



Espectroscopia de Luminescência

Teresa D. Z. Atvars *

Cláudia Martelli

tatvars@iqm.unicamp.br

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química

Informações do Artigo

Histórico do Artigo

Criado em Fevereiro de 2002

Palavras-Chaves

Processos de absorção da radiação
Transições eletrônicas
Espectroscopia de emissão
Luminescência
Radiação UV-Vis
Fluorescência
Franck-Condon

Resumo

Esta matéria apresenta, sucintamente, os princípios teóricos da espectroscopia de luminescência de moléculas orgânicas, a partir de um estado eletrônico excitado. Para isto apresenta uma breve revisão sobre os processos de absorção, sobre a estrutura vibracional das transições eletrônicas e sobre a dependência da intensidade de luminescência com a concentração da amostra. Traz os esquemas e a descrição dos principais tipos de processos envolvidos após a excitação molecular sob condições fotoestacionárias (excitação com uma fonte contínua). Aborda alguns exemplos e os principais tipos de informações moleculares que podem ser obtidos a partir deste tipo de espectroscopia. Os aspectos experimentais relacionados às medidas de espectroscopia de fluorescência sob condições fotoestacionárias estão tratados em outro texto.

Chemkeys. Licenciado sob Creative Commons (BY-NC-SA)

A absorção na região do UV-Vis

O processo de absorção de fótons por parte de um sistema qualquer que exige a presença do campo de radiação é sempre denominada absorção induzida. A intensidade da banda de absorção é proporcional ao coeficiente de absorção de Einstein para cada absorção induzida [1,2].

A transição eletrônica ocorre por absorção de fótons e em condições normais de temperatura (ambiente ou próxima dela) as moléculas estão no estado vibracional de menor energia do estado eletrônico fundamental. Deste modo, a absorção do fóton de radiação irá excitar as moléculas para um estado eletrônico de energia maior, e para os diversos níveis vibracionais e rotacionais deste estado eletrônico. Este espectro de absorção será, portanto, composto por um conjunto de bandas associadas às diversas transições vibracionais e rotacionais possíveis dos dois estados

eletrônicos envolvidos na transição e dependerá das regras de seleção espectroscópicas válidas para cada caso [1,2].

Como o espaçamento entre os estados rotacionais é muito pequeno, normalmente estas transições não aparecem na forma de bandas resolvidas. Por outro lado, as transições vibracionais já envolvem espaçamentos um pouco maiores entre os níveis de energia. Desta forma, se os espaçamentos são maiores do que a resolução dos espectros, as transições vibracionais podem ser observadas como picos finos nos espectros eletrônicos de absorção ou de emissão.

Muito do que se vai exemplificar na discussão dos processos de emissão abordará o caso do benzeno, e por isto será apresentado o espectro eletrônico de absorção do benzeno, na região do ultravioleta, com suas principais bandas e atribuições (Figura 1). Este espectro foi obtido colocando-se gotas de benzeno em uma cubeta de quartzo

* Autor para contato

com caminho óptico do 1 cm (com tampa), deixando-se o vapor equilibrar-se com o líquido à temperatura ambiente ($\approx 25^\circ\text{C}$). Como se pode observar, este espectro apresenta uma estrutura complexa de bandas vibracionais (linhas mais finas), associadas com a transição eletrônica, representada pelo conjunto completo das linhas. Este conjunto é atribuído à absorção da molécula no estado eletrônico fundamental ($^1A_{1g}$) ao primeiro estado eletrônico excitado singlete¹ ($^1B_{2u}$). Este tipo de notação² ($^1A_{1g}$ e $^1B_{2u}$) envolve uma nomenclatura comumente utilizada em espectroscopia que está relacionada com as propriedades de simetria dos estados envolvidos. Nota-se, também, que a banda de absorção correspondente a esta transição eletrônica contém um conjunto de outras bandas, denominados bandas vibracionais e que ocorrem, simultaneamente, à transição eletrônica [1,3].

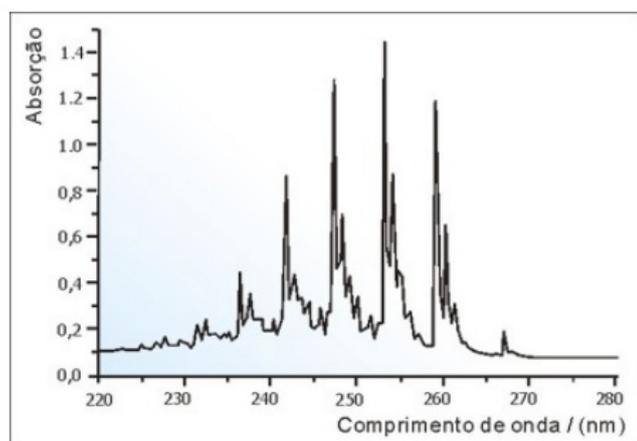


Figura 1 - Espectro eletrônico do benzeno na fase vapor. Ver o texto para análise das progressões vibracionais.

