

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

Tatiana Duque Martins

Profa. Dra. Teresa Dib Zambon Atvars
Orientadora

***FOTOFÍSICA DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS
CONDENSADOS EM MATRIZES POLIMÉRICAS VINÍLICAS –
MECANISMO DE ALARGAMENTO ESPECTRAL***

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CAMPINAS, NOVEMBRO DE 2001

"É preciso conhecer-se a si mesmo. Se isto não servisse para encontrar a verdade, serviria ao menos para regular sua vida, e nada existe de mais justo."

Blaise Pascal

Agradecimentos

À professora Teresa pela segura e constante orientação e pela amizade,

À Fapesp pelo financiamento ao projeto e pela bolsa de estudos,

À professora Regina Buffon pelo apoio,

Ao Walmirzinho pelas Amanditas,

À Sahori, Andréa e Marcelão pela companhia e amizade,

Ao Lucas pelo carinho e pela ajuda,

À mamãe pelo carinho, apoio e ajuda de todo dia,

Ao papai, Tales e Thalita, pelo constante apoio,

À vovó pelo carinho.

***Fotofísica De Hidrocarbonetos Aromáticos Condensados Em Matrizes Poliméricas
Vinílicas – Mecanismo De Alargamento Espectral***

Autora: Tatiana Duque Martins

Orientadora: Profa. Dra. Teresa Dib Zambon Atvars

Sumário

As características do meio em que as moléculas fluorescentes estudadas neste trabalho foram inseridas afetam suas propriedades fotofísicas, podendo ou não produzir um efeito de alargamento ou deslocamento espectral no espectro de fluorescência. Através da determinação da relação entre os tempos de decaimento do fluoróforo e de relaxação do meio pode-se concluir que em meio polimérico o alargamento inhomogêneo pode ocorrer por dois mecanismos: o estático, quando a relaxação do meio é mais lenta que o decaimento de fluorescência da molécula nele inserido, e o dinâmico, quando a relaxação do polímero é de ordem semelhante ao decaimento de fluorescência.

Utilizando as técnicas de espectroscopia de fluorescência em condições fotoestacionárias e com resolução temporal, estudou-se o comportamento fotofísico de alguns hidrocarbonetos aromáticos condensados, sorvidos na massa e na superfície de algumas matrizes poliméricas, à temperatura ambiente e a -196°C . Observou-se que à temperatura ambiente, os processos de relaxação das matrizes ocorriam mais rapidamente que o decaimento de fluorescência das moléculas empregadas no estudo, caracterizando a ocorrência do alargamento espectral inhomogêneo do tipo dinâmico, e que a -196°C a relaxação dos polímeros ocorria mais lentamente e o alargamento inhomogêneo observado seguia um mecanismo estático. Além disso, notou-se certa dependência dos

processos de alargamento e deslocamento espectrais com propriedades dos meios poliméricos, como polaridade e grau de cristalinidade. Evidências sobre tamanhos das cavidades poliméricas ocupadas pelos fluoróforos foram obtidas, analisando-se as diferenças espectrais de amostras mais concentradas, já que em concentrações elevadas, essas moléculas tendem a formar dímeros e, dependendo do espaço que têm disponível, esses dímeros apresentam conformações e espectros de fluorescência também distintos.

***Photophysics of Aromatic Hydrocarbons Sorbed in Vynilic Polymer Matrices -
Mechanism of Spectral Broadening***

author: Tatiana Duque Martins

adviser: Profa. Dra. Teresa Dib Zambon Atvars

Abstract

The characteristics of the medium in which the fluorescent molecules studied in this work were sorbed affect their photophysical properties, leading to spectral broadening or shift of the fluorescence spectra. Using the correlation between fluorescence decay rate of a molecule and relaxation time of the matrix one can conclude about the mechanism of the observed broadening.

Applying steady-state and time-resolved spectroscopic techniques it was possible to obtain information on the photophysical behavior of condensed aromatic hydrocarbons sorbed in the bulk and on surface of polymer matrices, at room temperature and -196^oC. It was observed that at room temperature the processes of relaxation of the matrices were slightly faster than the fluorescence decay of the dopant molecule, which means that the observed inhomogeneous broadening should occur by a dynamic mechanism. At lower temperature, the relaxation times were greatly reduced leading to a static process of inhomogeneous broadening.

It was observed, further, a dependence of both spectral shift and broadening on the crystallinity and polarity of the medium. The size and the shape of the polymer cavities are also analysed from the point of view of the conformation of the emitting molecule in both bulk and surface using the dependence of fluorescence spectra on its concentration.

Educação:

Curso de Mestrado – Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP
Agosto de 1999 – Novembro de 2001

Licenciatura em Química – Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

Março de 1999 – Dezembro de 2001

Bacharelado em Química – Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP
Março de 1995 – Dezembro de 1998

Produção Científica:

T.D. Martins, T.D.Z. Atvars, “*Relaxações em polímeros sólidos usando espectroscopia de hidrocarbonetos aromáticos*” – trabalho apresentado no **6º Congresso da Associação Brasileira de Polímeros (ABPol)** – Gramado, RS, Novembro de 2001

T.D.Z. Atvars, M. Talhavini, M. Christoff, S.B. Yamaki, W. Corradini, E.A. Prado, T.D. Martins, M.C.P. Cruz e A.P. Graff, “*Alguns Processos Fotofísicos e Fotoquímicos Aplicados à Ciência de Polímeros*” – trabalho apresentado no **5º Congresso da Associação Brasileira de Polímeros (ABPol)** – Águas de Lindóia, SP, Novembro de 1999

T.D.Z. Atvars, M. Talhavini, M. Christoff, S.B. Yamaki, W. Corradini, E.A. Prado, T.D. Martins, M.C.P. Cruz, A.P. Graff, “*Descrição de Alguns Processos Fotofísicos e Fotoquímicos Aplicados à Propriedade de Polímeros*”- trabalho apresentado no **6º Encontro Latino americano de Fotoquímica e Fotobiologia (ELAFOT)** –Teresópolis, RJ, Setembro de 1999

Iniciação Científica no Departamento de Físico-Química –IQ – UNICAMP
Março de 1995 – Agosto de 1998

Participação no “VI Congresso Interno de Iniciação Científica”- UNICAMP
21 de Novembro de 1997

ÍNDICE

	<i>Pg</i>
<i>1. Introdução</i>	
1.1. <i>Processos fotofísicos</i>	11
1.2. <i>Probabilidade de transições</i>	13
1.3 <i>Regras de seleção</i>	17
1.4. <i>Processos Radiativos</i>	22
1.5. <i>Processos não radiativos</i>	25
1.6. <i>Espectros eletrônicos de absorção e de fluorescência dos hidrocarbonetos aromáticos</i>	26
1.6.1. <i>Série de acenos: naftaleno, antraceno e 2,3-benzantraceno</i>	31
1.6.2. <i>Série de fenos: fenantreno e 1,2-benzantraceno</i>	35
1.6.3. <i>O pericondensado: pireno</i>	38
1.7. <i>Influência do meio nos espectros de absorção e de fluorescência</i>	42
1.7.1. <i>Deslocamento espectral por interações com o solvente</i>	42
1.7.2. <i>Mudança de intensidade de bandas vibracionais</i>	49
1.7.3. <i>Alargamento espectral</i>	50
1.8. <i>Objetivos</i>	60

2. Experimental

2.1. Materiais	61
2.2. Preparação dos filmes poliméricos puros	62
2.2.1. Filmes de EVA puros	62
2.2.2. Filmes de PVAc puros	63
2.3. Adição dos fluoróforos aos filmes poliméricos	64
2.3.1. Sorção dos fluoróforos à massa dos polímeros	64
2.3.2. Sorção dos fluoróforos à superfície	65
2.4. Caracterização dos filmes poliméricos	66
2.5. Obtenção dos espectros de fluorescência	66
2.6. Obtenção das curvas de decaimento de fluorescência	69

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização dos polímeros	71
3.2. Espectros de fluorescência	79
a. Espectros de fluorescência em tolueno	79
b. Espectros de fluorescência nas matrizes poliméricas	87
3.3. Efeito das interações específicas nos espectros de fluorescência	96
3.4. Fluorescência em condições estacionárias nas temperaturas de -196°C e 25°C	104

<i>a. antraceno e seus derivados</i>	104
<i>b. naftaleno e seus derivados</i>	108
<i>c. pireno</i>	111
<i>d. 1,2-benzantraceno</i>	115
<i>3.5. Alargamento dos espectros</i>	119
<i>3.6. Decaimento de fluorescência</i>	137
4. Conclusões	142
5. Referências Bibliográficas	144
6. Apêndices	152

1. Introdução

1.1. Processos fotofísicos^[1,2]

Se designa processo fotofísico ao processo físico que resulta da excitação eletrônica de uma molécula por meio da radiação eletromagnética não ionizante, os chamados fótons ^[1]. A absorção de um fóton pela molécula orgânica, pode levar à excitação de uma única ligação, de um grupo particular ou à da molécula inteira e o fator determinante é o valor da energia utilizada para a excitação. Isso demonstra que deve haver uma ressonância entre a energia do fóton e dos níveis envolvidos na transição^[1]. Esses processos fotofísicos são classificados como *unimoleculares* ou *bimoleculares*.

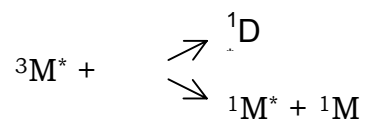
Os *processos unimoleculares* são aqueles que ocorrem em uma única molécula. São eles ^[2]:

- *Absorção radiativa*: a molécula passa de um estado eletrônico de menor energia para outro de maior energia, pela absorção de um fóton.
- *Luminescência*: a molécula passa de um estado eletrônico mais energético para outro menos energético por meio da emissão de um fóton.
- *Transições não-radiativas*: a molécula passa de um estado de maior energia para outro de menor energia com liberação de calor.

Os *processos bimoleculares* são devidos a interações entre duas ou mais moléculas similares ou distintas. Quando envolve a interação entre duas moléculas da mesma espécie, é chamado de processo *bimolecular homopolar*. A interação entre moléculas de espécies diferentes caracteriza o processo *bimolecular heteropolar*. São eles ^[2]:

- *Processos de perturbação*: interação entre moléculas próximas umas das outras perturba os níveis energéticos dos estados eletrônicos excitados, modificando as propriedades fotofísicas da molécula.

- *Processos de transferência e migração de energia:* interação entre duas moléculas, uma em um estado eletrônico excitado e outra no estado fundamental, leva à transferência da energia de excitação através de processos radiativos ou não-radiativos.
- *Formação de complexo entre duas moléculas não-excitadas:* interação de forma a criar uma nova estrutura com propriedades fotofísicas distintas das características das moléculas de origem.
- *Formação de complexos entre uma molécula excitada no estado singlete e outra não-excitada:* quando duas moléculas de uma mesma espécie, uma em um estado eletrônico excitado e outra no estado fundamental, interagem de forma a constituírem um *dímero* no estado eletrônico excitado. Esse é conhecido como *excímero* ou *dímero homopolar* e tem suas próprias características fotofísicas. Um dímero formado por moléculas de espécies distintas é chamado de *excíplexo* ou *dímero heteropolar* e também tem suas próprias características fotofísicas.
- *Interação entre duas moléculas excitadas no estado triplete:* o mais simples processo desse tipo é observado na interação homopolar entre moléculas idênticas, no estado excitado triplete, resultando moléculas no estado excitado singlete e excímeros:



A fluorescência dessas entidades constitui a *fluorescência atrasada do tipo P* (do tipo pireno).

1.2. Probabilidade de Transições ^[2,3]

A energia total de uma molécula no estado eletrônico fundamental ou no estado eletrônico excitado é dada pela soma das energias eletrônica, vibracional e rotacional ^[2]:

$$E_t = E_e + E_v + E_r \quad (1)$$

Em uma *transição vibrônica* são envolvidos *estados vibrônicos* que contêm energia eletrônica e vibracional. Cada processo de absorção eletrônica, ΔE_e , fornece um sistema de bandas com diferentes valores de ΔE_v .

Quando em uma molécula, somente um modo normal vibracional é dominante, descrever a energia vibracional através da equação empregada para um único oscilador harmônico é uma aproximação válida, obtendo-se a relação:

$$E_t = E_e + \left(m + \frac{1}{2}\right)E_{1v} \quad (2)$$

A fração f_m de moléculas no estado vibracionalmente excitado m é dada pela equação de equilíbrio térmico de Boltzmann, se o estado vibracional fundamental está em equilíbrio térmico à temperatura T:

$$f_m = \exp\left(\frac{-mE_{1v}}{kT}\right), \quad (3)$$

onde k é a constante de Boltzmann.

Segundo a aproximação de Born-Oppenheimer, como as energias totais (E_t) dos estados vibrônicos fundamental e excitado são descritas como a soma das energias eletrônica e vibracional, a função de onda (ψ) do estado vibrônico é expressa como o produto entre as funções de onda eletrônica (θ) e vibracional (ϕ)^[2]:

$$\psi_{lm} = \theta_l \phi_{lm} \quad (4)$$

para o m -ésimo estado vibracional do estado eletrônico inicial de menor energia, e

$$\psi_{un} = \theta_u \phi_{un} \quad (5)$$

para o n -ésimo estado vibracional do estado eletrônico final de maior energia.

Essas funções de onda são a base da teoria quanto-mecânica de processos radiativos e não-radiativos em moléculas.

Tomando-se um grande número de moléculas imersas num meio transparente de índice de refração n , a densidade de radiação de frequência ν no meio é dada pela *Lei da Radiação de Corpo Negro de Planck*:

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi \nu^3 n^3}{c^3 \{\exp(h\nu / kT) - 1\}} \quad (6)$$

onde h é a constante de Planck e c é a velocidade da luz no vácuo.

A taxa com que as moléculas passam de um estado menos energético lm para outro de maior energia un , por meio de absorção de radiação é dada por:

$$\Delta N_{lm, un} = N_{lm} B_{lm, un} \rho(\nu_{lm \rightarrow un}) \quad (7)$$

Onde: $B_{lm \rightarrow un}$ é o *Coefficiente de Einstein* para absorção induzida que determina a probabilidade de ocorrência do processo de absorção e se relaciona com o momento de transição $M_{lm \rightarrow un}$ através da expressão [3]:

$$B_{lm, un} = \frac{8\pi^3 e^2}{3h^2 c} M_{lm, un}^2 \quad (8)$$

As moléculas no estado excitado un podem retornar para o estado de menor energia lm , através de um processo de emissão da radiação por dois mecanismos:

- *Espontâneo*, tendo probabilidade de ocorrência $A_{un, lm}$, proporcional ao coeficiente de Einstein e, por se referir à emissão espontânea, determina a luminescência da molécula e tem relação com o espectro de fluorescência ou fosforescência e o tempo de vida.
- *Induzido*, tendo probabilidade de ocorrência representada por $B_{lm, un} \rho(\nu_{un, lm})$ e indicando a ocorrência de um processo de emissão induzida.

O coeficiente B de Einstein é relacionado ao cruzamento de seção σ da absorção molecular, que é dada por:

$$\sigma = \frac{2303}{N} \epsilon \quad (9)$$

onde ϵ é o coeficiente de extinção molar e N é o número de Avogadro.

Como σ depende de ϵ , a mudança na densidade de radiação $d\rho(\nu)$ de um feixe com densidade de radiação $\rho(\nu)$, passando por uma camada dx de uma espécie contendo n' moléculas absorbantes por cm^3 é:

$$d\rho(\nu) = -\sigma n' \rho(\nu) dx \quad (10)$$

Sendo N_{10} o número de moléculas que absorvem radiação por cm^2 no estado fundamental, o número de moléculas por cm^2 no estado excitado será então:

$$\Delta N(\nu) = \frac{N_{10} \sigma d\rho(\nu)}{h\nu n} \quad (11)$$

onde n é a concentração molar da espécie absorvente, $d\rho(\nu)$ é a derivada da densidade de radiação do feixe que atravessa o sistema.

Integrando (eq. 11) na banda vibrônica ($l_0 \rightarrow un$), obtém-se a probabilidade de absorção para essa transição e assumindo que todas as moléculas estão inicialmente no estado l_0 , e considerando-se todos os níveis vibracionais do estado eletrônico superior, obtém-se a probabilidade de todas as transições para o estado u :

$$B_{lm,un} = \sum B_{l_0,un} = \frac{2303c}{hnN} \int \frac{\epsilon(\nu) d\nu}{\nu} \quad (12)$$

De modo equivalente, pode-se obter o coeficiente A de Einstein para a emissão que determina a probabilidade da transição de um estado vibrônico de maior energia u_0 para outro de menor energia lm , expressa por:

$$A_{u_0,lm} = \frac{8\pi\nu^3}{c^3} B_{u_0,lm} n^3 \quad (13)$$

Se em algum instante existir $N_n(0)$ moléculas no estado vibrônico excitado un , e se a transição de u_0 para lm é a única transição radiativa espontânea no estado u_0 , o número de moléculas no estado u_0 com o tempo é dado por [3]:

$$N_n(t) = N_n(0) \exp(-A_{u0,lm} t) \quad (14)$$

Se são possíveis diversas transições a expressão passa a:

$$N_n(t) = N_n(0) \exp\left(\sum_{lm} A_{u0lm} t\right) \quad (15)$$

A probabilidade da ocorrência das transições é determinada pela semelhança entre a configuração nuclear da molécula no estado eletrônico excitado e no estado eletrônico fundamental, como assume o *Princípio de Franck-Condon* [1-3]. Este sugere que sendo o tempo necessário para uma transição eletrônica é muito pequeno comparado ao necessário para a movimentação do núcleo, a transição vibrônica mais provável é aquela que não envolve mudanças nas coordenadas nucleares. *O máximo de Franck-Condon* corresponde à máxima sobreposição entre as funções de onda do estado vibracional do estado eletrônico fundamental ϕ_{lm} e o estado vibracional do estado eletrônico excitado ϕ_{un} . O envelope das bandas vibracionais de um sistema de bandas de absorção é chamado *envelope de Franck-Condon* e seu máximo corresponde ao máximo de Franck-Condon. Para moléculas com o máximo de Franck-Condon deslocado da posição da transição (0,0), a configuração nuclear do estado eletrônico excitado é deslocada da configuração do estado eletrônico fundamental.

Informações sobre a configuração nuclear de um estado eletrônico excitado e seus modos vibracionais podem ser obtidos a partir de uma análise da estrutura vibrônica e do envelope de Franck-Condon do sistema de bandas de absorção, já que representam a transformação vertical da função de onda do "ponto zero" do estado fundamental.

Informações sobre a configuração nuclear do estado fundamental, relativa ao nível vibracional $v=0$ do primeiro estado eletrônico excitado singlete é obtido através da análise da estrutura vibrônica do espectro de fluorescência, que em muitos casos se apresenta como imagem especular do espectro de absorção $S_0 \rightarrow S_1$, indicando a similaridade das configurações moleculares nos dois estados envolvidos^[2].

A probabilidade de transição está limitada, portanto, por regras de seleção que surgem da observação de certas propriedades dos estados eletrônicos excitados, como por exemplo, a diferença de energia, multiplicidade de spin e simetria dos mesmos.

1.3. Regras de seleção

a. Regra de seleção de multiplicidade de spin^[2,3]

Transições de dipolo elétrico entre estados eletrônicos de multiplicidade diferentes são proibidas. Essa regra de seleção de multiplicidade de spin tem uma grande influência nos processos fotofísicos em moléculas aromáticas.

O momento de transição de uma transição eletrônica, partindo de um estado eletrônico lm para outro un , $\mathbf{M}_{lm,un}$, é expresso como ^[3]:

$$\mathbf{M}_{lm,un}(Q_{eq}^{lm}) = \int \Psi_{lm}^*(Q_{eq}^{lm}) \sum_i \mathbf{r}_i \Psi_{un}(Q_{eq}^{lm}) d\tau \quad (16)$$

onde Q_{eq}^{lm} representa a configuração nuclear de equilíbrio, no estado eletrônico inicial lm , $\Psi_{lm}(Q_{eq}^{lm})$ e $\Psi_{un}(Q_{eq}^{lm})$ são as funções de onda dos estados lm e un , respectivamente, na configuração de equilíbrio do estado lm . Ao se assumir que não há acoplamento do tipo *spin-orbital*, essas funções de onda podem ser escritas separadas em funções espaciais eletrônicas e nucleares, sendo o de transição:

$$\mathbf{M}_{lm,un}(Q_{eq}^{lm}) = \int \Psi_{lm(espaco)}^*(Q_{eq}^{lm}) \sum_i \mathbf{r}_i \Psi_{un(espaco)}(Q_{eq}^{lm}) dq \int \Psi_{lm(spin)}^* \Psi_{un(spin)} d\sigma \quad (17)$$

As funções de spin ($\Psi_{lm(spin)}^*$ e $\Psi_{un(spin)}$) são ortonormais e se são diferentes uma da outra, a integral de sobreposição das funções de spin se torna *zero* e o momento de transição se extingue. Mas se as funções de spin são idênticas, a integral assume o valor 1 e a expressão que representa o momento de transição passa a ser:

$$\mathbf{M}_{lm,un}(\mathcal{Q}_{eq}^{lm}) = \int \Psi_{l_{m(\text{espaço})}}^*(\mathcal{Q}_{eq}^{lm}) \sum_i \mathbf{r}_i \Psi_{un(\text{espaço})}(\mathcal{Q}_{eq}^{lm}) d\mathbf{q} \quad (18)$$

Isso significa que transições entre estados de mesma multiplicidade de spin são permitidas. Mais uma vez, é importante notar que essa regra de seleção assume que não há interações spin-orbital, quando, na verdade elétrons podem mudar seu spin muito lentamente, devido a interações spin-orbital e spin-spin, o que permite que transições entre estados de multiplicidades de spin diferentes possam ocorrer, embora com pequena probabilidade [3]. Qualitativamente, esse acoplamento spin-orbital pode ser entendido tomando-se o campo magnético criado por um elétron que gira em torno de um núcleo. A força do acoplamento spin-orbital depende da magnitude do campo elétrico devido ao trabalho do núcleo atômico sobre o elétron.

Quando ocorrem transições proibidas por multiplicidade de spin devido a essas interações do tipo *spin-orbital* entre estados de diferentes multiplicidades, levam a uma mistura dos diferentes estados e, no caso das moléculas orgânicas, os estados triplete adquirem uma pequena componente de caráter singlete, e os estado singlete adquirem uma pequena componente de caráter triplete. Este acoplamento, entretanto, ocorre entre estados de mesma paridade. Um exemplo deste tipo de processo ocorre na emissão de fosforescência, quando a probabilidade de transição de fosforescência $T_1 \rightarrow S_0$, k_{PT} , se torna proporcional ao quadrado do momento de transição de dipolo elétrico M_{PT} [3]:

$$k_{PT} = M_{PT}^2 = -\sum \beta_p \langle {}^1\theta_p [M] {}^1\theta_0 \rangle \quad (19)$$

onde $\beta_p {}^1\theta_p$ é um termo dependente da diferença de energia entre os estados singlete e triplete envolvidos e ${}^1\theta_0$ é a função de onda não perturbada do estado S_0 .

b. Regra de seleção de simetria [2,3]

O momento de transição de uma transição de um estado eletrônico de menor energia lm para outro de maior energia un pode ser resolvido em três componentes [3]:

$$\mathbf{M}_{lm,un}^2 = \mathbf{M}_{lm,un(x)}^2 + \mathbf{M}_{lm,un(y)}^2 + \mathbf{M}_{lm,un(z)}^2 \quad (20)$$

onde

$$\mathbf{M}_{lm,un(x)} = \int \Psi_{lm}^* \sum_i x_i \Psi_{un} d\tau \quad (21)$$

$$\mathbf{M}_{lm,un(y)} = \int \Psi_{lm}^* \sum_i y_i \Psi_{un} d\tau \quad (22)$$

$$\mathbf{M}_{lm,un(z)} = \int \Psi_{lm}^* \sum_i z_i \Psi_{un} d\tau \quad (23)$$

O momento de transição $\mathbf{M}_{lm,un}$ pode ser reduzido a uma integral cujo integrando é uma função das coordenadas de um único elétron no espaço:

$$\mathbf{M}_{lm,un} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\int \Psi_{lm}^*(1) \mathbf{r}_1 \Psi_{un}(1) d\tau_1 + \int \Psi_{lm}^*(2) \mathbf{r}_2 \Psi_{un}(2) d\tau_2 \right) = \sqrt{2} \int \Psi_{lm}^* \mathbf{r} \Psi_{un} d\tau \quad (24)$$

onde o fator $\sqrt{2}$ é a constante de normalização.

Se uma molécula pertence a um grupo pontual, suas funções de estados eletrônicos, assim como os orbitais moleculares para a configuração de equilíbrio nuclear no estado eletrônico fundamental e as coordenadas x , y , z pertencem a representações irreduzíveis do grupo pontual, e então o integrando de cada componente da integral do momento de transição para a configuração de equilíbrio, $\mathbf{M}(Q_{eq}^G)$, pertence ao grupo mesmo pontual. Uma integral pode ser diferente de zero somente se a representação a qual pertence o integrando for totalmente simétrica ou contenha a representação totalmente simétrica. Assim, se o grupo pontual ao qual a molécula pertence contém apenas representações não degeneradas, a regra de seleção passa a ser: *a componente do momento de transição da transição de um único elétron na direção dos eixos de coordenadas pode ser diferente de zero somente quando o produto direto das representações das funções eletrônicas inicial e final da transição pertencerem à mesma representação ao qual os eixos de coordenadas pertencem.*

Transições de dipolo elétrico entre estados eletrônicos de mesma simetria são proibidas e essa regra de seleção de simetria influencia as probabilidades de transição entre diferentes estados eletrônicos. Em sistemas com centro de inversão ou centrosimétricos, os estados são divididos em aqueles que têm paridade "par" (*u*) e aqueles de paridade "ímpar" (*g*), dependendo se a função de onda eletrônica é simétrica ou anti-simétrica, com respeito à reflexão no centro de gravidade^[2]. A regra de seleção de paridade, que nada mais é que um caso especial da regra de seleção de simetria, proíbe transições de dipolo elétrico entre estados de mesma paridade. Geralmente, quanto maior a simetria de uma molécula, maior é o número de espécies de simetria possíveis, e então, menor é a probabilidade de se encontrar estados excitados com representações que sejam compatíveis às representações às quais pertencem os eixos de coordenadas. Ainda, mesmo quando a transição é permitida por simetria, se a sobreposição entre as funções de onda dos estados eletrônicos inicial e final for muito pequena, a transição é substancialmente proibida.

Quando a simetria de uma molécula muda periodicamente devido a alguma vibração que seja totalmente simétrica, a simetria de suas funções de onda também sofre mudanças periodicamente, já que, de acordo com o teorema de Born-Oppenheimer, os elétrons se adaptam rapidamente às movimentações dos núcleos e então uma transição que era proibida por simetria passa a ser permitida. Um exemplo é a banda relativa à transição proibida por simetria ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ do benzeno. A simetria total do estado vibrônico fundamental é A_{1g} . A simetria total do estado vibracional de menor energia associado ao estado eletrônico excitado ${}^1B_{2u}$ é b_{2u} , ou seja, a componente vibracional (0,0) da transição eletrônica ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ é proibida por simetria. No entanto, se o estado eletrônico ${}^1B_{2u}$ for perturbado por um estado vibracional de simetria e_{2g} , a simetria total do estado vibrônico resultante é E_{1u} ($= b_{2u} \times e_{2g}$) e, portanto, a transição vibrônica que parte do estado vibrônico fundamental para este estado vibrônico excitado resultante passa a ser permitida e polarizada no plano *xy*, ou seja, o plano molecular do benzeno^[3]. A ausência da transição (0,0) e o surgimento de estruturas vibracionais mais bem resolvidas são

características de transições eletrônicas que são proibidas por simetria, mas se tornam permitidas devido à ocorrência de algum acoplamento com modos vibracionais de simetria apropriada.

A regra de seleção de simetria é também quebrada por perturbações causadas por interações moleculares nos estados eletrônicos. Por exemplo, enquanto a componente (0,0) da transição ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ está completamente ausente na banda de absorção do benzeno em vapor, ela aparece muito fracamente no espectro do líquido e aparece distintamente, embora ainda fraca, no espectro do cristal de benzeno. A quebra da regra de seleção pelo campo cristalino é interpretada como sendo devida à interação de ressonância entre diferentes estados eletrônicos excitados de diferentes moléculas no cristal.

O processo de excitação molecular é aquele que envolve a absorção, pela molécula, da energia fornecida pelo fóton. Com isso, a molécula atinge um estado de maior energia e, a fim de voltar ao seu estado de equilíbrio, se submete a processos de desativação que resultam na perda da energia em excesso, através de sua emissão, transferência de elétrons ou de energia e reações fotoquímicas. A desativação se dá por meio de *processos radiativos, não-radiativos, fotoquímicos ou quimiluminescentes*.

No presente trabalho, o processo de excitação das moléculas orgânicas estudadas se dá por meio da irradiação das amostras com fótons com energia na região ultravioleta e visível do espectro de radiação. Portanto, as observações e comentários estarão restritos à chamada *Espectroscopia óptico-molecular* de absorção ou de emissão nesta região do espectro [2].

1.4. Processos radiativos ^[1,2,3]

A excitação da molécula que se dá por meio da absorção de fótons é um processo radiativo, assim como a perda da energia de excitação por emissão, cuja probabilidade de ocorrência depende do Coeficiente de Einstein ^[2] (**item 1.2**). Os processos que envolvem a emissão de radiação quando uma molécula passa de um estado excitado um para outro de menor energia lm podem ocorrer de forma espontânea ou induzida.

A emissão espontânea pode ser classificada de duas maneiras, considerando-se apenas moléculas orgânicas e dependendo dos estados eletrônicos envolvidos na transição. Assim podem ser:

- *Fluorescência*: é o fenômeno de emissão que ocorre entre estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin e no caso de moléculas orgânicas, envolve geralmente processos a partir do primeiro estado excitado singlete S_1 para o estado fundamental S_0 . A fluorescência ocorre primariamente a partir do nível vibracional $v=0$ do estado eletrônico S_1 . Essa condição é geralmente válida para moléculas em meio condensado, por exemplo em solução, mas não é necessariamente verdadeira quando na fase de vapor, na qual moléculas não podem perder sua energia vibracional em excesso através de colisões. A fluorescência tem um tempo de decaimento bastante curto, da ordem de 10^{-9} a 10^{-6} s para a maioria das moléculas orgânicas. A probabilidade da ocorrência da transição é determinada pelo coeficiente de Einstein A (eq. 13).

A estrutura vibracional do espectro eletrônico de fluorescência, assim como a do espectro de absorção, é determinada pelo fator de Franck-Condon. Se os espectros da molécula exibem estrutura vibracional na fase gasosa, essa estrutura normalmente é alargada em solução, e a mudança do meio pode modificar o espaçamento vibracional e a forma do envelope de Franck-Condon, que consiste no envelope de bandas vibrônicas que compõem o espectro.

- *Fosforescência*: envolve estados eletrônicos de multiplicidade de spin diferentes e nas moléculas orgânicas, envolve a transição radiativa que parte do estado triplete T_1 para

o estado fundamental S_0 . O tempo de decaimento é mais longo, atingindo valores que variam de 10^{-6} a 10s para a maioria dos compostos orgânicos conhecidos.

Se não há distorção de geometria na molécula, os espectros de fosforescência apresentam estrutura vibrônica similar à dos espectros de fluorescência, com um espaçamento das bandas vibrônicas correspondente aos níveis vibracionais do estado eletrônico fundamental S_0 .

A fosforescência é uma transição proibida por multiplicidade de spin e ocorre devido a interações do tipo *spin-orbital* entre os estados de multiplicidade de spin diferentes.

Os hidrocarbonetos aromáticos usados nesse trabalho possuem alto rendimento quântico de fluorescência, o que leva à expectativa de que o principal mecanismo de emissão para essas moléculas é o espontâneo, com baixa eficiência no acoplamento spin-orbital.

Os espectros de absorção e de fluorescência podem ser comparados tomando-se as expressões de probabilidade de transições para a absorção vibrônica entre os estados $l_0 \rightarrow un$ (eq. 25) e para a fluorescência entre os estados $u_0 \rightarrow lm$ (eq. 26).

$$\mathbf{M}_{l_0,un} = \int \Phi_{i_0}^*(Q) \mathbf{M}_{lu} \Phi_{un}(Q) dQ \quad (25)$$

$$\mathbf{M}_{u_0,lm} = \int \Phi_{u_0}^*(Q) \mathbf{M}_{ul} \Phi_{lm}(Q) dQ \quad (26)$$

Se a configuração nuclear dos estados eletrônicos fundamental (l) e excitado (u) forem bastante similares de forma que as funções de onda vibracionais sejam as mesmas, ou seja, $\Phi_{l_0} = \Phi_{u_0}$, $\Phi_{lm} = \Phi_{um}$, $\mathbf{M}_{lu} = \mathbf{M}_{ul}$, então:

$$\mathbf{M}_{l_0,um} = \mathbf{M}_{u_0,lm} \quad (27)$$

$$B_{l_0,um} = B_{u_0,lm} \quad (28)$$

Essa relação é a base teórica para a relação de imagem especular entre os espectro de fluorescência e absorção que geralmente se observa.

Para o espectro de absorção:

$$B_{l0,um} \propto \frac{1}{n_a} \int \frac{\varepsilon(\nu)d\nu}{\nu} \quad (29)$$

E para o espectro de fluorescência tem-se:

$$B_{u0,lm} \propto \frac{1}{n_f^3} \int \frac{F(\nu)d\nu}{\nu^3} \quad (30)$$

com: n_a e n_f^3 sendo o índice de refração do solvente sobre o espectro de absorção e de fluorescência, respectivamente. A relação de imagem especular é geralmente válida para os hidrocarbonetos aromáticos condensados. Se não é observado, indica que há diferenças nas configurações nucleares entre os estado S_0 e S_1 . Na *Figura 1* estão os espectros de excitação e de fluorescência do *antraceno*. Nota-se a existência da relação de imagem especular entre os dois espectros para essa molécula.

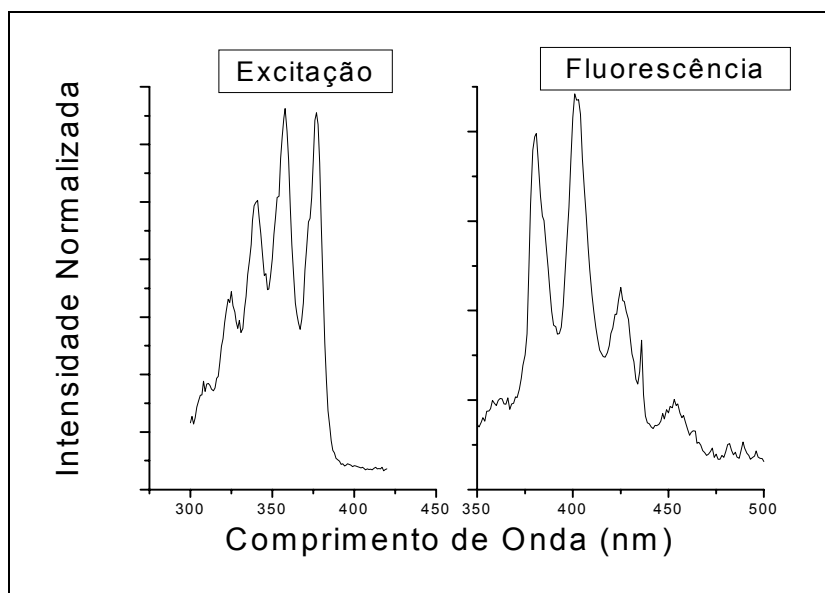


Figura 1: Espectros eletrônicos de excitação e de fluorescência do antraceno em polietileno de alta densidade.

1.5. Processos não radiativos ^[1]

Os processos não radiativos mais comuns são:

- *Relaxação vibracional*: ocorre a partir de um nível vibracional superior para outro de menor energia, pertencente a um mesmo estado eletrônico. Embora não envolva estados de energia semelhantes, a diferença energética entre estados vibracionais é suficientemente pequena para que a energia em excesso seja perdida como energia térmica.
- *Conversão interna*: é um processo isoenergético que ocorre entre estados eletrônicos diferentes e de mesma multiplicidade de spin.

A probabilidade de transição depende do fator de densidade de estados ($4\pi^2 \rho_E/h$) e do fator de *Franck-Condon*.

A maioria dos processos de emissão de radiação por fluorescência ocorre de $S_1 \rightarrow S_0$, por ser a conversão interna $S_2 \rightarrow S_1$ um processo mais rápido que a fluorescência de $S_2 \rightarrow S_0$. A conversão interna ocorre a partir de S_2 para níveis vibracionais isoenergéticos e com maior energia do estado S_1 . Se a separação de energia entre esses dois estados for tal que haja um aspecto quase-contínuo dos estados vibracionais de S_1 , isoenergéticos a S_2 , um valor de eficiência de conversão interna razoavelmente alto é obtido.

A impossibilidade de se observar emissões de fluorescência e de fosforescência a partir de estados eletrônicos excitados de maiores energias levou à formulação da *Regra de Kasha* ^[1]. Essa regra estabelece que em uma molécula complexa a emissão ocorre a partir do estado eletrônico excitado de mais baixa energia de uma dada multiplicidade de spin, isto é, a partir de S_1 ou T_1 . Assim, essa regra também assume que a conversão interna envolve tanto estados singlete, quanto tripleto.

- *Cruzamento inter-sistemas*: é um processo isoenergético relativo à conversão intramolecular entre estados de diferentes multiplicidades de spin e é a responsável

pela possibilidade da ocorrência de fosforescência em certas moléculas^[2]. Ocorre sempre que a diferença de energia entre os estados de multiplicidade diferentes for pequena e que os estados vibracionais envolvidos forem isoenergéticos. Sua eficiência depende do fator de Franck-Condon. Assim moléculas aromáticas com sistemas π -conjugados são passíveis de sofrer esse tipo de transição.

Os processos não-radiativos podem, portanto, levar a um aumento ou a uma diminuição do rendimento quântico de luminescência de certas moléculas, já que por rendimento quântico se entende a razão entre o número de moléculas que sofreram desativação somente por emissão luminescente e o número dos fótons que foram absorvidos num dado tempo pelas moléculas envolvidas.

Todos esses processos radiativos e não radiativos competem entre si e o que vai determinar a ocorrência preferencial de um ou outro será a diferença de energia entre os estados envolvidos na transição e o fator de Franck-Condon para cada um deles.

1.6. Espectros eletrônicos de absorção e de fluorescência de alguns hidrocarbonetos aromáticos

Em uma dada temperatura a grande maioria das moléculas está no estado vibrônico de menor energia, o estado para o qual o número quântico vibracional $\nu^G(i)$ de todos os modos normais de vibração é zero. Por outro lado, existem muitos estados vibrônicos nos quais transições a partir do estado eletrônico fundamental podem terminar, especificados pela grande variedade de combinações dos números quânticos vibracionais $\nu^E(i)$ entre os dois estados eletrônicos. Portanto, muitas transições vibracionais podem ocorrer envolvendo a excitação eletrônica. Em espectros eletrônicos de moléculas poliatômicas a superposição de várias transições vibracionais freqüentemente resulta em uma banda de absorção larga e sem estrutura vibracional. Por outro lado, se

poucos modos normais de vibração participarem da transição eletrônica, a banda de absorção do espectro eletrônico terá estrutura vibracional.

Uma primeira classificação das bandas eletrônicas de absorção dos hidrocarbonetos aromáticos condensados foi proposta por E. Clar, em 1952 [3]. Ele distinguiu três tipos de sistemas de bandas de absorção, e os classificou pela intensidade, estrutura vibracional e deslocamento de comprimentos de onda:

- *Bandas α* : são sistemas de bandas fracas, geralmente relativas à transição $S_0 \rightarrow S_1$, com força de oscilador de $\epsilon=10^2-10^3$, apresentando estrutura vibracional bem resolvida. Muitas vezes aparecem sobrepostas por outras bandas com maior intensidade.
- *Bandas p* : são sistemas de bandas correspondentes às transições $S_0 \rightarrow S_1$ ou $S_0 \rightarrow S_2$, dependendo se o sistema α está ou não presente. Apresentam intensidade moderada, com $\epsilon=10^4$, e estrutura vibracional bastante regular.
- *Bandas β* : são bandas fortes, com $\epsilon=10^5$, ocorrem em energias menores e apresentam estrutura vibracional menos importantes que as demais bandas.

Como mostra a *Figura 2*, todas as bandas são deslocadas para comprimentos de onda maiores conforme o tamanho dos hidrocarbonetos aromáticos aumenta.

A substituição com grupos alquila nos hidrocarbonetos aromáticos normalmente leva a um leve deslocamento espectral de todas as bandas para comprimentos de onda maiores, tanto no espectro de absorção (*Figura 2*) quanto no de fluorescência, mas a estrutura da banda de absorção do hidrocarboneto de origem é mantida [2]. Nos hidrocarbonetos maiores, esse deslocamento depende da posição em que está o substituinte e é um efeito aditivo.

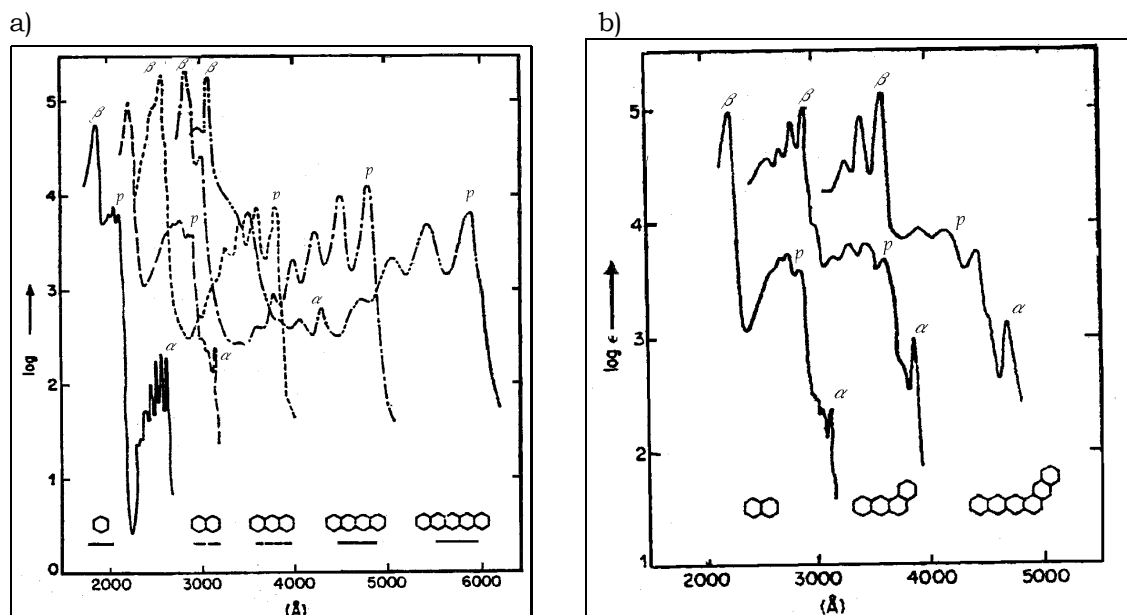


Figura 2: Espectros eletrônicos de absorção para uma série de hidrocarbonetos aromáticos condensados do tipo a) acenos e b) fenos ^[1] em solução.

Os espectros de fluorescência de hidrocarbonetos aromáticos condensados em soluções diluídas são imagens especulares das bandas de absorção de menor energia.

Muitas moléculas apresentam estruturas vibracionais distintas nos espectros de fluorescência e absorção. A alquil-substituição em um hidrocarboneto causa um deslocamento da banda para comprimentos de onda maiores tanto dos espectros de absorção, quanto os de fluorescência ^[2].

Quando E. Clar distinguiu e nomeou os três tipos de sistemas de absorção eletrônica dos hidrocarbonetos aromáticos condensados mencionados anteriormente, verificou também que a posição das bandas principais de absorção era alterada conforme se aumentava o número de anéis benzílicos na cadeia para gerar as séries condensadas, ou quando a posição na qual se dava a fusão dos anéis era alterada (Figura 3).

A nomenclatura desses hidrocarbonetos também depende de como os anéis se organizam para formar a molécula.

A fusão dos anéis pode se dar através de vários processos:

- anel é anexado contendo apenas uma única ligação em comum com o sistema original. É chamado *catacondensado*.
- anel anexado tem três ligações vizinhas em comum com o sistema de origem. Este é o chamado *pericondensado*.

As moléculas luminescentes usadas neste trabalho são constituintes de séries catacondensadas. Dentre elas, as formadas por hidrocarbonetos policíclicos lineares são as chamadas *acenos*, representados pela série que começa no naftaleno, passa pelo antraceno, até o 2,3-benzantraceno e os catacondensados angulares são os *fenos* assimétricos, representados pelas moléculas de 1,2 benzantraceno e fenantreno, e pireno é um exemplo de um composto *pericondensado*, quando é obtido a partir do fenantreno (Figura 4).

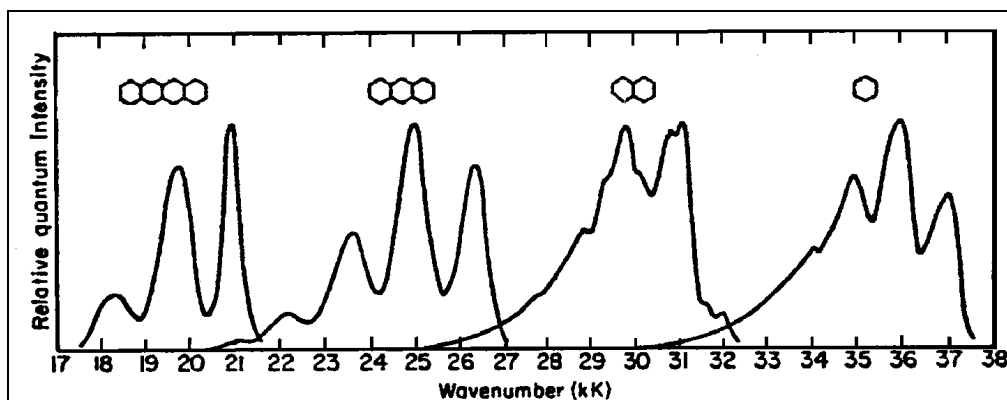


Figura 3: Espectros de fluorescência para uma série de acenos [1].

Neste trabalho foram realizados estudos de espectroscopia de fluorescência dos hidrocarbonetos aromáticos condensados que estão mostrados na Figura 4, e por isto será apresentada uma reunião da literatura sobre seus espectros eletrônicos de absorção e de fluorescência.

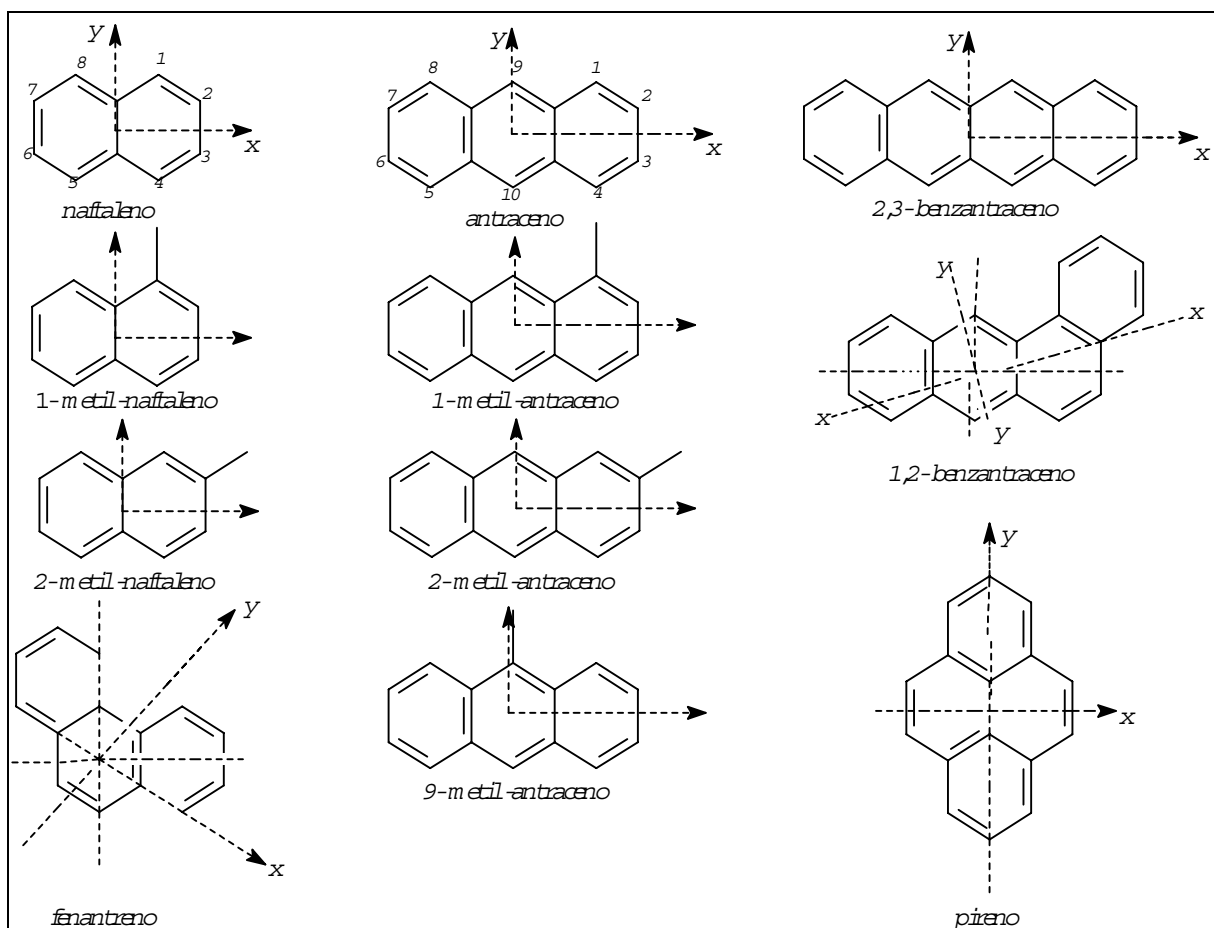


Figura 4: Estrutura dos hidrocarbonetos aromáticos a usados no presente trabalho. As letras x e y correspondem aos eixos cartesianos no plano molecular e z é localizado perpendicular ao plano.

1.6.1. Série de acenos: nafaleno, antraceno, 2,3-benzantraceno ^[5]

Nos poliacenos, cada átomo de carbono é compartilhado por não mais que dois anéis e todos os carbonos estão na periferia do sistema de elétrons π conjugados. Como cada poliaceno tem $(4n+2)$ elétrons π , satisfazem a regra da aromaticidade de Hückel. Devido ao arranjo linear dos anéis, todos eles pertencem ao grupo de simetria D_{2h} e têm o mesmo grau de planaridade e rigidez.

Segundo Berlman, ^[6] todos esses compostos pertencem à classe I, indicando que são moléculas planares nos estados eletrônico fundamental S_0 e primeiro estado singlete excitado S_1 , com espectros de absorção e fluorescência com estrutura vibracional bem resolvida. Essa classe de moléculas geralmente exibe os espectros de absorção e de fluorescência como sendo imagens especulares uns dos outros.

a. naftaleno

Diversos estudos ^[5,7-14] mostraram que a banda de absorção eletrônica de menor energia do naftaleno é do tipo α , segundo a classificação de Clar. Esta transição, que tem sido atribuída aos estados ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ é polarizada ao longo do eixo mais longo da molécula (x), assim como a transição ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}^+$ (bandas p de Clar), enquanto que a transição de mais alta energia ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$ (bandas β de Clar) é polarizada ao longo do eixo mais curto (y). A banda de absorção associada à transição ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ (bandas α de Clar) seria proibida por simetria, como se observa para benzeno ^[5,11-14], mas devido à menor simetria apresentada pela molécula de naftaleno e também à existência de acoplamentos vibrônicos entre os estados B_{1u} e B_{2u} observados para essa última molécula e que não existem em benzeno, essa transição é menos proibida ^[10-13]. A transição ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ é antissimétrica e, portanto a banda α apresenta baixa intensidade no espectro de absorção. Devido a esse acoplamento o naftaleno fluoresce a partir de dois níveis vibracionais de energia que são separados de 930 cm^{-1} . Assim a transição ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ não é tão proibida quanto seria para benzeno e por isso o rendimento quântico de fluorescência é também mais alto.

Como não se nota muitas progressões das bandas vibracionais no espectro de fluorescência do naftaleno, conclui-se que o naftaleno não varia muito de forma e de tamanho quando passa ao estado excitado, permanecendo com a geometria D_{2h} ^[8].

Ao se comparar os espectros de fluorescência do naftaleno e seus derivados, nota-se um deslocamento espectral de acordo com a posição da substituição. A polarização da transição ${}^1B_{2u} \rightarrow {}^1A_{1g}$ determina o efeito maior de deslocamento espectral para comprimentos de onda maiores, causado pela presença de substituintes na posição 1 que para a substituição na posição 2, o que é efetivamente observado. A substituição na posição 1 leva a um aumento da energia do estado excitado ${}^1B_{1u}$ e diminui a energia do excitado ${}^1B_{2u}$, o que resulta numa diminuição do tempo de decaimento de fluorescência para esse tipo de molécula [10].

b. antraceno [3,5,6,10-20]

Ao passar do naftaleno para o antraceno nota-se a inversão dos níveis de energia dos estados eletrônicos ${}^1B_{2u}$ e ${}^1B_{1u}$ [11-14]. O antraceno possui uma banda de absorção que envolve os estados eletrônicos ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$ (banda p , de Clar) e é polarizada ao longo do eixo mais curto (y) da molécula. A transição ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ é atribuída à banda α , sendo polarizada ao longo do eixo x , o eixo mais longo da molécula tem baixa intensidade e aparece sobreposta à banda p mais intensa, e a transição ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{3u}$, também polarizada ao longo do eixo x , apresenta maior intensidade por ser mais permitida, é relacionada às bandas β [1].

A fluorescência do antraceno é atribuída à transição ${}^1B_{1u} \rightarrow {}^1A_{1g}$ e seus espectros de absorção e emissão são imagens especulares um do outro e são compostos por bandas com estrutura vibracional. A estrutura vibracional da banda de fluorescência ${}^1B_{2u} \rightarrow {}^1A_{1g}$ pode ser melhor resolvida quando o solvente usado é apropriado. Segundo Shpol'skii [1], um espectro tão estruturado vibronicamente como o quase-linear, pode ser obtido se a dimensão do eixo mais longo da molécula convidada for similar ao comprimento da molécula hospedeira [17]. Todos os parâmetros a ela associados sofrem mudanças quando comparados ao naftaleno: o tempo de decaimento diminui e os rendimentos quânticos de

fluorescência e de cruzamento inter-sistemas aumentam, aumentando também a possibilidade de que o antraceno venha a apresentar emissão de fosforescência.

Os antracenos com substituintes metila nas posições 1, 2 e 9 (*Figura 4*) pertencem ao grupo pontual D_{2h} se o grupo metila for tomado como monoatômico. Os espectros eletrônicos de absorção e de fluorescência destes derivados de antraceno serão praticamente idênticos àqueles referentes à molécula não substituída. Embora os espectros eletrônicos dos antracenos metilados tenham praticamente a mesma forma, a posição de substituição afeta consideravelmente as intensidades relativas das bandas vibracionais, e causa um certo deslocamento das bandas de absorção para energias menores, sugerindo que essa substituição reduz a simetria de tal forma que possibilite a relaxação de regras de seleção ^[19]. Portanto, apesar destes substituintes não participarem da conjugação dos anéis aromáticos, eles interferem em alguma extensão na energia dos estados eletrônicos e nas intensidades das bandas.

c. 2,3-benzantraceno (tetraceno) [5,10-14,21]

A interpretação dos espectros eletrônicos de absorção para os demais poliacenos, a partir do antraceno, é praticamente a mesma, com as bandas de absorção de menor energia sendo do tipo p e representando a transição ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$. Esta transição no 2,3-benzantraceno é polarizada ao longo do eixo mais curto (y) da molécula e é ela quem determina todos os parâmetros de fluorescência para essa molécula. Da mesma forma que para antraceno, a transição ${}^1B_{2u} \rightarrow {}^1A_{1g}$ é polarizada ao longo do eixo (x) mais longo, assim como a transição ${}^1B_{2u}^+ \rightarrow {}^1A_{1g}$ ^[11-14].

Observa-se que as energias de transição dos principais estados eletrônicos excitados p , α e β (na notação de Clar, que representam os estados, ${}^1B_{1u}$, ${}^1B_{2u}$, ${}^1B_{2u}^+$, respectivamente) são menores conforme mais anéis formam a molécula e que no 2,3-benzantraceno a energia dos níveis ${}^1B_{1u}$ e ${}^1B_{2u}^+$ decrescem rapidamente, diminuindo o

tamanho do *gap* de energia existente entre níveis de energia dos estados singlete e triplete [10,21]. Como a diferença de energia entre os primeiro e segundo estados eletrônicos excitados é pequena, a molécula de 2,3-benzantraceno pode ser excitada ao seu segundo nível excitado S_2 e neste caso não ocorre sobreposição entre as bandas eletrônicas de absorção e de fluorescência [1]. As moléculas neste estado S_2 podem relaxar ao outro de mais baixa energia S_1 por conversão interna [1]. Assim, a energia de excitação do estado S_2 é transferida rapidamente para o estado excitado de menor energia S_1 , garantindo que a emissão de fluorescência para esse composto parta do primeiro estado excitado S_1 para o estado fundamental S_0 .

Na *Figura 5* estão apresentados os esquemas dos níveis de energia eletrônicos para as moléculas de naftaleno, antraceno e 2,3-benzantraceno (tetraceno). Estão indicados também os valores das constantes de velocidades dos processos de fluorescência (k_f), cruzamento inter-sistemas (k_{st}) e conversão interna (k_s), valores de rendimento quântico (γ) e valores de tempo de decaimento de fluorescência (τ_f) para ilustrar a dependência desses fatores com o aumento do número de anéis que compõem as moléculas [5].

