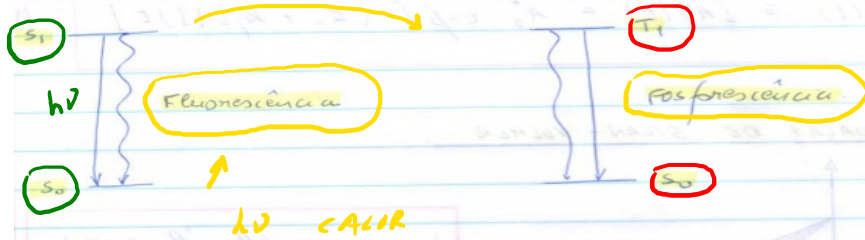
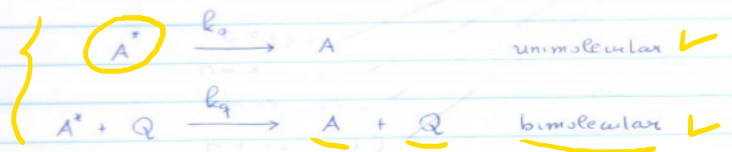


# I) SUPRESSÃO DE LUMINESCÊNCIA



$$\tau_0 = \tau_f = \tau_n + \tau_{nr} = 1/\lambda_0 \quad (\text{TEMPO DE VIDA NA AUSÊNCIA SUPRESSOR}) \quad * (\tau_0)$$



NÃO HÁ FORMAÇÃO IP  
 Q: ESPÉCIE SUPRESSORA  
 Q: OXI OU RED

Em um meio homogêneo → Descarga determinística. ✓

$$- \frac{d[A^*]}{dt} = k_0[A^*] + k_q[Q][A^*] \quad \text{EQ. VELOCIDADE}$$

$$[A^*](0) = A_0^*$$

Aproximação de pseudo 1º ordem  
 $k_q[Q] \cong \text{constante}$ .

$$[Q] \gg [A^*] \quad \checkmark$$

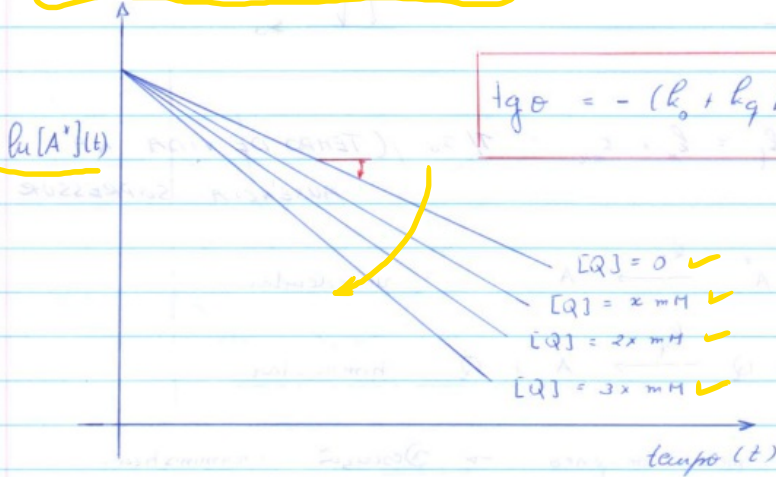
$$\left\{ \begin{array}{l} - \frac{d[A^*]}{dt} = (k_0 + k_q[Q])[A^*] \\ [A^*](0) = A_0^* \end{array} \right. \quad \text{Solução: decaimento para uma excitação de impulso delta } \delta(t)$$

Soluções decaimento exponencial  $f(t)$  ✓

$$f(t) = [A](t) = A_0^* \exp[-(k_0 + k_q [Q])t] \quad (1)$$

EQUAÇÃO DE STERN-VOLMER.

