

INSTITUTO DE QUÍMICA

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A
REDAÇÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA
POR CARLOS ALBERTO CAETANO E
APROVADO PEZA COMISSÃO JULGADORA

Chiu-Tsu Lin
13/09/84

TESE DE DOUTORADO
CARLOS ALBERTO CAETANO

" O efeito da agregação molecular
na fotofísica da acridina "

Orientador : Prof. Dr. Chhiu-Tsu Lin

- 1984 -

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

À Cezar Caetano

e

Angela Batista Caetano

D

Agradecimentos

Gostaria de expressar minha gratidão ao Professor Doutor Chhiu-Tsu Lin pelos anos em que pude desfrutar de sua orientação científica e pela confiança que em mim depositou quando da operação e manuseio do equipamento para espectroscopia de luminescência.

Sou grato também ao Professor Alberto dos Santos Marques pelo seu precioso auxílio nos cálculos teóricos e sincero companheirismo que nele pude enxergar nos anos que trabalhamos juntos neste laboratório

Agradeço ao Professor Doutor Roy Edward Bruns por ter me auxiliado como orientador de programa ; à Professora Doutora Tereza D.Z. Atvars pela ajuda que me prestou quando da montagem do equipamento para as medidas de fluorescência ; aos técnicos João Goes e Edvaldo do IFGW pelo auxílio que me prestaram quando das medidas de baixas temperaturas ; ao Professor Doutor Marco A. De Paoli pela sugestão e discussão dos experimentos com polietileno e ao Fontana pelos trabalhos de vidraria sempre prontamente executados.

Agradeço à Diretoria do Instituto de Química da UNICAMP , ao Conselho Nacional de Pesquisas, à FAPESP (processo nº 74/1334) e à Finep pelas facilidades de trabalho, pelos equipamentos e pelo auxílio financeiro a mim concedidos.

Agradeço à minha esposa Fátima pela ajuda nos datilografados.

Agradeço sobretudo ao Senhor meu Deus por me ter erguido os braços e esforçado meu coração que incontáveis vezes estiveram à beira do desfalecimento pela violência e pelo horror da batalha.

RESUMO

Esta tese consta de um estudo fotofísico da acridina em solventes próticos e hidrocarbonetos a 77 K e em temperaturas mais altas, por meio da observação de características da luminescência das soluções. Para tal foi utilizado um aparato experimental montado em nosso laboratório que possibilita a obtenção de espectros de vida curta e longa, e com variações de temperatura. Também foram feitos cálculos semiempíricos de parâmetros espectroscópicos desse sistema usando o método HAM-3. Foram estudadas as emissões de fluorescência em etanol n-hexano e n-heptano a várias concentrações. A emissão em etanol é a fluorescência $\pi\pi^*$. Nos hidrocarbonetos é dupla constando da fluorescência $\pi\pi^*$ e de agregados, fato comprovado pelo estudo dos espectros de excitação. O comportamento das emissões com o aumento da temperatura é semelhante para ambos os tipos de solvente e sugere desativação eletrônica intermolecular em soluções líquidas. A emissão de longa vida é observada somente em soluções de hidrocarbonetos abaixo de 10^{-4} M e consta da fluorescência retardada do dímero e da fosforescência do monômero, sendo o mecanismo da primeira a aniquilação de tripletes. A fosforescência em etanol obtida por transferência de energia é formada de modos totalmente simétricos o que não acontece em hidrocarbonetos onde se vêem modos não planares. Esse fato leva a crer em acoplamento vibrônico nos estados excitados. Os cálculos teóricos mostram maior possibilidade de população de tripletes para os hidrocarbonetos. Conclui-se que em hidrocarbonetos, devido à posição dos níveis eletrônicos $\pi\pi^*$ e $\pi\pi^*$ singlete e triplete e do efeito da proximidade entre $S_1(\pi\pi^*)$ e $S_2(\pi\pi^*)$ a solução emite fraca fluorescência e tem um alto rendimento de processos não radiativos. Em solventes pró

ticos pelo aumento da energia do estado $S_2(\pi\pi^*)$ e por $T_2(\pi\pi^*)$ ultrapassar $S_1(\pi\pi^*)$ em energia há maior intensidade de processos radiativos de fluorescência com relação à processos não radiativos.

