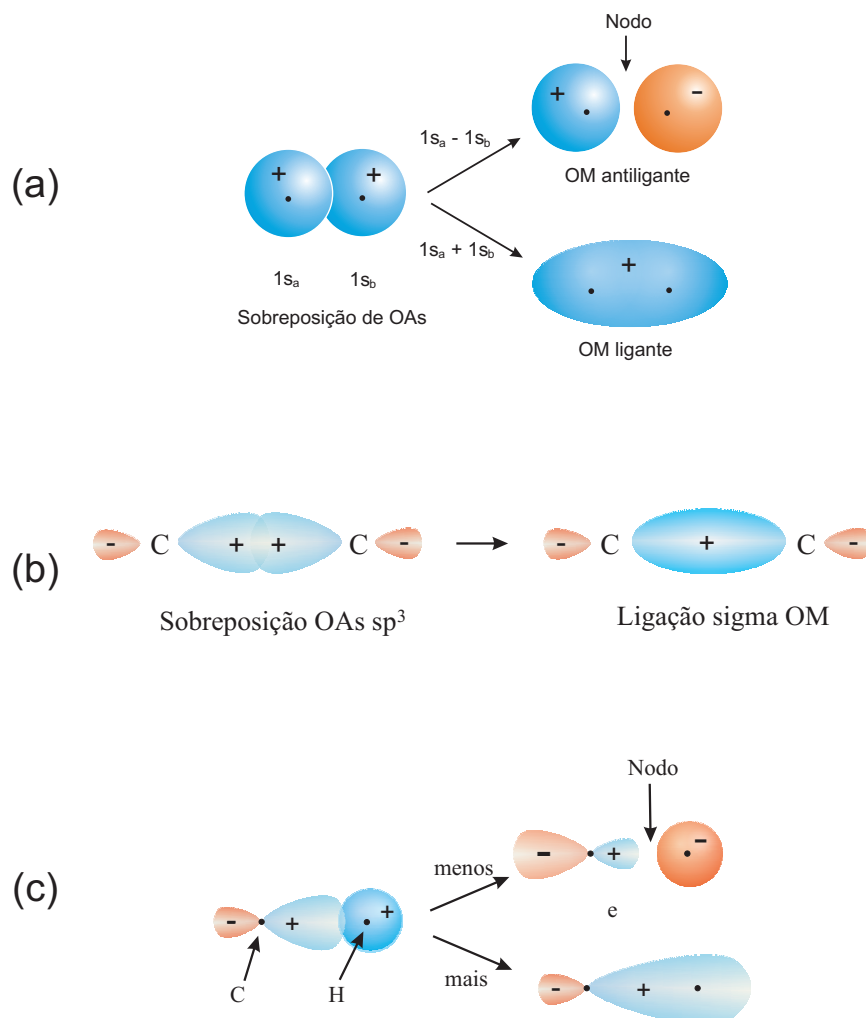
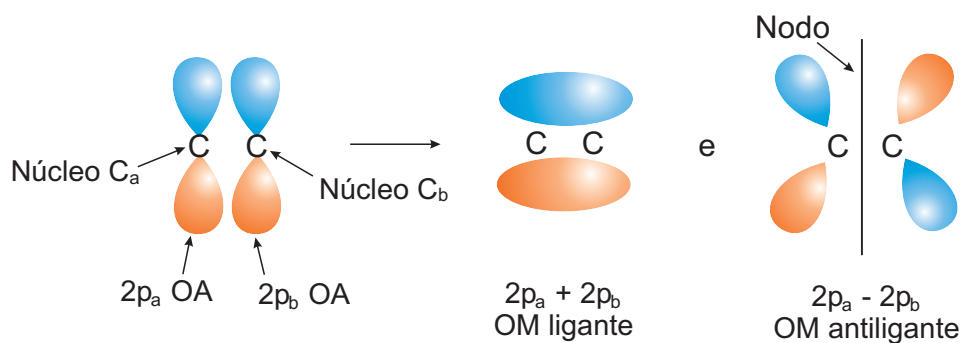


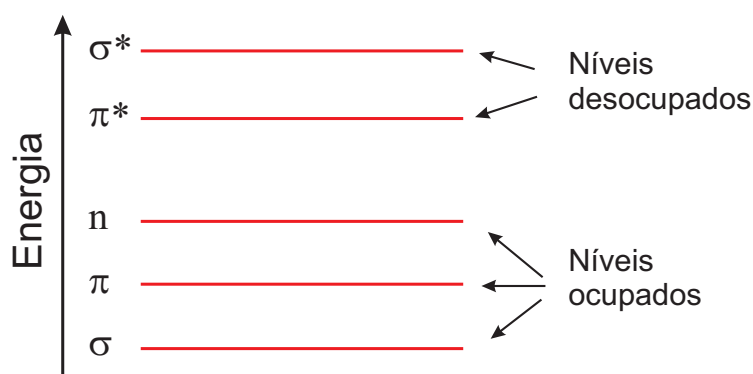
Figura 1.8: Formação de orbitais π ligante e antiligante.



Fonte: Hornback (2006)

deste tipo de orbital seja inferior à observada para a ligação σ , com o orbital antiligante π^* apresentando um energia menor que o orbital σ^* . No caso em que a molécula possui

Figura 1.9: Diagrama de níveis de energia para os orbitais moleculares.



Fonte: Autora

um heteroátomo, o orbital n contendo um par de elétrons não compartilhados pode ser excitado, dando origem a um orbital antiligante π^* . Esta transição apresenta uma energia de excitação $\Delta E_{n \rightarrow \pi^*}$ menor que as anteriores.

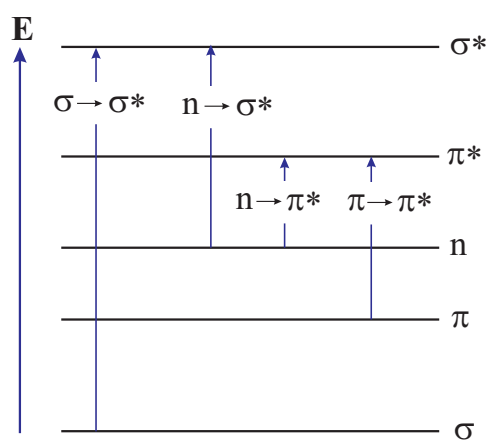
No estado fundamental os elétrons compartilhados por diferentes átomos de uma da molécula ocupam os estados ligantes, de forma que o sistema ocupa o estado fundamental, denominado de S_0 . Ao absorver um fóton, os elétrons de orbitais ligantes (σ ou π) ou os elétrons não-compartilhados (orbital n) são excitados para um orbital antiligante (σ^* ou π^*), de forma que a molécula passa a ocupar um estado de mais alta energia, S_1 . Contudo, estas transições não ocorrem livremente, uma vez que elas devem obedecer certas regras. Na próxima seção veremos quais as possíveis transições eletrônicas e as regras de seleção a que obedecem.

1.2.3 Transições Eletrônicas

Como foi descrito na seção anterior, a absorção apropriada de energia pode promover a excitação de um orbital molecular, fazendo com que uma molécula saia do estado fundamental S_0 para um estado excitado S_1 . As possíveis transições eletrônicas podem ser vistas na figura 1.10.

Para o estudo de propriedades espectroscópicas tais como, absorção e fluorescência, há dois orbitais importantes considerados. São eles: HOMO (Mais Alto Orbital Molecular Ocupado) e LUMO (Mais Baixo Orbital Molecular Desocupado), ambos para o estado

Figura 1.10: Possíveis transições eletrônicas mediante excitação da molécula pela absorção de um fóton.

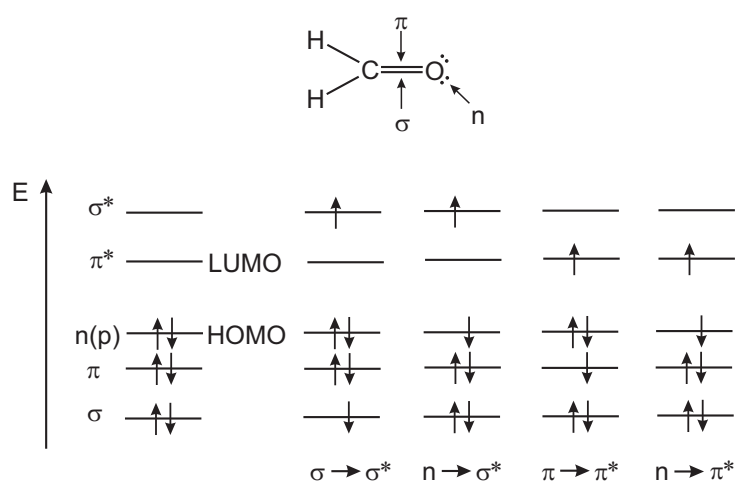


Fonte: Valeur (2001)

fundamental da molécula. Em uma molécula com anéis aromáticos e heteroátomos, o HOMO pode corresponder a um orbital π ou n , enquanto que o LUMO é necessariamente um orbital antiligante π^* .

Para exemplificar as possíveis transições eletrônicas em uma molécula que contém um heteroátomo, podemos usar o formaldeído. A fórmula estrutural e o diagrama dos níveis de energia com as transições estão explícitas na figura 1.11.

Figura 1.11: Estrutura molecular do formaldeído e possíveis transições eletrônicas mediante a excitação.



Fonte: Valeur (2001)

Na transição $n \Rightarrow \pi^*$, é importante observar que um elétron é removido do átomo de oxigênio e vai para o orbital π^* que está localizado metade sobre o átomo de carbono

e metade sobre o de oxigênio. Outro ponto relevante está associado a spin total do orbital molecular no estado fundamental. Quando um dos dois elétrons de spins opostos é promovido a um orbital molecular de energia mais alta, seu spin é em princípio imutável para que o número quântico de spin permaneça igual a zero, obedecendo a equação 1.8.

$$S = \sum s_i = 0 \quad (1.8)$$

com $s_i = +1/2$ ou $-1/2$.

Nem todas as transições que aparentemente são possíveis podem ser observadas. Certas restrições chamadas regras de seleção precisam ser consideradas. Uma importante regra de seleção estabelece que uma transição que envolva uma mudança no número quântico de spin de um elétron durante a transição é proibida. Assim transições de um estado singlete para um estado tripleto e vice-versa são proibidas. Existem ainda as transições proibidas por simetria.

As transições podem ainda ser proibidas se os orbitais tiverem a mesma paridade. Paridade é um comportamento do orbital molecular que está ligada a sua simetria. Se for feita uma rotação de modo que o centro de simetria se inverta, e esta inversão não alterar o sinal da função de onda do orbital, então este será par. Caso contrário será ímpar (30).

As regras de seleção serão discutidas de forma mais detalhadas no capítulo 2, onde estas serão demonstradas com base em princípios da mecânica quântica.

1.3 Polímeros Condutores

Os materiais poliméricos tem uma enorme aplicabilidade para os setores industriais como isolantes elétricos, capas de fios, sacolas plásticas, entre outras. Polímeros consistem em moléculas com estrutura em cadeias longas, formadas pela repetição de unidades mais simples, chamadas de monômeros. Por esta razão, polímeros apresentam um alta massa molecular (31, 32). Eles têm sido largamente estudados pelo fato de pequenas

alterações na constituição dos monômeros resultarem em profundas modificações em suas propriedades físico-químicas. (33)

Uma grande revolução no estudo desses materiais ocorreu em 1977, quando acidentalmente no laboratório do professor H. Shirakawa foram produzidos filmes de poliacetileno que apresentavam um brilho metálico e com características condutoras. Este fato levou o professor Shirakawa e seus colaboradores, prof. A. G. MacDiarmid e o prof. A. J. Heeger, a estudarem as propriedades desse novo polímero. Esta descoberta rendeu aos três pesquisadores o prêmio nobel de química em 2000. Em seus primeiros estudos, eles doparam o polímero com iodo e obtiveram filmes dourados, com alto valor de condutividade elétrica, da ordem de bilhões de vezes maior que o polímero não dopado. A partir desta descoberta foi despertado o interesse por polímeros com propriedades condutoras. (34)

O estudo dessa nova classe de polímeros condutores tem imposto um grande avanço tecnológico e industrial. Diversas aplicações inovadoras têm sido propostas e exploram a facilidade em mudar propriedades físicas e químicas dos polímeros via modificações na estrutura molecular. Dentre as vantagens destes materiais orgânicos podemos citar: a possibilidade de fabricação de mostradores flexíveis e com grandes área superficial, como pode ser visto na figura 1.12. Grandes indústrias da área de produtos eletrônicos iniciaram na década de 90 pesquisas visando o aprimoramento e desenvolvimento de PLEDs (diodos emissores de luz poliméricos), mais conhecidos como OLEDs (diodos emissores de luz orgânicos), para aplicações comerciais (33, 35, 36, 37).

1.3.1 Estrutura molecular e mecanismo de condução em polímeros condutores

Polímeros condutores pertencem à classe dos polímeros conjugados que tem como característica principal a alternância de ligações duplas e simples ao longo da cadeia polimérica, como exemplificado na figura 1.13(a). Além da alternância de ligações, alguns polímeros podem apresentar anéis aromáticos que podem contribuir para o aumento nas

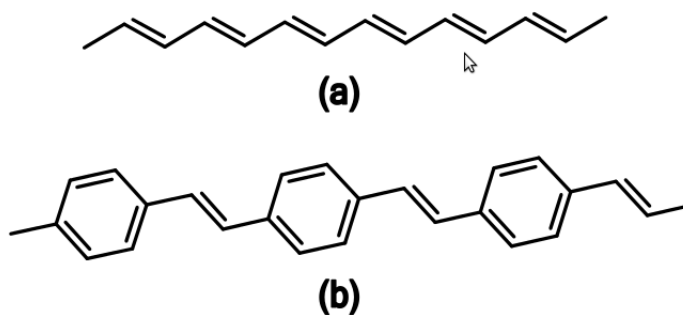
Figura 1.12: Protótipo de tela ultrafina e enrolável da Sony feita de OLEDs, que pode ser dobrada em torno de um tubo de 4mm e continuar mostrando vídeo.



Fonte: Sony

propriedades de condução do polímero, como mostrado na figura 1.13b.

Figura 1.13: Estrutura molecular: (a) poliacetileno e (b) poli(para fenileno vinileno).



Fonte: Nodari (2005)

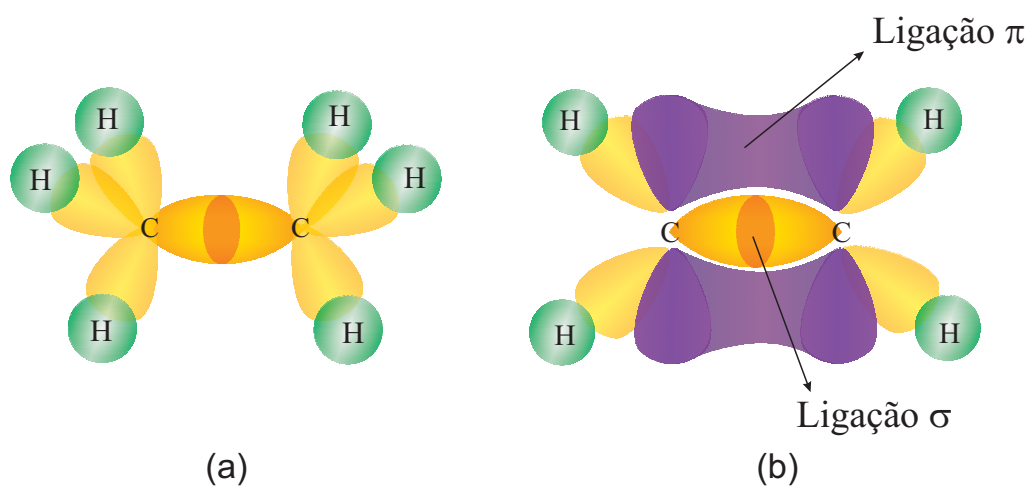
Como basicamente em polímeros temos ligações entre carbonos é necessário entender como ocorrem as transições eletrônicas nestas estruturas mais complexas. Para isto veremos como os elétrons estão distribuídos no carbono. O átomo de carbono apresenta quatro elétrons de valência, dois ocupando o orbital s e os outros dois ocupando individualmente um orbital p . A capacidade do átomo de carbono de hibridizar seus orbitais permite que se formem ligações simples, duplas e triplas com outros átomos. Orbitais híbridos são resultado de uma superposição linear de orbitais de mesmo número quântico n , mas com os números quânticos l e m diferentes.

As hibridizações podem ser do tipo: sp , sp^2 ou sp^3 . A mais comum é a hibridização sp^3 em que se formam 4 orbitais híbridos, com os quatro elétrons de valência participando de ligações covalentes simples. Neste caso, são formados quatro orbitais moleculares do

tipo σ , a partir de superposição colinear dos funções de onda dos elétrons nos orbitais atômicos sp^3 . Este tipo de hibridização pode ser visto na figura 1.14(a).

Nos polímeros condutores, ocorre também a hibridização do tipo sp^2 . Neste caso há formação de três orbitais híbridos e um dos orbitais p_z permanece inalterado. A sobreposição entre orbitais de átomos vizinhos p_z dá origem a uma ligação π . A presença de uma ligação σ e uma π dá origem a uma ligação dupla entre átomos de carbono vizinhos, como mostra a figura 1.14(b) (27, 38).

Figura 1.14: Representação das hibridizações (a) sp^3 e (b) sp^2 .

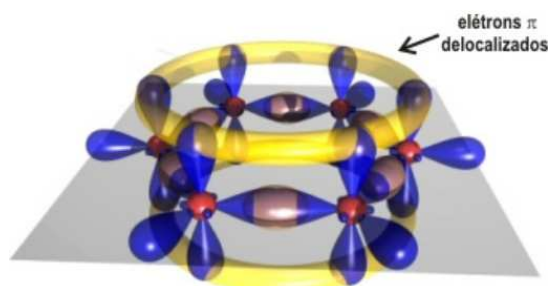


Fonte: Lower

Como foi possível observar na figura 1.13, as cadeias poliméricas podem apresentar estruturas complexas, principalmente quando o monômero possui anéis aromáticos. Neste caso, há outras transições eletrônicas que podem ser excitadas devido à presença de anéis aromáticos na estrutura molecular de monômeros e moléculas. Tomando como exemplo o sistema aromático mais simples, a molécula de benzeno, podemos ver que esta é composta por três ligações simples e três duplas. As ligações π são mais fracas que as σ , e nelas os elétrons se encontram delocalizados no anel aromático, ou seja, os elétrons ficam migrando de um orbital para outro continuamente, como pode ser visualizado na figura 1.15. Já os elétrons das ligações σ se encontram localizados entre dois átomos de carbono no estado fundamental. A interação entre os orbitais π produz uma distribuição que se assemelha a uma estrutura de bandas como na figura 1.16.

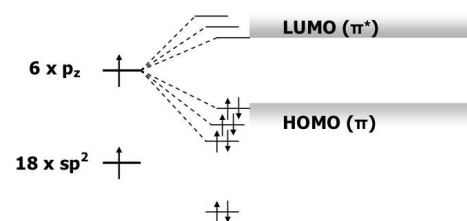
Em uma cadeia polimérica altamente conjugada, a interação entre os orbitais π faz

Figura 1.15: Elétrons delocalizados na molécula de benzeno.



Fonte: Pereira (2008)

Figura 1.16: Formação de uma estrutura similar a uma banda de condução.



Fonte: Nodari (2005)

com que a probabilidade de encontrar um elétron em qualquer ponto da cadeia seja não nula. Desta forma, dizemos que o elétron é delocalizado, com estados que se estendem ao longo da cadeia. Assim, teremos uma distribuição eletrônica contínua de estados e as interações entre orbitais π produzirão um diagrama de bandas também contínuo (39). Neste caso, a banda de valência de sistemas metálicos equivalerá ao orbital ocupado de mais alta energia (HOMO), enquanto a banda de condução é representada pelo orbital não-ocupado de mais baixa energia (LUMO), como visto na seção 1.2.3. As transições eletrônicas em polímeros condutores ocorrem pelo salto dos elétrons devido à excitação mediada por um pulso de energia ($h\nu$) (29).

1.4 Monômeros Fluorescentes

No contexto de materiais orgânicos descrito nas seções anteriores, sistemas poliméricos híbridos são aqueles constituídos por dois grupos moleculares com propriedades físico-químicas distintas. De fato, um sistema híbrido pode ser constituído por um par monômero-monômero ou por um par monômero-fluoróforo.

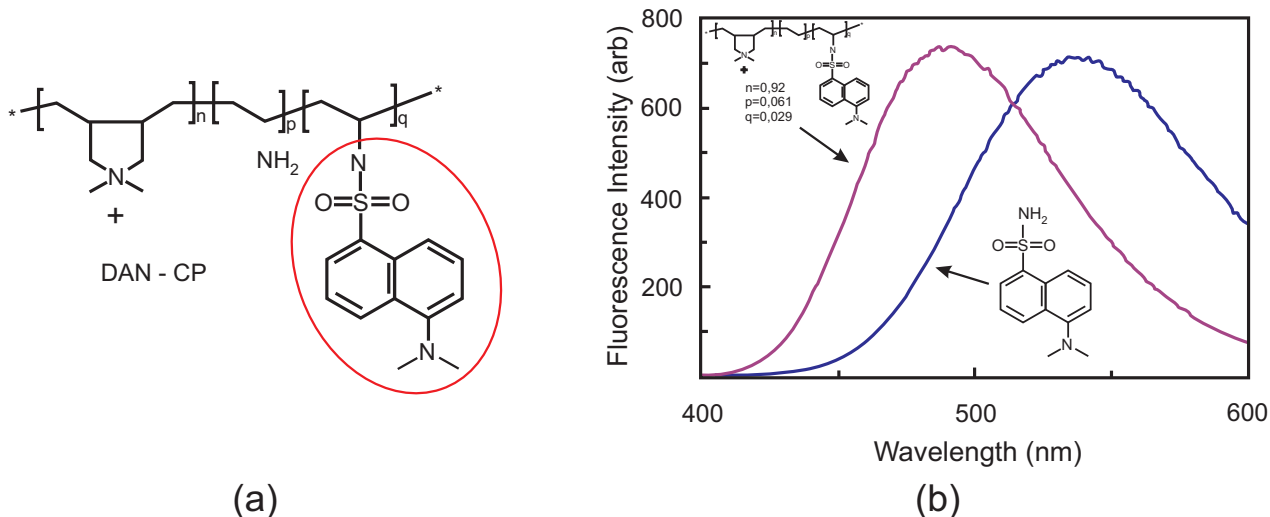
Polímeros híbridos com características condutoras do tipo monômero-monômero têm atraído grande interesse pela possibilidade de modificar algumas propriedades de interesse, tais como a fotosensibilidade e a estabilidade térmica. Um bom exemplo é o estudo do sistema híbrido poli-fenileno-etileno/poli-fenileno-vinileno (PPE/PPV), onde combina-se a mobilidade do PPV com a estabilidade de foto-oxidação do PPE para aplicar na

fabricação de células solares melhoradas. De fato, células solares baseadas em polímeros representam uma nova alternativa a esta fonte de energia elétrica renovável. Para esta aplicação buscam-se polímeros com um alto potencial de oxidação visando reduzir a foto-oxidação da camada fotoativa na presença de oxigênio e/ou água, aumentando assim a estabilidade de células fotovoltaicas. No trabalho de M.Al-Ibrahim et al (40), PPE/PPV foi usado como doador de elétrons e PCBM ([6,6]-fenil C-61 ácido butírico éster metílico) como aceitador de elétrons ambos na camada fotoativa da célula solar. O sistema possuía ainda uma camada de 100 nm de PEDOT:PSS [poli 3,4-etileno-dioxitiofeno sulfônico] sobre o eletrodo transparente de ITO e um outro eletrodo de alumínio. Comparado a sistemas tradicionais (MDMO-PPV:PCBM cuja eficiência da célula solar é 3%) as células de polímeros híbridos apresentaram uma eficiência menor (1,75%). (MDMO \rightarrow poli[2-metoxi-5-(3'-7'-octiloxi dimetil)]).

Sistemas híbridos do tipo monômero-fluoróforo também são de grande interesse, principalmente para fabricação de diodos orgânicos emissores de luz (OLED). Uma estratégia utilizada para a fabricação deste tipo de sistema foi a copolimerização do cloreto de dialildimetilamônio e N-vinilformaldeído. Para tanto, foi utilizado como precursor o Polícloreto de dialildimetilamônio (PDADMAC), que é um polímero catiônico solúvel em água. A copolimerização permitiu acoplar um fluoróforo ao sistema polimérico resultante, de forma que este pode ser usado como marcador fluorescente. A figura 1.17(a) mostra o copolímero com grupo cloreto de dansila acoplado. A caracterização espectroscópica deste sistema mostrou um deslocamento para o azul de aproximadamente 48 nm da sua banda de emissão em relação à banda de emissão do dansil cloreto puro, como mostra a figura 1.17(b). Este deslocamento sugere algumas interações com os grupos amino e amônio do copolímero. (41).

A estratégia de acoplar o fluoróforo dansila em cadeias poliméricas tem sido importante não só na perspectiva de produzir novas matérias, mas na caracterização de sistemas biológicos. Um exemplo disso é a imobilização do grupo dansil em cadeias de DNA, com o objetivo de estudar a interação do DNA com um determinado fragmento (polimerase I) (42) A escolha deste fluoróforo se deve ao seu grande deslocamento Stokes e variação de

Figura 1.17: (a) Estrutura molecular do Copolímero acoplado ao fluoróforo dansil cloreto (em destaque). (b) Comparativo da intensidade de fluorescência do copolímero com dansil cloreto e dansil cloreto puro. Note o deslocamento da banda de emissão para a região do azul.