No caso do benzeno, a transição $^1B_{2u} \leftarrow ^1A_{1g}$ se deve ao processo de absorção da radiação eletromagnética excitando a molécula do estado eletrônico fundamental ao primeiro estado excitado singlete, que é permitida por multiplicidade de spin (envolve estados singlete). Entretanto, devido aos diversos tipos de orbitais

moleculares π envolvidos, esta é uma transição proibida por simetria. Portanto, aparece no espectro eletrônico de absorção como uma banda fraca [1,3].

As bandas vibracionais presentes neste espectro estão relacionadas com algum ou alguns dos modos normais de vibração específicos do benzeno. Pode-se saber quais são os modos normais de vibração do benzeno que participam da transição eletrônica. Para se verificar qualitativamente isto, pode-se comparar as energias destas transições com aquelas que se obtêm por espectroscopia vibracional (espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, FT-IR, ou espectroscopia Raman). Além disto, o espaçamento entre estes níveis corresponde às transições entre os níveis vibracionais do estado eletrônico excitado, e como as transições vibracionais fornecem informações sobre a geometria molecular, se as transições vibracionais forem conhecidas, é possível verificar se ocorre ou não distorção molecular ao se excitar as moléculas. Se os valores forem semelhantes, significa que não ocorreu distorção molecular pela excitação eletrônica (a geometria - comprimentos e ângulos de ligações - é a mesma), se os valores das energias vibracionais forem muito diferentes, ocorre distorção de geometria.

Uma análise deste espectro pode ser feita considerando-se os máximos das bandas vibracionais, as chamadas progressões vibracionais. Para isto toma-se o valor do comprimento de onda da banda de absorção, em unidades de nanômetros (lembrar $1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$) e se faz a transformação para números de onda para cm^{-1} . A diferença entre os números de ondas de cada uma das bandas é proporcional às diferenças de energias entre dois estados vibracionais correspondentes (equação de Planck [3,4]):

$$\Delta E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hc\bar{\nu}$$

¹A denominação de estado eletrônico singlete está relacionada com a multiplicidade de spins eletrônicos, segundo a equação $2S + 1$, sendo S a soma dos spins dos elétrons. No caso dos estado singlete, o valor da multiplicidade é igual a 1, que é a situação mais comumente encontrada para moléculas orgânicas no estado eletrônico fundamental, para as quais todos os elétrons estão ocupando os estados de menor energia e os elétrons possuem spins desemparelhados.

²A designação dos estados utilizando-se letras e números tem o seguinte significado: ordena os estados em ordem crescente de energia e segundo a sua simetria [1,3] (letras A, B, C, etc); o número superior a esquerda fornece a multiplicidade do estado (1A , 3B , etc) (sendo 1 correspondente ao estado singlete, 3 corresponde ao estado triplete, etc); o número inferior a direita ordena a seqüência de estados com a mesma simetria (B_1 , B_2 , etc); a letra u ou g no lado inferior a direita fornece a paridade do estado (par = g, ímpar = u). Todas estas denominações dependem das propriedades da simetria das moléculas e das correspondentes funções de onda dos estados eletrônicos de acordo com a chamada teoria de grupos [1,3].

³Denominam-se modos normais de vibração o conjunto dos diferentes tipos de vibrações possíveis de uma molécula, que são representados por funções de onda ortogonais e normalizadas. Estes modos normais de vibração são em número de $3N - 6$ para moléculas não lineares e $3N - 5$ para moléculas lineares, sendo N = número de átomos da molécula. Estes modos normais de vibração podem ser classificados segundo as mesmas regras de simetria que os estados eletrônicos e que, para cada molécula, dependem do seu grupo pontual. Para detalhes sobre este assunto devem ser consultados livros mais avançados de Espectroscopia Molecular [1,3].

onde: ΔE = diferença de energia entre os dois estados envolvidos na transição, h = constante de Planck = $6,6256 \cdot 10^{-27}$ erg seg, c = velocidade da luz no vácuo = $2,997925 \cdot 10^{10}$ cm s⁻¹; ν = frequência da radiação eletromagnética utilizada na excitação molecular; λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada na excitação molecular (unidades em nanômetros) e ϖ = número de onda da radiação eletromagnética utilizada na excitação molecular (unidades em cm⁻¹). Observe que apesar destas unidades não fazerem parte do Sistema Internacional de Unidades, elas são comumente empregadas nesta área e na maioria dos livros textos.

