

TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA ENTRE CORANTES CATIONICOS EM SISTEMAS HOMOGÊNEOS

Hueder Paulo Moisés de Oliveira, Amilcar Machulek Junior, Alexandre de Oliveira Legendre e Marcelo Henrique Gehlen*
Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Av. Trabalhador São-carlense, 400, 13566-590 São Carlos - SP

Recebido em 2/8/02; aceito em 12/12/02

ENERGY TRANSFER BETWEEN CATIONIC DYES IN HOMOGENEOUS SYSTEMS. In this work, the energy transfer by dipole-dipole interaction between cationic dyes in *n*-alcohols (methanol, ethanol, 1-propanol and 1-butanol) is studied by time resolved and steady state fluorescence measurements. The critical radii of energy transfer were determined by three independent methods; the spectral overlap, fluorescence decay profiles, and relative intensity measurements. In all solvents, R_0 values of the dye pairs obtained from spectral overlap were between 40 to 90 Å. Steady state and time resolved fluorescence measurements resulted in values of R_0 in the range of 50 - 80 Å, with good correlation of values.

Keywords: dyes; fluorescence; energy transfer.

INTRODUÇÃO

O estudo de transferência de energia entre corantes tem importância em vários meios como na conversão de energia solar e em lasers¹⁻³. A transferência de energia é uma etapa primária em processos de interesse biológico (como a fotossíntese), bem como em sistemas de interesse industrial (fotopolimerização)⁴. Transferência de energia pelo mecanismo de Förster permite determinar o número de agregação de micelas em sistemas de detergentes¹⁻⁷, bem como determinar a conformação de polímeros em solução. A dependência da transferência de energia com a distância permite utilizá-la como uma ferramenta para conjecturar sobre a distribuição espacial de moléculas solubilizadas em micelas e polímeros⁸⁻¹². O raio crítico de Förster para a maioria dos sistemas estudados está na faixa de 30-90 Å³.

O processo de transferência de energia pelo mecanismo dipolar pode ser descrito segundo as seguintes etapas:



A interação dipolo-dipolo é proporcional ao momento de transição \vec{M} e inversamente proporcional à distância ao cubo. Assim, a transferência de energia é um processo dinâmico no qual a velocidade de transferência depende da distância entre o doador e o receptor. A constante de velocidade de transferência é dada por^{1,2,8,11,12}:

$$k(r) = \frac{3}{2} \kappa^2 \left(\frac{R_0}{r} \right)^6 \tau_o^{-1} \quad (3)$$

onde: R_0 é o raio crítico de Förster, τ_o é o tempo de vida de fluorescência na ausência de supressor, r é a distância entre o doador e o receptor e κ é o fator de orientação entre os dipolos do doador excitado e do receptor^{13,14}.

No regime dinâmico de rápida rotação κ^2 converge em média para 2/3. O raio de Förster (R_0) corresponde à distância na qual a probabilidade de transferência é igual à probabilidade de decaimento. A equação proposta por Förster¹⁵ para se calcular o valor de R_0 é dada por:

$$R_0^6 = \frac{9000 (\ln 10) \phi_D \kappa^2}{128 \pi^5 N_a n^4} \int \frac{f(\bar{\nu})}{\bar{\nu}^3} \left(\frac{\epsilon}{\bar{\nu}} \right) d\bar{\nu} \quad (4)$$

Onde o valor do integrando é chamado de integral de recobrimento espectral. Os valores de R_0 também podem ser obtidos a partir de experimentos de fluorescência resolvida no tempo e de medidas fotoestacionárias. O valor de R_0 pela técnica de fluorescência resolvida no tempo é calculado a partir da seguinte equação:

$$f(t) = \exp \left[\frac{-t}{\tau_0} - 2\Gamma \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (5)$$

Na qual:

$$2\Gamma = \frac{4}{3} \pi^{\frac{3}{2}} n_a R_0^3 \quad (6)$$

onde n_a é a densidade de moléculas de receptor (moléculas/cm³).