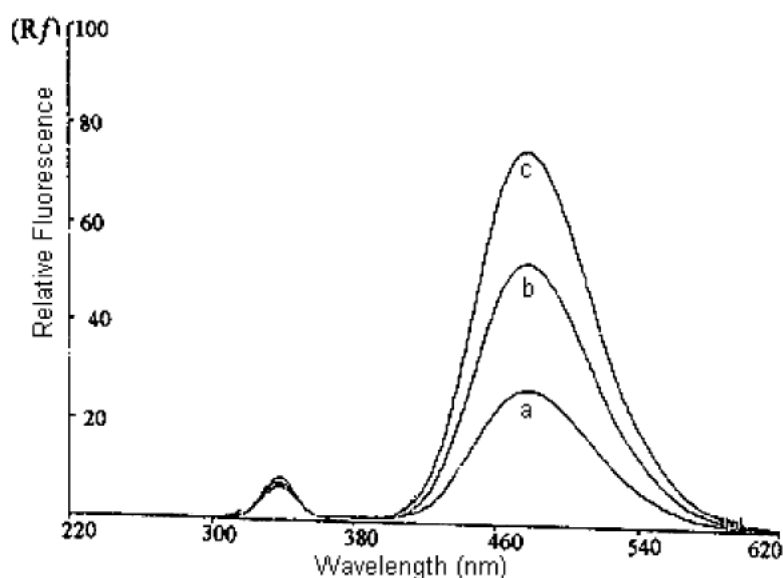


Fonte: Tanaka et al (2006)

intensidade de fluorescência com o meio. De fato, o grupo dansil tem sido empregado distinção e detecção de sequências de ácidos nucleicos para fins de diagnóstico clínico. Dependendo da escolha da posição onde estará o fluoróforo no oligonucleotídeo, é possível observar um aumento na intensidade de fluorescência, como mostra a figura 1.18. Isto pode ser explicado considerando variações na hidrofobicidade do sistema com a posição do fluoróforo na cadeia (42).

A inserção do grupo dansila na estrutura do monômero também tem sido usada na caracterização dos efeitos da polaridade de um meio ou de um solvente sobre as propriedades de polieletrólitos (43) e de filmes poliméricos (1). Na investigação das propriedades de polieletrólitos, foi sintetizado um novo monômero fluorescente copolimerizável N-[2-[[[5-(N,N-dimetilamino)-1-naftalenila]sulfonila]-amino]etila]-2-propenamida (DANSAEP), cujas propriedades espectroscópicas são similares as do grupo dansila isolado. Em particular, foi observado que a polaridade do solvente não provoca deslocamento na banda de absorção do monômero, como mostra a figura 1.19(a). Por outro lado, foi observada a presença de duas bandas de emissão na fluorescência do DANSAEP. Neste caso, foi identificado que a banda de maior energia corresponde a uma transição eletrônica que não

Figura 1.18: Espectro de fluorescência de diferentes oligômeros, para excitação em 333nm: (a)ON7[5'-C^{fl}CT (CTG ACC CAC CCA CCA TT-3')], (b)ON8[5'-C^{fl}C^{fl}T (CTG ACC CAC CCA CCA TT-3')], (c)ON8[5'-C^{fl}C^{fl}C^{fl} (CTG ACC CAC CCA CCA TT-3')]. Aqui, o índice *fl* representa a posição do fluoróforo.

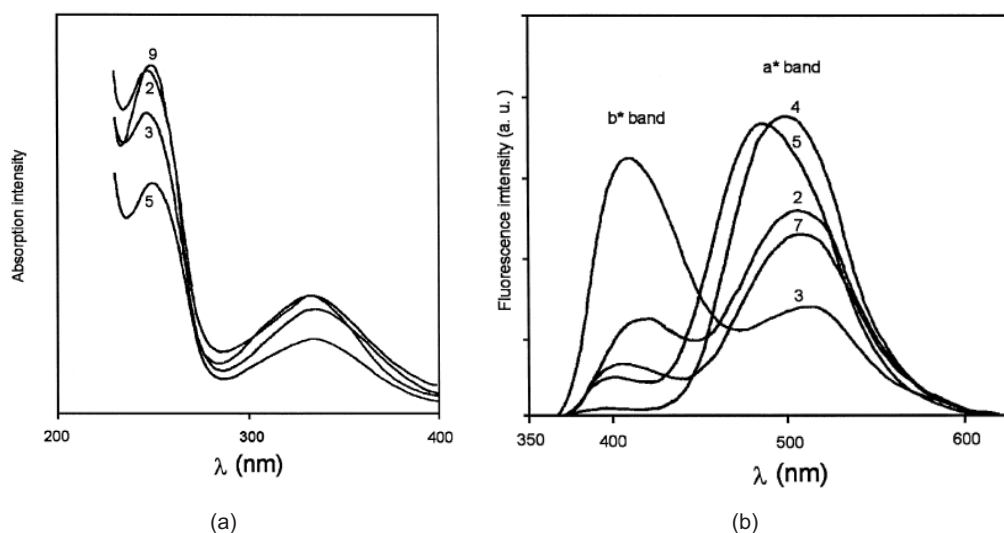


Fonte: Misra et al (2004)

envolve o processo de transferência de carga. Já a banda de menor energia está associada a uma transição que envolve a transferência de carga intramolecular, figura 1.19(b). Além disso, constatou-se que a intensidade e a posição dos picos das bandas de emissão variam com a polaridade do solvente, o que demonstra que o estado excitado é influenciado pela polaridade do solvente (43). Um resultado similar, foi observado na caracterização das propriedades de filmes poliméricos (1), como vimos na figura 1.3.

O deslocamento das bandas de emissão de derivados de dansila com a polaridade do solvente sugere que o comprimento de onda de emissão máximo (λ_{em}) desses sistemas pode ser utilizado como um novo parâmetro para caracterizar a polaridade de meio. De fato, foi observado para o DANSAEP que o máximo de emissão ocorre em torno de 530 nm para a água como solvente, enquanto este comprimento de emissão máximo desloca-se para o azul (460 nm) em um solvente menos polar como o n-hexano. Na próxima seção discutiremos mais sobre os efeitos do solvente sobre os materiais relatados anteriormente. Estes efeitos serão discutidos praticamente ao longo de todo nosso trabalho, uma vez que correspondem a um dos objetivos da nossa pesquisa.

Figura 1.19: Espectros de (a) absorção e (b) fluorescência do monômero copolimerizável DANSAEP em diferentes solventes: (2)Éter dietílico,(3)Benzeno,(4)Dioxano,(5)Tetrahidrofurano,(7)Acetona,(9)Dimetilformamida.



Fonte: Ren et al (2006)

1.5 Visão geral sobre o efeito de solvatação

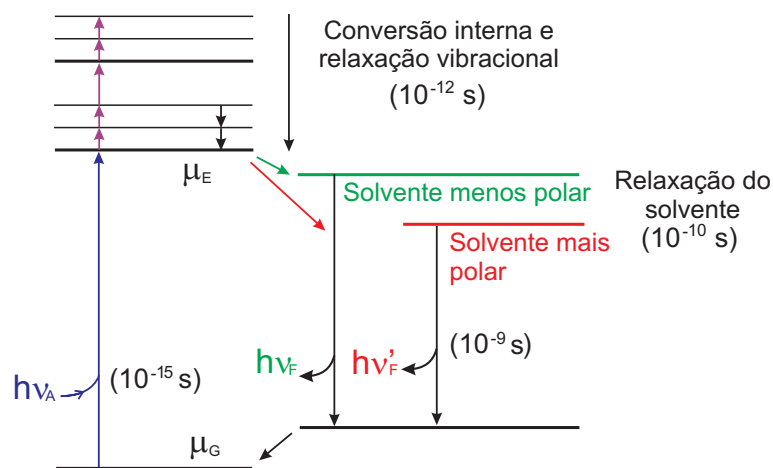
Nas seções anteriores foram apresentado alguns dos conceitos essenciais para a compreensão das propriedades espectroscópicas de materiais orgânicos. Esta seção tem como objetivo dar a uma visão geral dos efeitos do solvente sobre as propriedades espectroscópicas de sistemas orgânicos, chamados de efeitos de solvatação ou efeito solvatocrômico.

Considerando-se uma transição radiativa (absorção ou emissão) de uma molécula imersa em um solvente, que envolve estado inicial relaxado e um estado final excitado. Cada um destes estados tem sua energia específica quando a molécula está isolada (ambiente gasoso). Na presença de um solvente, essas energias são modificadas e são denominadas de energias de solvatação, com E_{S0} para a energia do estado inicial e E_{Sf} sendo a energia do estado excitado. A diferença entre essas energias $\Delta E_S = E_{Sf} - E_{S0}$ em vários solventes é chamada de deslocamento solvatocrômico. A partir do estudo de deslocamentos solvatocrômicos é possível determinar o momento de dipolo e a polarizabilidade de moléculas eletronicamente excitadas. Estes parâmetros são importantes para compreender as mudanças na distribuição eletrônica destes estados (44).

O resultado destes deslocamentos para o espectro de emissão é o aparecimento de dois tipos de deslocamento: Deslocamento Hipsocrômico (blue shift) - que representa uma mudança na posição da banda para um comprimento de onda mais curto (alta energia); e Deslocamento Batocrômico - que corresponde ao deslocamento da banda para maiores comprimentos de onda (baixa energia) (45). O solvatocromismo tem relação direta com a estrutura química e com as propriedades físicas do fluoróforo e das moléculas do solvente. Em particular, a estrutura molecular do solvente e do fluoróforo determinam as forças intermoleculares existentes no sistema, que por sua vez afetam os estados fundamental e excitado do fluoróforo. As forças intermoleculares incluem as de caráter puramente eletrostático, que são aquelas entre íons carregados e moléculas dipolares (íon-íon, íon-dipolo, dipolo-dipolo), bem como aquelas interações que tem origem nos momentos de dipolo induzidos em moléculas por íons próximos ou moléculas dipolares (íon-molécula apolar, dipolo-molécula dipolar, ou duas moléculas apolares). Estas forças podem ainda ser devido a ligações de hidrogênio entre íons de solventes próticos (doadores de prótons) ou solventes apróticos (não doadores de prótons) e as moléculas (45, 44).

Abordando ainda as interações moleculares, mais especificamente as do tipo dipolo-dipolo, podemos estudar a influência da polaridade do solvente em um fluoróforo. Para tanto vamos utilizar um diagrama que ilustra os estados energéticos desde o processo de excitação à emissão. A figura 1.20 ilustra este diagrama.

Figura 1.20: Estados eletrônicos de um fluoróforo diluído em um solvente.



Fonte: Lakowicz (2006)

Observando o diagrama, vemos que o fluoróforo absorve um fóton e vai para o primeiro estado excitado S_1 ou nível vibracional dentro de S_1 . Se a quantidade de energia absorvida for muito grande, o fluoróforo pode ir para o nível S_2 (segundo estado excitado). É importante salientar que quando isto ocorre, rapidamente os elétrons decaem para o nível S_1 por conversão interna. Mais especificamente, há a passagem dos elétrons de um estado eletrônico de mais alta energia, mas com nível vibracional de mais baixa energia, para um estado eletrônico de mais baixa energia, mas com nível vibracional excitado. Depois da excitação, o fluoróforo retorna para o estado fundamental emitindo um fóton.

Como pode ser observado, os efeitos da polaridade do solvente desloca os níveis de energia de emissão. Quanto mais polar for o solvente, menor será a lacuna do nível de energéticos do sistema. Como a polaridade é sempre crescente, o efeito do solvente sobre o fluoróforo aumenta, tendo como resultado emissão em energias mais baixas, ou seja, maiores comprimentos de onda. É importante destacar que a sensibilidade do fluoróforo ao solvente depende da polaridade intrínseca do próprio solvente. Se o solvente for apolar, o fluoróforo será menos sensível a sua polaridade.

Este diagrama é muito rico em informação sobre a influência do solvente sobre os processos de excitação e emissão. Podemos entender o motivo pelo qual o espectro de absorção não é modificado na presença do solvente em grande parte dos casos. Isto se deve ao fato da absorção ocorrer numa escala temporal de 10^{-15} s, tempo muito curto para haver movimento do solvente ou do fluoróforo. Existem exceções a esta regra, onde o espectro de absorção é afetado pela polaridade do solvente. Uma delas é reportada para a molécula de N-alkilfitamidas e seus derivados, onde observou-se um deslocamento da banda de absorção para maiores comprimentos de onda (red shift) com o aumento da polaridade do solvente (46, 47, 48). Este deslocamento da banda de absorção é atribuído a uma transição permitida $\pi \rightarrow \pi^*$ com possível transferência de carga intramolecular (49). Por outro lado, a emissão ocorre numa escala de 10^{-10} s no estado relaxado do solvente, onde as interações fluoróforo-solvente já ocorreram.

Como visto anteriormente, o deslocamento Stokes do espectro de emissão é influen-

ciado pela polaridade do solvente, mas esta não é a única causa para este deslocamento. Uma variedade de interações pode resultar em deslocamento espectral. De forma simplificada usa-se a equação de Lippert para explicar a relação de dependência do solvente no espectro de emissão. Esta equação será discutida detalhadamente no próximo capítulo.

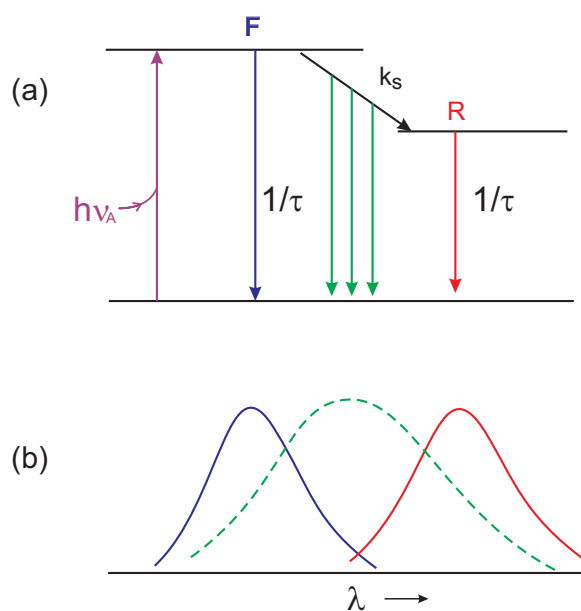
1.5.1 Influência da temperatura

A temperatura do meio pode também trazer mudanças para o espectro de emissão. Sabe-se que em baixas temperaturas, o solvente pode se tornar mais viscoso e o tempo de reorientação das moléculas do solvente aumenta. Isto sugere que devemos analisar a influência do processo de relaxação do solvente vinculado a temperatura sobre o a formação do espectro de emissão.

Considerando os níveis de energia dados pelo diagrama 1.21(a), podemos verificar a existência de uma taxa de relaxação K_S do solvente. Para baixas temperaturas, esta taxa é mais lenta do que a taxa de decaimento do estado excitado para o estado fundamental por parte do fluoróforo, definida como $\gamma = 1/\tau$, onde τ é o tempo de vida do estado excitado. Assim, espera-se observar o espectro de emissão do estado não-relaxado (F), onde não se observa a influência do solvente para formação do espectro de emissão. Já em altas temperaturas, a taxa de relaxação é muito mais rápida que a de decaimento, então teremos a emissão do estado relaxado (R), onde se observa a contribuição do solvente na banda de emissão. Em temperaturas intermediárias, teremos $K_S \simeq \gamma$ e assim uma parte da banda de emissão será devido ao estado não relaxado e a outra ao estado relaxado (23).

Em termos de posição do pico da banda de emissão, este pode se deslocar conforme a variação de temperatura. Um aumento na temperatura pode causar um deslocamento da banda de emissão para maiores comprimentos de onda, enquanto uma diminuição na temperatura do solvente pode causar um deslocamento para menores comprimentos de onda, como pode ser visto em 1.21(b) (50, 51, 52).

Figura 1.21: (a) Diagrama de níveis de energia indicando a influência da relaxação do solvente para o espectro de emissão, (b) Deslocamentos solvatocrômicos: Hipsocrômico - deslocamento para o azul e Batocrômico - deslocamento para o vermelho. Red shift



Fonte: Lakowicz (2006)

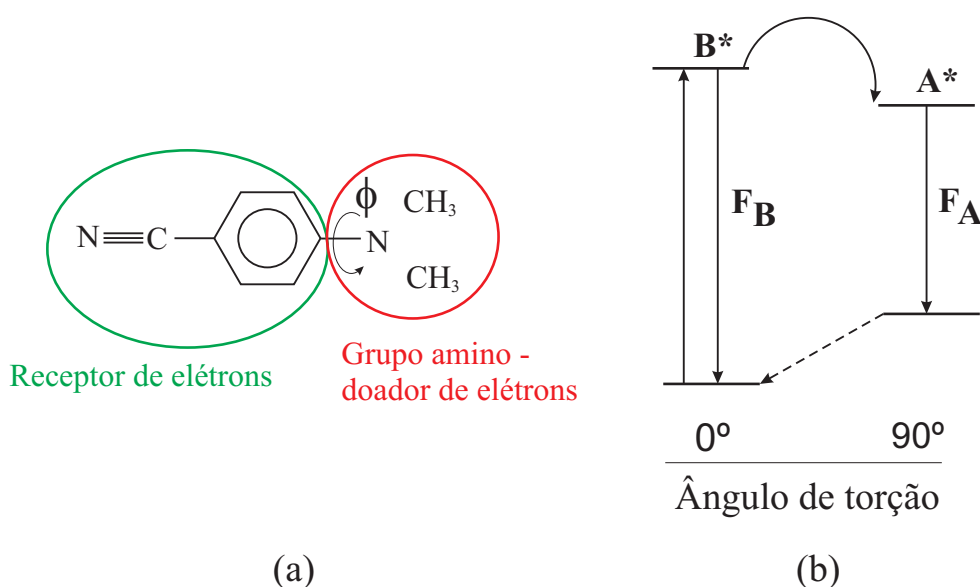
1.5.2 Transferência de Carga Intramolecular por Torção - TICT

Estudos espectroscópicos realizados com a molécula de 4-(N,N-dimetilamino)-benzonitrila (DMABN) mostraram que esta apresentava uma característica bem peculiar (53, 54, 55, 56). Na presença de um solvente polar apresentava duas bandas de emissão e em solventes apolares apenas uma (43). Quando o espectro apresenta esta luminescência dupla, atribui-se a primeira banda a nomenclatura (B) e a segunda em maiores comprimentos de onda (A). Sendo a primeira sem a influência do solvente e a segunda dependente da polaridade do solvente. O aumento da polaridade do solvente traz duas consequências importantes que podem ser vistas no espectro de emissão, redução na intensidade da primeira banda e forte deslocamento solvatocrômico.

Várias hipóteses foram levantadas na tentativa de explicar o aparecimento das duas bandas de emissão, mas vamos nos deter apenas a hipótese que diz respeito a uma mudança estrutural intermolecular. Considerando a molécula de DMABN, figura 1.22, vemos que o anel benzênico está ligado a um grupo amina por meio de uma ligação simples e ligado a um grupo ciano na posição 1. Quando excitada na presença de um solvente, a

parte que contém o grupo amina pode rotacionar em torno da ligação simples e transferir elétrons não compartilhados para o anel benzênico ou para o grupo ciano. Isto provocará uma transferência de carga intramolecular, de modo que estas cargas se redistribuam reestabilizando a molécula. Esta rotação da molécula provoca ainda uma mudança na conformação molecular.

Figura 1.22: (a) Molécula de DMABN, onde são mostradas as partes doadora e receptora de elétrons da molécula, pré-requisitos para que ocorra o fenômeno de TICT. (b) Emissão do primeiro nível (F_B) sem torção molecular, emissão do segundo nível (F_A) com torção molecular. Espera-se redução no gap de energia com a rotação de 90° .



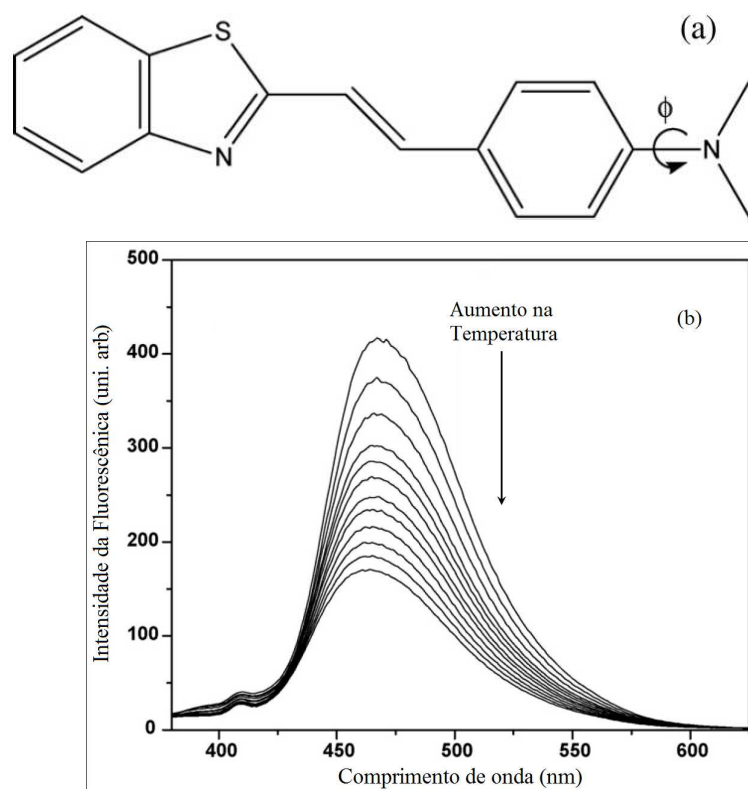
Fontes: (a) LaFemina et al (1991) e (b) Grabowski et al(2003).

Este fenômeno de transferência interna de carga por rotação ou torsão na presença de um solvente, é conhecido como TICT (do inglês, Twisted Intramolecular Charge-Transfer). Para que ocorra este fenômeno, a molécula precisa possuir uma parte que seja doadora de elétrons, caracterizada pela presença de heteroátomos (O, N, S, etc), e outra parte receptora de elétrons. O papel do solvente no caso deste fenômeno é que a sua polaridade permite estabilizar o estado torsionado da molécula. A torção molecular reduz a lacuna de energia entre os estados fundamental e excitado, como pode ser visto em 1.22. Desta forma, energias menores implicam em emissões em comprimentos de onda maiores, o que justifica a banda (A) ser associada à ocorrência do fenômeno de TICT (23, 54, 57, 53, 58).

Recentemente, vários trabalhos têm sido dedicados ao estudo de uma classe peculiar de moléculas que apresentam o grupo dimetilamino ligado a um grupo cíclico, denominado

de motores moleculares (59, 60, 61, 62). Similar ao DMABN, estas moléculas apresentam um estado excitado correspondente a uma transferência de carga intramolecular mediada pela torção do grupo dimetilamino. A depender da viscosidade do meio, estas moléculas no estado TICT apresentam uma tendência em retornar ao estado fundamental por um processo de torção e vibração que pode não envolver a emissão de fótons (61). Mais especificamente, estes motores moleculares tendem a relaxar para o estado fundamental sem a emissão de fótons quando a viscosidade do meio diminui. Na figura 1.23 (a) é apresentada a estrutura química do trans-2-[4-(dimetilamino)estiril]benzotiazol (DMASBT), um exemplo típico de motor molecular. A figura 1.23 (b) mostra que o DMASBT exibe uma fluorescência que diminui com o aumento de temperatura da amostra, como consequência da redução da viscosidade do fluido (62). Vale salientar que a estrutura química de motores moleculares deve conter partes flexíveis que favoreçam a relaxação molecular por processos de rotação e vibração interna.

Figura 1.23: (a) Estrutura química da molécula do trans-2-[4-(dimetilamino)estiril]benzotiazol (DMASBT). (b) Intensidade de emissão do DMASBT em dioxano, para diferentes temperaturas do sistema.



1.6 Objetivos

O objetivo deste trabalho consiste na caracterização das propriedades espectroscópicas de um derivado de pirrol (polímero conjugado) contendo o grupo dansila em sua unidade monomérica. Para tanto, foi realizada inicialmente a dansilglicina como composto de referência. Em particular, foram investigados os efeitos associados à presença de solventes, bem como efeitos térmicos.

No próximo capítulo, será apresentado o formalismo básico usado para compreender as transições eletrônicas que ocorrem em sistemas orgânicos. Em particular, serão discutidos os modelos usados na caracterização dos efeitos térmicos e solvatocrômicos, com a apresentação dos parâmetros físicos que podem ser obtidos a partir dos espectros de absorção e fluorescência. No capítulo três, será apresentada a metodologia utilizada, com a descrição do aparato experimental usado na caracterização das propriedades espectroscópicas da amostra de interesse. No capítulo quatro, serão analisados os principais resultados obtidos, com ênfase nos efeitos associados à presença de um solvente. Por fim, serão apresentadas as conclusões e perspectivas de novos trabalhos.

Capítulo 2

Formalismo

No capítulo anterior, foram apresentados alguns dos conceitos básicos para a compreensão dos processos que envolvem a excitação de orbitais moleculares em sistemas orgânicos. Em particular, foram mostradas quais as possíveis transições que ocorrem em sistemas orgânicos, com ênfase em compostos que possuem o grupo ciano e no papel desempenhado por nas propriedades espectroscópicas de absorção e emissão desses sistemas. Embora o mecanismo microscópico tenha sido apresentado de uma forma fenomenológica, é necessária uma abordagem mais formal acerca dos fenômenos de emissão e absorção de radiação eletromagnética por um meio material orgânico. Dentro deste contexto, este capítulo é dedicado à apresentação dos modelos utilizados para descrever as propriedades espectroscópicas dos sistemas físicos de interesse deste trabalho.