ABSTRACTS

In this thesis is presented a photophysical study of acridine in protic and hydrocarbon solvents at 77 K and higher temperatures, by means of the observation of its luminescence characteristics. For this purpose^{it} was used an experimental set constructed in our laboratories that makes possible to obtain short and long lived spectra at various temperatures. Semiempirical calculations were also performed to obtain spectroscopical parameters for these systems using the HAM-3 method. The fluorescence emission was studied in ethanol, n-hexane and n-heptane at various concentrations; and^{it} was found to have $\pi\pi^*$ character in ethanol and a double character in the hydrocarbons; the $\pi\pi^*$ and aggregate fluorescences as shown by the excitation spectra at 77 K. The behaviour of both emissions with the temperature suggest that important intermolecular quenching processes take place on liquid solutions. Long lived emissions are observed only in hydrocarbon solutions down to 10^{-4} M and is formed by the monomer phosphorescence and the dimer delayed fluorescence caused by triplet-triplet annihilation. The phosphorescence in ethanol obtained using energy transfer is characterized by totally symmetric modes, in opposition to the hydrocarbons where are seen non planar vibrations as an evidence of vibronic coupling between excited states of different configurations. The theoretical calculations show that the population of the triplet manifold is more probable on hydrocarbon solvents. It is concluded that in the alkanes the relative position of the $\pi\pi^*$ and $n\pi^*$ singlet and triplet levels joined to the proximity effect between the $S_1(\pi\pi^*)$ and $S_2(n\pi^*)$ states, causes the weak fluorescence and the high yields of the non radiative processes. In protic solvents caused by the energy rising of $S_2(n\pi^*)$ and the energy of $T_2(n\pi^*)$ to surpass $S_1(\pi\pi^*)$, there is a major intensity for the fluorescence relative to nonradiative processes.

INDICE

Pagina

- 1 ----- Capítulo I
As bases históricas e os objetivos da tese
- 9 ----- Capítulo II
Introdução a fotofísica eletrônica de moléculas orgânicas
- 10 ----- O diagrama de Jablonski e os caminhos da energia em moléculas excitadas eletronicamente
- 13 ----- Absorção e emissão de energia por sistemas moleculares
- 18 ----- A emissão de fluorescência
- 26 ----- As transições não radiativas e o processo de conversão interna
- 30 ----- O cruzamento intersistemas e a emissão de fosforescência
- 38 ----- Os processos fotofísicos intermoleculares
- 51 ----- Capítulo III
O trabalho no laboratório
- 52 ----- A purificação dos reagentes e a limpeza do aparato experimental
- 56 ----- A obtenção dos espectros de luminescência
- 74 ----- Capítulo IV
Resultados experimentais
- 75 ----- O estado excitado singlete de mais baixa energia da acridina
- 140 ----- O estado triplete da acridina
- 165 ----- Capítulo V
Os cálculos semiempíricos HAM-3 e a fotofísica da acridina
- 166 ----- O cálculo das energias de excitação

183	-----	O cálculo da intensidade dos acoplamentos de spin-orbital para a molécula de acridina
189	-----	Capítulo VI A discussão dos resultados e as conclusões
213	-----	Apêndice
218	-----	Referências

CAPÍTULO I

AS BASES HISTÓRICAS E OS OBJETIVOS DA TESE

Certos fenômenos naturais como a luz emitida por animais noturnos e a fosforescência do mar têm chamado a atenção da humanidade há milênios. A quimioluminescência do fósforo ao se oxidar deu o nome a esse elemento químico no século XVI, e o mineral chamado fluorita deve seu nome às suas propriedades de fotoluminescência. Todos esses são exemplos do fenômeno conhecido por luminescência que difere ^{em} natureza da luz emitida por corpos incandescentes, sendo um processo de emissão de luz pela matéria onde não se altera a sua temperatura.

Embora desde tempos antigos seja amplamente conhecida essa fenomenologia, somente nos dois últimos séculos e especialmente no atual foram lançadas as bases que a interpretam cientificamente, relacionando a emissão de luminescência com as propriedades microscópicas das substâncias que a irradiam. Provavelmente a primeira menção científica que se tem sobre o assunto data de 1652, quando Zecchi (1) notou que a cor da luminescência é sempre a mesma independente da cor da luz de excitação, distinguindo-a assim do fenômeno de espalhamento. Em 1852 Stokes (2) mostrou que a luz de excitação era de cor diferente da luminescência de tal maneira que se achava sempre deslocada para o azul, e Becquerel (3) em 1867 com o auxílio de um aparelho que inventou - o fosforoscópio, distinguiu dois tipos de decaimento diferentes por sua duração temporal, hoje conhecidas como as emissões de fluorescência e fosforescência.