Uma análise de um espectro eletrônico que apresenta bandas vibracionais bem resolvidas pode ser feita considerando-se a seqüência dos máximos das bandas, como os mostrados na Figura 1, as chamadas progressões vibracionais⁴. Para isto toma-se o valor do comprimento de onda da banda de absorção, em unidades de nanômetros (lembrar que 1 nm = 10^{-9} m) e se faz a transformação para números de onda para cm⁻¹. A diferença entre os números de ondas de cada uma das bandas é proporcional às diferenças de energias entre dois estados vibracionais correspondentes (equação de Planck [3,4]). Estes valores podem se comparados com os números de onda das bandas vibracionais obtidas por espectroscopia vibracional e, deste modo, pode-se identificar quais os movimentos vibracionais (ou modos normais de vibração) envolvidos com esta transição eletrônica. No caso particular do benzeno, cujo espectro eletrônico está mostrado na Figura 1, identificou-se que a seqüência das transições vibracionais obedece equações do seguinte tipo [1,3]:

$$E_2 = \nu_{\infty} + 520 + 923n$$

$$E_3 = \nu_{\infty} - 606,4 + 923n$$

sendo: $n = 0, 1, 2, 3$, $\nu_{\infty} = 38.088,7$ cm⁻¹, $\nu_{CC} = 930$ cm⁻¹, $\beta_{CC} = 520$ cm⁻¹ e $\beta_{CH} = 2520$ cm⁻¹. Nesta notação ν_{∞} corresponde a energia da transição eletronicamente pura, também chamada de banda zero-zero; ν_{CC} designa o modo normal de vibração de estiramento simétrico das ligações C=C do anel; β_{CC} e β_{CH} designam modos normais de vibração denominados de deformação no plano, e se referem às deformações, no plano molecular, das ligações CCC e CCH, respectivamente.

Conforme se mostrou em outro texto [2], a intensidade relativa das bandas vibracionais segue o princípio de Franck-Condon, o que pode ser ilustrado na Figura 2. Se for considerado um exemplo hipotético como o

do diagrama da Figura 2, o espectro de absorção será formado por uma progressão vibracional na direção de valores maiores de energia, a partir do nível de energia vibracional fundamental, e envolverá os vários estados vibracionais excitados dos estados eletrônicos excitados. As transições mais intensas corresponderão aquelas em que houver uma sobreposição grande entre n com níveis de energia cuja probabilidade de ocorrência da mesma geometria molecular seja grande, e em geral se costuma indicar que o processo de absorção de radiação leva a uma transição vertical, isto é, ocorre sem modificação na geometria molecular.

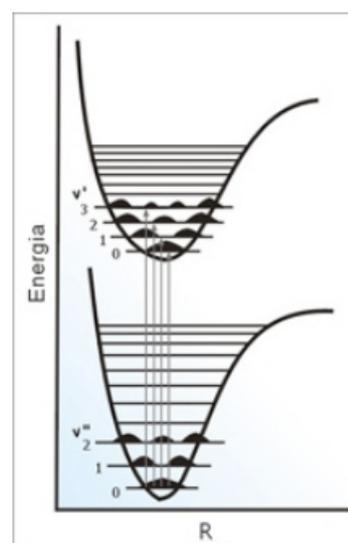


Figura 2 - Esquema para as probabilidades de transições de uma molécula diatômica envolvendo os estados vibracionais de dois estados eletrônicos, sendo R = distância internuclear. O mínimo de energia corresponde à distância de equilíbrio em cada estado eletrônico [1,3].

Muitos outros hidrocarbonetos aromáticos condensados, além do benzeno, apresentam bandas no espectro eletrônico de absorção com estrutura vibracional e a análise dos modos normais de vibração envolvidos pode ser feita da mesma forma [5,6], isto é, comparando-se os valores das energias vibracionais obtidos neste tipo de espectro com aqueles obtidos por espectroscopia vibracional.

A intensidade da absorção

A intensidade de absorção está definida a partir de grandeza chamada transmitância, que corresponde à razão

⁴ Denomina-se progressão vibracional de uma banda ao conjunto de bandas finas que aparecem no espectro e que se repetem em intervalos aproximadamente constantes de energia.

$$I(\tilde{\nu})/I_0(\tilde{\nu})$$

sendo que pode-se estabelecer uma relação entre a transmitância e a concentração de uma amostra através da Lei de Beer-Lambert:

$$I_0(\tilde{\nu}) = I(\tilde{\nu})e^{l\epsilon c(\tilde{\nu})} = I(\tilde{\nu})10^{l\epsilon c(\tilde{\nu})}$$

onde: $\epsilon c(\tilde{\nu}) = N\sigma(\tilde{\nu})$; l (letra ele) é o comprimento do caminho óptico (distância percorrida pela radiação dentro do material), cuja unidade SI é m; c é a concentração, cuja unidade SI é mol m⁻³ (ou mmol L⁻¹); $\kappa(\tilde{\nu})$ é o coeficiente neperiano de absorção molar, cuja unidade SI é m² mol⁻¹; $\epsilon(\tilde{\nu})$ é o coeficiente decimal de absorção molar (antigamente denominado coeficiente de extinção), cuja unidade SI é m² mol⁻¹; N é o número de moléculas absorventes por unidade de volume, cuja unidade SI é m⁻³; e $\sigma(\tilde{\nu})$ é a seção transversal de absorção, cuja unidade SI é m² [1,2].