2.1 Coeficientes de Einstein - Abordagem Semi-Clássica

Um dos primeiros trabalhos de sucesso na descrição dos processos de absorção e emissão de radiação eletromagnética por um sistema de dois níveis foi apresentado por Einstein, em 1917 (63). Usando uma abordagem fenomenológica, ele mostrou a existência de dois processos distintos de emissão de radiação eletromagnética que dependem da densidade de energia do sistema, denominados de emissão espontânea e emissão estimulada. Emb-

ora não envolva os princípios da mecânica quântica, este modelo permite entender alguns aspectos de interesse deste trabalho.

Inicialmente, considere um sistema formado por N moléculas não-interagentes em uma cavidade. Cada molécula possui dois níveis de energia E_1 e E_2 . A transição entre estes níveis pode ocorrer a partir da excitação da molécula por uma onda eletromagnética, de forma que

$$\hbar\omega = E_2 - E_1 \quad , \quad (2.1)$$

onde ω é a frequência da radiação. Em termos de probabilidades, a ocupação destes níveis pode ser descrita a partir das seguintes taxas de absorção e emissão de um fóton:

(1) A_{21} , **emissão espontânea** - trata da probabilidade de uma única molécula decair espontaneamente do estado excitado (2) para o estado fundamental (1), com a emissão de um fóton de energia $\hbar\omega$.

(2) $B_{12} \langle W(\omega) \rangle$, **absorção** - está associada à taxa de transição do estado 1 para o 2 por meio da absorção de um fóton. Esta transição ocorre em uma taxa proporcional à densidade de energia da radiação $\langle W(\omega) \rangle = \langle W_T(\omega) \rangle + \langle W_E(\omega) \rangle$, com $\langle W_T(\omega) \rangle$ sendo a contribuição térmica para a densidade de energia e $\langle W_E(\omega) \rangle$ correspondendo a contribuição do campo elétrico.

(3) $B_{21} \langle W(\omega) \rangle$, **emissão estimulada** - corresponde à taxa de transição do estado 2 para o estado 1, quando a molécula que já absorveu um fóton é estimulada a emitir um outro fóton de mesma frequência. Este tipo de emissão difere do anterior devido à ocorrência de uma transição adicional, sendo esta proporcional a densidade de energia radiativa (64, 65).

Os coeficientes A_{21} , B_{12} e B_{21} são chamados de coeficientes de Einstein. Eles caracterizam a probabilidade de transição de uma molécula entre dois níveis de energia, por isso é importante estudá-los. Estes coeficientes independem da densidade de energia radiativa, dependendo somente dos dois estados moleculares.

Para determinar os coeficientes de Einstein, é necessário considerar inicialmente a influência das três taxas de transição sobre as populações dos níveis moleculares. Se o número total de moléculas for suficientemente grande, a absorção e emissão produzirão dependências temporais nas populações, cujas taxas de mudança serão dadas por:

$$dN_1/dt = -dN_2/dt = N_2A_{21} - N_1B_{12} \langle W(\omega) \rangle + N_2B_{21} \langle W(\omega) \rangle, \quad (2.2)$$

com N_1 e N_2 representando as populações dos estados fundamental e excitado, respectivamente. No estado estacionário, as variações temporais do nível de ocupação dos estados é nula, de forma que:

$$N_2A_{21} - N_1B_{12} \langle W(\omega) \rangle + N_2B_{21} \langle W(\omega) \rangle = 0. \quad (2.3)$$

Considerando que a fonte de radiação é um corpo negro em equilíbrio térmico, podemos desprezar a contribuição do campo elétrico, de maneira que

$$\langle W_T(\omega) \rangle = \frac{A_{21}}{(N_1/N_2)B_{12} - B_{21}}. \quad (2.4)$$

No equilíbrio térmico, o número médio de moléculas nos dois níveis precisa satisfazer a lei de Boltzmann, com

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{-(E_1-E_2)/k_B T} = e^{(+\hbar\omega/k_B T)} \quad (2.5)$$

Então substituindo a equação 2.5 na equação 2.4, obtemos uma expressão que relaciona a densidade de energia e os três coeficientes de Einstein

$$\langle W_T(\omega) \rangle = \frac{A_{21}/B_{21}}{e^{\hbar\omega/k_B T} (B_{12}/B_{21}) - 1} \quad (2.6)$$

Uma vez que o campo de radiação tem como fonte um corpo negro em equilíbrio térmico, a densidade de energia é dada pela equação de Planck:

$$\langle W_T(\omega) \rangle = \left(\frac{\hbar\omega^3}{4\pi^2c^3} \right) \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \quad . \quad (2.7)$$

Uma vez que as expressões 2.6 e 2.7 são equivalentes, temos que

$$B_{21} = B_{12} \quad (2.8)$$

$$A_{21} = \left(\frac{\hbar\omega^3}{4\pi^2c^3} \right) B_{21} \quad . \quad (2.9)$$

Note que processo de emissão estimulada ($E_2 \rightarrow E_1$) tem a mesma taxa do processo de absorção ($E_1 \rightarrow E_2$). A condição básica para se observar uma emissão estimulada é que a população do primeiro estado singlete seja maior que a do estado fundamental. Para a região espectral correspondente a da luz visível, a razão entre a população do estado excitado e do estado fundamental é da ordem de 10^{-17} . Desta forma, o processo de emissão espontânea é predominante, com a radiação emitida sendo incoerente (29, 64, 63).

2.1.1 Aproximação por um dipolo oscilante - Força do Oscilador

Uma vez obtida a relação entre os coeficientes de Einstein, é possível utilizar uma abordagem semi-clássica para também determiná-los (66). Para tanto, considere a equação de Schrödinger para o sistema de dois níveis

$$H\Psi = i\hbar \frac{\partial\Psi}{\partial t} \quad , \quad (2.10)$$

onde

$$H = H_0 + W(t) \quad . \quad (2.11)$$

Aqui, H_0 é o Hamiltoniano do sistema não-perturbado, que possui autoenergias E_1 e E_2 , associadas aos estados ψ_1 e ψ_2 . $W(t)$ é uma perturbação dependente do tempo,

associada aos efeitos da radiação eletromagnética sobre o sistema. Considerando que a radiação possui frequência ω e polarização $\hat{\mathbf{e}}$, a perturbação pode ser escrita como

$$W(t) = \boldsymbol{\mu} \cdot [E_0 \cos(\omega t)] \hat{\mathbf{e}} \quad (2.12)$$

Onde $\boldsymbol{\mu}$ é o momento de dipolo instantâneo induzido pela radiação. Escrevendo a função de onda do sistema Ψ como uma combinação linear das autofunções de H_0 ,

$$\Psi(t) = C_1(t)\psi_1 e^{-iE_1 t/\hbar} + C_2(t)\psi_2 e^{-iE_2 t/\hbar} \quad , \quad (2.13)$$

podemos obter a partir da equação de Schrödinger o seguinte conjunto de equações acopladas:

$$i\hbar \frac{dC_1}{dt} = C_2 E_0 M_{12} \cos(\omega t) e^{-i(E_1 - E_2)t/\hbar} \quad (2.14)$$

$$i\hbar \frac{dC_2}{dt} = C_1 E_0 M_{21} \cos(\omega t) e^{i(E_1 - E_2)t/\hbar} \quad (2.15)$$

onde

$$M_{ij} = \langle \psi_i | \mathbf{M} | \psi_j \rangle = \int \psi_1^* (\boldsymbol{\mu} \cdot \hat{\mathbf{e}}) \psi_2 d\tau \quad . \quad (2.16)$$

O termo M_{ij} representa o momento de dipolo de transição, também chamado de momento da transição, que é nulo para $i = j$ devido o operador $\mathbf{M} = \boldsymbol{\mu} \cdot \hat{\mathbf{e}}$ ter paridade ímpar. Note que a taxa de variação do coeficiente $C_2(t)$ está diretamente ligada a ocupação do nível E_2 induzida pela radiação. De fato, $|C_2(t)|^2$ expressa a probabilidade de encontrar uma dada ocupação do nível E_2 no instante de tempo t . Desta forma, a evolução temporal deste coeficiente pode ser associado ao coeficiente de Einstein pela relação:

$$B_{12} = \frac{|C_2(t)|^2}{t} \quad (2.17)$$

Usando a condição inicial que todas as partículas ocupam o estado fundamental ($C_1(0) = 1$ e $C_2(0) = 0$), após alguma álgebra é possível mostrar que

$$B_{12} = \frac{2\pi}{3\hbar^2} |\langle \psi_1 | \mathbf{M} | \psi_2 \rangle|^2, \quad (2.18)$$

Na equação 2.18, é importante ter em mente que o termo $M_{12} = \langle \psi_1 | \mathbf{M} | \psi_2 \rangle$ não corresponde a um simples momento de dipolo existente na molécula em seu estado fundamental, mas sim um momento de dipolo decorrente do deslocamento de cargas transição durante de um estado para o outro. A partir da definição do coeficiente de absorção induzido B_{12} em termos do momento de transição M_{12} , é possível fazer uma conexão com entre o modelo de Einstein e a eletrodinâmica clássica por meio da susceptibilidade elétrica $\chi(w)$ do sistema:

$$\chi(w) = \left(\frac{Ne^2}{m\epsilon_0\hbar^2} \right) \frac{f_{12}}{[(E_1 - E_2)^2 - (\hbar\omega)^2]} \quad (2.19)$$

com

$$f_{12} = \frac{2m\omega}{3\hbar e^2} |\langle \psi_1 | \mathbf{M} | \psi_2 \rangle|^2. \quad (2.20)$$

Aqui f_{12} corresponde a força do oscilador e é uma medida da taxa com a qual a transição entre os níveis E_1 e E_2 ocorre (67, 4, 66). De fato, a medida de f_{12} pode ser usada na determinação do coeficiente B_{12}

$$f = \frac{m\hbar\omega}{\pi q_0^2} B_{12} \quad (2.21)$$

com m sendo a massa do elétron e q_0 a carga elementar. Como vimos a determinação de um dos coeficientes de Einstein é suficiente para obter os demais coeficientes. Por esta razão, a conexão entre f_{12} e B_{12} é tão importante no estudo de propriedades espectroscópicas de um sistema físico. De fato, é possível determinar a força do oscilador a partir do espectro de absorção da amostra de interesse. Pois esta é diretamente relacionada a integral da

banda de absorção (29)

$$f = \frac{4,32 \cdot 10^{-9}}{h} \int \varepsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (2.22)$$

onde $\varepsilon(\bar{\nu})$ é o coeficiente de absorção molar em cm^{-1} .

Um outro aspecto importante pode ser visto considerando a equação 2.20, uma vez que a força do oscilador está relacionada diretamente a taxa de transição entre os níveis 1 e 2. Se $f_{12} > 0$ temos o processo de absorção de fótons onde $E_1 < E_2$ e se $f_{12} < 0$ o de emissão. (68)

Até o presente momento vimos a abordagem semi-clássica apresentada por Einstein para descrição dos processos de absorção e emissão. Na próxima seção veremos como descrever experimentalmente o fenômeno de absorção da luz via Lei de Beer-Lambert.

2.2 Absorção Linear - Lei de Beer-Lambert

Na última seção foram apresentados alguns conceitos básicos que permitem entender como ocorre o processo de absorção de radiação eletromagnética em um sistema contendo dois níveis. Experimentalmente, o fenômeno de absorção de luz é caracterizado pela absorvância da amostra, $A(\lambda)$, que é uma função do comprimento de onda λ da radiação eletromagnética incidente. De fato, a taxa de ocupação do estado excitado depende da sua diferença de energia em relação a energia do estado fundamental. Contudo, é possível relacionar a absorvância da amostra com a força do oscilador, o que permite conectar os resultados experimentais com os coeficientes de Einstein.

Quando uma amostra é excitada por um radiação eletromagnética de comprimento de onda λ , cada molécula possui uma região destinada à captura de fótons, chamada seção de choque de absorção molecular σ . Considere inicialmente uma fina camada de espessura dl da amostra, contendo uma quantidade dN de moléculas. O número de moléculas excitadas por um feixe de seção transversal S é dado por

$$dN = N_a c S dl \quad , \quad (2.23)$$

onde c é a concentração molar das moléculas absorvedoras na amostra e N_a o número de Avogadro.

A seção de choque total da camada dl é a soma de todas as contribuições das seções de choque das dN moléculas, ou seja, σdN . A probabilidade dos fóton serem absorvidos será dada então pela razão entre a seção de choque total e a seção transversal do feixe incidente

$$P = \frac{\sigma dN}{S} \quad . \quad (2.24)$$

A probabilidade de um fóton ser absorvido também pode ser interpretada como a fração de luz absorvida, de forma que

$$-\frac{dI}{I} = \frac{\sigma dN}{S} = N_a \sigma c dl \quad (2.25)$$

Aqui I é intensidade do feixe, enquanto dI é a redução infinitesimal na intensidade devido a absorção. Integrando a equação 2.25, obtemos que:

$$\ln \frac{I_0}{I} = N_a \sigma c l \quad (2.26)$$

ou

$$\log \frac{I_0}{I} = \frac{N_a \sigma c l}{2.303} \quad (2.27)$$

sendo l a espessura da amostra investigada. Definindo o coeficiente de absorção molar ϵ , medido em unidades de $L \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$, como $\epsilon = N_a \sigma / 2.303$, obtemos a lei de Beer-Lambert em sua forma mais conhecida

$$A(\lambda) = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon(\lambda) l c \quad (2.28)$$

A absorvância $A(\lambda)$ representa a eficiência de absorção da luz em um comprimento

de onda (λ) pelo meio absorvente.

A partir da absorbância outras grandezas podem ser extraídas, tais como a transmitância $T(\lambda)$, o coeficiente de absorção $a(\lambda)$ e a seção de choque $\sigma(\lambda)$, definidos como

$$A(\lambda) = -\log T(\lambda) \quad (2.29)$$

$$a(\lambda) = 2,303 \frac{A(\lambda)}{l} \quad (2.30)$$

$$\sigma(\lambda) = \frac{a(\lambda)}{N} \quad (2.31)$$

Sobre a aplicação da lei de Beer-Lambert, é imprescindível fazer alguns esclarecimentos. I_0 e I são as intensidades de entrada e saída do feixe respectivamente, somente em relação a solução. Não é levada em consideração a interação da luz com o porta amostra. Se a amostra é fluida e é mantida em uma cubeta transparente, existem reflexões nas paredes da cubeta e estas paredes podem também absorver luz. Além disso, se o composto absorvedor estiver diluído em um solvente, não são consideradas diretamente as contribuições do solvente, apesar das evidências de redução na intensidade de luz devido a possíveis espalhamentos e absorção na presença deste (29).

Estes efeitos podem ser considerados a partir da adição de novos termos na equação de Beer-Lambert. Para tanto, é determinada a absorbância do sistema formado pela amostra de interesse, mais o solvente e a cubeta, de forma que

$$A_S(\lambda) = \log \frac{I_i}{I_S} \quad , \quad (2.32)$$

onde I_i é a intensidade do feixe incidente e I_S é a intensidade do feixe transmitido. Se a absorbância for medida para um sistema formado apenas pelo solvente e a cubeta, teremos

$$A_R(\lambda) = \log \frac{I_i}{I_R} \quad , \quad (2.33)$$

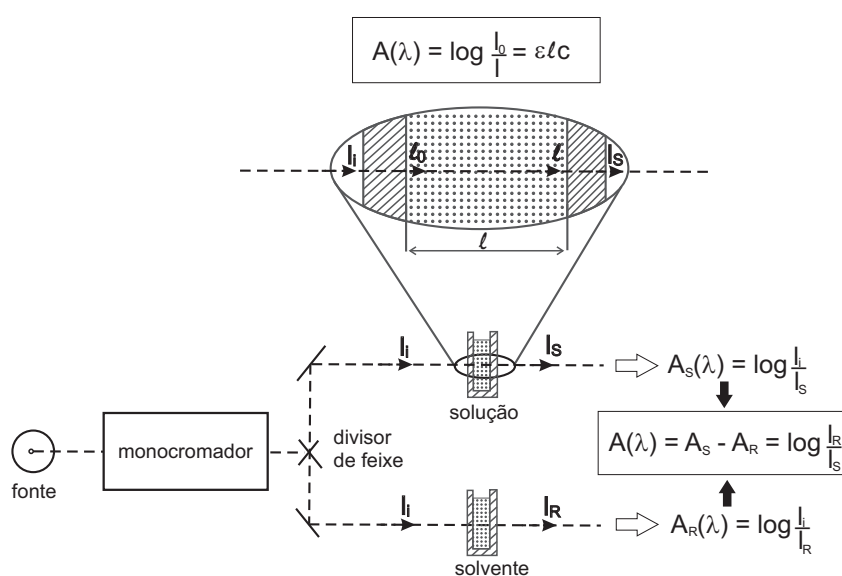
com I_R sendo a intensidade da luz transmitida. Para obter somente a absorção da amostra

de interesse, devemos subtrair a absorvância do sistema cubeta + solvente, A_R , da absorvância do sistema composto pela amostra de interesse, mais a cubeta e o solvente. Desta forma, obtemos que a absorvância da amostra é

$$A(\lambda) = \log \frac{I_R}{I_S} \quad . \quad (2.34)$$

Note que a intensidade do feixe transmitido pela sistema formado apenas pela cubeta mais o solvente, I_R , serve como referência para a medida da absorção por parte do composto de interesse. A figura 2.1 mostra detalhes do procedimento experimental para a medida de absorção da solução considerando um aparato simples, constituído de uma fonte de luz, um monocromador, um divisor de feixe, e duas cubetas, sendo uma para a solução e outra para a medida da referência com o solvente.

Figura 2.1: Aparato experimental simplificado para medida de absorção apenas da solução a ser analisada.



Existem alguns casos relatados na literatura onde o material caracterizado não obedece a lei de Beer-Lambert descrita anteriormente. Podemos citar entre eles o da rodamina 6G em metanol(69), onde observou-se a formação de dímeros (70) e muitos agregados. Assim o espectro de absorção obtido tinha contribuições dos monômeros e dos agregados e a seção de choque de absorção tornava-se dependente da concentração, sendo assim ocorria um desvio da lei de Beer-Lambert que independe da concentração da solução.

Uma informação importante que relaciona a formação de dímeros ao estudo de efeitos solvatocrômicos é que a alta agregação das moléculas e a sua solubilidade dependem fortemente da interação soluto-solvente e da temperatura.

Na próxima seção retomaremos o estudo das transições eletrônicas e regras de seleção dando maiores detalhes sobre ambos os tópicos.

2.3 Transições - Princípio de Franck-Condon e Regras de seleção em detalhes

Nesta seção iremos aprofundar os conhecimentos sobre as transições eletrônicas vistas no primeiro capítulo deste trabalho. A priori veremos que além das transições dos elétrons podem ocorrer também transições vibracionais ou rotacionais na molécula e que existe um princípio que as rege, o princípio de Franck-Condon. Faremos também um estudo mais detalhado sobre as regras de seleção, utilizando argumentos de mecânica quântica afim de justificar tais regras.

2.3.1 Princípio de Franck-Condon

A absorção de radiação eletromagnética resulta na promoção de um elétron de um estado menos excitado, que muitas vezes corresponde ao estado fundamental, para um estado mais excitado. Cada estado eletrônico excitado pode envolver um conjunto de estados vibracionais como visto na figura 1.20 da seção 1.5, que naquele caso correspondem aos estados rotacionais.

Para entender como as transições ocorrem em um estado $|J\rangle$ qualquer, vamos usar a aproximação de Born-Oppenheimer. Esta aproximação trata da dinâmica atômica, onde conclui-se que o movimento dos elétrons é muito mais rápido do que o do núcleo devido ao fato do núcleo ter maior massa. No capítulo anterior, vimos que o tempo para ocorrer uma transição de um estado fundamental para o excitado é da ordem de 10^{-15} s. Este tempo

é curto comparado ao tempo característico para vibrações moleculares ($10^{-10} - 10^{-12}$ segundos). Sendo assim usando a aproximação de Born-Oppenheimer, as transições vibracionais estão associadas ao movimento dos núcleos entre os estados.

Como foi visto anteriormente, as transições eletrônicas são praticamente instantâneas se comparadas as vibracionais. Então, se durante uma transição eletrônica uma molécula está se movendo para um nível vibracional diferente do anterior, este novo nível precisa ser instantaneamente compatível com o anterior para que a transição ocorra. Aqui, quando se fala de compatibilidade entre os estados implica que estes possuem o mesmo conjunto de coordenadas normais de vibração. Este é o ponto principal do princípio de Franck-Condon: “uma transição eletrônica é mais provável de ocorrer sem mudanças nas posições do núcleo da molécula” (29, 71).

Considere que o estado $|J\rangle$ está associado a uma função de onda que pode ser descrita pelo produto de outras duas funções, correspondentes às contribuições eletrônica ψ e vibracional φ . Isto significa que há um conjunto de estados vibracionais associados ao estado eletrônico, com cada estado vibracional dependendo da posição relativa entre os núcleos atômicos na molécula. Aqui são ignoradas as contribuições dos estados rotacionais, que formam um conjunto de estados particulares com uma ampla fenomenologia. Desta forma, o estado $|J\rangle$ pode ser escrito como

$$|J\rangle = |j; Q\rangle |\varphi_j\rangle \quad (2.35)$$

onde $|j; Q\rangle$ representa a parte eletrônica, usando uma parametrização pela coordenada normal Q , enquanto $|\varphi\rangle$ representa a parte vibracional. Podemos definir o operador momento de dipolo total como a soma das contribuições dos dipolos eletrônico e nuclear, sendo dado por:

$$\hat{\mu} = \hat{\mu}_e + \hat{\mu}_n \quad (2.36)$$

Considerando o momento de dipolo acima, o momento da transição entre dois estados $|I\rangle$

e $|J\rangle$ é:

$$\langle I|\hat{\mu}|J\rangle = \langle i; Q|\hat{\mu}_e|j; Q\rangle\langle\varphi_i|\varphi_j\rangle + \langle i; Q|j; Q\rangle\langle\varphi_i|\hat{\mu}_n|\varphi_j\rangle \quad (2.37)$$

Considerando que os estados $|i; Q\rangle$ são ortonormais, isto implica que $\langle i; Q|j; Q\rangle = \delta_{ij}$.

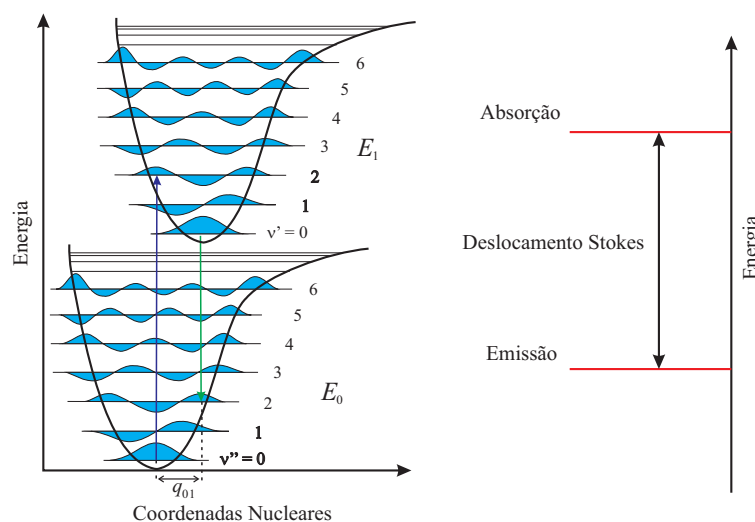
Desta maneira, a expressão reduz-se a

$$\langle I|\hat{\mu}|J\rangle = \langle i; Q|\hat{\mu}_e|j; Q\rangle\langle\varphi_i|\varphi_j\rangle \quad (2.38)$$

uma vez que vimos que a transição deve ocorrer entre estados com paridades distintas, devido a paridade do operador momento de dipolo.

Desta forma temos o termo de momento de dipolo dos elétrons, $\langle i; Q|\hat{\mu}_e|j; Q\rangle$, e a contribuição vibracional $\langle\varphi_i|\varphi_j\rangle$, que representa a sobreposição instantânea das funções de onda nucleares. Quanto maior for esta sobreposição, mais provável é a transição. Em termos de probabilidade de transição entre os estados temos um produto de probabilidades independentes $|\langle i; Q|\hat{\mu}_e|j; Q\rangle|^2|\langle\varphi_i|\varphi_j\rangle|^2$. Sendo $|\langle\varphi_i|\varphi_j\rangle|^2$ o fator de Franck-Condon, que fornece a informação da intensidade da transição vibracional (29, 71, 67).

Figura 2.2: (a) Diagrama de energia do princípio de Franck-Condon, onde temos uma seta para cima representando a absorção e outra para baixo representando a emissão. (b) Temos a representação gráfica do deslocamento de Stokes, diferença entre os níveis de energia de absorção e emissão.



Como foi explicado anteriormente, nas transições os elétrons tem que passar de um estado excitado com uma determinada coordenada normal para outro com a mesma coorde-

nada, por isso vemos linhas verticais no diagrama de Franck-Condon 2.2. O deslocamento de Stokes na mesma figura representa a lacuna de energia entre o máximo da primeira banda de absorção e o máximo do espectro de fluorescência. Esta diferença das energias de absorção e emissão é explicada pela perda energética devido a processos fotofísicos, e sobre estes entraremos em maiores detalhes na seção 2.4.

2.3.2 Regras de seleção em detalhes

No capítulo 1, foram enunciadas as regras de seleção de maneira sucinta e sem demonstrações formais que justificassem suas existências. Neste capítulo vamos apresentar estas regras utilizando uma abordagem mais formal usando os princípios da mecânica quântica. Como dito anteriormente, nem todas as transições eletrônicas são permitidas e existem algumas regras que regem estas transições. Elas são estabelecidas identificando as condições sob as quais o momento de transição é diferente de zero, resultando em transições permitidas, e nulo, correspondendo às transições proibidas.

