

Publicamos abaixo a carta recebida do Prof. Ira Brinn, referente ao artigo de Nakaema e Sanches, publicado em Química Nova 1999, 22, p. 412 e a seguir, a resposta dos autores:

Sr. Editor,

Nakema e Sanches recentemente publicaram¹ uma descrição do método de fluorescência resolvida no domínio da frequência. Terminaram o artigo com uma breve comparação deste método com o outro mais comumente utilizado para obter as mesmas informações, i.e., o método de contagem de mono-fóton resolvida no tempo. Com o intuito de colocar esta comparação dos dois métodos em perspectiva, gostaria de tecer alguns comentários sobre o último parágrafo do artigo citado acima.

Os autores declaram¹ que no método de contagem de mono-fótons "a excitação é feita com pulsos de um laser", enquanto que "com a técnica no domínio da frequência não há a necessidade da utilização de um laser". Os autores interpretam a utilização de um laser explicitamente como uma inconveniência a ser evitada e a clara implicação é que sua utilização torna o método de contagem de mono-fóton mais caro do que as determinações no domínio de frequência. Na realidade, ambos os métodos poderiam ser empregados ou com um laser ou com uma lâmpada, e a maior conveniência de um ou o outro método por causa da fonte de excitação é inexistente. (Em ambos os métodos a fonte de excitação utilizada depende da resolução temporal desejada.) Também por essa razão, o custo do equipamento para os dois métodos não favorece nenhum dos dois.

Sendo assim, podemos perguntar porque o método de contagem de mono-fótons é nitidamente favorecido entre os grupos de pesquisa estudando fluorescência como função de tempo. Posso sugerir duas razões para isso. Primeiro, considere a diferença entre as representações gráficas dos resultados gerados pelos dois métodos (Figuras 1 e 2). No caso das representações gráficas do método no domínio da frequência (Fig. 1), é óbvio que as representações gráficas variam em função dos tempos de vida (Fig. 1a) e das contribuições relativas de cada termo num decaimento biexponencial (Fig. 1b), porém definitivamente não é óbvio como interpretar estas diferenças visualmente, sem uma análise detalhada dos dados.

A interpretação dos dados do método de contagem de mono-fótons (Fig. 2) é bem mais intuitiva. É óbvio que existem, pelo menos, três termos exponenciais, dos quais um se refere a tempo de crescimento e dois são tempos de decaimento. Essa facilidade diferencial de interpretação não somente serve para aumentar a confiança do pesquisador nos seus resultados, mas também permite ao pesquisador terminar um ensaio logo no início, quando uma olhada rápida na representação gráfica indica que há alguma coisa errada.

Uma segunda vantagem³ do método de contagem de mono-fótons é que ele é mais facilmente adaptado para receber perfis de decaimento da superfície ("front face") da amostra. Isso torna este método o mais indicado para trabalhos com sólidos ou soluções muito concentradas.

Em resumo, ambos os métodos são capazes de gerar os mesmos resultados e são úteis para determinar tempos de decaimento na região de pseg e nseg. Porém, o método de contagem de mono-fótons resolvida no tempo tem a vantagem de ser mais fácil de se usar, além de ser muito mais indicado para estudar sistemas com forte absorção ou espalhamento da luz.