De acordo com a teoria de Förster^{14,15}, a eficiência da transferência de energia em fase homogênea é dada por:

$$E = 1 - \frac{I_o}{I} \quad (7)$$

No caso de medidas fotoestacionárias, o valor de R_0 é dado por:

$$R_0 = \left(\frac{3000}{11,14 C_0 N} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (8)$$

O valor de C_0 (concentração crítica de receptor) é obtido da seguinte equação para a eficiência:

$$E = \pi^{\frac{1}{2}} \left(\frac{C}{C_0} \right) \exp \left(\frac{C}{C_0} \right) \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{C}{C_0} \right) \right] \quad (9)$$

onde C é a concentração de supressor (receptor) e erf é a função erro, dada por:

$$\operatorname{erf}(m) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^m \exp(-x^2) dx \quad (10)$$

*e-mail: marcelog@iqsc.usp.br

PARTE EXPERIMENTAL

Os corantes utilizados foram 9-aminoacridina (Aldrich), proflavina (Aldrich), laranja de acridina (Aldrich), azul do Nilo (Aldrich), violeta de cresila (Aldrich), cristal violeta (Aldrich), azul de toluidina (Merck) e safranina (Aldrich). Todos os corantes foram purificados por recristalização em metanol. As medidas foram feitas a 25 °C e em concentração de 10^{-5} M nos seguintes solventes grau HPLC: metanol, etanol, propanol-1 e butanol-1. Os espectros de absorção foram obtidos em um espectrofotômetro Hitachi U-2000, e os espectros de emissão corrigidos em um espectrofluorímetro Hitachi F-3500. As amostras foram condicionadas em cubetas de quartzo (1 x 1 cm). Os valores de rendimento quântico de fluorescência foram determinados por comparação com padrões conhecidos de fluorescência¹⁶. As concentrações dos corantes foram mantidas abaixo da concentração de auto-agregação dos mesmos, a fim de impedir a interferência de quaisquer outros processos nas análises dos dados obtidos. Os decaimentos de fluorescência dos corantes foram medidos pela técnica de contagem de fótons resolvida no tempo, usando um espectrômetro CD-900 Edinburgh equipado com polarizadores e uma fotomultiplicadora Hamamatsu R955 resfriada a -25 °C por um sistema Peltier. Os pulsos de excitação foram gerados a partir de um sistema de lasers Mira 900 Ti – Safira bombeado em 532 nm por um Verdi 5 W da Coherent. A frequência de pulsos de 76 MHz foi reduzida a menos de 1 MHz usando-se um redutor optoeletrônico de pulsos da Conoptics modelos MD 25D/305/350-160. A excitação em 400 nm foi obtida pela incidência do pulso de laser sobre um gerador de segundo harmônico (construído com um cristal de BBO 1 mm UTO 8204 Casix) e a temporização do pulso de excitação foi monitorada por um fotodiodo rápido (modelo 818 BB21 da Newport). Os decaimentos dos corantes que absorvem na região de 600 nm foram medidos no mesmo equipamento, mas com o pulso de excitação gerado pelo diodo laser de 100 ps em 633 nm (Hamamatsu modelo PLP 01). Os decaimentos de fluorescência foram analisados pela convolução da função de resposta do instrumento com os modelos exponencial e cinética de supressão de Förster presentes no “software” da Edinburgh Instruments. A resposta instrumental, definida pela largura da altura média da resposta temporal do detector, foi de aproximadamente 700 ps. Os decaimentos foram obtidos com incremento de tempo de 25–50 ps por canal, com 1 Kbyte de pontos por decaimento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Propriedades fotofísicas dos corantes

As estruturas moleculares dos corantes podem ser vistas na Figura 1.

Com base nos valores da razão I_f/I_m do pireno, observou-se que a polaridade dos solventes usados diminui com o aumento da cadeia carbônica alifática dos álcoois (1,32, 1,15, 1,04 e 0,99 para metanol, etanol, propanol-1 e butanol-1, respectivamente). Esta diminuição dos valores influi nos deslocamentos dos espectros de absorção e emissão dos corantes, contribuindo para um maior ou menor valor de rendimento quântico de fluorescência (Tabela 1). A dependência dos valores obtidos para o tempo de vida em função da viscosidade e constante dielétrica do solvente indica que o processo de desativação do estado excitado dos corantes torna-se mais lento em meios mais viscosos. Este efeito está relacionado com a inibição parcial ou a maior fricção na rotação de grupos substituintes como $-CH_3$, $-NH_2$, $-N(CH_3)_2$ e $-N(CH_2CH_3)_2$ dos corantes. Os valores encontrados para os tempos de vida estão de acordo com dados reportados na literatura¹⁷⁻¹⁹. Um outro fato a ser considerado é que sondas que apresentam