Ao se iniciar o século XX várias contradições dividiam a opinião científica mundial quanto à explicação de fatos experimentais que consideravam eventos físicos na ordem de grandeza dos átomos, moléculas e ondas de luz. As teorias até então consideradas desmo-

ronavam umas após outras na ineficácia de explicar experimentos corriqueiros e observações confirmadas com bastante certeza em diversos lugares já naquele tempo. As idéias da física clássica atingiam seu limite, e cada vez mais surgia a necessidade de uma formulação precisa de novos conceitos e métodos que explicasse o já considerável acúmulo de dados experimentais inexplicados. Dessa maneira nasceu a mecânica quântica durante as primeiras décadas do século com base no estudo de fenômenos atômicos e moleculares, entre os quais a radiação da luz por átomos e moléculas. Na verdade foram as relações entre a radiação e a matéria que estenderam e consolidaram as noções das leis quânticas imaginadas por Planck no final do século XIX (4), e que regem a estrutura da matéria e da sua interação com a energia. Os espectros de emissão atômica foram nessa época alvo de minucioso estudo, e por volta de 1930 já se tinha praticamente pronto o edifício mecânico quântico que justificava os espectros dos átomos multieletrônicos, deixando evidente que tanto a luz como a matéria possuem uma natureza dupla; ondulatória e corpuscular.

As espectroscopia molecular recebeu grandes impulsos por volta da década de vinte quando um série de descobertas explicaram alguns comportamentos da absorção e emissão de luz por meios moleculares. Em 1917, Einstein (5) lança as bases teóricas que explicam os fenômenos de absorção e emissão de energia pela matéria. Em 1927 surge o conceito de Born e Oppenheimer (6) pelo qual a energia de um estado estacionário é vista como a soma das energias eletrônica, vibracional e rotacional. Nos anos 1925 - 1928 surge o princípio de Franck-Condon (7) que relaciona a estrutura dos espectros de absorção eletrônica aos movimentos vibracionais experimentados pelo sistema molecular nos diferentes níveis de energia eletrônica.

A espectroscopia de luminescência recebeu uma importante contribuição nos anos 1933 - 1935 quando Jablonski (8) sugeriu diagramas de níveis de energia e estados metaestáveis para explicar as diferenças entre os vários tipos de emissão molecular. Em 1935 Levshin (9) observou que os espectros de absorção eletrônica de moléculas possuem frequentemente uma simetria especular, e Vavilov (10) postulou que em fase condensada a luminescência molecular independente da energia de excitação. No ano de 1941 Spomer e Teller (11) analisaram os espectros vibrônicos de várias moléculas poliatômicas com a base nas suas propriedades de simetria, tabelando as características dos diversos grupos pontuais e sua relação com espectros eletrônicos moleculares. Em 1950 Kasha (12) mostrou que dois tipos de orbitais moleculares são importantes na fenomenologia dos mais baixos estados excitados eletrônicos; os orbitais π das duplas e triplas ligações e os orbitais moleculares contendo pares eletrônicos não ligantes (orbitais n), o que o levou a classificar as transições eletrônicas das moléculas orgânicas em dois tipos: π, π^* onde um elétron parte de um orbital ligante da camada de valência para um antiligante, e n, π^* onde um elétron é promovido de um orbital não ligante para um antiligante. A similaridade entre as bandas π, π^* dos compostos N-heteroaromáticos e de seus carbocíclicos análogos foi observada por Zanker (13) em 1954 tornando possível transferir as já conhecidas relações fotofísicas dos estados π, π^* de hidrocarbonetos aromáticos para os correspondentes heterocíclicos. A influência dos estados n, π^* nos processos de fluorescência e fosforescência foi analisada por Kasha e Clementi (14), e posteriormente estabelecida por El-Sayed (15), mostrando que em um N-heterocíclico a probabilidade de uma transição não radiativa singlete - tripleto é duas ou três ordens de magnitude maior entre estados n, π^* e π, π^* quando com-

parada a uma transição que envolva estados com a mesma característica, explicando a grande intensidade de fosforescência que possui alguns N-heterocíclicos e compostos carbonílicos em relação aos hidrocarbonetos parentes.