A partir disto tem-se que a intensidade de uma banda de absorção irá sempre aumentar com a concentração da amostra, mas não necessariamente de modo linear. No caso de soluções concentradas, o desvio da linearidade pode ser grande e se diz que a lei de Lambert-Beer deixou de ser obedecida, isto é a absorbância não é direta e linearmente proporcional com a concentração.

Espectroscopia eletrônica de emissão

Seguindo o esquema cinético proposto por Birks [3,6], uma vez que uma molécula seja excitada a um estado eletrônico excitado, existem diversos mecanismos de desativação até que a mesma retorne ao estado eletrônico de menor energia, que se denomina estado eletrônico fundamental.

Um exemplo destes esquemas pode ser aplicado para a molécula de benzeno (Figura 3). O diagrama mostrado é conhecido como diagrama de Jablonski e permite que se obtenha algumas informações importantes, que podem ser generalizadas para os diversos tipos de moléculas luminescentes.

A notação usada no diagrama da Figura 3 é característica desta área da espectroscopia, representando: as transições que resultam em emissão de radiação (radiativas) permitida por multiplicidade de spin (\rightarrow); as transições radiativas proibidas por multiplicidade de spin (\dashrightarrow);

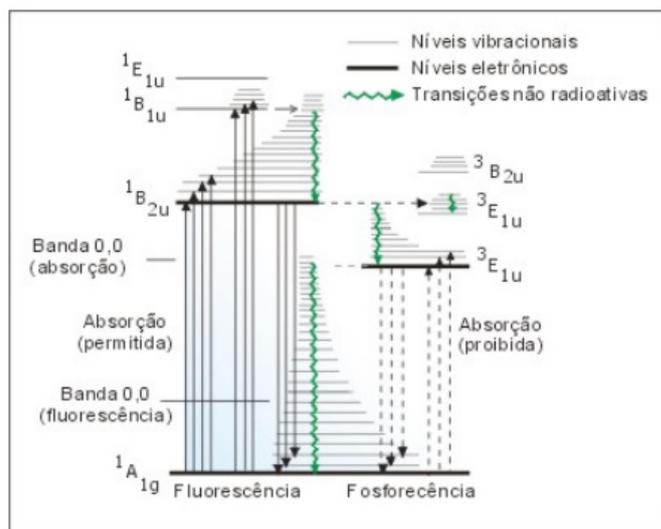


Figura 3 - Diagrama de Jablonski para o sistema de níveis de energia para a molécula de benzeno. Ver o texto para definição dos termos e da notação.

as transições não radiativas ($\sim\sim\rightarrow$), isto é, aquelas em que a desativação se dá através de processos de liberação de calor para o ambiente; processos de absorção de radiação eletromagnética produzindo estados eletrônicos e vibracionais excitados (\rightarrow); processos de desativação molecular de estados eletrônicos e vibracionais excitados através de processos radiativos ou não radiativos (\leftarrow); e processos de relaxação vibracional, que ocorrem dentro da curva de energia potencial de um mesmo estado eletrônico e envolvem a desativação por liberação de calor através dos modos normais de vibração. Alguns termos são também muito utilizados: cruzamento intersistemas (do inglês, *intersystem crossing* - ISC), que representa transições não radiativas, isoenergéticas, envolvendo estados de multiplicidades de spin diferentes; conversão interna (do inglês, *internal conversion* - IC) que representa transições isoenergéticas envolvendo estados de mesma multiplicidade de spin. Os processos que envolvem estados eletrônicos com mesma multiplicidade de spins são sempre permitidos, mesmo aqueles que não são radiativos, enquanto que aqueles que envolvem estados com multiplicidades de spins diferentes são sempre proibidos. É por isso que, a menos de condições muito especiais, não se observa a absorção direta para estados tripleto.

Existem dois tipos de processos radiativos de emissão: a fluorescência e a fosforescência. Denomina-se fluorescência ao processo de emissão envolvendo estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spins e de fosforescência o que envolve estados de multiplicidades de spins diferentes. As regras de seleção espectroscópicas mostram que transições envolvendo estados com mesma multiplicidade de spin são permitidas, enquanto que as que envolvem

multiplicidades de spins diferentes são proibidas, segundo este mesmo critério. Entretanto, deve-se destacar que o fato das transições serem permitidas por multiplicidade de spin não garante que estas sejam permitidas, já que existem outros critérios para isto. Uma transição deve também ser permitida por simetria. Estas regras de seleção valem tanto para a espectroscopia de absorção quanto de emissão.

Usando os princípios da Química Quântica, pode-se definir funções eletrônicas de spins $\chi_\alpha(\xi)$ e $\chi_\beta(\xi)$, que são normalizadas e ortogonais entre si [1,3,4]. Sendo assim, a função delta será zero (condição de ortogonalidade) no caso de $\chi_\alpha(\xi) \neq \chi_\beta(\xi)$ ou 1 (condição de normalização) no caso de $\chi_\alpha(\xi) = \chi_\beta(\xi)$. Matematicamente:

$$\delta = \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_\alpha^*(\xi)\chi_\beta(\xi)d\xi = 0 \text{ ou } 1$$

onde δ é denominado delta de Dirac; ξ é o espaço das coordenadas de spins eletrônicos; α e β são as funções de onda de spins e o * (asterisco) se refere ao complexo conjugado da função [1,3].