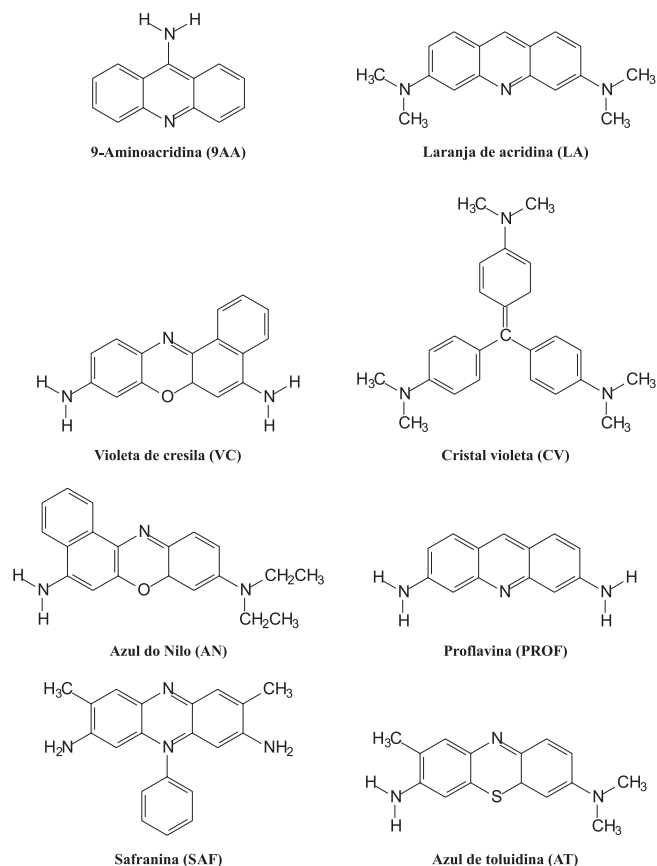


Figura 1. Fórmulas estruturais dos corantes utilizados

grupamentos NH_2 na estrutura, como o azul do Nilo, podem apresentar processos de transferência de carga intramolecular, acarretando também mudanças nos valores de tempo de vida¹⁷⁻²¹. Os valores das constantes de velocidade de desativação radiativa (k_r) e não-radiativa (k_{nr}) ajudam a confirmar que as mudanças observadas nas propriedades espectrais dos corantes são devidas ao processo de transferência de carga intramolecular, como pode ser visto na Tabela 2.

Os valores dos comprimentos de onda máximo de absorção (λ_{abs}) e emissão (λ_{em}), e o deslocamento espectral ou de Stokes ($\Delta\bar{\nu}$) dos corantes dependem da polaridade do solvente, como pode ser visto nos dados apresentados na Tabela 3. Os espectros de absorção e de emissão dos corantes são deslocados pelo efeito de solvente. Os deslocamentos observados para os diversos corantes utilizados estão de acordo com dados presentes na literatura¹⁷⁻²¹.

Há uma dependência linear do deslocamento de Stokes com o parâmetro de polaridade dos solventes (Δf), seguindo a equação de Lippert-Mataga (Equação 11)^{14,18-20}.

$$\Delta\bar{\nu} = \frac{2\Delta\mu^2}{cha^3} \Delta f \quad (11)$$

Na equação acima, $\Delta\mu^2$ é a diferença entre os quadrados dos momentos de dipolo da molécula no estado fundamental e excitado, a é o raio de Onsager da cavidade formada ao redor da molécula, c é a velocidade da luz no vácuo, e h é a constante de Planck. A inclinação da reta depende da diferença do momento de dipolo da molécula antes e depois da excitação, como pode ser visto na Figura 2. A inclinação das retas apresentadas na Figura 2 mostra que $\Delta\mu^2 \geq 0$ para os sistemas. Este fato indica que o momento de dipolo da molécula no estado excitado é um pouco maior que no estado fundamental.