A identificação dos processos de luminescência com a multiplicidade do Spin eletrônico em moléculas foi estabelecida na década de quarenta por Terenin (16), Lewis e Kasha (17) quando foi verificado que a emissão de fosforescência resultava de um processo de desativação radiativa do estado excitado triplete de menor energia. Além das emissões de fluorescência e fosforescência há um terceiro tipo de luminescência cujo espectro é análogo ao da fluorescência, porém seu tempo de vida se encontra na faixa da fosforescência. A natureza desse processo foi analisada por Perrin (18) em 1929 sugerindo esse pesquisador por analogia a átomos excitados, que as moléculas excitadas eletronicamente ao passarem para um estado metaestável de menor energia que o fluorescente porem perto desse em sua energia, não podendo emitir voltam ao estado fluorescente de onde emitem; processo que chamou de fluorescência retardada. A evidência experimental dessa idéia surgiu em 1936 quando Levshin e Vinokurov (19) mostraram que as taxas de decaimento das duas bandas de emissão de longa vida da fluoresceína em ácido bórico eram idênticas. Um outro tipo de fluorescência retardada foi observado por Dikun (20) em 1950 no vapor de fenantreno, fenômeno que foi elucidado somente em 1962 quando Parker e Hatchard (21) mostraram que a fluorescência retardada era produzida por transferência de energia proveniente da colisão entre duas moléculas no estado triplete, tendo a mesma distribuição espectral do estado singlete mas com o tempo de vida sendo metade do triplete. Antes que se soubesse com certeza do caráter triplete da fosforescência,

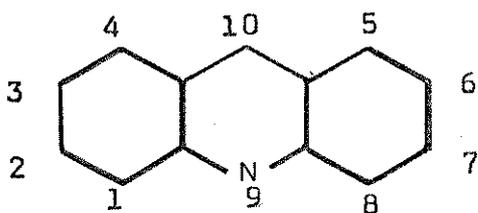
em 1926 Pringsheim e Vavilov (22) verificaram que a emissão de fosforescência de um corante chamado esculina é polarizada de maneira diversa à emissão proveniente do estado fluorescente. Em compostos aromáticos as transições permitidas singlete - singlete são polarizadas no plano do anel, e desde Platt (23) em 1949 se sabe que os momentos de transição eletrônica dos diversos estados $\pi\pi^*$ de uma mesma multiplicidade são polarizados perpendicularmente entre si. Em 1959 Williams (24) verificou que a fosforescência do fenantreno era polarizada para fora do plano dos anéis aromáticos, fato confirmado para outros hidrocarbonetos por numerosos pesquisadores na época, especialmente por Dorr (25) que além de estabelecer o fenômeno como característica dessas substâncias, mostrou que o mesmo ocorria com as fosforescências $\pi\pi^*$ de compostos N-heterocíclicos. Desde Kasha (12) se sabe que as transições singlete $n\pi^*$ possuem polarização fora do plano molecular, e em 1963 El-Sayed e Brewer (26) mostraram que a fosforescência proveniente de estados $n\pi^*$ é polarizada ao longo do plano molecular.

O conhecimento da fenomenologia das interações intermoleculares tem o seu desenvolvimento contemporâneo ao dos fatos intramoleculares. Os primeiros estudos sobre a extinção da luminescência devido a concentração das substâncias se devem a Perrin (27) e Levshin (28) que em 1925 e 1927 lançaram hipóteses sobre o seu possível mecanismo. A formação de dímeros existentes somente no estado excitado (excímeros) foi observada em 1954 por Foster e Kasper (29) em soluções de pireno, e a sensibilização da fosforescência e da fluorescência por meio de transferência de energia de excitação eletrônica foi estudada por Terenin e Ermolaev (30) no início da década de 50. A migração de energia de excitação eletrônica foi estudada inicialmente por Frenkel (31) em 1931, e em 1948 Davydov (32) desenvolveu o mo-

dela dos excitons moleculares para explicar o efeito desses fenômenos nos espectros eletrônicos de cristais moleculares.