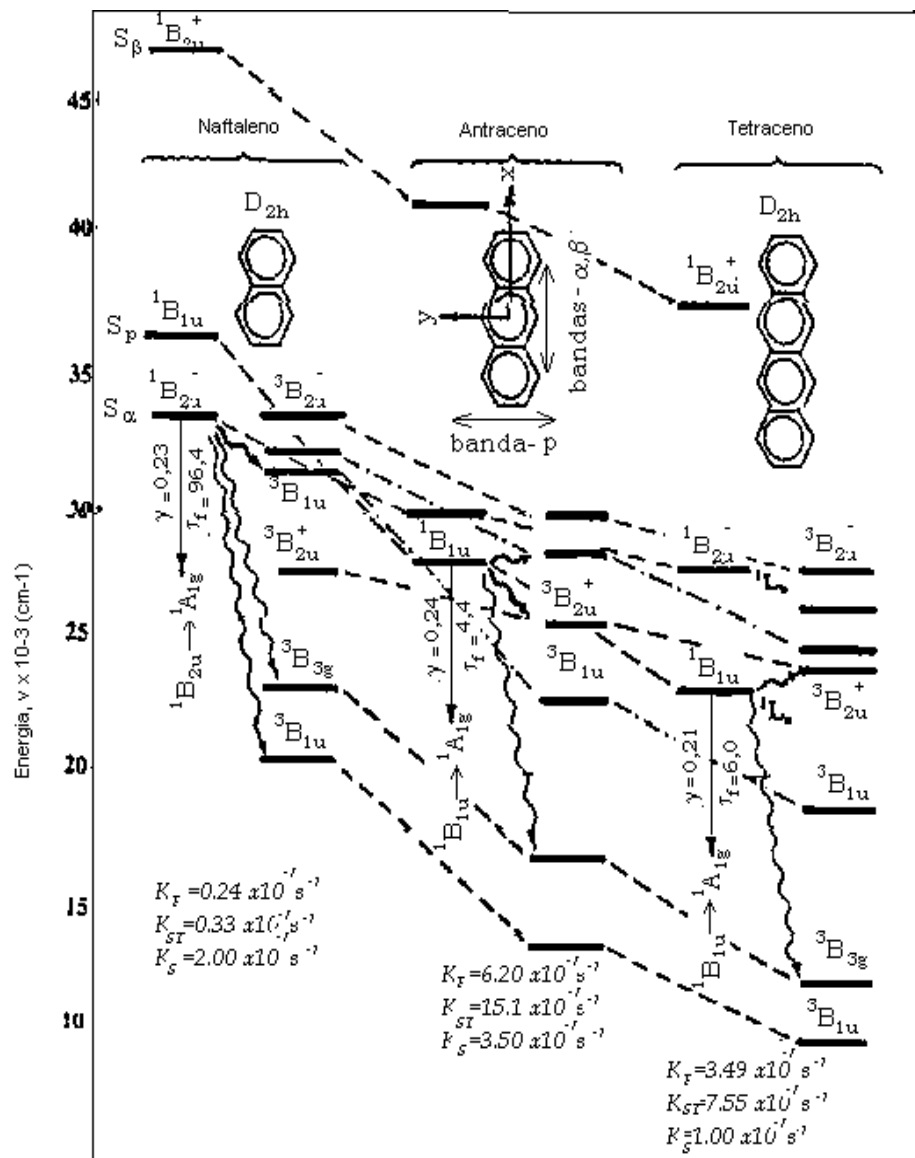


Figura 5: Representação dos níveis de energia dos estados eletrônicos das moléculas de naftaleno, antraceno e 2,3-benzantraceno e constantes de velocidade de processos fotofísicos [5].

1.6.2. Série de fenos : fenantreno e 1,2-benzantraceno

Esses são sistemas aromáticos catacondensados que recebem este nome porque apresentam apenas uma única ligação em comum com o sistema de origem. O fenantreno pode ser tomado como originado do naftaleno e o 1,2-benzantraceno (benzofenantreno) se origina do fenantreno [2].

a. fenantreno [22-24]

O fenantreno pertence ao grupo pontual C_{2v} , com os eixos x e y pertencentes ao plano molecular [22,23] (Figura 4). Os eixos principais dessa molécula são resultado de uma combinação dos eixos originais x_0 e y_0 , como mostra a Figura 4. Os estados eletrônicos e vibracionais pertencentes ao plano são polarizados ao longo de um eixo de simetria, de modo similar ao que ocorre para naftaleno, antraceno, 2,3-benzantraceno e pireno.

Assim como para benzeno e naftaleno, o espectro eletrônico de absorção do fenantreno apresenta uma transição puramente eletrônica, a banda (0,0), que é atribuída à transição ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$, sendo essa transição polarizada na direção do eixo mais curto da molécula (x). Os componentes da banda (0,0) têm a mesma razão de intensidade que o restante do espectro, o que indica que não existe mistura de estados eletrônicos. A absorção dessa molécula correspondente à transição ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ é fraca e isso pode ser explicado pela proibição de Franck-Condon.

No espectro de fluorescência (${}^1B_{2u} \rightarrow {}^1A_{1g}$) não se nota a presença da banda (0,0), no entanto, essa transição é permitida graças à sua combinação com um estado vibracional no qual um modo e_{2g} é excitado, fornecendo uma simetria total do estado vibrônico igual a E_{1u} ($B_{2u} \times e_{2u} = E_{1u}$), que é a única simetria na qual se torna permitida a transição [2,24]. As primeiras bandas vibracionais no espectro de fluorescência mais próximas às bandas de absorção têm baixa intensidade. Nota-se um grande deslocamento entre os espectros de fluorescência e de excitação, o que pode indicar a ocorrência de

mudanças na geometria dos estados eletrônicos excitados da molécula. Essas distorções levariam a uma diminuição da energia do sistema excitado, com respeito à configuração não distorcida ou ao estado eletrônico fundamental.

b. 1,2-benzantraceno

Diferentemente dos outros hidrocarbonetos aromáticos polinucleares, o 1,2-benzantraceno não tem elementos de simetria pertencentes ao plano molecular. Devido a isso os eixos de polarização eletrônicas e vibracionais pertencentes ao plano formam ângulos de distorção com relação a um sistema de coordenadas retangulares, estabelecido simetricamente com relação ao antraceno (*Figura 4*) [1,25]. Dessa forma as regras de seleção que determinam as transições entre níveis eletrônicos e vibracionais se tornam mais flexíveis e a estrutura vibracional que se observa no espectro eletrônico de absorção é muito mais complexa.

O estado eletrônico excitado singlete de mais baixa energia é o $^1B_{2u}$, que apresenta um momento de transição pequeno para o estado eletrônico fundamental $^1A_{1g}$, mas é próximo em energia do estado eletrônico excitado de maior energia $^1B_{1u}$, que tem um momento de transição maior para o estado eletrônico fundamental. Como a separação de energia entre esses dois estados eletrônicos excitados é pequena, pode ocorrer uma perturbação suficientemente forte entre eles, produzindo a quebra de degenerescência desse estado excitado de maior energia a dois estados, um menos energético $^1B_{1u}^-$ e outro mais energético $^1B_{1u}^+$, com o primeiro sendo de energia ainda mais baixa que o estado menos energético $^1B_{2u}$ [26].

No espectro de fluorescência a transição $^1B_{2u} \rightarrow ^1A_g$ surge em comprimentos de onda maiores [25]. Como ocorre para o 2,3-benzantraceno, a transição $^1B_{1u} \rightarrow ^1A_{1g}$ é a que se refere às bandas do tipo *p* na notação de Clar no espectro de absorção.

Como se observa para antraceno e 2,3-benzantraceno, esperava-se que a relação de imagem especular entre o espectro de fluorescência e os sistemas de bandas de menor energia no espectro eletrônico de absorção fosse detectável, no entanto os espectros geralmente são diferentes porque o primeiro sistema de bandas (α) no espectro de absorção é sobreposto pelas bandas pertencentes ao segundo sistema de bandas (p).

1.6.3. O pericondensado: pireno

A molécula de pireno pertence ao grupo pontual D_{2h} . A transição de menor energia ocorre de ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ e é polarizada na direção do eixo y , ao longo do eixo mais longo da molécula [27] (*Figura 4*). O segundo estado eletrônico excitado tem simetria ${}^1B_{1u}$ e a transição ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$ é polarizada ao longo do eixo perpendicular ao anterior [27]. A simetria molecular é mantida quando a molécula é excitada.

A resposta óptico-linear do pireno pode ser entendida em termos de acoplamento vibrônico entre os estados S_1 (${}^1B_{2u}$) e S_2 (${}^1B_{1u}$). Os acoplamentos vibrônicos envolvidos são contribuições dos acoplamentos de Herzberg-Teller e de Born-Oppenheimer [29-35]. Na aproximação de Born-Oppenheimer as funções de onda são separadas nos componentes eletrônico e vibracional da transição. Isso inclui a dependência da função de onda eletrônica com as coordenadas nucleares, mas negligencia o efeito que o movimento do elétron causa no movimento nuclear. Essa falha da aproximação de Born-Oppenheimer obriga à consideração da aproximação de Herzberg-Teller, que considera a dependência da transição eletrônica com a posição nuclear [1,29]. A intensidade da transição (0,0) depende do acoplamento entre os estados S_1 e S_2 , enquanto que o acoplamento entre S_1 e S_2 envolve níveis vibracionais específicos em cada estado, o momento da transição (0,0) é necessariamente afetado por acoplamentos vibrônicos [28].

As vibrações moleculares que se acoplam para a transição ao primeiro estado excitado, têm a simetria b_{3g} e são responsáveis por uma interação vibrônica do primeiro

com o segundo estados excitados. A força do oscilador para a transição (0,0) depende desse acoplamento vibrônico entre os estados ${}^1B_{2u}$ e ${}^1B_{1u}$ [30,34].

A transição ${}^1B_{2u} \rightarrow {}^1A_{1g}$, relativa à fluorescência, é proibida por simetria, enquanto que a transição ${}^1B_{1u} \rightarrow {}^1A_{1g}$ é permitida, mas a fluorescência devida à primeira transição é observada, embora não seja muito bem explicada pelo tratamento de Franck-Condon [1,28]. Quando se procede a excitação de uma amostra contendo pireno, utilizando-se $\lambda_{exc} = 337$ nm, está-se promovendo a excitação de ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$, ou seja de $S_0 \rightarrow S_2$. Na *Figura 6* estão representados os espectros de absorção $S_0 \rightarrow S_1$ e $S_0 \rightarrow S_2$ do pireno e de fluorescência $S_1 \rightarrow S_0$ e a sobreposição das primeira e última bandas vibracionais das transições $S_1 \rightarrow S_0$ e $S_0 \rightarrow S_1$, respectivamente. Por ela, pode-se notar que a molécula de pireno, quando em alta concentração, pode sofrer um processo de auto-absorção e re-emissão, devido a essa sobreposição.

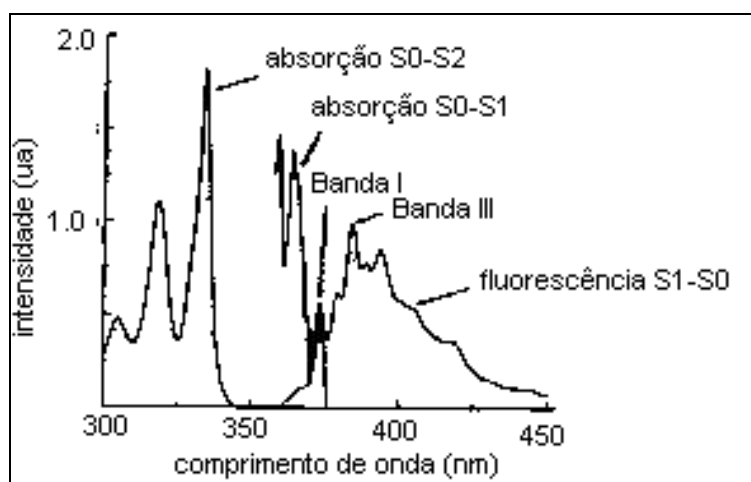


Figura 6: Bandas espectrais referentes às absorções $S_0 \rightarrow S_1$ e $S_0 \rightarrow S_2$ e à fluorescência $S_1 \rightarrow S_0$. Sobreposição dos espectros de absorção e de fluorescência referentes às transições $S_0 \rightarrow S_1$ e $S_1 \rightarrow S_0$ do pireno [29].

Os acoplamentos vibrônicos envolvendo os modos normais de simetria b_{3g} (Figura 7), que ocorrem na molécula de pireno são afetados, de certo modo, pela polaridade do meio em que se encontra a molécula e que ao se considerar a natureza desses acoplamentos que contribuem com cada transição, pode-se fornecer um mecanismo para se explicar a relação entre a polaridade do meio e a razão de intensidades das bandas vibracionais I/III do espectro de fluorescência do pireno [28].

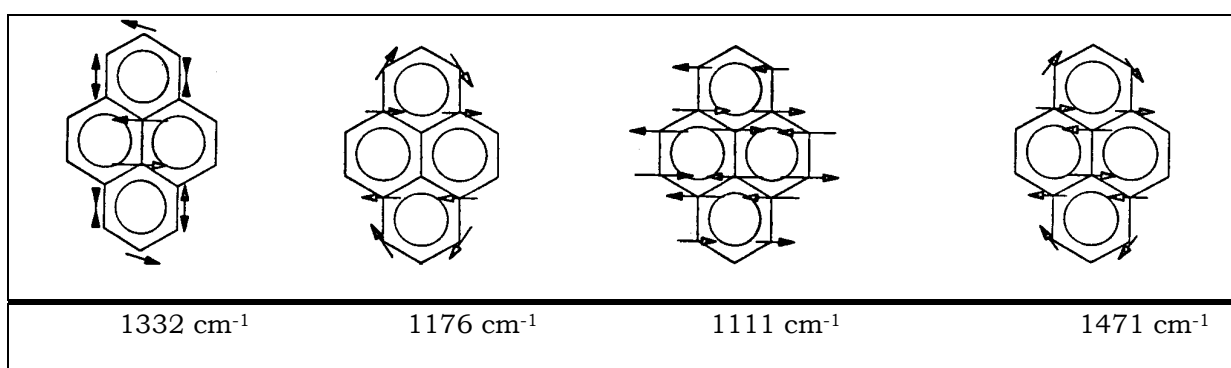


Figura 7: Representação dos quatro modos normais de vibração de simetria b_{3g} e seus números de onda (cm^{-1}) com energias próximas a da banda III do pireno [28].

Todas essas moléculas têm suas propriedades espectroscópicas afetadas pelo tamanho das cadeias aromáticas e por presença de substituintes. Os valores das energias de transições e dos tempos de decaimento de fluorescência, para cada uma delas, são diferentes porque os momentos de transições são consideravelmente afetados. Na Tabela 1 estão os valores de tempo de decaimento de fluorescência, de rendimento e eficiência quânticos, a atribuição do primeiro estado eletrônico excitado para os fluoróforos mencionados anteriormente, em diversos solventes.

Tabela 1: Propriedades fotofísicas dos hidrocarbonetos aromáticos usados neste trabalho em diversos solventes: absorptividade molar ϵ , tempo de decaimento de fluorescência τ_f , rendimento quântico ϕ_f , e valores de energia da transição (0,0), obtidos à temperatura ambiente [1,36].

composto	solvente	$\tau_f(ns)$	ϕ_f	estado	$\nu_{(0,0)}$	ϵ	atribuição
naftaleno	hexano	103	-	S ₁	32200	270	¹ B _{2u}
	etanol	105	0,21	-	-	-	
	tolueno	110	-	-	-	-	
1-metil naftaleno	heptano	67	-	-	-	-	
	etanol	42	-	S ₁	31500	340	¹ B _{2u}
	tolueno	83	-	-	-	-	
	cicloexano	-	0,27	-	-	-	
2-metil naftaleno	cicloexano	59	0,27	-	-	-	
	etanol	47	-	S ₁	31300	530	¹ B _{2u}
antraceno	hexano	5	-	S ₁	26700	8500	¹ B _{1u}
	etanol	5,5	0,30	-	-	-	
	tolueno	4,2	-	-	-	-	
9-metil antraceno	heptano	-	-	S ₁	25900	9700	¹ B _{1u}
	cicloexano	4,9	-	-	-	-	
	etanol	4,9	-	-	-	-	
	parafina líq.	-	0,51	-	-	-	
fenantreno	heptano	59,5	0,16	S ₁	28900	250	¹ B _{2u}
	etanol	60	0,13	-	-	-	
	filme polim.	-	-	-	-	-	
pireno	etanol	530	0,65	-	-	-	
	cicloexano	450	0,65	-	-	-	
	petróleo leve	-	-	S ₁	28500	510	¹ B _{2u}
tetraceno	cicloexano	6,4	-	-	-	-	
	benzeno	5,2	0,16	-	-	-	
	hexano	-	-	S ₁	28900	250	¹ B _{1u}
1,2benzantraceno	cicloexano	44,1	0,19	-	-	-	
	etanol	44	0,20	S ₁	36000	790	¹ B _{1u}

1.7. Influência do meio nos espectros eletrônicos ^[37-78]

As interações intermoleculares determinam as propriedades ópticas de um sistema e, portanto, deve-se considerar fatores como a estrutura e a conformação moleculares, além da natureza das interações que ocorrem entre a molécula fluorescente em estudo e o meio no qual está inserida ^[29,31,35,41-45,49-53]. Neste item serão apresentados alguns aspectos dos possíveis efeitos do meio sobre os espectros de fluorescência.

1.7.1. Deslocamento espectral por interações com o solvente

Várias são as formas com que a resposta óptica de uma molécula pode ser perturbada pelo meio. Moléculas como pireno e outros hidrocarbonetos aromáticos policíclicos não exibem deslocamento espectral, como ocorre para outras moléculas chamadas *solvatocrômicas*, mas exibem uma variação na intensidade relativa das bandas vibracionais que compõem seus espectros eletrônicos de emissão, dependendo da polaridade do meio em que se encontram ^[29, 49-53]. Portanto, além de deslocamentos espectrais, a estrutura vibracional dos espectros de fluorescência e de absorção pode ser influenciada pelas interações com o meio, desde que haja uma mudança no envelope de Franck-Condon devida a modificações das superfícies de potenciais moleculares causadas pela solvatação destas moléculas ^[48-62].

A resposta da fotofísica das moléculas à influência do meio nem sempre é bem explicada ou prevista pelas teorias em torno dos efeitos gerais dos solventes, no entanto, muitas delas fornecem informações valiosas para o tratamento de deslocamentos espectrais que ocorrem dependentemente do solvente. A complexidade em se obter informações sobre os diversos mecanismos de deslocamento espectral dependentes da interação soluto-solvente se deve à enorme variedade de interações possíveis. No nível mais simples, os espectros de emissão dependentes do solvente são tratados pela *equação*

de Lippert que descreve o deslocamento Stokes entre a banda de absorção de menor energia e a banda de fluorescência.

Esta equação surge de um modelo em que a molécula é descrita como um dipolo em um meio contínuo e com constante dielétrica uniforme, sendo que as interações específicas entre soluto e solvente afetam a diferença de energia entre os estados eletrônicos fundamental e excitado e, numa primeira aproximação, essa diferença de energia seria uma propriedade do índice de refração (n) e da constante dielétrica (ϵ) do solvente [38]:

$$\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F = \frac{2}{hc} \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) \frac{(\mu_E - \mu_G)^2}{a^3} + cte \quad (31)$$

Nesta equação $\bar{\nu}_A$ e $\bar{\nu}_F$ são os números de onda (cm^{-1}) dos máximos dos espectros de absorção e de emissão, respectivamente, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz, a é o raio da cavidade na qual se encontra o fluoróforo, μ_E e μ_G são os momentos dipolares dos estados excitado e fundamental, respectivamente.

Variações em n e em ϵ afetam o deslocamento Stokes dos espectros. Como n depende do movimento de elétrons nas moléculas de solvente, que ocorre instantaneamente quando da absorção de luz, um aumento no seu valor resulta numa perda de energia, enquanto que um aumento em ϵ resulta em diferenças maiores entre $\bar{\nu}_A$ e $\bar{\nu}_F$, já que esse parâmetro é uma propriedade estática, dependente tanto dos movimentos eletrônicos, quanto dos moleculares. Isso significa que um aumento no índice de refração (n) permite a ambos estados excitado e fundamental se estabilizarem instantaneamente, através de movimentos eletrônicos que ocorrem nas moléculas de solvente. Essa redistribuição eletrônica resulta numa diminuição da energia que separa o estado excitado do fundamental e por isso muitos fluoróforos apresentam espectros de absorção e de emissão deslocados para comprimentos de onda maiores quando em contato com algum solvente. Um aumento no valor da constante dielétrica leva também à estabilização dos estados fundamental e excitado, no entanto, a diminuição da energia do

estado excitado só ocorre após a reorientação dos dipolos do solvente, já que requer, além da redistribuição eletrônica, movimentação da molécula do solvente inteira. Portanto, esse processo também é dependente do tempo.

Mas, de acordo com essa teoria, somente a reorientação do solvente causa um deslocamento Stokes substancial, já que a redistribuição de elétrons ocorre instantaneamente e tanto o estado fundamental quanto o excitado estão igualmente estabilizados neste processo. Assim, o índice de refração e a redistribuição eletrônica têm apenas um pequeno efeito no deslocamento Stokes resultante.

Como solventes não-polares não possuem momento de dipolo, não há reorientação de dipolo ao redor do estado excitado do fluoróforo e o deslocamento Stokes $\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F$ é pequeno. No entanto, mesmo nestes solventes os máximos de excitação e de emissão não são coincidentes porque a excitação geralmente envolve níveis vibracionais mais elevados do estado eletrônico excitado, e sua energia é rapidamente dissipada em solventes fluidos. A emissão ocorre para estados vibracionais excitados do estado eletrônico fundamental com energia sempre menor que a absorção e, portanto, os espectros de absorção e de emissão são geralmente deslocados um do outro por uma quantidade de energia equivalente à energia vibracional.

Em solventes polares sempre é esperado um deslocamento Stokes maior que em solventes não-polares devido à polarizabilidade desse tipo de solvente, resultado de seu maior momento de dipolo, o que indica que o deslocamento Stokes é bastante sensível à polaridade do meio.

A equação de Lippert pode ser derivada quando se considera as interações entre um fluoróforo e um solvente e o tempo que envolve essas interações. Como estabelece o princípio de Franck-Condon, os núcleos que compõem a molécula não se movem durante o tempo em que se dá uma transição eletrônica, enquanto que os elétrons das moléculas de solventes se redistribuem pelo novo dipolo do estado excitado. Além disso, devido ao tempo de meia vida do estado excitado ser relativamente longo, as moléculas do solvente

podem se rearranjar para alcançar a configuração de equilíbrio em torno do estado excitado, antes mesmo da ocorrência da emissão de radiação pelo fluoróforo.

Na dedução desta equação se considera a presença de um dipolo pontual em um meio dielétrico contínuo com energia [38]:

$$E_{dipolo} = -\mu R \quad (32)$$

onde R é o campo reativo no dielétrico induzido pelo dipolo. Esse campo reativo é paralelo e oposto à direção do dipolo e é proporcional à magnitude do momento de dipolo,

$$R = \frac{2\mu}{a^3} f \quad (33)$$

sendo f a polarizabilidade do solvente devida à mobilidade de elétrons no solvente e ao momento de dipolo das moléculas de solvente e a , o raio da cavidade onde se encontra o dipolo.

A polarizabilidade de alta frequência $f(n)$ é função do índice de refração e é dada por:

$$f(n) = \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (34)$$

A constante dielétrica também determina a polarizabilidade do solvente e inclui o efeito da orientação de suas moléculas, sendo responsável pela chamada polarizabilidade de baixa frequência $f(\epsilon)$:

$$f(\epsilon) = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \quad (35)$$

A diferença entre esses dois termos é chamada *polarizabilidade de orientação* e é dada por:

$$\Delta f = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (36)$$

A partir da magnitude de Δf pode-se prever a magnitude do deslocamento espectral em um ou outro solvente.

As interações entre o fluoróforo e o solvente podem ser descritas em termos dos momentos de dipolo dos estados eletrônicos excitado (E) e fundamental (G) e a partir dos respectivos campos reativos, assim, para o processo de absorção de radiação, pode-se escrever as energias de ambos estados como:

$$E_{\text{absorção}}^E = E_v^E - \mu_E R_{or}^G - \mu_E R_{el}^E \quad (37)$$

$$E_{\text{absorção}}^G = E_v^G - \mu_G R_{or}^G - \mu_G R_{el}^E \quad (38)$$

Com E^E e E^G representando as energias dos estados excitado e fundamental, respectivamente, E_v^E e E_v^G os níveis de energia do fluoróforo no estado de vapor, isto é, na ausência de perturbação pelo solvente. R_{or}^G representa o campo reativo devido à orientação das moléculas de solvente, R_{el}^E ao movimentos eletrônicos e μ_G e μ_E os momentos de dipolo dos estados fundamental e excitado, respectivamente.

Como a energia da absorção diminui pela ação do campo reativo induzido pelo dipolo do estado excitado, já que os elétrons do solvente podem sentir a rápida mudança de distribuição dos elétrons no fluoróforo e como a orientação das moléculas de solvente não mudam durante o processo de absorção, o efeito da polarizabilidade de orientação contém apenas o campo reativo do estado eletrônico fundamental e essa separação de efeitos é devida ao princípio de Franck-Condon [38].

A energia da absorção é dada por:

$$hc\bar{\nu}_A = hc(\bar{\nu}_A)_v - (\mu_E - \mu_G)(R_{or}^G) - \mu_E R_{el}^E + \mu_G R_{el}^G \quad (39)$$

Através dessas mesmas considerações, obtém-se a energia dos dois níveis eletrônicos envolvidos no processo de emissão:

$$E_{\text{emissão}}^E = E_v^E - \mu_E R_{or}^E - \mu_E R_{el}^E \quad (40)$$

$$E_{\text{emissão}}^G = E_v^G - \mu_E R_{or}^E - \mu_E R_{el}^G \quad (41)$$

E assumindo-se que o tempo envolvido no processo de relaxação do solvente é menor que o tempo necessário para o decaimento do estado eletrônico excitado, obtém-se a expressão para a energia da emissão:

$$hc\bar{\nu}_F = hc(\bar{\nu}_F)_v - (\mu_E - \mu_G)R_{or}^E - \mu_E R_{el}^E + \mu_G R_{el}^G \quad (42)$$

Na ausência de efeitos do meio, pode-se esperar que a diferença entre $\bar{\nu}_A$ e $\bar{\nu}_F$ seja constante para moléculas complexas que sofrem relaxação vibracional. Assim, subtraindo-se eq.42 de eq.39 obtém-se a forma derivada da *equação de Lippert* (eq. 31) que permite um melhor entendimento das interações responsáveis pelos efeitos gerais do solvente:

$$\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F = \frac{-2}{hca^3} (\mu_E - \mu_G) (\mu_G \Delta f - \mu_E \Delta f) + cte = \frac{2\Delta f}{hca^3} (\mu_E - \mu_G)^2 + cte \quad (43)$$

Na *Figura 8* estão ilustrados os campos reativos das moléculas fluorescentes e o efeito que sua solvatação pelas moléculas de solvente causa sobre as energias dos estados fundamental e excitado. Os círculos maiores representam os dipolos das moléculas de soluto, os menores as moléculas de solvente e as linhas que os atravessam representam seus momentos de dipolo.

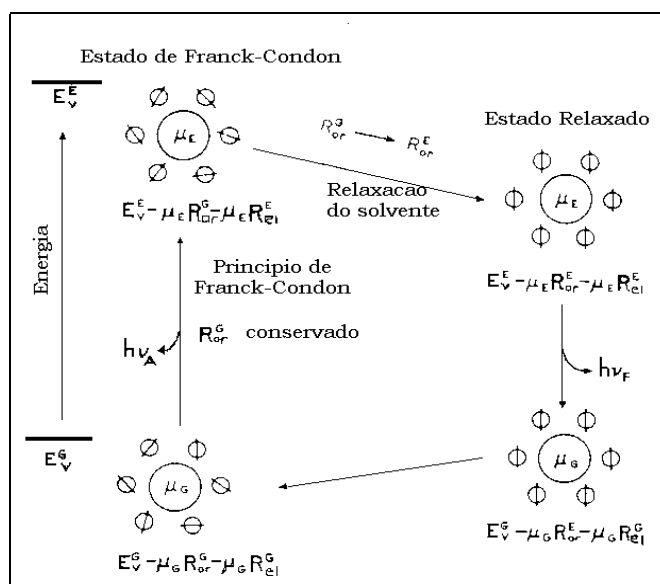


Figura 8: Efeitos dos campos reativos eletrônicos e orientacionais na energia de um dipolo em um meio dielétrico, onde $\mu_E > \mu_G$ [38].

Como geralmente os deslocamentos espectrais são devidos a efeitos específicos do solvente, a equação de Lippert é bastante utilizada na interpretação de dados espectrais. Desvios do comportamento previsto pela equação são indicativos da ocorrência de interações específicas entre o fluoróforo e o solvente.

A sensibilidade do fluoróforo à polaridade de um solvente pode ser estimada através da construção de uma curva que mostra a diferença $\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F$ versus a polarizabilidade de orientação (Δf) (eq.36). Os fluoróforos mais sensíveis são aqueles que apresentam as maiores mudanças no momento de dipolo com a excitação [38]. Se a curva se apresenta linear significa que os deslocamentos espectrais são devidos principalmente a efeitos gerais do solvente. Quando há um desvio da linearidade, indica que estão dominando efeitos específicos na forma com que as moléculas do fluoróforo e do solvente se relacionam.

Com a utilização da equação de Lippert, está-se descrevendo a polaridade do solvente em termos da polarizabilidade da orientação assumida pelas moléculas que resulta de um modelo teórico. No entanto, existem muitas outras formas de se tratar a polaridade do meio, o que gera muitas outras *escalas empíricas de polaridade*. Cada uma dessas escalas de polaridade são definidas em termos de diferentes propriedades, relacionadas à resposta óptica da molécula quando em meios com polaridades distintas [30].

Entre as escalas empíricas mais utilizadas pode-se citar o parâmetro Z de Kosower [38], a escala $E_T(30)$ de Dimroth, o parâmetro de Hildebrand δ_H [39], o tratamento (π^*, α, β) de Kamlet e Taft [30] e a escala py para a fluorescência do pireno, e cada um desses parâmetros tendem a ser diferentemente sensíveis aos diversos aspectos das interações soluto-solvente. Através de várias descobertas em torno desses parâmetros, pôde-se notar que todas essas escalas de polaridade podem ser expressas como combinações lineares de outros parâmetros de polaridade [30]. No presente trabalho, os deslocamentos espectrais, se existirem, serão tratados segundo o modelo que dá origem à equação de Lippert.

1.7.2. Mudanças de intensidade de bandas vibracionais

Muitos hidrocarbonetos aromáticos apresentam um efeito de mudança de intensidades relativas das componentes vibracionais das bandas eletrônicas de fluorescência que é dependente da polaridade do meio no qual a molécula está inserida. Essa dependência é devida ao chamado *Efeito Ham* [31, 39-45]. Em geral, as componentes vibracionais na estrutura fina de transições eletrônicas fracas apresentam diferentes intensidades quando sob influência da perturbação do meio. Essa mudança estrutural no sistema eletrônico de bandas pode ser observada em uma transição que seja eletronicamente proibida e que contenha ambas componentes induzida e proibida vibracionalmente. Portanto, o efeito Ham não pode ser observado em transições que sejam permitidas, salvo algumas exceções.

Muitos estudos sobre as bandas Ham do benzeno foram realizados, mostrando que o efeito ocorre na progressão proibida (0,0) no sistema de bandas ${}^1B_{2u} \rightarrow {}^1A_{1g}$ que é afetado por forças de dispersão entre as moléculas de benzeno e as do solvente. Essas são as chamadas *bandas Ham* e estão ausentes no espectro de absorção do vapor de benzeno, à baixa pressão [2,41-45]. Como demonstrado em estudos anteriores, [41,42] esse fenômeno não está restrito às moléculas de benzeno, tendo sido observado também para outras moléculas aromáticas, entre as quais se destaca o pireno.

Nas moléculas de pireno, o efeito Ham pode ser observado em ambos espectros de absorção e de fluorescência [40]. Em analogia com o que ocorre para o benzeno, as componentes que sofrem a influência da polaridade do meio são atribuídas à banda (0,0), às bandas vibracionais de modo a_{1g} e às suas progressões [42-45]. A partir das outras bandas vibracionalmente induzidas e que não são tão influenciadas pelo solvente, informações sobre o mecanismo dos acoplamentos vibrônicos podem ser obtidas. Assim, ao se considerar a relação entre as intensidades das bandas Ham e as propriedades das moléculas de solvente, conclui-se que o efeito Ham observado para o pireno pode ser

devido à redução da simetria molecular no campo reativo das moléculas de solvente que envolvem as moléculas de pireno, ou então a distorções na nuvem eletrônica [40].

Também nos casos das moléculas de naftaleno, antraceno e fenantreno se observa a intensificação da banda (0,0), quando a transição é proibida por simetria ou então é muito fraca [42]. Esse efeito também pode ser observado mesmo quando as bandas não são proibidas, desde que essas bandas sejam diferentemente influenciadas pelo efeito do solvente na estrutura das moléculas de soluto.

Assim, nota-se que o efeito Ham é um fenômeno geral observado para as moléculas aromáticas e, portanto, as interações entre soluto e solvente que estão envolvidas na ocorrência desse efeito devem ter o mesmo caráter para todos os hidrocarbonetos aromáticos, sugerindo que a investigação do efeito Ham pode ser um meio de se identificar as componentes proibidas das bandas nos espectros eletrônicos das moléculas aromáticas. Para isso, deve-se escolher o solvente apropriado que atue de um certo modo sobre as moléculas e que permita a observação do efeito desejado.

Neste trabalho serão analisadas as intensidades relativas das bandas vibracionais dos espectros de fluorescência dos hidrocarbonetos para se obter a correlação entre as propriedades do meio e as respostas ópticas, se existirem.

1.7.3. Alargamento espectral

Existem dois tipos de interações intermoleculares responsáveis pelas mudanças espectrais por efeito de solvente. Existe uma *interação universal*, que é devida à influência coletiva do solvente como um meio dielétrico e, em certos solventes há *interações específicas*. A interação universal provoca um deslocamento dos espectros de fluorescência e de absorção em solução, se tomados relativamente aos espectros obtidos no vapor. Interações específicas, como formação de ligações de pontes de hidrogênio, formação de complexos ou exciplexos moleculares e efeitos devidos a forças de dispersão

ou colisões podem levar tanto ao deslocamento de bandas quanto ao alargamento das estruturas vibracionais dos espectros [1,3,37].

Por muitas décadas se acreditou que devido à rapidez das trocas de energia entre os subníveis vibracionais, os espectros de fluorescência de corantes orgânicos eram independentes das frequências da luz de excitação, mas se relacionava o alargamento das bandas eletrônicas de absorção e emissão à existência de um grupo de subníveis vibracionais em cada estado eletrônico. Além disso, já se havia notado que as propriedades espectroscópicas das moléculas fluorescentes eram influenciadas pelo meio que as envolvia. Em 1970 [46], foi mostrado pela primeira vez que além das vibrações moleculares, existe uma outra causa para o substancial alargamento dos espectros eletrônicos de moléculas orgânicas em solução: as flutuações das estruturas das camadas de solvatação que envolvem as moléculas, que leva a uma distribuição estatística das frequências das transições eletrônicas e, conseqüentemente, ao alargamento inhomogêneo do espectro do corante.

Esse alargamento é demonstrado experimentalmente a partir da dependência do espectro de fluorescência de uma solução de corante com o comprimento de onda usado para a excitação, tendo sido encontrada em soluções congeladas [37,46] e em polímeros rígidos [40,59,60-74]. Como esse efeito consiste no deslocamento da banda de fluorescência para comprimentos de onda na direção do vermelho, quando se procede a excitação da amostra a comprimentos de onda maiores, dinâmica ou fotoestacionariamente, foi chamado de *luminescência batocrômica*. Notou-se que não apenas os estados singlete dos corantes eram configuracionalmente alargados, também o eram os estados triplete e, sob condições de lenta reorientação das moléculas na solução, esse alargamento era inhomogêneo [37].

Com o tempo se percebeu que o alargamento inhomogêneo dos espectros eletrônicos não ocorre somente para soluções sólidas, ocorre também em soluções líquidas. Nesse último caso, ele é de natureza dinâmica e somente pode ser detectado por técnicas de

espectroscopia resolvida no tempo, com resolução temporal da ordem de nano ou pico-segundos ^[37].

Com isso muitos outros fenômenos relativos a esse comportamento foram descobertos. Descobriu-se o fenômeno de transferência direcional de energia não-radiativa a partir de comprimentos de onda da região do “*azul*” em direção aos centros da região do “*vermelho*” de um conjunto inomogêneo de moléculas complexas em soluções sólidas que explica efeitos como o *Efeito Weber* ^[47], no qual o deslocamento dos espectros de fluorescência para o vermelho ocorre com o aumento da concentração do soluto.

Portanto, a descoberta do alargamento inomogêneo dos espectros eletrônicos de moléculas complexas em soluções sólidas e líquidas deu impulso a um novo campo de pesquisas: *a espectroscopia seletiva* de soluções orgânicas, na qual se procede a excitação seletiva de alguns membros do conjunto inomogêneo de moléculas ^[37].

Considerando-se que a excitação eletrônica de uma molécula dissolvida em um solvente líquido, partindo de seu estado fundamental S_0 para seu primeiro estado eletrônico excitado S_1 , obedece ao Princípio de Franck-Condon, sua geometria e da sua camada de solvatação permanecerão inalteradas durante a excitação. Após isto, mas antes que ocorra a desativação, ocorrem tanto mudanças geométricas na molécula excitada quanto uma reorganização da *gaiola de solvente* que a envolve, para uma configuração que melhor se ajuste a essa nova geometria e orientação do momento de dipolo. Isto gera uma espécie em um novo estado denominado *estado excitado relaxado ou de equilíbrio*. Neste caso os tempos de decaimento de fluorescência têm que ser suficientemente longos para que o soluto e seu ambiente sofram uma reorientação, antes que o decaimento ocorra. É a partir desse estado excitado de equilíbrio que a fluorescência ocorre, a menos que o processo de emissão seja muito rápido ou que o processo de relaxação do solvente seja anormalmente lento. Em meios fluidos a transição do estado excitado de Franck-Condon para o estado excitado de equilíbrio ocorre gradualmente, através de um conjunto contínuo de estados excitados parcialmente relaxados, até que as gaiolas de solvente atinjam a configuração ótima para a molécula

excitada [36,48,49]. Como o espectro que se obtém é resultado da fluorescência (ou absorção) de todo um conjunto de moléculas situadas em microambientes distintos uns dos outros, os espectros de emissão e de absorção em soluções fluidas se apresentam alargados. Esse efeito é denominado *alargamento inomogêneo* [36].

A extensão com que a relaxação do solvente ocorre após a excitação, mas antes da fluorescência, depende tanto da velocidade de reorientação do solvente, que é uma função da sua viscosidade, quanto da velocidade com que ocorre a fluorescência, que depende das características espectroscópicas do soluto. Em solventes viscosos a velocidade com que o solvente relaxa é suficientemente lenta, relativamente à fluorescência, e emissões tanto do estado excitado de equilíbrio, quanto do de Franck-Condon podem ser observadas. Em ambientes ainda mais rígidos, como no caso de polímeros, o tempo de relaxação do solvente é tão lento que não ocorre durante o tempo de decaimento do estado excitado. Nesse caso, a fluorescência do soluto ocorre em energias maiores que quando o solvente sofre relaxação antes que ocorra a fluorescência [36,37]. Aqui, então, o espectro de fluorescência depende significativamente do comprimento de onda usado para a excitação do sistema. A manifestação mais evidente dessa dependência é o chamado *red-edge effect (REE)* que ocorre quando se procede a excitação em um limite do espectro de absorção de menor energia, produzindo um espectro deslocado para comprimentos de onda maiores que quando o processo de excitação emprega comprimentos de onda de maiores energias [46,48-57].

Já que o *red-edge effect* só é observado em sistemas nos quais não houve a total reorientação do solvente, antes da ocorrência da fluorescência, pode ser usado para investigar a rigidez dos ambientes moleculares [36]. Esse efeito está ilustrado na *Figura 9*, que mostra esquemas de curvas de potenciais e a ocorrência de processos de emissão radiativa em meio fluido ($\tau_R \ll \tau_F$) e rígido ($\tau_R \gg \tau_F$). Por ela, pode-se observar que quando $\tau_R \gg \tau_F$, o processo de emissão parte do estado excitado de Franck-Condon, sem passar por um estado excitado de equilíbrio, como ocorre quando $\tau_R \ll \tau_F$, o que leva a um deslocamento do espectro final para energias maiores.

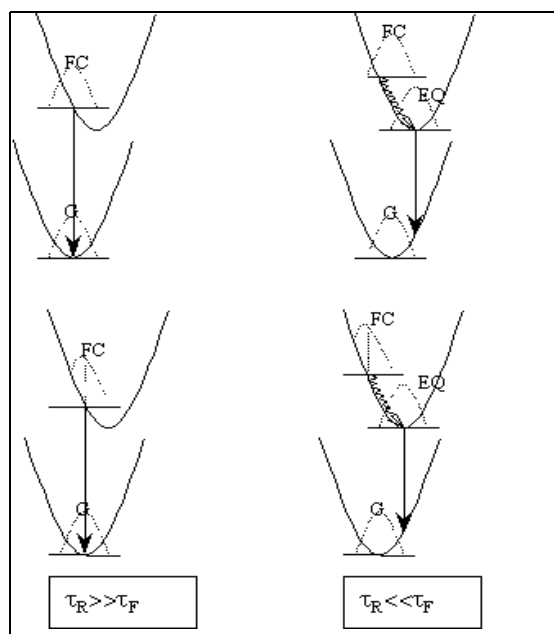


Figura 9: Curvas de potenciais esquemáticas representando o efeito de deslocamento espectral (*REE*) em meio rígido ($\tau_R \gg \tau_F$) e não rígido ($\tau_R \ll \tau_F$). *FC* é a distribuição do estado excitado de Franck-Condon. *G* é o estado fundamental e *EQ* é o estado excitado de equilíbrio [49].

Da mesma forma que o deslocamento espectral, o alargamento espectral que é devido à interação universal soluto/solvente pode ser descrito em termos da *Teoria de Onsager* de dielétricos e sua interferência no fator de Franck-Condon [1].

O alargamento inhomogêneo ocorre porque celas diferentes têm camadas de solvatação diferentes e, portanto, diferentes campos reativos. Como a frequência (ou o comprimento de onda) da transição (0,0) de uma molécula fluorescente depende da intensidade do campo reativo, há uma série inhomogênea de moléculas especificamente distribuídas em frequências próximas à transição (0,0). Essa distribuição é a principal característica do alargamento inhomogêneo. A função que determina esse efeito pode ser encontrada se a dependência da frequência da transição (0,0) com a força do campo

reativo e a distribuição das celas elementares com respeito à intensidade do campo forem conhecidas [37].

Como o alargamento inomogêneo depende da susceptibilidade do meio, para estudá-lo, empregou-se o *Modelo de Cavidade de Onsager* [46,50] para uma cela em solução. Este modelo é geralmente utilizado para explicar os aspectos dinâmicos do espectro de fluorescência. Inclui a dispersão dielétrica do meio que envolve a molécula e o campo reativo como dependentes do tempo [51]. Então o comportamento temporal do deslocamento espectral é explicado pela mudança no campo reativo, após a abrupta mudança do dipolo pontual, devido à fotoabsorção [51].

O raio da esfera de solvatação, segundo o modelo de Onsager, é governado pelo tamanho das moléculas de soluto e, portanto, o alargamento inomogêneo, além de depender do momento de dipolo da molécula de soluto, vai depender também, de suas dimensões. Assim, quanto menor a molécula, mais importante será o efeito de alargamento inomogêneo [46].

Em soluções com soluto e solvente não-polares também se nota a manifestação do alargamento inomogêneo, ou seja, esse efeito também ocorre quando um luminóforo não possui um momento de dipolo permanente, nem quando se encontra em seu estado eletrônico excitado nem no estado fundamental. No entanto, devido aos movimentos térmicos das moléculas na solução, haverá situações de não-equilíbrio que levarão à ocorrência de transições em uma faixa em torno do comprimento de onda relativo à transição principal [37,64].

Ao se incidir radiação pulsada e monocromática na solução, é possível a excitação seletiva de um dado grupo de celas elementares de um conjunto inomogêneo. Quando o espectro homogêneo é mais largo que o espectro inomogêneo, o alargamento inomogêneo afeta levemente a forma do espectro observado experimentalmente e a possibilidade da excitação seletiva é perdida. Para que haja o alargamento inomogêneo das bandas de fluorescência, deve-se excitar seletivamente diferentes estados configuracionais e isso ocorre quando o tempo de relaxação do solvente (τ_R) é maior que o tempo de decaimento

de fluorescência (τ_F) do soluto. Essa condição pode ser atendida ou aumentando τ_R ou diminuindo τ_F , e isso pode ser feito congelando-se a solução ou usando-se matrizes poliméricas para se trabalhar em meios mais rígidos [37,48,67,68].

Nas soluções líquidas a função de distribuição dos solvatos no estado de não-equilíbrio opticamente excitados pode ser facilmente convertida numa função no estado de equilíbrio. Esse processo envolve a variação da radiação de excitação com o tempo [69,72-74].

A dependência do máximo de fluorescência do solvato com o tempo e com a frequência da luz de excitação pode ser escrita da seguinte forma:

$$\Delta v_F = v_F(t) - v_{IF} = (v_{ex} - v_{ex}^*) \exp\left(\frac{-t}{\gamma\kappa}\right) \quad (44)$$

onde Δv_F é o desvio do máximo de fluorescência no tempo t da sua posição de equilíbrio v_{IF} , $v_{ex}^* = v_{II} + \Delta$ e v_{ex}^* é a frequência da máxima absorção dos solvato no campo local R_{II} , κ é a susceptibilidade da solução e γ é o inverso do tempo de decaimento da fluorescência.

No instante inicial de tempo ($t=0$), instante no qual se inicia a aplicação do pulso de excitação sobre a amostra, Δv_F depende linearmente da frequência da luz de excitação e alargamento espectral inhomogêneo é observado. Com o tempo, Δv_F se torna menos dependente da frequência de excitação v_{ex} , o que indica que o alargamento inhomogêneo decresce e, a $t \rightarrow \infty$, se extingue. Portanto, para soluções líquidas, o grau do alargamento inhomogêneo diminui com o tempo, ou seja, é de natureza dinâmica. Com $t \rightarrow \infty$, o máximo de fluorescência tende ao seu valor de equilíbrio.

A relaxação do espectro de fluorescência depende da frequência de excitação, o que envolve três possibilidades:

1. Excitação na região espectral Stokes ($v_{ex} > v_{ex}^*$) leva a um deslocamento do espectro de fluorescência na direção do vermelho à medida que se coleta o sinal com mais atraso

em relação ao pulso incidente ($\Delta v^f(t) > 0$). Isso é explicado em termos de reorientação molecular em solvatos de configuração similar no estado fundamental.

Pode-se mostrar que na região de comprimentos de onda mais curtos do espectro, o decaimento de fluorescência é definido pela expressão ^[30]:

$$W^f \approx \exp \left\{ \left[\left(\frac{-a\Delta v_{ex}}{\tau_R} \right) + \left(\frac{1}{\tau_F} \right) \right] t \right\} \quad (45)$$

onde W^f é o espectro de fluorescência e, com isso o decaimento se dá mais rapidamente que quando não há relaxação.

2. Excitação na região anti-Stokes ($v_{ex} < v_{ex}^*$) leva à situação contrária: no instante inicial os espectros são deslocados para o vermelho, quando comparados com os espectros obtidos sob condições fotoestacionárias ($\Delta v_F < 0$). O retorno do espectro para a sua posição esperada, durante a relaxação configuracional levará a um deslocamento na direção do azul. Isso significa que o excesso de energia de interação configuracional que o solvato possui durante a relaxação é parcialmente convertida em energia quântica emitida, que acaba por causar um aumento na frequência da radiação com o tempo.

A comprimentos de onda mais longos da faixa espectral,

$$W^f \approx \exp \left\{ \left(\frac{-t}{\tau_F} \right) - \left[\left(\frac{-a\Delta v_{ex}t}{\tau_R} \right) \right] t \right\} \quad (46)$$

o que indica que a relaxação configuracional está associada com o aumento do tempo de decaimento de fluorescência.

3. Irradiar a solução com radiação de frequência v_{ex}^* leva a um espectro de luminescência que imediatamente após a excitação estará muito parecido com aquele obtido no estado estacionário e não irá variar com o tempo. Isso corresponde à situação em que os solvatos são excitados quando a configuração no estado

fundamental é a de não-equilíbrio, mas adquirem a configuração de equilíbrio no estado excitado.

Finalmente na região do máximo do espectro de fluorescência de equilíbrio, a um tempo $t = \tau_R$,

$$W^f \approx \left(-t / \tau_F \right) \quad (47)$$

neste caso, o tempo de decaimento não varia com a relaxação configuracional.

É bastante claro, do ponto de vista físico, que o afastamento do espectro de fluorescência dos valores característicos de comprimentos de onda é equivalente a um decréscimo no tempo de decaimento de fluorescência, enquanto que o deslocamento do espectro em direção a esses valores característicos indica um aumento no τ_F e pode levar até a um aumento na intensidade da luminescência que é observada, se a relação entre os parâmetros envolvidos for favorável.

A situação é um tanto diferente quando se procede a excitação na região anti-Stokes do espectro de absorção, onde o comprimento de onda de excitação da configuração de equilíbrio, o tempo de decaimento de fluorescência não será mais descritos pela eq. 46 e sim pela eq. 47. No entanto, na região do máximo do espectro de equilíbrio, a lei do decaimento não é distorcida pela relaxação, como o era anteriormente.

A excitação no máximo da configuração de equilíbrio (ν_{ex}^*) fornece uma lei puramente exponencial para o decaimento para todas as regiões do espectro, já que neste caso, o espectro não sofre um deslocamento dependente do tempo.

Essa diversidade dos tempos de decaimento de fluorescência dos espectros com excitação no comprimento de onda característico é devida à existência de diferentes tipos de solvatos na solução, cada um com um comportamento espectral dinâmico próprio e à possibilidade de sua excitação seletiva por radiação monocromática. Se esse fato é negligenciado, os resultados que se obtêm não são capazes de descrever a cinética de reorientação da camada de solvatação de mais de um tipo de centro ^[37, 46-77].

Vários aspectos foram discutidos e diversas condições em que se tem ou não a ocorrência de alargamento inhomogêneo foram especificados e podem ser resumidos da seguinte forma:

1. Soluções polares de moléculas complexas são sistemas com alargamento configuracional inhomogêneo e as diferenças nos espectros dos centros fluorescentes são causadas pela variabilidade da estrutura das camadas de solvatação que envolvem as moléculas fluorescentes, devido a movimentos térmicos.
2. Em soluções rígidas, o alargamento inhomogêneo é estático por natureza e surge nos espectros obtidos em condições estacionárias.
3. Em soluções líquidas, o alargamento inhomogêneo é dinâmico. Se manifesta, em particular, pela dependência da posição dos espectros instantâneos com a frequência de excitação e com o tempo em que os espectros são detectados.
4. A diferença entre os solvatos surge na dependência do tempo de decaimento com o comprimento de onda.

1.8. Objetivos

Neste trabalho são estudados os espectros de fluorescência das moléculas antraceno, 1-metil-antraceno, 2-metil-antraceno, 9-metil-antraceno, 1,2-benzantraceno, 2,3-benzantraceno, fenantreno, pireno, naftaleno, 1-metil-naftaleno e 2-metil-naftaleno, sorvidos em diversas matrizes poliméricas como polietileno de alta (*PEAD*) e de baixa (*PEBD*) densidade, poli (acetato de vinila) (*PVAc*), e copolímeros de (etileno-co-acetato de vinila) (*EVA*) contendo diferentes teores de acetato de vinila (9, 18 e 33% em massa de acetato de vinila), visando o entendimento das interações polímero-soluto e sua influência sobre o alargamento espectral. Neste estudo serão obtidos os espectros de fluorescência a diferentes comprimentos de onda de excitação e, com isso se analisará o *alargamento*

espectral inomogêneo dos espectros e a influência das propriedades do meio sobre o mesmo.

Os polímeros foram escolhidos por apresentarem graus de cristalinidade e polaridade diferentes uns dos outros, propiciando meios com propriedades diferentes que podem influenciar os espectros de fluorescência dos fluoróforos, entre elas a polaridade do meio e a mobilidade dos grupos das cadeias. As moléculas fluorescentes foram escolhidas por apresentarem tempos de meia vida de fluorescência que variam de alguns nano-segundos (como o antraceno), passando por dezenas de nano-segundos (como benzantraceno e fenantreno), até centenas de nano-segundos (pireno e naftaleno).

A correlação dos tempos dos processos de relaxações das matrizes poliméricas com os tempos de decaimento de fluorescência de cada fluoróforo fornece informações sobre o mecanismo dos alargamentos de bandas que, no caso de ambientes rígidos como os poliméricos, devem ser do tipo *inomogêneo*. A obtenção desse tipo de relação será realizada tanto para a superfície, quanto para a massa dos polímeros para se verificar o efeito da morfologia e da mobilidade das cadeias nestas duas regiões.

2. Experimental

2.1. Materiais

Os fluoróforos utilizados foram naftaleno com 99% de pureza, 1-metil-naftaleno, 2-metil-naftaleno, pireno 99%, fenantreno 98%, 1,2-benzantraceno 99%, 2,3-benzantraceno 98%, 1-metil-antraceno 97%, 2-metil-antraceno 97%, 9-metil-antraceno 98%, todos procedentes da Aldrich Chemical Company. O antraceno utilizado é procedente da Carlo Erba e todos os compostos foram utilizados tal qual recebidos.

Os polímeros usados, todos procedentes da Aldrich Chemical Company, são polietileno de alta (*PEAD*) e de baixa (*PEBD*) densidade, poli(acetato de vinila) (*PVAc*) e

copolímeros de (etileno-co-acetato de vinila) contendo 9%, 18% e 33% em massa de acetato de vinila (*EVA9*, *EVA18*, *EVA33*), todos na forma de grânulos. As fórmulas estruturais dos monômeros que compõem cada um desses polímeros estão listadas na *Tabela 2*.

Foi necessária a preparação de soluções dos fluoróforos em diferentes concentrações para que fossem acrescentados à massa das matrizes poliméricas. Essas foram preparadas utilizando-se tolueno P.A. (QM), densidade 0,886 g/mL como solvente. Para a preparação dos filmes de PVAc, há a necessidade de se dissolver os grânulos de polímero em diclorometano. O utilizado foi o solvente P.A., da marca Nuclear. Os solventes foram utilizados tal qual recebidos. Como esses filmes são preparados sobre uma placa de Petri, como será descrito posteriormente, e devido à sua alta afinidade pelos grupos polares que compõem o vidro, é necessário que essas placas sejam tratadas com um agente silanizador. O utilizado foi o dimetil-dicloro-silano da marca Fluka Chemika.

Tabela 2: Fórmulas estruturais dos polímeros.

Polímero	Fórmula
PEAD, PEBD	$[-CH_2-CH_2-]_n$
PVAc	$[-CH_2-CH(OCOCH_3)-]_m$
EVA9*	$[CH_2-CH_2]_p-/[CH_2-CH(OCOCH_3)-]_q$
EVA18*	$[CH_2-CH_2]_x-/[CH_2-CH(OCOCH_3)-]_y$
<i>EVA33*</i>	$[CH_2-CH_2]_t-/[CH_2-CH(OCOCH_3)-]_s$

*obs: O índice indica o teor de acetato de vinila existente nos copolímeros.

As soluções dos fluoróforos em tolueno nas concentrações 10^{-4} mol L⁻¹ e 10^{-5} mol L⁻¹ foram preparadas dissolvendo-se a massa dos corantes pesada em balança analítica e exatamente conhecida no solvente.

Reservou-se as soluções em balões volumétricos, mantidas em refrigerador, lacradas e protegidas da ação da luz.

2.2. Preparação dos filmes poliméricos puros

2.2.1. Filmes de EVA puros

Os filmes poliméricos dos EVAs foram preparados por prensagem a quente do polímero em grânulos. Os grânulos foram depositados em placas de alumínio forradas com filmes de *Teflon* que servem como molde para os filmes poliméricos que se quer obter. Esse método de preparação de amostras permite que se obtenha filmes poliméricos com superfície e espessura homogêneas, para assegurar reprodutibilidade nas análises posteriormente realizadas.

As condições de prensagem como massa de polímero utilizada, temperatura da prensa, carga aplicada e tempo de prensagem estão listadas na *Tabela 3*:

Tabela 3: Condições de preparação dos filmes por prensagem a quente.

<i>Polímero</i>	<i>massa</i> <i>(g)</i>	<i>temperatura</i> <i>(°C)</i>	<i>carga aplicada</i> <i>(ton)</i>	<i>tempo de prensagem</i> <i>(s)</i>
<i>EVA9</i>	2	130	6	90
<i>EVA18</i>	2	120	6	90
<i>EVA33</i>	2	120	6	90

Os filmes de EVA9 apresentaram uma espessura média de 0,269 mm; os EVA18, de 0,175 mm, os PEBD de 0,163 mm, os PEAD, espessura de 0,125 mm e para os EVA33 a espessura média foi de 0,232 mm. Todos os filmes tiveram sua espessura medida

experimentalmente, tomando-se diversos pontos das amostras distribuídos do centro às extremidades dos filmes, utilizando-se para isso um micrômetro MITUTOYO.

2.2.2. Filmes de PVAc puros

Os filmes de PVAc foram preparados dissolvendo-se 2 g de polímero na forma de grânulos em diclorometano. A dissolução se deu em placas de Petri previamente silanizadas, conforme protocolo já descrito em diversos trabalhos do grupo de pesquisas [79]. Após a dissolução dos grânulos de polímero, a solução foi adicionada às placas que permanecem por 24 h na capela para a evaporação do excesso de solvente e depois são mantidas por mais 72 h na estufa à vácuo, numa temperatura máxima de 30 °C (próxima a temperatura de transição vítrea do polímero) para que se elimine o solvente que por acaso ainda esteja no filme.

2.3 Adição dos fluoróforos aos filmes poliméricos

Os fluoróforos foram acrescentados à superfície e também à massa de matrizes poliméricas. Para isto, dois métodos distintos de sorção de fluoróforos nas matrizes poliméricas foram empregados.

2.3.1 Sorção dos fluoróforos à massa dos polímeros

Para que a sonda fosse incorporada à massa do polímero, mergulhou-se os filmes de EVA9, EVA18, EVA33, PEAD e PEBD em uma solução do fluoróforo em tolueno 10^{-3} mol L⁻¹, por poucos segundos para evitar a dissolução dos filmes poliméricos solúveis em

solventes apolares. Estes foram então colocados numa estufa à vácuo que opera sob vácuo dinâmico, a temperatura de 35 °C, onde permaneceram por 48 h para secagem e equalização da história térmica das amostras poliméricas.

No caso do *PVAc*, as moléculas de fluoróforos foram adicionadas à massa do filme polimérico por um método conhecido como *casting*. Nesse caso procedeu-se a dissolução dos grânulos de polímero em uma placa de Petri silanizada, utilizando diclorometano como solvente, exatamente como se procede quando da obtenção do filme polimérico puro. Acrescentou-se, então, o volume de solução de fluoróforo em tolueno necessário para se obter uma amostra contendo 0,01 % em massa de fluoróforo. As placas de Petri contendo as amostras de *PVAc*/fluoróforo permaneceram na capela por 24 h até a evaporação do solvente. Após esse período, os materiais na forma de filmes foram removidos das placas de vidro e embalados, um a um, em tiras de *Teflon*, já que aderem com facilidade às superfícies polares. Foram, então, colocados na estufa à vácuo, a temperatura ambiente, por mais 48 h, sob vácuo dinâmico para que o restante do solvente fosse eliminado.