O processo de emissão

Da mesma forma que a absorção, um espectro de fluorescência poderá ou não ter uma progressão vibracional que corresponde às transições do estado vibracional de menor energia do primeiro estado eletrônico excitado, para os vários estados vibracionais do estado eletrônico fundamental. Neste caso haverá uma progressão vibracional em direção a valores menores de energia (comprimentos de onda maiores) (Figura 4). Observe na figura 4 que existe uma transição no espectro eletrônico de absorção que apresenta a mesma energia da banda de emissão. Esta corresponde à transição puramente eletrônica (envolvendo os estados vibracionais com $v = 0$ dos dois estados eletrônicos - fundamental e eletrônico) é denominada banda 0,0 e corresponde a região de sobreposição nos espectros de absorção e de fluorescência.

Do ponto de vista puramente qualitativo, a existência de uma forte sobreposição entre os espectros de absorção e de fluorescência exige que não ocorra uma grande alteração de geometria molecular entre os dois estados envolvidos. Conseqüentemente, este é um dado experimental que permite avaliar alterações de geometria com o processo

de excitação eletrônica. Nos casos em que esta alteração é pequena, os dois espectros se sobrepõem e se obtêm espectros que são imagens especulares. Esta condição é atingida por muitos hidrocarbonetos aromáticos condensados, que são moléculas com alguma rigidez e que, por isto, não sofrem grandes alterações de geometria com a excitação [3,6].

Isto pode ser ilustrado através de alguns exemplos: 2,5-difenil-tiazolo[5,4-d]tiazol em vidro de EPA (uma mistura de solventes que ao se resfriarem não se cristalizam), a $T = -196^\circ\text{C}$ (temperatura do nitrogênio líquido) (Figura 5) [7,8]; antraceno em soluções de diclorometano (Figura 6), à temperatura ambiente e fluoresceína em solução aquosa de pH = 8 [9]. Estes exemplos mostram casos em que a sobreposição entre os dois espectros é grande, mas existem outros casos em que isto não ocorre. As explicações para isto podem ser várias e dependerão do sistema, da concentração e da fase (vapor, solução, estado sólido) em que se encontram [6].

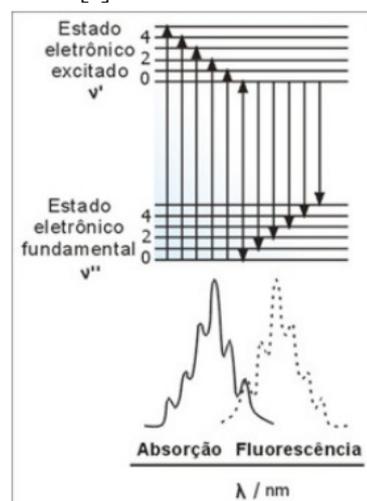


Figura 4 - Esquema hipotético de níveis de energia mostrando os processos de absorção e de fluorescência e os correspondentes espectros [2].

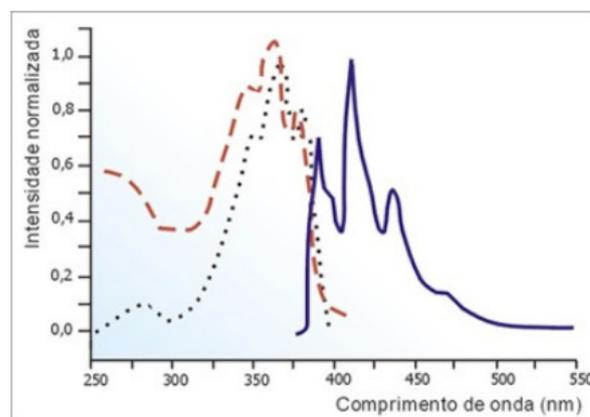


Figura 5 - Espectros eletrônicos de absorção, excitação e fluorescência do 2,5-difenil-tiazolo[5,4-d]tiazol em vidro de EPA, a $T = -196^\circ\text{C}$. Espectro de absorção (vermelho), espectro de excitação (preto), espectro de fluorescência (azul). Comprimento de onda de emissão $\lambda_{em} = 410 \text{ nm}$, Comprimento de onda de excitação $\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$ [7,8].