Tabela 1. Valores de tempo de vida (τ) e rendimento quântico de fluorescência (ϕ) para os corantes em diferentes álcoois, T = 298 K

Corante	τ (ns); ϕ			
	MeOH	EtOH	PrOH	BuOH
Safranina	2,59; 0,12	2,93; 0,18	3,02; 0,18	3,02; 0,18
Laranja de acridina	2,95; 0,20	3,38; 0,20	3,65; 0,19	4,05; 0,15
9-Aminoacridina	13,89; 0,40	13,10; 0,43	12,57; 0,44	11,82; 0,45
Proflavina	4,41; 0,42	4,31; 0,42	4,27; 0,41	4,52; 0,40
Azul do Nilo	1,21; 0,13	1,54; 0,18	1,86; 0,18	2,09; 0,16
Cristal violeta	0,45; $4,10^{-3}$	0,28; $9,10^{-4}$	0,31; $6,10^{-4}$	0,10; $5,10^{-3}$
Violeta de cresila	3,31; 0,30	3,36; 0,30	3,40; 0,25	3,39; 0,22
Azul de toluidina	4,65; 0,09	5,59; 0,10	6,00; 0,11	6,81; 0,12

Tabela 2. Valores de constantes de velocidade de desativação radiativa (k_r) e não-radiativa (k_m) para os corantes utilizados em diferentes álcoois, T = 298 K

Corante	k_r e k_m , $10^7 s^{-1}$							
	MeOH		EtOH		PrOH		BuOH	
Safranina	4,63	33,98	6,14	27,99	5,96	27,15	5,96	27,15
Laranja de acridina	6,78	27,12	5,92	23,67	5,21	22,19	3,70	20,99
9-Aminoacridina	2,88	4,32	3,28	4,35	3,50	4,46	3,81	4,65
Proflavina	9,52	13,15	9,75	13,46	9,60	13,82	8,85	13,27
Azul do Nilo	10,74	71,90	11,69	53,25	9,68	44,09	7,66	40,19
Cristal violeta	0,89	221,33	0,32	356,82	0,19	322,39	5,00	995,00
Violeta de cresila	9,06	21,15	8,93	20,83	7,35	22,06	6,49	23,01
Azul de toluidina	1,94	19,57	1,79	16,10	1,83	14,83	1,76	12,92

Tabela 3. Valores de comprimentos de onda máximo de absorção (λ_{abs}) e emissão (λ_{em}) em nm, e deslocamento de Stokes ($\Delta\bar{\nu}$) para os corantes utilizados, T = 298 K

Solvente	MeOH	EtOH	PrOH	BuOH
Safranina	528/563	533/564	536/562	537/564
	1177 cm^{-1}	1031 cm^{-1}	863 cm^{-1}	892 cm^{-1}
Laranja de acridina	489/519	489/517	489/517	489/517
	1182 cm^{-1}	1108 cm^{-1}	1108 cm^{-1}	1108 cm^{-1}
9-Aminoacridina	400/454	401/454	401/454	402/454
	2973 cm^{-1}	2911 cm^{-1}	2911 cm^{-1}	2849 cm^{-1}
Proflavina	456/492	459/492	459/491	460/492
	1605 cm^{-1}	1461 cm^{-1}	1420 cm^{-1}	1414 cm^{-1}
Azul do nilo	625/657	634/655	637/660	627/663
	779 cm^{-1}	506 cm^{-1}	547 cm^{-1}	866 cm^{-1}
Cristal violeta	586/621	588/621	589/623	590/626
	962 cm^{-1}	904 cm^{-1}	925 cm^{-1}	975 cm^{-1}
Violeta de cresila	593/620	599/621	607/624	611/624
	734 cm^{-1}	591 cm^{-1}	449 cm^{-1}	341 cm^{-1}
Azul de toluidina	627/650	629/646	630/647	631/650
	564 cm^{-1}	418 cm^{-1}	417 cm^{-1}	463 cm^{-1}

A diminuição do deslocamento de Stokes com o aumento da cadeia carbônica do n-álcool utilizado indica uma menor solvatação do estado excitado dos corantes. Altos valores de deslocamento indicam uma reorganização da orientação dos grupos polares dos corantes. Há um aumento significativo para alguns dos corantes na intensidade de fluorescência quando se varia o solvente de metanol para propanol-1. Este efeito pode ser atribuído à diminuição da polaridade dos solventes, que aumenta a energia de ativação de conver-

são do estado excitado planar para um estado de transferência de carga intramolecular aumentando o rendimento quântico de fluorescência. Um outro fato a ser considerado é que há um aumento da viscosidade o qual impede a rotação interna dos grupamentos presentes nas moléculas dos corantes, resultando num aumento da intensidade de fluorescência. Há ainda um outro aspecto a ser considerado nas variações espectrais observadas, sendo este a presença de ligações hidrogênio entre a molécula de corante e do solvente²²⁻²⁶.