DECAIMENTOS



$$\ln I_0 = -(k_0 + k_q [Q])t \quad (4)$$

$$[Q] = 0 \quad \checkmark$$

$$[Q] = x \text{ mM} \quad \checkmark$$

$$[Q] = 2x \text{ mM} \quad \checkmark$$

$$[Q] = 3x \text{ mM} \quad \checkmark$$

tempo de vida medido (5)

$$\tau = (k_0 + k_q [Q])^{-1}$$

;

$$\tau_0 = 1/k_0$$

(3)

TEMPO DE VIDA  
NA PRESENÇA Q

tempo de vida na  
ausência de  
supressor

$$[Q] = 0 \quad \checkmark \quad -t/\tau_0$$

$$[A^*](t) = A_0^* e^{-t/\tau_0}$$

$$\tau_0 = 1/k_0$$

QUAL É A RELAÇÃO

$$\left(\frac{\tau_0}{\tau}\right) = ?$$

RESULTADO: FAMOSA EQ. STERN-VOLMER (1919)

RELAÇÃO  
DE  
TEMPOS  
DE  
VIDA

$$\left(\frac{\tau_0}{\tau}\right) = 1 + k_q \tau_0 [Q] \quad \text{com } k_q \tau_0 = k_{sv}$$

$\tau_0 : 10^{-9} \text{ s}$

RELAÇÃO DOS TEMPOS DE VIDA (MEDIDOS)  
NA AUSÊNCIA ( $Q=0$ ) E PRESENÇA DO

SUPRESSOR.



$k_q$  = CONST. VELOCIDADE DE SUPRESSÃO

RAIO

$\frac{r_A + r_Q}{2}$

DIFUSIONAL

$$k_q \approx 4\pi D_{AQ} R_{AQ}$$

COEF. DIFUSÃO  
MUTUAL  $D_A + D_Q$

$$D_i = \frac{RT}{6\pi\eta R_i}$$

Aplicações:

$$f(t)_{[Q]=0} = A_0 e^{-k_0 t}$$

(ausência de supressor)

$$I_f^0 = I_{ex} \int_0^{\infty} f(t)_{[Q]=0} dt = I_{ex} A_0 \left( -\frac{1}{k_0} \right) e^{-k_0 t} \Big|_0^{\infty}$$

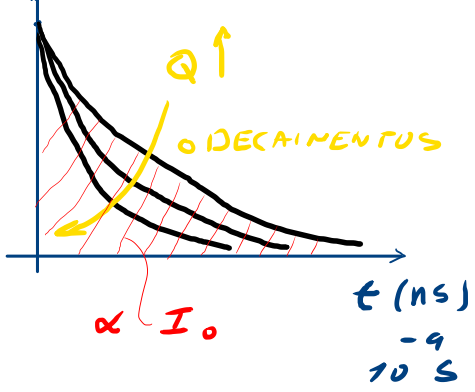
$$I_f^0 = I_{ex} A_0 / k_0 \quad (6) \quad Q = 0$$

$$f(t)_{[Q] \neq 0} = A_0 e^{-(k_0 + k_q [Q])t}$$

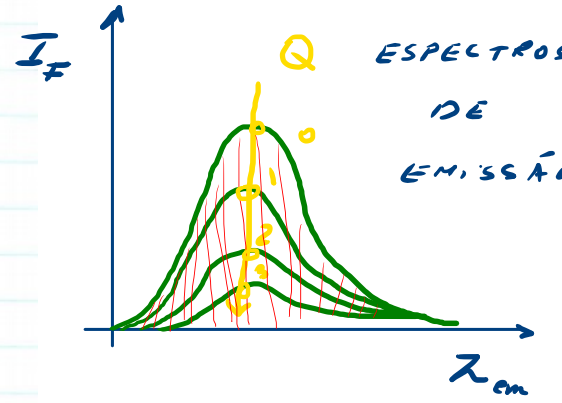
$$I_f = I_{ex} \int_0^{\infty} A_0 e^{-(k_0 + k_q [Q])t} dt$$