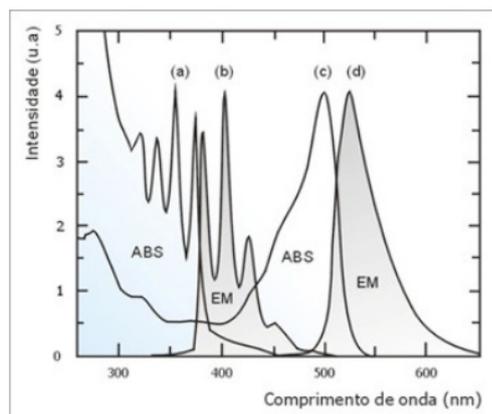


Figura 6 - Espectros eletrônicos de absorção (ABS) e de fluorescência (EM): Antraceno em uma solução de diclorometano [espectros (a) e (b)] e Fluoresceína em solução aquosa, pH = 8 [espectros (c) e (d)]. O comprimento de onda de excitação é $\lambda_{exc} = 350 \pm 10$ nm.

Os processos de desativação radiativos ou não radiativos indicados na Figura 3 e observados experimentalmente dependem não somente da sua probabilidade relacionada com o coeficiente de Einstein para emissão espontânea, controlada pelas regras de seleção, mas também das diferenças de energias entre os estados e da cinética dos processos, através dos valores relativos das constantes de velocidade. Isto diferencia fortemente os fatores que influem em um espectro eletrônico de absorção ou em um espectro eletrônico de emissão: no caso da absorção, a intensidade depende do coeficiente de Einstein (probabilidade de transição) e da concentração, sendo proporcional a esta última através da lei de Lambert-Beer. No caso da emissão, a intensidade vai depender do coeficiente de Einstein, da concentração, e das eficiências dos diferentes processos cinéticos que competem com a emissão. Portanto, a descrição de como a intensidade de emissão varia com a concentração é muito mais complexa [6].

Alguns destes processos cinéticos estão resumidos no diagrama de Jablonski (Figura 2) e melhor descritos na Figura 7. Nesta figura também são dadas algumas velocidades para os diversos processos de modo a que se possa ter idéia da importância relativa de cada um. Estas velocidades estão relacionadas com a escala temporal na qual os eventos ocorrem podendo-se verificar que a emissão de fluorescência ocorre em uma escala temporal de nano-segundos (10^{-9} segundos), enquanto que a emissão de fosforescência é muito mais lenta (de milisegundos a segundos). A explicação para isto é que, enquanto a fluorescência é uma transição permitida por multiplicidade de spins, a emissão de fosforescência é proibida. Isto pode ser generalizado e sempre se obtém que os processos mais

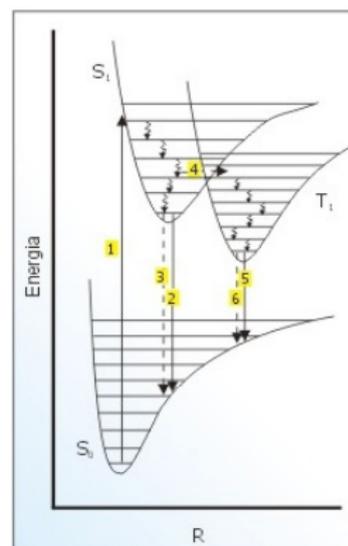


Figura 7 - Diagrama hipotético mostrando um esquema de curvas de energia potencial para estados eletrônicos fundamental (S_0) e excitados singlete (S_1) e tripleto (T_1), bem como as escalas temporais em que os eventos radiativos e não radiativos podem ocorrer: 1. Absorção de radiação ($S_0 \rightarrow S_1$), 2. Emissão de fluorescência ($S_1 \rightarrow S_0$), 3. Conversão interna e relaxação vibracional ($S_1 \rightarrow S_0$), 4. Cruzamento intersistemas ($S_1 \rightarrow T_1$), 5. Emissão de fosforescência ($T_1 \rightarrow S_0$), 6. Cruzamento intersistemas ($T_1 \rightarrow S_0$).

rápidos são aqueles permitidos por multiplicidade de spins, mesmo que sejam não-radiativos.

Portanto, de modo geral se pode assumir que os processos proibidos por multiplicidades de spins são mais lentos e, portanto, as moléculas nestes estados eletrônicos excitados são mais susceptíveis de serem desativadas através de processos não radiativos, como por exemplo colisões com impurezas como o oxigênio molecular. Isto explica, em parte, o fato de que emissão do tipo fosforescência em moléculas orgânicas aromáticas só pode, em geral, ser observada em ausência de oxigênio molecular, ou em temperaturas baixas que diminuem a possibilidade de desativação colisional por formação de complexos de contato com outros supressores (Figura 7). A eficiência muito alta da desativação por oxigênio molecular das moléculas orgânicas excitadas eletronicamente no estado tripleto se deve, também, ao fato de que o estado eletrônico fundamental do oxigênio molecular é um estado tripleto⁵, e, portanto, a transferência de energia é permitida por multiplicidade de spins [3,6].

Assim, ao se discutir o conjunto de processos cinéticos que podem ocorrer produzindo a desativação de uma molécula em um estado eletrônico e vibracional excitado, deve-se considerar os diversos tipos de processos, podendo-se dividi-los em algumas classes:

⁵ Estado tripleto é a denominação que se dá a um estado em que a multiplicidade de spins eletrônicos ($2S + 1$) é igual a 3. Isto implica que os spins dos elétrons dos estados de maior energia são iguais.