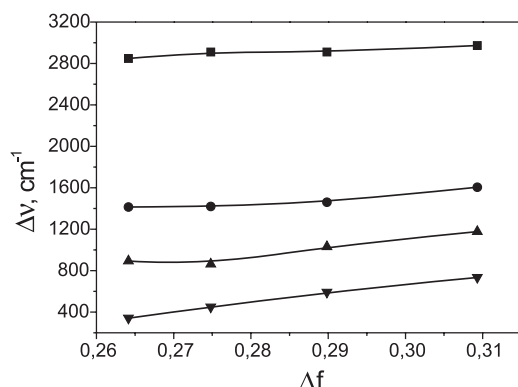


Figura 2. Gráfico de deslocamento de Stokes em função do parâmetro de polaridade do solvente para os corantes 9-aminoacridina (■), proflavina (●), safranina (▲) e cristal violeta (▼), $T = 298\text{ K}$

Transferência de energia e cálculo de raio crítico de transferência de energia

Os valores dos raios críticos de transferência (R_0) para os pares 9-aminoacridina/safranina, 9-aminoacridina/azul do Nilo, 9-aminoacridina/azul de toluidina, 9-aminoacridina/violeta de cresila, 9-aminoacridina/cristal violeta, laranja de acridina/safranina, laranja de acridina/azul do Nilo, laranja de acridina/azul de toluidina, laranja de acridina/violeta de cresila, laranja de acridina/cristal violeta, proflavina/safranina, proflavina/azul do Nilo, proflavina/azul de toluidina, proflavina/violeta de cresila e proflavina/cristal violeta, foram calculados com base nos espectros de absorção e emissão dos corantes.

Na obtenção dos valores de R_0 , utilizou-se os valores de rendimento quântico de fluorescência dos corantes (doadores) obtidos experimentalmente em metanol (MeOH), etanol (EtOH), propanol-1 (PrOH) e butanol-1 (BuOH), a partir dos padrões de fluorescência como o sulfato de quinina (região de emissão entre 400 – 600 nm) e o violeta de cresila (região de emissão entre 600 – 800 nm). Os valores obtidos são listados na Tabela 1. Os rendimentos quânticos foram calculados a partir da seguinte equação^{14,16,22}:

$$\phi_D = \phi_p \frac{A_{if}^D \cdot A_{if}^p \cdot n_p^2}{A_{if}^p \cdot A_{if}^D \cdot n_D^2} \quad (12)$$

onde: A_{if}^p e A_{if}^D são as áreas integradas sob a curva do espectro de emissão corrigido do padrão e do doador, respectivamente e, n_p^2 e n_D^2 são, respectivamente, os quadrados dos índices de refração do solvente utilizados para o padrão e para o doador.

Os valores de R_0 obtidos são apresentados na Tabela 4. Utilizou-se a Equação 4 para se obter os valores de R_0 para os diversos sistemas. O valor da eficiência do processo de transferência de energia é dado pela resolução das Equações 9 e 10, sendo que os valores de C/C_0 são as raízes desta. Os valores de C/C_0 foram obtidos no programa Maple V Release 5 (Waterloo Maple Inc.). O perfil típico da eficiência de transferência de energia é ilustrado na Figura 3 para um dos pares de corante estudado nos diversos solventes.

Utilizando a Equação 8 e os valores de C_0 , calculou-se os valores de R_0 para os pares analisados, os quais são listados na Tabela 5. Os valores de R_0 para os pares de corantes obtidos pela análise de decaimentos de fluorescência são apresentados na Tabela 6. As análises foram feitas a partir das Equações 5 e 6, e os resultados obtidos são a média das análises dos decaimentos para cada par doador/receptor em diferentes concentrações do receptor. Para cada medida foram feitos 5 decaimentos, sendo um na ausência de receptor e os

Tabela 4. Valores de R_0 (Å) para os pares de corantes em diversos solventes, obtidos por sobreposição espectral, $T = 298\text{ K}$

Solvente	MeOH	EtOH	PrOH	BuOH
9AA/VC	81	96	105	61
9AA/CV	94	103	74	79
9AA/AN	51	94	91	73
9AA/SAF	109	96	98	67
9AA/AT	108	100	91	70
LA/VC	58	67	63	70
LA/CV	103	99	71	74
LA/AN	85	100	74	67
LA/SAF	75	100	71	62
LA/AT	97	96	75	65
PROF/VC	76	102	74	79
PROF/CV	91	98	79	81
PROF/AN	79	99	80	73
PROF/SAF	108	99	85	69
PROF/AT	105	94	91	73