2.3.2 Sorção dos fluoróforos à superfície

Os cristais dos fluoróforos foram colocados em um frasco de Béquer com uma amostra do filme polimérico no topo do frasco. Os cristais foram aquecidos em banho-maria até que ocorresse sua *pervaporação*, que consiste na sublimação dos cristais e sua posterior deposição na superfície do filme polimérico. As condições de deposição para cada fluoróforo estão descritas na *Tabela 4*.

Não foram obtidos os espectros de fluorescência para amostras contendo 2,3-benzantraceno sorvido na superfície dos polímeros devido à alta temperatura necessária para a sublimação desse fluoróforo. Seu ponto de fusão atinge valores acima de 300°C e o procedimento que se propõe para a deposição dos fluoróforos nos polímeros levaria à

destruição dos polímeros, que têm temperaturas de fusão e de transição vítrea muito menores que esta.

Tabela 4: Condições empregadas para a deposição dos fluoróforos na superfície dos polímeros.

<i>Fluoróforo</i>	<i>Amostras concentradas</i>		<i>Amostras diluídas</i>	
	<i>T (°C)</i>	<i>t (s)</i>	<i>T (°C)</i>	<i>t (s)</i>
antraceno	45	240	55	50
1-metil-antraceno	40	120	60	30
2-metil-antraceno	50	300	55	210
9-metil-antraceno	40	240	60	25
1,2-benzantraceno	65	360	70	240
fenantreno	40	180	55	25
pireno	40	180	45	95
naftaleno	45	120	30	30
1-metil-naftaleno	40	60	30	60
2-metil-naftaleno	40	60	30	60

Essas condições variaram de fluoróforo para fluoróforo, devido aos diferentes valores de pressão de vapor, e também de polímero para polímero, devido às diferentes temperaturas de transição vítrea de cada material.

2.4 Caracterização dos filmes poliméricos

A análise térmica dos polímeros foi realizada em um termoanalisador 4100, módulo MDSC 2910 da TA Instruments. Procedeu-se dois aquecimentos sucessivos de uma mesma amostra, na faixa de temperatura de -150 a 200 °C para os polietilenos e de -80 a 200 °C para os EVAs e PVAc, com velocidade de aquecimento de 10 °C/min, intercalados por um resfriamento rápido de 20 °C/min, em atmosfera de nitrogênio, com o intuito de se determinar as temperaturas de fusão e/ou transição vítrea da amostra.

Obteve-se o difratograma num difratômetro de raios-X SHIMADZU XD-3A, com fonte de $\text{CuK}\alpha$, corrente de 20 mA e tensão de 30 kV, varrendo a faixa de $2^\circ < 2\theta < 50^\circ$.

Realizou-se a análise termogravimétrica das amostras dos polímeros em um analisador termogravimétrico 5100, Módulo TGA 2050 da TA Instruments, na faixa de temperatura de 30 a 900 °C, empregando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e atmosfera de argônio.

2.5. Obtenção dos espectros de fluorescência

Os espectros de fluorescência e de excitação foram obtidos em um espectrofluorímetro AMINCO/SLM-500 da SLM-INSTRUMENTS, Inc., tendo como fonte de excitação uma lâmpada de xenônio de 250 W, monocromadores de emissão e de excitação do tipo *Czerny-Turner*, com grade holográfica de 1200 linhas/mm. A eficiência máxima no monocromador de emissão é em 500 nm e no monocromador de excitação é em 300 nm. Este instrumento permite o uso de diversas aberturas de fenda nos dois monocromadores.

As amostras poliméricas foram dispostas no interior do equipamento, formando um ângulo de 45° com o feixe de luz incidente. Um detector é posicionado a 90° do orifício de excitação para a detecção da fluorescência. Dependendo da orientação da amostra no porta-amostras, pode-se determinar o espectro de fluorescência com a luz de excitação atravessando a amostra (*back-face*) ou sofrendo reflexão na face sobre a qual ela incide (*front-face*). A configuração *back-face* foi utilizada no registro dos espectros dos fluoróforos sorvidos na massa dos polímeros e a configuração *front-face*, no registro da fluorescência das amostras contendo fluoróforo sorvido na superfície polimérica.

Para a obtenção dos dados a $T = -196$ °C, os filmes poliméricos foram acondicionados em tubos de quartzo e mantidos sob vácuo nos tubos selados. Os tubos foram colocados em um *frasco de Dewar* contendo nitrogênio líquido que foi colocado, por

sua vez, no interior do espectrofluorímetro também de modo que as amostras formassem um ângulo de 45° com a radiação incidente.

As soluções 10⁻⁴ mol L⁻¹ e 10⁻⁵ mol L⁻¹ dos fluoróforos em tolueno foram colocadas em cubetas de quartzo de 1cm de caminho óptico e com as quatro faces transparentes, de forma que a emissão pudesse ser captada também a 90°.

Foram obtidos, primeiramente, os espectros de excitação, com o objetivo de se escolher os melhores comprimentos de onda para a obtenção dos espectros de emissão. Após a identificação da banda de maior intensidade do espectro de excitação, foram obtidos espectros de emissão com excitação no comprimento de onda correspondente ao máximo desta banda. Foram, em seguida, obtidos espectros de fluorescência, excitando-se a amostra em comprimentos de onda a poucos nanômetros abaixo e acima deste, para que se pudesse avaliar a ocorrência de deslocamento espectral em função do comprimento de onda de excitação (*Figura 10*). Os valores dos comprimentos de onda da banda de fluorescência usada para a determinação do espectro de excitação e dos comprimentos de onda de excitação usados na determinação dos espectros de fluorescência estão resumidos na *Tabela 5*:

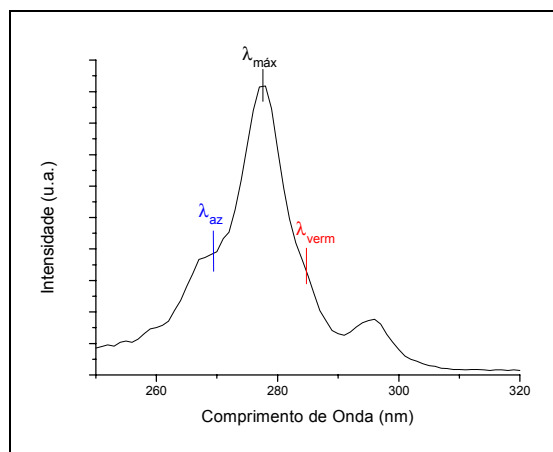


Figura 10: Regiões da banda de excitação de um fluoróforo genérico com λ_{az} , $\lambda_{máx}$ e λ_{verm} correspondendo aos comprimentos de onda utilizados para a excitação das amostras.

Tabela 5: Valores dos comprimentos de onda de excitação e emissão usados na obtenção dos espectros de fluorescência e excitação, respectivamente.

Comprimentos de onda (nm) utilizados		
Molécula	Emissão	Excitação
antraceno	405	355, 360*, 365
1-metil-antraceno	405	355, 362*, 367
2-metil-antraceno	409	355, 360*, 365
9-metil-antraceno	416	365, 370*, 375
1,2-benzantraceno	388	285, 290*, 295
2,3-benzantraceno	478	291, 295*, 298
fenantreno	350	290, 295*, 299
pireno	374	333, 337*, 340
naftaleno	336	270, 275*, 280
1-metil-naftaleno	339	276, 283*, 288
2-metil-naftaleno	338	284, 288*, 290

* corresponde ao máximo de intensidade da banda de excitação da transição eletrônica de menor energia.

Não foram obtidos os espectros de fluorescência para amostras sorvidas na superfície dos polímeros devido à alta temperatura necessária para a sublimação do 2,3-benzantraceno. Seu ponto de fusão atinge valores acima de 300°C e o procedimento usado para a deposição dos fluoróforos nos polímeros levaria à destruição dos polímeros, que têm temperaturas de fusão e de transição vítrea muito menores que esta.

2.6. Obtenção das curvas de decaimento de fluorescência

As curvas de decaimento de fluorescência foram obtidas em um espectrofluorímetro com resolução temporal FL900 - *single photon counting* da Edinburgh Instruments, que usa uma lâmpada de *flash* constituída por eletrodos de tungstênio/tório (90/10), gás hidrogênio a uma pressão de 0,40 bar, lente condensadora de *Spectrosil B*

com abertura de até 40 mm, fotomultiplicadora de sincronização com um cabo de fibra óptica, completamente controlada por computador e capaz de produzir pulsos de luz de nano-segundos, com taxas de repetição maiores de 50 kHz. O equipamento possui dois monocromadores, um na saída da fonte de radiação que seleciona o comprimento da onda para a excitação da amostra e outro na saída da cabine de amostras que seleciona o comprimento de onda no qual se monitora o decaimento de fluorescência. Para isso usa a técnica conhecida como *time correlated single photon counting (TCSPC)*, operando em faixas de tempo de decaimento de fluorescência de 1 ns a 100 μ s. O princípio do TCSPC é baseado na deflexão de fótons, um a um, e na medida de seu tempo de chegada, com respeito a um sinal de referência, que geralmente é o pulso da luz de excitação. É um método estatístico que emprega uma fonte de luz altamente repetitiva para acumular um número suficiente de fótons, necessários para a precisão dos dados.

As curvas de decaimento obtidas são analisadas por um programa fornecido pelo fabricante que realiza uma deconvolução das curvas do sinal da amostra com o sinal da lâmpada, obtida através do espalhamento da luz por uma solução de sílica coloidal denominada *Ludox*[®]. A deconvolução das curvas é realizada através de rotinas não lineares de mínimos quadrados que minimiza o valor do parâmetro χ^2 até que se obtenha um valor menor que 1,2 e não haja desvios sistemáticos do valor zero nas curvas resultantes. Para tanto, usa a função multiexponencial:

$$I_0(t) = A + B_1 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + B_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + B_3 \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right) + B_4 \exp\left(-\frac{t}{\tau_4}\right) \quad (48)$$

onde $\tau_1 > \tau_2 > \tau_3 > \tau_4$ são as constantes de tempo de decaimento e B_i os fatores pré-exponenciais.

O parâmetro χ^2 propicia a melhor sobreposição entre os dados obtidos ($N_{(tk)}$) e os valores calculados de decaimento ($N_{c(tk)}$) e é dado pela equação:

$$\chi^2 = \sum_{k=1}^n \frac{1}{\sigma_k^2} [N_{(tk)} - N_{c(tk)}]^2 = \sum_{k=1}^n \frac{[N_{(tk)} - N_{c(tk)}]^2}{N_{(tk)}} \quad (49)$$

onde $N_{(tk)}$ são os dados adquiridos, $N_{c(Tk)}$ são os valores de decaimento calculados e σ_k é o desvio padrão entre os dados obtidos.

O valor de χ^2 é a soma dos desvios quadrados entre os valores medidos de decaimento $N_{(Tk)}$ e os valores esperados $N_{c(Tk)}$ e quando seu valor é próximo de 1, a curva de decaimento medida é similar à curva calculada.

A exemplo do procedimento para a obtenção dos espectros de excitação e de fluorescência em condições fotoestacionárias, a amostra pode ser disposta tanto na configuração de *front-face* quanto de *back-face* para a obtenção dos dados de decaimento de fluorescência, com as amostras dispostas no interior do equipamento, de modo a formar um ângulo de 45° com o feixe de luz incidente. A utilizada foi a configuração *back-face*, que fornece um melhor sinal e, portanto, a aquisição das curvas de decaimento se torna um processo mais rápido. Aqui também a radiação incidente forma um ângulo de 90° com o monocromador de emissão, localizado na saída da cabine de amostras.

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização dos polímeros

Nos termogramas do PEAD e do PEBD (*Figuras 11 e 12*) obtidos através da técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC), surgem picos endotérmicos bastante estreitos, a 95 °C para o PEBD e a 111 °C para o PEAD, que se referem à fusão de cristais bem organizados que compõem a parte cristalina desses materiais, cujas áreas são proporcionais aos valores de entalpia de fusão dos materiais.

Nos termogramas dos EVAs (*Figuras 11 e 12*), a obtenção de um sinal alargado na faixa de temperatura de 40 °C a 67 °C corresponde ao processo de fusão dos diversos

cristais formados pelos segmentos etilênicos de cadeia presentes nos copolímeros. Como existe uma distribuição de tamanhos de cristais o pico endotérmico passa a representar uma distribuição de temperaturas de fusão, próximas umas das outras, se tornando alargado. Esse alargamento se torna maior conforme o teor de acetato de vinila nos copolímeros aumenta e pode ser relacionado a uma perda de cristalinidade do polímero devido à presença dos grupos acetato, já que estes se encontram dispostos aleatoriamente nas cadeias poliméricas e excluídos da fase cristalina [78]. Como os grupos acetato não participam do retículo cristalino desses copolímeros, o grau de cristalinidade dos EVAs pode ser calculado assumindo-se que as áreas cristalinas que eventualmente apresentem, são compostas unicamente de segmentos etilênicos. Então, como os valores das entalpias de fusão obtidas nos termogramas desses materiais serão relativas à fusão desses segmentos etilênicos, torna-se válido o uso do valor da entalpia de fusão de um cristal de polietileno linear para o cálculo do grau de cristalinidade dos copolímeros.

Também se nota que os termogramas dos EVAs apresentam uma ondulação na região atribuída à fusão, que segundo *Brogly* [80], é devida à existência de diferentes tipos de estrutura cristalina, com maior ou menor grau de organização, levando ao surgimento de diversos picos de fusão.

Como não há regiões cristalinas no PVAc, as mudanças térmicas que ocorrem nesse polímero não caracterizam essa mudança de estado. Se torna possível estimar o valor da temperatura de transição vítrea desse polímero pelo termograma, utilizando-se o método das tangentes, obtendo-se então a temperatura de 30 °C. Esse valor é concordante com os encontrados na literatura ($T_g \approx 30$ °C) [81-83].

Com os valores de $\Delta H_{fusão}$ obtidos nos termogramas, pode-se calcular o grau de cristalinidade (χ), partindo-se da relação:

$$\chi = \Delta H / \Delta H_0 \quad (50)$$

Onde: ΔH é a entalpia de fusão da amostra e $\Delta H_0 = 288,7\text{J/g}$ [82] é a entalpia de fusão de um cristal de polietileno 100% cristalino.

PEAD e o PEBD são os mais cristalinos e o grau de cristalinidade dos EVAs diminui conforme aumenta o teor de acetato presente no copolímero (*Tabela 6*). A cristalinidade das amostras de PEAD é maior que as de PEBD porque o PEBD apresenta um número de ramificações muito maior que as existentes no PEAD, o que dificulta a organização dos cristais. Nos EVAs o grau de cristalinidade diminui conforme aumenta o teor de acetato presente no copolímero porque os grupos acetato não participam da parte cristalina do material, enriquecendo a parte amorfa.

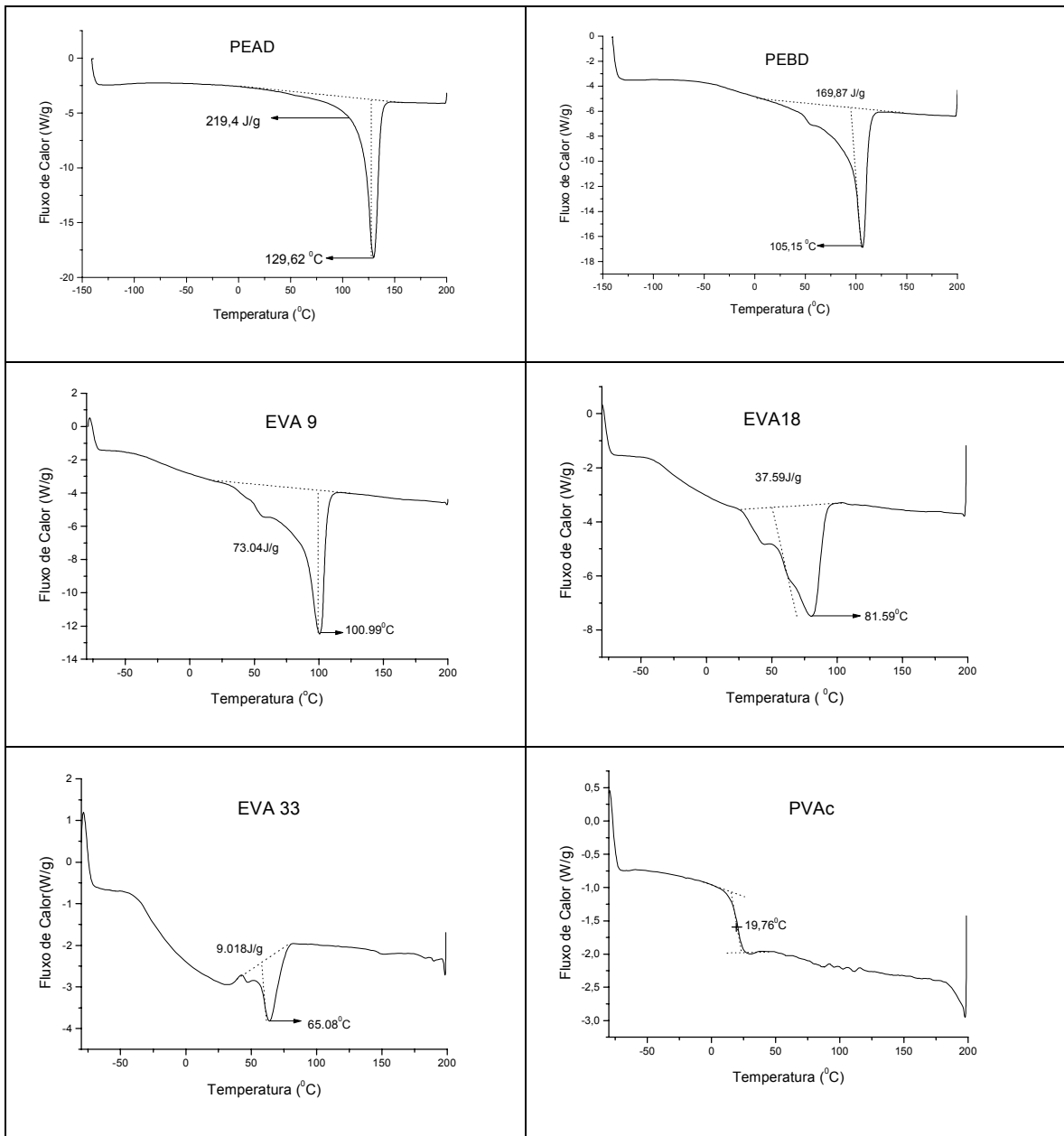


Figura 11: Curvas de DSC (primeiro aquecimento) para amostras de PEAD, PEBD, EVA9, EVA18, EVA33 e PVAc, com velocidade de varredura de 10 °C/min.

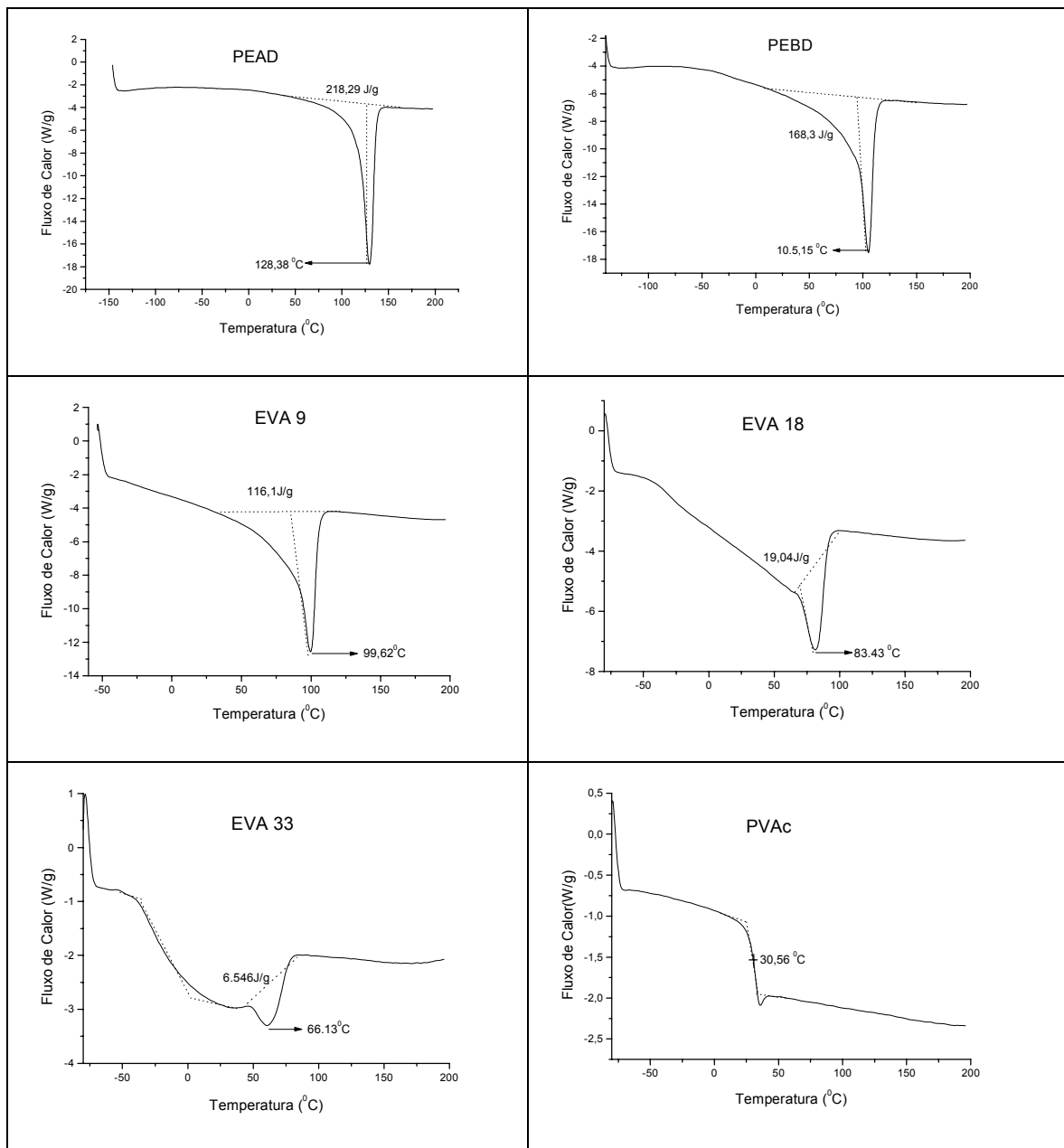


Figura 12: Curvas de DSC (segundo aquecimento) para amostras de PEAD, PEBD, EVA9, EVA18, EVA33 e PVAc, com velocidade de varredura de 10 °C/min.

O grau de cristalinidade do polímero também foi determinado através da técnica de difração de raios-X, considerando-se as áreas obtidas da deconvolução dos picos de espalhamento e que correspondem à parte cristalina, dividida pela área total dos picos,

incluindo a relativa ao espalhamento inhomogêneo da radiação pela região amorfa ^[81] (*Figura 13*).

A deconvolução dos picos foi feita utilizando-se o programa FIT52.

Na *Figura 13* estão mostrados os difratogramas de raios-X obtidos para os polímeros PEAD, PEBD, EVA9, EVA18, EVA33 e PVAc.

Os difratogramas obtidos para as amostras de PEAD e PEBD apresentam dois picos em $2\theta = 21^\circ$ e $2\theta = 24^\circ$, que correspondem aos planos cristalinos [100] e [200] do polietileno, respectivamente. Nota-se também a presença de uma banda atribuída ao espalhamento da radiação pela região amorfa do material, o que caracteriza o polietileno como um material semi-cristalino ^[81].

Os difratogramas obtidos para as amostras dos copolímeros EVAs 9, 18 e 33 apresentam também picos relativos à região cristalina da amostra e uma banda de espalhamento, correspondente à região amorfa. Pela *Figura 13*, nota-se que a amostra de EVA9 apresenta dois picos cristalinos, a $2\theta = 21^\circ$ e $2\theta = 24^\circ$, embora com intensidades menores que os existentes nas amostras de polietileno e uma banda de espalhamento mais intensa que as observadas nestas últimas, indicando a diminuição da cristalinidade no copolímero. Conforme maior é o teor de acetato presente no copolímero, menor é a intensidade dos picos em $2\theta = 21^\circ$ e $2\theta = 24^\circ$, tanto que no EVA18 não se nota a presença do pico referente ao plano [200] e no EVA33, nem mesmo o pico correspondente ao plano [100] é identificado, o que indica que a cristalinidade nestes compostos é bastante diminuída quando o teor de acetato é aumentado.

Não foi possível determinar a área do pico cristalino para as amostras de PVAc, confirmando ser esse material praticamente amorfo. Para o EVA 33, obteve-se um valor de cristalinidade bastante pequeno, o que indica que este também é constituído por praticamente matéria amorfa.

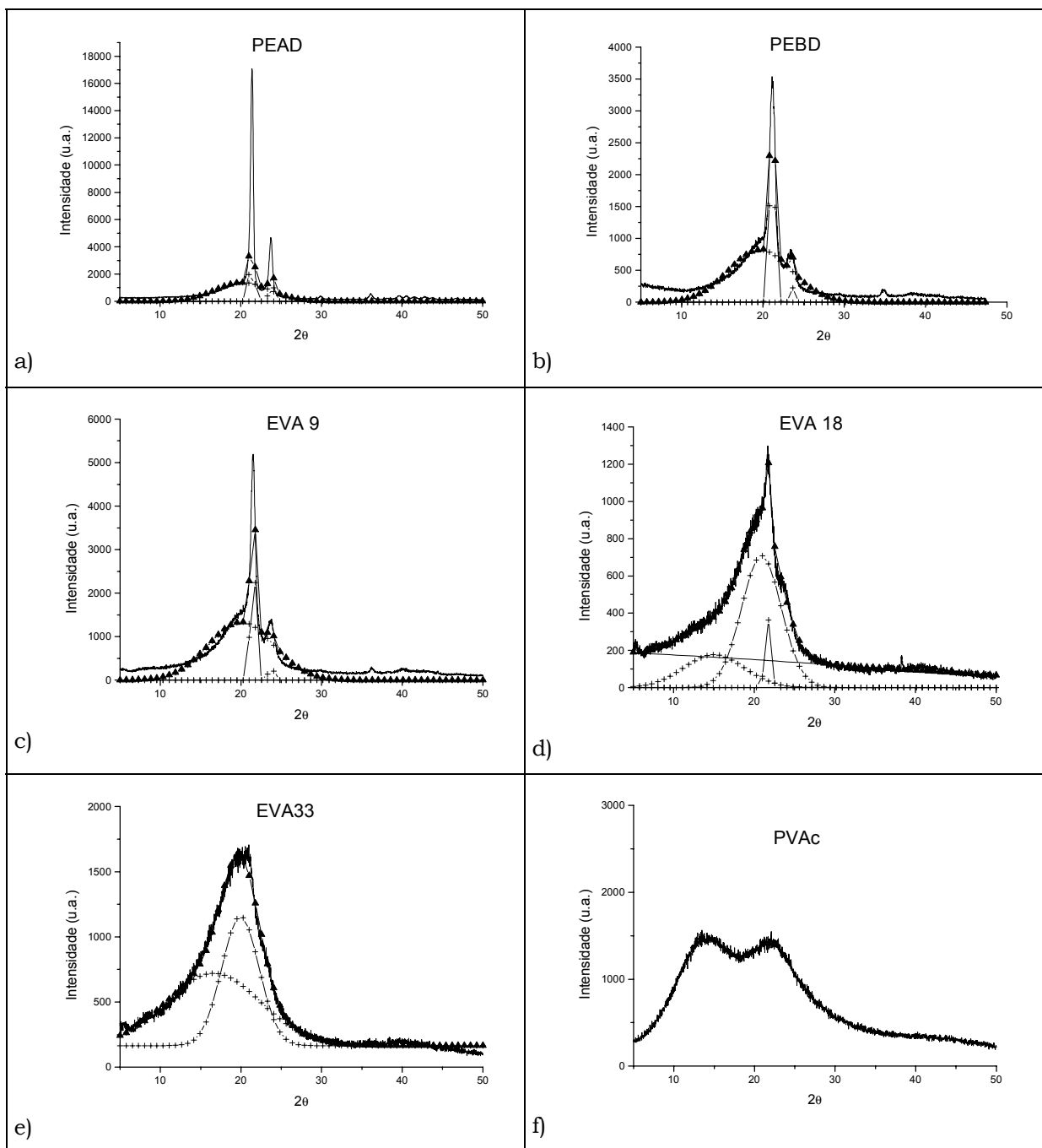


Figura 13: Difratogramas de Raio-X dos polímeros a) PEAD, b) PEBD, c) EVA9, d) EVA18, e) EVA33 e f) PVAc (curvas espessas), as curvas de deconvolução (curvas com cruzeiros) e as curvas resultantes da deconvolução (curvas com triângulos).

Os resultados de cristalinidade obtidos desses difratogramas são comparados aos resultados obtidos a partir da técnica de DSC para que se confirme a caracterização das amostras (*Tabela 6*).

A análise termogravimétrica consiste na medida da perda de massa do material quando este é submetido a um processo de degradação térmica, que ocorre a uma velocidade de aquecimento preestabelecida e em atmosfera inerte de argônio.

Observa-se pela *Figura 14* que a degradação do PVAc ocorre gradualmente e corresponde à degradação dos grupos acetato de vinila que o compõe. Nos EVAs ela ocorre em duas etapas: a temperaturas menores ocorre a degradação dos grupos acetato e a redução mássica depende do teor de acetato de vinila existente em cada amostra. Na faixa de temperatura de 360 a 450 °C ocorre a decomposição dos EVAs a ácido acético e poliolefinas e de 450 a 550 °C, as olefinas são decompostas em 1-butenos, etileno, metano e dióxido de carbono [84]. A maiores temperaturas ocorre a degradação das cadeias etilênicas, e ocorre na mesma faixa de temperatura em que se inicia o processo de degradação do PEAD e do PEBD. Para esses últimos, a perda de massa ocorre em uma única etapa, caracterizando a decomposição das cadeias etilênicas e apenas delas [84].

Maurin et. al [84,85] propôs um método de cálculo do teor de acetato de vinila nos copolímeros de EVA. Nele determina-se o ponto de inflexão do termograma para o primeiro passo da decomposição térmica do polímero e multiplica-se essa porcentagem pela razão entre as massas moleculares do monômero e do ácido acético. Os resultados estão na *Tabela 6*.

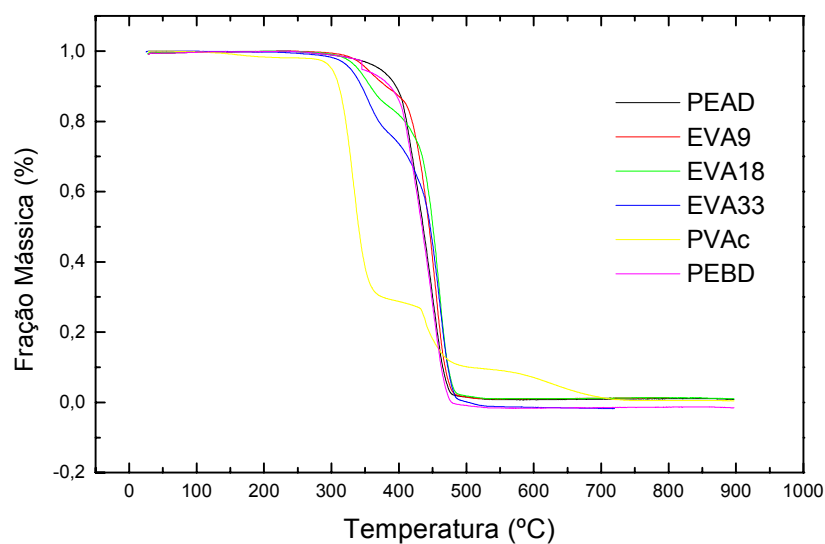


Figura 14: Termogramas das amostras dos polímeros PEAD, PEBD, EVA9, EVA18, EVA33 e PVAc, obtidos por TGA a 10 °C/min, em atmosfera de argônio.

Tabela 6: Propriedades dos polímeros utilizados neste trabalho: temperatura de fusão (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_f) obtidos por DSC, grau de cristalinidade ($\chi\%$) obtidos por difração de raio-X e DSC; teor de acetato de vinila nos copolímeros e no PVAc determinados por TGA.

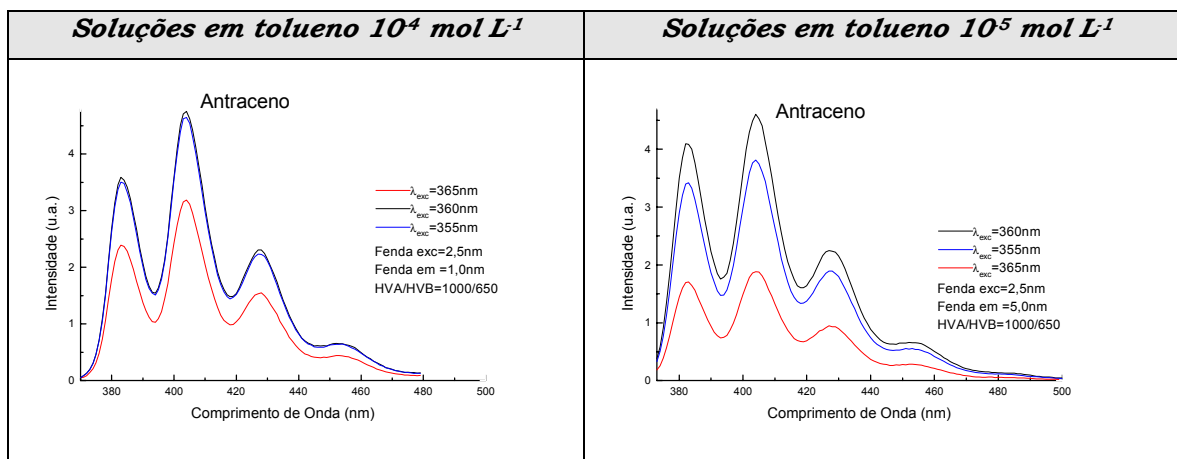
	PEAD	PEBD	EVA 9	EVA 18	EVA 33	PVAc
T_f (°C)	128	105	100	83	66	-
ΔH_f (J/g)	218	168	116	19	-	-
$\chi\%$ (DSC)	74	57	40	7	-	-
$\chi\%$ R-X	44	56	30	20	0,2	-
Massa perdida (%) - $T=400$ °C	-	-	7	14	26	78
teor de VAc (%)	-	-	9	18	33	99

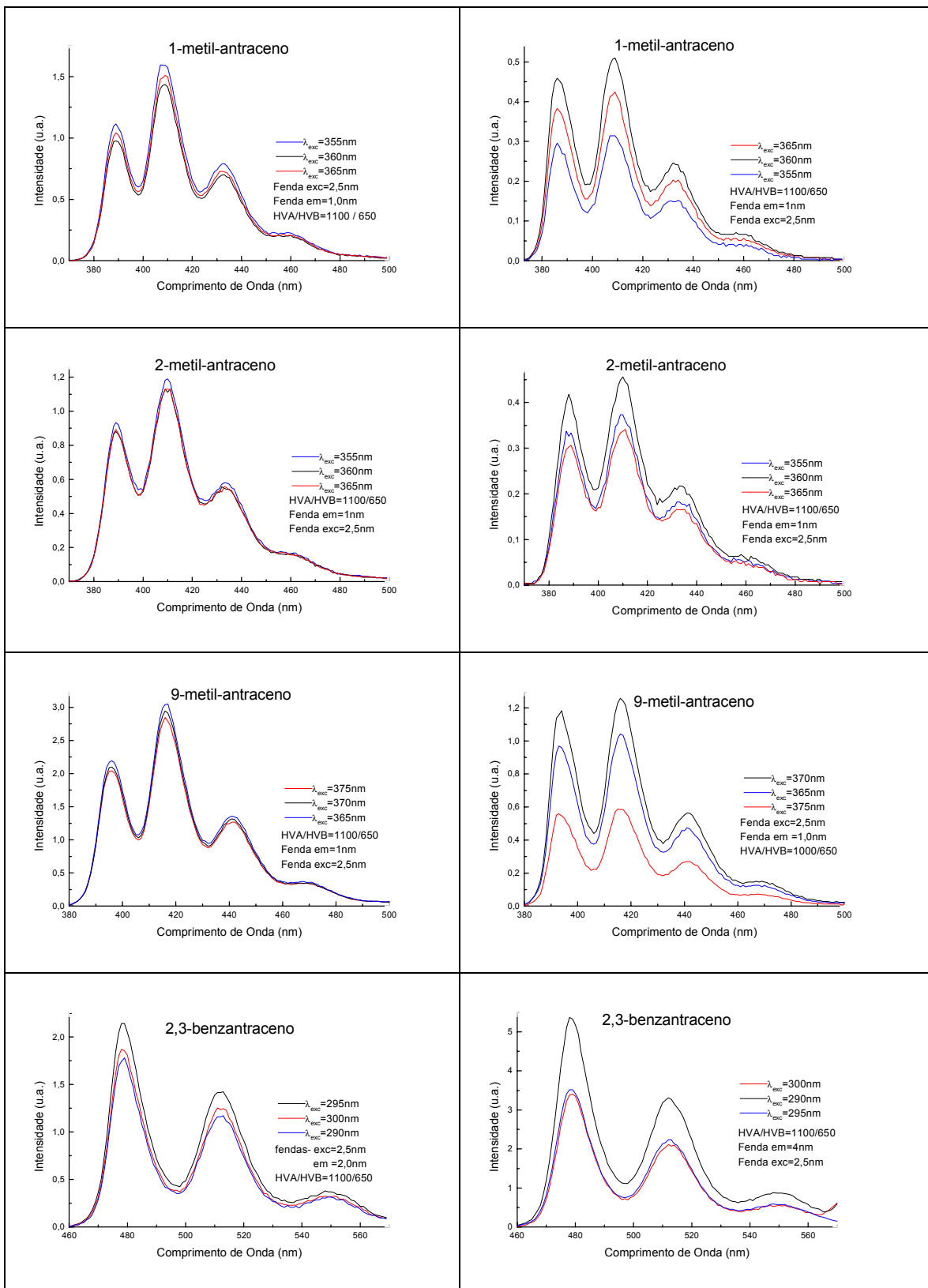
3.2 Espectroscopia de Fluorescência

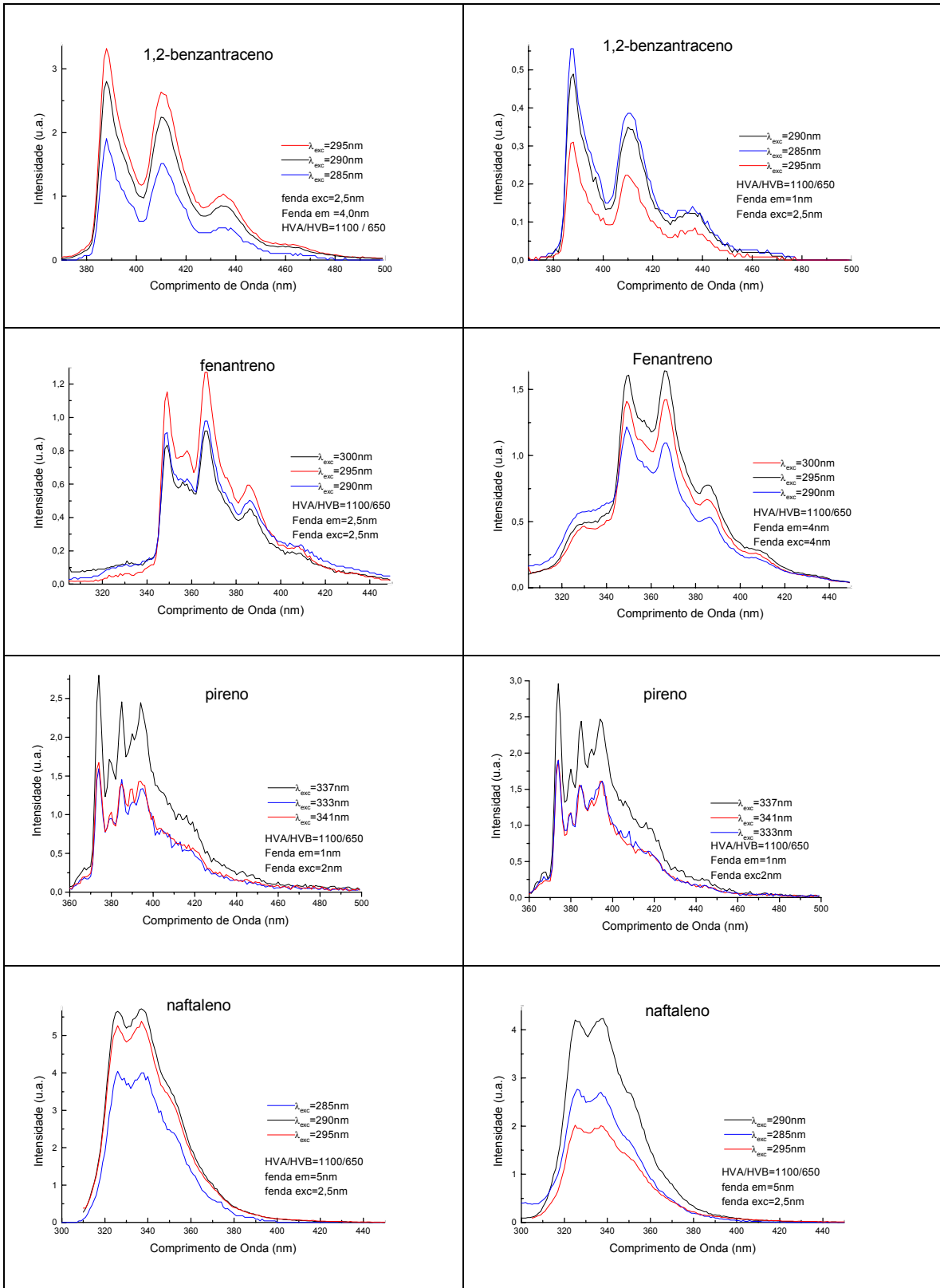
Obteve-se os espectros de excitação e de emissão em condições fotoestacionárias dos fluoróforos sorvidos na massa e na superfície das matrizes poliméricas PEAD, PEBD, EVA9, EVA18, EVA33 e PVAc, em temperatura ambiente ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) e a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, e em solução de tolueno, nas concentrações $10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$ e $10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$, utilizando o espectrofluorímetro AMINCO/SLM-500.

a. Espectros de fluorescência em tolueno

Foram obtidos os espectros eletrônicos de fluorescência dos fluoróforos em solução de tolueno, nas concentrações $10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$ e $10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$, utilizando-se três comprimentos de onda para a excitação, sendo um deles correspondente ao máximo de uma banda de absorção, um deslocado para o azul (comprimento de onda menor) e o último deslocado para o vermelho. Estes espectros estão mostrados na *Figura 15*. Os espectros de excitação correspondentes a estas amostras estão no *Apêndice 1*.







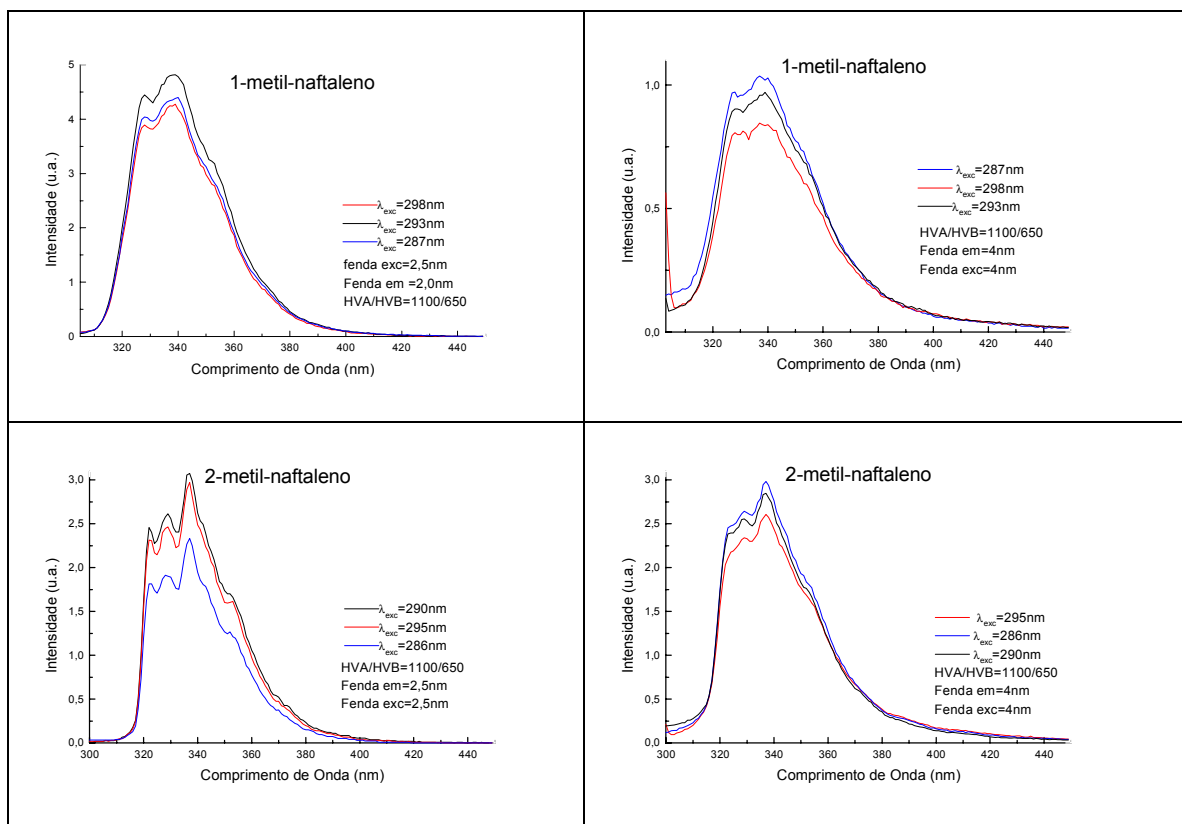


Figura 15: Espectros de fluorescência das soluções dos fluoróforos em tolueno, nas concentrações 10^{-4} mol L $^{-1}$ e 10^{-5} mol L $^{-1}$.

Observando-se a Figura 15, nota-se que não há deslocamento das bandas de fluorescência de nenhum dos fluoróforos estudados, conforme se procede a excitação de cada fluoróforo nos três comprimentos de onda diferentes. Isso já era esperado porque sabe-se que a ocorrência ou não dessa espécie de deslocamento de bandas é dependente da relação existente entre os tempos de relaxação do solvente e dos tempos de decaimento de fluorescência dos fluoróforos. Em soluções líquidas, o tempo de relaxação do meio é muito mais rápido que o de decaimento da fluorescência de qualquer um dos fluoróforos utilizados neste estudo.

Ao se observar os espectros eletrônicos de fluorescência obtidos para os fluoróforos em solução, nota-se algumas variações que caracterizam a influência que a alta concentração pode ter sobre os dados adquiridos.

No geral, observa-se que os espectros eletrônicos de fluorescência obtidos para as amostras contendo antraceno e derivados se apresentam vibracionalmente estruturados, sendo compostos por 4 bandas vibrônicas que surgem na região de 380 a 500 nm. A análise dos espectros de fluorescência obtidos para esses fluoróforos mostra que conforme a concentração da amostra é aumentada, ocorre uma redução da intensidade da banda vibracional de maior energia do espectro eletrônico de fluorescência, quando comparada às demais bandas vibracionais que compõem o espectro. Isso se deve à existência de uma sobreposição da última banda vibrônica do espectro eletrônico de absorção e da primeira banda vibrônica do espectro de fluorescência, a $\lambda = 381$ nm no caso do antraceno sem substituintes. Por isso procedeu-se a excitação das amostras que contêm essas moléculas, utilizando-se o comprimento de onda máximo da segunda banda vibracional mais intensa do espectro eletrônico de absorção do antraceno, a $\lambda = 360$ nm. A sobreposição dos espectros eletrônicos de fluorescência e de absorção, responsável por esse processo de auto-absorção e re-emissão é mostrada na *Figura 16*.

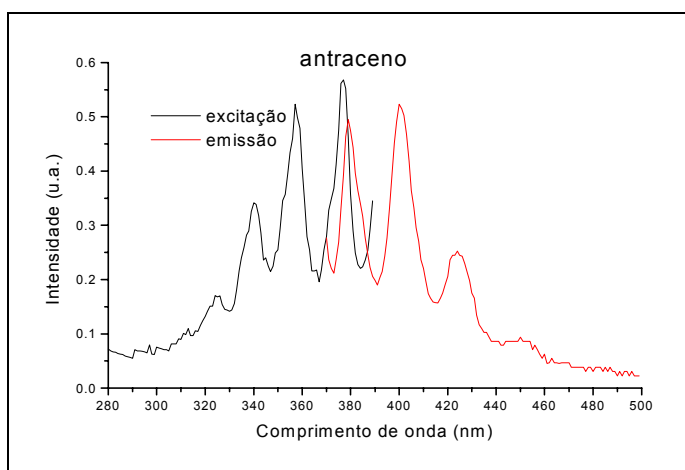


Figura 16: Sobreposição dos espectros de excitação ($\lambda_{em} = 402$ nm) e fluorescência ($\lambda_{exc} = 360$ nm) do antraceno em PEAD.

Os derivados metilados do antraceno também apresentam essa sobreposição espectral, mas a comprimentos de onda deslocados para energias menores, já que os espectros eletrônicos de metil-antracenos têm praticamente a mesma forma que a do espectro obtido para o antraceno sem substituintes, mas se apresentam deslocados.

Verificou-se que a substituição na posição *nove* do antraceno produz um deslocamento da banda de menor energia do espectro de absorção para a região do vermelho maior que o observado para outras posições. No espectro de fluorescência, nota-se o deslocamento da banda (0,0) de 381nm no antraceno, para 392 nm no 9-metil-antraceno. Além de causar um deslocamento de bandas para a região do vermelho, a substituição também tem uma certa influência nas intensidades relativas das bandas vibrônicas. Na *Figura 17* estão mostrados os espectros de fluorescência de antraceno e seus derivados em tolueno, em baixa concentração.

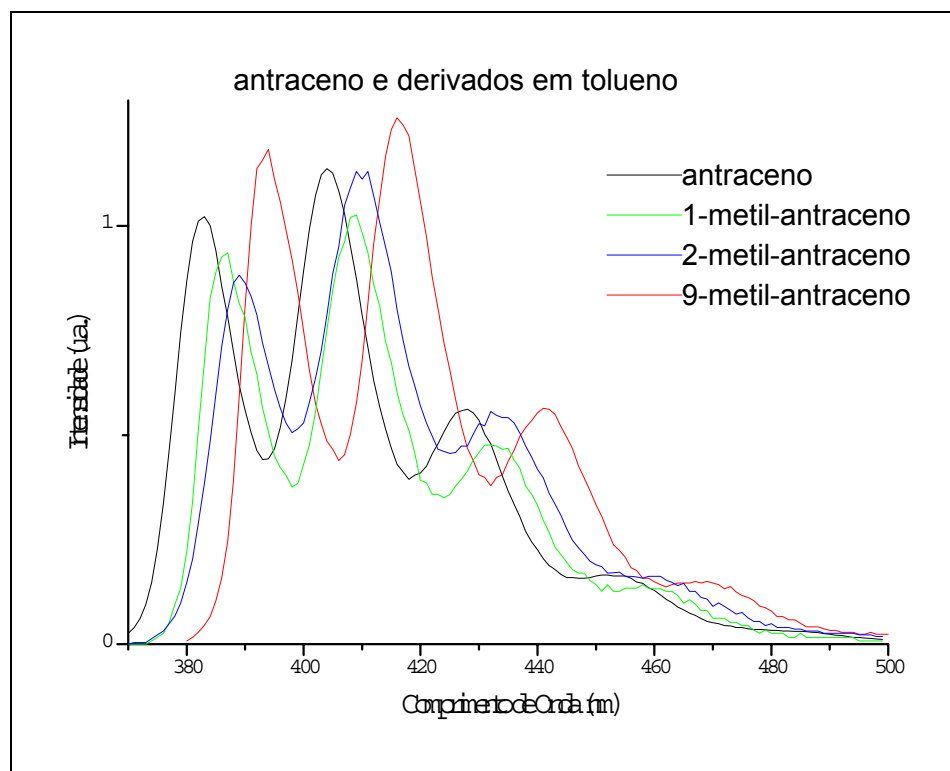


Figura 17: Espectros de fluorescência de antraceno e derivados em solução 10^{-5} mol L⁻¹: amostras excitadas no máximo da banda de excitação.

A exemplo do observado para as amostras contendo antraceno, os espectros eletrônicos de fluorescência que foram obtidos para as de 1,2-benzantraceno e de 2,3-benzantraceno são também vibracionalmente estruturados, além de apresentarem forma semelhante ao espectro do antraceno. Os espectros de fluorescência do 1,2-benzantraceno surgem na região de 385 e 500 nm, enquanto que os espectros devidos ao 2,3-benzantraceno se encontram ainda mais deslocados, aparecendo na região de 470 a 570 nm. Os espectros de fluorescência desses compostos não apresentam diferenças significativas, quando em solução nas concentrações 10^{-4} e 10^{-5} mol L⁻¹. Comparando-se os espectros do 1,2-benzantraceno obtidos para as soluções de tolueno nota-se que, embora a intensidade relativa das bandas de emissão I e II diminua em 12% quando a concentração das amostras aumenta de 10^{-5} mol L⁻¹ para 10^{-4} mol L⁻¹, a banda I permanece sempre como a mais intensa.

As bandas vibracionais de maior energia no espectro de fluorescência que se obtém para o fenantreno têm intensidade diminuída quando se compara o espectro obtido para a solução concentrada com o obtido para a solução diluída. Isso leva a crer que o espectro de fluorescência pode estar sendo afetado por processos de auto-absorção e re-emissão [22-24]. No entanto, como também os espectros de fluorescência e de excitação são bastante deslocados entre si (grande separação Stokes), alguns autores consideram a possibilidade de que possa haver uma mudança na geometria dos estados eletrônicos excitados da molécula, já que essa distorção poderia levar a uma diminuição da energia do sistema excitado, com respeito à configuração não distorcida ou ao estado eletrônico fundamental [22-24].

Ocorre que, segundo Azumi [24] e Akiyama [22], o espectro de excitação que se obtém com um máximo a 295 nm é devido à absorção que parte do estado fundamental A_{1g} e leva a molécula ao segundo estado excitado B_{1u}. Como também para o fenantreno, a

exemplo do pireno, há um acoplamento vibrônico [29,42] entre os estados eletrônicos excitados de mais baixa energia (S_1 e S_2), a transição $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ embora proibida por simetria, ocorre e seu comprimento de onda máximo, relativo à transição (0,0), é sobreposto ao máximo de fluorescência que surge a 350 nm [22]. Portanto, embora não possa ser mostrado pelos espectros obtidos experimentalmente, existe um processo de auto-absorção ocorrendo para o fenantreno, devido a sobreposição de bandas dos espectros de excitação e de fluorescência.

Observando-se os espectros de fluorescência obtidos para o pireno em solução de tolueno em condições fotoestacionárias, nota-se que quando a solução está mais concentrada, há a diminuição da intensidade relativa da primeira banda vibracional que compõe o espectro eletrônico de fluorescência. Isso é resultado da ocorrência do processo de auto-absorção e re-emissão nesta molécula quando em alta concentração e é devido à sobreposição dos espectros de fluorescência e de absorção relativos a uma transição que, na realidade, é proibida por regras de seleção de simetria [29].

Apesar de estar evidente o efeito de concentração na solução mais concentrada de pireno, não há a presença, no espectro de fluorescência, da banda alargada, em torno de 390 nm, relativa à formação de excímeros. Isso indica que a concentração de 10^{-4} mol L^{-1} não é suficiente para que as moléculas de pireno se associem para formar o dímero na configuração sanduíche.

Os espectros de excitação que se obtém são também vibracionalmente estruturados, apresentando um máximo em 337 nm. Essa resolução espectral é aumentada quando a amostra está em baixa concentração, o que também pode ser usado para garantir que a amostra em estudo esteja nas condições ótimas para análise.

A *Figura 15* mostra também os espectros de fluorescência obtidos para o naftaleno e seus derivados. Nota-se um deslocamento espectral de acordo com a posição da substituição. A substituição na posição 1 fornece um espectro relativamente mais deslocado que quando a substituição se dá na posição 2 porque, como visto em **1.6.1**, a

substituição em uma ou outra posição leva a uma alteração das energias relativas dos estados excitados ${}^1B_{1u}$ e ${}^1B_{2u}$ [16] e, portanto, pode-se observar que para essa classe de compostos a presença do substituinte metila nas posições 1 ou 2 altera levemente a forma do espectro de emissão com relação ao naftaleno.

Ao se analisar os espectros de fluorescência obtidos para as soluções em tolueno de naftaleno e derivados, nas concentrações 10^{-4} e 10^{-5} mol L $^{-1}$, não se observa a banda alargada e desestruturada, centrada a 390 nm e que é característica da presença de excímeros, indicando que essa espécie não se forma nessas concentrações. Portanto, a observação de excímeros em solução de tolueno exige uma concentração maior que 10^{-4} mol L $^{-1}$. Além disso, os espectros em ambas concentrações são bastante semelhantes, indicando que existe um pequeno efeito do aumento da concentração nos espectros eletrônicos desses sistemas. Isto leva a uma primeira conclusão de que em solução de tolueno (viscosidade de 5,903 mpoise [89]), à temperatura ambiente e em concentrações menores que 10^{-4} mol L $^{-1}$, o espectro de fluorescência é independente do comprimento de onda de excitação no que diz respeito à energia do espectro, ou seja, não sofre deslocamentos ou alargamentos conforme se altera o comprimento de onda utilizado para a excitação da amostra. Isso implica que a desativação do fluoróforo excitado somente se dá após o ambiente formado pelas moléculas de solvente ao redor do fluoróforo ter sofrido o processo de relaxação que leva o sistema a uma configuração de mais baixa energia, indicando que o tempo de relaxação do solvente, $\tau_R < 5$ ns que é o menor tempo de decaimento de fluorescência relativo à moléculas usadas neste trabalho (*Tabela 1*).

b. Espectros de fluorescência nas matrizes poliméricas

Da mesma forma que para as amostras em solução, foi estudado o efeito da concentração sobre os espectros de excitação e de fluorescência das moléculas sorvidas nos polímeros. Neste caso, foram realizados dois tipos de estudos: dos fluoróforos sorvidos na massa polimérica e em superfície.