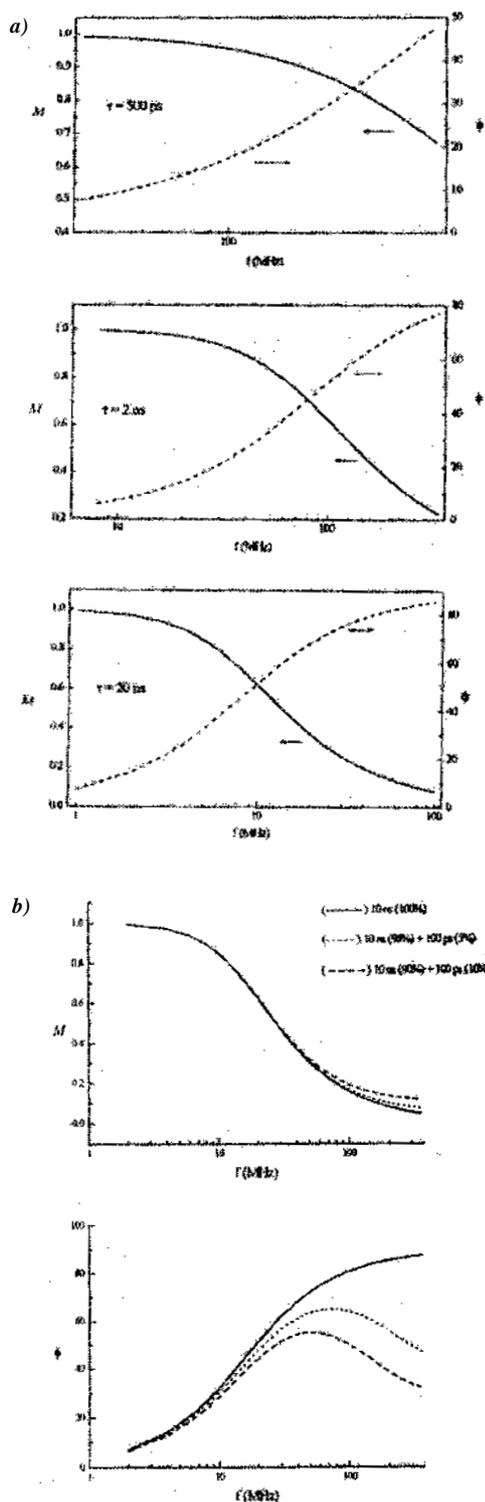


Figura 1. Representações gráficas padrões (da ref. 1) dos resultados obtidos pelo método do domínio da frequência. a) para diferentes tempos de vida; b) para diferentes contribuições relativas a cada termo de um biexponencial.

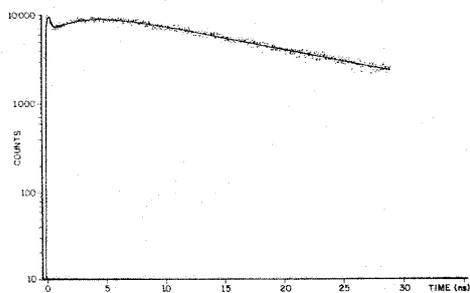


Figura 2. Representação gráfica (reproduzida da ref. 2, com a permissão da Elsevier Science) dos resultados obtidos pelo método de contagem de mono-fóton resolvido no tempo. Um decaimento triexponencial.

REFERÊNCIAS

1. Nakaema, M. K. K. e Sanches, R.; *Quím. Nova* **1999**, 22, 412.
2. Brinn, I. M.; Heisel, F. e Miehe, J. A.; *J. Photochem. Photobiol.* **1993**, 73A, 121.
3. Weiss, R. G.; comunicação particular.

Prof. Ira Mark Brinn
 Laboratório de Espectroscopia Resolvida no Tempo
 Instituto de Química - UFRJ - CP 68563 - Ilha do Fundão
 21941-970 - Rio de Janeiro - RJ
 e-mail: irabrinn@iq.ufrj.br

Prezada Professora,

Em resposta à carta enviada pelo Prof. Ira Brinn em relação ao artigo *Fluorometria no Domínio da Freqüência* publicado no Vol. 22, p. 412 da *Química Nova*, gostaria de reafirmar a vantagem do sistema no domínio da freqüência sobre os sistemas de contagem de fótons quando se utiliza uma lâmpada de Xe. Com o sistema no domínio da freqüência é possível resolver, em uma mistura, 1ns e 300ps, enquanto que com o sistema de contagem de fótons é necessário um laser com pulsos curtos para se conseguir a mesma resolução. Com o sistema de contagem de fótons é necessário utilizar a técnica de deconvolução para se eliminar o sinal de excitação do decaimento da fluorescência, e como a largura dos pulsos da lâmpada é de cerca de 1ns, as medidas de tempos menores que 1ns se tornam estimativas.

Entretanto, se o pesquisador dispõe de lasers e sabe como mantê-los, o sistema de contagem de fótons tem a vantagem de facilitar o ajuste de modelos teóricos sobre os dados experimentais, já que estes dados já são no domínio do tempo.

Sem mais para o momento,
 Cordialmente,

Profa. Dra. Rosemary Sanches
 Depto. de Física e Informática
 Instituto de Física de São Carlos - USP - CP 369
 13560-970 - São Carlos - SP
 e-mail: sanches@if.sc.usp.br