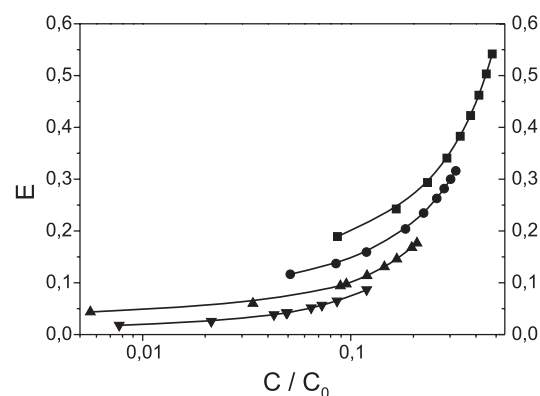


Figura 3. Perfil da eficiência do processo de supressão de fluorescência para o par proflavina/azul do Nilo em (■) metanol, (●) etanol, (▲) propanol-1 e (▼) butanol-1, $T = 298\text{ K}$

Tabela 5. Valores de R_0 (Å) para os pares de corantes em diversos solventes obtidos por fluorescência fotoestacionária, $T = 298\text{ K}$

Solvente	MeOH	EtOH	PrOH	BuOH
9AA/VC	74 ± 1	56 ± 6	75 ± 7	60 ± 4
9AA/CV	59 ± 5	57 ± 4	59 ± 4	57 ± 2
9AA/AN	62 ± 5	75 ± 2	71 ± 8	60 ± 4
9AA/SAF	75 ± 3	72 ± 5	74 ± 6	73 ± 3
9AA/AT	71 ± 9	75 ± 4	62 ± 6	68 ± 6
LA/VC	76 ± 2	60 ± 5	65 ± 3	57 ± 8
LA/CV	72 ± 5	68 ± 2	73 ± 5	65 ± 6
LA/AN	59 ± 7	71 ± 2	70 ± 9	59 ± 7
LA/SAF	77 ± 2	78 ± 9	71 ± 10	69 ± 9
LA/AT	74 ± 5	66 ± 2	59 ± 3	66 ± 7
PROF/VC	64 ± 3	60 ± 2	60 ± 4	64 ± 3
PROF/CV	65 ± 3	67 ± 8	67 ± 10	65 ± 9
PROF/AN	75 ± 2	65 ± 3	76 ± 2	77 ± 5
PROF/SAF	76 ± 4	75 ± 7	70 ± 6	71 ± 4
PROF/AT	65 ± 5	60 ± 2	74 ± 1	63 ± 7

Tabela 6. Valores de R_0 (Å) para os pares de corantes em diversos solventes obtidos por fluorescência resolvida no tempo, $T = 298$ K

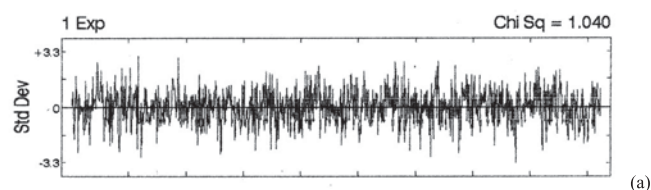
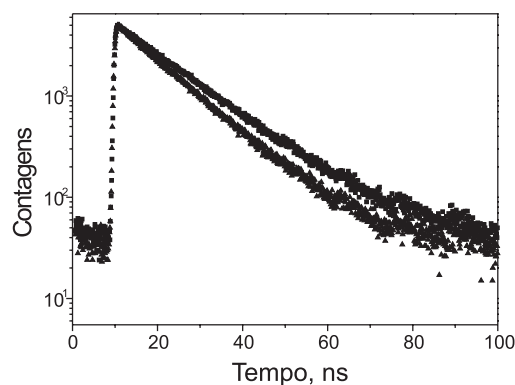
Solvente	MeOH	EtOH	PrOH	BuOH
9AA/VC	69 ± 4	53 ± 1	69 ± 3	57 ± 5
9AA/CV	57 ± 3	54 ± 2	57 ± 3	56 ± 4
9AA/NA	62 ± 2	69 ± 5	64 ± 3	58 ± 5
9AA/SAF	69 ± 3	70 ± 5	73 ± 4	70 ± 3
9AA/AT	64 ± 9	68 ± 5	59 ± 5	63 ± 5
LA/VC	71 ± 4	55 ± 2	56 ± 2	56 ± 2
LA/CV	64 ± 3	63 ± 4	68 ± 4	61 ± 2
LA/NA	59 ± 3	61 ± 2	67 ± 3	58 ± 5
LA/SAF	71 ± 2	73 ± 3	71 ± 3	69 ± 3
LA/AT	74 ± 5	62 ± 2	58 ± 2	64 ± 4
PROF/VC	60 ± 5	54 ± 1	54 ± 7	56 ± 3
PROF/CV	62 ± 2	65 ± 1	65 ± 4	64 ± 4
PROF/AN	73 ± 2	65 ± 3	72 ± 2	72 ± 3
PROF/SAF	74 ± 3	71 ± 3	68 ± 4	70 ± 2
PROF/AT	61 ± 2	58 ± 1	66 ± 1	62 ± 2