No caso do antraceno e de seus derivados metilados, observou-se que a banda vibracional de maior energia do espectro de fluorescência sofre uma diminuição de intensidade relativa quando o sistema se encontra mais concentrado, como mostra a *Figura 18*. A diminuição da intensidade da primeira banda vibracional do espectro de fluorescência é similar ao que ocorre nas soluções de tolueno 10^{-4} mol L⁻¹ e 10^{-5} mol L⁻¹ e, portanto, é explicada da mesma maneira. Com relação aos espectros de excitação que estão no **Apêndice 1**, tanto para antraceno quanto para seus derivados metilados sorvidos nas matrizes poliméricas ou em solução, nota-se um alargamento das bandas dos espectros das amostras mais concentradas, em relação aos obtidos para as amostras mais diluídas.

Os espectros de excitação que se obtém para essas amostras são também bastante estruturados vibracionalmente, apresentando a banda vibracional de menor energia como a mais intensa. Além disso, se apresentam como imagem especular dos espectros de fluorescência, com um pequeno deslocamento Stokes.

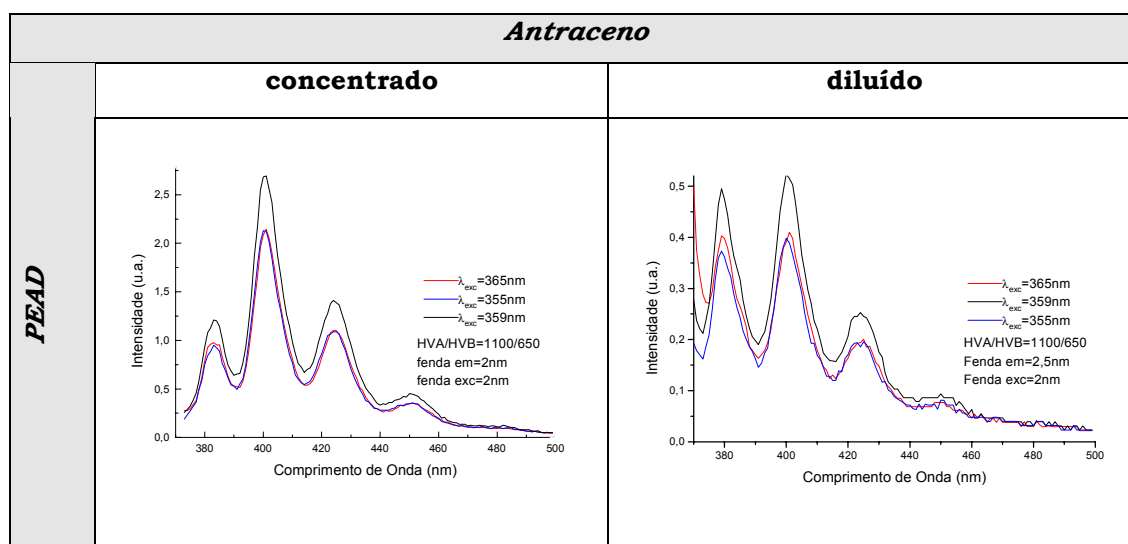


Figura 18: Espectros de fluorescência do antraceno sorvido na massa dos filmes de PEAD: amostras concentrada e diluída.

A razão pela qual o aumento da concentração do fluoróforo no sistema leva à diminuição da primeira banda vibracional do espectro de fluorescência foi tratada em **3.2.a**. Como os espectros de absorção e de fluorescência do antraceno possuem um intersepto a $\lambda_{\text{máx}} = 381$ nm, as moléculas de antraceno que compõem um sistema absorvem a radiação emitida por elas próprias. Quanto maior o número de moléculas no sistema, maior a influência no espectro final de fluorescência.

Para as amostras contendo naftaleno e derivados sorvidos na massa dos polímeros, não se nota grande variação entre os espectros de fluorescência obtidos, tanto para as amostras concentradas, quanto para as diluídas, enquanto que nos espectros de excitação que estão no **Apêndice 1** o efeito de concentração é caracterizado pela perda de resolução espectral dos espectros obtidos para as amostras mais concentradas. No entanto, quando se compara os espectros das amostras contendo estes compostos sorvidos na superfície do filme polimérico (*Figura 19*), nota-se que as amostras concentradas de naftaleno e 2-metil-naftaleno possuem uma banda alargada e centrada em torno de 390 nm, correspondendo à região onde surge a banda relativa à formação de excímeros de naftaleno [90], mas essa não é observada nas amostras contendo 1-metil-naftaleno. Isto indica que a superfície das matrizes poliméricas possui cavidades de dimensões suficientes para acomodar um dímero de naftaleno e de 2-metil-naftaleno na configuração excimérica, mas não acomoda o excímero de 1-metil-naftaleno. No entanto, nota-se que os espectros de fluorescência deste composto se apresentam alargados, o que pode indicar que, embora as cavidades existentes na superfície dos polímeros não acomodem o excímero, podem acomodar um dímero em uma conformação diferente de excimérica (*Figura 19*).

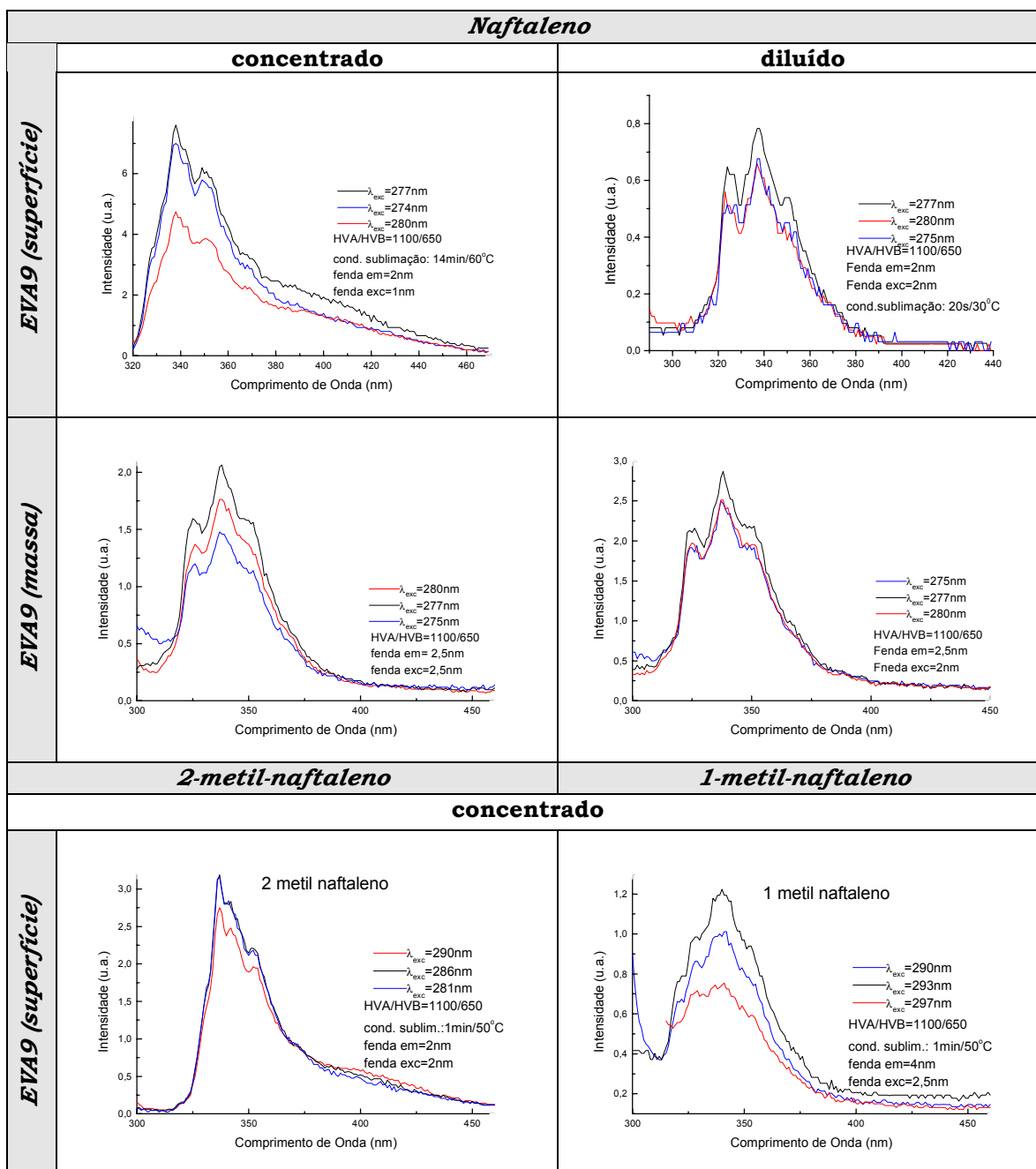


Figura 19: Espectros de fluorescência das amostras concentradas e diluídas do naftaleno sorvido na massa e na superfície de EVA9 e espectros de fluorescência das amostras concentradas de 1-metil-naftaleno e 2-metil-naftaleno sorvidos na superfície de EVA9.

A forma dos espectros de excitação obtidos para as amostras poliméricas contendo naftaleno a elas sorvido é muito alargada, mesmo quando se trata de amostras com baixa concentração, como é o caso do espectro de excitação obtido para as soluções de naftaleno em tolueno 10^{-5} mol L⁻¹. A mesma observação é válida para os naftalenos metilados que são usados nesse trabalho, embora seus espectros de excitação sejam muito mais concordantes com aqueles encontrados na literatura [5].

Analisando-se os espectros de fluorescência obtidos para as amostras contendo pireno, nota-se que a intensidade relativa da banda vibracional I comparada com a da banda III diminui ao se concentrar a amostra, tanto para pireno sorvido em superfície, quanto para o sorvido na massa (*Figura 20*). Além disso, se observa também que quando a concentração de pireno na superfície de PVAc é alta, há a formação de excímeros que dão origem a uma banda sem estrutura vibracional centrada em 470 nm, enquanto que na massa, mesmo a altas concentrações essa espécie não se forma [35]. No caso do pireno sorvido na massa do PVAc em alta concentração, nota-se a ocorrência de um processo de auto-absorção e re-emissão, identificada pela diminuição da intensidade relativa da banda vibrônica de maior energia e pelo aumento da intensidade relativa da quinta banda vibrônica do espectro eletrônico de fluorescência do pireno, indicando que, embora não haja a formação de excímeros, há a formação de dímeros fora da conformação ótima para a formação de excímeros [28,35].

Além destes casos, não se nota a formação de excímeros para nenhum outro fluoróforo em alta concentração.

Essas observações quanto à formação de excímeros somente quando pireno ou naftaleno estão sorvidos na superfície do PVAc e a não observação da banda característica dessas espécies quando os fluoróforos estão sorvidos na massa polimérica indicam que os micro-domínios da massa do PVAc não têm dimensões suficientemente grandes para acomodar duas moléculas de pireno ou naftaleno na conformação conhecida como *sanduíche*, enquanto que na superfície existem cavidades que comportam as espécies

exciméricas de ambos fluoróforos. Sabe-se que uma molécula de pireno tem um volume de Van de Waals de 322 \AA^3 [76] e que, portanto uma cavidade no polímero deve ter um volume livre de 644 \AA^3 para acomodar um excímero desta espécie, o que não ocorre para os polímeros utilizados neste estudo. As dimensões dos volumes livres em polietileno já foram determinadas anteriormente, através da técnica de aniquilação do positrônio [91] e, considerando-se cavidades esféricas, obteve-se valores que variam de 119 \AA^3 para o polímero com cristalinidade em torno de 80% a 176 \AA^3 , para a amostra com cristalinidade de 30% e, portanto, neste polímero não seria possível a acomodação de excímeros de pireno em sua massa.

Os espectros de fluorescência obtidos para o pireno sorvido na massa do PVAc indicam ainda que, embora os micro-domínios existentes na massa deste polímero tenham dimensões suficientemente grandes para acomodar duas moléculas de pireno, formando um dímero, não possibilitam que estes dímeros tenham a conformação sanduíche, ou seja, as cavidades não têm largura suficiente para permitir a formação do excímero, mas tem comprimento suficiente para a formação de um dímero e, portanto, essas cavidades provavelmente têm uma forma cilíndrica ao invés de esférica.

Ao se comparar os espectros de excitação obtidos para pireno, tanto na massa quanto na superfície do polímero, em maior e menor concentração, observa-se a ocorrência da perda de resolução espectral como um efeito de concentração (*Figura 20*).

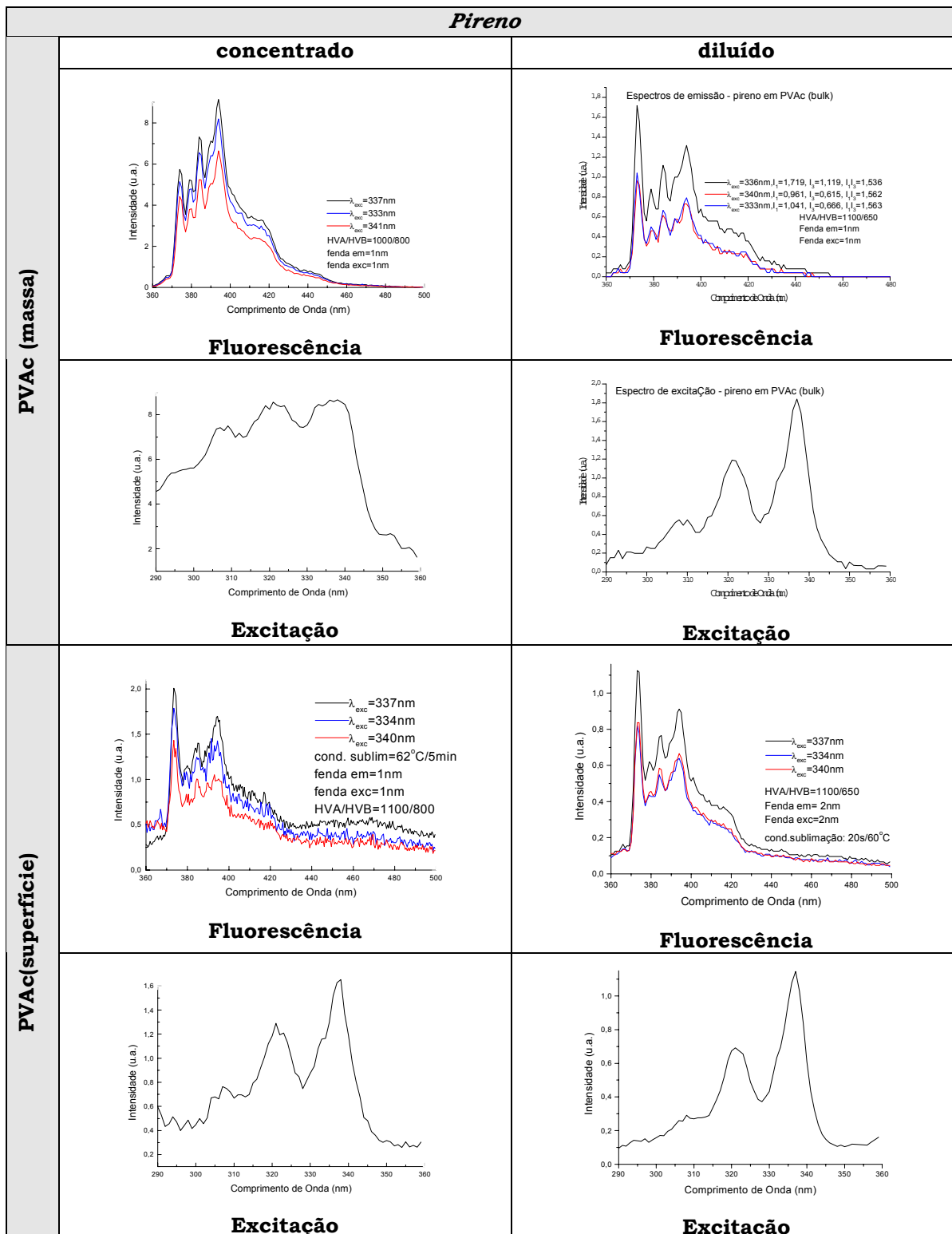


Figura 20: Espectros de excitação e de fluorescência de pireno sorvido na massa e na superfície de filmes de PVAc: amostras diluídas e concentradas.

Para o fenantreno, o aumento da concentração desse composto nos sistemas estudados causa a diminuição das intensidades relativas das primeira e terceira bandas vibracionais que aparecem no espectro de fluorescência (*Figura 21*). Esse efeito também é aparente nos espectros de fluorescência obtidos para o fenantreno nas soluções de tolueno 10^{-4} e 10^{-5} mol L $^{-1}$. Também nos espectros de excitação o efeito da concentração leva à desestruturação vibracional do espectro quando a amostra está em alta concentração, fornecendo um espectro com baixa resolução espectral, como se pode observar nas figuras do *Apêndice 1*.

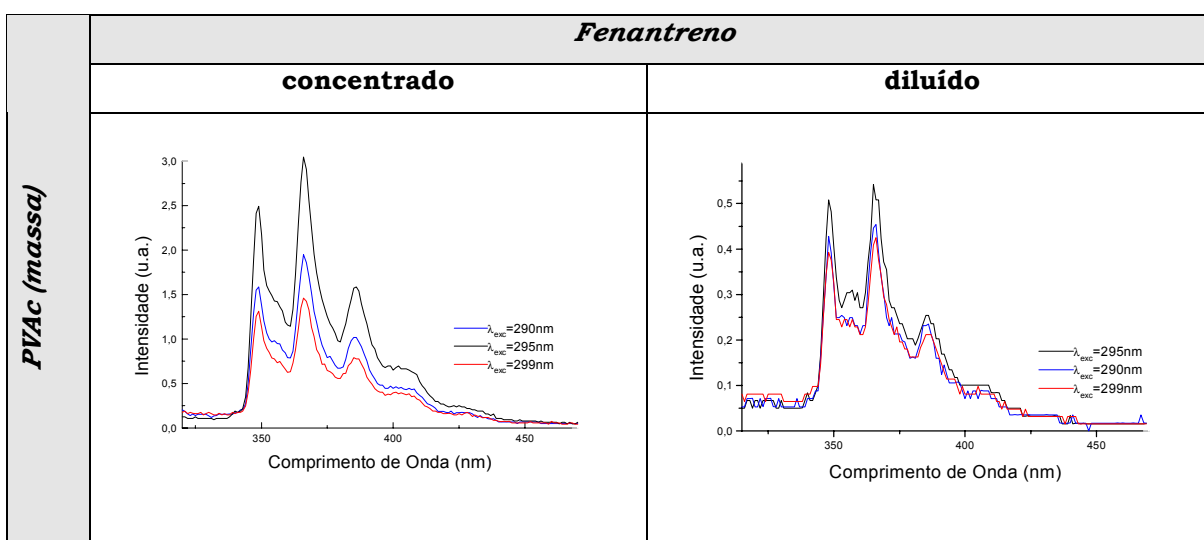


Figura 21: Espectros de fluorescência do fenantreno sorvido na massa de PVAc: amostras concentradas e diluídas.

Na *Figura 22* está mostrado um exemplo do efeito de concentração para o 1,2-benzantraceno sorvido na massa de PVAc. Nota-se a primeira banda vibracional do espectro de fluorescência com intensidade menor que a segunda, evidenciando a ocorrência de um processo de auto-absorção, apesar do espectro de excitação que se obteve para esse composto não ser sobreposto ao de fluorescência. Ainda, não se observa a ocorrência de uma banda alargada, centrada a 500 nm que seria devida à formação do excímero do 1,2-benzantraceno [26], indicando que a diminuição da intensidade relativa da primeira banda vibracional do espectro de fluorescência desse composto não é resultado

da formação de excímeros. A explicação para a ocorrência dessa diminuição de intensidade, portanto, deve estar relacionada a um efeito de auto-absorção. Como foi observado por Birks [26], o estado excitado singlete de mais baixa energia do 1,2-benzantraceno, a partir do qual ocorre sua emissão de fluorescência, tem um momento de transição para o estado fundamental muito pequeno. Além disso, a diferença de energia entre os primeiro e segundo estados excitados é muito pequena e muitas vezes a molécula pode absorver energia suficiente para alcançar o segundo estado excitado. Dessa forma, embora não tenha sido possível observar nos espectros eletrônicos obtidos, há a sobreposição das bandas eletrônicas de absorção e de emissão desse composto, com intersepto a $\lambda_{\text{máx}} = 386 \text{ nm}$ e, portanto, a altas concentrações, como foi o caso da amostra em PVAc, pode-se observar o efeito de auto-absorção.

O efeito que o aumento da concentração causa no espectro de excitação é a perda de estrutura vibracional, fornecendo um espectro com bandas vibracionais bastante alargadas e bastante distinto do espectro que se obtém para as amostras menos concentradas (*Apêndice 1*).

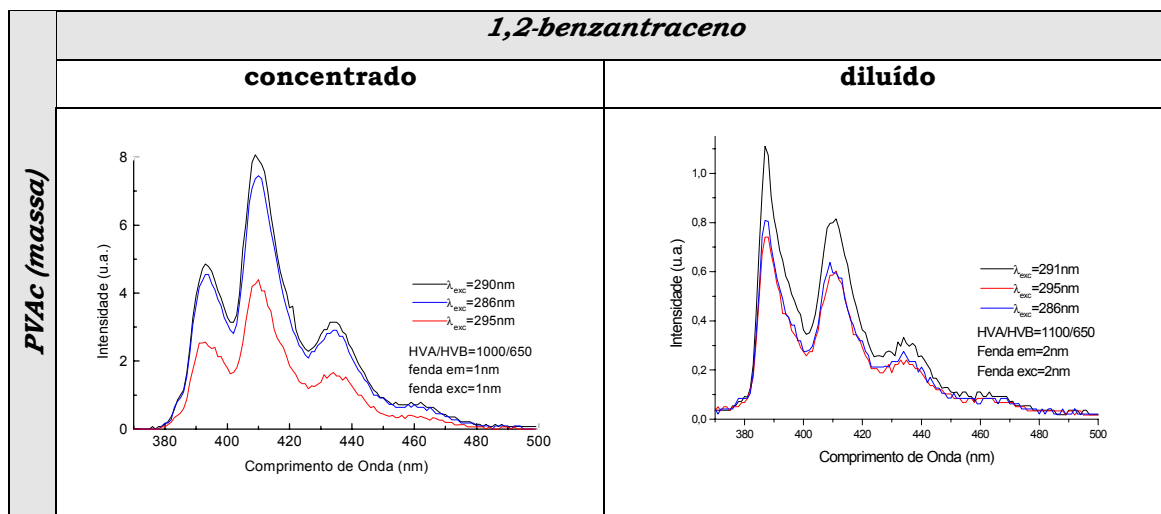
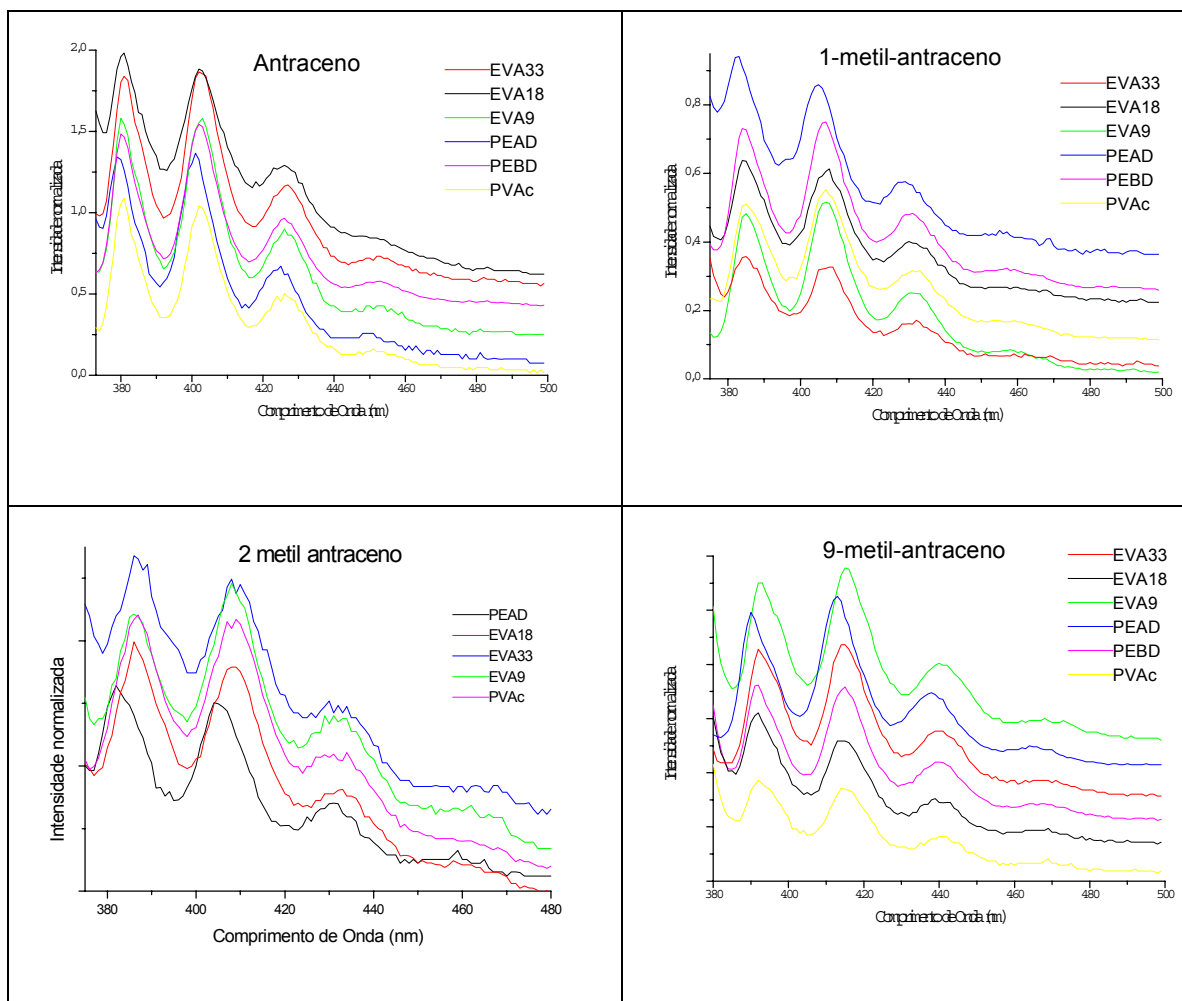
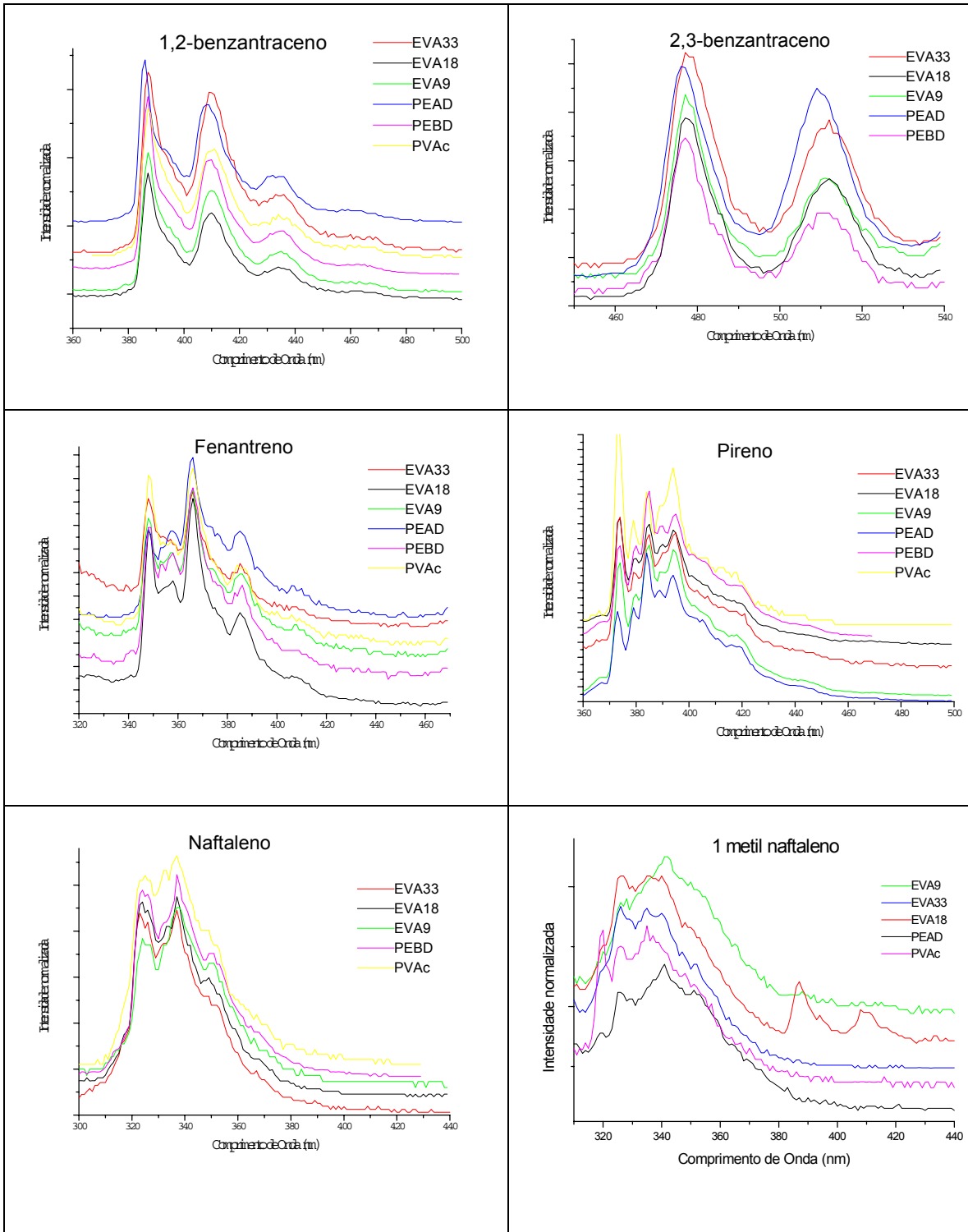


Figura 22: Espectros de fluorescência de 1,2-benzantraceno sorvido na massa dos filmes de PVAc: amostras concentrada e diluída.

3.3. Efeito das interações específicas nos espectros de fluorescência

Os espectros eletrônicos de absorção e de fluorescência dos hidrocarbonetos aromáticos condensados usados nesse trabalho podem sofrer a influência das propriedades do meio em que se encontram, como mostrado em **1.7**. As perturbações relativas à interação com o solvente e às suas propriedades fotofísicas podem levar a deslocamentos espectrais ou a variações nas intensidades relativas das bandas vibracionais que compõem os espectros eletrônicos de fluorescência [17 31,35]. Para analisar o efeito da interação entre as moléculas fluorescentes e o meio no qual estão inseridas sobre os espectros de fluorescência, estes foram obtidos para amostras dos diversos polímeros e postos na mesma figura para efeito de comparação (*Figura 23*).





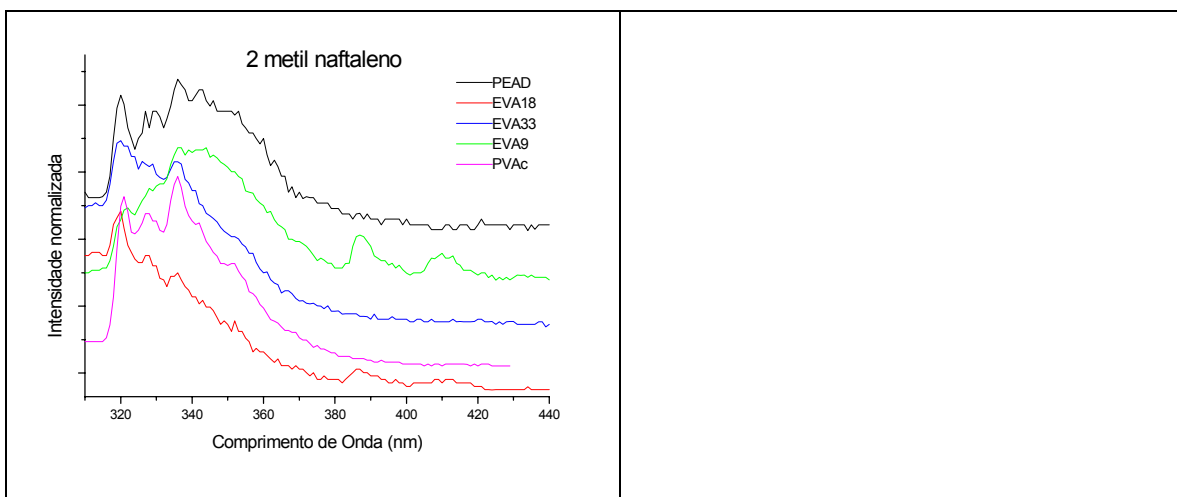


Figura 23: Espectros de fluorescência dos fluoróforos sorvidos na massa das matrizes poliméricas obtidos com excitação no comprimento de onda no pico máximo do espectro de excitação.

Analisando os espectros da Figura 23, nota-se que os efeitos observados por influência do meio nos espectros de fluorescência dos fluoróforos foram deslocamento espectral ou variações nas intensidades relativas das bandas vibracionais dos espectros eletrônicos.

Observa-se que o antraceno e seus derivados apresentam um leve deslocamento das bandas vibracionais para comprimentos de onda maiores, quando se passa de um polímero de menor polaridade (PEAD) para outro de maior polaridade (PVAc). Essas moléculas, portanto, possuem um pequeno caráter solvatocrômico, dependendo da polaridade do meio em que se encontram. Quando se compara os espectros de excitação obtidos nos diversos polímeros, esse deslocamento dependente da polaridade do meio que se nota para os espectros de fluorescência não ocorre. O deslocamento do espectro para a região de menor energia conforme a polaridade do meio aumenta, é devido a diversos tipos de interações entre a molécula e o meio que geralmente envolvem os momentos de dipolo dos estados eletrônicos excitado e fundamental da molécula e a polarizabilidade do solvente no qual a molécula está inserida. Devido a essas interações, que podem ser

gerais dos solventes ou específicas do tipo de moléculas envolvidas, levam a uma diminuição da energia dos estados excitados e essa diminuição é ainda maior conforme maior é a polaridade do meio. Assim, o espectro de absorção não é afetado porque a diminuição da energia do estado excitado só ocorre após o processo de absorção [38].

Observando-se os espectros de fluorescência do antraceno e derivados sorvidos nas matrizes poliméricas e que foram comentados anteriormente, (3.2), nota-se que os espectros dos fluoróforos sorvidos no PEAD se apresentam mais estruturados, principalmente quando as amostras são mantidas à baixa temperatura, no caso de antraceno. Como o PEAD é um polímero constituído basicamente de cadeias lineares, ele pode estar atuando neste caso como um solvente *Shpol'skii* [3], com a forma e as dimensões dos sítios correspondendo às dimensões da molécula hospedeira de antraceno. Muito embora o PEAD possa estar atuando como matriz *Shpol'skii*, uma maior resolução espectral não pode ser obtida em matrizes poliméricas, devido à grande quantidade de sítios com formas e dimensões distintas existente nesses ambientes e que influenciam diferentemente as moléculas de fluoróforo.

Nos espectros de fluorescência do 2,3-benzantraceno sorvido nos filmes poliméricos, não se pôde registrar a terceira banda vibracional porque ela aparece mascarada pela difração de segunda ordem da banda de excitação. Somente nos casos em que foi possível se proceder a excitação da amostra utilizando-se o comprimento de onda do pico de excitação de menor intensidade ($\lambda_{\text{máx}} = 290 \text{ nm}$), obtendo-se um espectro eletrônico com uma boa relação sinal/ruído e, portanto, sem espalhamento da luz de excitação, como no caso das amostras em tolueno e em PEBD, é que se pôde observar essa última banda.

Assim, observa-se que os espectros de fluorescência obtidos para as amostras contendo 2,3-benzantraceno sorvido na massa dos polímeros são bastante semelhantes, portanto não evidenciam interferência do meio nas energias de transição. Também os espectros de excitação, que estão no **Apêndice 1**, são semelhantes.

Como se pode notar, o 2,3-benzantraceno apresenta um pequeno deslocamento de bandas para a região de menor energia conforme a polaridade do meio aumenta, indicando que esta molécula também, a exemplo do antraceno, é sensível à mudança de polaridade do meio.

Uma primeira análise dos espectros de fluorescência obtidos para as amostras de 1,2-benzantraceno revela que os espectros não aparentam sofrer qualquer influência da mudança do meio, já que os espectros são semelhantes entre si, mesmo quando comparados aos espectros obtidos para as amostras em solução de tolueno. Nota-se, no entanto, que as amostras que contêm o fluoróforo sorvido nos filmes de PVAc apresentam a banda vibrônica de maior energia do espectro de fluorescência relativamente menos intensa que quando o fluoróforo está sorvido nas demais matrizes poliméricas. Segundo Ham ^[44] e Sandorfy ^[42], essa molécula deveria sofrer influência da polaridade do meio, evidenciada pela observação do efeito Ham nas bandas vibrônicas. Portanto, a diferença de intensidade da banda vibrônica de maior energia do espectro de fluorescência desse composto na matriz de PVAc pode significar que o 1,2-benzantraceno esteja sofrendo alguma influência da diferença de polaridade desse meio em relação aos demais, ou que o fato desse polímero ser o único amorfo influencie no modo com que o fluoróforo é aí sorvido, fornecendo amostras mais concentradas que quando é sorvido nos polímeros semi-cristalinos, já que os espectros eletrônicos de fluorescência dessa molécula também estão sujeitos a efeitos de auto-absorção e re-emissão ^[26].

Ao se observar os espectros de fluorescência obtidos para naftaleno e derivados, fenantreno e pireno, nota-se a mudança de intensidade de bandas vibracionais conforme a polaridade do meio é variada. Para o pireno, dependendo do meio em que está sorvido a intensidade relativa das bandas vibracionais I e III varia consideravelmente. Conforme indicado anteriormente, no caso específico do pireno, a relação das bandas vibracionais I/III do espectro de fluorescência fornece informações sobre a polaridade do meio. Quanto maior o valor obtido para a relação I/III, maior é a polaridade do meio ^[29-31,35]. Na *Tabela 7*

estão os valores desta relação para o pireno sorvido na massa e na superfície dos polímeros.

Até onde foi possível medir, os valores da relação das bandas vibracionais I/III do pireno na massa e na superfície dos polímeros são semelhantes e, portanto, o pireno não é capaz de discriminar diferenças de polaridade, se houver, na superfície e na massa poliméricos. Estes dados são compatíveis com medidas anteriores realizadas pelo grupo de pesquisas para a relação I/III e decaimentos de fluorescência do pireno nesses polímeros, mostrando que o comportamento deste fluoróforo é dependente da polaridade do meio, não permitindo se diferenciar a superfície da massa dos polímeros [28]. O valor mais alto é obtido para as amostras contendo pireno na massa de PVAc, o polímero mais polar. Os EVAs apresentaram valores intermediários, crescentes conforme maior o teor de grupos polares acetato no material.

Tabela 7: Relação de intensidade das bandas vibracionais I/III do espectro de fluorescência do pireno sorvido nos polímeros.

<i>Relação I/III</i>		
<i>Polímero</i>	<i>Massa</i>	<i>Superfície</i>
PEAD	0,7	0,7
PEBD	0,6	0,7
EVA9	0,9	0,9
EVA18	1,0	1,0
EVA33	1,1	1,2
PVAc	1,5	1,4

Para o fenantreno, como mostra a *Figura 24*, nota-se uma variação das intensidades relativas da primeira e da terceira bandas que aparecem no espectro de fluorescência e que pode estar relacionada à mudança de polaridade do meio polimérico [24]. No PEBD, o polímero menos polar, a primeira banda vibracional se torna menos

intensa que a terceira, enquanto que nos EVAs e no PVAc, os polímeros com maior polaridade, a intensidade da primeira banda vibracional aumenta consideravelmente.

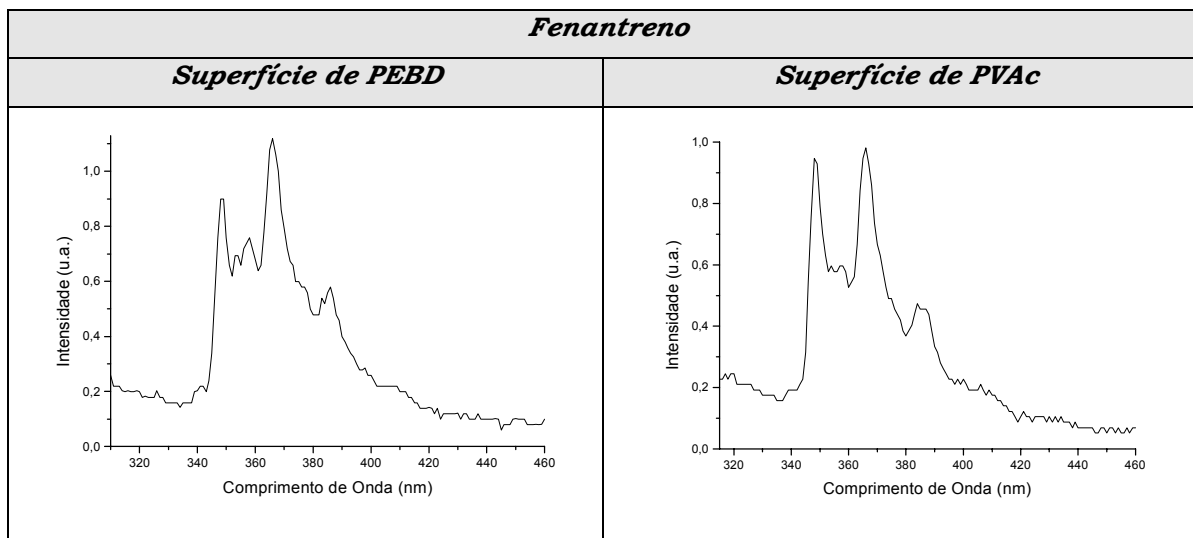


Figura 24: Espectros de fluorescência obtidos para fenantreno sorvido na superfície dos filmes de PVAc e de PEBD.

Os valores obtidos para a relação de intensidade de bandas dos espectros de fluorescência, obtidos para amostras na mais baixa concentração de fenantreno, como realizado para o pireno estão mostrados na *Tabela 8*.

Tabela 8: Relação de bandas vibracionais I/III do espectro de fluorescência do fenantreno sorvido nos polímeros.

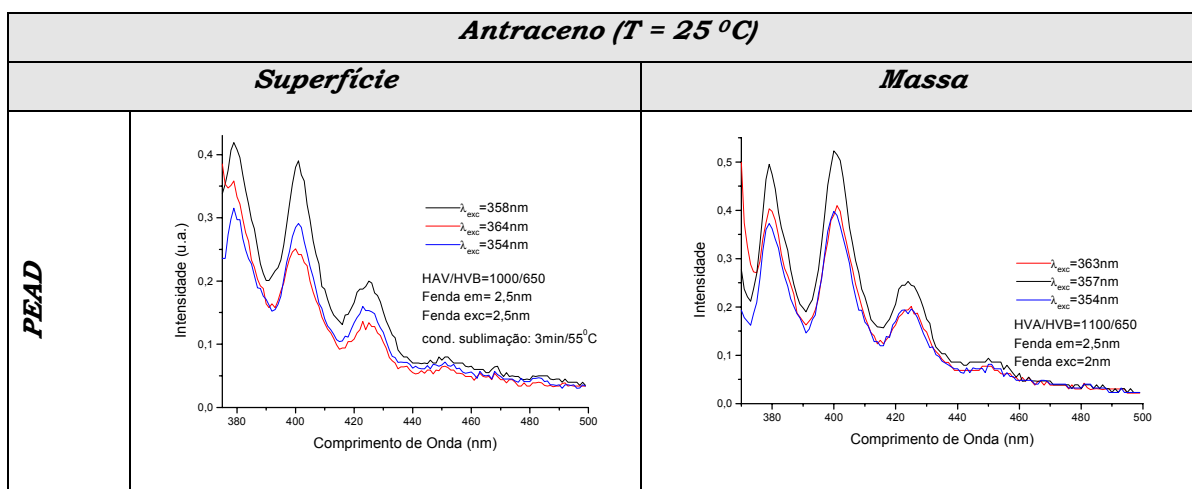
<i>Relação I/III</i>		
<i>Polímero</i>	<i>Massa</i>	<i>Superfície</i>
PEAD	-	0,8
PEBD	0,8	0,8
EVA9	0,8	0,8
EVA18	1,0	0,9
EVA33	1,0	1,0
PVAc	1,0	1,0

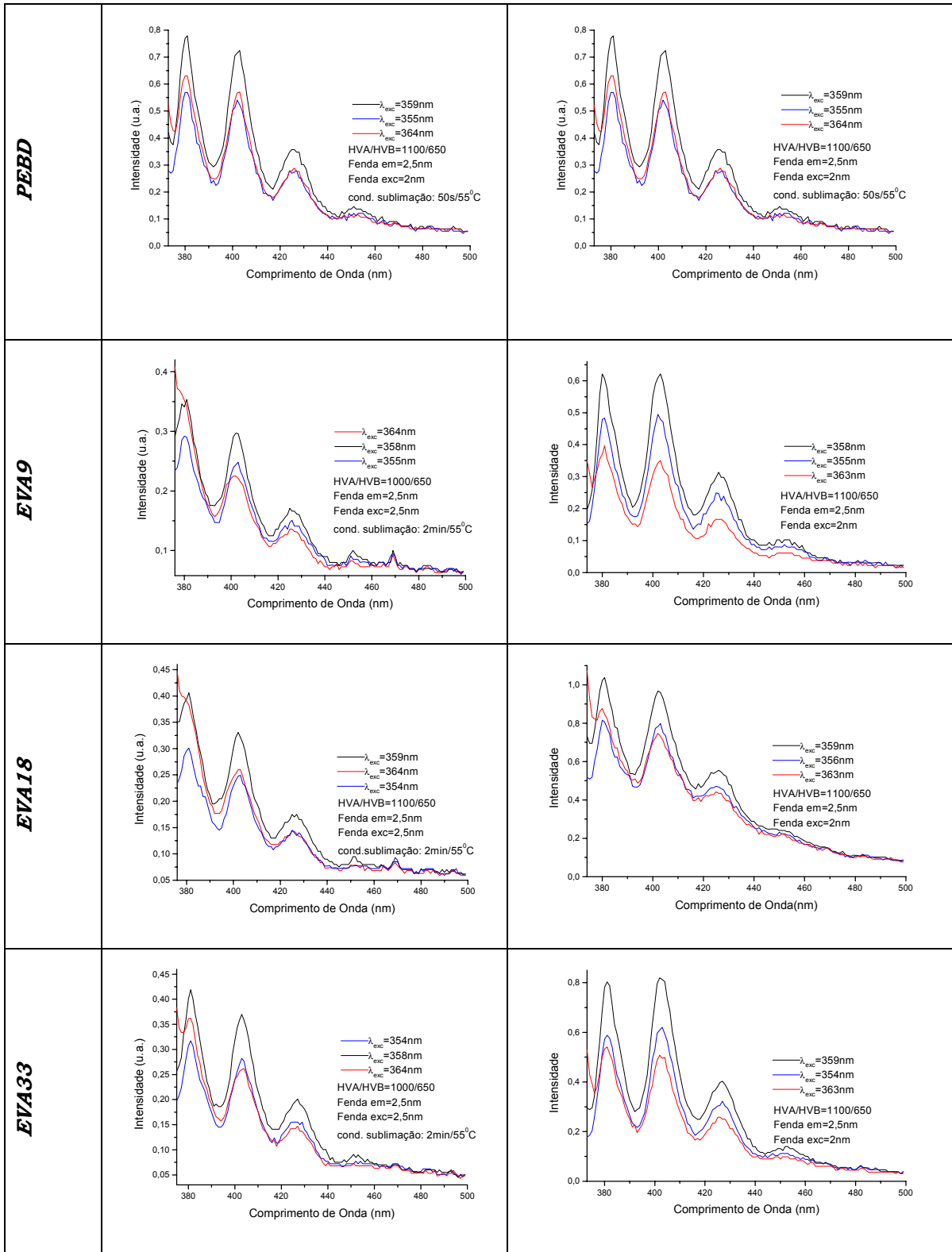
Com isso, pode-se notar que a maioria das moléculas fluorescentes aqui estudadas tem suas propriedades ópticas influenciadas por características inerentes ao meio no qual estão sorvidas. Neste caso, as diferenças de polaridade dos meios foi o fator determinante das mudanças espectrais observadas no caso do pireno e do fenantreno. Outras moléculas como o antraceno e seus derivados apresentam um pequeno efeito solvatocrômico, sem que as intensidades relativas das bandas vibracionais dos espectros fossem afetadas. Moléculas como o naftaleno e derivados apresentaram efeitos que não puderam ser analisados, justamente por seus espectros serem compostos por bandas largas e sem resolução vibracional, mas era esperada a observação de um efeito sobre as intensidades relativas das bandas vibracionais, assim como ocorre para o pireno, porque também para o naftaleno existem acoplamentos entre os estados excitados B_{1u} e B_{2u} , descritos em **1.6.3.**, que são influenciados pela polaridade do meio em que a molécula se encontra e que acabam determinando a intensidade da transição (0,0) [5].

3.4. Fluorescência em condições fotoestacionárias a $-196^{\circ}C$ e a $25^{\circ}C$

a. antraceno e seus derivados

Na *Figura 25* estão os espectros de fluorescência de antraceno quando sorvido na superfície e na massa dos diversos polímeros, à temperatura ambiente. Os espectros de excitação do antraceno e de seus derivados 1-metil-antraceno, 2-metil-antraceno e 9-metil-antraceno estão no **Apêndice 1**. Os espectros de fluorescência desses últimos são semelhantes aos do antraceno e se encontram no **Apêndice 2**. Foram também obtidos espectros de excitação e de emissão a uma temperatura de $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ para o antraceno sorvido na massa dos polímeros. Neste último caso, as amostras foram seladas em tubos de quartzo e mantidas sob vácuo. Os espectros obtidos estão no **Apêndice 3**.





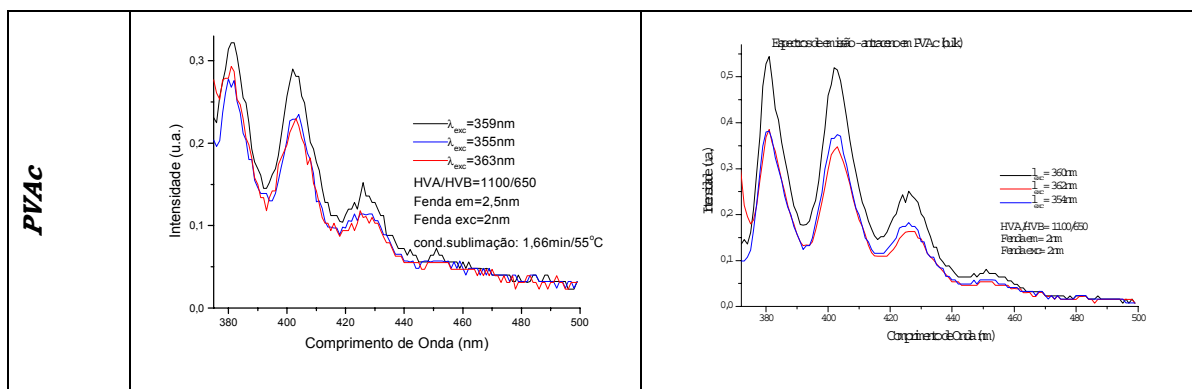


Figura 25: Espectros de fluorescência do antraceno sorvido na massa e na superfície dos polímeros, obtidos à temperatura ambiente.

A observação da Figura 25 e dos espectros no **Apêndice 2** mostra que à baixa temperatura obteve-se espectros de excitação e de fluorescência mais estruturados e com maior intensidade que os obtidos à temperatura ambiente, como mostra a Figura 26. Além disso, nota-se o surgimento de um ombro de baixa intensidade na banda vibrônica de maior energia dos espectros de fluorescência e na banda vibrônica de menor energia dos espectros de excitação do antraceno, quando sorvido em todas as matrizes poliméricas, que é devido à obtenção de espectros eletrônicos mais resolvidos vibracionalmente (Figura 26). Essas bandas vibracionais que aparecem sobrepostas são mais evidentes nos espectros de antraceno sorvido no PEAD e no PEBD. Nos espectros de excitação essa banda surge em um comprimento de onda de aproximadamente 373 nm e nos espectros de fluorescência, a 384nm.

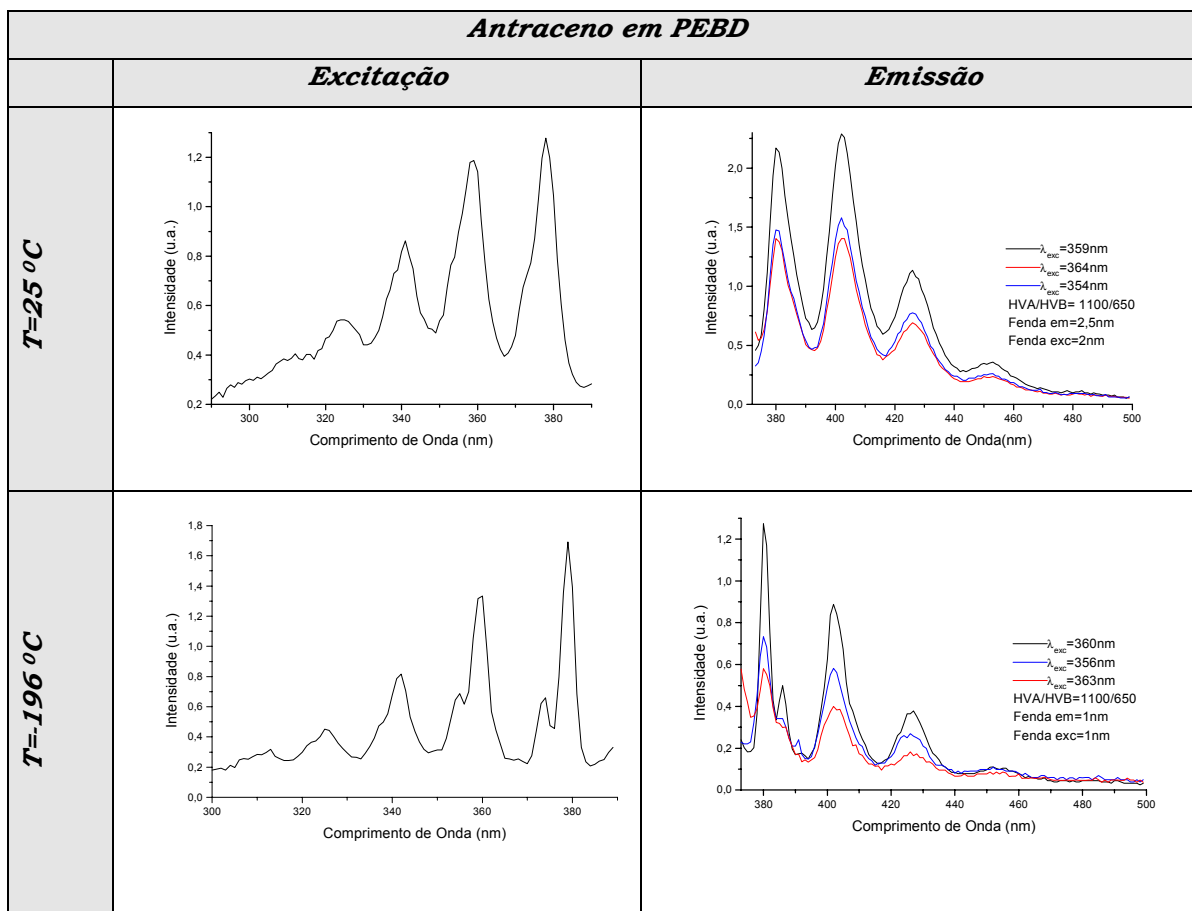


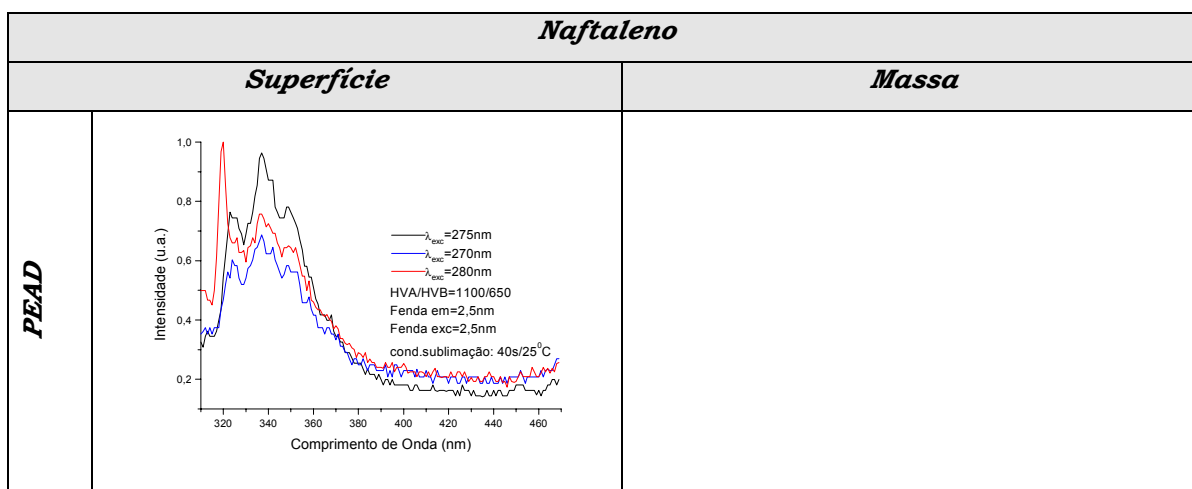
Figura 26: Espectros de excitação e de fluorescência (em três comprimentos de onda de excitação) do antraceno sorvido na massa de PEBD, a $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T = -196\text{ }^{\circ}\text{C}$.