Dessas descobertas até os nossos dias tem havido um considerável progresso técnico que possibilitou a verificação detalhada de várias hipóteses sobre a fotofísica das moléculas orgânicas. O advento dos lasers tornou possível muitos experimentos até então existentes somente no pensamento dos pesquisadores, e técnicas como a dupla ressonância de fosforescência e microondas, a fotólise relâmpago, a emissão com excitação sintonizável, medidas de tempos de vida na escala de picosegundos e a absorção multifotônica entre outras têm colaborado para um aprofundamento cada vez maior no conhecimento dos estados excitados eletrônicos, sua fenomenologia e influências nos processos físicos, químicos e biológicos.

A atenção especial deste trabalho de tese está voltada para a acridina (9-azantraceno), que é o derivado N-heterocíclico do antraceno com um nitrogênio substituindo o carbono da posição 10:



Essa substância é o esqueleto de uma série de compostos de grande importância biológica, especialmente no que se refere a pesquisas sobre os ácidos nucleicos e os mecanismos de mutação celular causados por agentes externos. Seu comportamento fotofísico é bastante obscuro e controverso aos olhos do mundo científico ainda em nossos dias, e o estudo desse sistema adquire importância na medida que é um heterocíclico de tamanho razoável apresentando alta simetria molecular, o

que leva essa molécula a uma posição de teste para uma série de afirmações já consolidadas em sistemas N-heterocíclicos menores e carbocíclicos de dimensões comparáveis. Por meio dos resultados obtidos em nossos experimentos e cálculos teóricos, analisamos alguns aspectos do comportamento fotofísico dessa substância, tais como o caráter do seu mais baixo estado excitado eletrônico singlete, os mecanismos de desativação não radiativa da energia de excitação eletrônica e os mecanismos da fluorescência e da fosforescência em solventes hidrocarbonetos e alcoois. Para tal utilizamos a técnica de fotoluminescência convencional, obtendo os espectros à temperatura do nitrogênio líquido em ambientes físicos selecionados quanto à natureza do solvente e a concentração das amostras. Temos levado a efeito experimentos onde foram obtidos espectros de fluorescência e fosforescência dessa substância, espectros de excitação, polarização das emissões e averiguado também o efeito causado pela variação da temperatura nas características da luminescência. Os cálculos teóricos foram efetuados por meio do método semiempírico HAM-3, e os nossos resultados são comentados em comparação com os disponíveis na literatura.

CAPÍTULO II

INTRODUÇÃO À FOTOFÍSICA ELETRÔNICA DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS

2.1) O DIAGRAMA DE JABLONSKI E OS CAMINHOS DA ENERGIA EM MOLÉCULAS EXCITADAS ELETRONICAMENTE. (33,34,35)