outros 4 na presença de receptor em concentrações crescentes deste. As análises dos decaimentos com transferência de energia foram efetuadas utilizando como parâmetro pré-determinado o tempo de vida do doador na ausência de receptor. Neste caso, pode-se verificar a influência da contribuição de difusão dos corantes no processo de transferência de energia²⁷⁻²⁹, a qual é mais importante para sistemas com tempo de vida de fluorescência longo. Quando a taxa de decaimento exponencial em tempos longos se iguala ao inverso do tempo de vida do corante doador na ausência de supressor, o processo de supressão por difusão pode ser considerado mínimo, não sendo então necessário corrigir os valores de R_0 em função do efeito de difusão. Um exemplo de decaimento na ausência e presença de supressor pode ser visto na Figura 4, para o par 9AA/VC em metanol.

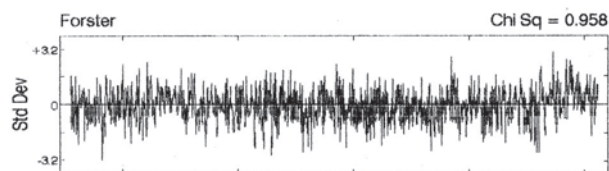
Com o objetivo de comparar os resultados de R_0 obtidos pelos diferentes métodos, estudou-se a correlação entre os valores de raio crítico de transferência de energia (R_0). A Figura 5 mostra um gráfico de correlação entre os valores obtidos via fluorescência estacionária e resolvida no tempo. A partir da análise da correlação, conclui-se que as melhores técnicas de determinação de R_0 são a de fluorescência estacionária (via supressão) e fluorescência resolvida no tempo (também via supressão), dado que os valores encontrados nestes dois métodos possuem boa concordância entre si. A análise dos dados apresenta um valor de coeficiente de correlação de 0,92 com um erro em relação à média de 2,5 Å. Os valores de R_0 estacionário diferem em relação aos valores de R_0 resolvido no tempo, sendo maiores por um fator de 5 ± 3 Å em média. Os dados de R_0 obtidos por sobreposição espectral possuem pouca correlação com os dados obtidos pelas outras duas técnicas. Este fato provavelmente é devido a erros decorrentes durante a obtenção dos dados espectrais e dos valores de rendimento quântico de fluorescência.

CONCLUSÕES

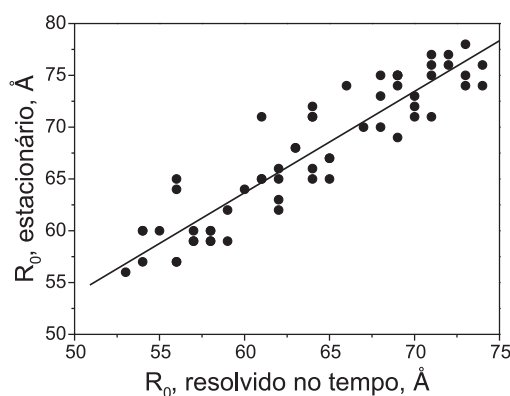
Neste trabalho, o raio crítico de Förster (R_0) para uma série de pares de corantes catiônicos foi calculado por três processos diferentes. Os resultados mostraram a existência de uma melhor concordância de valores de R_0 obtidos pelas técnicas de fluorescência estacionária e resolvida no tempo. Desta forma, os métodos de avaliação de R_0 baseados em fluorescência estacionária e resolvida no tempo são os mais indicados para o cálculo deste parâmetro vinculado ao processo de transferência de energia eletrônica.



