

Ajuste espectral através da Lei do Gap de energia de Frank-Codon.

Bruna Farias Vieira (IC)^{1*}, Fabio da Silva Miranda (PQ)¹. brunafariasuff@hotmail.com

Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, Brasil, 24020-150

Palavras Chave: Frank-Codon, transições eletrônicas, estados excitados, fluorescência, fosforescência, fotoquímica.

Introdução

O desenvolvimento de materiais fotoativos e suas aplicações em novas tecnologias vêm sendo um campo em constante expansão, tendo como característica marcante a multidisciplinaridade entre a química, física, matemática, computação científica, biologia e engenharia. Tais aplicações são importantes por resultarem na melhoria da qualidade da vida humana, por exemplo, a geração de energia solar é considerada uma fonte energeticamente limpa. O ponto de partida para o estudo de materiais fotônicos é a diferença de energia que separa o estado ocupado de mais alta energia (orbital HOMO) do estado desocupado de menor energia (orbital LUMO), essa diferença energética é também chamada de gap de energia. O gap de energia tem implicações no desenvolvimento de sistemas doador-receptor que são à base dos processos fotoquímicos associados a fotocélulas.

Resultados e Discussão

Os compostos estudados no presente trabalho foram: $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3^{2+}$ (**1**), $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{phen}]^{2+}$ (**2**), $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{dppzBTDZ}]^{2+}$ (**3**), $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{dppzSO}_3]^{2+}$ (**4**), $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{dppzOMe}]^{2+}$ (**5**), $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{dpqINDOL}]^{2+}$ (**6**). Estes compostos possuem como contra-íon o íon PF_6^- e os ligantes dos compostos **2–6** são derivados heterocíclicos estendidos da 1,10-fenantrolina. Normalmente o primeiro parâmetro fotoquímico a ser analisado é o rendimento quântico (Φ). Um valor de rendimento quântico Φ significativamente maior do que os reportados na literatura para compostos similares foi observado para o composto $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{dpqINDOL}]^{2+}$. Outras medidas importantes a serem observadas além do rendimento quântico, são as constantes de decaimento radiativa (k_r) e não radiativa (k_{nr}) que estão diretamente relacionadas ao Φ e ao tempo de vida (τ).¹ A tabela 1 mostra que o aumento no Φ foi acompanhado por um aumento do k_r e um decaimento do k_{nr} . Um aumento do k_r em 20% foi observado para o composto $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{dpqINDOL}]^{2+}$ em relação ao composto padrão $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3^{2+}$.

Tabela 1. Resultados fotoquímicos dos compostos estudados em acetonitrila.

Comp.	Φ	τ/ns	k_{nr}	k_r	E_0	$\hbar\omega_M$	Δv	S_M
1	0.095	959	9.4	9.9	1.6	1.3	1.7	0.98
2	0.078	862	10.7	9.1	1.7	1.4	1.7	0.93
3	0.089	700	13.0	12.7	1.6	1.4	1.9	0.94
4	0.107	781	11.4	13.7	1.6	1.4	1.9	1
5	0.121	1185	7.4	10.2	1.6	1.3	1.8	0.92
6	0.148	1240	6.9	11.9	1.7	1.3	1.6	1.1

*As grandezas utilizadas nos parâmetros da tabela 1 foram: k_{nr} (10^5), k_r (10^4), E_0 (10^4), $\hbar\omega_M$ (10^3) e Δv (10^3).

Também na tabela 1, pode ser visto que o gap de energia E_0 do $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3^{2+}$ é cerca de 200 cm^{-1} menor que no $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{dpqINDOL}]^{2+}$. Sendo menor o E_0 , tem-se um maior acoplamento vibracional $\hbar\omega_M$ e também um maior k_{nr} resultando em uma diminuição no rendimento quântico. Em relação ao fator de Huang-Rhys (S_M), todos os compostos apresentaram valores próximos a 1, mostrando que os poços de energia potencial (energia de transição eletrônica) estão próximos de um acoplamento perfeito.² Os parâmetros quânticos E_0 , $\hbar\omega_M$, S_M e Δv apresentados nesse texto foram calculados através do ajuste espectral de Frank-Codon.³

Conclusões

Alterando-se a forma do ligante heteroplético constatou-se melhorias nas propriedades fotofísicas de interesse tecnológico como rendimento quântico e tempo de vida, em especial para o composto $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{dpqINDOL}]^{2+}$.

Agradecimentos

Ao CNPq, UFF e FAPERJ.

¹ Damrauer, N.H., et al., *J. Am Chem Soc.* **1997**, *119*, 8253.

² Cummings, S.D. e Eisenberg, R., *J. Am Chem Soc.* **1996**, *118*, 1949.

³ Kestell, J.D., et al., *J. Phys Chem A.* **2002**, *106*, 5768.