É importante esclarecer antes de demonstrar as regras de seleção que as transições de dipolo elétrico não são as únicas de transições que podem ocorrer em uma molécula. Podem ocorrer ainda as transições induzidas por dipolo magnético, que são mais fracas que as permitidas por dipolo elétrico, bem como transições induzidas por quadrupolo elétrico.

Vimos que se houver uma mudança no número quântico de spin do elétron durante a transição a mesma é proibida. Sendo assim não seria possível observar uma transição do tipo singleto \Rightarrow tripleto ou tripleto \Rightarrow singleto. Veremos mais adiante que existe uma exceção a essa regra, que se dá quando existir acoplamento spin-órbita. Também foi dito no capítulo 1 que há transições proibidas por paridade. Essas duas regras podem ser demonstradas com conceitos básicos de mecânica quântica (4).

Considere o estado físico de uma molécula representado pelo spinor $[\Psi_+](r)$, dado por

$$[\Psi_+](r) = \Psi(r) \begin{pmatrix} |+\rangle \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.39)$$

Se a radiação eletromagnética excita a molécula de maneira que deixa de ocupar o estado $|\Psi, +\rangle$ e passa para o estado $|\varphi, s\rangle$, o momento de dipolo da transição será:

$$\begin{aligned} M_{\Psi \rightarrow \varphi} &= \int d^3r [\Psi_+]^\dagger(r) (\boldsymbol{\mu} \cdot \hat{\mathbf{e}}) [\varphi_s](r) \\ &= \langle +|s \rangle \int r^2 dr R^*(r) P(r) \int d\Omega Y_l^{m*}(\theta, \phi) (\boldsymbol{\mu} \cdot \hat{\mathbf{e}}) Y_{l'}^{m'}(\theta', \phi') \end{aligned} \quad (2.40)$$

Como podemos ver da equação 2.41, o momento de transição é não nulo apenas se o spin do elétron no estado φ for igual ao do estado Ψ , ou seja, não deve ocorrer mudança no número quântico de spin. Devido a projeção do momento de dipolo ao longo da polarização da onda incidente ($\boldsymbol{\mu} \cdot \hat{\mathbf{e}} \propto \cos \theta$), podemos ver ainda que a condição de ortonormalidade dos harmônicos esféricos resulta em $l' = l \pm 1$ e $m' = m$ (4, 72). Desta forma, transições entre estados de mesma paridade são proibidas devido ao momento de dipolo da transição. Vale salientar que a condição paridade será diferente se o campo óptico induzir um quadrupolo molecular. Neste caso, a regra de seleção se tornará $l' = l \pm 2$ e $m' = m$.

2.3.2.1 Acoplamento Spin-Órbita

Como já foi mencionado anteriormente, existe um caso onde são permitidas transições entre estados de diferentes multiplicidades de spin (singleto \Rightarrow tripleto e tripleto \Rightarrow singleto). Para tanto é necessário que o acoplamento spin-órbita seja significativo na molécula. Inicialmente vamos conceituar o que vem a ser acoplamento spin-órbita. O operador no Hamiltoniano associado ao acoplamento spin-órbita é definido como

$$H_{SO} = \sum_i \xi_i \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i \quad , \quad (2.41)$$

onde L é operador de momento angular orbital e S é o operador momento angular intrínseco. ξ é a constante de acoplamento spin-órbita. A soma na equação é realizada sobre todos os elétrons da molécula. O termo de acoplamento spin-órbita atua como uma perturbação que mistura os estados de diferentes multiplicidades de spin, permitindo assim que ocorram as transições que são inicialmente proibidas. Considerando a interação spin-órbita sobre dois elétrons em uma molécula, podemos escrever que

$$H_{SO} = \frac{1}{2}(\xi_1 \mathbf{L}_1 + \xi_2 \mathbf{L}_2) \cdot (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2) + \frac{1}{2}(\xi_1 \mathbf{L}_1 - \xi_2 \mathbf{L}_2) \cdot (\mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2) \quad (2.42)$$

Aqui, o operador $\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$ comuta com o operador de spin total S^2 . Este termo não mistura os estados de diferentes multiplicidades. Já o operador $\mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2$ não comuta com S^2 , de forma que este termo induz uma mistura de estados. Isso pode ser visto considerando a componente z do acoplamento spin-órbita aplicada sobre o estado singleto $|0,0\rangle$:

$$(S_{1z} - S_{2z})|0,0\rangle = (S_{1z} - S_{2z})\frac{1}{\sqrt{2}}[|\alpha(1),\beta(2)\rangle - |\beta(1),\alpha(2)\rangle] \quad (2.43)$$

onde $|\alpha\rangle$ representa um elétron com spin para cima e $|\beta\rangle$ representa o elétron com spin para baixo. Assim, temos que

$$(S_{1z} - S_{2z})|0,0\rangle = \hbar\frac{1}{\sqrt{2}}[|\alpha(1),\beta(2)\rangle + |\beta(1),\alpha(2)\rangle] = \hbar|1,0\rangle \quad (2.44)$$

Desta forma, o termo não nulo referente ao acoplamento spin-órbita é

$$\langle 1,0|H_{SO}|0,0\rangle = \frac{1}{2}(\xi_1 l_{1z} - \xi_2 l_{2z}) \quad (2.45)$$

Aqui podemos ver que com a interação spin-órbita pode permitir a transição eletrônica entre estados com diferentes multiplicidades de spin (72).

2.3.2.2 Moléculas Poliatômicas - Condição de Simetria

As transições eletrônicas em moléculas com poucos átomos têm a característica peculiar de envolver a molécula inteira, de forma que as regras de seleção apresentadas até aqui são adequadas para determinar quais as possíveis transições são permitidas ao sistema. Contudo, um cenário completamente distinto ocorre em moléculas poliatômicas contendo um grande número de átomos.

Em moléculas poliatômicas, as transições eletrônicas possuem um caráter local por não envolver toda a estrutura molecular. De fato, na maioria dos casos apenas um certo grupo funcional presente na molécula é excitado na presença de um campo óptico externo (72). Desta forma, o uso das regras de seleção torna-se uma tarefa complexa, pois envolve um grande número de graus de liberdade que precisam ser analisados. Dentro deste contexto, as regras de seleção para transições eletrônicas são usualmente apresentadas em termos de argumentos de simetria baseados na Teoria de Grupo. Isto porque, é possível classificar os estados energéticos moleculares e os orbitais moleculares em termos das transformações de simetria da molécula em estudo. De forma simplificada, as transições eletrônicas permitidas em uma molécula são aquelas em que a simetria correspondente ao momento de transição M_{12} pode ser expandida em uma representação completamente simétrica de estados (73):

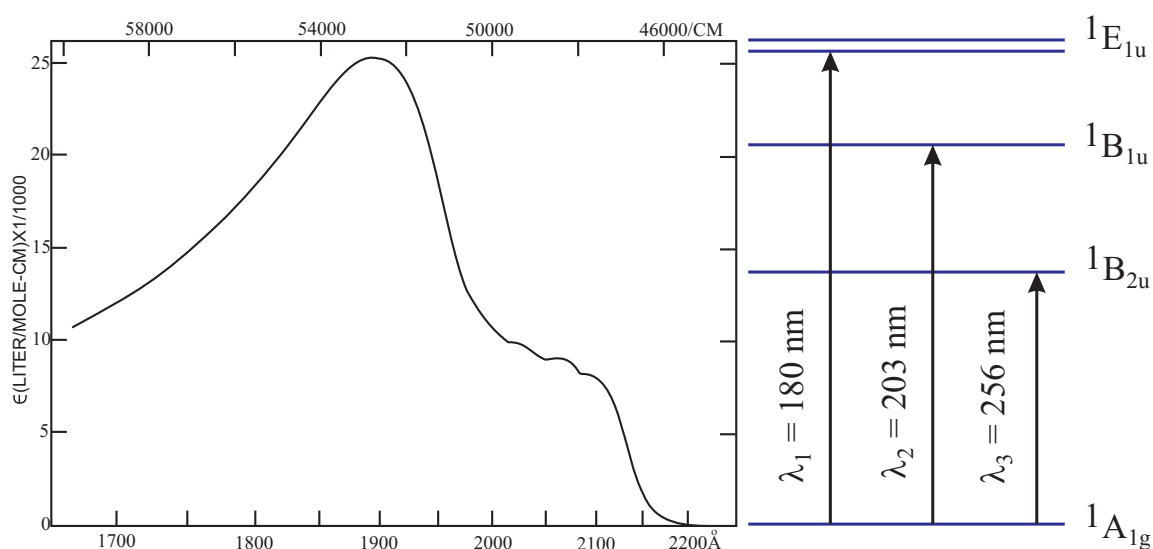
$$M_{12} = \int \Psi_1(\boldsymbol{\mu} \cdot \hat{\mathbf{e}}) \Psi_2 d^3r \rightarrow \Gamma_1 \otimes \Gamma_\mu \otimes \Gamma_2 \subset A \quad (2.46)$$

onde Γ_1 e Γ_2 são respectivamente as simetrias do estado fundamental e excitado, enquanto Γ_μ é a simetria do operador dipolo. A é conjunto de representações completamente simétricas. Se uma transição não satisfizer a equação 2.46, então a transição é proibida por simetria. Por outro lado, perturbações devido a vibrações moleculares podem fazer com que transições proibidas por simetria sejam observadas experimentalmente (74).

Para exemplificar o uso de argumentos de simetria na descrição das transições eletrônicas, vamos considerar a molécula de benzeno e seu espectro de absorção, como mostra a

figura 2.3. O estado fundamental da molécula de benzeno é um estado singleto completamente simétrico, sendo representado como ${}^1A_{1g}$, onde o índice sobre-escrito representa a multiplicidade de spin, enquanto o índice sub-escrito corresponde a paridade do estado. Os dois primeiros estados excitados ${}^1B_{2u}$ e ${}^1B_{1u}$ apresentam uma perda de simetria rotacional e uma paridade diferente do estado ${}^1A_{1g}$. As transições ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ e ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$ são proibidas por simetria, mas podem ser observadas experimentalmente devido ao acoplamento entre os estados eletrônicos e vibracionais. A transição ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1u}$ é permitida por simetria, com ${}^1E_{1u}$ sendo um estado degenerado. O espectro de absorção do benzeno é útil para entender quais as possíveis transições que ocorrem em compostos que apresentam um ou mais anéis aromáticos.

Figura 2.3: (a) Espectro de absorção e (b) Diagrama de níveis de energia do benzeno.



Fonte: Inagaki (75)

Embora o uso da Teoria de grupos para caracterizar transições eletrônicas em moléculas poliatômicas seja um tema de grande importância dentro da Espectroscopia, uma descrição mais abrangente do tema foge ao escopo deste trabalho.

2.4 Fluorescência

Nesta seção vamos discorrer sobre os processos que tratam da perda energética que ocorre quando o elétron decai de um estado excitado para outro menos excitado, com

e sem emissão de fótons. Veremos também alguns conceitos básicos sobre fluorescência, tais como tempo-de-vida do estado excitado e eficiência quântica de fluorescência.

Ao excitar uma molécula, esta fica energeticamente instável em relação ao estado fundamental. Com a finalidade de se estabilizar ela pode se rearranjar, fragmentar ou perder energia (processo mais comum). Existem muitos processos fotofísicos que propiciam essa perda energética. Esses processos podem ser classificados em duas categorias principais:

(1) Processos radiativos: envolvem a desexcitação por emissão de fótons, ou seja, com emissão de radiação eletromagnética. Por isso, estes processos são classificados como fenômenos de luminescência. A luminescência divide-se em outros dois tipos que são distintos pela natureza do estado excitado, estes são:

- Fluorescência - emissão de luz se dá a partir de estados excitados singletos, com a transição respeitando a multiplicidade do estado fundamental.
- Fosforescência - a emissão se dá partindo dos estados tripletos.

A intensidade de fluorescência diminui exponencialmente com um fator de tempo característico, denominado tempo-de-vida do estado excitado. A equação 2.47 mostra a expressão para o cálculo deste tempo no estado S_1

$$\tau_S = \frac{1}{k_r^S + k_{nr}^S} \quad (2.47)$$

onde k_{nr}^S é a taxa constante para desativação não-radiativa e k_r^S é a taxa constante para desativação radiativa.

O tempo de vida do estado tripleto é dado por uma expressão análoga, apenas considerando que o estado seja o tripleto. Uma informação importante em relação a ordem de grandeza do tempo-de-vida em moléculas orgânicas é que em estados singletos este tempo varia de 10^{-11} a 10^{-7} segundo, enquanto em estados tripletos este tempo é da ordem de 10^{-6} a 1 segundo.

Mais um conceito importante quando se fala em fluorescência é o rendimento quântico

tico Φ_F . Este representa a fração de moléculas excitadas que retornam para o estado fundamental com emissão de fótons. Ou seja, é a razão de fótons emitidos pelo número de fótons absorvidos. A equação para o rendimento quântico é dado por:

$$\Phi_F = \frac{k_r^S}{k_r^S + k_{nr}^S} = k_r^S \tau_S \quad (2.48)$$

O rendimento quântico associado à fosforescência é dado por

$$\Phi_P = \frac{k_r^T}{k_r^T + k_{nr}^T} \Phi_{isc} \quad (2.49)$$

onde k_r^T é a constante para desativação radiativa $T_1 \Rightarrow S_0$ com emissão.

O rendimento quântico pode ser obtido a partir da determinação do tempo de vida ou do estado excitado, por meio da medida da intensidade da luz emitida resolvida no tempo. Uma outra maneira de determinar o rendimento quântico é a partir do espectro de fluorescência:

$$\Phi_F = \int_0^\infty F(\lambda_F) d\lambda_F \quad , \quad (2.50)$$

onde $F(\lambda_F)$ é espectro de fluorescência, que é proporcional à intensidade da luz emitida durante a medida do espectro de fluorescência $I_F(\lambda_F)$. Em muitos casos, é possível determinar a razão entre os rendimentos quânticos de um dado material e de um composto de referência, medidos sobre as mesmas condições:

$$\Phi_F/\Phi_R = I_{amos}/I_{ref} \quad , \quad (2.51)$$

Aqui I_{ref} e I_{amos} são as intensidades de emissão da referência e da amostra de interesse. Esta última expressão é útil ainda para avaliar a dependência do rendimento quântico de um fluoróforo com a temperatura.

(2) Processos não-radiativos: os elétrons inicialmente em estados excitados decaem para outros de menor energia, mas sem que haja emissão de radiação eletromagnética.

Para esta categoria dois tipos são destacados:

- Conversão interna - ocorre entre estados eletrônicos de mesma multiplicidade. Como em nosso trabalho estaremos tratando de soluções, é importante saber que em uma solução este processo é acompanhado de uma relaxação vibracional. O excesso de energia vibracional é então transferido para o solvente durante as colisões da molécula excitada com as do solvente.
- Transição cruzada - em algumas moléculas, o decaimento do estado excitado passa por uma etapa não radiativa correspondente a transição entre dois estados vibracionais de estados eletrônicos com diferentes multiplicidades de spin. Esta transição é mais provável se a transição eletrônica for do tipo $n \Rightarrow \pi^*$ ou se a molécula excitada têm a presença de átomos pesados que favoreçam o acoplamento spin-órbita (71, 29).

Abaixo apresentamos uma tabela com os tempos médios de alguns processos de excitação e relaxação descritos nesta seção, e assim é possível saber qual tipo de transição está ocorrendo.

Fenômenos	Tempos Característicos (s)
Absorção	10^{-15}
Relaxação vibracional	$10^{-12} - 10^{-10}$
Tempo-de-vida do estado excitado S_1	$10^{-10} - 10^{-7}$
Transição cruzada	$10^{-10} - 10^{-8}$
Conversão interna	$10^{-11} - 10^{-9}$
Tempo-de-vida do estado excitado T_1	$10^{-6} - 1$

2.5 Efeitos do Solvente

Os efeitos da polaridade do solvente sobre as propriedades espectroscópicas de compostos orgânicos têm sido estudados em diferentes abordagens. Uma das mais tradicionais

é uso da equação de Lippert-Mataga para tratar como a polaridade do solvente afeta os espectros de absorção e emissão dos compostos em estudo. Para derivar a equação de Lippert-Mataga, é necessário fazer algumas suposições iniciais. Uma delas é que durante as transições eletrônicas os elétrons das moléculas do solvente podem se redistribuir em torno do novo estado excitado. Neste caso, os núcleos moleculares se movem mais lentamente que os elétrons, como estabelecido na aproximação de Bohr-Oppenheimer. Além disso, a molécula do fluoróforo é representada como um dipolo imerso em meio dielétrico contínuo, definido pelo solvente. A energia do dipolo em um campo elétrico é então dada por:

$$E_{dipolo} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{R} \quad , \quad (2.52)$$

onde R é o campo elétrico reativo, induzido pelo dipolo no dielétrico. Este campo tem a direção paralela a do dipolo e é dado por uma expressão proporcional ao momento de dipolo da molécula

$$R = \frac{2\boldsymbol{\mu}}{a^3} f \quad , \quad (2.53)$$

sendo f a polarizabilidade do solvente e a o raio da cavidade de Onsager para a molécula do soluto, definido como

$$a^3 = \frac{3V}{4\pi} \quad , \quad (2.54)$$

V é o volume de van der Waals da molécula do soluto.

A mobilidade dos elétrons no solvente e os momentos de dipolo das moléculas do solvente resultam na polarizabilidade f . Esta é uma função do índice de refração (n) e da constante dielétrica (ϵ). As equações 2.55 e 2.56 mostram as duas contribuições

$$f(n) = \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad ; \quad (2.55)$$

$$f(\epsilon) = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \quad . \quad (2.56)$$

A diferença Δf entre essas duas equações produz um termo chamado orientação de po-

larizabilidade, dado por:

$$\Delta f = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} . \quad (2.57)$$

Agora, vamos considerar que os momentos de dipolo dos estados fundamental e excitado são respectivamente $\boldsymbol{\mu}_G$ e $\boldsymbol{\mu}_E$. As interações do fluoróforo com o solvente podem fornecer quatro equações distintas para o campo reativo: duas delas com respeito ao movimento dos elétrons no solvente (\mathbf{R}_{el}^G e \mathbf{R}_{el}^E) e outras duas devido a reorientação molecular do solvente (\mathbf{R}_{or}^G e \mathbf{R}_{or}^E). Estas equações são dadas por (23):

$$\mathbf{R}_{el}^G = \frac{2\boldsymbol{\mu}_G}{a^3} f(n) \quad ; \quad (2.58)$$

$$\mathbf{R}_{el}^E = \frac{2\boldsymbol{\mu}_E}{a^3} f(n) \quad ; \quad (2.59)$$

$$\mathbf{R}_{or}^G = \frac{2\boldsymbol{\mu}_G}{a^3} \Delta f \quad ; \quad (2.60)$$

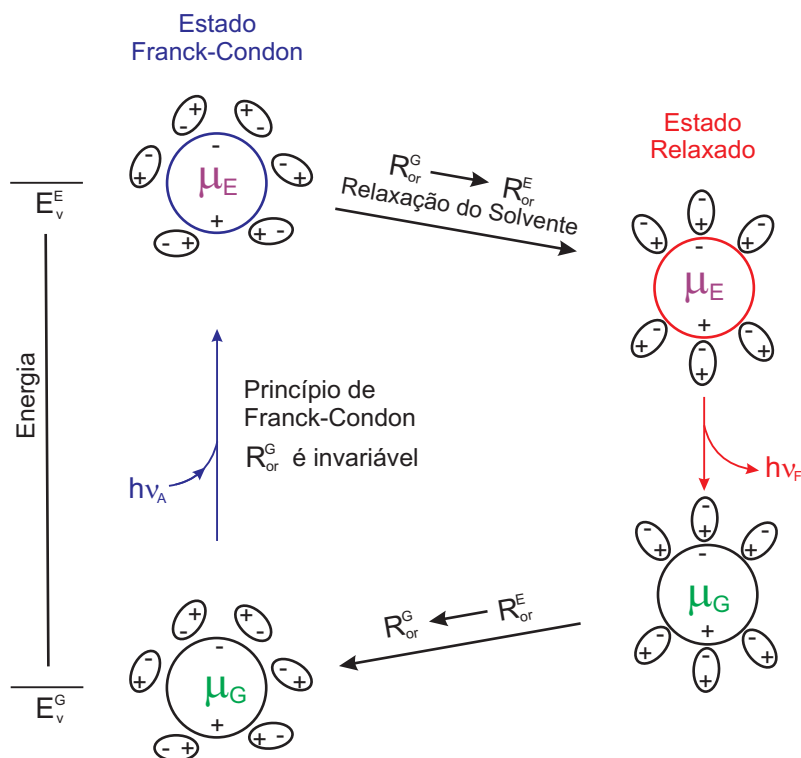
$$\mathbf{R}_{or}^E = \frac{2\boldsymbol{\mu}_E}{a^3} \Delta f \quad . \quad (2.61)$$

É importante ter em mente que o dipolo representa o fluoróforo e o meio dielétrico o solvente. Agora, vamos observar com o auxílio da figura 2.4 o que acontecem com os campos acima durante os processos de excitação e emissão. A priori, o sistema encontra-se no estado fundamental que possui uma energia E_v^G . Ao absorver um fóton, este vai para o estado excitado de energia E_v^E . Na transição os momentos de dipolo da molécula mudam $\boldsymbol{\mu}_G \Rightarrow \boldsymbol{\mu}_E$, mas os dipolos elétricos do meio líquido não se reorientam. Isto se deve a aproximação de Bohr-Oppenheimer de que os núcleos praticamente não se movem durante a transição eletrônica, de forma que os estados vibracionais de Franck-Condon permanecem inalterados.

A energia de absorção dos estados fundamental e excitado podem ser escritas em termos das energias dos dipolos nestes dois estados:

$$E_{abs}^G = E_v^G - \boldsymbol{\mu}_G \cdot \mathbf{R}_{or}^G - \boldsymbol{\mu}_G \cdot \mathbf{R}_{el}^G \quad ; \quad (2.62)$$

Figura 2.4: Processo de excitação e emissão de um dipolo em um meio dielétrico, com ênfase para as transições que ocorrem com os campos reativos. Os círculos grandes representam as moléculas do fluoróforo, enquanto as pequenas elipses representam as moléculas do solvente com seus respectivos momentos de dipolo.



Fonte: Lakowicz (2006)

$$E_{abs}^E = E_v^E - \boldsymbol{\mu}_E \cdot \mathbf{R}_{or}^G - \boldsymbol{\mu}_E \cdot \mathbf{R}_{el}^E \quad . \quad (2.63)$$

onde E_v^G e E_v^E são os níveis de energia da molécula isolada do fluoróforo, chamado de estado vapor, onde não há interações com as moléculas do solvente. É importante observar que para obter somente as energias dos estados fundamental e excitado, tivemos que subtrair as contribuições energéticas dos dipolos elétrico das moléculas de solvente antes e depois da reorientação induzida. As energias acima podem ser relacionadas ao número de onda de absorção médio $\bar{\nu}$ segundo a expressão abaixo:

$$\bar{\nu} = \frac{\Delta E}{hc} \quad . \quad (2.64)$$

Se $\Delta E = E_{abs}^E - E_{abs}^G$, podemos ter uma expressão que relaciona o número de onda

médio de absorção às energias de absorção dos dois estados

$$hc\bar{\nu}_A = hc(\bar{\nu}_A)_v - (\boldsymbol{\mu}_E - \boldsymbol{\mu}_G) \cdot \mathbf{R}_{or}^G - \boldsymbol{\mu}_E \cdot \mathbf{R}_{el}^E + \boldsymbol{\mu}_G \cdot \mathbf{R}_{el}^G \quad . \quad (2.65)$$

Supondo que o tempo de vida do estado excitado é maior que o tempo de relaxação do solvente, o campo reativo muda de orientação. Após esta mudança, a emissão ocorre já no estado relaxado e com as moléculas do solvente reorientadas, como pode ser visto na figura 2.4. Com essas suposições, podemos encontrar as equações para energia de emissão de forma análoga ao obtido na absorção.

$$E_{em}^G = E_v^G - \boldsymbol{\mu}_G \cdot \mathbf{R}_{or}^E - \boldsymbol{\mu}_G \cdot \mathbf{R}_{el}^G \quad ; \quad (2.66)$$

$$E_{em}^E = E_v^E - \boldsymbol{\mu}_E \cdot \mathbf{R}_{or}^E - \boldsymbol{\mu}_E \cdot \mathbf{R}_{el}^E \quad . \quad (2.67)$$

Mais uma vez teremos uma expressão que relaciona o número de onda médio de emissão às energias de emissão dos dois estados.

$$hc\bar{\nu}_F = hc(\bar{\nu}_F)_v - (\boldsymbol{\mu}_E - \boldsymbol{\mu}_G) \cdot \mathbf{R}_{or}^E - \boldsymbol{\mu}_E \cdot \mathbf{R}_{el}^E + \boldsymbol{\mu}_G \cdot \mathbf{R}_{el}^G \quad . \quad (2.68)$$

Se o sistema considerado não está sujeito a efeitos externos, a diferença entre as energias de absorção e emissão é uma constante para as moléculas que foram submetidas à relaxação vibracional. Sendo assim,

$$\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F = -\frac{1}{hc}(\boldsymbol{\mu}_E - \boldsymbol{\mu}_G) \cdot (\mathbf{R}_{or}^G - \mathbf{R}_{or}^E) + constante \quad (2.69)$$

Substituindo as expressões 2.60 e 2.61 em 2.69, temos a equação de Lippert:

$$\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F = \frac{2\Delta f}{hca^3}(\boldsymbol{\mu}_E - \boldsymbol{\mu}_G)^2 + constante \quad , \quad (2.70)$$

onde Δf é dada pela equação 2.57 (23).

A equação 2.70 é denominada de Equação de Lippert-Mataga e explica parcialmente o efeito da polaridade do solvente sobre as propriedades espectroscópicas de compostos orgânicos em solução. Porém esta equação é incompleta pois não leva em consideração alguns efeitos, tais como interações de ligações de hidrogênio e nem as possíveis transferências de carga interna que dependem da polaridade do solvente.