$$I_f = I_{ex} A_0 (k_0 + k_q [Q])^{-1} \quad (7) \quad Q \neq 0$$

RESOLVIDO NO TEMPO



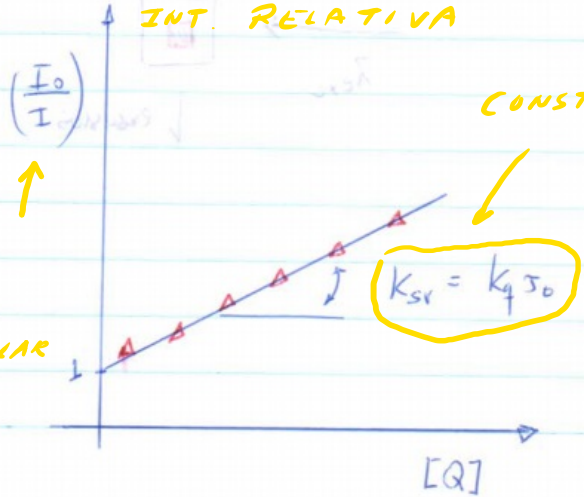
EXP. FOTOESTACIONÁRIO



$\tau_0 = \text{CONHECIDO}$

$$\left(\frac{I_0}{I}\right) = 1 + k_f \tau_0 [Q]$$

Equações de Stern-Volmer.



$k_f$ : CONST VEL. SUPRESSÃO BIMOLECULAR

$\tau_0$ : TEMPO VIDA NA AUSÊNCIA DO SUPRESSÃO

LEMBRANDO

$$\frac{\tau_0}{\tau} = \frac{I_0}{I} = 1 + k_f \tau_0 [Q]$$

$RT$   
NS

ESTACIONÁRIO

INT. ESPEC

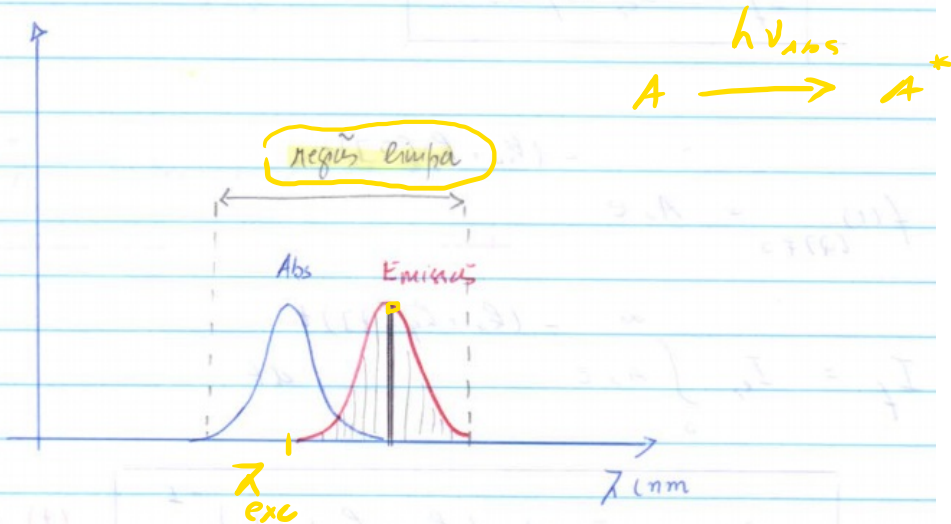
VALIDADE

$$\Psi_0/\Psi = I_0/I$$

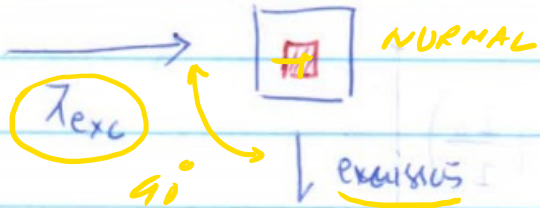
A nível experimental

1) A absorbância do sistema ( $A^* + Q$ ) deve permanecer constante com a adição de  $Q$

