

CINÉTICA DE FISSÃO DE ESTADO SINGLETE EXCITADO DE CROMÓFOROS ORGÂNICOS EM PROCESSO REVERSÍVEL

José Roberto Granado Neto

Prof. Dr. Marcelo Henrique Gehlen

Instituto de Química de São Carlos/Universidade de São Paulo

jrgranadoneto@usp.br

Objetivos

Os objetivos do trabalho são estudar de maneira teórica e prática a fissão de estado singlete excitado, processo que visa aumentar o rendimento energético de células solares.¹ Na parte teórica são utilizados métodos computacionais e simulações determinísticas para estudar a cinética química do processo. O estudo prático visa entender características de três cromóforos orgânicos de interesse, que fazem parte do grupo das β -hidroxi-quinona, isto através do uso de experimentação em espectroscopia UV-VIS e de fluorescência e microscopia de fluorescência confocal.

Métodos e Procedimentos

Para a parte teórica do trabalho, onde foi trabalhada a cinética da fissão de singlete usando o esquema cinético da Figura 1, e através dele escrito um programa na linguagem Fortran, capaz de simular a cinética química, através da solução das leis de velocidade diferenciais, pelo método de Runge-Kutta em quarta ordem.

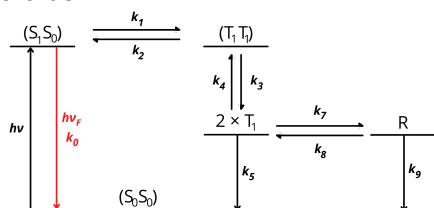


Figura 1: Modelo cinético da fissão de singlete usado nas simulações.

Na Figura 1, S_0S_0 é o par no estado fundamental, S_1S_0 é o par com singlete

excitado de alta energia, T_1T_1 par triplete, e R representa os radicais formados.

Na parte experimental do trabalho, foram realizados estudos iniciais em três moléculas de interesse, dispostas na Figura 2.

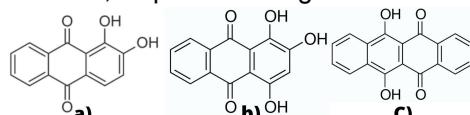


Figura 2: Moléculas estudadas, sendo a) alizarina, b) purpurina e c) DHN.

Todas estas moléculas foram escolhidas por apresentarem efeito RAHB (com ressonância assistida por interação intramolecular de hidrogênio)². Os estudos iniciais utilizaram espectroscopia UV-VIS e de fluorescência, de modo a determinar diversas características de cada molécula. O estudo mais avançado incluiu microscopia de fluorescência confocal em diversos sistemas, depositados de diferentes maneiras em lamínulas de vidro.

Resultados

Através do programa computacional foi possível obter resultados da variação das diferentes espécies do esquema cinético da Figura 1. Um exemplo típico do comportamento temporal deste mecanismo obtido por simulação numérica é apresentado na Figura 3. Um ponto importante a ser analisado nas simulações é o comportamento temporal de S_1S_0 que pode ser medido experimentalmente pela fluorescência resolvida no tempo. A Figura 4 é um exemplo de simulação do comportamento temporal desta espécie em função da variação da constante k_1 . Existem duas fases de decaimento, uma rápida e outra lenta (fluorescência retardada).

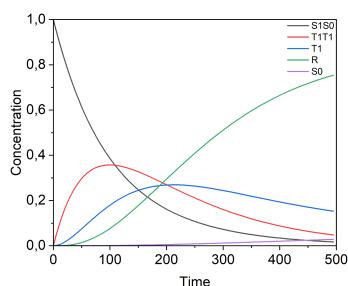


Figura 3: Simulação da fissão de singlete com as constantes: $k_1 = 0.0100$, $k_2 = 0.0010$, $k_3 = 0.0100$, $k_4 = 0.0020$, $k_5 = 0.0001$, $k_0 = 0.0000$, $k_7 = 0.0100$, $k_8 = 0.0010$ e $k_9 = 0.0001$.

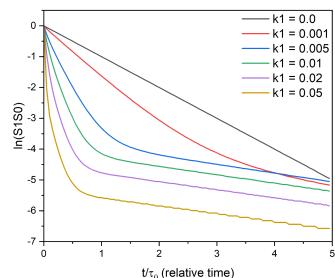


Figura 4: Decaimento em escala logarítmica da espécie fluorescente S_1S_0 variando a constante k_1 e com valores fixos $k_0 = 0.001$, $k_2=0.005$, $k_3=0.01$, $k_4=0.005$, $k_5=0.0002$, $k_7=0.01$, $k_8=0.005$, $k_9=0.0001$.

Na parte experimental foi medido o coeficiente de extinção molar em 480 nm, máximos de absorção, bem como o rendimento de fluorescência dos compostos em dois solventes, etanol e dioxano. Os rendimentos de emissão foram calculados usando como padrão a fluoresceína.

Tabela 1: Dados de absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$), rendimento quântico de fluorescência (Φ) e absorvidade molar (ϵ) em etanol e dioxano.

Solvente	Etanol		
Compostos	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Φ	ϵ (mol L ⁻¹ cm ⁻¹)
Alizarin	435	0,014	9360
DHN	480	0,786	6020
Purpurin	480	0,027	10900
Solvente	Dioxano		
Alizarin	426	0,022	8680
DHN	483	0,589	12730
Purpurin	480	0,082	9140

A análise dos resultados da Tabela 1 mostra que o composto DHN possui elevado rendimento quântico de emissão pela presença mais intensa do efeito RAHB.

As medidas de decaimento de fluorescência foram realizadas com amostras dos compostos depositadas em lamínulas de microscopia e medidas no microscópio confocal. Em especial foram obtidos resultados interessantes para o decaimento do DHN, observado na Figura 5.

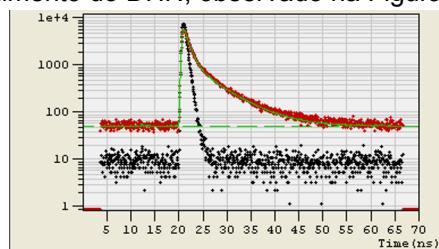


Figura 5: Decaimento de fluorescência de DHN sobre vidro. Componentes de 1.09 e 5.88 ns.

Um ponto que chama a atenção é o valor de background nas medidas, que podem indicar a presença de uma componente longa em escala de microssegundos, comuns em sistemas com fluorescência retardada.

Conclusões

De maneira geral, os estudos teóricos de simulação computacional, conjuntamente com os estudos experimentais, mostraram a possibilidade da existência do processo de fissão de singlete nos sistemas estudados, em especial para o DHN, composto com maior efeito RAHB, que apresenta comportamento típico de fluorescência retardada. Para complementação do estudo este aspecto deve ser investigado em mais detalhes usando pulsos de excitação mais intenso e escala de tempo estendida.

Referências Bibliográficas

- M. K. Gish, N. A. Pace, G. Rumbles, J. C. Johnson, Emerging design principles for enhanced solar energy utilization with singlet fission, *J. Phys. Chem. C*, 2019, 123, 3923 - 3934.
- GEHLEN, Marcelo H.; SIMAS, Emanuelle; PEREIRA, Robson V.; SABATINI, Carolina A. Modulation of Dye Fluorescence by Photoinduced Intramolecular Charge Transfer with Resonance-Assisted Hydrogen Bond. *Reviews in Fluorescence* 2010, 119 - 154, 201.