1. processos observados em condições fotoestacionárias de excitação, em sistemas diluídos e na ausência de formação de dímeros ou excímeros⁶ [6-9];
2. processos observados em condições estacionárias de excitação, na presença de dímeros ou excímeros;
3. relações temporais dos processos observados.

Para se poder discutir este conjunto de possibilidades é, portanto, necessário estabelecer um diagrama cinético para cada caso a ser estudado o que pode ser relativamente simples em alguns casos, mas muito complexo em outros.

Em função do fato de que vários destes processos são proibidos por regras de seleção, principalmente por multiplicidade de spins, eles ocorrem em escalas de tempo bastante diferentes, como se mostra na Tabela 1.

Tabela 1 - Escala de tempo (τ) em que ocorrem as transições radiativas (fluorescência - FL e fosforescência - Ph)* e as não radiativas (conversão interna - CI, relaxação vibracional - RV e cruzamento intersistemas - ISC)* [6-9].

Processo	Notação	Varição da multiplicidade de spins	Regra de seleção**	τ (s)
Absorção	$S_{0v} \rightarrow S_{1v}$	$1 \rightarrow 1$	permitida	10^{-15}
FL	$S_{1v} \rightarrow S_{0v}$	$1 \rightarrow 1$	permitida	10^{-9} a 10^{-6}
Ph	$T_{1v} \rightarrow S_{0v}$	$3 \rightarrow 1$	proibida	10^{-3} a 1
CI	$S_{1,0} \rightarrow S_{0v}$	$1 \rightarrow 1$	permitida	10^{-13} a 10^{-11}
ISC	$S_{1v} \rightarrow T_{1v}$	$1 \rightarrow 3$	proibida	10^{-9} a 10^{-7}
RV	$S_{0v} \rightarrow S_{0,0}$	$1 \rightarrow 1$	permitida	10^{-15} a 10^{-13}
RV	$S_{1v} \rightarrow S_{1,0}$	$1 \rightarrow 1$	permitida	10^{-15} a 10^{-13}
RV	$T_{1v} \rightarrow S_{1,0}$	$3 \rightarrow 3$	permitida	10^{-15} a 10^{-13}

*Tanto no texto como nesta figura, algumas abreviações têm origem nos termos em inglês, tais como ISC (intersystem crossing) e Ph (phosphorescence)

** exclusivamente por multiplicidades de spins eletrônicos.

O efeito da concentração

A análise do efeito da concentração sobre os espectros de emissão é bastante diferente daqueles da espectroscopia eletrônica de absorção, para a qual a intensidade de absorção aumenta com a concentração, enquanto a espécie que absorve estiver na forma isolada.

No caso da espectroscopia de emissão, podem ocorrer diversos tipos de processos produzidos pela concentração. Para discutir alguns deles (os mais simples) pode-se considerar que, quando a solução está diluída, a emissão é aquela característica da molécula isolada [6]. Ao se aumentar a concentração, podem ocorrer vários tipos de processos:

1. Formação de dímeros no estado eletrônico fundamental,
2. Formação de dímeros no estado eletrônico excitado, ao qual se dá o nome de excímero,
3. Transferência não-radiativa de energia,
4. Transferência radiativa de energia.

Todos estes processos interferem com o espectro de fluorescência, quer modificando a intensidade total da banda, quer modificando a intensidade relativa das bandas vibracionais do espectro de fluorescência, quer dando lugar a bandas que diferem daquela atribuída à molécula isolada [6].

Neste texto estarão apresentados e ilustrados alguns destes casos. O primeiro exemplo envolve a transição radiativa de energia, em soluções de antraceno em várias concentrações. Neste caso existe uma diminuição na intensidade relativa da banda de emissão de maior energia (justamente aquela que se sobrepõe ao espectro de absorção) (Figura 8). Apesar do espectro eletrônico de absorção ser o mesmo, isto é, não existe a presença no estado eletrônico fundamental de nenhuma outra espécie absorvendo a energia de excitação, o espectro se altera no que diz respeito a intensidade relativa das bandas. A este processo dá-se o nome de transferência radiativa de

⁶ Excímero é uma denominação utilizada para designar complexos moleculares envolvendo duas moléculas do mesmo tipo, que se formam apenas no estado eletrônico excitado. Usualmente estes complexos são formados com as moléculas se orientando em uma configuração em que seus planos moleculares estão paralelos entre si, formando o que se chama uma estrutura do tipo sanduíche. Um esquema cinético para a formação destas espécies seria:



Estes processos simplificados mostram que a formação destas espécies depende da concentração, e, além disto, a emissão excimérica é sempre diferente da emissão das moléculas isoladas. Como estes dímeros somente estão presentes no estado eletrônico excitado, eles não podem ser observados por espectroscopia eletrônica de absorção. Além disto, seus espectros de emissão não apresentam estrutura vibracional e se apresentam como bandas bastante alargadas e em energias menores que as emissões correspondentes as espécies isoladas [6-9].

energia.