2) a substância supressora não deve absorver nas regiões de emissão do fluoróforo (sonda)



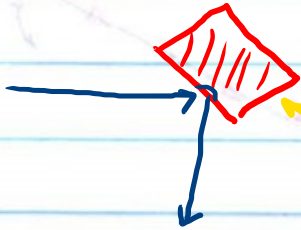
AMOSTRA



Desvios: ① efeito de filtro interno primário

② efeito de filtro interno secundário Reabsorção de emissões

③ exatidão FRONT-FACE

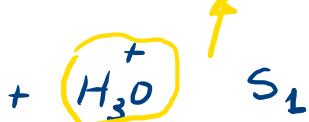
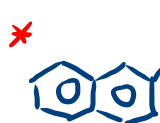


EQ. ÁCIDO BASE

NOVA CONST DISSOLIAÇÃO DO ESTADO EXCITADO

$\tau_0 \approx 20-40$  ns

$S_1^*$



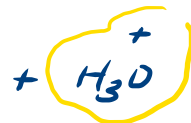
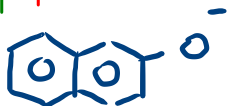
$S_2$

ÁCIDO MAIS FORTE NO ESTADO EXCITADO  $S_1^*$

$h\nu_{Abs}$



CONST DISSOLIAÇÃO



$\beta$  NAFTOL

$H_2O$

$\beta$  NAFTOLATO

$$pK_a^* = -\log K_a^* = 3.0$$

$$pK_a = -\log K_a$$

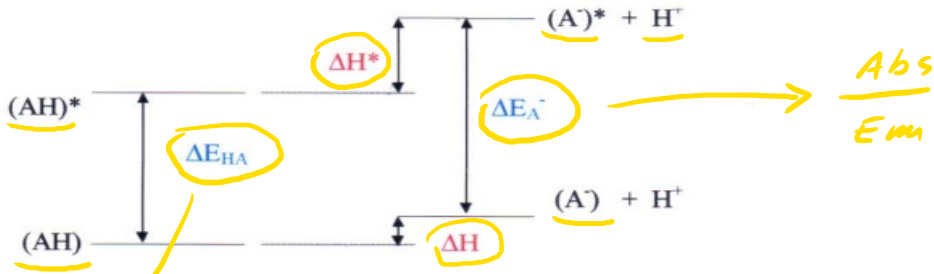
ESTADO FUNDAMENTAL TABELADO  $pK_a = 9.5$

$\Delta \approx 6.5$

$\neq$



# Ciclo de Förster-Weller



$\Delta G = -RT \ln K$

Abs  
Em

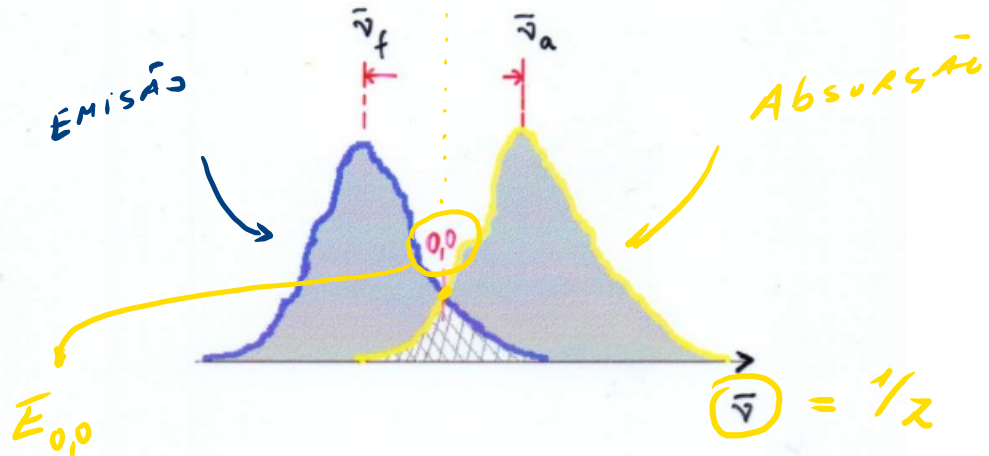
$\Delta E_{HA} - \Delta E_{A-} = \Delta H - \Delta H^* \cong \Delta G - \Delta G^*$