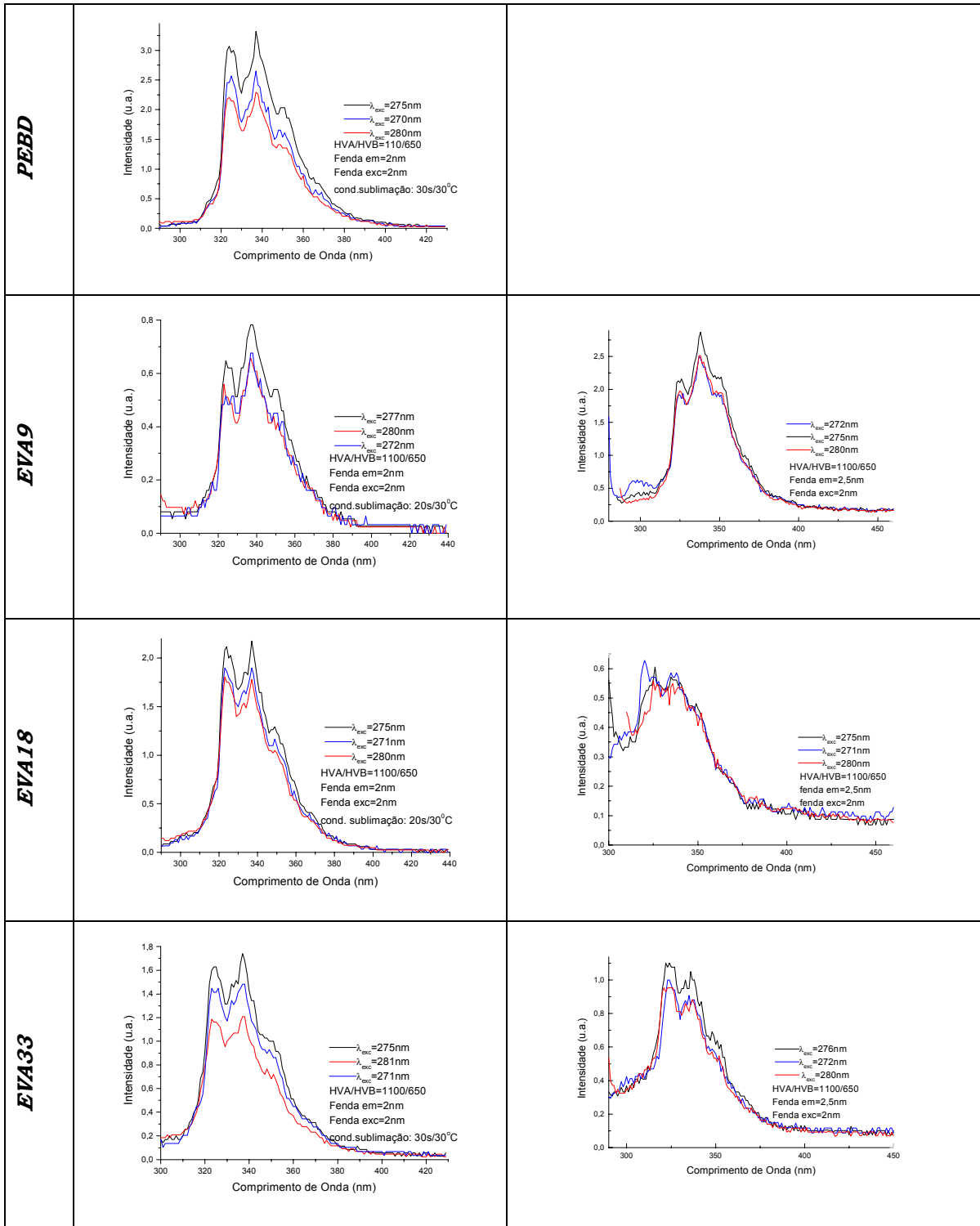
Comparando-se os valores dos comprimentos de onda dos máximos de fluorescência dos espectros obtidos a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ dos fluoróforos sorvidos na massa de todos os polímeros, pode-se notar, também, a ocorrência de um deslocamento do espectro de fluorescência, que é dependente do comprimento de onda utilizado para sua excitação. Os espectros foram obtidos com excitação em comprimentos de onda, separados entre si por 5 nm e apresentaram um deslocamento resultante em torno de 2 a 3 nm. Como a linha base dos espectros nem sempre está bem definida na parte mais energética dos espectros, para a obtenção dos máximos das bandas vibracionais do espectro de fluorescência se realizou a deconvolução das curvas, usando-se o programa FIT52.

Esse deslocamento espectral dependente do comprimento de onda utilizado na excitação evidencia a ocorrência de um efeito característico de ambientes cujo tempo de relaxação é maior ou igual ao tempo de decaimento de fluorescência das moléculas fluorescentes nele presentes. Esse efeito foi descrito em **1.7.** e é chamado de *red-edge effect*, que descreve a ocorrência de um deslocamento do espectro de fluorescência para regiões de menor energia quando a excitação ocorre entre estados de Franck-Condon de menor energia. Para os espectros obtidos à temperatura ambiente, esse efeito de deslocamento espectral não era observado, o que sugere que à $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ essas matrizes têm menor mobilidade que à temperatura ambiente e um tempo de relaxação da ordem de nanossegundos, que é o tempo de decaimento de fluorescência dos fluoróforos estudados.

b. naftaleno e seus derivados

Os espectros de fluorescência do naftaleno sorvido na massa e na superfície dos polímeros estão na *Figura 27* e os de seus derivados 1-metil-naftaleno e 2-metil-naftaleno estão no **Apêndice 2.**





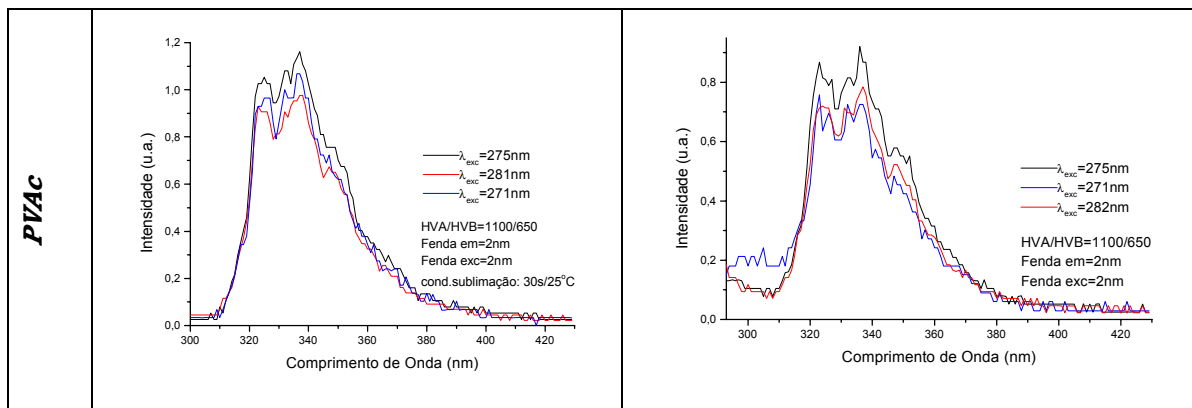


Figura 27: Espectros do naftaleno sorvido na superfície e na massa dos polímeros, à temperatura ambiente.

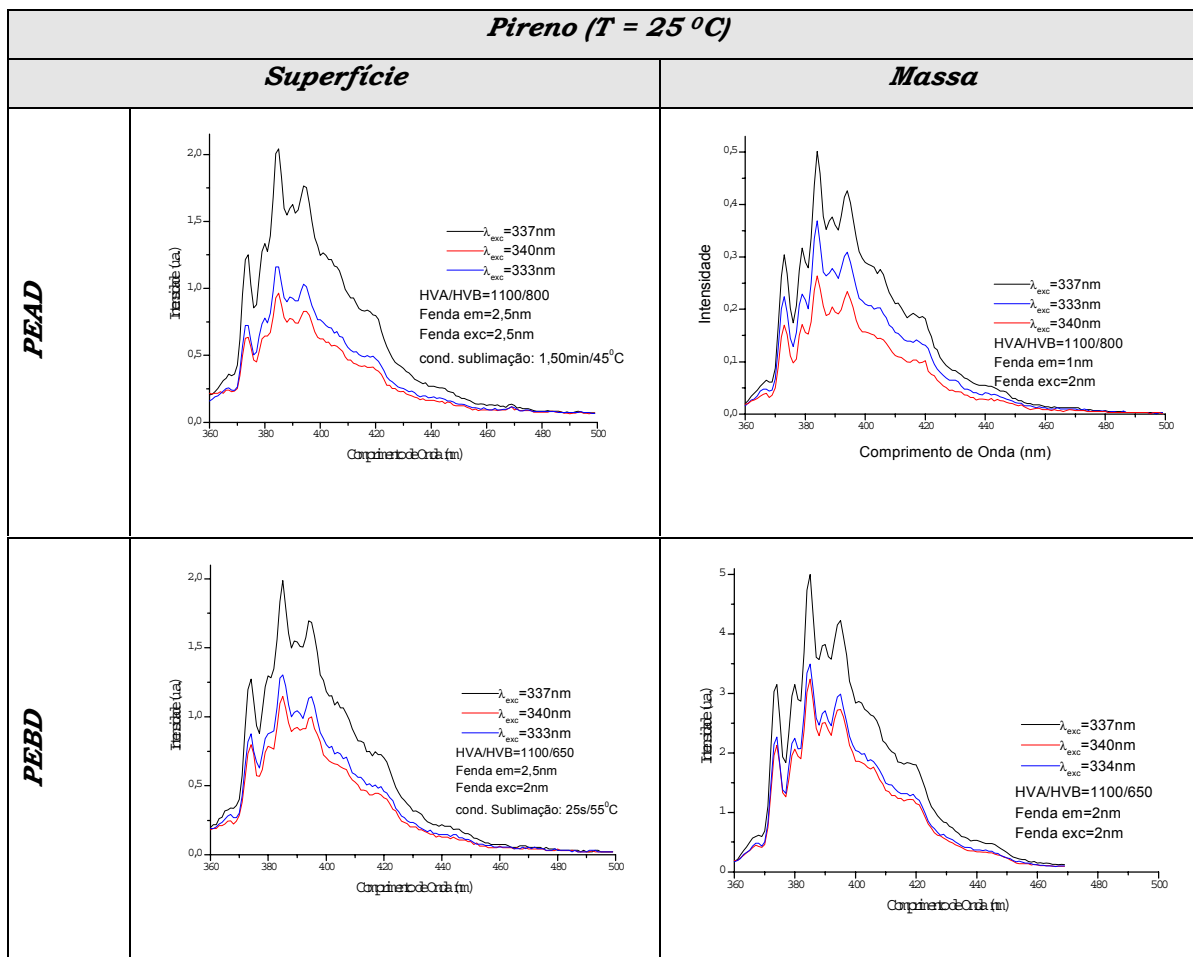
Os espectros eletrônicos de fluorescência que se obtém para naftaleno e derivados sorvidos na massa e na superfície dos polímeros se apresentam como uma banda larga, com estrutura vibracional pouco resolvida, que se estende de 320 a 380 nm. Não há muitas diferenças evidentes entre os espectros obtidos para os fluoróforos sorvidos na massa e na superfície dos polímeros.

Observando-se os espectros de fluorescência obtidos à temperatura ambiente, nota-se que não há a formação de excímeros para nenhuma das amostras diluídas, pois não há a banda de emissão na faixa de 390 a 490 nm, que corresponde à sua emissão característica [90]. Isso indica que as amostras que foram utilizadas no estudo se encontram em uma concentração ótima para a realização das análises espectroscópicas, não ocorrendo as interferências resultantes de uma alta concentração de fluoróforo nas amostras.

c. pireno

Os espectros eletrônicos de fluorescência do pireno sorvido na massa e na superfície dos polímeros, obtidos a $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ estão mostrados na Figura 28.

Observando-se esses espectros pode-se verificar a ocorrência de uma mudança na resolução vibracional quando se compara os espectros obtidos para o pireno sorvido nas matrizes menos polares como PEAD e PEBD com os obtidos para os copolímeros, de polaridade intermediária e com os obtidos para o pireno em PVAc. Quando o pireno está sorvido em PEAD e em PEBD, os espectros, tanto de excitação quanto de fluorescência, se apresentam melhor resolvidos vibracionalmente, enquanto que, quando sorvido nas matrizes mais polares, os espectros perdem resolução vibracional, o que, além das intensidades relativas das bandas vibracionais I e III, também constitui uma resposta do pireno à diferença de polaridade do meio.



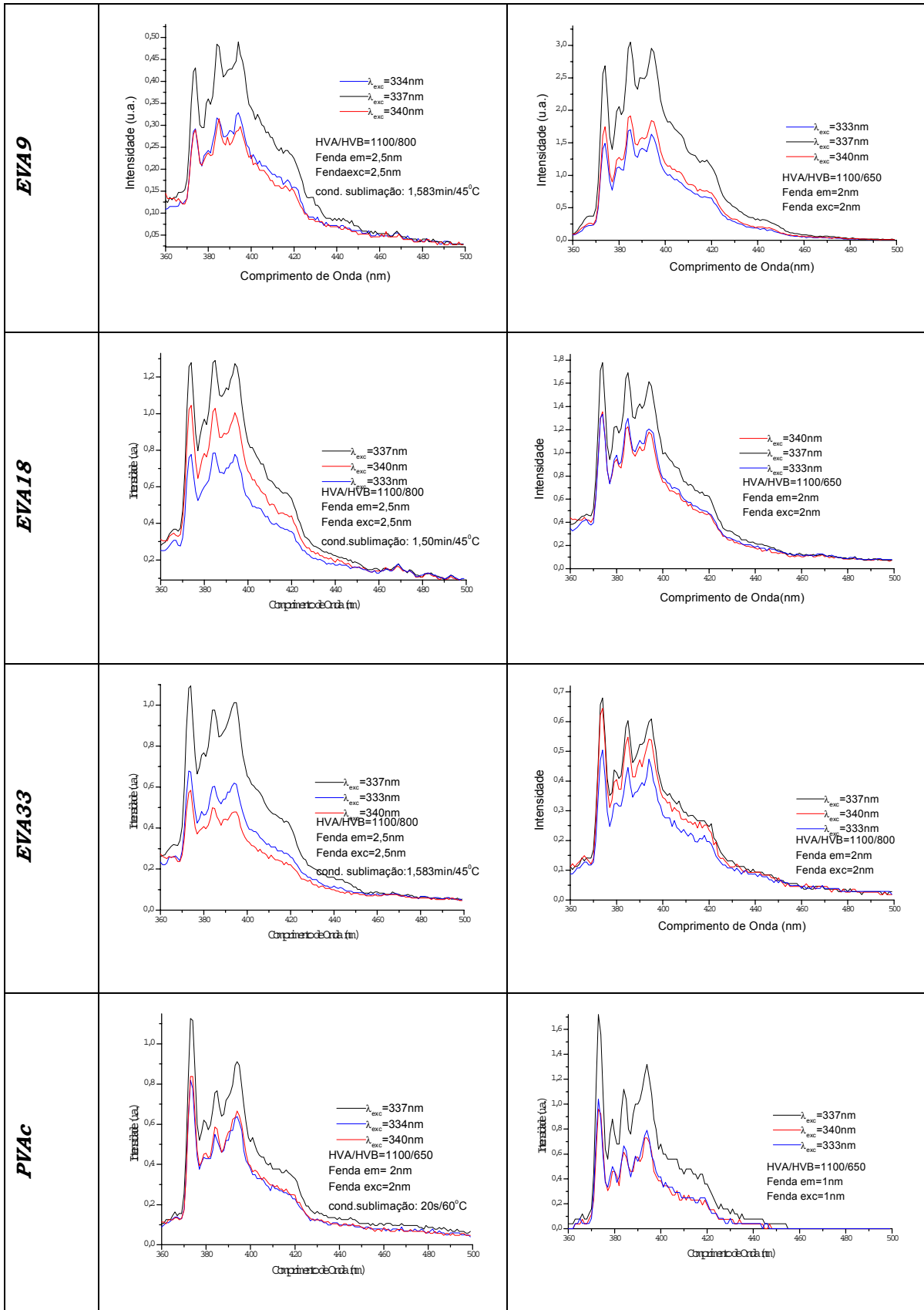


Figura 28: Espectros de fluorescência do pireno sorvido na massa e na superfície das matrizes poliméricas.

Obteve-se para o pireno sorvido na massa dos polímeros os espectros eletrônicos de excitação e de fluorescência a baixas temperaturas ($T = -196\text{ }^{\circ}\text{C}$), que estão no **Apêndice 3**. Observando-se esses espectros, nota-se que assim como ocorre para o antraceno (**3.4.a**), os espectros de excitação obtidos para o pireno em PEBD, PVAc e EVA9 também são mais resolvidos vibracionalmente e apresentam um ombro de baixa intensidade na última banda vibracional, que surge a 333 nm. A exemplo dos espectros eletrônicos de excitação, os espectros de fluorescência também são mais estruturados a baixas temperaturas, como se pode notar na *Figura 29*. Isso mostra que a baixas temperaturas os processos de emissão ocorrem preferencialmente aos movimentos conformacionais.

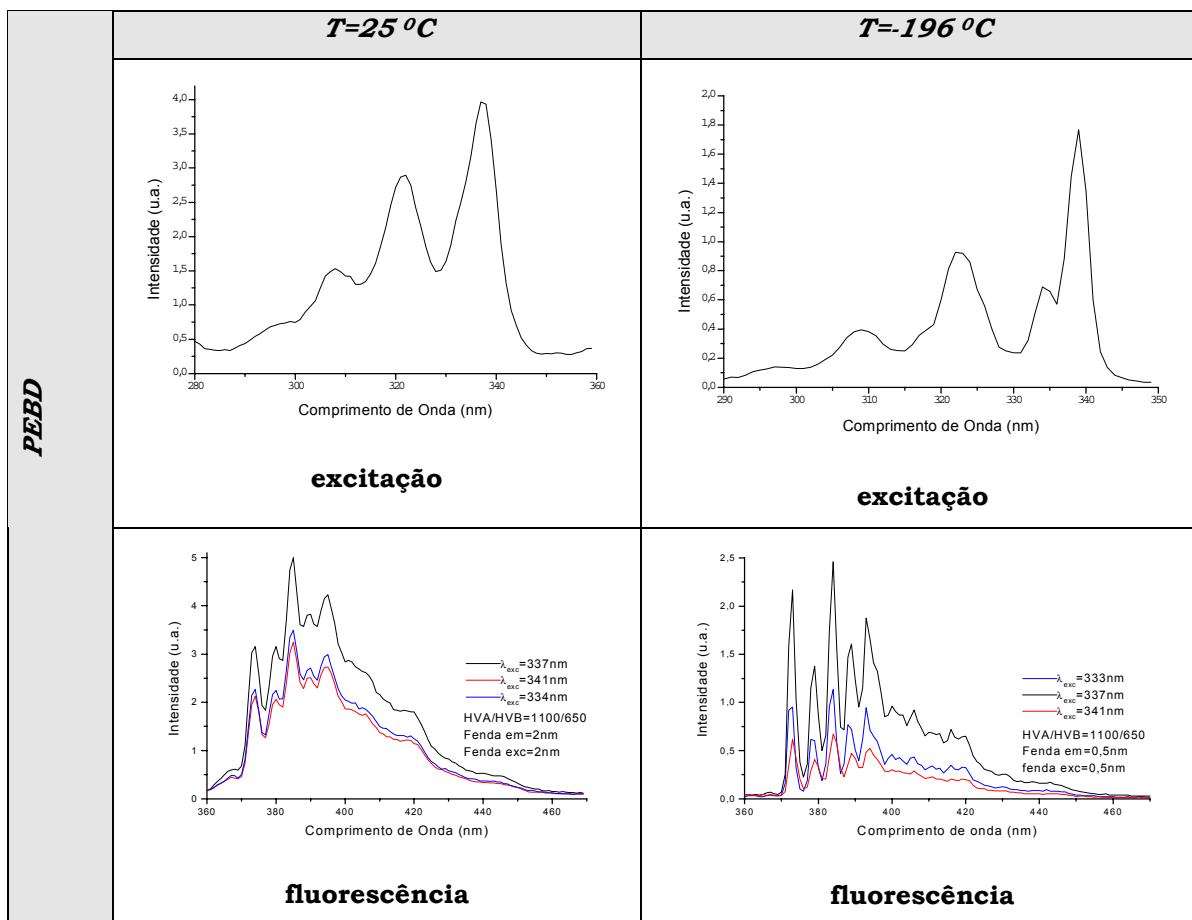


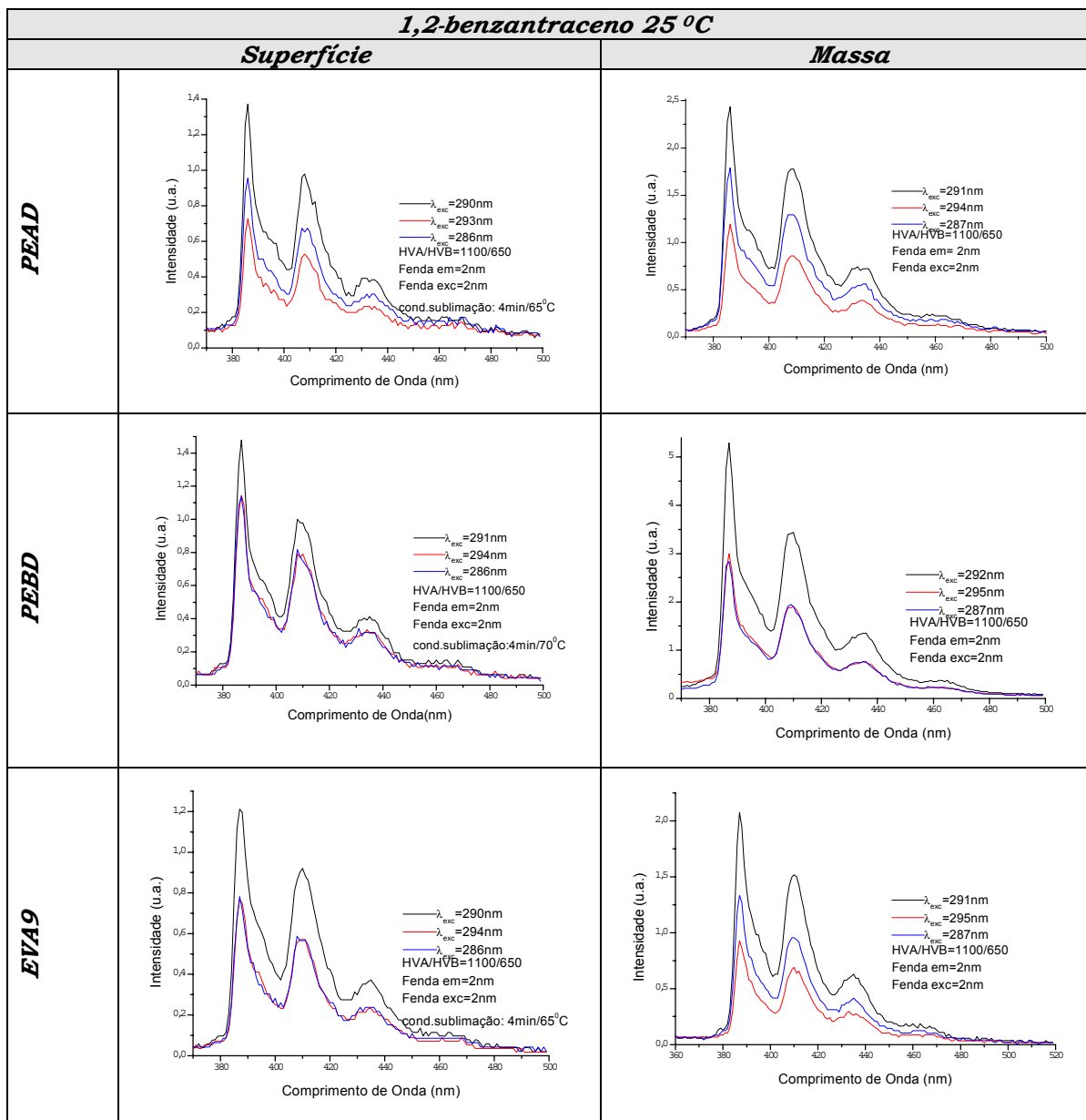
Figura 29: Espectros de excitação e de fluorescência de pireno sorvido na massa de PEBD, à temperatura ambiente e a $T = -196\text{ }^{\circ}\text{C}$.

d. 1,2-benzantraceno

Na Figura 30 estão os espectros de fluorescência do 1,2-benzantraceno nas matrizes poliméricas, obtidos a uma temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os espectros de excitação e de fluorescência obtidos a $T = -196\text{ }^{\circ}\text{C}$ para o 1,2-benzantraceno sorvido na massa dos polímeros estão no **Apêndice 3**.

Ao se examinar os espectros de fluorescência obtidos à temperatura ambiente, não se observa nenhuma dependência desses com o comprimento de onda utilizado para a excitação. Isso indica que a essa temperatura a fluorescência do 1,2-benzantraceno ocorre após a relaxação do meio em que se encontra, isto é, depois que todos os sítios nos

quais cada molécula está situada tenham atingido uma conformação de menor energia e, portanto, mais estável. Os espectros de excitação que estão no **Apêndice 1** também são semelhantes quando as amostras estão sorvidas tanto nos polímeros, quanto em solução.



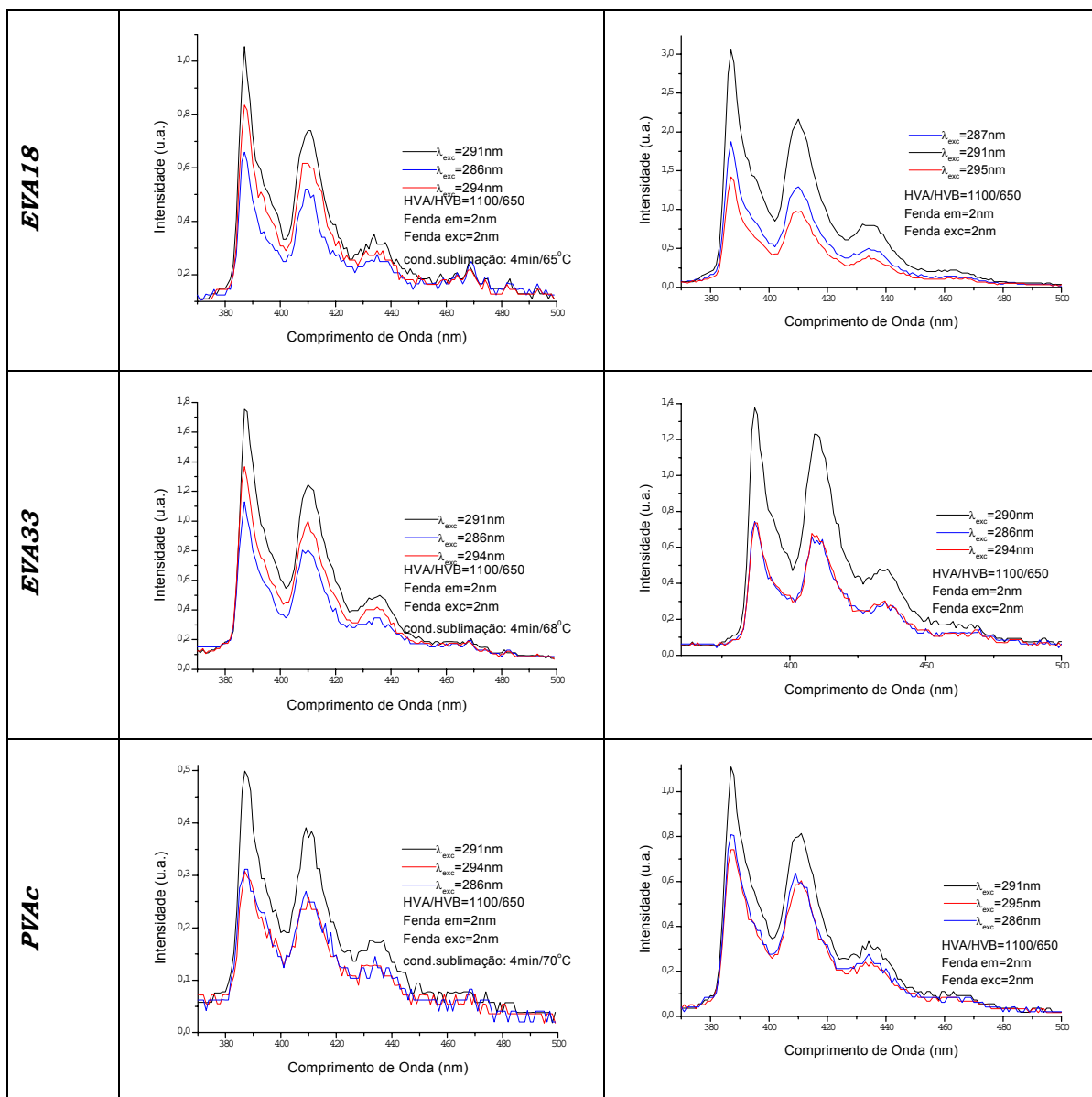


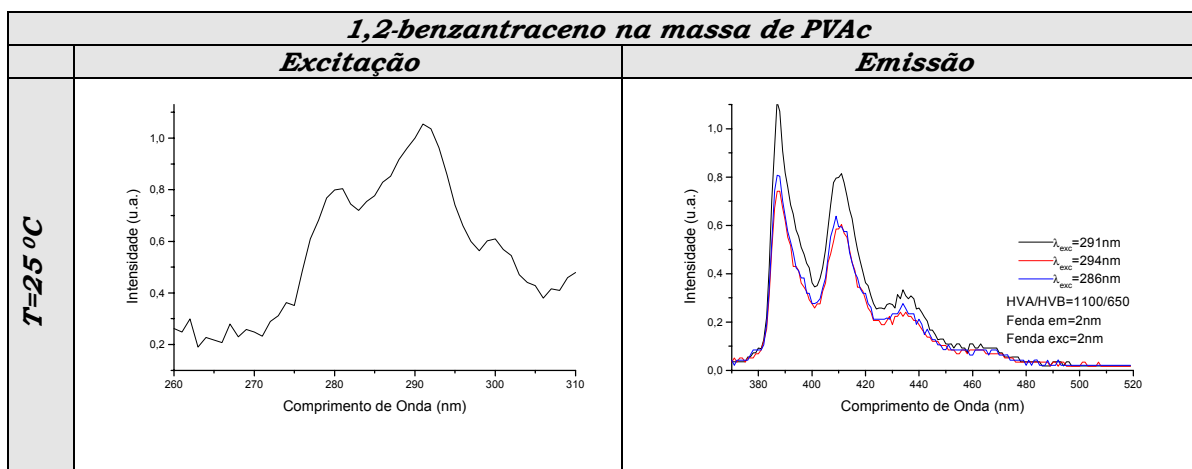
Figura 30: Espectros do 1,2-benzantraceno sorvido na superfície e na massa dos polímeros.

Como mostra a Figura 31, os espectros de excitação obtidos para o 1,2-benzantraceno em PVAc a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ se apresentam mais intensos e mais estruturados que os obtidos a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, já que se pode observar a melhor definição das bandas vibracionais obtidas a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ que a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os espectros de fluorescência que se obtêm

a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ também são mais intensos que os obtidos à temperatura ambiente, além de apresentarem uma maior resolução vibracional.

Outro efeito que se observa com a diminuição da temperatura é um deslocamento espectral que ocorre dependentemente do comprimento de onda de excitação. Conforme se procede a excitação da amostra a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ com comprimentos de onda cada vez mais deslocados para valores correspondentes a energias menores, o espectro de fluorescência é deslocado poucos nanômetros também para a região de menor energia, evidenciando a ocorrência do já comentado *red-edge effect*.

A observação desse efeito, mesmo que em pequena escala, como o que ocorre para estas amostras, é evidência de que a desativação radiativa das moléculas está ocorrendo preferivelmente a processos térmicos e que a perda de energia térmica para o ambiente é dificultada, o que, por sua vez, é indicação de que o tempo de relaxação do meio no qual a molécula está inserida é maior ou igual a 10^{-9} s, tempo de decaimento de fluorescência da molécula considerada.



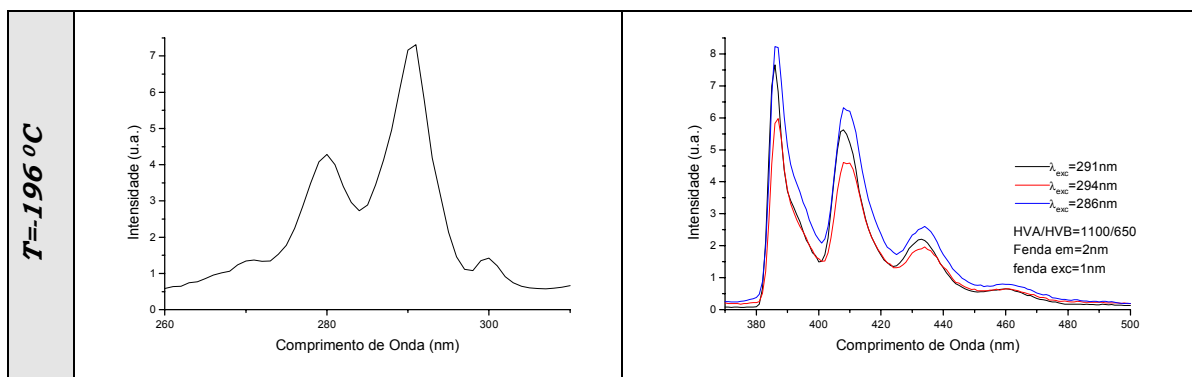


Figura 31: Espectros de excitação e de fluorescência de 1,2-benzantraceno sorvido na massa dos filmes de PVAc, a $T = 25^{\circ}\text{C}$ e a $T = -196^{\circ}\text{C}$.

A diferença estrutural entre os espectros de excitação que se obtém em ambas temperaturas se deve ao fato de que a baixa temperatura os movimentos moleculares translacionais e vibracionais, tanto do meio quanto das moléculas fluorescentes, são bastante diminuídos e os sistemas estão como que congelados. A molécula fluorescente, então, passa a absorver luz para atingir estados eletrônicos excitados separados por uma barreira energética que, embora pequena, não pode ser mais vencida, já que a perda de energia através de processos térmicos e configuracionais agora é bastante reduzida. Isso obriga a molécula a emitir fluorescência a partir desses estados que são separados por pequenas barreiras energéticas, como a maneira mais eficiente de perder a energia ganha e retornar a um estado de equilíbrio.

Assim, a maior resolução espectral que é observada, pode ser devida a diversos fatores, entre eles à restrição da mobilidade, pela baixa temperatura, dificultando a perda de energia através de movimentos térmicos, pelas moléculas para o ambiente, favorecendo sua desativação radiativa a partir de estados de Franck-Condon fora do equilíbrio térmico e participação reduzida dos movimentos térmicos da matriz sólida.

3.5. Alargamento dos espectros

A análise dos espectros de fluorescência obtidos em condições fotoestacionárias para a verificação da ocorrência ou não de alargamento de bandas foi realizada utilizando-se o programa de deconvolução de bandas FIT52. Com os dados obtidos, calculou-se o valor da largura a meia altura da banda de maior energia do espectro de fluorescência (*Figura 32*). Essa análise foi realizada para as amostras suficientemente diluídas, com o intuito de se evitar que o alargamento pudesse ser atribuído a outros fatores.

Para o cálculo da largura espectral considerou-se a largura a meia altura da banda (0,0), sendo $\Delta\nu = \nu_1 - \nu_2$, onde ν_1 e ν_2 são as intersecções a meia altura, em número de onda:

$$\Delta\nu(\text{cm}^{-1}) = 10^7 \times \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \right) \quad (51)$$

Onde $\Delta\nu$ é a largura de banda e é tomada a partir do máximo de emissão, de onde se definirá a meia altura, λ_1 é o comprimento de onda de maior energia e λ_2 é o comprimento de onda de menor energia, ambas a meia altura.

A *Figura 32* mostra o espectro de fluorescência do 2-metil-antraceno, que apresenta as bandas vibracionais bem resolvidas.

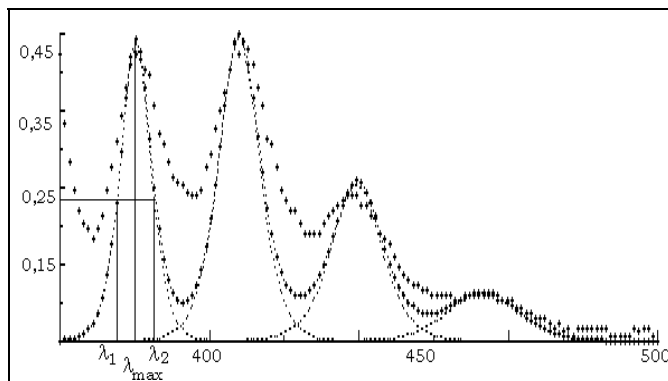


Figura 32: Espectro de fluorescência de 2-metil-antraceno sorvido na massa do PEBD. As linhas correspondentes a λ_1 , $\lambda_{\text{máx}}$ e λ_2 ilustram a forma de calcular o alargamento espectral.

No caso das amostras contendo naftaleno e seus derivados, que fornecem espectros de fluorescência sem resolução espectral, não foi possível a discriminação da banda (0,0) e portanto, a deconvolução de bandas no programa FIT52 foi realizada considerando-se que o espectro de fluorescência do naftaleno e derivados é composto por 4 bandas na região dos comprimentos de onda 321, 337, 351 e 363 nm (*Figura 33*). Esses comprimentos de onda foram usados por serem relativos ao que se considerou como os picos sobrepostos do espectro total. A análise dos resultados da deconvolução para a verificação da ocorrência do alargamento espectral realizada sobre os valores de largura a meia altura obtidos para a banda de maior energia, no caso, a banda a 337 nm. Não foi utilizada a banda a 321 nm porque esta é devida ao espalhamento Raman.

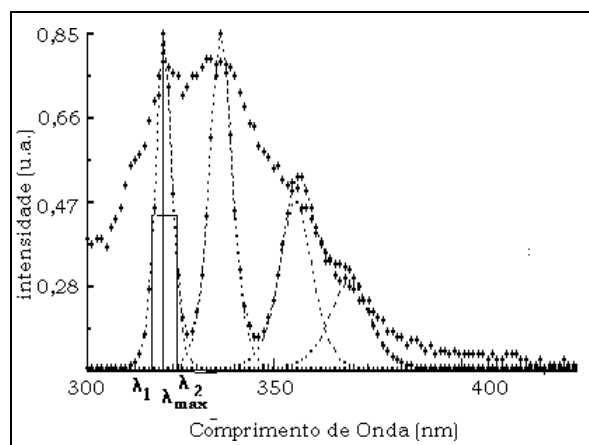


Figura 33: Espectro de fluorescência de 1-metil-naftaleno sorvido na massa do EVA9.

Os valores de largura de bandas de fluorescência obtidos para os diversos fluoróforos nos diversos polímeros a temperatura ambiente estão resumidos nas *Tabelas 9 a 19*. Nelas, as cores azul, preto e vermelho correspondem às emissões e larguras a meia altura com excitações na região azul, no máximo e na região vermelha da banda de excitação, cujos comprimentos de onda forma mostrados na *Tabela 5*.

Tabela 9: Dados de largura de bandas de fluorescência obtidos para o antraceno nos diversos polímeros, a T = 25 °C, m=massa, s=superfície.

Composto	Meio	$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	$\Delta\nu_{vazul}$ (cm⁻¹)	$\Delta\nu_{m\acute{a}x}$(cm⁻¹)	$\Delta\nu_{vermetho}$(cm⁻¹)
Antraceno	PEAD (m)	379,380,380	354,0	353,4	352,6
	PEAD (s)	380,380,380	353,2	355,0	355,0
	PEBD (m)	380,380,380	428,6	350,4	455,3
	PEBD (s)	380,380,380	352,5	422,4	420,1
	EVA9 (m)	381,381,381	350,8	316,0	352,8
	EVA9 (s)	380,380,380	353,7	353,7	353,0
	EVA18 (m)	381,381,381	211,5	282,8	282,4
	EVA18 (s)	380,380,380	352,5	354,0	377,0
	EVA33 (m)	381,381,381	350,0	350,8	351,4
	EVA33 (s)	380,380,380	352,3	352,9	354,4
	PVAc (m)	380,380,380	353,2	353,5	391,5
	PVAc (s)	381,381,381	317,4	352,7	410,4
Tolueno (10 ⁻⁵ mol L ⁻¹)		382,382,382	408,5	371,6	358,8

Tabela 10: Dados de largura de bandas de fluorescência obtidos para o 1-metil-antraceno nos diversos polímeros, a T = 25 °C, m=massa, s=superfície.

Composto	Meio	$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	$\Delta\nu_{vazul}$ (cm⁻¹)	$\Delta\nu_{m\acute{a}x}$(cm⁻¹)	$\Delta\nu_{vermetho}$(cm⁻¹)
1-metil-antraceno	PEAD (m)	381,382,383	350,6	348,5	352,6
	PEAD (s)	383,383,383	347,7	348,5	349,9
	PEBD (m)	384,384,384	451,4	448,7	447,1
	PEBD (s)	385,385,385	343,7	427,5	414,3
	EVA9 (m)	385,385,385	411,3	412,1	412,6
	EVA9 (s)	385,385,385	343,9	344,4	344,7
	EVA18 (m)	385,385,384	344,6	344,0	347,5
	EVA18 (s)	384,384,384	344,2	345,3	345,2
	EVA33 (m)	384,385,385	347,4	345,5	345,0
	EVA33 (s)	386,386,386	344,4	344,2	345,4
	PVAc (m)	386,386,386	342,5	342,0	389,7
	PVAc (s)	386,386,386	342,4	342,7	357,8
Tolueno (10 ⁻⁵ mol L ⁻¹)		386,386,386	340,9	339,1	339,3

Tabela 11: Dados de largura de bandas de fluorescência obtidos para o 2-metil-antraceno nos diversos polímeros, a T = 25 °C, m=massa, s=superfície.

Composto	Meio	$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	$\Delta\nu_{azul}$ (cm⁻¹)	$\Delta\nu_{m\acute{a}x}$ (cm⁻¹)	$\Delta\nu_{vermelho}$ (cm⁻¹)
2-metil-antraceno	PEAD (m)	384,384,384	418,6	415,3	415,4
	PEAD (s)	384,384,384	343,1	345,4	382,1
	PEBD (m)	386,386,386	408,6	409,9	408,4
	PEBD (s)	386,386,386	410,9	343,5	342,1
	EVA9 (m)	386,386,386	410,2	410,3	412,0
	EVA9 (s)	386,386,386	342,9	342,9	346,4
	EVA18 (m)	387,387,387	409,4	442,1	441,8
	EVA18 (s)	386,386,386	359,4	345,4	364,6
	EVA33 (m)	386,386,386	411,6	413,4	412,5
	EVA33 (s)	387,387,387	343,4	348,1	395,3
	PVAc (m)	387,387,387	341,0	343,7	410,6
	PVAc (s)	386,386,386	341,7	342,8	385,6
Tolueno (10 ⁻⁵ mol L ⁻¹)		388,388,388	337,2	338,7	386,7

Tabela 12: Dados de largura de bandas de fluorescência obtidos para o 9-metil-antraceno nos diversos polímeros, a T = 25 °C, m=massa, s=superfície.

Composto	Meio	$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	$\Delta\nu_{azul}$ (cm⁻¹)	$\Delta\nu_{m\acute{a}x}$ (cm⁻¹)	$\Delta\nu_{vermelho}$ (cm⁻¹)
9-metil-antraceno	PEAD (m)	391,391,392	431,6	432,3	429,5
	PEAD (s)	390,390,390	336,5	354,6	335,4
	PEBD (m)	391,391,391	463,2	459,0	469,8
	PEBD (s)	392,392,392	368,2	372,8	396,8
	EVA9 (m)	392,392,392	395,2	396,9	394,0
	EVA9 (s)	392,392,392	330,3	332,1	332,5
	EVA18 (m)	392,392,392	394,1	393,2	396,0
	EVA18 (s)	392,392,392	330,8	331,5	333,0
	EVA33 (m)	392,392,392	428,2	428,7	429,8
	EVA33 (s)	392,392,392	330,1	331,6	332,7
	PVAc (m)	392,392,392	332,8	332,9	383,4
	PVAc (s)	393,392,392	330,8	330,6	384,1
Tolueno (10 ⁻⁵ mol L ⁻¹)		393,393,393	335,7	336,1	339,9

Tabela 13: Dados de largura de bandas de fluorescência obtidos para o 1,2-benzantraceno nos diversos polímeros, a T = 25 °C, m=massa, s=superfície.

Composto	Meio	$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	$\Delta\nu_{vazul}$ (cm⁻¹)	$\Delta\nu_{m\acute{a}x}$ (cm⁻¹)	$\Delta\nu_{vermelho}$ (cm⁻¹)
1,2-benzantraceno	PEAD (m)	386,386,386	205,0	209,6	205,2
	PEAD (s)	387,387,387	236,7	238,2	235,7
	PEBD (m)	387,387,387	204,0	204,5	204,0
	PEBD (s)	387,387,387	202,4	237,3	237,9
	EVA9 (m)	387,387,387	169,9	204,7	207,0
	EVA9 (s)	387,387,387	237,7	238,2	237,9
	EVA18 (m)	387,387,387	170,0	170,9	204,0
	EVA18 (s)	387,387,387	246,4	235,7	241,4
	EVA33 (m)	388,388,388	170,4	170,7	169,9
	EVA33 (s)	387,387,387	237,6	237,7	237,5
	PVAc (m)	387,387,387	204,6	237,1	258,4
	PVAc (s)	388,388,388	238,3	236,5	282,4
Tolueno (10 ⁻⁵ mol L ⁻¹)		387,387,387	237,2	238,3	235,9

Tabela 14: Dados de largura de bandas de fluorescência obtidos para o 2,3-benzantraceno nos diversos polímeros, a T = 25 °C, m=massa, s=superfície.

Composto	Meio	$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	$\Delta\nu_{vazul}$ (cm⁻¹)	$\Delta\nu_{m\acute{a}x}$ (cm⁻¹)	$\Delta\nu_{vermelho}$ (cm⁻¹)
2,3-benzantraceno	PEAD (m)	478,478,478	445,6	451,0	442,0
	PEBD (m)	478,478,478	278,1	292,4	296,1
	EVA9 (m)	478,478,478	264,8	286,6	267,0
	EVA18 (m)	478,478,478	371,0	396,7	374,0
	EVA33 (m)	478,478,478	353,3	376,9	352,4
	Tolueno (10 ⁻⁵ mol L ⁻¹)		478,478,478	181,9	179,2

Tabela 15: Dados de largura de bandas de fluorescência obtidos para o pireno nos diversos polímeros, a T = 25 °C, m=massa, s=superfície.

Composto	Meio	$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	$\Delta\nu_{vazul}$ (cm⁻¹)	$\Delta\nu_{m\acute{a}x}$(cm⁻¹)	$\Delta\nu_{vermelho}$(cm⁻¹)
pireno	PEAD (m)	373,373,373	280,9	264,5	276,9
	PEAD (s)	374,374,374	145,1	145,5	147,0
	PEBD (m)	374,374,374	170,9	202,7	243,4
	PEBD (s)	374,374,374	208,5	333,8	247,2
	EVA9 (m)	374,374,374	145,0	141,6	145,3
	EVA9 (s)	374,374,374	146,4	145,9	147,2
	EVA18 (m)	373,374,373	145,0	146,7	145,8
	EVA18 (s)	374,374,374	145,4	146,0	146,4
	EVA33 (m)	374,374,374	145,8	145,4	145,3
	EVA33 (s)	374,374,374	145,5	145,6	146,5
	PVAc (m)	374,374,374	144,9	145,5	145,1
	PVAc (s)	374,374,374	145,7	145,6	145,8
	Tolueno (10 ⁻⁵ mol L ⁻¹)	375,375,375	148,7	147,4	149,2

Tabela 16: Dados de largura de bandas de emissão obtidos para o fenantreno nos diversos polímeros, a T = 25 °C, m=massa, s=superfície.

Composto	Meio	$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	$\Delta\nu_{vazul}$ (cm⁻¹)	$\Delta\nu_{m\acute{a}x}$(cm⁻¹)	$\Delta\nu_{vermelho}$(cm⁻¹)
Fenantreno	PEAD (m)	-	-	-	-
	PEAD (s)	348,348,348	209,3	209,1	220,3
	PEBD (m)	348,348,348	253,8	292,5	253,8
	PEBD (s)	349,349,349	273,7	306,2	289,9
	EVA9 (m)	348,348,348	200,8	251,1	252,8
	EVA9 (s)	349,349,349	209,7	209,2	209,9
	EVA18 (m)	348,348,348	208,9	209,4	209,7
	EVA18 (s)	348,348,348	198,7	209,9	208,6
	EVA33 (m)	348,348,348	251,6	291,0	289,0
	EVA33 (s)	348,348,348	209,8	208,5	255,1
	PVAc (m)	348,348,348	210,5	211,6	210,4
	PVAc (s)	349,349,349	209,7	210,7	209,6
	Tolueno (10 ⁻⁵ mol L ⁻¹)	349,349,349	210,9	222,5	252,2

Tabela 17: Dados de largura de bandas de emissão obtidos para o naftaleno nos diversos polímeros, a T = 25 °C, m=massa, s=superfície.

Composto	Meio	$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	$\Delta\nu_{azul}$ (cm ⁻¹)	$\Delta\nu_{m\acute{a}x.}$ (cm ⁻¹)	$\Delta\nu_{vermelho}$ (cm ⁻¹)
naftaleno	PEAD (m)	-	-	-	-
	PEAD (s)	337,337,337	624,1	658,5	697,2
	PEBD (m)	-	-	-	-
	PEBD (s)	337,337,337	690,6	823,5	723,3
	EVA9 (m)	338,338,338	447,9	449,7	533,4
	EVA9 (s)	338,338,338	315,4	315,5	351,1
	EVA18 (m)	337,337,337	321,1	326,2	356,4
	EVA18 (s)	337,337,337	326,1	318,4	332,4
	EVA33 (m)	338,338,338	407,6	360,5	366,4
	EVA33 (s)	338,338,338	358,1	419,2	426,5
	PVAc (m)	337,337,337	182,9	356,1	189,6
	PVAc (s)	337,337,337	362,7	314,6	278,4
	Tolueno (10 ⁻⁵ mol L ⁻¹)	338,338,338	410,5	458,3	531,0

Tabela 18: Dados de largura de bandas de emissão obtidos para o 1-metil-naftaleno nos diversos polímeros, a T = 25 °C, m=massa, s=superfície.

Composto	Meio	$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	$\Delta\nu_{azul}$ (cm ⁻¹)	$\Delta\nu_{m\acute{a}x.}$ (cm ⁻¹)	$\Delta\nu_{vermelho}$ (cm ⁻¹)
1-metil-naftaleno	PEAD (m)	341,341,341	263,9	250,9	263,0
	PEAD (s)	340,341,341	357,0	310,4	342,6
	PEBD (m)	-	-	-	-
	PEBD (s)	340,340,340	263,9	246,9	321,5
	EVA9 (m)	342,342,342	360,0	348,0	406,8
	EVA9 (s)	341,341,341	311,4	340,6	449,9
	EVA18 (m)	340,340,340	336,0	324,7	336,0
	EVA18 (s)	340,341,341	346,3	307,9	391,9
	EVA33 (m)	341,341,341	364,3	349,7	308,6
	EVA33 (s)	340,341,341	324,2	322,4	331,1
	PVAc (m)	338,341,340	278,2	312,8	298,6
	PVAc (s)	-	-	-	-
	Tolueno (10 ⁻⁵ mol L ⁻¹)	338,338,338	328,9	353,8	352,9

Tabela 19: Dados de largura de bandas de emissão obtidos para o 2-metil-naftaleno nos diversos polímeros, a T = 25 °C, m=massa, s=superfície.

Composto	Meio	$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	$\Delta\nu_{azul}$ (cm⁻¹)	$\Delta\nu_{m\acute{a}x.}$(cm⁻¹)	$\Delta\nu_{vermelho}$(cm⁻¹)
2-metil-naftaleno	PEAD (m)	337,337,337	186,5	285,4	264,4
	PEAD (s)	336,336,336	324,1	333,7	317,6
	PEBD (m)	337,337,337	335,7	362,1	359,4
	PEBD (s)	336,336,336	281,3	321,8	344,9
	EVA9 (m)	337,337,337	565,2	641,3	823,2
	EVA9 (s)	336,336,336	319,1	317,2	321,4
	EVA18 (m)	336,336,336	318,5	319,5	319,8
	EVA18 (s)	336,336,336	317,3	317,4	317,7
	EVA33 (m)	336,336,336	358,4	315,3	544,5
	EVA33 (s)	336,336,336	315,7	317,4	319,6
	PVAc (m)	336,336,336	230,0	239,1	291,9
	PVAc (s)	337,336,336	226,8	255,4	293,9
Tolueno (10 ⁻⁵ mol L ⁻¹)		338,338,338	319,7	312,8	315,9

A partir dos valores de comprimentos de onda utilizados para a excitação das amostras e dos máximos da banda de fluorescência observados para cada uma delas, não se observa a ocorrência de um deslocamento espectral na direção de comprimentos de onda maiores que caracterize o efeito de deslocamento dependente do comprimento de onda de excitação. Esse deslocamento espectral deveria ocorrer somente quando se procedesse a excitação com comprimentos de onda cada vez maiores em sistemas rígidos, ou seja, em sistemas em que o tempo de decaimento de fluorescência do fluoróforo é menor que o tempo de relaxação do solvente [46-49]. Isso se deve ao fato de que, ao se excitar a molécula com um comprimento de onda maior, excitam-se moléculas cujo solvato apresenta menor energia configuracional e, portanto, menor perda de energia para um rearranjo da configuração do solvente. Dessa forma, maior será a distribuição das moléculas com energia próxima, mas não equivalente à energia mínima de emissão do solvato, que passam a emitir a fluorescência. O resultado é um deslocamento do valor máximo de fluorescência para maiores comprimentos de onda, já que as moléculas com

maior energia configuracional não são excitadas, resultando num espectro final alargado, devido a essa maior distribuição de comprimentos de onda de fluorescência. Como esse deslocamento não é observado, conclui-se que os processos de relaxação das cadeias dos polímeros que solvatam as moléculas ocorrem em um tempo menor ou comparável ao tempo necessário para o decaimento de fluorescência das moléculas estudadas, um comportamento, portanto, similar ao de uma solução.

Analisando-se os valores obtidos para a largura à meia altura da banda vibracional de maior energia dos espectros de fluorescência, tem-se que:

1. A precisão dos dados obtidos no processo de deconvolução das bandas depende da intensidade dos espectros porque, quanto menor a intensidade, menor é a relação sinal/ruído das medidas e o espectro resultante é, portanto, mais deformado. Esta deformação é maior na banda de maior energia do espectro de fluorescência, devido à influência da luz de excitação espalhada e também quando a excitação se dá fora do comprimento de onda máximo da banda de excitação, já que, neste caso, o espectro de emissão também será menos intenso. Em consequência, a incerteza nos valores de alargamento dos espectros obtidos pela excitação na região azul ou vermelha da banda de excitação também será maior.

2. Em função do fato de que os espectros de fluorescência das amostras com fluoróforos sorvidos em superfície serem sempre menos intensos que os obtidos para as amostras com fluoróforos sorvidos na massa; a precisão nos valores de alargamento de bandas determinados por deconvolução para as amostras na superfície é menor que a dos valores obtidos dos espectros com fluoróforo sorvido na massa polimérica.

3. Considerando-se ainda que, ao se medir espectros com a resolução de 0,5 nm, obtém-se uma incerteza no valor de alargamento, em números de onda, de 30 cm^{-1} , na faixa de comprimentos de onda estudada (380 nm), as diferenças nos valores de alargamento dentro desta estimativa não serão consideradas.

Com base nestes pressupostos, pode-se observar que:

1. Antraceno apresenta bandas de fluorescência mais estreitas quando a excitação é realizada no centro da banda de excitação, quando o fluoróforo se encontra sorvido na massa das matrizes de PEBD e EVA9, enquanto que na superfície, este efeito não é notado. Quando o fluoróforo está sorvido na massa de EVA18, a banda se torna mais estreita com a excitação na região do azul e quando o fluoróforo está sorvido na superfície, há um alargamento quando a excitação se dá na região vermelha, tomando-se o valor obtido quando se procede a excitação no máximo da banda. Para antraceno sorvido tanto na massa quanto na superfície de PVAc, nota-se a ocorrência de um alargamento quando a excitação se dá a comprimentos de onda cada vez maiores. Nas demais amostras, não se notam variações significativas nos valores de alargamento.
2. 1-metil-antraceno não apresenta alargamento espectral quando sorvido nas diversas matrizes poliméricas, com exceção do PVAc para o qual a excitação a comprimentos de onda maiores produz o alargamento espectral.
3. As amostras contendo 2-metil-antraceno sorvido na superfície de PEBD e na massa de EVA18 apresentam bandas mais estreitas quando a excitação se dá na região azul e um alargamento espectral quando o fluoróforo está sorvido em PVAc e na superfície do EVA33.
4. As amostras de 9-metil-antraceno não apresentaram alargamento espectral quando sorvidos nos diversos polímeros, apenas quando a fluoróforo é sorvido na matriz de PVAc.
5. Para o 2,3-benzantraceno sorvido em todas as matrizes, os maiores valores de alargamento espectral são obtidos para a excitação no centro da banda de excitação. Como não foi possível se estudar o fluoróforo sorvido na matriz de PVAc, não é possível prever se seu comportamento nesta matriz seria equivalente ao observado para os demais fluoróforos.

Este conjunto de moléculas apresentam tempos de decaimento de fluorescência na faixa de 4-7 ns, quando em solução (Tabela 1). Conseqüentemente, a existência de alargamentos espectrais de diferentes formas, para diferentes moléculas não pode ser unicamente explicada pelas correlações temporais entre os tempos de relaxações das cadeias que formam a camada de solvatação das moléculas e os tempos de decaimento de fluorescência. O fato de o comportamento dos sistemas em PEAD, um polímero apolar com cadeia linear, ser sempre inverso ao comportamento observado para os sistemas em PVAc, na ausência de deslocamentos espectrais, sugere que a geometria e os acoplamentos vibracionais entre as moléculas e a matriz, são fatores que interferem no alargamento espectral.

6. 1,2-benzantraceno: somente se observa alargamento espectral para as moléculas em PVAc e neste caso o alargamento ocorre ao se excitar o sistema com comprimentos de onda cada vez maiores.
7. Fenantreno: dentro do erro experimental, pode-se dizer que a largura espectral não é influenciada pelo comprimento de onda utilizado para a excitação dos sistemas.
8. 1-metil-naftaleno e 2-metil-naftaleno: Dentro do erro experimental não é possível se concluir sobre alargamento espectral dependente do comprimento de onda de excitação. Mesmo observando-se que alguns sistemas apresentaram valores condizentes com o que seria representativo da ocorrência de alargamento, os resultados da deconvolução não são plenamente confiáveis, devido à baixa resolução espectral dessas moléculas e da baixa intensidade dos espectros obtidos.
9. naftaleno: Embora não tenha sido possível obter vários espectros, também para esse fluoróforo não se pode afirmar sobre a ocorrência do alargamento com os dados de largura a meia altura obtidos da deconvolução, também devido à baixa resolução espectral do naftaleno e da baixa intensidade dos espectros obtidos.

Estas moléculas apresentam tempos de decaimento de fluorescência na faixa temporal de 40-60 ns quando em solução (Tabela 1). Novamente neste caso, a correlação entre os tempos de relaxação dos polímeros e o tempo de decaimento de fluorescência das moléculas não deve ser o único fator determinante do alargamento espectral, ficando evidente que moléculas contendo substituintes sem restrições de movimentos rotacionais apresentam um comportamento muito mais complexo do que moléculas completamente rígidas.