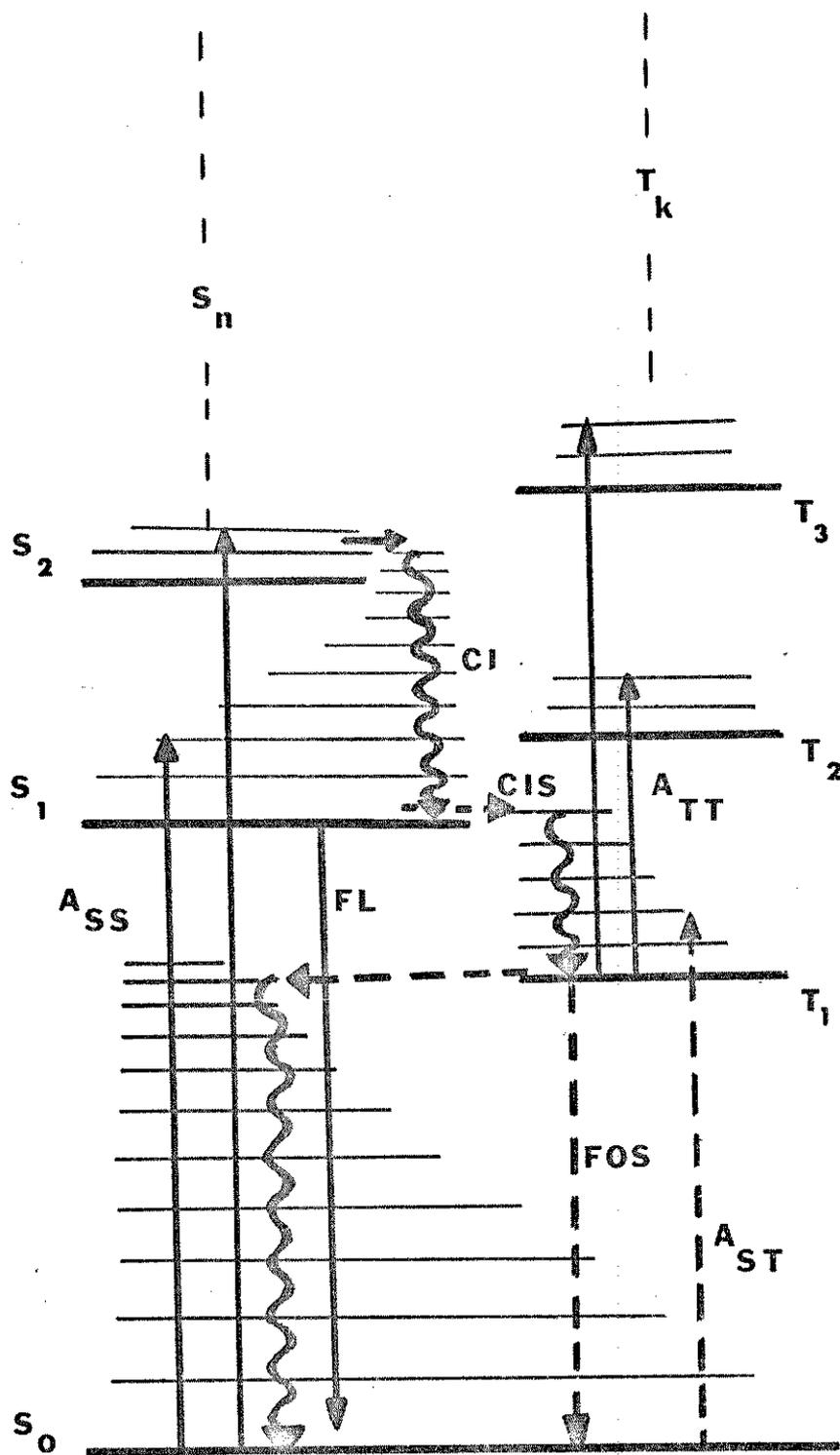
Após receber energias suficiente para executar uma transição eletrônica que a leva a um estado excitado, um molécula pode perder essa energia de diversas maneiras. No diagrama da figura (1) estão esquematizados os processos pelos quais um sistema molecular passa para se desativar após ter recebido energia. Esse é um diagrama do tipo de Jablonski, e nele é usada a seguinte simbologia:

As letras S_1, S_2, \dots, S_n , representam estados singletes nos quais a multiplicidade de spin eletrônico é igual a unidade; ou seja, onde todos os eletrons estão emparelhados ($\uparrow\downarrow$). As letras T_1, T_2, \dots, T_k , representam estados eletrônicos triplete nos quais a multiplicidade do spin eletrônico é igual a tres, onde há dois eletrons desemparelhados ($\uparrow\uparrow$). Os subníveis de menor espessamento energético representam a estrutura vibracional dos diversos estados eletrônicos, e o estado fundamental de energia singlete é denominado S_0 .

A molécula ao receber energia a absorve alcançando um nível eletrônico - vibracional compatível com a frequência do fóton absorvido. Esse é um processo muito rápido ($k_{abs} \sim 10^{15} \text{ seg}^{-1}$), e que é permitido entre estados de mesma multiplicidade de spin eletrônico; $S_0 \rightarrow S_n$ e $T_1 \rightarrow T_k$, sendo os processos de absorção entre estados de diferente multiplicidade de spin proibidos por regras de seleção que levam em conta o momento de dipolo elétrico, e realizáveis somente em condições especiais tais como altas intensidades na luz de excitação.