2.5.1 Outros Modelos

Como dito na seção anterior, a equação de Lippert-Mataga não se aplica se houverem interações solvente-soluto, tais como ligações de hidrogênio e também quando há troca de carga entre grupos doadores-aceitadores no fluoróforo. Para solucionar estes problemas, algumas equações foram propostas (76, 77, 78), entre as principais podemos citar:

Equação de Bakhshiev

$$\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F = \frac{2(\mu_E - \mu_G)^2}{hca^3} \left\{ \left(\frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \right) \left[\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] \right\} + \text{constante} \quad . \quad (2.71)$$

Equação de Kawski-Chamma-Viallet

$$\frac{\bar{\nu}_A + \bar{\nu}_F}{2} = -\frac{2(\mu_E^2 - \mu_G^2)}{hca^3} \left\{ \left(\frac{2n^2 + 1}{2(n^2 + 2)} \right) \left[\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] + \frac{3(n^4 - 1)}{2(n^2 - 1)^2} \right\} + \text{cte} \quad . \quad (2.72)$$

Contudo, nessas equações ainda não é possível considerar corretamente os efeitos causados por ligações de hidrogênio e a formação de complexos entre as moléculas. Somente um modelo empírico proposto por Reichardt e Ravi correlacionou de forma eficiente a dependência da polaridade do solvente e os efeitos das pontes de hidrogênio ao deslocamento espectral. Para tanto, foi usada uma função da polaridade do solvente, E_T^N (ou $E_T(30)$), que é baseada sobre o número de onda de absorção (ν_A) de um corante padrão betaína no solvente, medido a 25°C, sob uma pressão de 1 bar (45, 79):

$$E_T(30)(Kcalmol^{-1}) = hc\bar{\nu}_A N_A = 2,8591 \times 10^{-3} \bar{\nu}_A (cm^{-1}) \quad , \quad (2.73)$$

onde h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz e N_A o número de Avogadro. Para evitar problemas de dimensão da função, utiliza-se o valor normalizado E_N^T , dado por:

$$E_N^T = \frac{E_T(\text{solvente}) - E_T(TMS)}{E_T(\text{água}) - E_T(TMS)} \quad . \quad (2.74)$$

Esta função tem como referência um solvente menos polar (Tetrametilsilano, $E_N^T = 0.0$) e um mais polar (água, $E_N^T = 1.0$). Assim, para obter o valor de E_N^T basta ter o valor do momento de dipolo do solvente com o qual se está trabalhando.

A base teórica que correlaciona o deslocamento espectral, observado nos resultados experimentais, com E_N^T proposta por Reichardt e Ravi é dada por:

$$\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F = 11307,6[(\Delta\mu/\Delta\mu_D)^2(a_D/a)^3]E_T^N + \text{constante} \quad , \quad (2.75)$$

onde $\Delta\mu_D$ é a mudança no momento de dipolo sob excitação e a_D o raio da cavidade de Onsager, ambos do corante de betaina padrão. $\Delta\mu$ e a são as quantidades correspondentes para molécula de soluto de interesse (76, 79). Se soubermos o momento de dipolo do estado fundamental podemos calcular, usando a equação 2.75, o momento de dipolo do primeiro estado excitado singleto.

Os momentos de dipolo (μ_G) podem ser obtidos da equação abaixo:

$$\mu_G^2 = \frac{27k_B T}{4\pi N_A} \frac{1}{d(D+2)^2} (A_D - A_n) M_n \quad (2.76)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann ($1,381 \cdot 10^{-16} \text{ erg K}^{-1}$), T a temperatura absoluta, N_A o número de Avogadro ($6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), d a densidade do solvente, D a constante dielétrica do solvente, A_D a constante dielétrica do soluto, A_n índice de refração do soluto e M_n é a massa molar do soluto. (80)

Esta seção é sem dúvida uma das mais importantes deste trabalho, pois nela mostramos as expressões que nos serão úteis na análise dos efeitos do solvente sobre os espectros de emissão e absorção que obtivemos experimentalmente em nosso trabalho. No próximo

capítulo será descrita a metodologia utilizada no experimento, e posteriormente serão mostrados os resultados obtidos e as discussões.

Capítulo 3

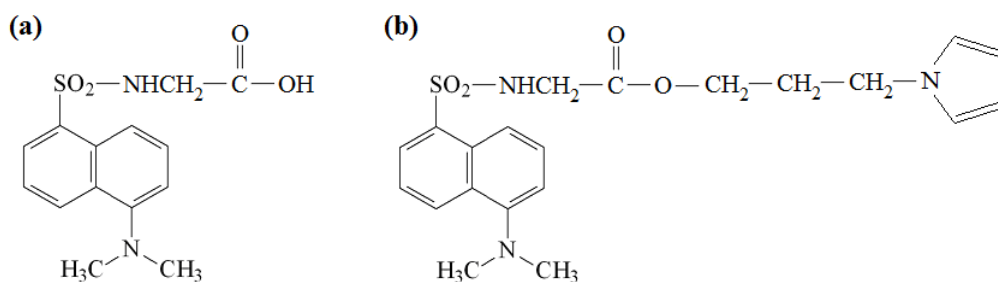
Procedimento Experimental

Os primeiros dois capítulos desta dissertação foram dedicados a apresentação dos conceitos básicos necessários para compreensão do nosso trabalho. A próxima etapa então consiste em descrever os procedimentos experimentais e apresentar as amostras utilizadas.

3.1 Amostras

Como foi dito no primeiro capítulo, o objetivo do trabalho é investigar as propriedades espectroscópicas de dois fluoróforos contendo o grupamento de dansila, sendo uma deles um composto comercial, enquanto o outro é um novo material sintetizado no Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas. A figura 3.1 mostra a estrutura química dos fluoróforos investigados.

Figura 3.1: Estrutura química (a) Dansilglicina e (b) DGP - Dansilglicinato de 3-(N-Pirrolil)Propila.



Almeida (2012).

Fonte:

O composto comercial é a Dansilglicina (N-[[5-(Dimetilamino)-1-naftil]sulfonil]glicina) - um fluoróforo cuja forma física corresponde a um pó amarelo-esverdeado e que emite uma luz verde intensa quando exposto a luz ultravioleta. A estrutura química do dansilglicina é mostrada na figura 3.1a. Esse composto possui uma massa molar $M_{DSG} = 308,15$ g/mol e uma densidade $\rho_{DSG} = 1,38$ g/cm³. Assim como outros compostos que apresentam o radical dimetilamino ligado a um anel aromático, a dansilglicina exibe uma dupla fluorescência associada à existência do processo de transferência de carga intramolecular por torção (TICT). Esta característica vem sendo amplamente explorada em diversos trabalhos, tais como a análise de seu comportamento eletroquímico em diferentes solventes, foi feita comparação de comportamento eletroquímico de N-tosilglicina e N-dansilglicina em meios próticos e apróticos (81); variação da fluorescência com o pH, o corante dansilglicina é usado para monitorar a magnitude e estabilidade de gradientes de prótons na transmembrana (82); identificação da concentração de detergentes, variando o detergente catiônico e a concentração do mesmo foram observadas mudanças no espectro de emissão (deslocamento para o azul) (83).

O outro composto investigado é o Dansilglicinato de 3-(N-pirrolil)propila (DGP), que foi sintetizado e fornecido pela professora Adriana Ribeiro do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas. E já possui patente depositada. A estrutura química do DGP é mostrada na figura 3.1a. Este composto tem a forma física de escamas, com uma massa molar $M_{DGP} = 415,50$ g/mol e uma densidade $\rho_{DGP} = 1,21$ g/cm³. Uma característica deste material é que pode ser polimerizado a partir do grupo funcional pirrol, dando origem ao Poli-dansilglicinato de 3-(N-pirrolil)propila. Vale salientar que o pirrol é a estrutura básica de vários polímeros condutores (84, 85), de forma que sua funcionalização com o grupo dansila abre a possibilidade de obtenção de um polímero com propriedades condutoras e fluorescentes. De fato, foi observado a existência de uma resposta eletroquímica típica de polímeros condutores em filmes poli-DGP (86). Embora as propriedades eletroquímicas do DGP e do poli-DGP tenham sido investigadas, ainda não há uma caracterização das propriedades espectrais destes sistemas, que é um dos objetivos deste trabalho. Para tanto, será usado o dansilglicina

Tabela 3.1: Propriedades físicas dos solventes utilizados: ε é a constante dielétrica, n é o índice de refração, T_E é a temperatura de ebulição.

Solvente	Tipo	Momento de dipolo	ε	n	T_E ($^{\circ}C$)
Tolueno	Apolar	0,36	2,38	1,496	110
Clorofórmio	Apolar	1,04	4,81	1,445	60,5
Diclorometano	Polar prótico	1,6	8,93	1,424	39,8
Metanol	Polar prótico	1,7	33	1,329	64,7
Acetona	Polar aprótico	2,88	21,01	1,359	56
Acetonitrila	Polar aprótico	3,92	36,64	1,344	81

como material de referência, permitindo assim avaliar se a existência do grupo do pirrol na estrutura molecular desempenha algum papel nas propriedades de absorção e emissão do DGP.

3.1.1 Solventes

Com o objetivo de caracterizar as propriedades de emissão das amostras de interesse, foram usados seis solventes de diferentes polaridades, conforme mostra a tabela 3.1. Entre os solventes utilizados, há representantes das três categorias definidas segundo o tipo de interação intermolecular que podem ser observadas:

- Apolares - aqueles que apresentam polaridade baixa ou nula. Se enquadram nessa categoria o Tolueno e Clorofórmio;
- Polares Apróticos - embora sejam polares, não formam ligações de hidrogênio. Pertencem a essa categoria o Diclorometano, a Acetona e Acetonitrila;
- Polares Próticos - apresentam alta polaridade e são capazes de formar pontes de hidrogênio com um soluto. Essa categoria é representada pelo Metanol.

Em todos os solventes, tanto o DGP quanto o dansilglicina foram dissolvidos numa concentração de $1mg/ml$, onde uma solução homogênea foi observada. O uso de solventes com diferentes polaridades permitiu que algumas propriedades das amostras de interesse como, por exemplo, a diferença do momento de dipolo das amostras nos estados funda-

mental e excitado, como veremos no próximo capítulo. Na próxima seção, serão descritos os métodos e as técnicas usadas nas medidas de absorção e emissão.

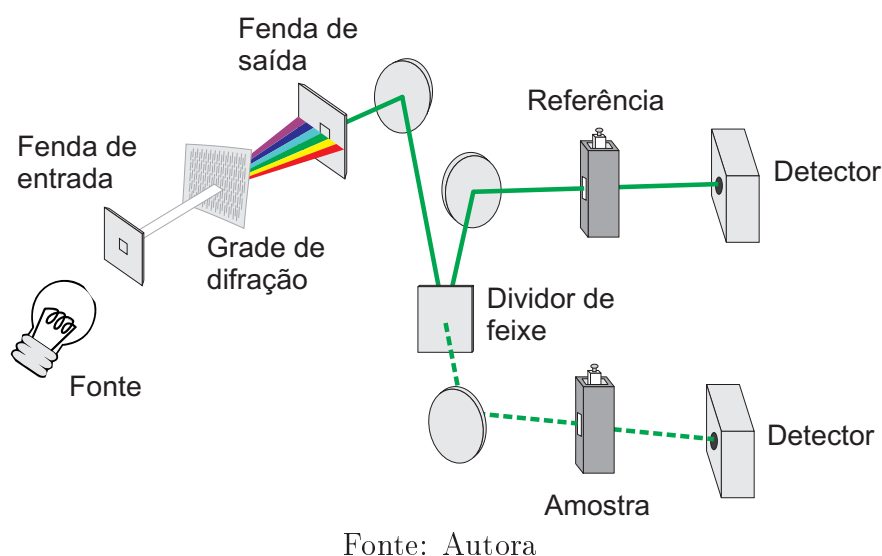
3.2 Medidas de Absorção

Conforme vimos no capítulo 2, por meio da medida de absorção é possível obter a informação acerca das possíveis transições eletrônicas que ocorrem em um sistema. Neste caso, mede-se a redução na intensidade de um feixe ao ser transmitido por um meio absorvedor, cuja espessura é bem definida. Se a amostra investigada for uma solução diluída, de forma que não haja a formação de dímeros ou aglomerados, a absorbância segue a lei de Beer-Lambert vista na seção 2.2.

O equipamento utilizado nas medidas de absorção foi um Espectrofotômetro Lambda 1050 da marca Perkin Elmer. Esse espectrofotômetro apresenta duas grades de difração que permitem realizar as medidas de absorção em uma ampla faixa de comprimentos de onda, que variam de 190nm a 3300nm. Devido ao objetivo do trabalho estar associado às eventuais transições eletrônicas do sistema, as medidas foram restritas ao intervalo de comprimento entre 200nm e 800nm, com resolução de $0,5\mu\text{m}$ e abertura de fenda de $0,5\mu\text{m}$ e $2\mu\text{m}$ para evitar eventuais problemas de saturação. A aquisição dos dados foi feita pelo software UV Winlab. Em todas as medidas, foram utilizadas cubetas de quartzo de duas faces transparentes da marca Hellma, com caminho óptico total de 1mm. Um esquema simplificado sobre o funcionamento do espectrofotômetro utilizado é apresentado na figura 3.2.

É possível descrever o mecanismo pelo qual a absorção é medida em um espectrofotômetro de forma sucinta. A luz proveniente de uma fonte de uma lâmpada passa por uma fenda de entrada, incidindo sobre uma grade de difração, que por sua vez separa e seleciona o comprimento de onda dos feixes que irão incidir sobre a amostra. Um vez selecionado o comprimento de onda, o feixe de incidência passa pela fenda de saída e em seguida por um divisor de feixe, o que permite obter os sinais de referência e da amostra

Figura 3.2: Aparato experimental simplificado do funcionamento de um espectrofotômetro usado para medidas de absorção.



investigadas a partir de dois detectores independentes. As informações então são captadas via interface gráfica e o espectro de absorção obtido pode então ser analisado.

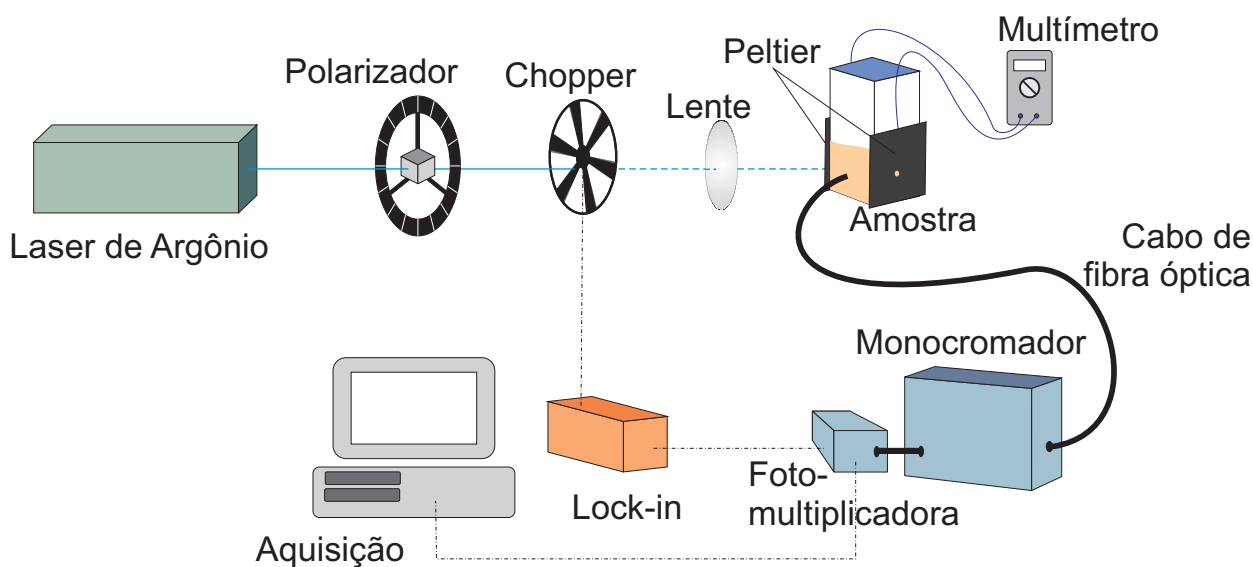
Foram realizadas medidas de absorção em um conjunto de 12 amostras, correspondentes a diluição do DGP e da Dansilglicina nos seis solventes citados na seção anterior. Todas as medidas foram realizadas na temperatura de 24 °C. Alguns solventes tais como: tolueno, acetona, acetonitrila exigiram algumas condições experimentais diferentes. Foi necessário diminuir a abertura da fenda para $0,5\mu\text{m}$, para que o valor da absorbância não excedesse a escala do aparelho.

3.3 Medidas de Fluorescência

As medidas de fluorescência foram realizadas no regime estacionário, usando como fonte um laser de Argônio, no comprimento de onda de 457 nm. A potência do laser foi fixada em 5,2mW em todas as medidas, de forma a permitir uma análise comparativa da intensidade de emissão. O aparato experimental utilizado é mostrado na figura 3.3.

O feixe incidente foi modulado mecanicamente por um Chopper, numa frequência de 139 Hz. Após ser focalizado por uma lente convergente o feixe foi incidido perpendic-

Figura 3.3: Aparato experimental usado para medida de fluorescência.



Fonte: Autora

ularmente a uma das faces de uma cubeta contendo a amostra, com o caminho óptico total sendo de 10mm. A fluorescência da amostra foi coletada por uma fibra óptica, posicionada em uma das faces perpendiculares à face de incidência. A luz coletada pela fibra foi transmitida a um monocromador Sciencetech - modelo 9057, sendo captada por uma fotomultiplicadora S-20. O sinal elétrico da fotomultiplicadora foi então transmitido a um amplificador Lock-in SR530 da Stanford Research Systems. A aquisição dos dados foi feita pelo software Sci Spec V0693 (Sciencetech).

As medidas de fluorescência foram realizadas em uma faixa de temperaturas entre 22 °C e 43 °C, com variação de 3°C entre cada medida. No caso particular das amostras diluídas em diclorometano, a temperatura máxima foi fixada em 34 °C, a fim de evitar efeitos associados à proximidade da temperatura de ebulição do solvente. As amostras foram aquecidas usando pastilhas termoelétricas (Peltiers), com um tempo de termalização da ordem de 20min, garantindo assim que o sistema havia atingido o equilíbrio térmico. A temperatura da amostra foi monitorada durante toda a execução do experimento, com precisão de 0,1 °C. No próximo capítulo serão apresentados os principais resultados obtidos, assim como a análise dos fenômenos observados.

Capítulo 4

Resultados e discussões

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos neste trabalho. A apresentação dos resultados de cada fluoróforo será feita individualmente, de forma a permitir uma melhor avaliação do papel do grupo pirrol sobre a fluorescência do grupo dansila. Desta forma, serão apresentados inicialmente os resultados para a dansilglicina, que será usada como amostra de controle. A seguir, será realizada a apresentação e análise dos resultados para o DGP.

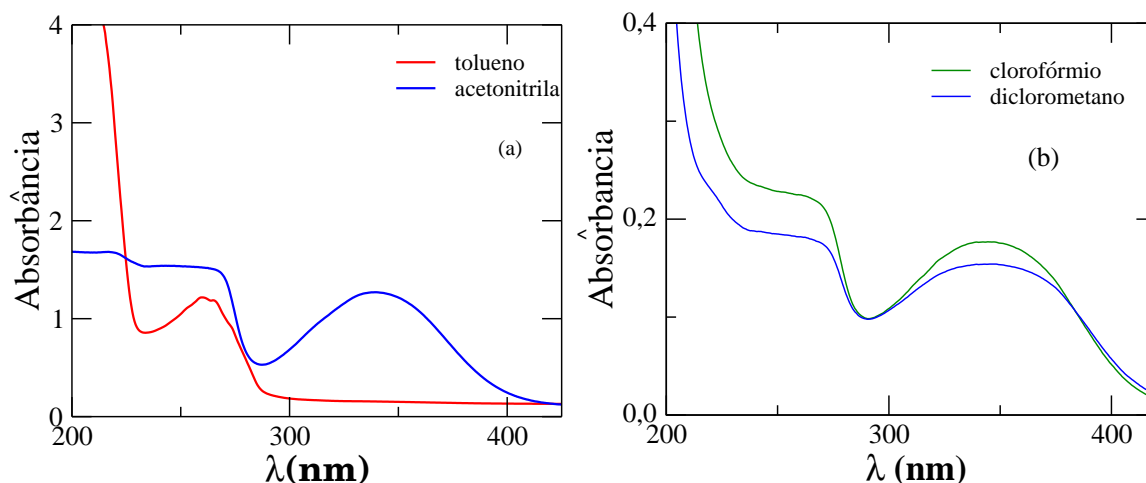
4.1 Caracterização Espectroscópica do Dansilglicina

4.1.1 Espectros de Absorção e Emissão

Como foi dito no capítulo anterior, as propriedades de absorção e fluorescência da dansilglicina foram investigadas em solução, onde seis solventes com diferentes polaridades foram utilizados. Para observar os efeitos da polaridade dos solventes sobre os espectros de absorção e emissão, serão considerados inicialmente os solventes de menor e maior polaridade: o tolueno ($\mu = 0.36D$) e a acetonitrila ($\mu = 3.92D$).

Na figura 4.1a são apresentados os espectros de absorção do Dansilglicina em tolueno e acetonitrila. Em tolueno, vemos que a Dansilglicina exibe um espectro de absorção

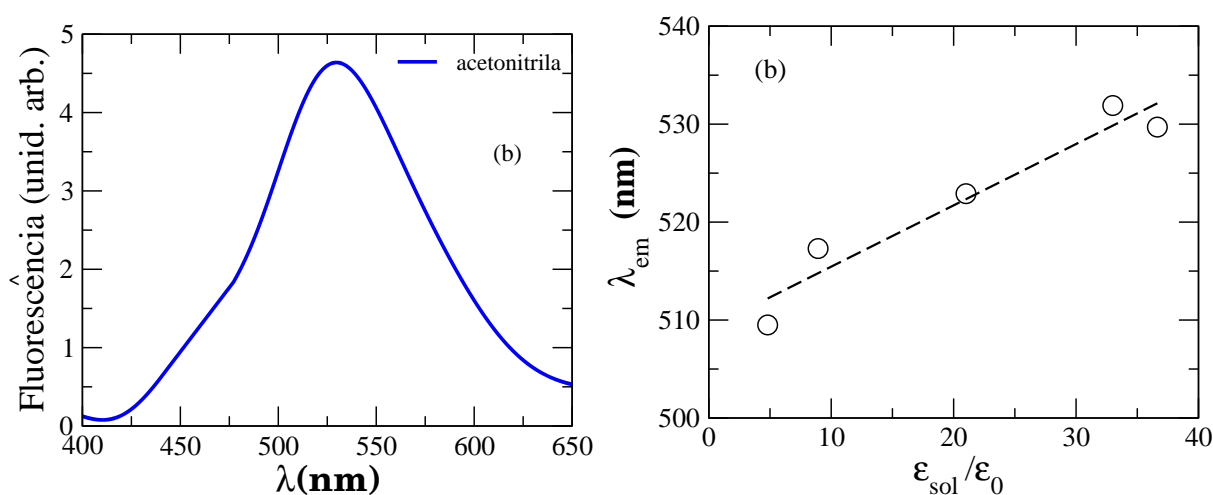
Figura 4.1: (a) Espectros de absorção do Dansilglicina em tolueno (linha vermelha) e acetonitrila (linha azul). (b) Espectros de absorção do Dansilglicina em clorofórmio (linha verde) e diclorometano (linha preta). Note que em solventes polares, há o surgimento de um banda de absorção bem definida em 338nm.



contendo duas bandas: uma banda em torno de 200nm e outra banda cujo máximo de absorção ocorre em 258,2nm. A primeira banda corresponde a uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$ e apresenta um alto coeficiente de extinção. Isto se deve ao fato que esta é uma transição permitida por spin e simetria, envolvendo o estado fundamental $^1A_{1u}$ e o estado excitado $^1E_{1g}$ dos grupos cíclicos. Neste caso, a existência de dois anéis aromáticos reduz a lacuna de energia entre o estado fundamental $^1A_{1u}$ e o estado excitado $^1E_{1g}$, de forma que seu comprimento de onda de excitação é deslocado cerca de 20nm (74). A segunda banda corresponde a transição $^1A_{1u} \rightarrow ^1B_{2u}$, que é proibida por simetria, mas que é observada devido ao acoplamento entre os estados eletrônicos e vibracionais. Um cenário diferente pode ser visto no espectro de absorção do Dansilglicina dissolvida em acetonitrila. Neste caso, é possível identificar três bandas distintas. A banda associada à transição $^1A_{1u} \rightarrow ^1E_{1u}$ na região em torno de 200nm, a banda correspondente a transição $^1A_{1u} \rightarrow ^1B_{2u}$ em 258nm, e uma banda centrada em 338,8nm, que corresponde a uma transição $n \rightarrow \pi^*$. Esse mesmo comportamento é observado em solventes fracamente polares, como mostra 4.1b. O aparecimento de duas bandas também foi visto por Ren et al (43) em um monômero derivado de dansila (DANS-AEP). Por convenção, denominaremos as bandas de absorção associadas as transições $^1A_{1u} \rightarrow ^1B_{2u}$ e $n \rightarrow \pi^*$ de bandas L_1 e L_2 , respectivamente.