10. pireno: Não apresenta alargamento espectral em função do comprimento de onda de excitação em nenhum dos sistemas estudados.

O pireno apresenta um tempo de decaimento de fluorescência em torno de 300-400 ns, que é pelo menos duas ordens de magnitude mais lento que o do antraceno e de seus derivados. A ausência de alargamento espectral revela que as cadeias poliméricas que solvatam as moléculas adquirem conformações de equilíbrio antes que a molécula decaia e portanto a fluorescência sempre ocorrerá a partir de estados de Franck-Condon de equilíbrio.

Dessas observações conclui-se que o mecanismo estático de alargamento inhomogêneo não é preferencial em todos os sistemas estudados à temperatura ambiente, o que implica que o mecanismo que pode estar ocorrendo é o dinâmico. Isso pode ser confirmado através de medidas de decaimento de fluorescência dos fluoróforos nos meios estudados, já que a ocorrência de um mecanismo dinâmico para o alargamento significa que o ambiente onde se encontra o fluoróforo é passível de sofrer modificações com o tempo, durante períodos próximos ao tempo de relaxação da matriz polimérica ^[59].

Com isso conclui-se que a $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, o fato de não ocorrer alargamento inhomogêneo segundo o mecanismo estático, indica que o tempo de relaxação (τ_R) dos segmentos de cadeias que solvatam as moléculas nesses sistemas é menor que 5 ns, enquanto que naqueles em que ocorre uma pequena contribuição, $\tau_R \geq 5\text{ ns}$. (Tabela 1).

Medidas de fluorescência de amostras a baixas temperaturas, como será mostrado adiante (3.6.) confirmam essas observações.

Os espectros obtidos a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ apresentaram um deslocamento espectral dependente do comprimento de onda utilizado para a excitação, efeito que não é observado quando os sistemas são estudados em condições fotoestacionárias, à temperatura ambiente. Essa dependência com o comprimento de onda utilizado para a excitação é esperada para sistemas rígidos ou quando estão a baixas temperaturas [38, 41-49]. Também no caso das amostras mantidas a $T = -196\text{ }^{\circ}\text{C}$ analisou-se a possibilidade da ocorrência do alargamento inhomogêneo através da medida da largura a meia altura de algumas bandas vibracionais do espectro de fluorescência. Os dados obtidos para as moléculas de antraceno, 1,2-benzantraceno e pireno, escolhidas por apresentarem tempos de decaimentos de fluorescência na faixa de 5 a 400 ns, estão nas Tabelas 20 a 22.

Tabela 20: Dados de largura de bandas de fluorescência obtidos para o antraceno nos diversos polímeros, $T = -196\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Composto	Meio	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	$\Delta\nu_{\text{azul}}$ (cm^{-1})	$\Delta\nu_{\text{máximo}}$ (cm^{-1})	$\Delta\nu_{\text{vermelho}}$ (cm^{-1})
Antraceno	PEAD	381,380,382	257,3	217,0	270,8
	PEBD	379,380,381	285,9	206,2	360,3
	EVA9	381,381,382	324,2	351,0	398,8
	EVA18	381,381,382	199,0	206,7	371,3
	EVA33	380,381,382	234,9	173,4	253,7
	PVAc	381,381,382	344,9	215,9	497,4

Tabela 21: Dados de largura de bandas de fluorescência obtidos para o 1,2-benzantraceno nos diversos polímeros, $T = -196\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Composto	Meio	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	$\Delta\nu_{\text{azul}}$ (cm^{-1})	$\Delta\nu_{\text{máximo}}$ (cm^{-1})	$\Delta\nu_{\text{vermelho}}$ (cm^{-1})
1,2-benzantraceno	PEAD	386,386,386	102,1	119,4	125,9
	PEBD	386,386,386	96,2	90,6	104,1
	EVA9	386,386,387	138,4	137,8	142,1
	EVA18	385,386,387	122,2	132,4	138,8
	EVA33	385,386,387	126,1	125,4	130,9
	PVAc	385,386,387	162,7	169,5	174,9

Tabela 22: Dados de largura de bandas de fluorescência obtidos para o pireno nos diversos polímeros, T = -196 °C.

Composto	Meio	$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	$\Delta\nu_{azul}$ (cm^{-1})	$\Delta\nu_{m\acute{a}ximo}$ (cm^{-1})	$\Delta\nu_{vermelho}$ (cm^{-1})
Pireno	PEAD	372,373,375	79,1	108,9	141,9
	PEBD	373,373,373	156,3	147,3	156,5
	EVA9	373,374,374	157,3	172,6	185,0
	EVA18	373,373,374	109,9	141,9	204,5
	EVA33	373,372,374	103,3	94,7	165,4
	PVAc	372,374,375	175,3	146,7	219,1

Esses dados foram analisados da seguinte forma:

1. Antraceno: O espectro de fluorescência se desloca para o vermelho quando se procede a excitação do sistema com menor energia. Quando o antraceno está sorvido nos PEAD, PEBD, EVA33 e em PVAc, a banda de maior energia do espectro de fluorescência usada no cálculo do alargamento espectral, se torna mais estreita quando se procede a excitação no comprimento de onda máximo da banda de excitação e se alarga quando a excitação se dá com menor energia; em EVA9 e EVA18, ocorre um alargamento quando a amostra também é excitada com menor energia. Os espectros obtidos a T= -196 °C são mais estreitos que os obtidos à temperatura ambiente.
2. 1,2-benzantraceno: O espectro de fluorescência se desloca para o vermelho quando o comprimento de onda usado para a excitação tem menor energia. Também se nota a ocorrência de um alargamento espectral que é dependente do comprimento utilizado na excitação dos sistemas em todos os sistemas estudados. Ainda, comparando-se as larguras das bandas dos espectros obtidos a -196 °C com os obtidos à temperatura ambiente, verifica-se que os primeiros são mais estreitos, assim como para o antraceno, as bandas se tornam melhor resolvidas.
3. pireno: O espectro de fluorescência da maioria das amostras estudadas a -196 °C se desloca para o vermelho quando a excitação é efetuada com comprimentos de onda de

energias menores. Também é possível se notar o aumento nos valores de largura a meia altura das bandas vibracionais conforme a excitação se dá a comprimentos de onda maiores. No geral, as bandas vibracionais obtidas para as amostras a -196 °C são mais estreitas que as observadas nos espectros de fluorescência obtidos à temperatura ambiente, indicando melhor resolução vibracional.

Nota-se, portanto, que os valores de largura a meia altura das bandas vibracionais são maiores conforme se procede a excitação dos sistemas utilizando-se um comprimento de onda maior que o máximo da banda de excitação. Para a maioria dos sistemas observa-se também um alargamento espectral quando se excita a amostra com comprimentos de onda menores. A excitação com comprimentos de onda menores leva as moléculas a estados excitados vibracionalmente mais energéticos. A distribuição desta energia cria no ambiente vários estados com alta energia configuracional, que não podem relaxar antes que se dê a fluorescência, o que leva a um alargamento espectral. Quando a excitação é efetuada a comprimentos de onda maiores, os solvatos serão excitados a estados com menor energia e, portanto, emitem a energia recebida a partir de estados relaxados. No entanto, nem todos os solvatos se encontram na mesma situação energética, por isso se observa um alargamento espectral considerável, a menos que estes possam, todos, relaxar aos mesmos estados.

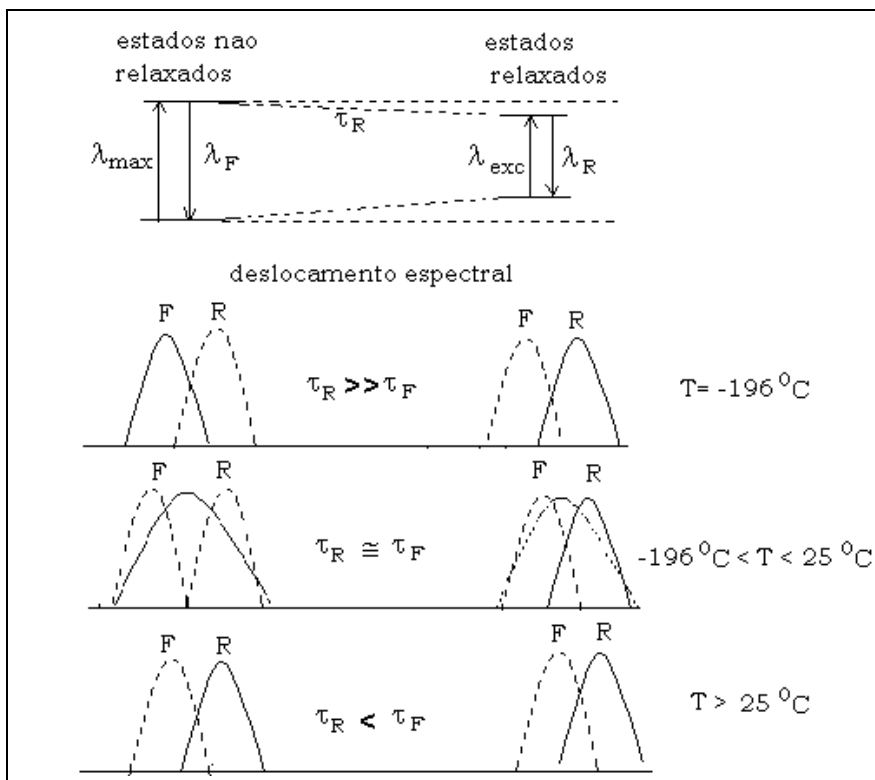
Nota-se, também, que os espectros obtidos para os fluoróforos nos polietilenos são mais estruturados e menos alargados quando comparados àqueles obtidos para os polímeros que contêm grupos acetato em sua estrutura. Isto porque como o PEAD é um polímero formado por uma maioria de cadeias etilênicas lineares, muitos de seus sítios possuem cadeias com conformação e dimensões equivalentes às dessas moléculas. Estes polímeros se comportam como um *solvente Shpol'skii* [3] que interage com a molécula fluorescente de forma a contribuir para uma melhor resolução espectral, muito embora, por se tratar de um solvente composto por macromoléculas, não possibilite uma total separação das bandas vibracionais por solvatar as moléculas fluorescentes de diferentes formas.

Comparando-se os espectros eletrônicos de fluorescência obtidos para as amostras poliméricas a $T = -196\text{ }^{\circ}\text{C}$ com os obtidos para as amostras à temperatura ambiente, nota-se que além dos espectros obtidos à baixa temperatura aparecerem deslocados alguns nanômetros na direção de comprimentos de onda menores, também são alargados conforme se procede a excitação das amostras a comprimentos de onda de menor energia. Isso é evidência para a ocorrência de um mecanismo estático para o alargamento inhomogêneo e ocorre porque à baixa temperatura, os sistemas estão congelados e a mobilidade de cadeias poliméricas e dos fluoróforos sorvidos no meio são diminuídas. Além disso, como se observa o alargamento para todas as amostras, incluindo as contendo pireno como fluoróforo, a molécula com maior tempo de decaimento de fluorescência (τ_F) dentre as estudadas, pode-se assumir um valor de tempo de relaxação (τ_R) para esses sistemas superior a 400 ns, que corresponde ao τ_F do pireno (*Tabela 1 em 1.6.3*).

Além disto, as moléculas que possuem substituintes necessitam de um maior volume livre para se acomodarem nas matrizes poliméricas e isto resulta num alargamento espectral que é mais difícil de se interpretar. Com estes dados, nota-se que a correlação temporal não é o único fator que determina os alargamentos espectrais.

O deslocamento espectral dependente do comprimento de onda utilizado para a excitação e que se observa nos sistemas a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ pode ser descrito pelo *esquema 1*. Neste esquema está representada a situação em que se observa o deslocamento espectral, à baixa temperatura onde $\tau_R \gg \tau_F$ (a), quando se procede a excitação de estados não relaxados, com estado excitado com energia mais alta e estado fundamental com energia mais baixa que as observadas para os estados de equilíbrio; a uma temperatura em que $\tau_R \approx \tau_F$ em que uma relaxação dos estados excitado e fundamental a níveis de energia mais próximos da situação de equilíbrio que na situação de $\tau_R \gg \tau_F$, e a situação limite em que o sistema está na temperatura ambiente e $\tau_R < \tau_F$, em que os estados excitado e

fundamental se encontram relaxados, com uma diminuição no valor da energia do estado excitado e um aumento da energia do estado fundamental [38].



Esquema 1: Efeitos do *red-edge effect* nos espectros de fluorescência. As letras F representam os estados não relaxados, de onde parte a fluorescência e R, os estados relaxados; λ_{exc} é o comprimento de onda correspondente ao máximo da banda de excitação, λ_R é o comprimento de onda de emissão do estado relaxado, λ_F é o comprimento de onda de emissão do estado não relaxado e τ_R é o tempo de relaxação do solvente [38]. As linhas cheias representam as emissões observadas e as linhas pontilhadas, as hipotéticas.

À temperatura ambiente não se nota a ocorrência de deslocamento espectral dependente do comprimento de onda de excitação, nem do alargamento inhomogêneo, a não ser para as amostras em PVAc, no qual a mobilidade dos fluoróforos é mais restrita porque o mesmo está em uma temperatura abaixo da transição vítrea. Isso indica que nos sistemas a $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ o alargamento inhomogêneo não está ocorrendo segundo um

mecanismo estático, e então, $\tau_F \geq \tau_R$, ou seja, o tempo de relaxação (τ_R) deve ser menor que 5 ns, tempo correspondente ao τ_F do antraceno, molécula, dentre as estudadas, com menor tempo de decaimento de fluorescência (*Tabela 1 em 1.6.3*).

Os dados obtidos mostram que à temperatura de -196 °C o alargamento inhomogêneo dos espectros eletrônicos de fluorescência das amostras estudadas ocorre segundo um mecanismo estático, quando o tempo de decaimento de fluorescência de um determinado fluoróforo é muito maior que o tempo necessário para que os processos de relaxação do ambiente no qual se encontra ocorram, ou seja, $\tau_F \gg \tau_R$. Mas à temperatura ambiente, o alargamento espectral segue um mecanismo dinâmico que se dá quando os processos de relaxação da matriz polimérica são mais rápidos que o decaimento radiativo do fluoróforo, de modo que todas as moléculas estarão numa configuração de equilíbrio quando emitirem sua fluorescência. O comportamento espectral é semelhante ao de uma solução, já que não produz deslocamento espectral em função do comprimento de onda de excitação. Por não produzir este deslocamento espectral, não pode ser estudado por fluorescência em condições fotoestacionárias mas sim pela espectroscopia com resolução temporal, onde se analisa a dependência do decaimento radiativo com a energia de excitação e com o tempo de atraso a partir do pulso de excitação, acompanhando-se desta forma, estados mais relaxados à medida que o atraso aumenta ^[45].

3.6. Decaimento de fluorescência

Foram obtidas medidas de decaimento de fluorescência para sistemas contendo antraceno, 1,2-benzantraceno e pireno como fluoróforos, utilizando-se três comprimentos de onda de excitação, conforme os dados da *Tabela 5*. Estes fluoróforos foram escolhidos por constituírem uma série com tempos de decaimentos que variam em até 100 vezes e abrangem alguns nano-segundos, dezenas de nano-segundos e centenas de nano-segundos, respectivamente (*Tabela 1 em 1.6.3*).

O decaimento de fluorescência foi monitorado no comprimento de onda máximo da emissão dos fluoróforos. As curvas de decaimento obtidas estão no **Apêndice 4**. Obteve-se o tempo de decaimento de fluorescência das moléculas através da deconvolução das curvas de decaimento, (item **2.6**). Estes valores e os do parâmetro χ^2 obtidos para os diversos sistemas estão mostrados nas *Tabelas 23 a 25*.

Tabela 23: Tempos de decaimento de fluorescência τ_{F1} e τ_{F2} obtidos para amostras com antraceno sorvido na massa das matrizes poliméricas.

Antraceno ($\lambda_{em}=402$ nm)						
	$(\lambda_{ex}=355$ nm)		$(\lambda_{ex}=360$ nm)		$(\lambda_{ex}=365$ nm)	
Polímero	τ_F (ns)	χ^2	τ_F (ns)	χ^2	τ_F (ns)	χ^2
PEAD	5,53	1,18	4,89	1,14	4,81	1,29
PEBD	4,71	1,10	4,63	1,14	4,65	1,14
EVA9	4,68	1,22	4,56	1,29	4,68	1,17
EVA18	4,91	1,20	4,42	1,20	4,35	1,18
EVA33	4,33	1,11	4,32	1,10	4,33	1,05
PVAc	4,41	1,29	4,23	1,15	4,01	1,50

Tabela 24: Tempos de decaimento de fluorescência τ_{F1} e τ_{F2} obtidos para amostras com 1,2-benzantraceno sorvido na massa das matrizes poliméricas.

1,2-benzantraceno ($\lambda_{em}=387$ nm)						
	$(\lambda_{ex}=290$ nm)		$(\lambda_{ex}=295$ nm)		$(\lambda_{ex}=300$ nm)	
Polímero	τ_F (ns)	χ^2	τ_F (ns)	χ^2	τ_F (ns)	χ^2
PEAD	41,07	1,17	35,48	1,17	33,74	1,09
PEBD	40,67	1,06	38,92	1,32	31,86	1,70
EVA9	45,24	1,38	42,17	1,54	38,84	2,56
EVA18	36,97	1,36	34,31	1,37	31,20	1,26
EVA33	40,37	1,12	35,61	1,30	34,60	1,31
PVAc	36,9	1,68	36,72	2,66	36,32	1,63

Tabela 25: Tempos de decaimento de fluorescência τ_{F1} e τ_{F2} obtidos para amostras com pireno sorvido na massa das matrizes poliméricas.

Pireno ($\lambda_{em}=374$ nm)						
	$(\lambda_{ex}=333$ nm)		$(\lambda_{ex}=337$ nm)		$(\lambda_{ex}=341$ nm)	
Polímero	τ_F (ns)	χ^2	τ_F (ns)	χ^2	τ_F (ns)	χ^2
PEBD	401	1,03	398	1,14	400	1,13
EVA9	386	1,10	368	1,00	354	1,02
EVA18	343	1,07	350	1,06	364	1,10
EVA33	337	1,04	354	1,21	360	1,03
PVAc	338	1,04	338	1,03	306	1,00

Embora se tenha utilizado a função bi-exponencial para a deconvolução das curvas de decaimento, observa-se que todas elas, excluindo-se uma componente de decaimento muito rápido proveniente da luz refletida e da emissão fraca proveniente da matriz polimérica, apresentaram um decaimento mono-exponencial. Foi necessária a aplicação da função bi-exponencial para a deconvolução das curvas de decaimento porque há uma contribuição do sinal de decaimento de lâmpada, que tem duração de aproximadamente 2 ns, ao sinal do decaimento de fluorescência das amostras. Mesmo assim, sua contribuição é muito pequena e os valores de τ_1 são muito mais importantes para o sinal total que τ_2 . No caso do pireno e do 1,2-benzantraceno, τ_1 corresponde a não

menos que 90% da curva total, no entanto, para o caso do antraceno, essa contribuição é bem maior devido ao curto tempo de decaimento dessa molécula.

As amostras contendo antraceno apresentaram tempos de decaimento de fluorescência que diminuíam conforme se passava do meio menos polar PEAD para o meio mais polar PVAc. Este pequeno aumento na velocidade de decaimento do antraceno indica que há uma diminuição da energia dos estados excitados dessa molécula quando esta se encontra em meio mais polar, como o PVAc. Assim, a característica solvatocrômica da molécula de antraceno se mantém e seu comportamento perante meios com constantes dielétricas e índices de refração distintos pode ser estudado (equação de Lippert (**1.7**)). Esse aumento da velocidade de decaimento de fluorescência é devido às mesmas interações específicas entre o antraceno e o meio, responsáveis pelo efeito de deslocamento espectral dependente da polaridade do meio que foi observado quando se obteve os espectros de fluorescência em condições fotoestacionárias, tanto à temperatura ambiente, quanto a $T = -196^{\circ}\text{C}$ (**3.3**).

Outro efeito que se observa nas curvas de decaimento obtidas para as amostras contendo antraceno é que conforme se procede a excitação das amostras com comprimentos de onda cada vez mais deslocados para a região do vermelho, o tempo de decaimento se torna menor, com exceção da amostra de EVA33, que permanece invariante. Nota-se que a ocorrência dessa diminuição nos valores obtidos, mesmo sendo pequena, é significativa e sistemática, mesmo levando-se em consideração o valor do tempo de decaimento de fluorescência do antraceno é pequeno.

Esta diminuição no tempo de decaimento de fluorescência pode ser entendida considerando-se que a excitação com energia menor promove as moléculas a estados vibrônicos excitados com energias menores e o processo de emissão que se segue ocorrerá mais rapidamente, uma vez que, por envolver estados com diferenças de energia menores, deverá resultar também em espectros deslocados para a região de menor energia. Quando

se observa os espectros de fluorescência em condições fotoestacionárias obtidos para o antraceno à $T = -196\text{ }^{\circ}\text{C}$, nota-se a ocorrência do deslocamento para a região do vermelho, concordante com este processo de excitação seletiva. Estas informações evidenciam a ocorrência de um alargamento inhomogêneo segundo um mecanismo dinâmico para os sistemas na temperatura ambiente, onde o tempo de relaxação do meio é mais curto que o tempo necessário para a fluorescência da molécula, e, portanto, menor que 5 ns.

As curvas de decaimento que se obtêm para as amostras contendo 1,2-benzantraceno são mono-exponenciais e parecem não ser afetadas pelas diferenças de polaridade ou de cristalinidade dos polímeros. Também através da fluorescência em condições fotoestacionárias não se observou nenhuma dependência no perfil dos espectros e da intensidade relativa das bandas vibracionais com a mudança de polaridade do meio (**3.3**). Isto indica que as interações específicas entre o 1,2-benzantraceno e o meio não influenciam significativamente a energia ou a geometria dos estados excitado e fundamental dessa molécula.

A excitação com comprimentos de onda deslocados para a região de menor energia fornece tempos de decaimento mais rápidos, a não ser para a amostra de PVAc, na qual a excitação com comprimentos de onda diferentes não altera o tempo de decaimento da molécula de 1,2-benzantraceno. Isto evidencia a ocorrência do alargamento inhomogêneo do tipo dinâmico para os espectros de fluorescência desta molécula e, portanto, que o 1,2-benzantraceno possui um tempo de decaimento de fluorescência grande o suficiente para que sua fluorescência não seja afetada pelas diferenças dos sítios onde estão as moléculas, e portanto, neste caso $\tau_F = 30\text{-}40\text{ ns} > \tau_R$.

Os maiores valores de tempo de decaimento são obtidos para as amostras de pireno sorvido em PEBD e estes decrescem conforme se passa deste meio para um meio mais polar (PVAc), assim como a relação de intensidade de bandas I_1/I_3 comentada anteriormente (**3.2.b**)^[35].

Nota-se, ainda, que a excitação com comprimentos de onda menores leva a uma diminuição no tempo de decaimento das amostras. A partir destas observações pode-se

dizer que os decaimentos de fluorescência do pireno sorvido na massa das diversas matrizes poliméricas ocorrem de forma a não diferenciar os tipos de sítios em que cada molécula se localiza, o que leva à conclusão que o tempo necessário para o decaimento de fluorescência do pireno é maior que o tempo necessário para o rearranjo dos sítios poliméricos onde cada molécula está localizada e, portanto, o tempo de fluorescência do pireno é maior que o tempo de relaxação do meio.

Segundo Fayer ^[53,54], conforme se procede a excitação das amostras a comprimentos de onda cada vez mais deslocados para a região de menor energia do espectro de absorção, mais lentamente ocorre uma transferência de energia entre a molécula de soluto e as moléculas de solvente que imediatamente a rodeiam, aumentando a probabilidade de que ocorra preferencialmente a emissão da fluorescência a partir de níveis de energia cada vez mais baixos, o que leva à observação de um espectro final inhomogeneamente alargado. O que foi observado para as amostras de antraceno, 1,2-benzantraceno e pireno foi uma diminuição do tempo de decaimento de fluorescência observado em um único comprimento de onda de emissão, conforme se procede a excitação em valores de energia menores. Quanto maior a energia fornecida para o sistema, mais tempo irá transcorrer até que o nível de energia de onde parte preferencialmente a fluorescência característica do sistema seja alcançado. A excitação com energias menores garante a diminuição desses processos de transferência de energia, tornando o processo de emissão mais rápido o que explica as observações experimentais. A dependência do tempo de decaimento com a energia de excitação a temperatura ambiente demonstra que o alargamento inhomogêneo das bandas neste caso tem natureza dinâmica.

4. Conclusões

Os espectros de fluorescência obtidos em condições fotoestacionárias, à temperatura ambiente, para antraceno e seus derivados com substituintes metila e também 2,3-benzantraceno apresentaram um deslocamento espectral para a região de menor energia conforme a polaridade do meio em que a molécula estava inserida aumentava, mostrando que também em meio polimérico essas moléculas conservam sua característica solvatocrômica. Também os espectros de fluorescência do antraceno obtidos a $T = -196\text{ }^{\circ}\text{C}$ apresentaram essa dependência com a polaridade.

Os espectros de 1,2-benzantraceno, tanto à temperatura ambiente, quanto à $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ não apresentaram um deslocamento de bandas como o observado para o antraceno, mas uma diminuição da intensidade relativa de bandas quando se passa de um meio mais polar para outro menos polar pode ser indicação da ocorrência do efeito Ham e de uma conseqüente sensibilidade à polaridade do meio.

Para as amostras contendo pireno, fenantreno, naftaleno e seus derivados os espectros de fluorescência apresentaram uma mudança na intensidade relativa das bandas vibracionais dependente da polaridade do meio. Para as amostras contendo pireno e fenantreno sorvidos tanto na massa quanto na superfície polimérica foi possível a obtenção da relação das bandas vibracionais I/III para a avaliação da polaridade do meio. Em todos os casos, o valor I/III foi maior conforme maior a polaridade do meio.

Os valores de tempo de decaimento de fluorescência obtidos para antraceno e pireno sorvidos na massa dos polímeros diminuem conforme a polaridade do meio aumentava, evidenciando também a dependência das propriedades fluorescentes dessas moléculas com a polaridade do meio.

Os espectros de fluorescência de pireno, naftaleno e 2-metil-naftaleno em alta concentração mostraram evidências da formação de excímeros quando o fluoróforo está sorvido na superfície e, no caso do pireno, dímeros com configuração diferentes da

excimérica quando sorvido na massa. Isto ocorre porque na superfície existem cavidades com dimensões suficientemente grandes para acomodar espécies com uma configuração do tipo excimérica, enquanto que na massa, as cavidades somente acomodam espécies com outras configurações, indicando que as cavidades têm, mais provavelmente, um formato tubular que o esférico.

A partir dos espectros de fluorescência obtidos à temperatura ambiente e em condições fotoestacionárias, não se observou uma dependência do espectro de fluorescência das amostras com o comprimento de onda de excitação. Isto demonstra que nestas matrizes poliméricas o tempo de relaxação desses materiais é menor ou da ordem do tempo de decaimento de fluorescência das moléculas fluorescentes (*Tabela 1 em 1.6.3*), o que impede que o alargamento inomogêneo se dê segundo um mecanismo estático. Observou-se, entretanto, que os tempos de decaimento de fluorescência foram menores quando a excitação das amostras ocorreu com energias menores. Esta situação em que a emissão de fluorescência é dependente do tempo evidencia a ocorrência do alargamento inomogêneo nos sistemas de acordo com um mecanismo do tipo dinâmico.

Os espectros de fluorescência, em condições fotoestacionárias, obtidos para o antraceno, pireno e 1,2-benzantraceno a $T = -196\text{ }^{\circ}\text{C}$ se apresentaram mais estruturados e mais intensos que o obtidos à temperatura ambiente. Observou-se, ainda, a ocorrência de um deslocamento espectral também dependente do comprimento de onda (*red-edge effect*). Isto indica que a fluorescência, nestas condições, se deu a partir de uma distribuição de estados não relaxados e que o processo de emissão de fluorescência se tornou preferencial à desativação por mudanças conformacionais. O alargamento sistemático do espectro quando se efetuou a excitação do sistema com comprimentos de onda de energias menores, confirmou a existência do alargamento inomogêneo de natureza estática. A observação do efeito *red-edge* evidencia que as matrizes poliméricas se tornam mais rígidas a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, com tempos de relaxação maiores que os tempos de decaimento das moléculas estudadas.

5. Referências Bibliográficas

1. Turro, N. J., *"Molecular Photochemistry"*, W. A Benjamin INC., London, **1965**.
2. Birks, J. B., *"Photophysics of Aromatic Molecules"*, John Wiley & Sons, London, **1970**.
3. Suzuki, H. *"Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules"*, Academic Press, NY, **1967**.
4. Koutecký, J., Hochmann, P., Titz, M., *"The study of annelation series of benzenoid hydrocarbons. 1. The influence of annelation on the changes of excitation energy of the p band"*, J. Chem. Phys. 70, 2768, **1962**.
5. Nijigorodov, N., Ramachandran, V., Winkoun, D. P., *"The dependence of the absorption and fluorescence parameters, the intersystem crossing and internal conversion rate constants on the number of rings in polyacene molecules"*, Spectrochim. Acta, A53, 1813, **1997**.
6. Berlman, I. B. J., *"On an empirical correlation between nuclear conformation and certain fluorescence and absorption characteristics of aromatic compounds"*, J. Phys. Chem. 74, 3085, **1970**.
7. McClure, D. S., Schnepp, O., *"Electronic states of the naphthalene crystal"*, J. Chem. Phys., 23, 1575, **1955**.
8. McClure, D. S., *"Excited states of the naphthalene molecule. II. Further studies on the first singlet-singlet transition"*, J. Chem. Phys., 24, 1, **1956**.
9. Jacobs, J. *"Excited electronic levels in conjugated molecules. 3. Energy states of naphthalene"*, Proc. Phys. Soc. London Sec. A, 62, 710, **1949**.
10. Moffit, W., *"The electronic spectra of cata-condensed hydrocarbons"*, J. Chem. Phys., 22, 320, **1954**.
11. Mann, D. E., Platt, J. R., Klevens, H. B., *"Spectral resemblances in azulene and naphthalene"*, J. Chem. Phys., 17, 481, **1949**.
12. Klevens, H. B., Platt, J. R., *"Spectral Resemblances of cata-condensed hydrocarbons"*, J. Chem. Phys., 17, 470, **1949**.

13. Platt, J. R., "Classification of spectra of cata-condensed hydrocarbons", J. Chem. Phys., 17, 484, **1949**.
14. Platt, J. R. "Molecular orbital predictions of spectra", J. Chem. Phys., 18, 1168, **1950**.
15. Sidman, J. W., "Electronic and vibrational states of anthracene", J. Chem. Phys., 25 115, **1956**.
16. Jones, R. N., Spinner, E., "The ultraviolet spectra of some methyl-substituted aromatic hydrocarbons", Spectrochim. Acta, 16, 1060, **1960**.
17. Coltro, L., Dibbern-Brunelli, D., Elias, C. A. B., Talhavini, M., Oliveira, M. G., Atvars, T. D. Z., "Fluorescence spectra of anthracene dissolved in vinylic and olefinic polymers", J. Braz. Chem. Soc., 6, 127, **1995**.
18. Craig, D. P., Hobbins, P. C., "The polarized spectrum of anthracene. Part I. The assignment of the intense short wavelength system", J. Chem. Soc., Part 2, 539, **1955**.
19. Craig, D.P., Hobbins, P. C., "Assignment of the intense acene absorption system", J. Chem. Phys., 22, 1616, **1954**.
20. Jones, R. N., Spinner, E., "The ultraviolet spectra of some methyl-substituted aromatic hydrocarbons", Spectrochim. Acta, 16, 1060, **1960**.
21. Williams, R., Goldsmith, G. J., "Fluorescence of naphthalene vapor", J. Chem. Phys., 39, 1009, **1963**.
22. Akiyama, S., Nakagawa, M., Nishimoto, K., "Electronic spectra of phenanthrene derivatives. Effect of substitution", Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 1054, **1971**.
23. McClure, D. S., "First singlet-singlet electronic transition in the phenanthrene molecule and the band structure of the phenanthrene crystal", J. Chem. Phys., 25, 481, **1956**.
24. Azumi, T., McGlynn, S. P. "Polarization of the luminescence of phenanthrene", J. Chem. Phys., 37, 2413, **1962**.
25. Patenaude, J. L., Sauvageau, P., Sandorfy, C., "The assignment of bands in the ultraviolet spectrum of benzo[a]anthracene", Spectrochim. Acta., 18, 241, **1962**.
26. Birks, J. B., Christophorou, L. G., "Excimer fluorescence. 1. Solution spectra of 1,2-benzanthracene derivatives", Proc. Royal Soc. – Series A, 274, 552 **1963**.

27. Ferguson, J., "Absorption and fluorescence spectra of crystalline pyrene", *J. Chem. Phys.*, 28, 765, **1958**.
28. Bree, A., Vilkos, V. V. B., "A study of some singlet and triplet electronic states of pyrene" *Spectrochim. Acta*, A27, 2333, **1971**.
29. Karpovich, D. S., Blanchard, G. J., "Relating the polarity-dependent fluorescence response to vibronic coupling. Achieving a fundamental understanding of the py polarity scale", *J. Phys. Chem.*, 99, 3951, **1995**.
30. Dong, D. C., Winnik, M. A., "The py scale of solvent polarities", *Can. J. Chem.*, 62, 2560, **1984**.
31. Kalyanasundaram, K., Thomas, J. K., "Environmental effects of vibronic band intensities in pyrene monomer fluorescence and their application in studies of micellar systems", *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 2039, **1977**.
32. Acree, W.E., Tucker, S.A., Zvaigzne, A. I., Street, K.W., Fetzer, J.C., Grutzmacher, H., "Polycyclic aromatic hydrocarbon solute probes. Part VII: Evaluation of additional coronene derivative as possible solvent polarity probe molecules", *Appl. Spectrosc.*, 44, 477, **1990**.
33. Tucker, S. A., Teng, I., Acree, W. E., Fetzer, J. C., " Polycyclic aromatic hydrocarbon solute probes: Part VIII: Evaluation of additional coronene derivative as possible solvent polarity probe molecules", *Appl. Spectrosc.*, 45, 186, **1991**.
34. Geldof, D. A., Rettschnick, R. P. H., "Vibronic coupling and radiative transitions", *Chem. Phys. Lett.*, 10, 549, **1971**.
35. Prado, E. A., Yamaki, S. B., Atvars, T. D. Z., Zimmerman, O. E., Weiss, R. G., "Static and dynamic fluorescence of pyrene as probes of site polarity and morphology in ethylene-co-(vinyl acetate) (EVA) films", *J. Phys. Chem.B*, 104, 5905, **2000**.
36. Guilbualt, G. G., "Practical Fluorescence", 2^a ed., Marcel Dekker, Inc., NY, **1990**.
37. Lakowicz, J. R., "Topics in Fluorescence Spectroscopy", Vol 2, Plenum Press, NY& London, **1991**.

38. Lakowicz J. R. *"Principles of Fluorescence Spectroscopy"*, 2ª edição, Kluwer Academic & Plenum Publ., N.Y., **1999**.
39. Reichardt, C. *"Solvents and Solvent Effect in Organic Chemistry"*, VCH Verlag, Germany, cap7, **1988**.
40. Nakajima, A., *"Solvent effect on the vibrational structures of the fluorescence and absorption spectra of pyrene"*, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 3272, **1971**.
41. Koyanagi, M., *"Effect of dispersion forces of solvents"*, J. Mol. Spectrosc., 25, 273, **1968**.
42. Durocher, G., Sandorfy, C., *"On the general occurrence of the Ham effect in the electronic spectra of aromatic hydrocarbons"*, J. Mol. Spectrosc., 20, 410, **1966**.
43. Ham, J. S., *"A new electronic state in benzene"*, J. Chem. Phys. 21, 756, **1953**.
44. Ham, N. S., Ruedenberg, K., *"Electronic interaction in the free-electron network model for conjugated systems. II. Spectra of aromatic hydrocarbons"*, J. Chem. Phys., 25, 13, **1956**.
45. Ham, N. S., Ruedenberg, K., *"Electronic interaction in the free-electron network model for conjugated systems. I. Theory"*, J. Chem. Phys., 25, 1, **1956**.
46. Rubinov, A. N., Tomin, V. I., *"Bathochromic luminescence in solutions of organic dyes at low temperatures"*, Opt. Spektrosk. 29, 1082, **1970**.
47. Bodunov, E. N., Kolobkova, E. V., Ermolaev, V. L., *"Weber effect and inhomogeneous spectral broadening"*, Opt. Spektrosk., 44, 252, **1978**.
48. Tomin, V. I., Rubinov, A. N., *"Bathochromic luminescence of organic dyes in alcoholic solutions and polymer matrices"*, Opt. Spektrosk., 32, 424, **1972**.
49. Itoh, K., Azumi, T. I., *"Shift of the emission band upon excitation at the long wavelength absorption edge. II. Importance of the solute-solvent interaction and the solvent reorientation relaxation process"*, J. Chem. Phys., 62, 3431, **1975**.
50. Kinoshita, S., Nishi, N., Kushida, T., *"Stochastic behavior of the dynamic Stokes shift in rhodamine 6G"*, Chem. Phys. Lett., 134, 605, **1987**.

51. Kinoshita, S., Nishi, N., *"Dynamics of fluorescence of a dye molecule in solution"*, J. Chem. Phys., 89, 6612, **1988**.
52. Rudik, K. I., Pikulik, L. G., *"Effect of the exciting light on the fluorescence spectra of phtalimide solutions"*, Opt. Spectrosc., 30, 147, **1971**.
53. Al-Hassan, K., Azumi, T., *"Red edge effect (REE) phenomena of flexible solute molecules as a probe for polymer rigidity and/or free volume"*, Chem. Phys. Lett., 145, 49, **1988**.
54. Itoh, K., Azumi, T., *"Shift of emission band upon excitation at long wavelength edge. I. A preliminary survey for quinine and related compounds"*, Chem. Phys., Lett., 22, 395, **1973**.
55. Al-Hassan, K., El-Bayoumi, M. A., *"Excited state phenomena associated with solvation site heterogeneity: a large edge-excitation red-shift in a merocyanine dye-ethanol solution"*, Chem. Phys. Lett., 76, 121, **1980**.
56. Azumi, T., Itoh, K., Shiraishi, H., *"Shift of emission band upon the excitation at the long wavelength absorption edge. III. Temperature dependence of the shift and correlation with the time dependent spectral shift"*, J. Chem. Phys., 65, 2550, **1976**.
57. Al-Hassan, K., El-Bayoumi, M. A., *"Edge-excitation red-shift of the fluorescence of flexible solute molecules that may assume different geometries"*, Chem. Phys. Lett., 123, 39, **1986**.
58. Stephens, M. D., Saven, J. G., Skinner, J. L., *"Molecular theory of electronic spectroscopy in nonpolar fluids: ultrafast solvation dynamics and absorption and emission line shapes"*, J. Chem. Phys., 106, 2129, **1997**.
59. Morgenthaler, M. J. E., Meech, S. R., *"The inhomogeneous broadening of the electronic spectra of dyes in glycerol solution"*, Chem. Phys. Lett., 197, 537, **1992**.
60. Litvinyuk, I. V., *"A method for separation of homogeneous and inhomogeneous components of spectral broadening of rigid systems"*, J. Phys. Chem., 101, 813, **1997**.
61. Stein, A. D., Fayer, M. D., *"Nanosecond timescale optical inhomogeneous broadening of dye molecules in liquids at and near room temperature"*, Chem. Phys. Lett., 176, 159, **1991**.

62. Stein, A. D., Peterson, K. A., Fayer, M. D., "Dispersive electronic excitation transport in polymeric solids at and near room temperature", Chem. Phys. Lett., 161, 16, **1989**.
63. Marcus, R. A., "On the theory of shifts and broadening of electronic spectra of polar solutes in polar media", J. Chem. Phys., 43, 1261, **1965**.
64. Bondar, M. V., Przhonska, O. V., Tikhonov, Y. A., "Inhomogeneous broadening of organic dyes in polymeric media: nonlinear transmission spectra and photochemical kinetics", J. Phys. Chem., 96, 10831, **1992**.
65. Skinner, J. L., Moerner, W. E., "Structure and dynamics in solids as probed by optical spectroscopy", J. Phys. Chem., 100, 13251, **1996**.
66. Morgenthaler, M. J. E., Keitaro, Y., Meech, S., "Red-edge excitation fluorescence study of the inhomogeneous broadening of electronic transitions in solution", J. Chem. Soc., Faraday Trans., 92, 629, **1996**.
67. Gulis, I. M., Komyak, A. I., "Inhomogeneous broadening effect on temporal characteristics of complex molecules luminescence at energy transfer", Vestm. Byel. Gos. Univ. Ser., **1980**, in ref. 37.
68. Rubinov, A. N., Zenkevich, E. I., Nemkovich, N.A., Tomin, V. I., "Directional energy transfer in photosynthetic pigment solution caused by orientational broadening of energy levels", Opt. Spektrosc., 50, 848, **1972**.
69. Nemkovich, N.A., Masteyko, V.I., Tomin, V.I., "Intermolecular up-relaxation in phtalimide solutions at excitation by frequency tuned dye laser", Opt. Spektrosc., 49, 274, **1980**.
70. Demchenko, H.P., "Ultraviolet Spectroscopy of Proteins", Springer-Verlag, Berlin, **1986**, in ref.37.
71. Leontidis, E., Suter, U. W., Schütz, M., Lüthi, H. P., Renn, A., Wild, U. P., "The mechanism of spectral shift and inhomogeneous broadening of an aromatic chromophore in a polymer glass", J. Am. Chem. Soc., 117, 7493, **1995**.
72. Agmon, N., "Dynamic Stokes shift in coumarin: Is it only relaxation?", J. Phys. Chem., 94, 2959, **1990**.

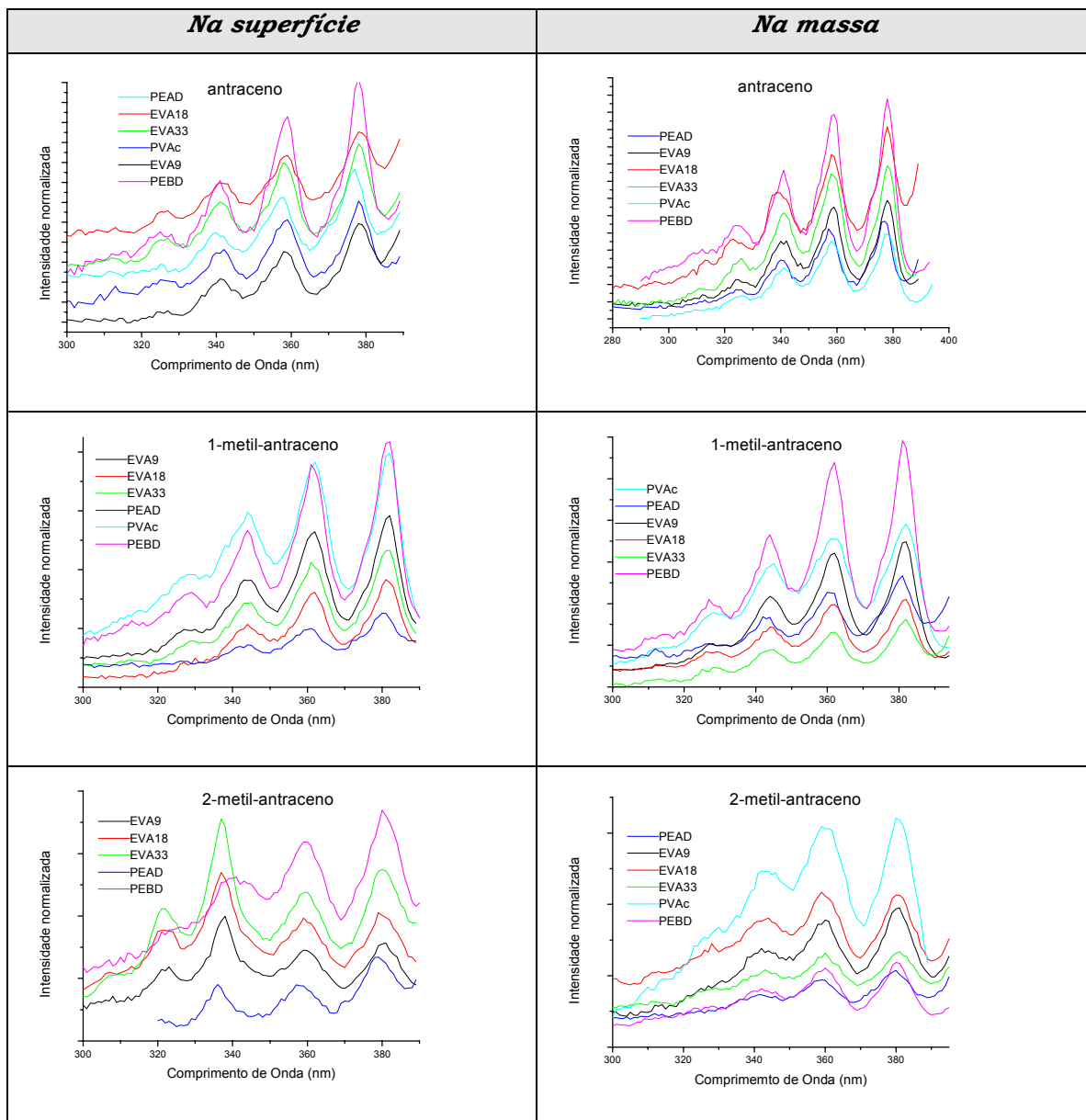
73. Geissinger, P., Kohler, B. E., Kulikov, S. G., Terpougov, V., *"Inhomogeneous broadening of electronic spectra in organic model systems"*, J. Chem. Phys., 108, 1821, **1998**.
74. Ware, W. R., Lee, S. K., Brant, G. J., Chow, P. P., *"Nanosecond time-resolved emission spectroscopy: spectral shifts due to solvent-excited solute relaxation"*, J. Chem. Phys., 54, 4729, **1971**.
75. Jenkins, R. M., Weiss, R. G., *"Dynamic and static fluorescence from ω -(1-pyrenyl)alkanoic acids and nonanchored pyrenyl molecules as probes of local environments and phase changes in the gel and middle phases of aqueous potassium stearate, rubidium stearate, and potassium stearate/1-actadecanol"*, Langmuir, 6, 1408, **1990**.
76. Zimmerman, O. E., Weiss, R. G., *"Static and dynamic fluorescence from α,ω -di(1-pyrenyl) alkanes in polyethylene films. Control of probe conformations and information about microstructure of the media"*, J. Chem. Phys., 102, 5364, **1998**.
77. Melishchuk, M. V., Tikhonov, E. A., Shpak, M. T., *"Generation of stimulated emission by great molecules at low temperatures"*, Spectrosc. Lett., 8, 669, **1975**.
78. Myers, A. B., *"Molecular electronic spectral broadening in liquids and glasses"*, Annu. Rev. Chem. Phys., 49, 267, **1998**.
79. Yamaki, S. B., *"Estudo de polímeros vítreos através do uso de sondas moleculares fotocromáticas"*, Dissertação de Mestrado, IQ-UNICAMP, **1996**.
80. Brogly, M., Nardin, M., Schultz, J. *"Effect of vinylacetate contents on crystallinity and second order transitions in ethylene-vinylacetate copolymers"*, J. Appl. Polym. Sci., 64, 1903, **1997**.
81. Kämpf, G., *"Characterization of Plastics by Physical Methods – Experimental Techniques and Practical Applications"*, Hanser Publishers, Munich, **1993**.
82. J. F. Rabek, *"Experimental Methods in Polymer Chemistry: Physical Principles and Applications"*, Jonh Willey & Sons, Chichester, **1980**.
83. Cheremisinoff, N.P., *"Handbook of Polymer Science and Technology"*, Vol 3, Marcel Dekker Inc., **1989**.

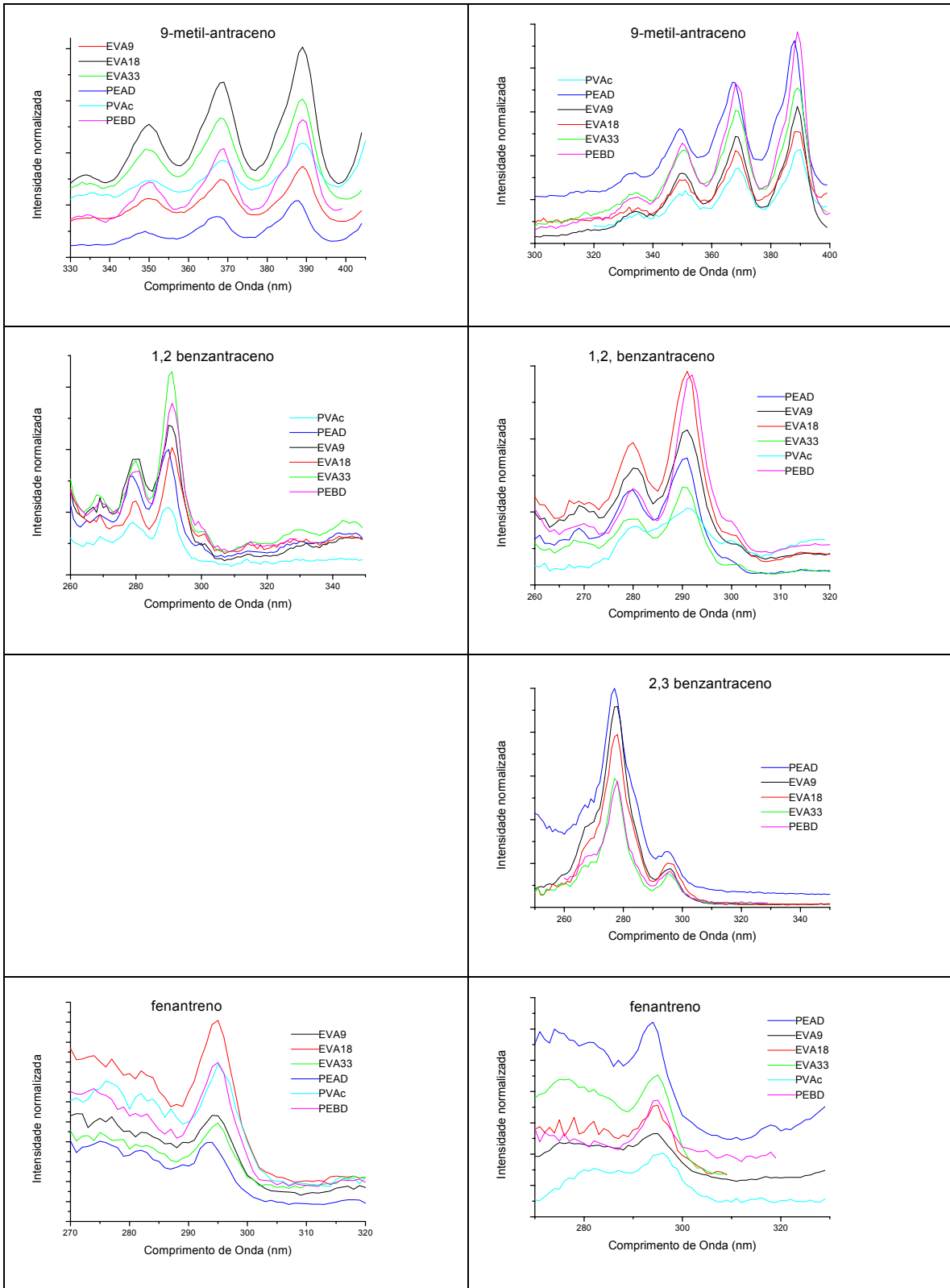
84. Maurin, M.B., Pang, J.W., Hussain, M.A., "Thermogravimetric analysis of ethylene-vinyl acetate copolymer with dynamic heating rates", *Thermochim. Acta.*, 209, 203, **1992**.
85. Maurin, M. B., Dittert, L. W., Hussain, A. A., "Themogravimetric analysis of ethylene-vinyl acetate copolymers with fourier transform infrared analysis of the pyrolysis products", *Thermochim. Acta*, 106, 97, **1991**.
86. Thijssen, H. P. H., Völker, S. J., "Spectral hole burning in semicrystalline polymers between 0.3-K and 4.2-K", *J. Chem. Phys.*, 85, **1986**.
87. Reichardt, C., "Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry", 2ª edição, VHC Publ., Weinhwmm, **1988**.
88. Kasha, M., "Collisional perturbation of spin-orbital coupling and the mechanism of fluorescence quenching. A visual demonstration of the perturbation", *J. Chem. Phys.*, 20, 71, **1952**.
89. Lange, N.A., "Handbook of Chemistry", 10ª edição, Mc-Graw-Hill, N. Y., 1674, **1967**.
90. Vala M. T., Silbey, R., Rice, S. A., Jortner, J., "On the excited states of isotactic polystyrene and polyvinyl naphthalene", *J. Chem. Phys.*, 41, 2846, **1964**.
91. Serna, J., Abbé, J. Ch., Duplâtre, G., "Size of voids in polyethylene", *J. Phys. Status Solidi A*, 115, 389, **1989** in ref 63.

6. APÊNDICES

Apêndice 1

Spectros de excitação dos fluoróforos a 25 °C





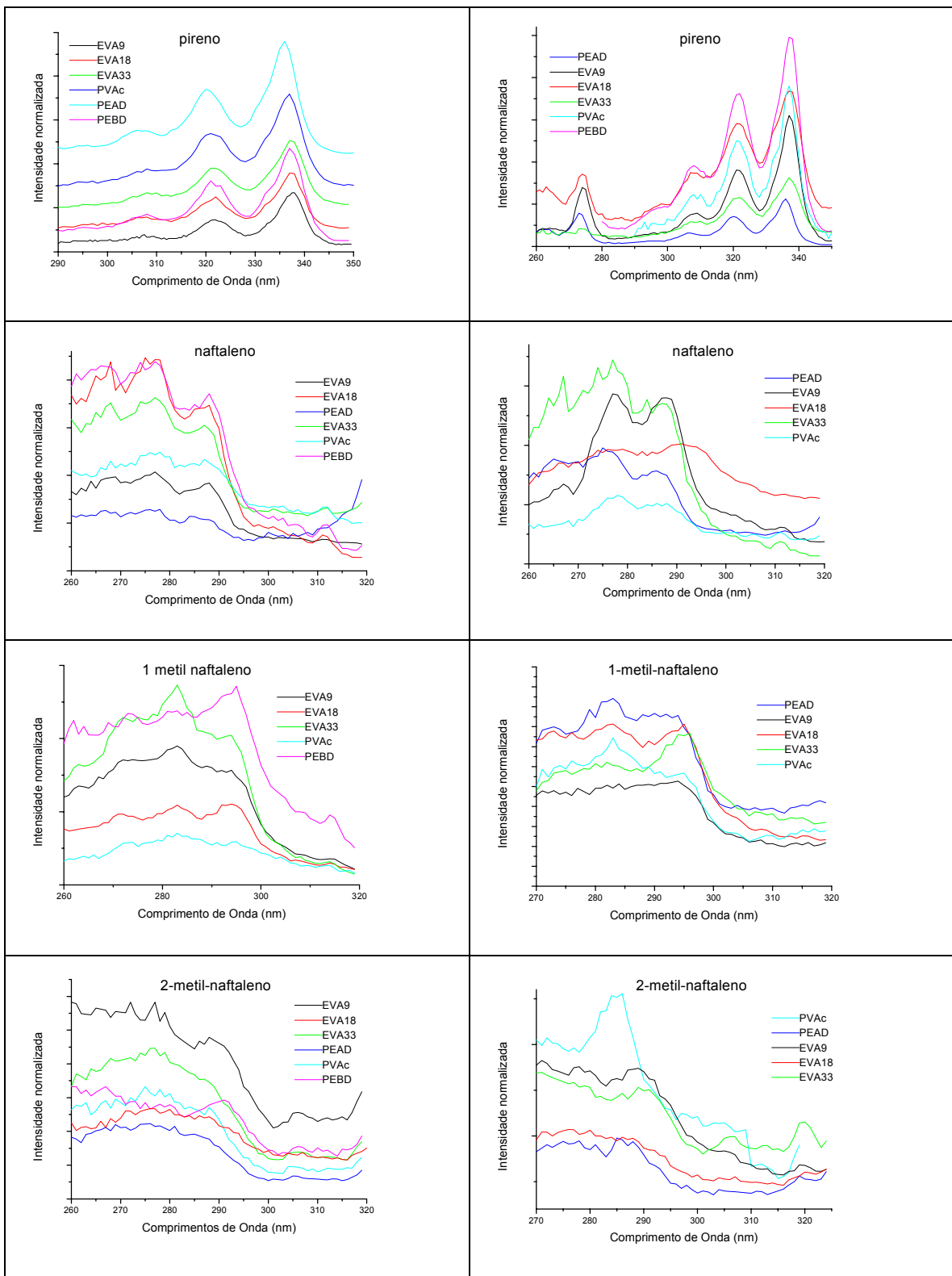
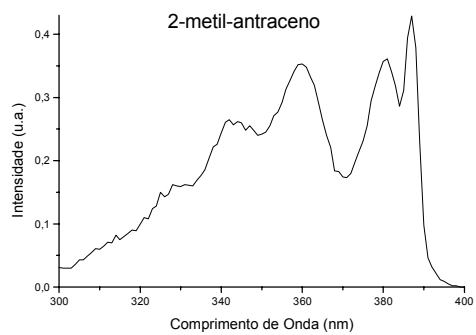
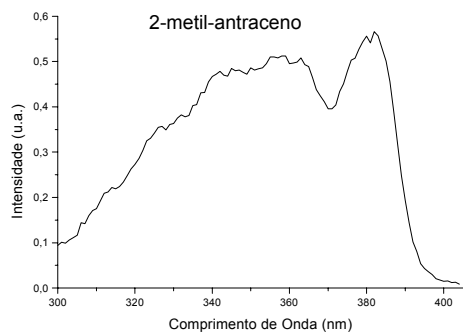
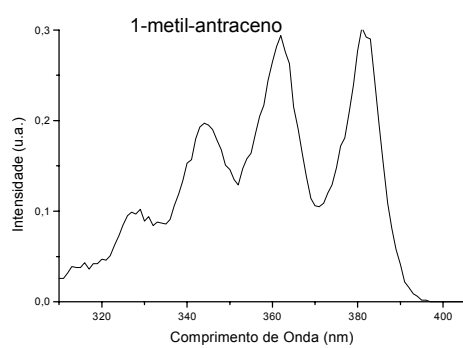
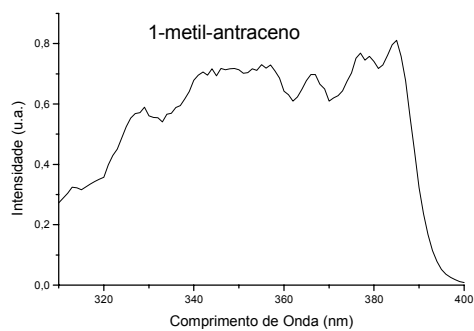
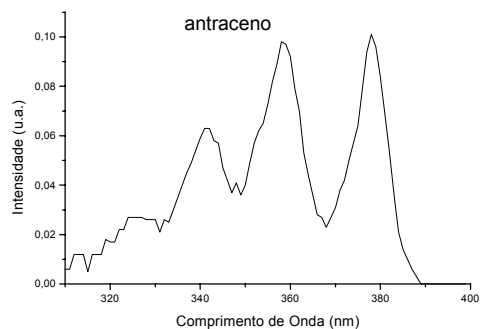
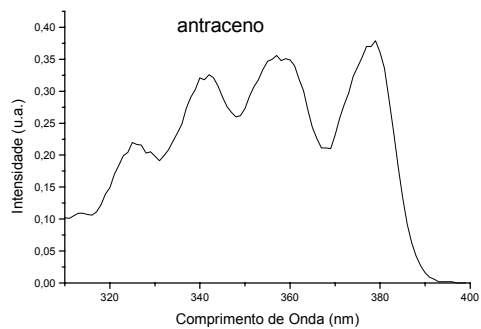


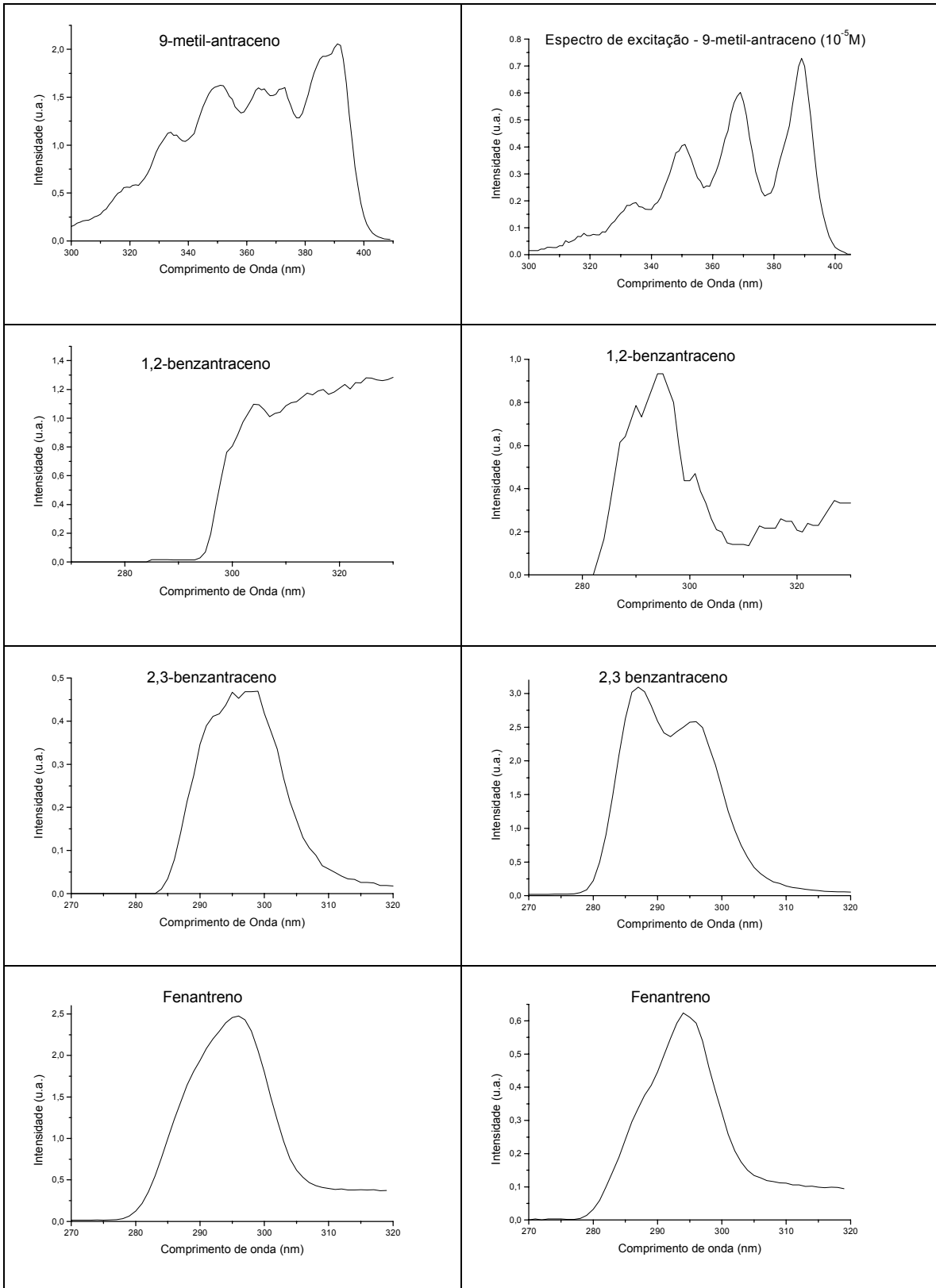
Figura 1.1: Espectros de excitação obtidos para as amostras dos fluoróforos sorvidos na superfície e na massa das matrizes poliméricas.