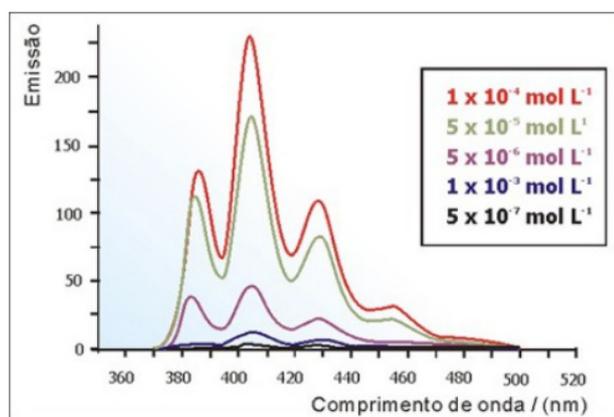


Figura 8 - Espectros de fluorescência do antraceno em diclorometano em várias concentrações: 10^{-3} a 10^{-7} mol L⁻¹.

Este tipo de fenômeno envolve a absorção da radiação referente a transição eletronicamente pura (banda 0,0) e sua re-emissão por uma outra molécula do mesmo tipo. A eficiência deste processo é maior quando ocorrer uma forte sobreposição entre os espectros de absorção (ou excitação) e de fluorescência, como é o caso do antraceno (Figura 8). Vê-se ainda que a banda de maior energia é a que sofre a maior perda de intensidade, pois é a que será absorvida pela outra molécula.

O outro tipo de possibilidade ocorre quando a concentração é muito alta e é possível a formação de dímeros pré-formados. Neste caso tanto o espectro de absorção se altera, quanto o espectro de fluorescência, sendo que este, em muitos casos, será deslocado para regiões de comprimentos de onda maior [6].

Em outros casos são formados dímeros no estado eletrônico excitado, cuja denominação é excímeros. Estas espécies não absorvem a radiação, porque seu estado eletrônico fundamental é dissociativo e, portanto, não existem no estado eletrônico fundamental. Entretanto, a presença destas espécies pode ser observada através do espectro de fluorescência pela presença de uma banda larga, sem estrutura vibracional e deslocada para a região de menor energia comparada à emissão da molécula isolada. Na Figura 9 se mostra o espectro de fluorescência do excímero do pireno, em solução, ocorrendo entre 440 e 500 nm para a solução com 10^{-3} mol L⁻¹, como uma banda larga, diferentemente da banda com estrutura vibracional entre 360 e 440 nm, observada para a solução na concentração 10^{-5} mol L⁻¹.

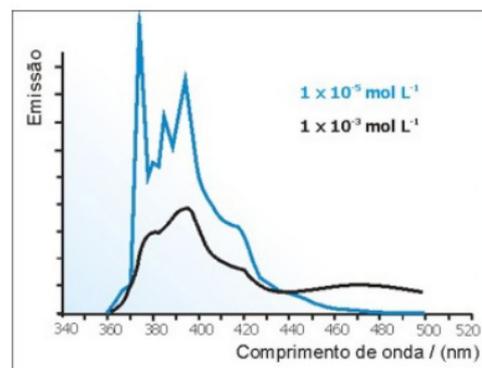


Figura 9 - Espectro de fluorescência do pireno, em solução de diclorometano: 1×10^{-5} mol L⁻¹ (linha azul); 1×10^{-3} mol L⁻¹ (linha preta).

Referências Bibliográficas

1. Barrow, G. M., "Introduction to Molecular Spectroscopy", McGraw-Hill, New York, 1962.
2. Bassi, A. B. M. S., "Conceitos fundamentais em espectroscopia"; Chemkeys (www.chemkeys.com).
3. Karplus, M.; Porter, R. N., "Atoms and Molecules - An Introduction for Students of Physical Chemistry", The Benjamin, London, 1970.
4. Hanna, M. W., "Quantum Mechanics in Chemistry", 2nd edition, W. A. Benjamin, Menlo Park, 1969.
5. Suzuki, H., "Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules", Academic Press, New York, 1967.
6. Birks, J. B., "Photophysics of Aromatic Molecules", Wiley Interscience, London, 1970.
7. Atvars, T. D. Z.; Martelli, C., "Espectroscopia eletrônica de emissão", Chemkeys (www.chemkeys.com).
8. Pinto, M. R.; Takahata, Y.; Atvars, T. D. Z., "Photophysical properties of 2,5-diphenylthiazolo[5,4-d]thiazole". J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2001, 143:119-127.
9. Dibbern-Brunelli, D.; Atvars, T. D. Z., "Study of miscibility of poly(vinyl acetate) and poly(vinyl

alcohol) blends by fluorescence spectroscopy". J. Appl. Polym. Sci., 1995, 55: 889-902.