É importante salientar que a banda de absorção associada à transição $n \rightarrow \pi^*$ corresponde a dois estados excitados que apresentam distribuições de cargas distintas na molécula de Dansilglicina. No primeiro caso, a molécula sai do estado fundamental e vai para um estado localmente excitado (LE), que corresponde a uma transferência local de carga em que a molécula permanece em seu estado planar. A banda de emissão resultante da excitação deste estado é denominada de banda b^* . No segundo estado associado à transição $n \rightarrow \pi^*$, há a transferência de carga intramolecular mediada pela torção da ligação entre o grupo dimetil-amino ligado (doador) e os anéis aromáticos (aceitador). Neste caso, o estado excitado é fortemente polar, sendo instável em solventes apolares. A banda de absorção corresponde ao estado TICT e é denominada de banda a^* . A existência destes dois estados é característica de compostos orgânicos que apresentam o grupo dimetil-amino ligado a um anel aromático (57).

Figura 4.2: (a) Espectros de emissão do Dansilglicina em Acetonitrila. (b) Comprimento de onda do pico de emissão em função da constante dielétrica do solvente.



Na figura 4.2a, é mostrado o espectro de emissão do Dansilglicina em acetonitrila, para o comprimento de excitação em 457nm. Neste caso, apenas a banda L_2 foi excitada, com o espectro de emissão do Dansilglicina em acetonitrila exibindo apenas uma banda, com pico em 529.7nm. Como não foi observada uma banda de absorção para a Dansilglicina em tolueno, não foi possível obter um espectro de emissão neste solvente. A existência de uma única banda de emissão para o Dansilglicina é característico do fluoróforo cujo grupo receptor de elétrons é derivado do naftaleno (57). Isto se deve ao fato de que, nestes

sistemas, a barreira de potencial que separa os estados excitados plano (LE) e torcido (TICT) é da ordem 0,1eV (57). Além disso, como a fluorescência está associada a um estado excitado onde há uma transferência de carga, a posição da banda de emissão apresenta uma dependência com a polaridade do meio, como mostra a figura 4.2b. Aqui é mostrado o pico de emissão como função da constante dielétrica dos solventes utilizados. Como pode ser observado, há um deslocamento batocrômico total de 20nm entre as posições do pico de emissão no clorofórmio ($\epsilon/\epsilon_0 = 4.81$) e na acetonitrila ($\epsilon/\epsilon_0 = 36.64$).

4.1.2 Efeito solvatocrômico

Os espectros de emissão da Dansilglicina em diferentes solventes são exibidos na figura 4.3. Em todos os casos, podemos notar a existência de uma única banda de emissão, cuja posição é sensível ao solvente utilizado. O deslocamento batocrômico (*red shift*) é similar ao observado em outros compostos que exibem uma transferência de carga intramolecular por torção (23, 45, 43), o que elimina a possibilidade de interações específicas entre as moléculas de Dansilglicina e o solvente estudado. Como foi descrito nos capítulos 1 e 2, o deslocamento batocrômico da banda de emissão com a polaridade do solvente é atribuída à estabilização do estado excitado torcido e com separação de cargas.

Figura 4.3: Espectros de emissão de Dansilglicina em diferentes solventes a temperatura ambiente (22°C).

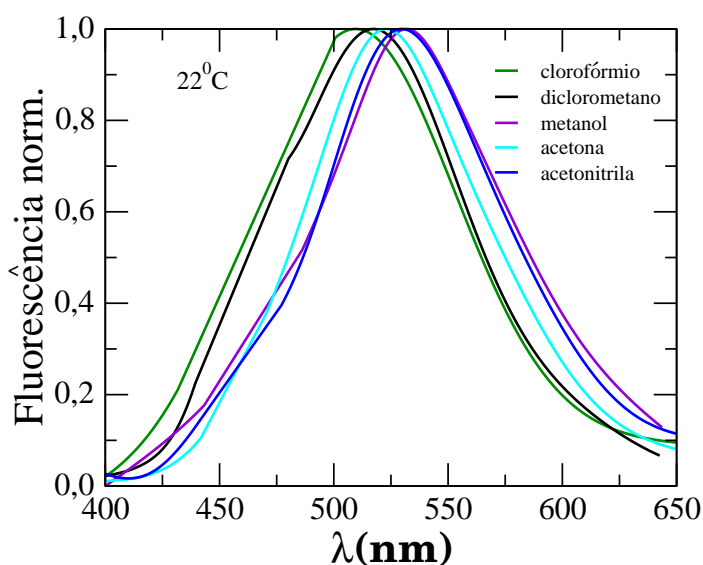


Tabela 4.1: Propriedades espectrais do Dansilglicina em diferentes solventes: λ_{L_1} e λ_{L_2} são respectivamente os comprimentos de onda dos picos de absorção das bandas L_1 e L_2 (TICT), λ_f é o comprimento de onda do pico de emissão e $\Delta\lambda_S = \lambda_f - \lambda_{L_2}$ é o deslocamento Stokes.

Solvente	λ_{L_1}	λ_{L_2} (nm)	λ_f (nm)	$\Delta\lambda_S$ (nm)
Tolueno	258.2	-	-	-
Clorofórmio	263.6	342.5	509.5	167
Diclorometano	262.8	341.8	517.3	175.5
Metanol	250.9	329.4	531.9	202.5
Acetona	310.8	340.0	522.9	182.9
Acetonitrila	261.2	338.8	528.0	189.2

A partir dos espectros de emissão e absorção de Dansilglicina nos diferentes solventes utilizados, podemos determinar o deslocamento de Stokes, $\Delta\lambda_S = \lambda_f - \lambda_{L_2}$. Aqui, λ_f corresponde ao comprimento de onda máximo de emissão, enquanto λ_{L_1} é comprimento de onda máximo de absorção na banda L_1 . Na tabela 4.1, são mostrados os deslocamentos Stokes obtidos para o Dansilglicina em cada um dos solventes investigados. Todas as medidas de absorção e fluorescência foram realizadas a temperatura de $T = 22^\circ\text{C}$.

A partir da tabela, pode-se notar claramente que o deslocamento Stokes aumenta à medida que a polaridade do meio aumenta. Além disso, vemos que um maior deslocamento Stokes ocorre para o Dansilglicina em metanol. Este comportamento já era esperado, uma vez que o metanol é um solvente prótico, capaz de formar pontes de hidrogênio com as moléculas de Dansilglicina. Os dados reunidos na tabela 4.1 podem ser utilizados para estimar os valores dos momentos de dipolo dos estados fundamental e excitado, como veremos a seguir.

4.1.2.1 Parâmetros da polaridade

Como vimos anteriormente, é possível usar o deslocamento Stokes para determinar os momentos de dipolo dos estados fundamental e excitado. Para tanto, são usadas as funções de polaridade apresentadas no capítulo 2. Esta funções não consideram a formação de pontes de hidrogênio entre as moléculas do soluto e dos solventes, assim como a possível formação de dímeros. De maneira simplificada, as relações entre os números de onda de

absorção e emissão, em unidades de cm^{-1} , com tais funções de polaridade podem ser escritas como:

- Equação de Lippert-Mataga

$$\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F = m_1 F_1 + constante \quad , \quad (4.1)$$

com

$$F_1 = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \quad ; \quad (4.2)$$

- Equação de Bakhshiev

$$\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F = m_2 F_2 + constante \quad , \quad (4.3)$$

com

$$F_2 = \left(\frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \right) \left[\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 2} \right] \quad ; \quad (4.4)$$

- Equação de Kawski-Chamma-Viallet

$$\frac{\bar{\nu}_A + \bar{\nu}_F}{2} = -m_3 F_3 + constante \quad , \quad (4.5)$$

onde

$$F_3 = \left(\frac{2n^2 + 1}{2n^2 + 4} \right) \left[\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] + \frac{3(n^4 - 1)}{2(n^2 - 1)^2} \quad ; \quad (4.6)$$

- Função Empírica de Reichardt-Ravi

$$\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F = m E_T^N + constante \quad . \quad (4.7)$$

A partir dos valores para a constante dielétrica e índice de refração no capítulo anterior, juntamente com os valores da função empírica para o corante betaína (45), é possível

Tabela 4.2: Valores dos parâmetros usados na estimativa dos momentos de dipolo dos estados fundamental e excitado para o Dansilglicina.

Solvente	$\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f (cm^{-1})$	$(\bar{\nu}_a + \bar{\nu}_f)/2 (cm^{-1})$	F_1	F_2	F_3	E_T^N
Clorofórmio	9569,9	24412,1	0,1486	0,3714	0,4873	0,259
Diclorometano	9925,7	24294,0	0,2172	0,5904	0,5829	0,309
Metanol	11557,7	24579,4	0,3086	0,8554	0,6519	0,762
Acetona	10287,6	24267,8	0,2847	0,7925	0,6406	0,355
Acetonitrila	10559,1	24218,9	0,3049	0,8610	0,6648	0,460

calcular as funções polaridade usadas na estimativa dos momentos de dipolo dos estados fundamental e excitado do Dansilglicina. A tabela 4.2 resume os valores obtidos.

A partir do ajuste linear das funções polaridade, é possível determinar os momentos de dipolo dos estados fundamental e excitado. Para tanto, vamos considerar que os momentos de dipolo do estado fundamental e excitado são paralelos, de forma que são dados por

$$\text{Lippert-Mataga} \Rightarrow \Delta\mu = \left(\frac{m_1 hca^3}{2} \right)^{1/2} ; \quad (4.8)$$

$$\text{Bakhshiev-Kawski-Chamma-Viallet} \Rightarrow \begin{cases} \mu_g = \left| \frac{m_3 - m_2}{2} \right| \left(\frac{hca^3}{2m_2} \right)^{1/2} \\ e \\ \mu_e = \left(\frac{m_3 + m_2}{2} \right) \left(\frac{hca^3}{2m_2} \right)^{1/2} \end{cases} \quad (4.9)$$

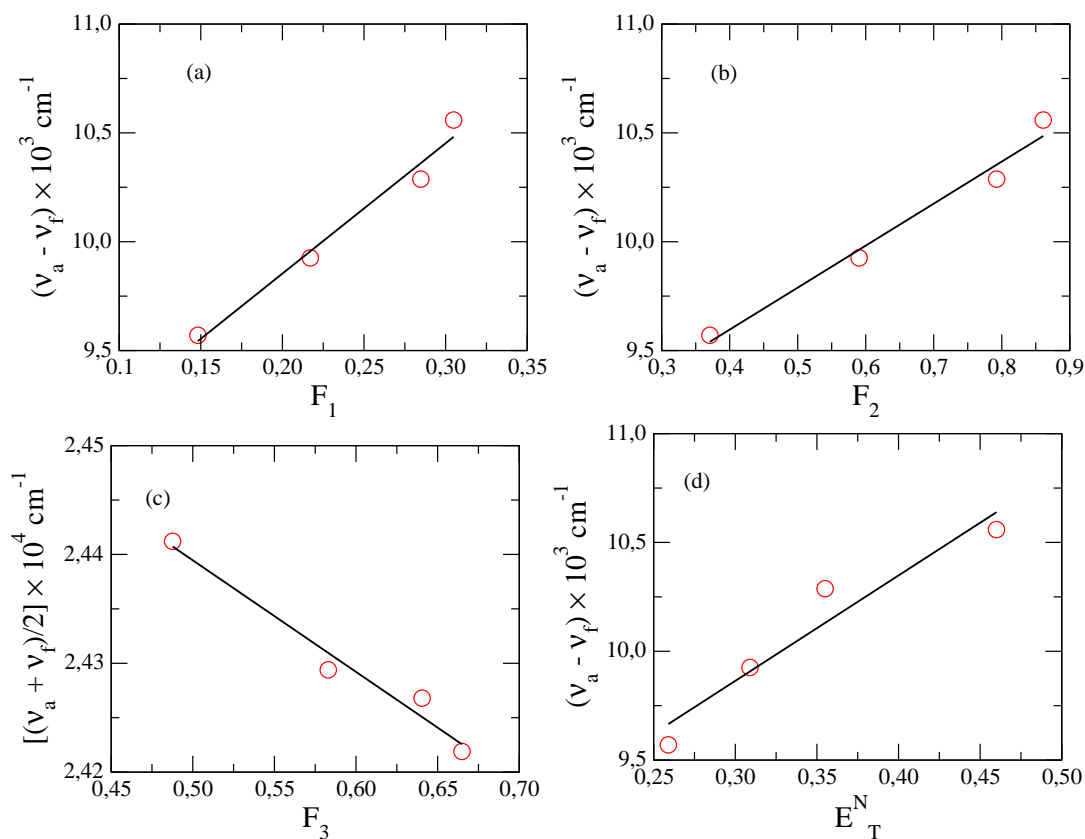
$$\text{Reichardt-Ravi} \Rightarrow \Delta\mu = \Delta\mu_D \left(\frac{m}{11307,6 \text{ cm}^{-1}} \right)^{1/2} \left(\frac{a}{a_D} \right)^{3/2} \quad (4.10)$$

Na última equação, $\Delta\mu_d$ e a_D são os parâmetros de referência do fluoróforo Betaína, com $\Delta\mu_d = 9D$ e $a_D = 6,2\text{Å}$. Em todos os ajustes, é necessário conhecer o valor do diâmetro da cavidade a de Onsager, que pode ser obtido por

$$a = \left(\frac{3M}{4\pi\rho N_A} \right)^{1/3}, \quad (4.11)$$

onde M e ρ são, respectivamente, a massa molar e a densidade do fluoróforo, enquanto N_A é o número de Avogadro. Para o Dansilglicina, temos que $a = 4,45\text{Å}$. Na figura 4.4,

Figura 4.4: Regressão linear para as diferentes funções de polaridade: (a) Equação de Lippert-Mataga - $m_1 = 5988,6\text{cm}^{-1}$; (b) Equação Bakhshiev - $m_2 = 1929,6\text{cm}^{-1}$; (c) Equação de Kawski-Chamma-Viallet - $m_3 = 1025\text{cm}^{-1}$; e (d) Reichardt-Ravi - $m_3 = 4841,0\text{cm}^{-1}$. Em todas as regressões, o coeficiente de correlação foi superior a 0,96.



são apresentados os ajustes obtidos usando os dados da tabela 4.2. Em todos os casos, o ponto associado ao metanol foi ignorado durante os ajustes por conta desse solvente ser prótico, uma vez que a classe solventes próticos apresentam uma fenomenologia particular associada à formação de pontes de hidrogênio. Em todos os ajustes o coeficiente de correlação foi superior a 0,96.

Os valores para os momentos de dipolo são apresentados na tabela 4.3. Como podemos observar, a equação de Lippert fornece uma diferença entre os momentos de dipolo dos estados fundamental e excitado muito superior ao obtido pelos outros métodos. Este resultado é compatível com outros encontrados na literatura, onde a variação do momento de dipolo do grupo dansila é estimada entre 10 e 20D (23, 87). Contudo, esta equação é inadequada para o estudo de compostos com transferência de carga, de forma que as equações de Bakhshiev, de Kawski-Chamma-Viallet e de Reichardt-Ravi fornecem resul-

Tabela 4.3: Estimativa dos momentos de dipolo dos estados fundamental e excitado do Dansilglicina usando as diferentes equações de polaridade. Foram usados os seguintes parâmetros: $h = 6,63 \times 10^{-27} \text{erg}\cdot\text{s}$, $c = 2,99 \times 10^{10} \text{cm/s}$, $a = 4,45 \text{Å}$, $\Delta\mu_D = 9$ e $a_D = 6,2 \text{Å}$.

Equação	Coefficiente (cm^{-1})	$\Delta\mu$ (D)	μ_g (D)	μ_e (D)
Lippert-Mataga	$m_1 = 5988,6$	7,23	-	-
BKCV	$m_2 = 1929,6$ e $m_3 = 1025,6$	2,18	0,96	3,14
Reichardt-Ravi	$m = 4841,1$	3,58	-	-

tados mais confiáveis. Usando estes modelos, investigações feitas em compostos similares ao Dansilglicina estimaram uma variação de cerca de 5,5D para o momento de dipolo do grupo dansila (43).

É importante salientar que em todos os modelos usados no estudo dos efeitos solvato-crômicos, o momento de dipolo molecular independe da polaridade do solvente. Desta forma, tais modelos são inadequados para o estudo de fluoróforos em solventes próticos, tais como álcoois e água. Em trabalhos recentes, foi observado que a função polaridade de Reichardt-Ravi para derivados de dansila apresenta comportamentos distintos para solventes próticos e apróticos (43, 88).

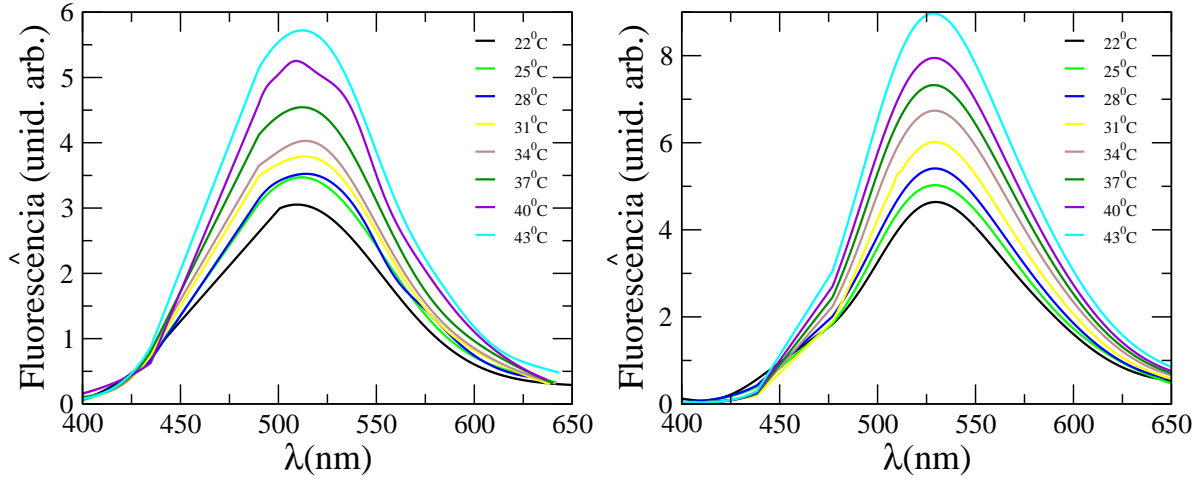
4.1.2.2 Dependência da Temperatura no espectro de emissão

Na seção anterior, os efeitos associados à polaridade dos solventes sobre as propriedades do Dansilglicina foram investigados. Esta seção é dedicada ao estudos dos efeitos associados à temperatura do sistema sobre a fluorescência do Dansilglicina.

Na figura 4.5, são apresentados os espectros de emissão para o Dansilglicina em clorofórmio e em acetonitrila para diferentes temperaturas do sistema. Em ambos os casos, vemos um aumento significativo na intensidade de emissão à medida que a temperatura do solvente aumenta. Este comportamento difere dos resultados obtidos para outros compostos, onde a redução da fluorescência é vinculada à supressão do estado torçionado e ao aumento do decaimento não-radiativo (59, 60, 61, 62). Embora a intensidade da emissão do Dansilglicina aumente, o comprimento de onda correspondente ao máximo de emissão não varia com a temperatura da amostra. Em outras palavras, não há nenhum indica-

tivo de qualquer efeito termocrômico relacionado a variações do índice de refração e da constante dielétrica do solvente. Isto demonstra que os efeitos térmicos estão associados apenas a cinética de relaxação da molécula de Dansilglicina.

Figura 4.5: Influência da temperatura sobre o espectro de emissão do Dansilglicina em diferentes solventes: (a) Clorofórmio e (b) Acetonitrila. Note que o comprimento de onda de máxima emissão não varia com a temperatura da amostra.



No regime de emissão estacionária, é possível relacionar a intensidade de máxima emissão $I_{max}(\lambda_F)$ com o rendimento quântico Φ_F do fluoróforo:

$$I_{max}(\lambda_F) = \gamma \times c \times I_{exc} \times \Phi_F \quad , \quad (4.12)$$

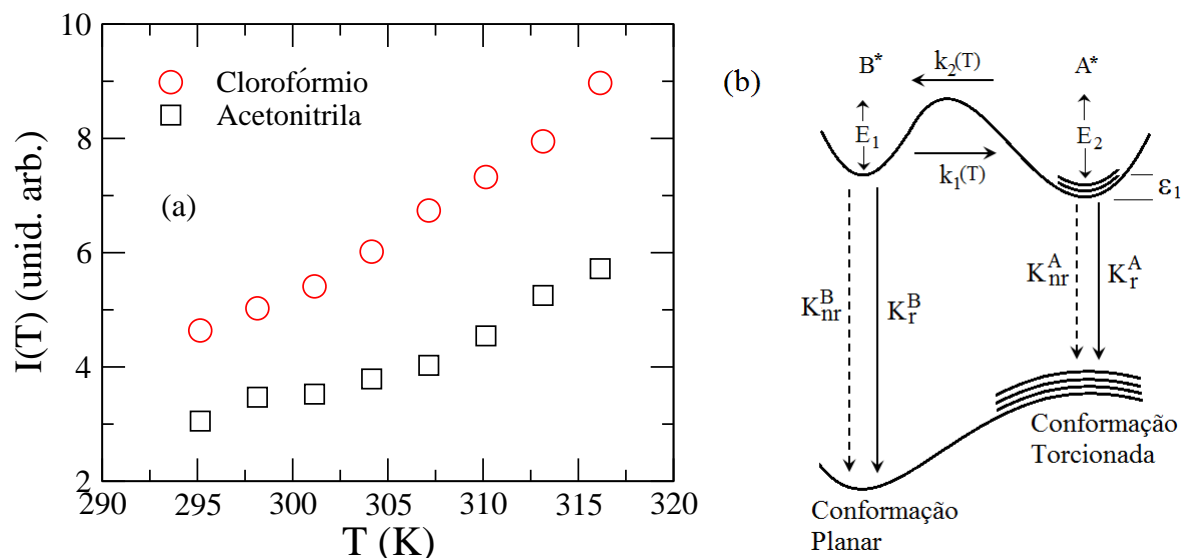
onde γ representa o fator de ganho dos instrumentos usados nas medidas, c é a concentração do composto em estudo e I_{exc} é a intensidade da excitação. Para uma temperatura arbitrária T , podemos determinar a razão $\Phi_F(T)/\Phi_F(T_0)$ usando a seguinte relação:

$$I_m(\lambda_F, T)/I_m(\lambda_F, T_0) = \Phi_F(T)/\Phi_F(T_0) \quad , \quad (4.13)$$

onde $I_m(\lambda_F, T_0)$ e $\Phi_F(T_0)$ são respectivamente a intensidade de emissão e o rendimento quântico da amostra em uma temperatura de referência T_0 . Com o objetivo de avaliar os efeitos térmicos sobre a fluorescência do Dansilglicina, é mostrado na figura 4.6a o pico do espectro de emissão como função da temperatura, para diferentes solventes. Como vemos, a intensidade do pico de emissão cresce monotonicamente com a temperatura,

aparentando ter a mesma forma funcional para ambos os solventes.

Figura 4.6: (a) Intensidade da pico de emissão em função da temperatura das soluções de Dansilglicina em clorofórmio (quadrados) e em acetonitrila (círculos). Note que a dependência funcional com a temperatura parece independer da polaridade do solvente. (b) Diagrama da cinética de transição entre os níveis de energia do Dansilglicina. K_r e K_{nr} representam as taxas de decaimento radiativo e não-radiativo, respectivamente. k_1 e k_2 são as taxas de transições entre os níveis B^* e A^* .



Para compreender os efeitos térmicos, considere o diagrama da cinética de transição entre níveis de energia do Dansilglicina, mostrado na figura 4.6b. K_r^A e K_r^B são as taxas de decaimento dos estados A^* e B^* com a emissão de um fóton, enquanto K_{nr}^A e K_{nr}^B correspondem as taxas de decaimento desses níveis sem emissão de fótons. k_1 e k_2 são as taxas de transições entre os níveis B^* e A^* , que por sua vez é um processo termicamente ativado. Uma vez que a emissão da banda não é permitida para o estado fundamental vibracional, ϵ_1 representa o nível de energia para o qual o decaimento do estado A^* ocorre com a emissão de um fóton. De maneira geral, todas as taxas de decaimento do sistema dependem da temperatura. Por simplicidade, vamos considerar apenas as taxas de decaimento do estado A^* , que apresentam a seguinte dependência térmica (57, 61):

$$K_r^A = K_r^0 + K_r^1 e^{-\epsilon_1/k_B T} \quad (4.14)$$

$$K_{nr}^A = K_{nr}^0 \left(\frac{\eta}{\sigma} \right)^{-x}, \quad (4.15)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, enquanto x e σ constantes associadas a mecânica de torção e relaxação da molécula do fluoróforo, com σ tendo unidade de viscosidade. η é a viscosidade e ϵ é a diferença entre os níveis de energia vibracional mais excitado e menos excitado. K_r^0 , K_r^1 e K_{nr}^0 são constantes, com $K_r^0 < K_r^1$.