Excitação

10^4 mol.L^{-1}

10^5 mol.L^{-1}





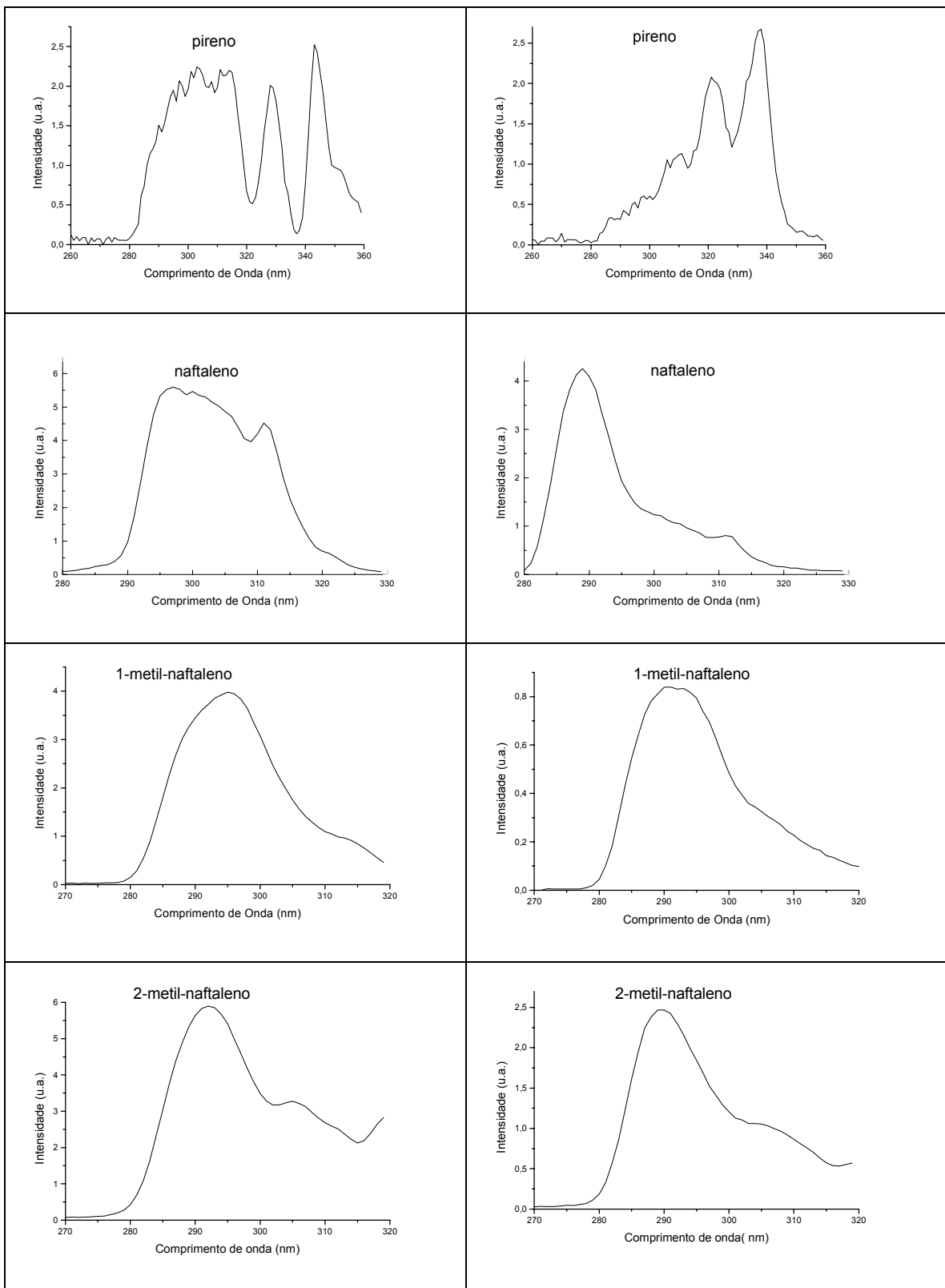
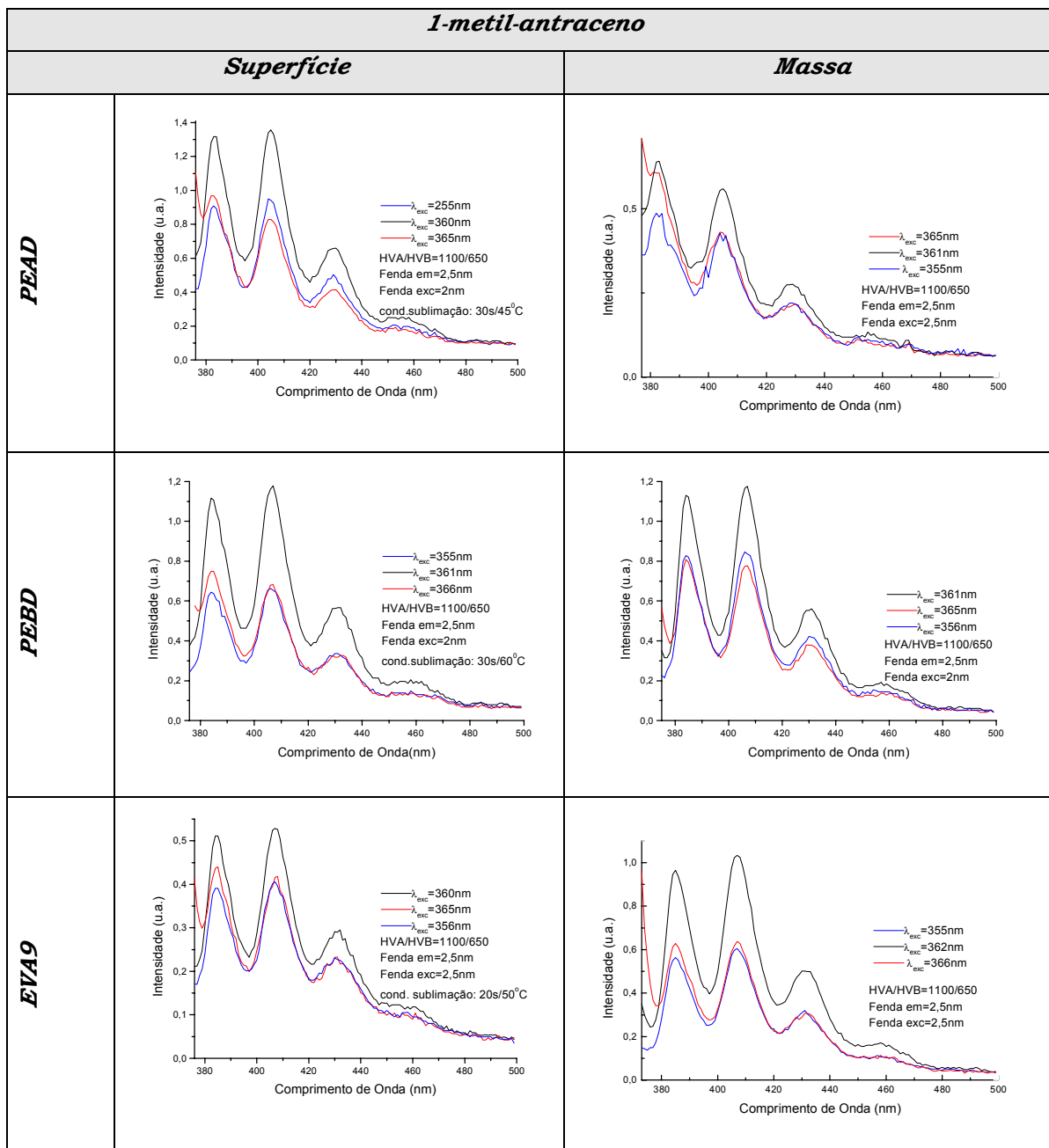


Figura 1.2: Espectros de excitação obtidos para as amostras dos fluoróforos em solução de tolueno, nas concentrações 10⁻⁵ e 10⁻⁴ mol L⁻¹.

Apêndice 2

Espectros de fluorescência das moléculas a 25 °C



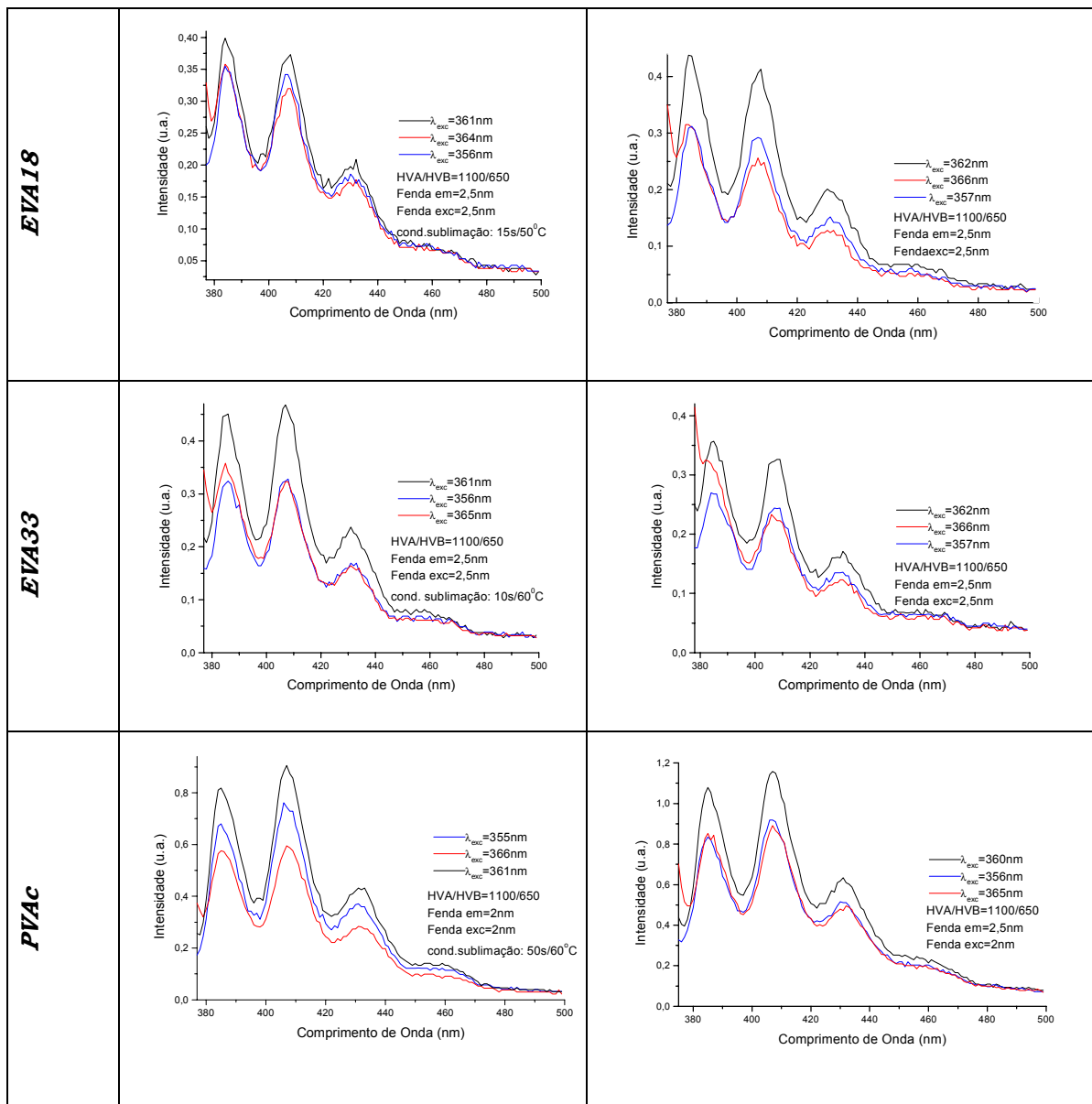
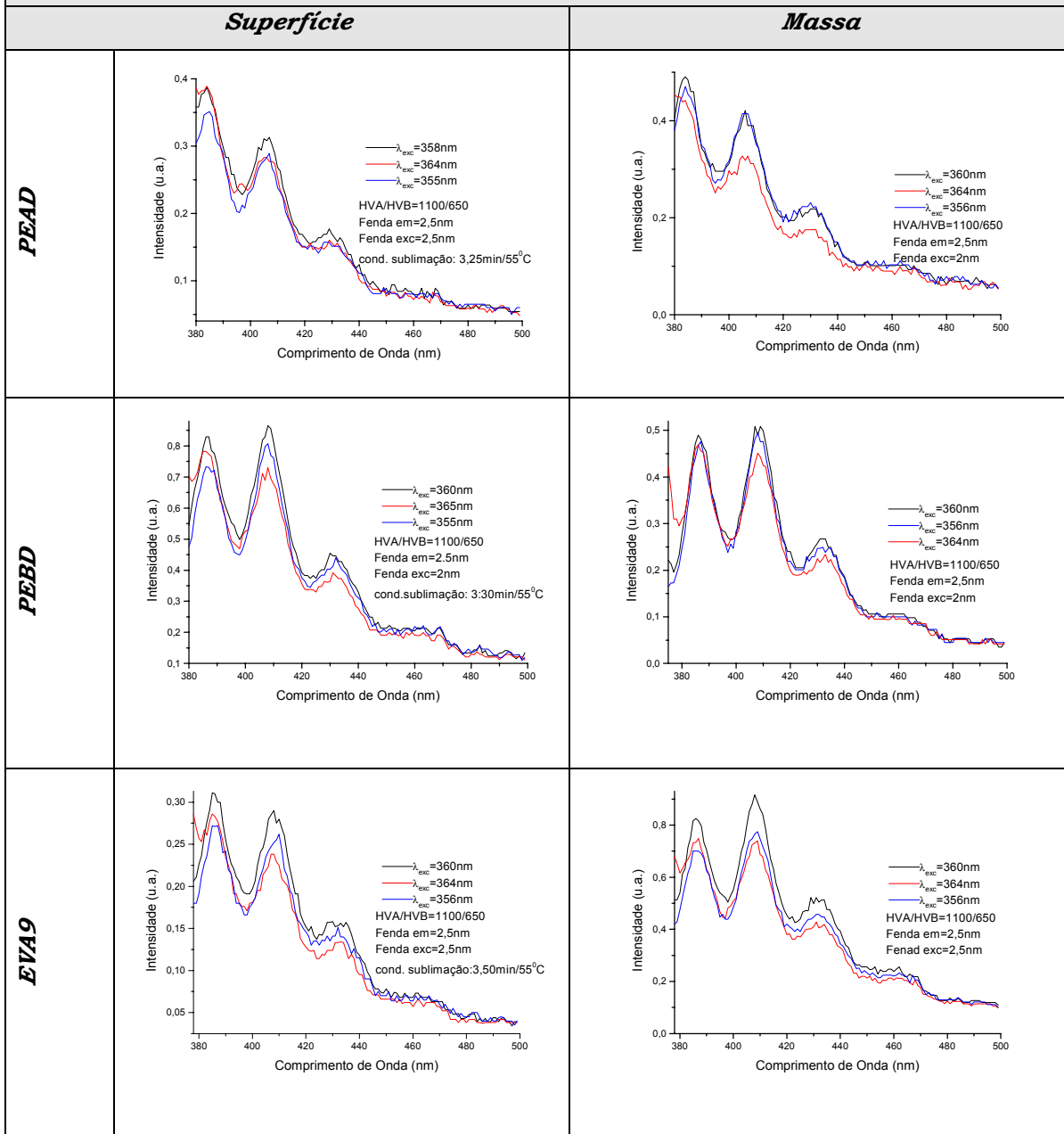


Figura 2.1: Espectros de fluorescência do 1-metil-antraceno sorvido na massa e na superfície dos polímeros.

2-metil-antraceno



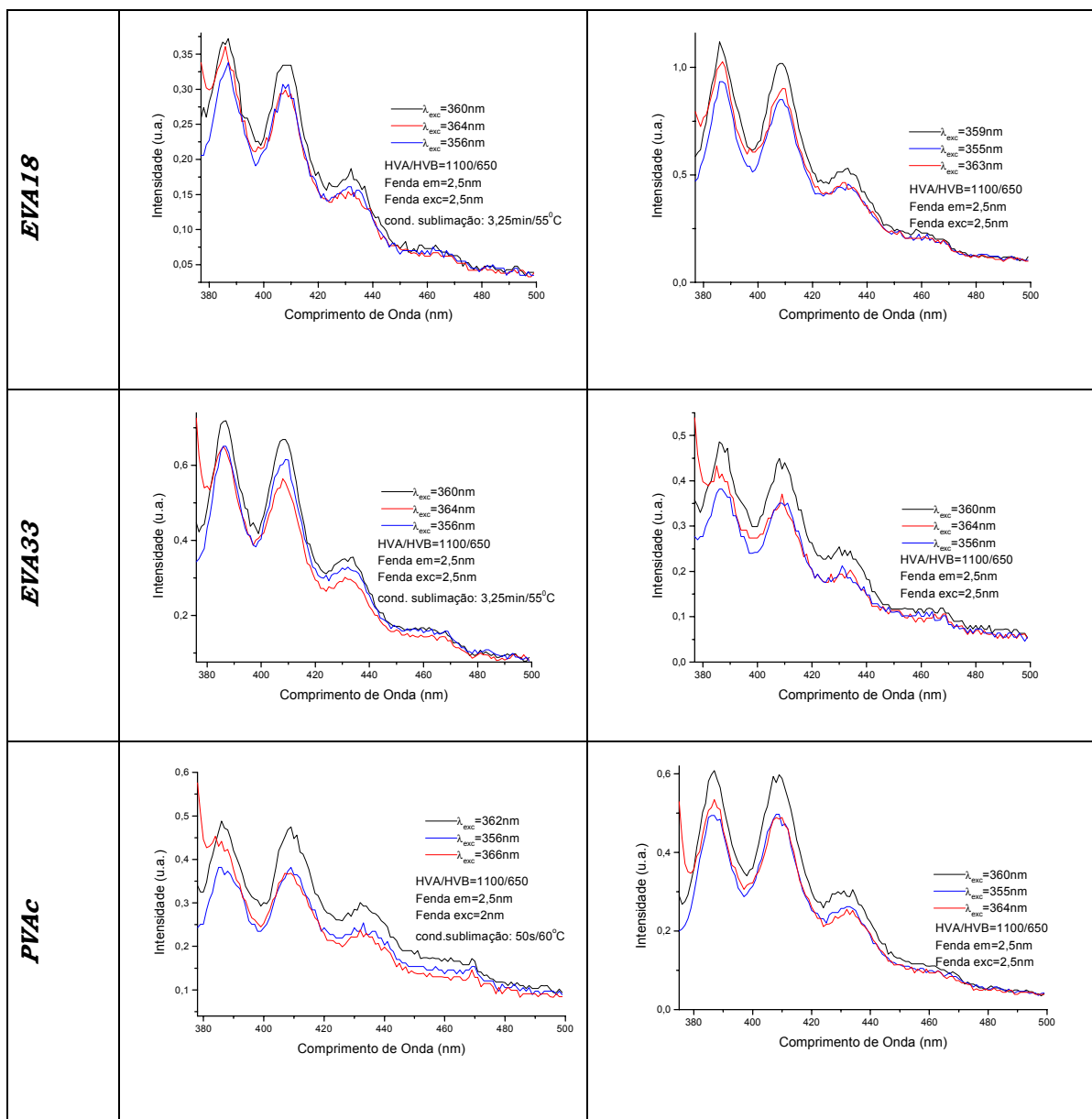
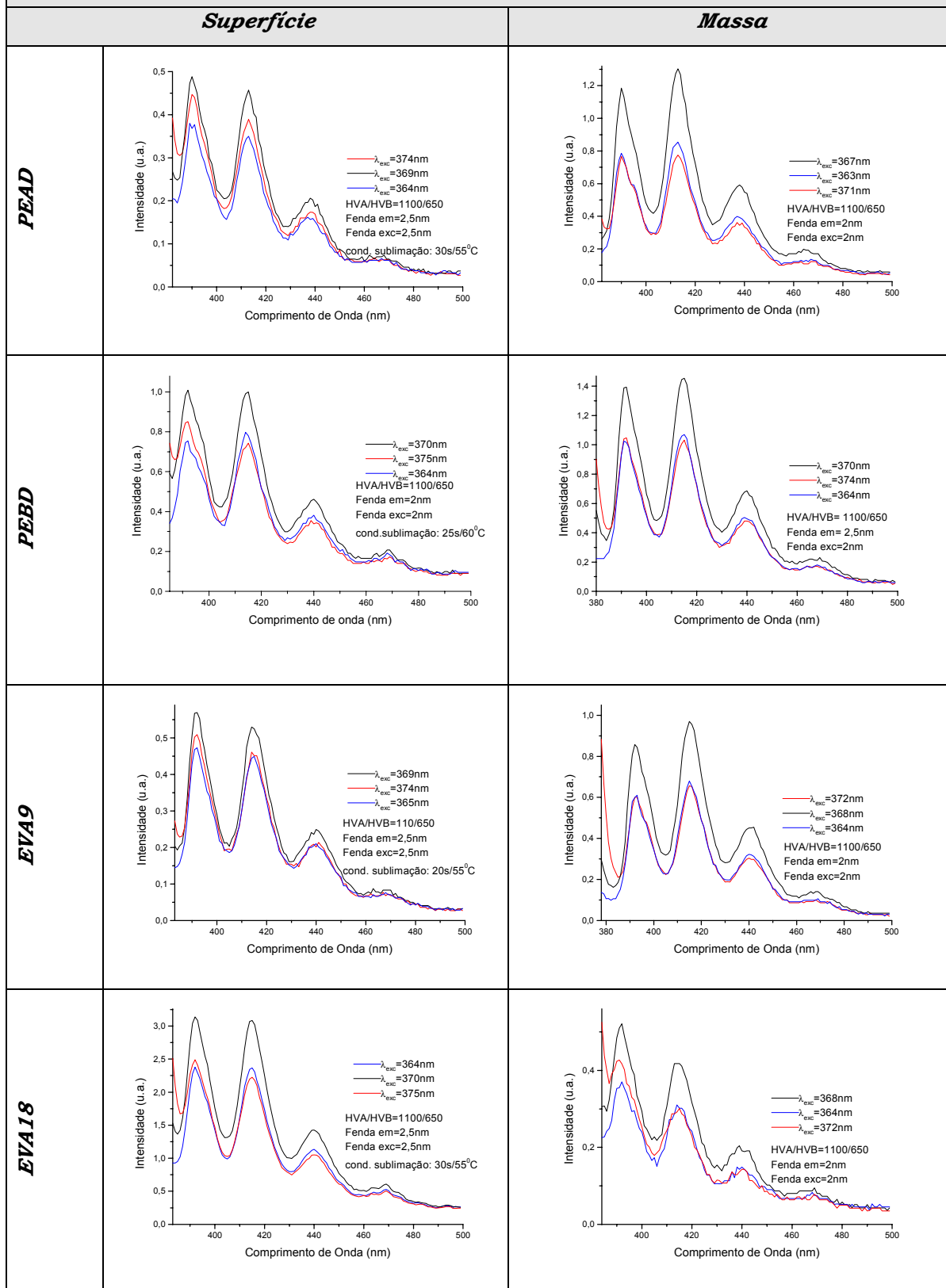


Figura 2.2: Espectros de fluorescência do 2-metil-antraceno sorvido na massa e na superfície dos polímeros.

9-metil-antraceno



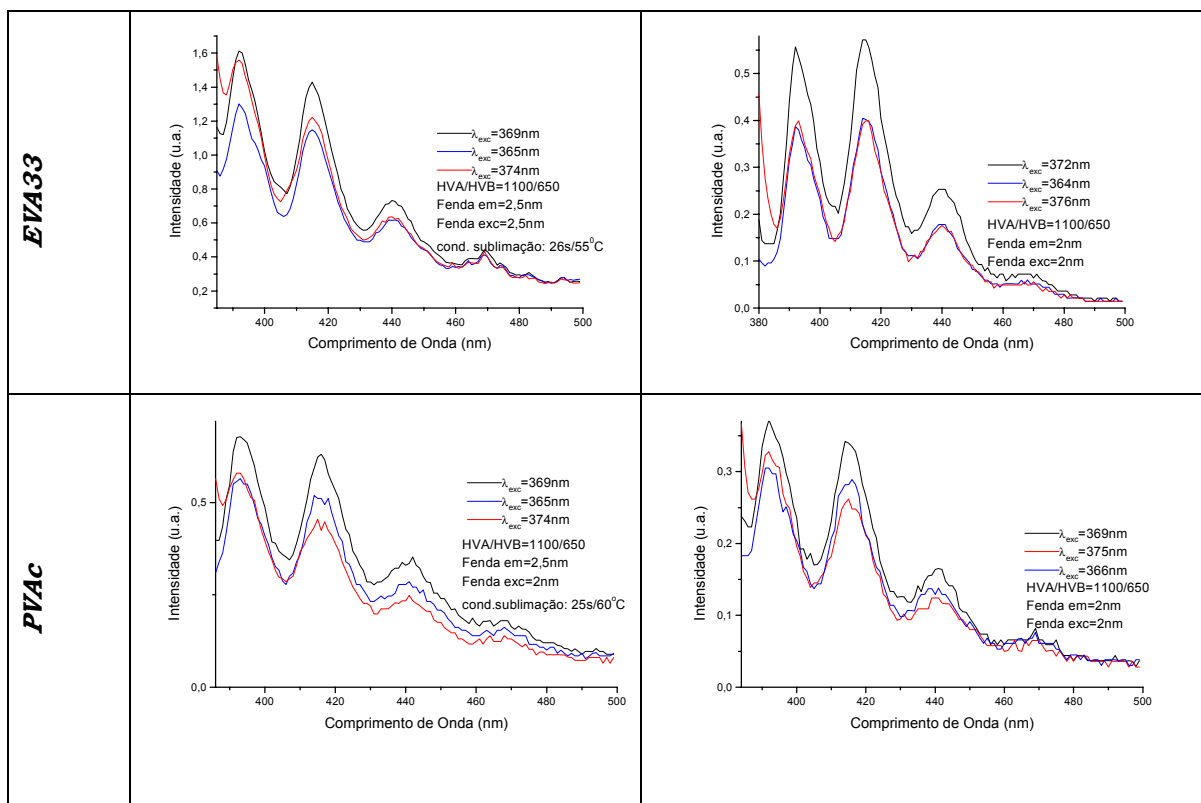


Figura 2.3: Espectros de fluorescência do 9-metil-antraceno sorvido na massa e na superfície dos polímeros.

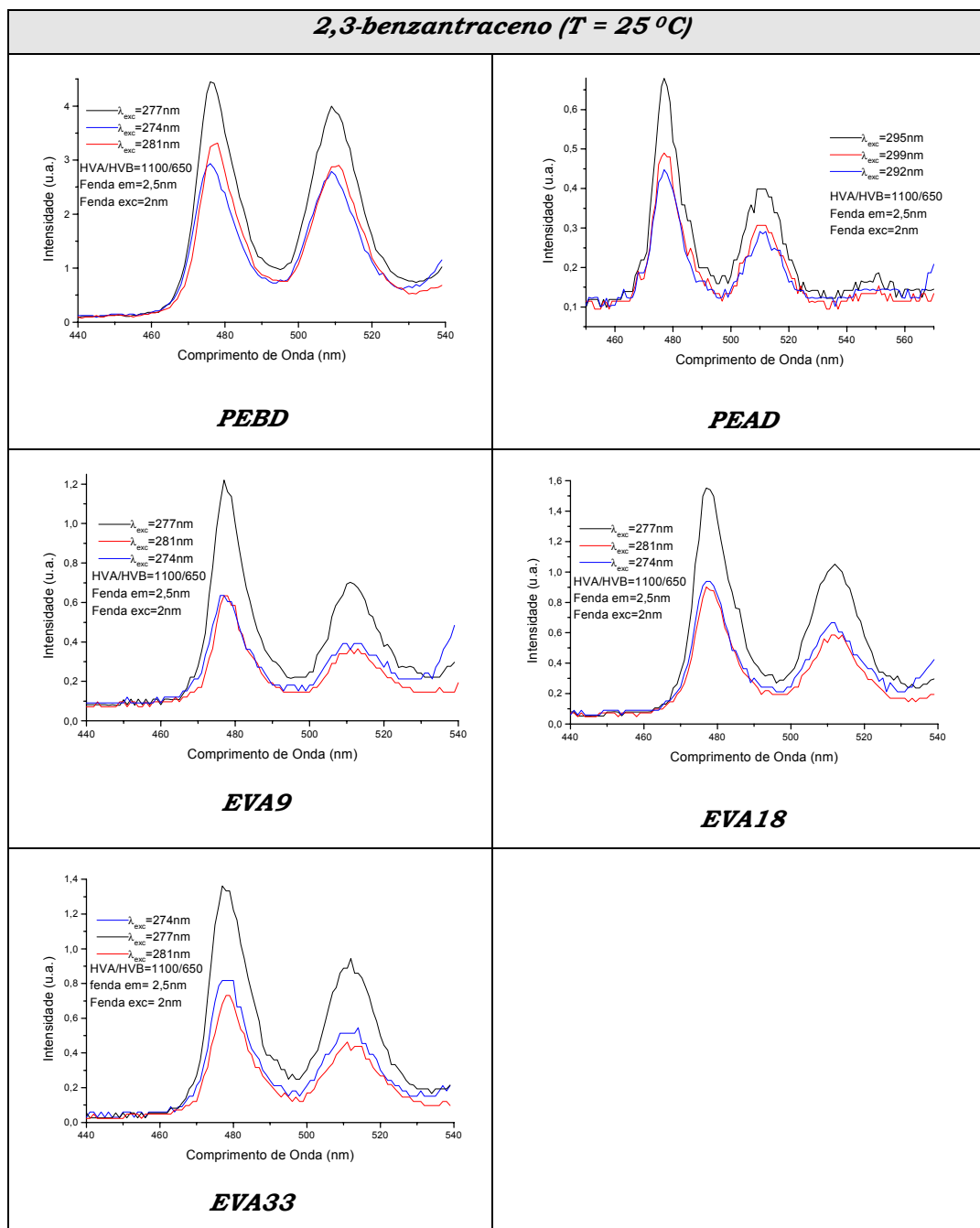
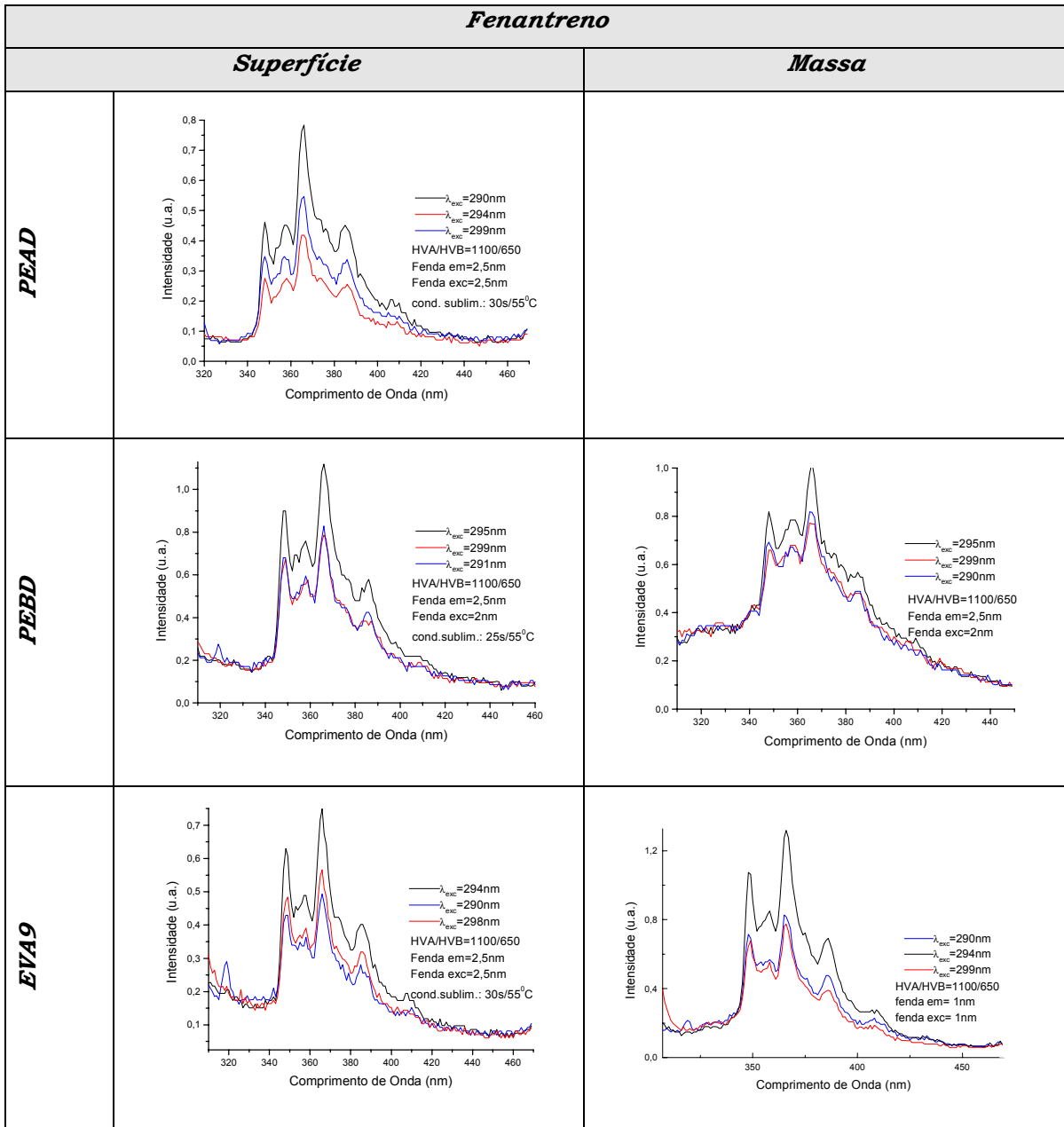


Figura 2.4: Espectros de fluroescência do 2,3-benzantraceno sorvido na massa dos polímeros



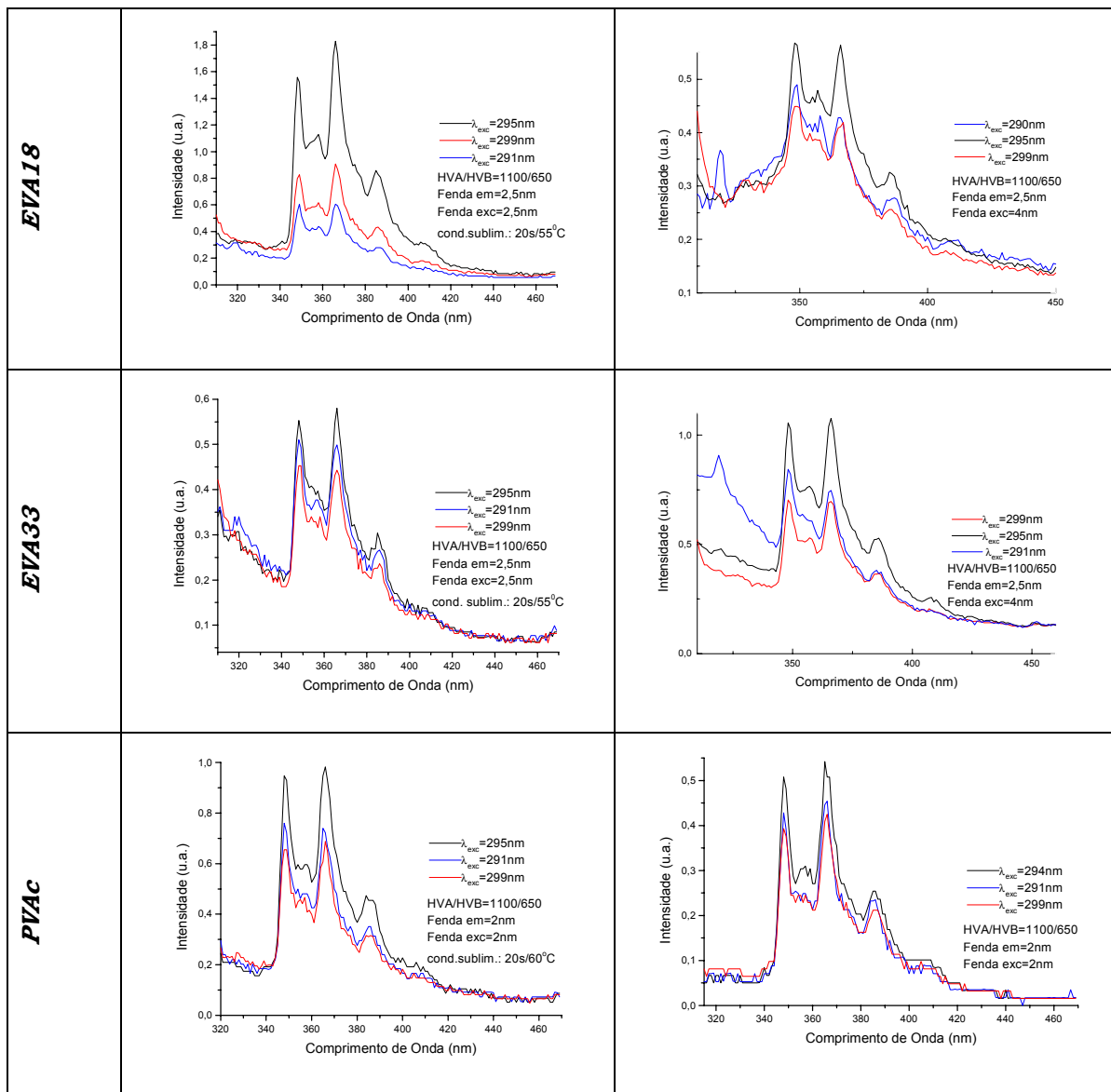
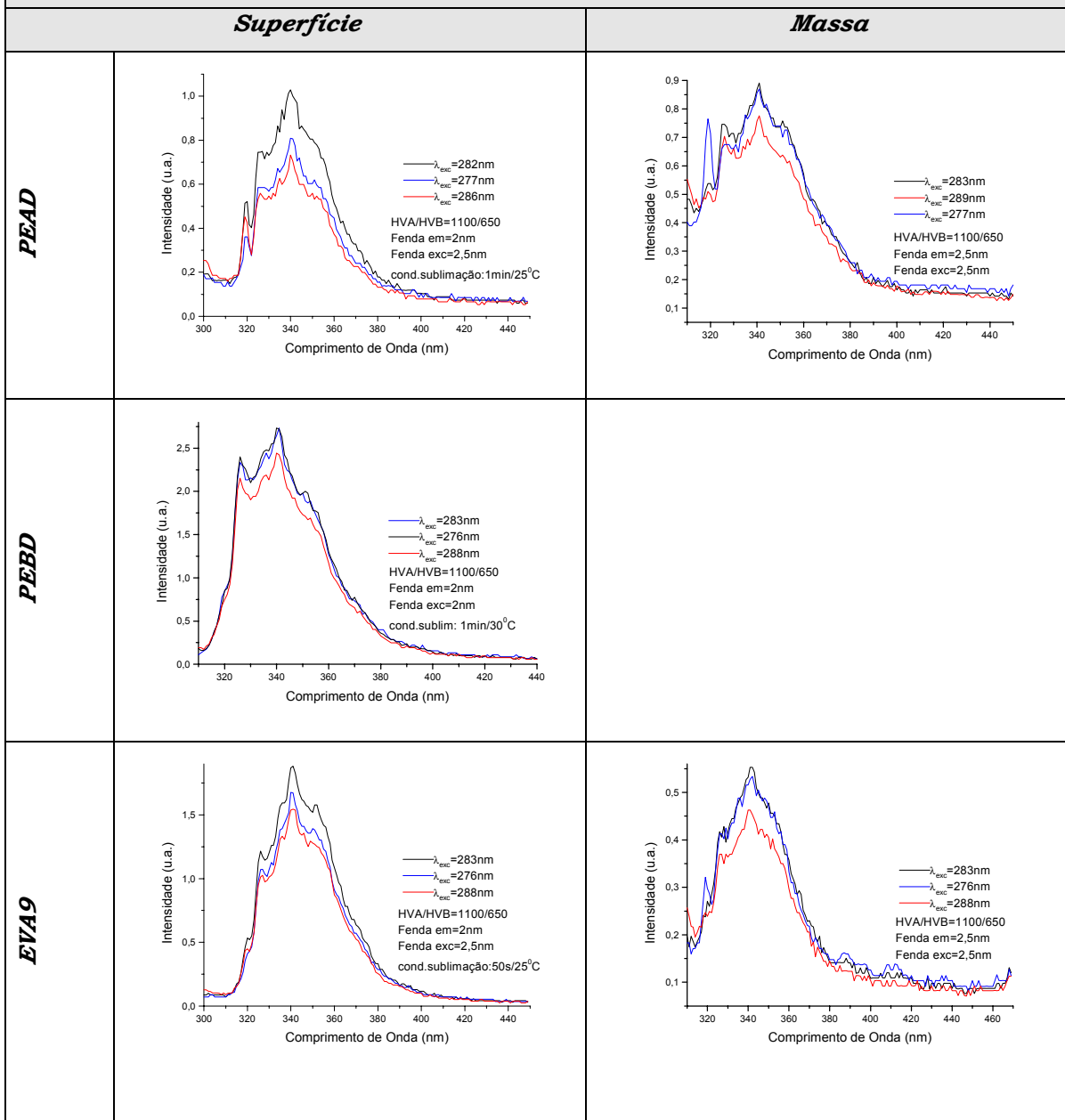


Figura 2.5: Espectros de fluorescência do fenantreno na massa e na superfície dos polímeros.

1-metil-naftaleno



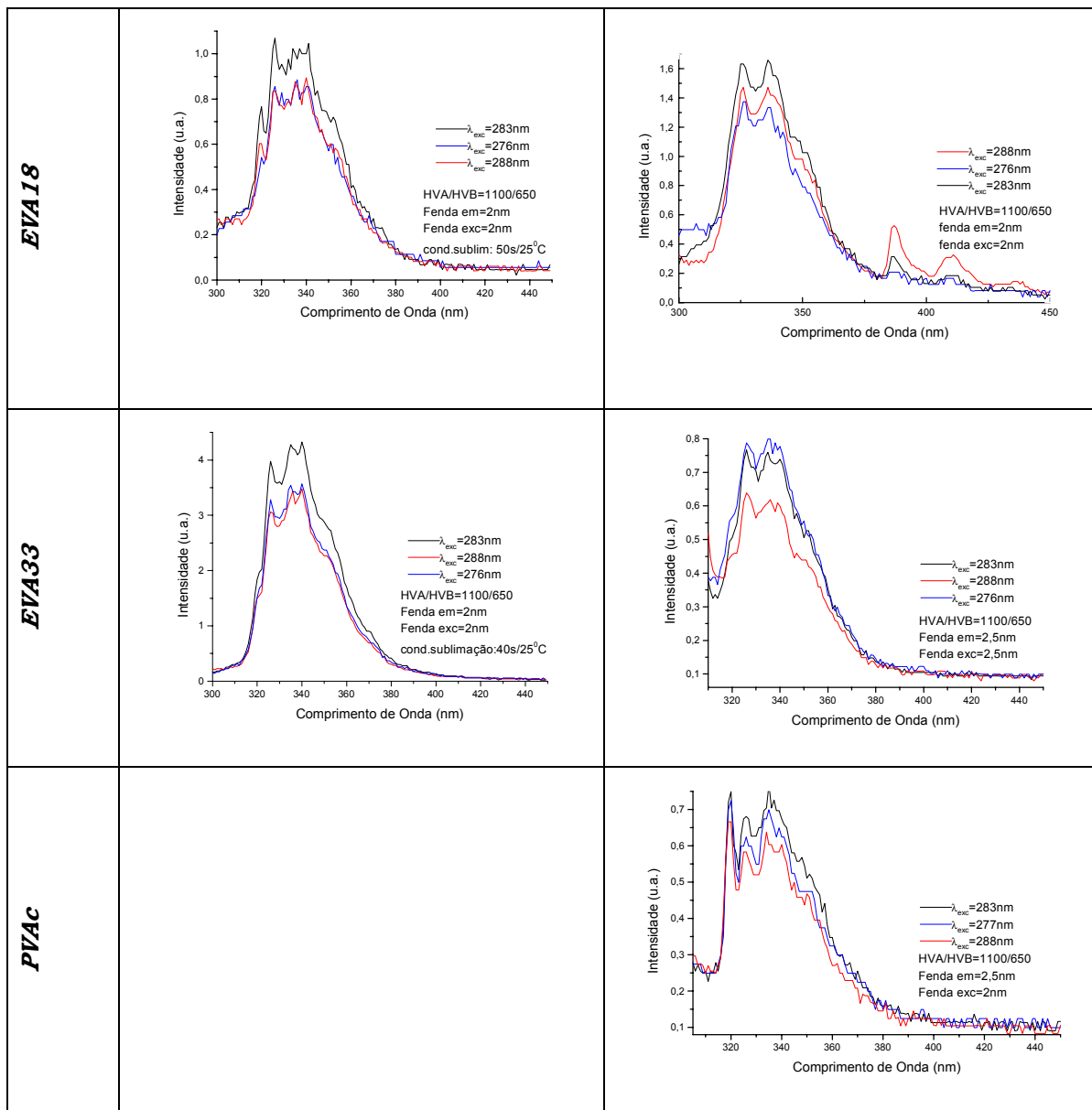
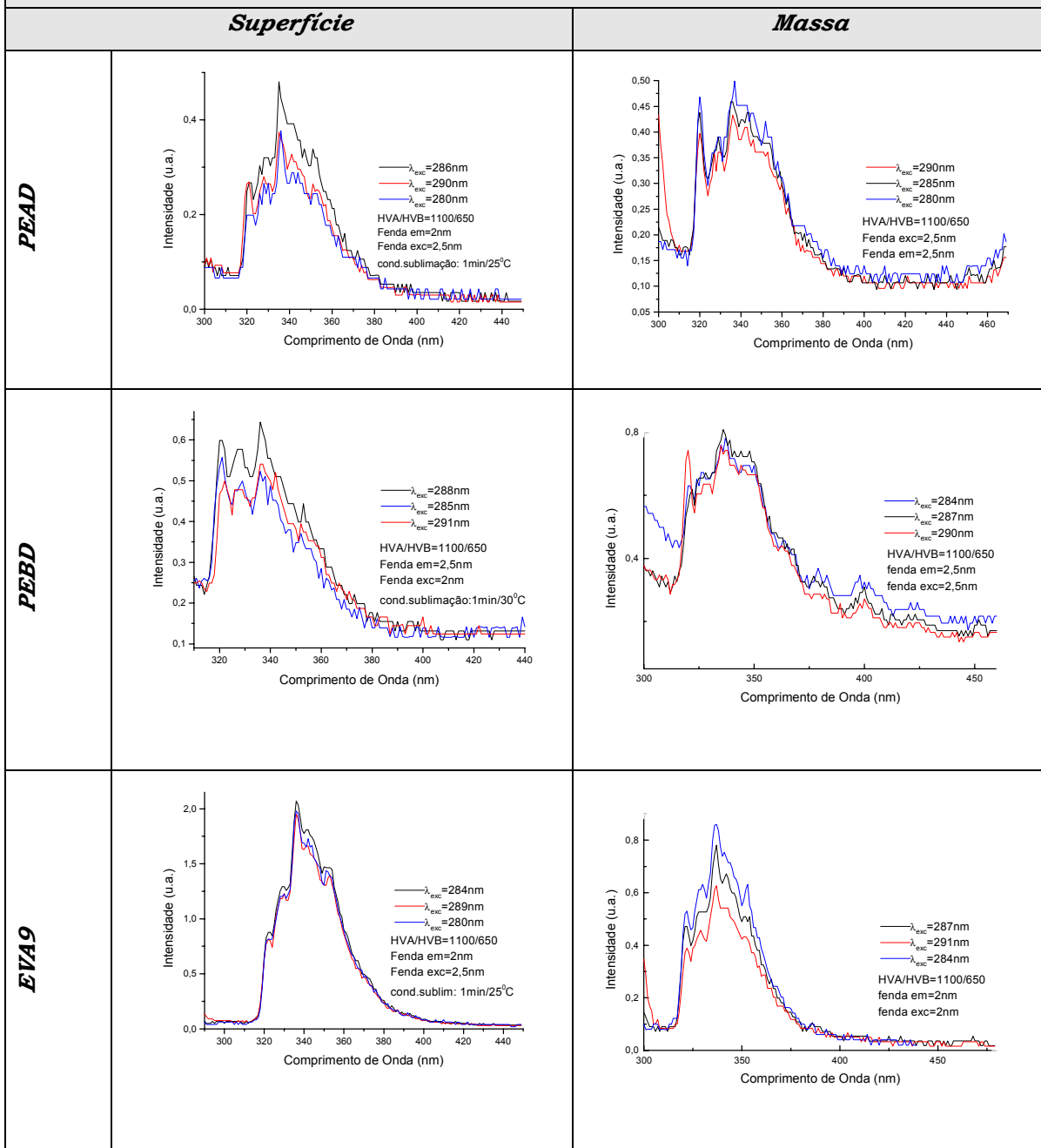


Figura 2.6: Espectros de fluorescência do 1-metil-naftaleno sorvido na superfície e na massa dos polímeros.

2-metil-naftaleno ($T = 25^{\circ}\text{C}$)



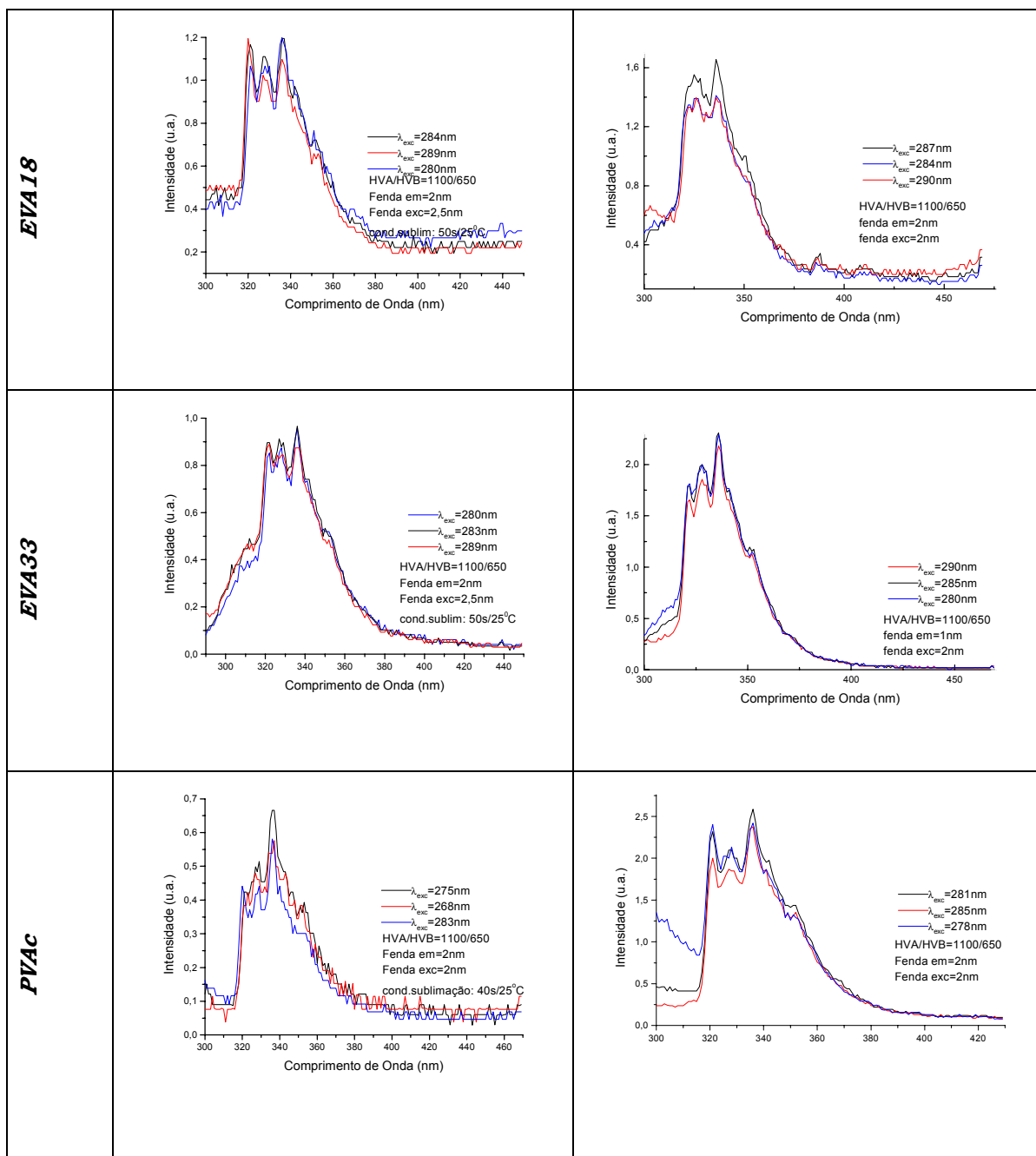
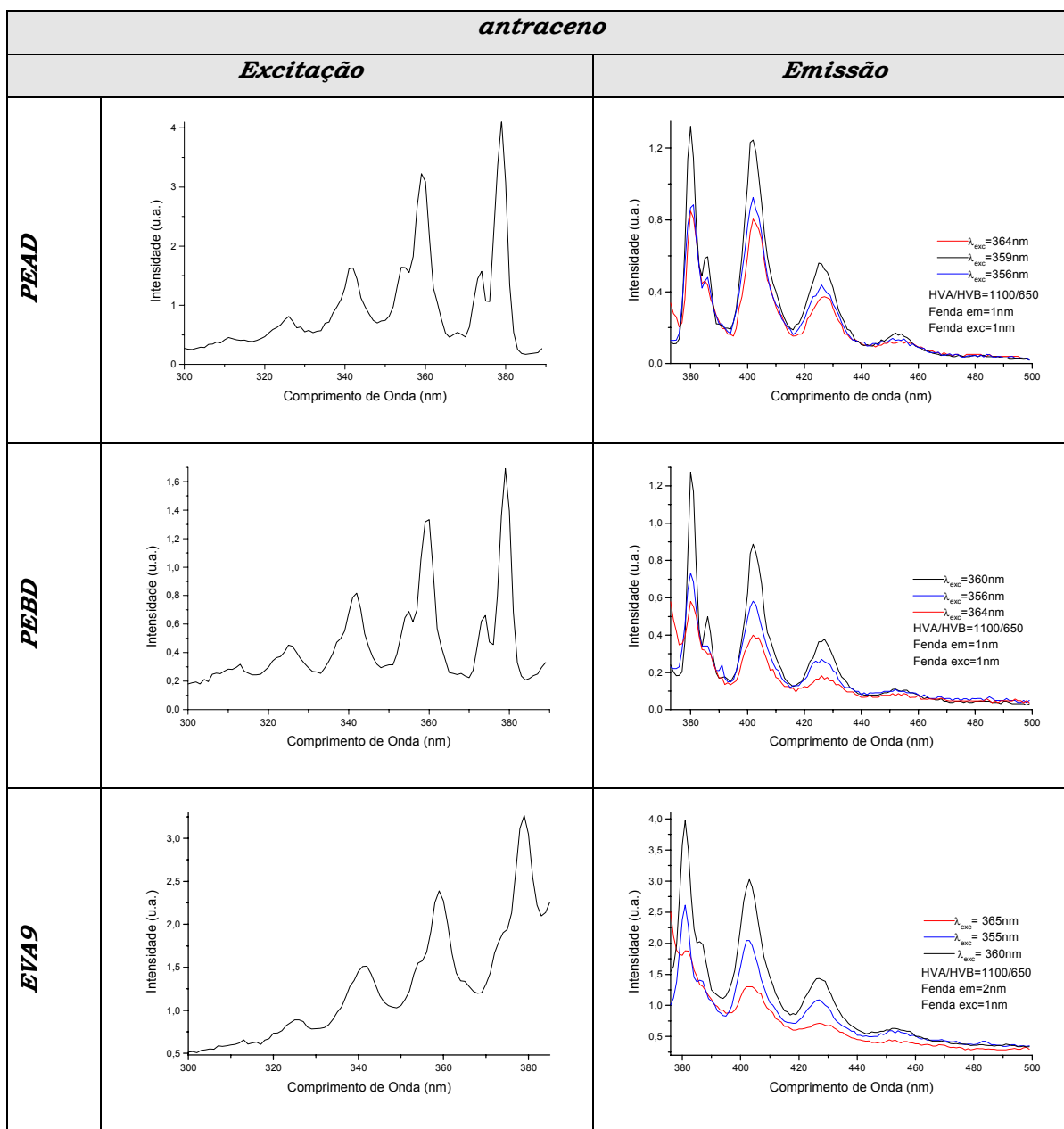


Figura 2.7: Espectros de fluorescência do 2-metil-naftaleno sorvido na superfície e na massa dos polímeros.