(a)



(b)

Figura 4. Decaimento e ajuste para a 9-aminoacridina/violeta de cresila em metanol, (a) ausência de violeta de cresila, $\tau_0 = 13,89$ ns e (b) $8,33 \cdot 10^{-4}$ M de violeta de cresila, $\Gamma = 0,286$, $T = 298$ K**Figura 5.** Gráfico de correlação entre os valores de raio crítico de transferência de energia (R_0), obtidos via fluorescência estacionária e resolvida no tempo, $T = 298$ K

AGRADECIMENTOS

H. P. M. Oliveira e A. Machulek Jr. agradecem à FAPESP pelas bolsas de doutorado e mestrado recebidas. A. O. Legendre agradece ao CNPq pela bolsa de iniciação científica recebida.

REFERÊNCIAS

1. Berkovic, G.; *J. Chem. Educ.* **1984**, 61, 832.

2. Niu, E. P.; Ghiggino, K. P.; Smith, T. A.; Mau, A. W. H.; *J. Lumin.* **1990**, 46, 191.
3. Koglin, P. K. F.; Miller, D. J.; Stelnwandel, J.; Hauser, M.; *J. Phys. Chem.* **1981**, 85, 2363.
4. Gehlen, M. H.; Buchviser, S. F.; Rodrigues, M. R.; Neumann, M. G.; *Quim. Nova* **1998**, 21, 794.
5. Drake, J. M.; Klafter, J.; Levitz, P.; *Science* **1991**, 251, 1574.
6. Hhadjianestis, J.; Nikokavouras, J.; *J. Photochem. Photobiol., A* **1993**, 69, 337.
7. Sánchez, F. G.; Ruiz, C. C.; *J. Lumin.* **1996**, 69, 179.
8. Marcus, A. H.; Fayer, M. D.; *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 5622.
9. Berlman, I. B.; *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*, 2nd ed, Academic Press: New York, 1971.
10. Barzykin, A. V.; Tachiya, M.; *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 3146.
11. Neumann, M. G.; Pastre, I. A.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1987**, 36, 431.
12. Berberan-Santos, M. N.; Prieto, M. J. E.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1987**, 83, 1391.
13. Gehlen, M. H.; De Schryver, F. C.; *Chem. Rev.* **1993**, 93, 199.
14. Lakowicz, J. R.; *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 2nd ed, Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York, 1999.
15. Förster, T.; *Discuss. Faraday Soc.* **1959**, 27, 7.
16. Scaiano, J. C.; *Handbook of Organic Photochemistry*; CRC Press: Boca Raton, 1989, vol. 1 e 2.
17. Nagasawa, Y.; Yoshihara, K.; *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 5717.
18. Douhal, A.; *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 13131.
19. Yoshihara, K.; Nagasawa, Y.; Yartsev, A.; Kumazaki, S.; Kandori, H.; Johnson, A. E.; Tominaga, K.; *J. Photochem. Photobiol., A* **1994**, 80, 169.
20. Grofcsik, A.; Kubinyi, M.; Jones, W. J.; *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 250, 261.
21. Dutta, A. K.; Kamada, K.; Ohta, K.; *J. Photochem. Photobiol., A* **1996**, 93, 57.
22. Yekta, A.; Duhamel, J.; Brochard, P.; Adiwidjaja, H.; Winnik, M.; *Macromolecules* **1993**, 26, 1829.
23. Neumann, M. G.; Tierra, M. J.; *Quim. Nova* **1993**, 16, 280.
24. Grofcsik, A.; Kubinyi, M.; Jones, W. J.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1992*, 88, 1101.
25. Nakashima, K.; Fujimoto, Y.; *Photochem. Photobiol.* **1994**, 60, 563.
26. Mialocq, J. C.; Hébert, P.; Armand, X.; Bonneau, R.; Morand, J. P.; *J. Photochem. Photobiol., A* **1991**, 56, 323.
27. Gösele, U.; Hauser, M.; Klein, U. K. A.; Frey, R.; *Chem. Phys. Lett.* **1975**, 34, 519.
28. Gösele, U.; *Chem. Phys. Lett.* **1976**, 43, 61.
29. Klein, U. K. A.; Frey, R.; Hauser, M.; Gösele, U.; *Chem. Phys. Lett.* **1976**, 41, 139.