A partir da definição de rendimento quântico, temos que a razão $\Phi_F(T)/\Phi_F(T_0)$ pode ser escrita como:

$$\frac{\Phi_F(T)}{\Phi_F(T_0)} = \left[\frac{K_r(T)}{K_r(T) + K_{nr}(T)} \right] \times \left[\frac{K_r(T_0) + K_{nr}(T_0)}{K_r(T_0)} \right] , \quad (4.16)$$

ou ainda

$$\ln \left[\frac{\Phi_F(T)}{\Phi_F(T_0)} \right] = \ln \left[1 + \frac{K_{nr}(T_0)}{K_r(T_0)} \right] - \ln \left[1 + \frac{K_{nr}(T)}{K_r(T)} \right] . \quad (4.17)$$

Uma vez que T_0 é uma temperatura de referência, o primeiro termo do lado direito da equação é uma constante. Como em geral $\Phi \ll 1$ para a maioria dos fluoróforos que apresentam o estado TICT, temos que $K_r/K_{nr} \ll 1$. Com isso, após alguma álgebra, podemos escrever que:

$$\ln \left[\frac{\Phi_F(T)}{\Phi_F(T_0)} \right] = \ln \left[\frac{K_{nr}(T_0)}{K_{nr}(T)} \right] + \ln \left[\frac{K_r(T)}{K_r(T_0)} \right] . \quad (4.18)$$

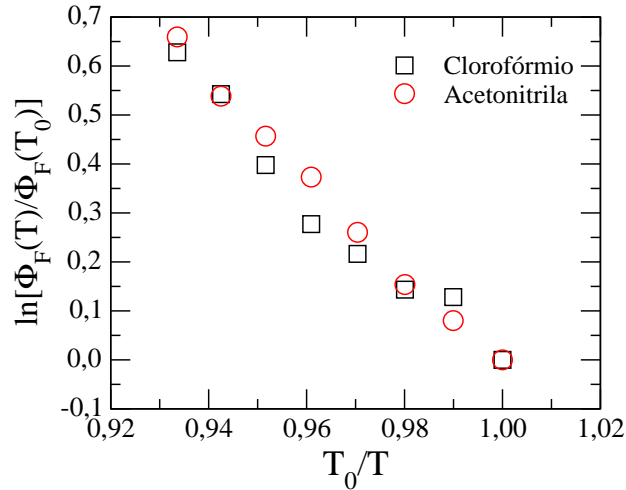
Inserindo o resultado da equação 4.15, chegamos ao seguinte resultado

$$\ln \left[\frac{\Phi_F(T)}{\Phi_F(T_0)} \right] = x \ln \left[\frac{\eta(T)}{\eta(T_0)} \right] + \left(\frac{\epsilon_1}{k_B} \right) \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) + \ln \left\{ \frac{1 + [K_r^0/K_r^1] e^{\epsilon_1/k_B T}}{1 + [K_r^0/K_r^1] e^{\epsilon_1/k_B T_0}} \right\} \quad (4.19)$$

Uma vez que $K_r^0 < K_r^1$ e $\epsilon_1 \simeq 10\text{meV}$, o último termo do lado direito da equação pode ser desprezado, de forma que:

$$\ln \left[\frac{\Phi_F(T)}{\Phi_F(T_0)} \right] = x \ln \left[\frac{\eta(T)}{\eta(T_0)} \right] + \left(\frac{\epsilon_1}{k_B} \right) \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (4.20)$$

Figura 4.7: Dependência térmica do rendimento quântico para o Dansilglicina em clorofórmio (círculos) e acetonitrila (quadrados). A razão $\Phi_F(T)/\Phi_F(T_0)$ foi obtida a partir dos dados de emissão, com uso da equação (4.13). A temperatura de referência foi $T_0 = 295,15\text{K}$.



Na equação 4.20, vemos que o parâmetro ϵ_1 é fundamental para a dependência térmica da fluorescência de um composto. Se ϵ_1 é muito pequeno, o termo viscoso governa a dependência térmica do decaimento do estado excitado. Neste caso, como a viscosidade do fluido diminui, a molécula tende a relaxar mais rapidamente para o estado fundamental por meio de um processo mecânico, sem a emissão de radiação. Este é o processo pelo qual rotores moleculares relaxam para o estado fundamental quando a viscosidade do meio diminui (59, 60, 61, 62). Por outro lado, se a molécula for rígida o suficiente, a taxa de decaimento radiativo tende a crescer a medida que a temperatura aumenta, tendo o valor limite $K_r^A = K_r^0 + K_r^1$. Nestas situações, a fluorescência da amostra tende a crescer, como observado na figura 4.5. É importante salientar que o valor de ϵ_1 pode depender da polaridade do solvente, uma vez que ela é responsável por estabilizar o estado torçionado molecular. Na figura 4.7, é mostrado $\ln[\Phi_F(T)/\Phi_F(T_0)]$ em função de $1/T$ para as soluções de Dansilglicina em clorofórmio e acetonitrila. Note que um comportamento muito próximo ao linear é observado, onde não é possível identificar efeitos relacionados com a polaridade. Vale salientar que, como a viscosidade diminui com a temperatura com $\eta(T) \propto e^{B/(C-T)}$, o coeficiente angular da reta na figura 4.7 reflete a competição entre

os dois termos do lado direito da equação 4.20. Embora a equação 4.20 possa descrever qualitativamente o processo pelo qual ocorre o aumento no rendimento quântico com a temperatura, a determinação de x e de ϵ_1 a partir da variação da intensidade de emissão requer uma análise mais cautelosa da cinética de ocupação do estado A^* , uma vez que outros mecanismos estão envolvidos.

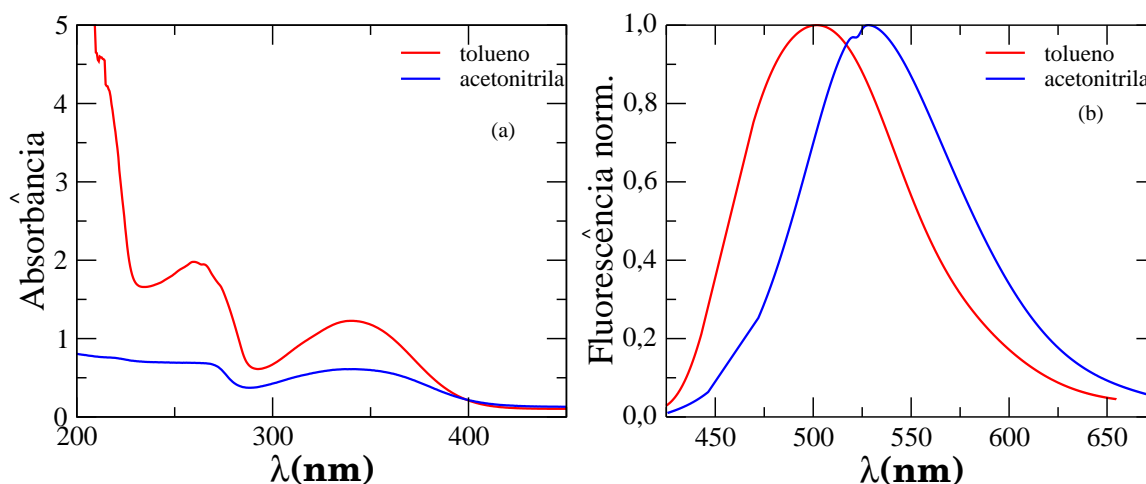
4.2 Resultados DGP

Na seção anterior, foi feita uma análise das propriedades espectroscópicas do Dansilglicina, avaliando os efeitos associados tanto a polaridade do solvente, como a variação de temperatura da solução. Nesta seção, será realizada uma análise semelhante para o derivado de pirrol e Dansilglicina, o DGP. Este composto foi sintetizado e gentilmente cedido pela professora Adriana Ribeiro do grupo de Eletroquímica do IQB/UFAL.

4.2.1 Espectros de Absorção e Emissão

Na figura 4.8, temos os espectros de absorção e emissão do fluoróforo DGP em dois solventes distintos. Assim como para o Dansilglicina, a análise dos efeitos solvatocrômicos é realizada considerando os solventes tolueno e acetonitrila. As medidas foram realizadas a temperatura de 22°C e as soluções de DGP apresentam uma concentração de 1mg/ml.

Figura 4.8: Espectros de (a) absorção e (b) emissão do DGP em tolueno e acetonitrila.



Diferentemente do que ocorreu com o Dansilglicina, mesmo em um solvente apolar é possível identificar três bandas de absorção neste composto, como pode ser visto na figura 4.8a. Da mesma maneira, estas bandas de absorção podem ser atribuídas às transições ${}^1A_{1u} \rightarrow {}^1E_{1u}$, ${}^1A_{1u} \rightarrow {}^1B_{2u}$ e $n \rightarrow \pi^*$. Similar ao observado para o Dansilglicina, estas bandas são centradas em torno de 200nm (${}^1A_{1u} \rightarrow {}^1E_{1u}$), 260nm (${}^1A_{1u} \rightarrow {}^1B_{2u}$) e 338 ($n \rightarrow \pi^*$). A observação da banda $n \rightarrow \pi^*$ em um solvente apolar indica que as molécula de DGP possuem um momento de dipolo inferior ao da molécula de Dansilglicina. Desta forma, não é possível afirmar se a transição $n \rightarrow \pi^*$ para este composto está vinculada à existência de estados com geometrias distintas: um estado localmente excitado (LE) e um estado torçionado (TICT). Isto porque a estado com transferência de carga torna-se instável em solventes apolares. Outro detalhe importante é que não há uma modificação na posição das bandas com o aumento da polaridade dos solventes, de modo que podemos afirmar que a absorção é invariante a mudança de polaridade do solvente.

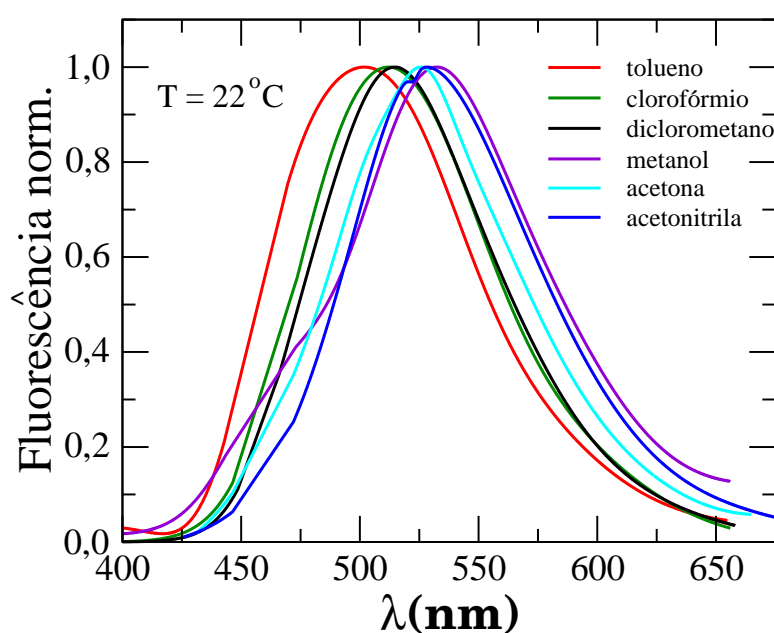
Os espectros de emissão normalizados do DGP em tolueno e em acetonitrila são apresentados na figura 4.8b. O comprimento de onda de excitação usado foi novamente de 457nm. Como o DGP apresenta uma banda de absorção que se estende até este comprimento de onda tanto para o tolueno como para acetonitrila, em ambos os solventes foi possível obter um espectro de fluorescência da amostra. Assim como o Dansilglicina, o DGP apresenta uma única banda de emissão, que pode estar relacionada tanto à inexistência de um estado torçionado como ao fato da barreira de potencial entre os estados LE e TICT ser pequena. Em tolueno, foi observado que o pico de emissão ocorre em torno 502,0nm, enquanto que em acetonitrila, o pico de emissão é observado em 528.2nm. Desta forma, um deslocamento batocrômico de 26nm pode ser observado quando o momento de dipolo do solvente cresce de $\mu_{Sol} = 0,46\text{D}$ (tolueno) para $\mu_{Sol} = 3,92\text{D}$.

4.2.2 Efeito solvatocrômico

Uma vez que foi observado que a polaridade do solvente induz um deslocamento batocrômico no espectro de emissão do DGP, vamos determinar os parâmetros de absorção

e emissão do DGP em diferentes solventes. Na figura 4.9, são apresentados os espectros de emissão normalizados do DGP nos solventes usados neste trabalho. Mais uma vez, foi possível notar que o maior deslocamento de banda ocorre quando o metanol é usado como solvente, o que pode ser atribuído a formação de pontes de hidrogênio. De fato, a interação entre soluto e solvente desempenha um papel fundamental nas propriedades de emissão do sistema.

Figura 4.9: Espectros de emissão normalizados do Dansilglicinato de 3-(N-pirrolil)propila (DGP) em diferentes solventes.



A partir dos espectros de absorção e emissão, podemos calcular o deslocamento Stokes, que é um parâmetro necessário para a determinação dos momentos de dipolo dos estados fundamental e excitado da molécula de DGP. Na tabela 4.4 é apresentado um resumo dos parâmetros obtidos.

Mais uma vez λ_{L_1} e λ_{L_2} são, respectivamente, os valores de comprimento de onda onde ocorrem os picos de absorção das bandas referentes às transições ${}^1A_{1u} \rightarrow {}^1B_{2u}$ e $n \rightarrow \pi^*$. λ_f é o comprimento de onda de máxima emissão. Como é possível ver, o deslocamento de Stokes cresce à medida que a polaridade do solvente aumenta. A única exceção a esta regra é o metanol, que por ser um solvente prótico (formação de pontes de hidrogênio) comporta-se de forma atípica. Comparando os deslocamentos de picos de emissão de Dansilglicina e DGP, é interessante observar que o DGP apresenta propriedades

Tabela 4.4: Propriedades espectrais do Dansilglicina em diferentes solventes: λ_{L_1} e λ_{L_2} são respectivamente os comprimentos de onda dos picos de absorção das bandas L_1 e L_2 (TICT), λ_f é o comprimento de onda do pico de emissão e $\Delta\lambda_S = \lambda_f - \lambda_{L_2}$ é o deslocamento Stokes.

Solvente	λ_{L_1}	λ_{L_2} (nm)	λ_f (nm)	$\lambda_f - \lambda_{L_2}$
Tolueno	260.5	338.4	501.9	163.5
Clorofórmio	269.0	338.9	512	173.1
Diclorometano	264.9	340.2	514.7	174.5
Metanol	261.2	333.9	532.4	198.5
Acetona	304.1	337.1	525.6	188.5
Acetonitrila	261.436	338.4	528.2	189.8

de absorção e emissão muito próximas das obtidas para o Dansilglicina, especialmente em solventes apróticos.

4.2.2.1 Parâmetros da polaridade

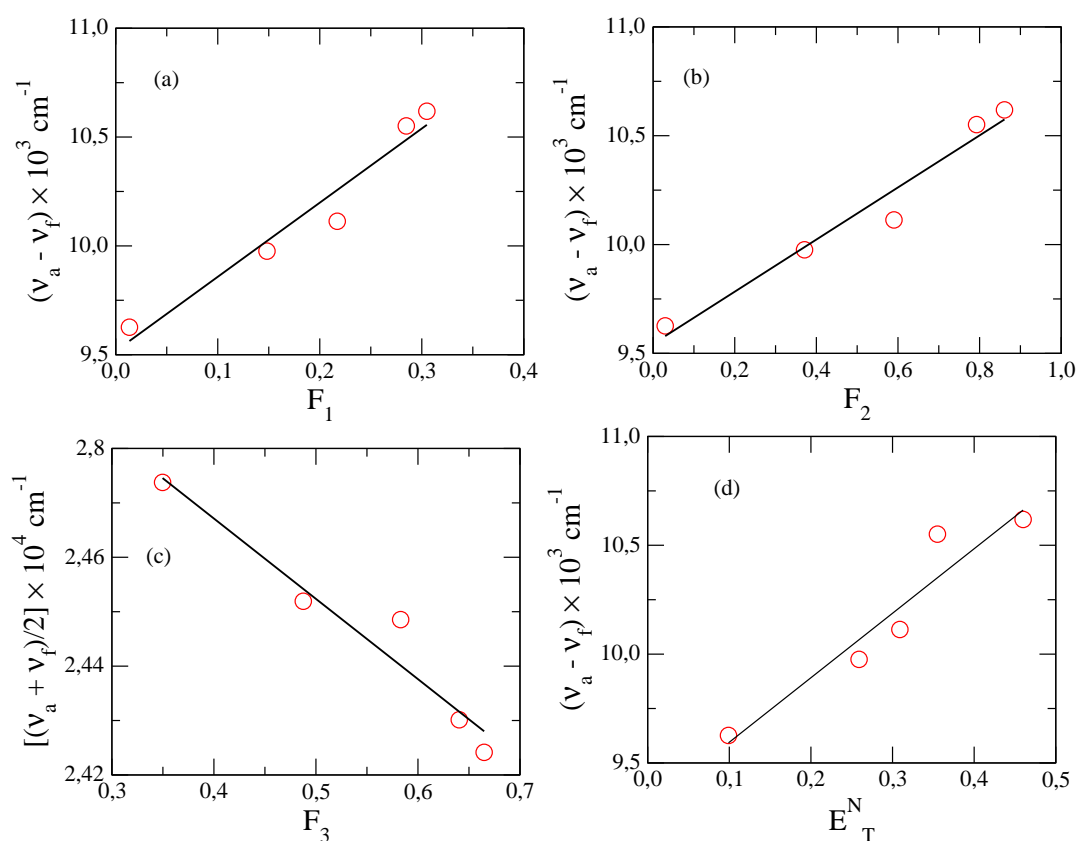
Utilizando os valores para o índice de refração n e para a constante dielétrica ε já tabelados, é possível determinar as funções polaridade usando as equações da seção 4.1.2.1. Na tabela 4.5 estão os valores usados nas equações de Lippert-Mataga, de Bakhshiev, de Kawski-Chamma-Viallet e de Reichardt-Ravi. Aqui $(\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f(cm^{-1}))$ é a diferença entre as energias de absorção (banda L_2) e emissão, enquanto $((\bar{\nu}_a + \bar{\nu}_f)/2(cm^{-1}))$ é a média aritmética dessas energias.

Na figura 4.10, são mostradas as regressões lineares para funções polaridades, definidas na seção 4.1.2.1. Mais uma vez, não foi considerado no ajuste os dados do metanol, uma vez que este solvente é prótico e apresenta uma interação específica (ligação de hidrogênio) com o DGP. Em todos os casos, o coeficiente de regressão foi superior a 0,95, indicando mais uma vez que há uma boa concordância entre os dados experimentais e o ajuste.

De maneira análoga ao que foi realizado para o Dansilglicina, vamos utilizar as equações de polaridade para encontrar os momentos de dipolo dos estados fundamental e excitado. Para tanto, serão utilizadas equações de Lippert-Mataga, de Bakhshiev-Kawski-Chamma-Viallet e de Reichardt-Ravi. Utilizando os valores para a massa molar ($M_{DGP} = 415,50g/mol$) e para a densidade do DGP ($\rho_{DGP} = 1,21g/cm^3$), calculamos o

Tabela 4.5: Valores dos parâmetros usados na estimativa dos momentos de dipolo dos estados fundamental e excitado para as moléculas de DGP.

Solvente	$\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f (cm^{-1})$	$(\bar{\nu}_a + \bar{\nu}_f)/2 (cm^{-1})$	F_1	F_2	F_3	E_T^N
Tolueno	9626.5	24737.5	0.0135	0.0296	0.3496	0,099
Clorofórmio	9975.9	24519.2	0.1483	0.3709	0.4876	0,259
Diclorometano	9965.7	24411.6	0.2171	0.5903	0.5830	0,309
Metanol	11166.2	24365.9	0.3086	0.8555	0.6518	0,762
Acetona	10638.9	24345.3	0.2847	0.7925	0.6405	0,355
Acetonitrila	10618.6	24241.5	0.3049	0.8609	0.6649	0,460

Figura 4.10: Regressão linear para as diferentes funções de polaridade: (a) Equação de Lippert-Mataga - $m_1 = 3408,3cm^{-1}$; (b) Equação Bakhshiev - $m_2 = 1197,0cm^{-1}$; (c) Equação de Kawski-Chamma-Viallet - $m_3 = 1475,8cm^{-1}$; e (d) Reichardt-Ravi- $m_3 = 2962,9cm^{-1}$. Em todas as regressões, o coeficiente de correlação foi superior a 0,95.

raio da cavidade de Onsager, com $a = 5,14\text{\AA}$. Com isso, foi possível estimar os momentos de dipolo dos estados fundamental e excitado do DGP da mesma maneira que foi feito para o Dansilglicina. Na tabela 4.6, são mostrados os valores obtidos.

Como podemos notar, todos os resultados obtidos para $\Delta\mu$, μ_g e μ_e são inferiores aos estimados para a molécula de Dansilglicina. Mais uma vez, a equação de Lippert-Mataga estima um valor muito superior para a diferença entre os momentos de dipolo dos estados

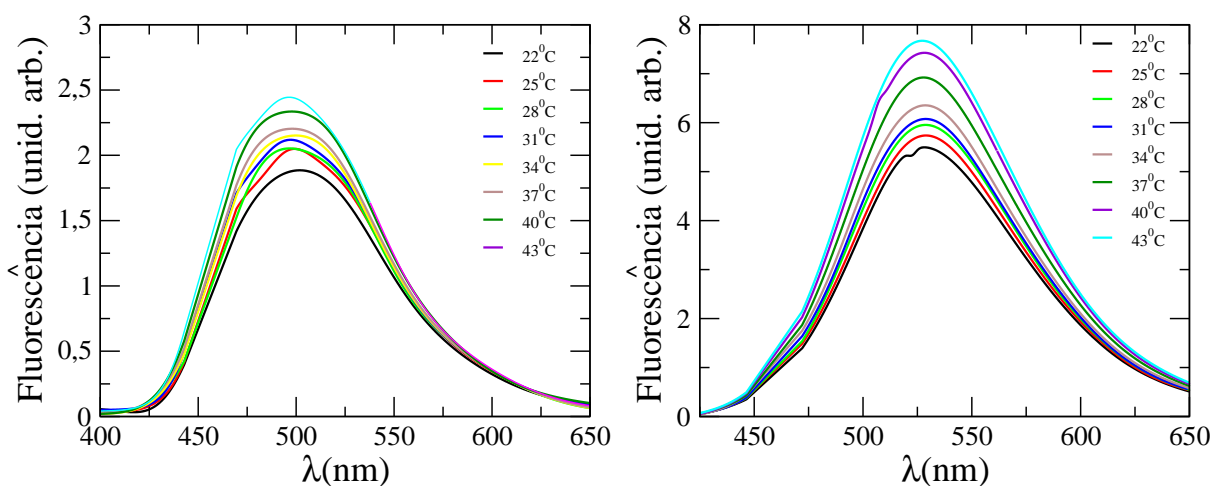
Tabela 4.6: Estimativa dos momentos de dipolo dos estados fundamental e excitado do DGP usando as diferentes equações de polaridade. Foram usados os seguintes parâmetros: $h = 6,63 \times 10^{-27} \text{erg}\cdot\text{s}$, $c = 2,99 \times 10^{10} \text{cm/s}$, $a = 5,14 \text{\AA}$, $\Delta\mu_D = 9$ e $a_D = 6,2 \text{\AA}$.

Equação	Coefficiente (cm^{-1})	$\Delta\mu$ (D)	μ_g (D)	μ_e (D)
Lippert-Mataga	$m_1 = 3408,6$	6,77	-	-
BKCV	$m_2 = 1198,0$ e $m_3 = 1475,8$	1,28	0,14	1,42
Reichardt-Ravi	$m = 2962,9$	3,48	-	-

fundamental e excitado. Novamente, este resultado pode estar associado ao fato desta equação não se adequar a fluoróforos com transferência interna de cargas. Os momentos de dipolo para os estados fundamental e excitado obtidos a partir da combinação das equações de Bakhshiev e de Kawski-Chamma-Viallet são bem inferiores aos obtidos para as moléculas de Dansilglicina. Já o valor calculado para $\Delta\mu$ a partir da equação de Reichardt-Ravi estabelece apenas uma pequena redução em relação ao observado para o Dansilglicina. É importante ressaltar que há uma vasta quantidade de resultados obtidos na literatura especializada que sustentam o uso da equação Reichardt-Ravi como o mais confiável para a estimativa da diferença entre os momentos de dipolo dos estados fundamental e excitado de um fluoróforo.

4.2.2.2 Dependência do espectro de emissão com a temperatura

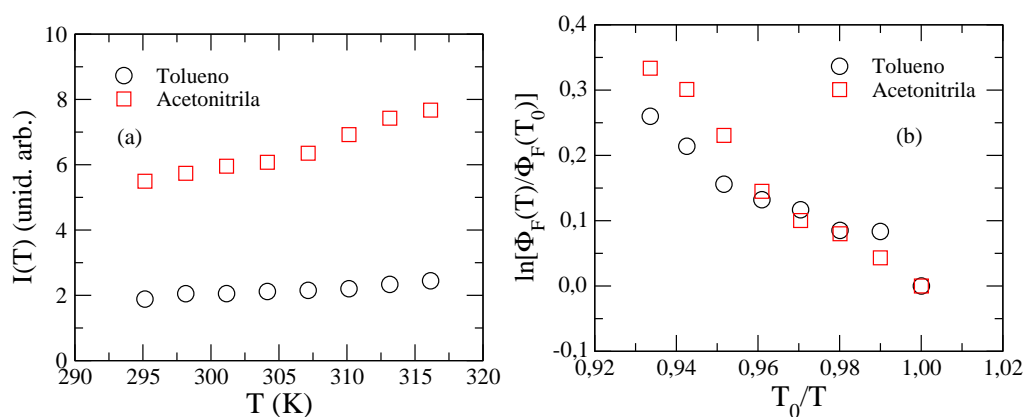
Figura 4.11: Espectro de emissão do DGP em (a) tolueno e (b) em acetonitrila, para diferentes temperaturas.



Uma vez caracterizado o efeito solvatocrômico sobre as propriedades espectroscópicas

do DGP, vamos analisar como a variação da temperatura da amostra afeta a fluorescência deste sistema. Na figura 4.11, é mostrado o espectro de emissão de soluções do DGP em tolueno e acetonitrila, para diferentes valores da temperatura. Como podemos notar, em ambos os casos houve um aumento na fluorescência da amostra à medida que a temperatura foi elevada. Embora o pico de emissão tenha aumento evidente, não há uma variação significativa em sua posição que possa ser associada a algum efeito termocrômico, decorrente das mudanças no índice de refração e na constante dielétrica do solvente com a temperatura.