APÊNDICE 3

Spectros de excitação e de fluorescência dos fluoróforos sorvidos nos filmes poliméricos, a $T = -196^{\circ}\text{C}$.



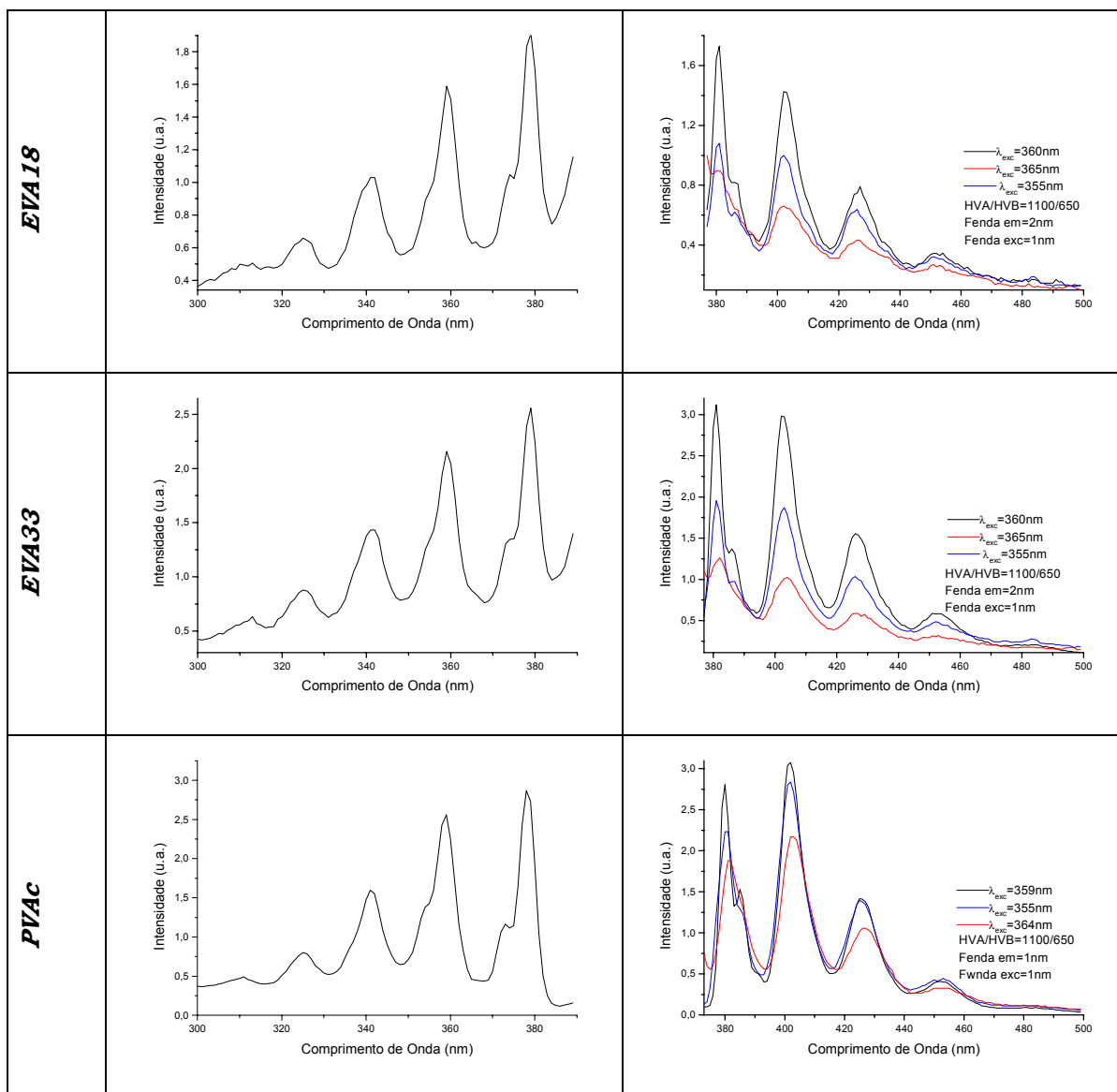
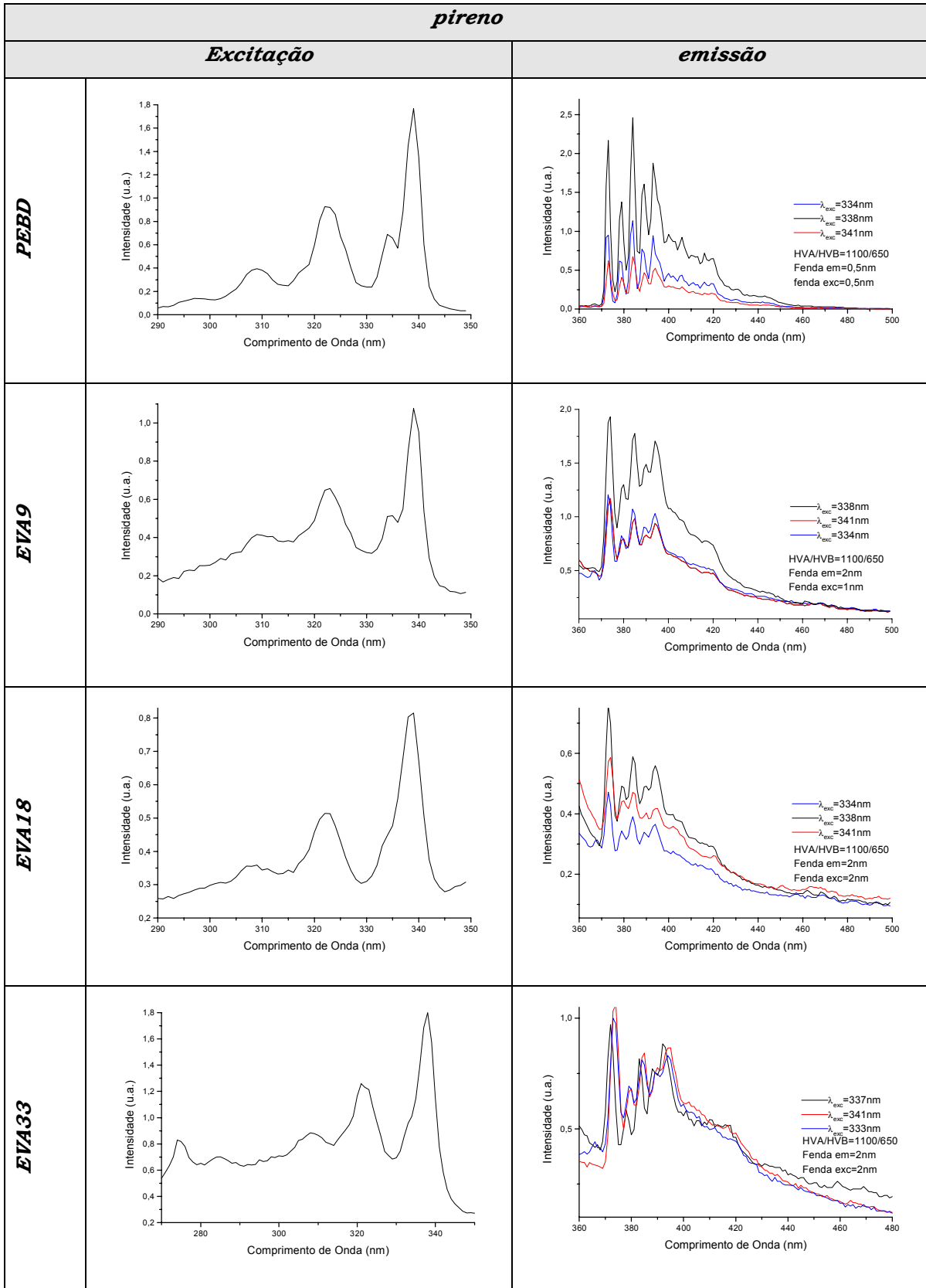


Figura 3.1: Espectros de excitação e de fluorescência de antraceno sorvido na massa dos polímeros, obtidos a $T = -196^{\circ}\text{C}$.



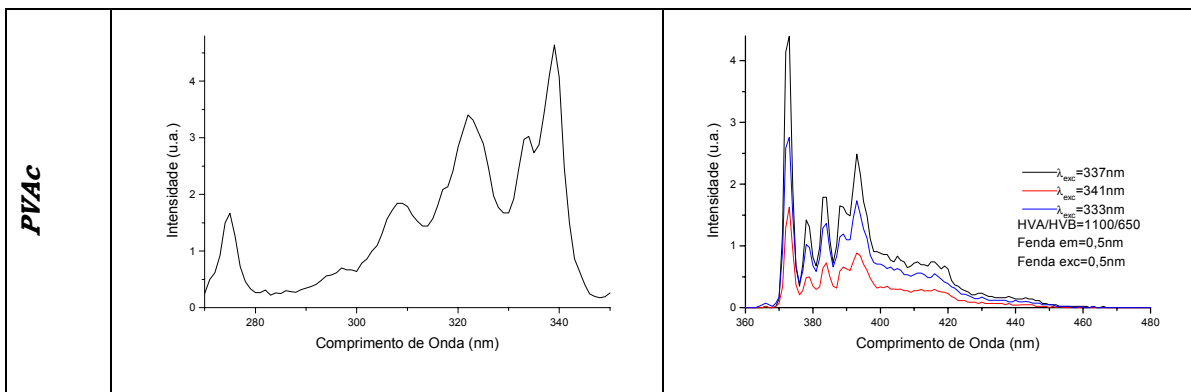
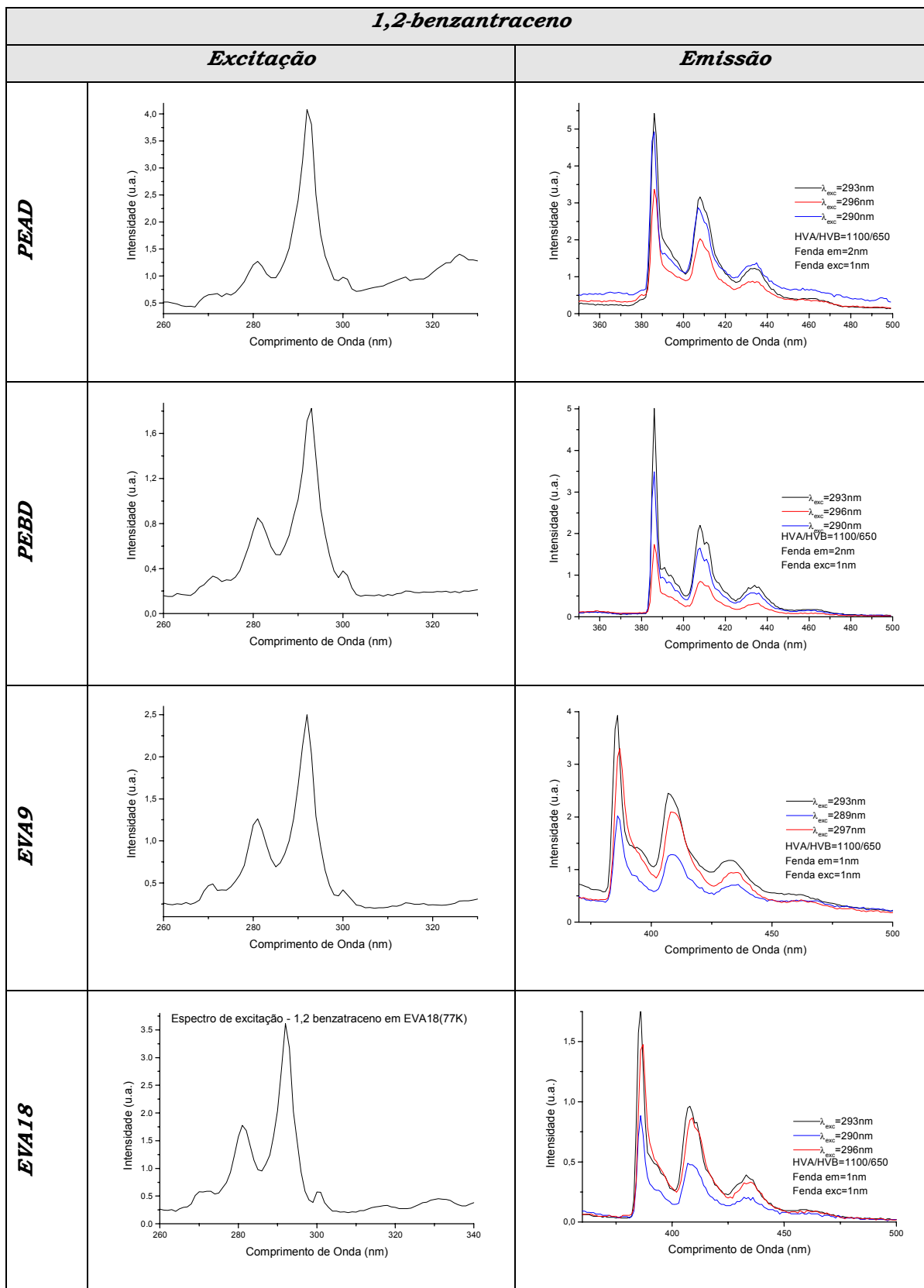


Figura 3.2: Espectros de excitação e de fluorescência de pireno sorvido na massa dos polímeros, obtidos a $T = -196^{\circ}\text{C}$.



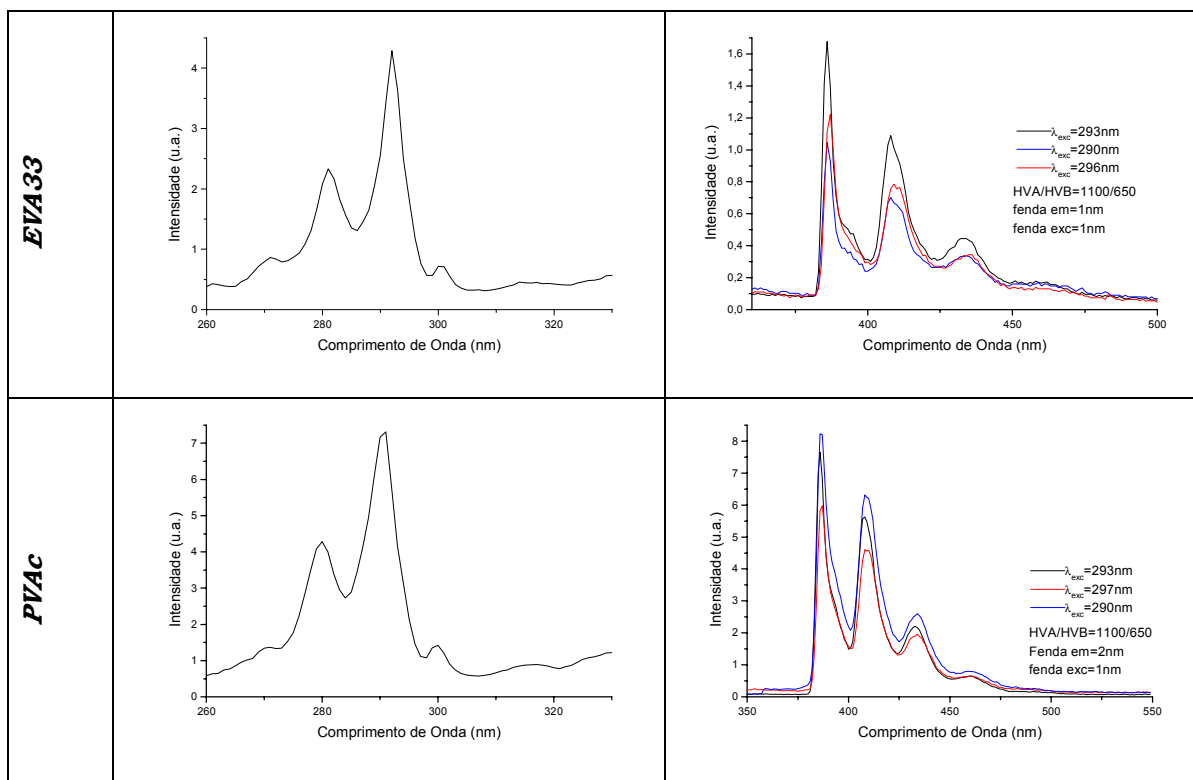
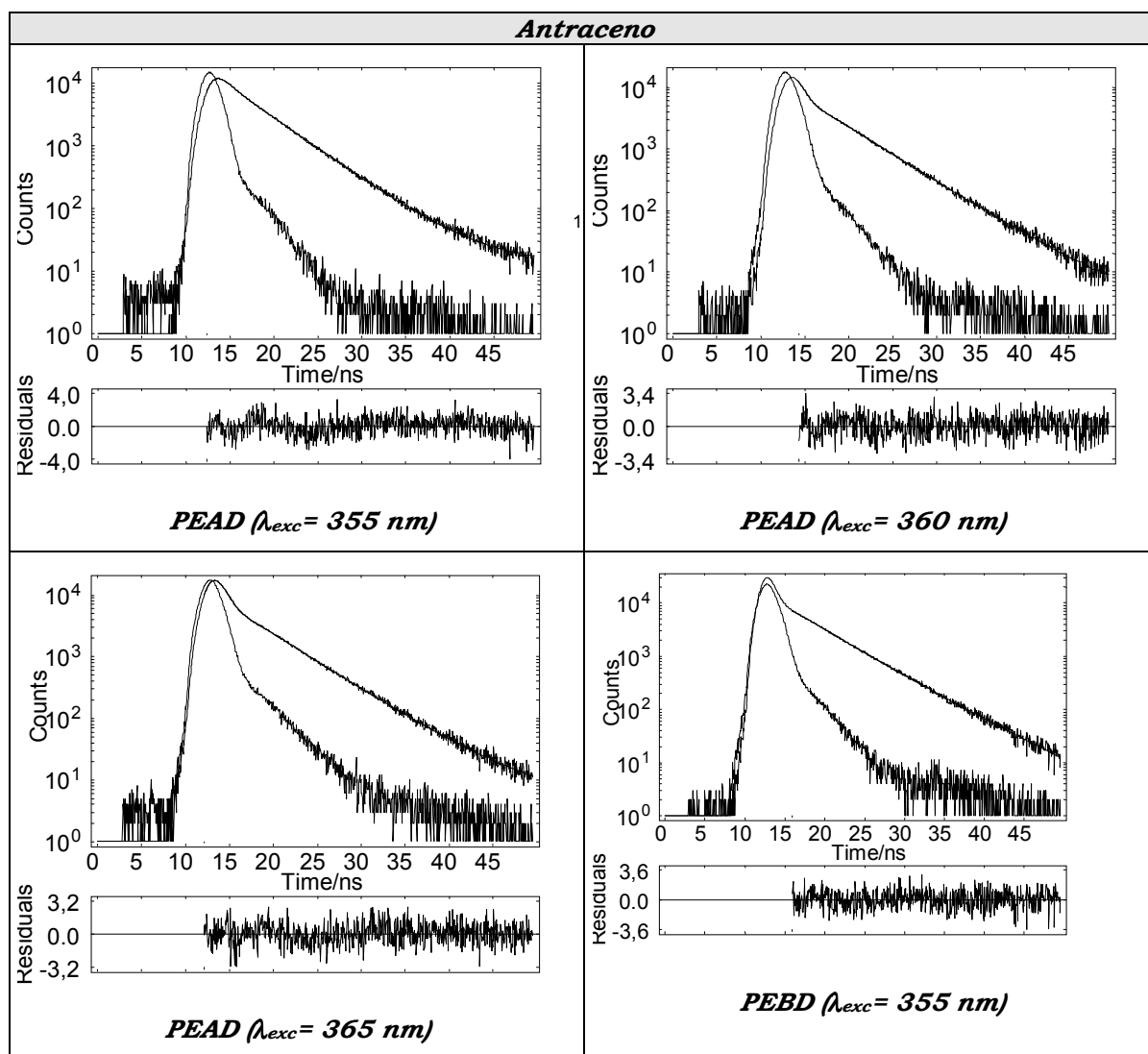
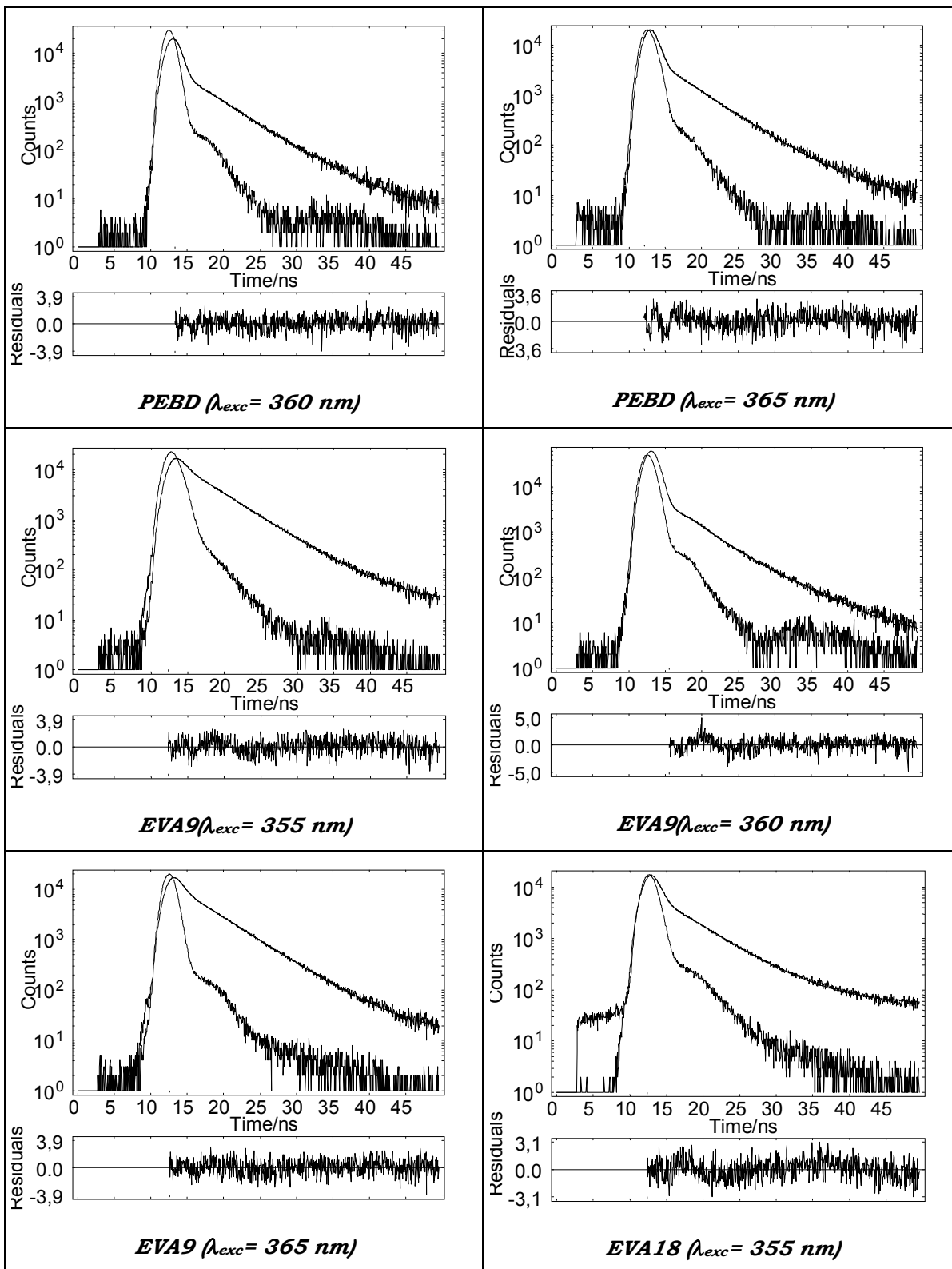


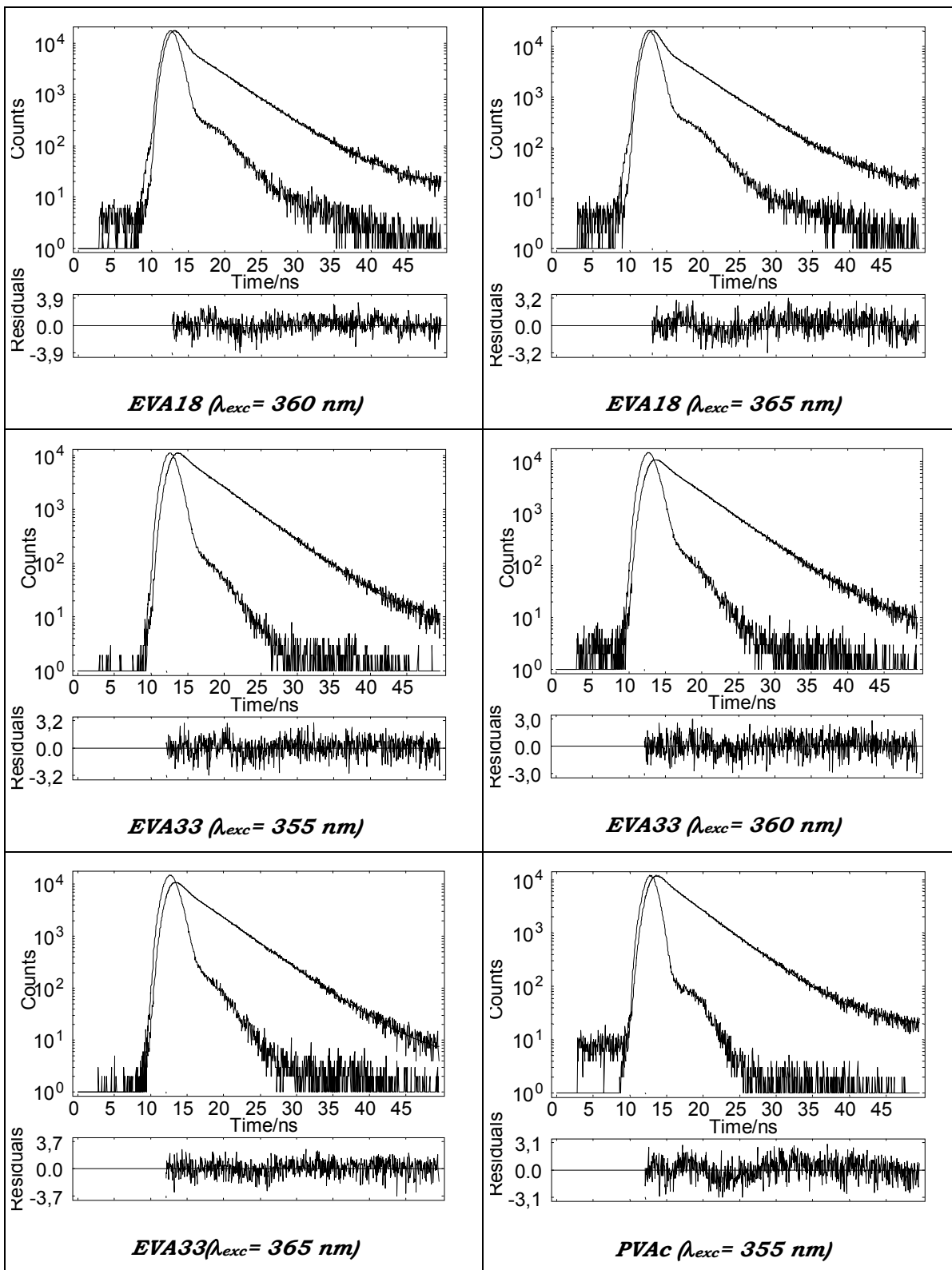
Figura 3.3: Espectros de excitação e de fluorescência de 1,2-benzantraceno sorvido na massa dos polímeros, obtidos a $T = -196^{\circ}\text{C}$.

APÊNDICE 4

Curvas de decaimento de fluorescência obtidas para os fluoróforos sorvidos nos filmes poliméricos.







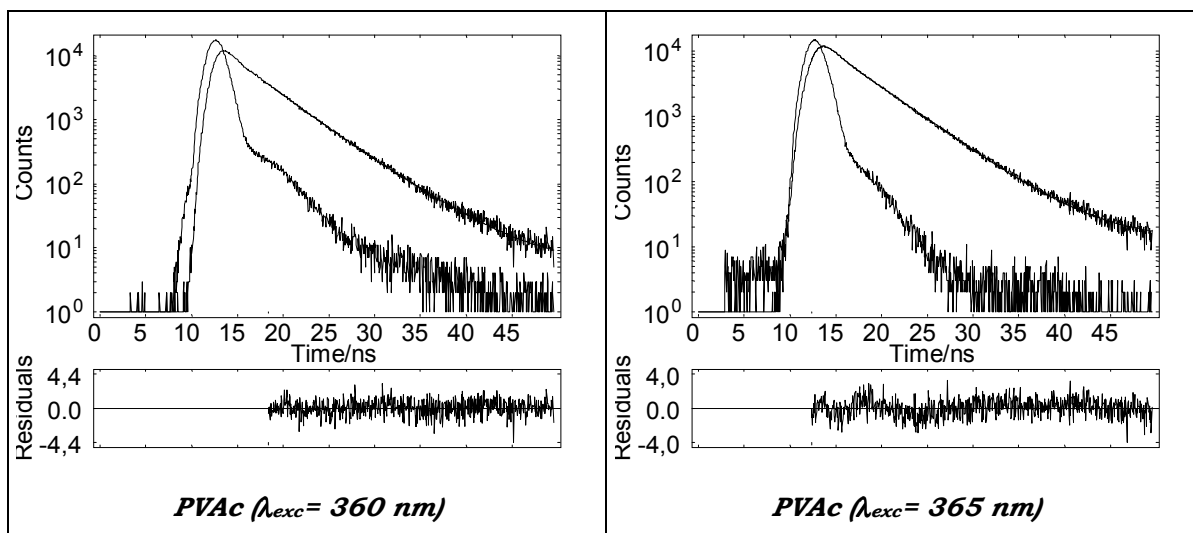
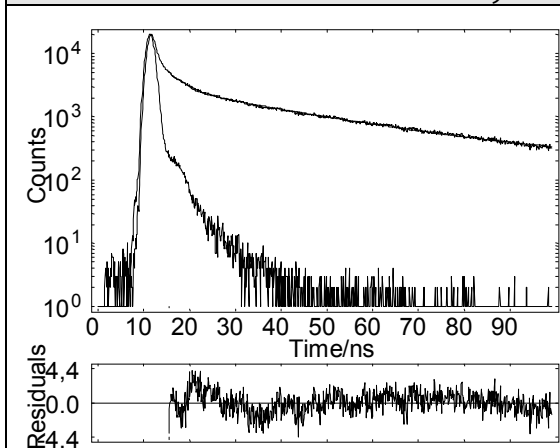
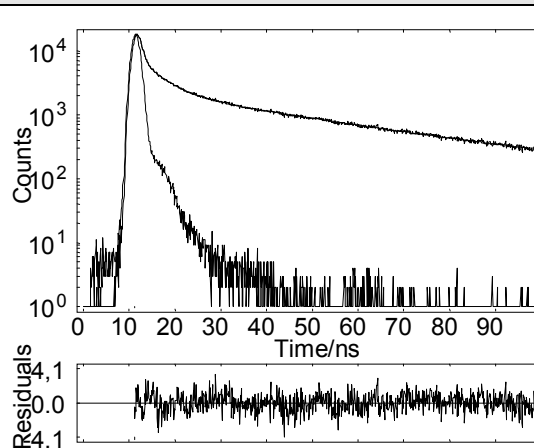


Figura 4.1: Curvas de decaimento de fluorescência do antraceno sorvido na massa das matrizes poliméricas, otidas com comprimentos de onda de excitação diferentes.

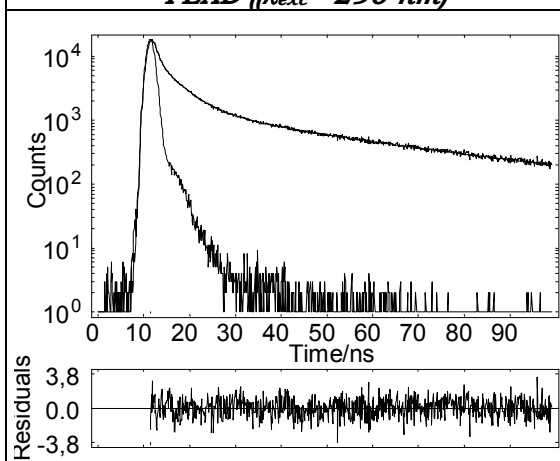
1,2-benzantraceno



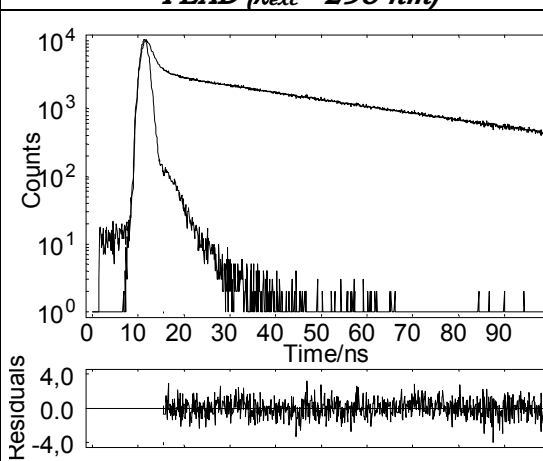
PEAD ($\lambda_{exc} = 290$ nm)



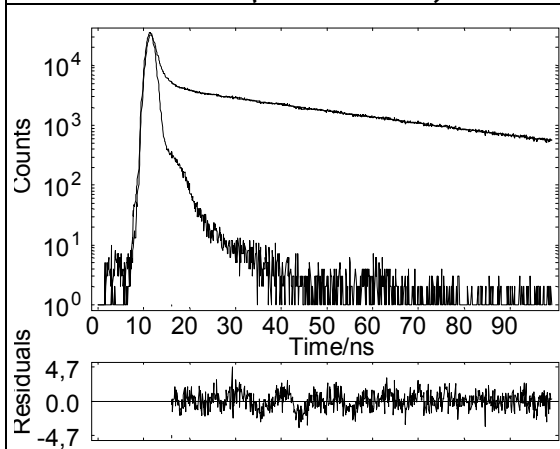
PEAD ($\lambda_{exc} = 295$ nm)



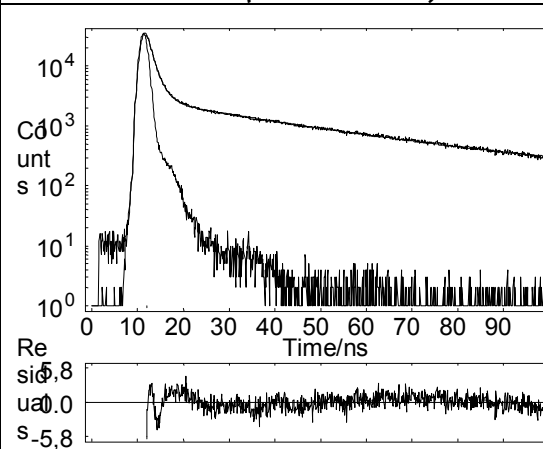
PEAD ($\lambda_{exc} = 300$ nm)



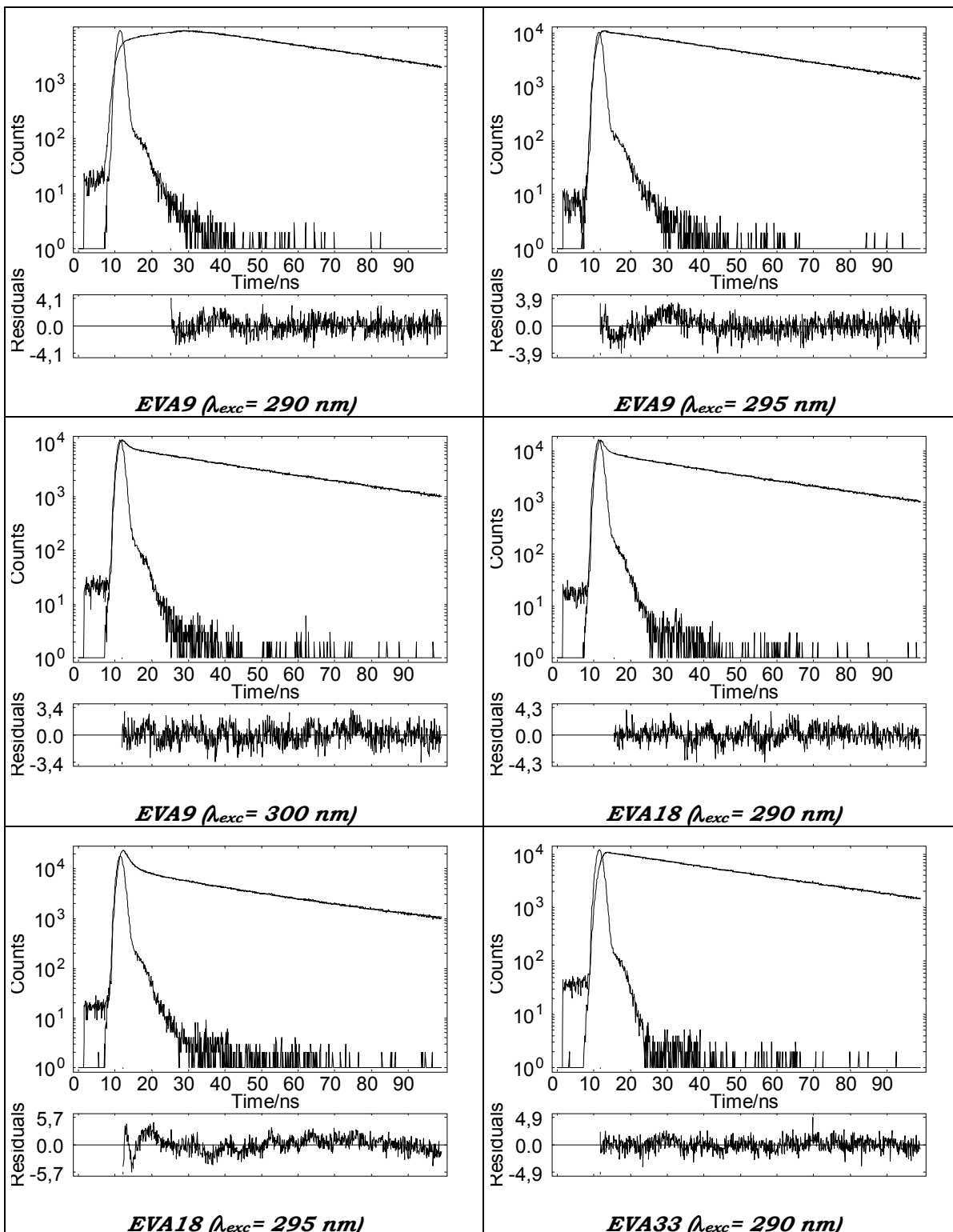
PEBD ($\lambda_{exc} = 290$ nm)



PEBD ($\lambda_{exc} = 295$ nm)



PEBD ($\lambda_{exc} = 300$ nm)



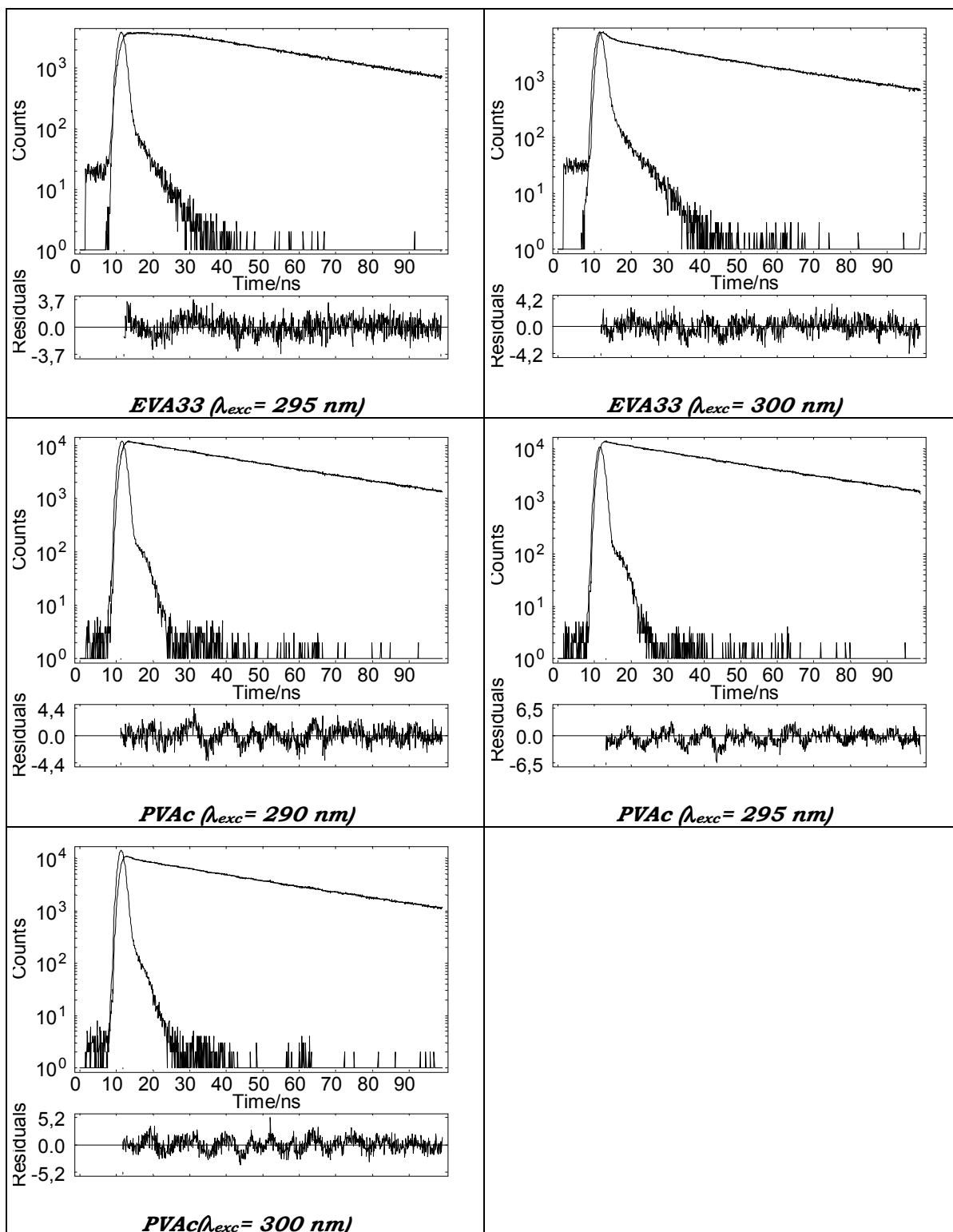
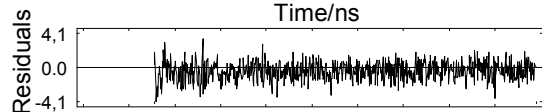
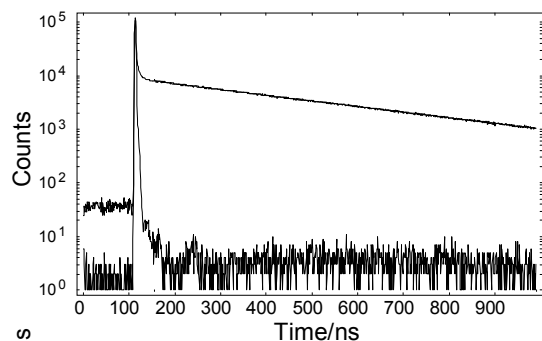
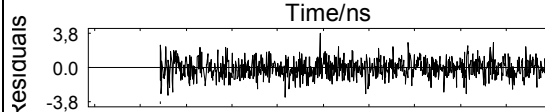
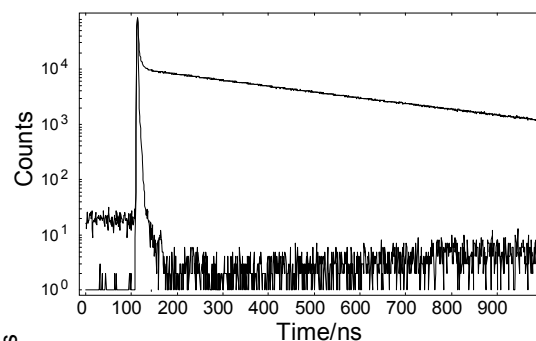


Figura 4.2: Curvas de decaimento de fluorescência do 1,2-benzantraceno sorvido na massa das matrizes poliméricas.

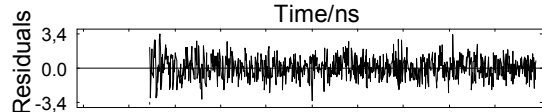
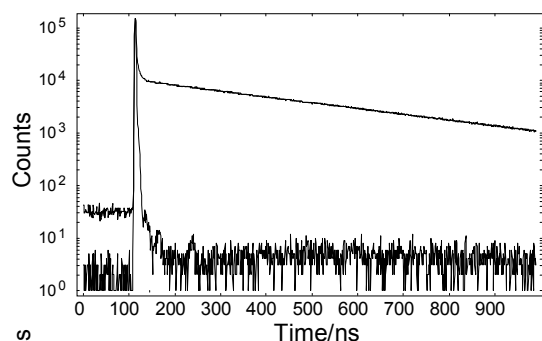
Pireno



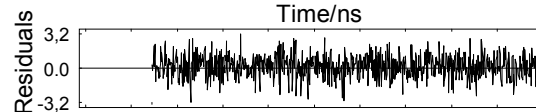
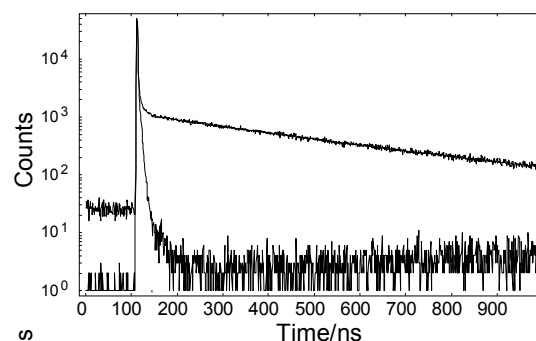
PEBD ($\lambda_{exc}=333$ nm)



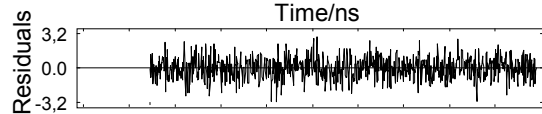
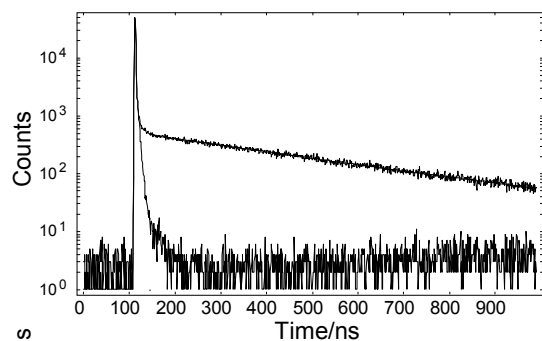
PEBD ($\lambda_{exc}=337$ nm)



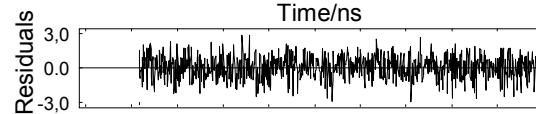
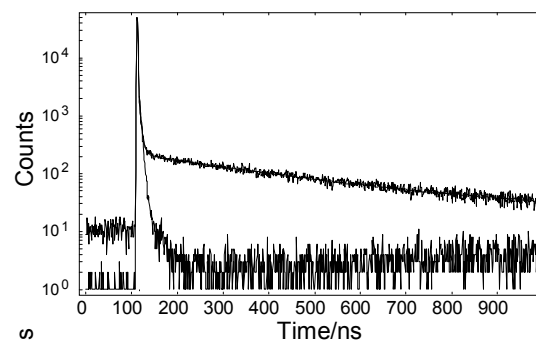
PEBD ($\lambda_{exc}=341$ nm)



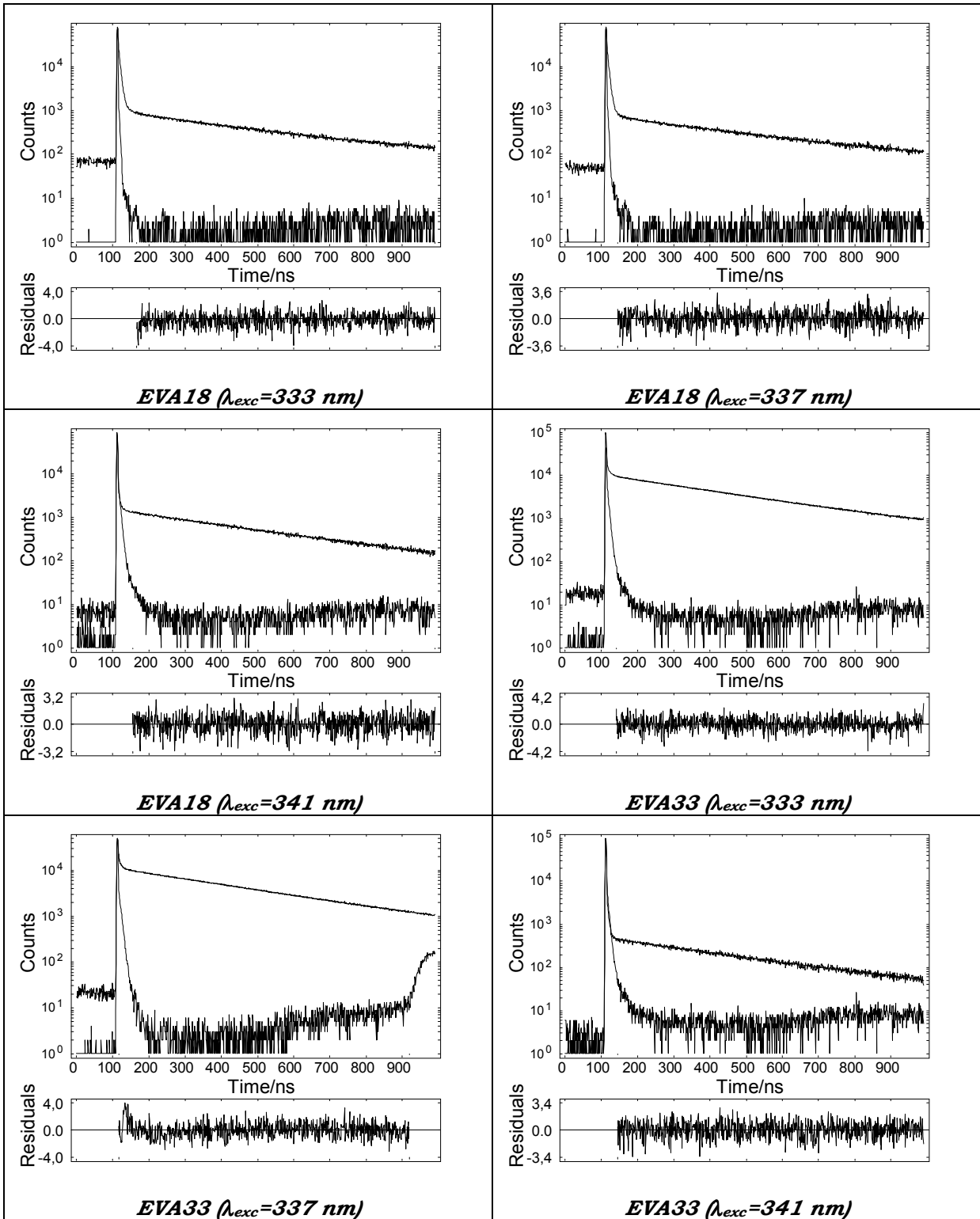
EVA9 ($\lambda_{exc}=333$ nm)



EVA9 ($\lambda_{exc}=337$ nm)



EVA9 ($\lambda_{exc}=341$ nm)



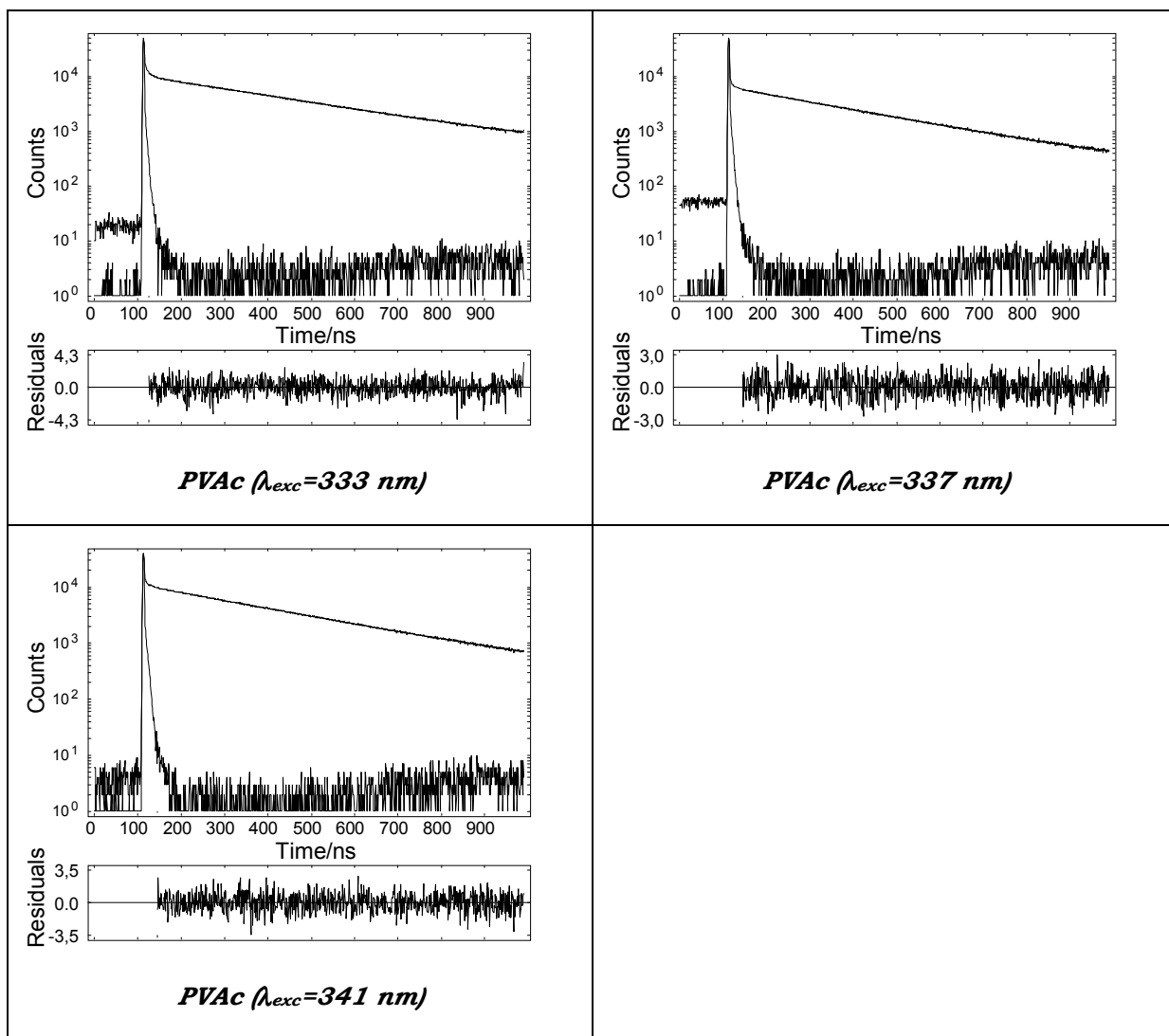


Figura 4.3: Curvas de decaimento de fluorescência do pireno sorvido na massa das matrizes poliméricas, otidas com comprimentos de onda de excitação diferentes.