$\ln(K_a^*/K_a) = (\Delta E_{HA} - \Delta E_{A-}) / RT$

$pK_a - pK_a^* = \frac{\Delta E_{HA} - \Delta E_{A-}}{2.3RT}$

MEDIDO A PARTIR  
 DOS ESPECTROS  
 ABSORÇÃO E EMISSÃO

**EXPERIMENTAL**



**MEDIDAS DE DESLOCAMENTO ESPECTRAL**

**ENERGIA**  
 **$E_{0,0}$**   
**DAS**  
**ESPECIES**

$$\Delta E_{HA} = Nhc \frac{\bar{\nu}_{HA}^a + \bar{\nu}_{HA}^f}{2}$$

$$\Delta E_{A^-} = Nhc \frac{\bar{\nu}_{A^-}^a + \bar{\nu}_{A^-}^f}{2}$$

**N**: N° AVÓGARDO  
**h**: CONST PLANCK  
**c**: VELOC. LUZ  
**ÁCIDO**  
**BASE CONJ.**

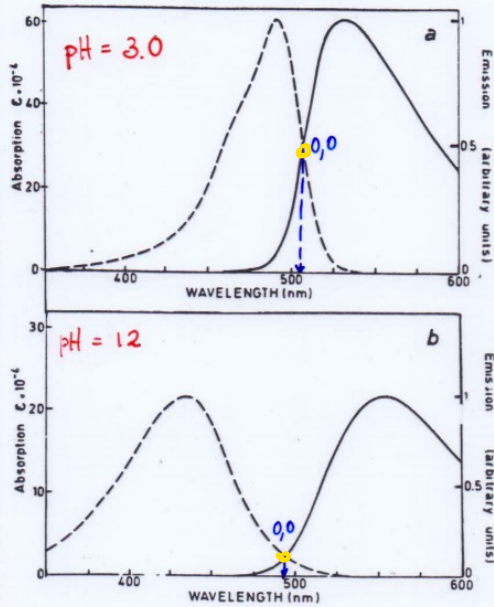


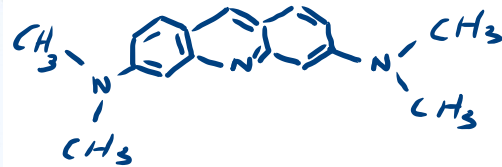
Figure 3. Absorption and fluorescence spectra of acridine orange in aqueous solution at room temperature. -----: absorption; —: fluorescence. (a): cationic dye (pH 3); (b): neutral dye (pH 12).

$$\Delta pK_a \approx -2.1$$

$$pK_a \approx 9.0$$

;

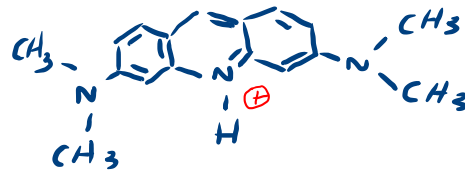
$$pK_a^* \approx 11.1$$



BÁSICA

1 H<sub>2</sub>O

$$pK_a = 9.0$$



Ac.  
CONJUGADO



BASE MAIS FORTE NO  
ESTADO EXCITADO

100 X

## CONCLUSÃO

ÁCIDOS E BASES NO ESTADO

EXCITADO SÃO NORMALMENTE

MAIS ÁCIDO DO QUE MAIS BÁSICAS.

FOTO-ÁCIDOS E FOTO-BASES