Figura 4.12: Dependência térmica do rendimento quântico do DGP em tolueno (círculos) e acetonitrila (quadrados). A razão $\Phi_F(T)/\Phi_F(T_0)$ foi obtida a partir dos dados de emissão, com uso da equação (4.13). A temperatura de referência foi $T_0 = 295,15\text{K}$ em acetonitrila.



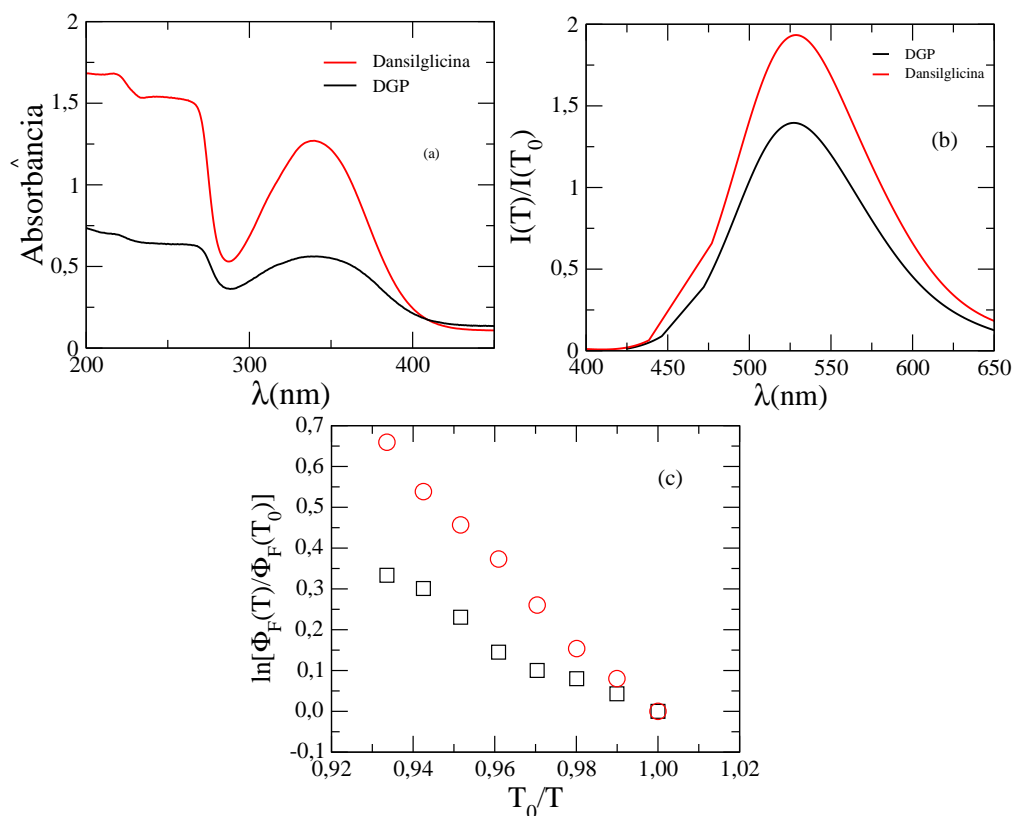
Na figura 4.12, são mostrados os efeitos da temperatura sobre o pico de emissão e sobre o rendimento quântico das soluções de DGP em tolueno e em acetonitrila. Como é possível observar, o crescimento do pico de emissão com a temperatura é menos acentuado para DGP em tolueno do que para o DGP em acetonitrila, como mostra a figura 4.12. Isso fica mais evidente na dependência térmica do rendimento quântico para os dois solventes, como apresentado na figura 4.12. Isto pode estar associado ao fato de que a contribuição viscosa para o rendimento quântico ser mais importante para o DGP em tolueno do que para o DGP em acetonitrila. De fato, a instabilidade do estado TICT em solvente apolar faz com que uma redução na viscosidade do sistema implique em uma diminuição na resistência ao retorno da molécula para o estado fundamental via um processo puramente dissipativo, sem a emissão de fótons.

4.2.2.3 Fluorescência DGP × Fluorescência Dansilglicina

Nesta seção, faremos uma comparação das propriedades de emissão do DGP e do Dansilglicina. Isto porque o DGP é um monômero que pode ser polimerizável a partir do grupo pirrol em sua estrutura. Uma vez que uma boa parte dos polímeros derivados de pirrol são condutores, o DGP abre a possibilidade de se obter um polímero híbrido, com características condutoras e fotoluminescentes simultâneas.

Na figura 4.13a, são mostrados os espectros de absorção do DGP e do Dansilglicina em acetonitrila. Como podemos ver, a modificação do grupo dansila a partir da inclusão do grupo pirrol não altera de forma significativa o espectro de absorção deste quando comparado ao do Dansilglicina. De fato, nenhum deslocamento na posição das bandas de absorção foi observado.

Figura 4.13: Comparativo das propriedades espectroscópicas do DGP e do Dansilglicina em acetonitrila. (a) Espectro de absorção do DGP (linha preta) e do Dansilglicina (linha vermelha). (b) Espectro de emissão do DGP (linha preta) e do Dansilglicina (linha vermelha) reescalados pelo pico de emissão destes fluoróforos a uma temperatura de referência $T_0 = 22$ °C. (c) Dependência térmica do rendimento quântico do DGP (círculos pretos) e do Dansilglicina (quadrados vermelhos) em acetonitrila, com $T_0 = 22$ °C.



Diferentemente da absorção, a fluorescência do DGP exibe uma significativa diferença em relação à fluorescência do Dansilglicina. A figura 4.13b mostra os espectros de emissão do DGP e do Dansilglicina em acetonitrila, a temperatura de 43 °C. Ambos os espectros foram reescalados pelos picos de emissão destes fluoróforos em uma temperatura de referência $T_0 = 22^\circ\text{C}$. Como podemos notar, o DGP apresenta uma menor intensidade de emissão do que a observada para o Dansilglicina. Isto pode estar associado ao aumento da taxa de relaxação não-radiativa da molécula de DGP em comparação com o Dansilglicina. De fato, o grupo pirrol é ligado ao grupo sulfonila do Dansilglicina por meio de um radical propila, o que deve aumentar a flexibilidade molecular, reduzindo assim o rendimento quântico da fluorescência desse sistema comparado com o fluoróforo original, como mostra a figura 4.13. Neste caso, embora o DGP apresente as mesmas propriedades espectrais do Dansilglicina, ele apresenta uma fluorescência inferior.

Capítulo 5

Conclusão

Neste trabalho foram estudados os efeitos da temperatura e da polaridade de solventes sobre as propriedades de absorção e emissão de dois fluoróforos que apresentam o grupamento dansila em suas estruturas químicas. Um dos materiais estudados foi a Dansilglicina, que é um composto comercial amplamente usado em aplicações biológicas. O outro composto investigado foi o Dansilglicinato de 3-(N-pirrolil)propila (DGP), um monômero fluorescente sintetizado pela primeira vez pelo grupo de Eletroquímica do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas.

Usando solventes com diferentes polaridades, os espectros de absorção dos compostos foram investigados. Em um solvente apolar, foi observado que a Dansilglicina exibe apenas bandas de absorção associadas às transições eletrônicas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, características de moléculas com o grupo naftil em sua estrutura. Em solventes polares, foi observado o surgimento de uma terceira banda de absorção para a Dansilglicina, referente a transições eletrônicas do tipo $n \rightarrow \pi^*$. Neste caso, foi identificada a existência de dois estados excitados: um estado correspondente a uma transferência local de cargas, denominado localmente excitado; e um segundo estado excitado associado a uma transferência de carga intramolecular mediada pela torção do grupo dimetilamino presente na estrutura do composto. Diferentemente da Dansilglicina, o espectro de absorção do DGP exibe as três bandas de absorção mesmo em solventes apolares. Com excessão do solvente apolar

usado, os espectros de absorção não apresentaram alteração significativa com a polaridade do solvente.

Em relação as medidas de fluorescência, foi observada uma única banda de emissão situada em torno de 500nm para ambos os compostos. Contudo, um deslocamento batocrômico da banda de emissão foi observado à medida que solventes de maiores polaridades foram usados. Em particular, um deslocamento de até 20nm foi observado na emissão dos compostos em solventes polares, tais como a acetonitrila e o metanol. Usando diferentes modelos para investigar o deslocamento Stokes induzido pela polaridade dos solventes, foi possível estimar os momentos de dipolo das moléculas da Dansilglicina e do DGP, nos estados fundamental e excitado. Em todos os casos, foi estimado que as moléculas de DGP apresentam um momento de dipolo inferior ao das moléculas de Dansilglicina. No que diz respeito aos efeitos térmicos, foi observado um aumento na fluorescência para ambos os compostos à medida que a temperatura do sistema foi aumentada. Usando um modelo de taxas de decaimento termicamente ativadas, foi possível reproduzir a dependência do rendimento quântico da fluorescência com a temperatura da amostra.

A análise comparativa entre as propriedades de emissão dos dois compostos revelou que o DGP apresenta propriedades espectrais similares as da Dansilglicina, mas com um rendimento quântico inferior. Isto pode estar associado ao fato que o grupo pirrol do DGP é ligado ao grupamento dansila por meio de um radical propila flexível. Desta forma, o DGP apresenta um maior número de graus de liberdade vibracionais que diminuem o rendimento quântico de seu processo de fluorescência.

Como perspectiva deste trabalho está o estudo das propriedades de emissão e absorção do n-DGP, que corresponde a forma polimérica do DGP obtida a partir da polimerização do grupo pirrol presente em sua estrutura química. Outra proposta é estudar outros derivados de dansilglicina contendo diferentes grupos tiofeno ou pirrol ligados ao grupo dansila por uma cadeia de maior ou menor flexibilidade que o radical propila.

REFERÊNCIAS

- 1 HOLMES-FARLEY, S. R.; WHITESIDES, G. M. Fluorescence properties of dansyl groups covalently bonded to the surface of oxidatively functionalized low-density polyethylene film. *Langmuir*, v. 2, n. 266, 1985.
- 2 BRACHER, C. et al. The photoelectric effect in external fields. *Physics Letters A*, v. 347, p. 66–67, 2005.
- 3 EISBERG, R. M. *Fundamentals of modern physics*. 3. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc.
- 4 COHEN-TANNOUDJI, C.; DIU, B.; LALÖE, F. *Quantum mechanics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1977.
- 5 MACOMBER, R. S. *A complete introduction to modern NMR spectroscopy*. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc, 1997.
- 6 BERNE, B. J.; PECORA, R. *Dynamic light scattering: with applications to chemistry, biology and physics*. [S.l.]: Dover Publications, INC, 2000.
- 7 PEREIRA, F. C. et al. Características ópticas e morfológicas de nanoestruturas de ouro. *Química Nova*, v. 3, n. 7, p. 1550–1554, 2007.
- 8 III, S. W. T.; JOLY, G. D.; SWAGER, T. M. Chemical sensors based on amplifying fluorescent conjugated polymers. *Chemical Review*, v. 107, p. 1339–1386, 2007.

-
- 9 DING, L. et al. Sensing performance enhancement via chelating effect: A novel fluorescent film chemosensor for copper ions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, n. 186, p. 143–150, 2007.
- 10 TANABE, T. et al. Immobilized fluorescent cyclodextrin on a cellulose membrane as a chemosensor for molecule detection. *Analytical chemistry*, v. 73, p. 3126–3130, 2001.
- 11 RODEMBUSCH, F. S. et al. New fluorescent monomers and polymers displaying an intramolecular proton-transfer mechanism in the electronically excited state (esipt). part ii. synthesis, spectroscopic characterization and solvatochromism of new benzazolylylene derivatives. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 173, p. 81–92, 2005.
- 12 QUIRINO, W. G. et al. Photoluminescence, photoabsorption and photoemission studies of hydrazone thin film used as hole transporting material in oleds. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 19, n. 5, p. 872–876, 2008.
- 13 MULLER, N. et al. Binding-sites of fluorescent-probes on human serum-albumin. *J. Pharm Pharmacol*, v. 46, n. 300, 1994.
- 14 MARIN, M.; LHIAUBET-VALLET, V.; MIRANDA, M. A. Site-dependent photo-fries rearrangement with serum albumins. *J. Phys. Chem.*, v. 115, n. 2910, 2011.
- 15 LUCAS, L. H.; PRICE, K. E.; LARIVE, C. K. Epitope mapping and competitive binding of hsa drug site ii ligands by nmr diffusion measurements. *J. American Chem. Soc.*, v. 126, n. 14258, 2011.
- 16 ENYEDY, E. A. et al. Interactions of the carrier ligands of antidiabetic metal complexes with human serum albumin: A combined spectroscopic and separation approach with molecular modeling studies. *Bioorg. Med. Chem.*, v. 19, n. 4202, 2011.
- 17 HSU, C.-S.; CHIEN, L.-C. *Liquid Crystals and Polymers in Display Applications*. [S.l.]: CRC Press, 2012.

-
- 18 YANG, Y. et al. Electrical switching and bistability in organic/polimeric thin films and memory devices. *Advanced Functional Materials*, v. 16, p. 1001–1014, 2006.
- 19 HIDE, F. et al. Laser emission from solutions and films containing semiconducting polymer and titanium dioxide nanocrystals. *Chemical Physics Letter*, v. 256, p. 424–430, 1996.
- 20 PRASAD, P. N.; WILLIAMS, D. J. *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers*. New York: Wiley - Interscience, 1991.
- 21 KOVBASYUK, L.; KRÄMER, R. A selective fluorescent sensor for Cu^{2+} and its immobilization on cpg beads. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 9, p. 586–590, 2006.
- 22 SUENAGA, T.; SCHUTZ, C.; NAKATA, T. A real time reaction monitoring using fluorescent dansyl group as a solid-phase leaving group. *Tetrahedron Letters*, v. 44, p. 5799–5801, 2003.
- 23 LAKOWICZ, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 3. ed. [S.l.]: Springer, 2006.
- 24 CHEN, R. F. Fluorescent protein-dye conjugates: I heterogeneity of sites on serum albumin labeled by dansyl chloride. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, v. 128, p. 163–175, 1968.
- 25 TWINING, S. S. Fluorescein isothiocyanate-labeled casein assay for proteolytic enzymes. *Analytical biochemistry*, v. 143, p. 30–34, 1984.
- 26 LEPOCK, J. R. et al. Photoinduced crosslinking of membrane proteins by fluorescein isothiocyanate. *Biochemical and Biophysical Research Communication*, v. 85, n. 1, p. 344–350, 1978.
- 27 HORNBACK, J. H. *Organic Chemistry*. 2. ed. [S.l.]: Thomson Brooks/Cole, 2006.
- 28 SCHNABEL, W. *Polymers and Light - Fundamentals and Technical Applications*. [S.l.]: Wiley-VCH, 2007.

- 29 VALEUR, B. *Molecular Fluorescence Principles and Applications*. [S.l.]: Wiley-VCH, 2001.
- 30 DEICHMANN, V. A. F. *Comportamento de íons Eu(III) ligados a Poli(bipiridil-alt-1,4-dihexiloxibenzeno)dil, e em misturas com poli(vinilcarbazol)*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.
- 31 BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H.; GRULKE, E. A. *Polymer Handbook*. [S.l.: s.n.], 2003.
- 32 NALWA, H. S. *Organic conductive molecules and polymers*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1997.
- 33 JOHANSSON, D. M. et al. *Macromolecules*, 2000.
- 34 CHIANG, C. K. et al. Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Phys. Rev. Letter*, v. 39, n. 1098, 1977.
- 35 QI, Z. J. et al. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 18, n. 869, 2007.
- 36 SALLEO, A. Charge transport in polymeric transistors. *Materials Today*, v. 10, n. 38, 2007.
- 37 AL-IBRAHIM, M. et al. Flexible large area polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene)/fullerene. *Solar Energy Materials & Solarcells*, v. 85, n. 13, 2005.
- 38 LOWER, S. *Chemical Virtual Text Book*. Vancouver, Canadá.
- 39 HALLS, J. J. M. *Photoconductive Properties of Conjugated Polymers*. University of Cambridge: St. John's College, 1997.
- 40 AL-IBRAHIM, M. et al. Phenylene-ethynylene/phenylene-vinylene hybrid polymers: optical and electrochemical characterization, comparison with poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylene vinylene] and application in flexible polymer solar cells. *Thin Solid Films*, n. 474, p. 201–210, 2005.

-
- 41 TANAKA, M.; TANAKA, H.; PELTON, R. Amine-derivatized poly(diallyldimethylammonium chloride) from n-vinylformamide copolymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 104, p. 1068–1075, 2007.
- 42 MISRA, A.; MISHRA, S.; MISRA, K. Synthesis and fluorescence studies of multiple labeled oligonucleotides containig dansyl fluorophore covalently attached at 2'-terminus of cytidine via carbamate linkage. *Bioconjugated Chemistry*, v. 15, p. 638–646, 2004.
- 43 REN, B. et al. Solvent polarity scale on the fluorecence of a dansyl monomer copolymerizable in aqueous media. *Chemical Physics Letter*, v. 307, p. 55–61, 1999.
- 44 SUPPAN, P. Invited review. solvatochromic shifts: The influence of the medium on the energy of electronic states. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, n. 50, p. 293–330, 1990.
- 45 REICHARDT, C. Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators. *Chemical Review*, n. 94, p. 2319–2358, 1994.
- 46 ALMEIDA, F. C. L. et al. Solvent-induced changes in the photophysical properties of n-alkylphthalimides. ii temperature and acidity effects. *J. Photochem. Photobio., A: Chemistry*, v. 58, p. 289–294, 1991.
- 47 FILHO, P. B.; TOSCANO, V. G.; POLITI, M. J. Solvent-induced changes in the photophysical properties of n-alkylphthalimides. *J. Photochem. Photobio., A: Chemistry*, v. 43, p. 51–58, 1988.
- 48 PARDO, A. et al. Solvent effects on the photophysical properties of n-substituted 1,8-naphthalimide derivatives. *J. Photochem. Photobio., A: Chemistry*, v. 46, p. 323–328, 1989.
- 49 GABER, M. et al. Photophysical properties, laser activity and photoreactivity of a heteroaryl chalcone. a model of solvatochromic fluorophore. *Optics & Laser Technology*, v. 40, p. 528–537, 2008.

- 50 MAC, M. et al. Electron transfer and intersystem crossing processes in new dyes based on 1h-pyrazolo[3,4-b] quinoxaline. effect of temperature and solvent polarity on the ct fluorescence. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, n. 180, p. 88–100, 2006.
- 51 KAWSKI, A.; KUKLINSKI, B.; BOJARSKI, P. Excited state dipole moments of n,n-dimethylaniline from thermochromic effect on electronic absorption and fluorescence spectra. *Chemical Physics*, n. 320, p. 188–192, 2006.
- 52 MAC, M. et al. Influence of lithium perchlorate on electron transfer processes occurring in bianthryl in 2-methyltetrahydrofuran. *Journal of Luminescence*, n. 81, p. 199–208, 1999.
- 53 LAFEMINA, J. P.; SCHENTER, G. K. Twisted intramolecular charge transfer and the torsional potential function of dimethylaminobenzonitrile. *Journal of Chemical Physics*, n. 94, 1991.
- 54 ROTKIEWICZ, K.; GRELLMANN, K.; GRABOWSKI, Z. R. Reinterpretation of the anomalous fluorescence of p-n,n-dimethylamino-benzonitrile. *Chemical Physics Letter*, v. 19, n. 3, 1973.
- 55 NIKOLAEV, A. E. et al. Twisted intramolecular charge transfer states: Rotationally resolved fluorescence excitation spectra of 4,4'-dimethylaminobenzonitrile in a molecular beam. *The journal of chemical physics*, v. 122, n. 084309, 2005.
- 56 MAJUMDAR, D. et al. Twisted intramolecular charge transfer of p-(n,n-dimethylamino)benzonitrile: An approximate quantum mechanical study including solvation effects. *Journal Physical Chemistry*, v. 95, p. 4324–4329, 1991.
- 57 GRABOWSKI, Z. R.; ROTKIEWICZ, K. Structural changes accompanying intramolecular electron transfer: Focus on twisted intramolecular charge-transfer states and structures. *Chemical Review*, n. 103, p. 3899–4031, 2003.

- 58 DING, L. et al. Twisted intramolecular electron transfer phenomenon of dansyl immobilized on chitosan film and its sensing property to the composition of ethanol-water mixtures. *Thin Solid Films*, n. 478, p. 318–325, 2005.
- 59 HAIDEKKER, M. A. et al. Effects of solvent polarity and solvent viscosity on the fluorescent properties of molecular rotors and related probes. *Bioorganic Chemistry*, v. 33, p. 415, 2005.
- 60 HOWELL, S. et al. Intrinsic and extrinsic temperature-dependency of viscosity-sensitive fluorescent molecular rotors. *Journal of Fluorescence*, v. 22, p. 457, 2012.
- 61 LOUTFY, R. O.; ARNOLD, B. A. Effect of viscosity and temperature on torsional relaxation of molecular rotors. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 86, p. 4205, 1982.
- 62 SAHA, S. K. et al. Effect of viscosity and temperature on torsional relaxation of molecular rotors. *Journal of Phytochemistry and Photobiology A*, v. 86, p. 4205, 1982.
- 63 ZILIO, S. C. *Óptica moderna: Fundamentos e aplicações*. São Carlos: [s.n.], 2001.
- 64 LOUDON, R. *The Quantum Theory of Light*. 3. ed. [S.l.]: Oxford University Press, 2000.
- 65 SALEH, B. E. A.; TEICH, M. C. *Fundamentals of Photonics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc, 1991.
- 66 WEINER, J. *Light-matter interaction: Fundamentals and applications*. Maryland: College Park, 2001.
- 67 BARFORD, W. *Electronic and Optical Properties of Conjugated Polymers*. New York: Oxford University Press, 2005.
- 68 BRANSDEN, B. H.; JOACHAIN, C. J. *Physics of atoms and molecules*. [S.l.]: Longman Scientific & Technical, 1990.
- 69 LU, Y.; PENZKOFER, A. Absorption behaviour of methanolic rhodamine 6g solutions at high concentration. *Chemical Physics*, v. 107, p. 175–184, 1986.

- 70 ARBELOA, L.; OJEDA, P. R. Dimeric state of rhodamine b. *Chemical Physics Letter*, v. 87, n. 6, 1982.
- 71 MIRANDA, J. A. de. *Caracterização fotofísica de derivados de Cumarinas*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia - MG, 2001.
- 72 ATKINS, P. W.; FRIEDMAN, R. S. *Molecular Quantum Mechanics*. 3. ed. [S.l.: s.n.], 1996.
- 73 BUNKER, P. R. *Molecular Symmetry and Spectroscopy*. [S.l.]: Canadian Science Publishing, 1998.
- 74 KHOO, I.; WU, S. T. *Optics and Nonlinear Optics of Liquid Crystals*. [S.l.]: Word Scientific.
- 75 INAGAKI, T. Absorption spectra of pure liquid benzene in the ultraviolet region. *The journal of chemical physics*, v. 57, n. 6, 1972.
- 76 SIDDLINGESHWAR, B. et al. Photophysical characteristics of three novel benzanthrone derivatives: Experimental and theoretical estimation of dipole moments. *Journal of quantitative spectroscopy & radiative transfer*, n. 112, p. 448–456, 2011.
- 77 SIDDLINGESHWAR, B.; HANAGODIMATH, S. M. Estimation of the ground and first excited singlet-state dipole moments of 1,4-disubstituted anthraquinone dyes by the solvatochromic method. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, p. 1203–1210, 2010.
- 78 CISSE, L. et al. Revisiting the photophysical properties and excited singlet-state dipole moments of several coumarin derivatives. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, n. 79, p. 428–436, 2011.
- 79 RAVI, M. et al. Excited-state dipole moments of some coumarin dyes from a solvatochromic method using the solvent polarity parameter, ent. *Journal Chem. Soc. Faraday Trans*, n. 91, p. 2739–2742, 1995.

- 80 AARON, J.-J. et al. Quantitative treatment of the effect of solvent on the electronic absorption and fluorescence spectra of substituted coumarins: Evaluation of the first excited singlet-state dipole moments. *Journal of Fluorescence*, v. 5, n. 4, 1995.
- 81 FONTANESE, C. et al. Electrochemical behaviour of n-tosylglycine and n-dansylglycine in several solvents. the role of the rso2- groups on the physicochemical properties of glycine. *Electrochimica Acta*, v. 34, n. 6, p. 759–765, 1989.
- 82 BRAMHALE, J. Use of the fluorescent weak acid dansylglycine to measure transmembrane proton concentration gradients. *Biochemistry*, n. 25, p. 3958–3962, 1986.
- 83 DAVIS, G. A. Dansylglycine as a fluorescent probe for aqueous solutions of cationic detergents. *Journal of the American Chemical Society*, v. 94, n. 14, 1972.
- 84 KANZAWA, K. K.; DIAZ, A. F.; GILL, W. D. Polypyrrole an electrochemically synthesized conducting organic polymer. *Synthetic metals*, v. 1, p. 329–336, 1980.
- 85 RAMANAVICIUS, A.; RYSKEVIC, N.; OZTEKIR, Y. Immunosensor based on fluorescence quenching matrix of the conducting polymer polypyrrole. *Analytical and bioanalytical chemistry*, v. 398, p. 3105–3113, 2010.
- 86 ALMEIDA, A. K. A. de. *Síntese de derivados de polímeros condutores com propriedades fluorescentes e eletrocromicas*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Alagoas, Maceió-AL, 2012.
- 87 SELISKAR, C. J.; BRAND, L. Electronic spectra of 2-aminonaphthalene-6-sulfonate and related molecules.ii effects of solvent medium on the absorption and fluorescence spectra. *Journal of the American Chemical Society*, v. 93, n. 211, 1991.
- 88 PANDEY, S. et al. Novel dansyl-appended calix[4]arene frameworks: fluorescence properties and mercury sensing. *Organic & Biomolecular Chemistry*, v. 7, p. 269, 2009.