Estando no estado excitado, o sistema pode se desativar até atingir os mais baixos estados excitados singlete e triplete. Pa-

Figura (1) - Diagrama de Jablonski para moléculas orgânicas



ra passar de um estado de excitação eletrônica a um que lhe seja inferior em energia mas com a mesma multiplicidade de spin a molécula executa uma conversão interna (CI) que consiste na passagem dos mais baixos níveis de vibração do estado superior em energia para os mais altos níveis de energia vibracional do estado eletrônico inferior, a partir de onde um processo de relaxação vibracional a conduz aos níveis vibracionais inferiores desse último estado. A passagem não radiativa para um estado de multiplicidade diferente recebe o nome de cruzamento intersistemas (CIS). Esse é o processo primariamente responsável pela população dos estados triplete das moléculas orgânicas sob condições ordinárias de iluminação. O processo de cruzamento intersistemas é análogo ao de conversão interna, diferindo daquele por requerer reorientação no eixo de spin eletrônico, o que o torna um processo relativamente bem mais lento que uma conversão interna ($k_{CI} \sim 10^{12} \text{ seg}^{-1}$;

$$k_{CIS}(S_n \leftrightarrow T_m) \sim 10^4 - 10^{12} \text{ seg}^{-1} \text{ e } k_{CIS}(T_1 \leftrightarrow S_0) \sim 10^{-1} - 10^5 \text{ seg}^{-1}).$$

Uma vez alcançado o mais baixo nível vibracional de um dos dois estados excitados eletrônicos de mais baixa energia S_1 ou T_1 , a molécula pode emitir essa energia em forma de radiação ou de calor por meio de uma relaxação vibracional (RV). O processo de emissão radiativa $S_1 \rightarrow S_0$ é conhecido pelo nome de fluorescência (FL), e por ser um processo permitido seu tempo de vida é bastante rápido ($k_{FL} \sim 10^6 - 10^9 \text{ seg}^{-1}$), e o processo $T_1 \rightarrow S_0$ chamado de fosforescência (FOS) é proibido por spin e conseqüentemente bem mais lento ($k_{FOS} \sim 10^{-2} - 10^2 \text{ seg}^{-1}$).

Além desses fenômenos uma molécula excitada pode sofrer mudanças químicas intramoleculares e intermoleculares, além de processos de desativação intermoleculares. Cada um dos processos des-

critos possui em uma dada molécula sua taxa de realização característica, e a cinética resultante da somatória de todos é o que determina as características observáveis na fotofísica desse sistema particular. Na sequência deste capítulo cada um desses processos é analisado separadamente com maior profundidade.

2.2) ABSORÇÃO E EMISSÃO DE ENERGIA POR SISTEMAS MOLECULARES. (33,35)

Não se considerando a energia interna dos núcleos atômicos e a energia translacional, a energia total de um sistema molecular pode ser aproximada como a soma das energias eletrônica, vibracional, e rotacional em qualquer estado eletrônico que se ache a molécula. Transições que envolvem diferenças de energia rotacional dão origem ao espectro de rotação molecular que se manifesta na região das microondas e radiofrequências. As transições que envolvem quanta vibracionais formam o espectro de vibração que se manifesta na região do infravermelho, e finalmente o espectro eletrônico envolve transições entre estados eletrônicos diferentes na região visível e ultravioleta do espectro. Um estado que envolve energias eletrônica e vibracional é um estado vibrônico, e um estado que envolve energias eletrônicas, vibracional e rotacional é um estado rovibrônico. Uma molécula ao receber energia na faixa de uma transição eletrônica executa transições vibrônicas devido aos movimentos de vibração molecular no estado final, originando no espectro um sistema de bandas que correspondem a valores das energias vibracionais da molécula no estado ao qual foi promovida.

Sendo as energias totais dos estados vibrônicos descritas pelas somas das suas energias eletrônicas e vibracionais (não se con

siderando as rotações moleculares), a função de onda Ψ_{lm} é expressada como tendo o valor aproximado do produto das funções de onda eletrônica Θ_l e vibracional ϕ_{lm} . Essa aproximação é chamada aproximação de Born-Oppenheimer⁽⁶⁾, e se representa conforme a equação:

$$\Psi_{lm} \approx \Theta_l \phi_{lm} \quad \text{Eq.2.1}$$

onde Ψ_{lm} é a função de onda do m -ésimo estado vibracional do estado eletrônico l .

A probabilidade de transição entre dois estados vibrônicos Ψ_{lm} e Ψ_{un} é proporcional a taxa com que os fótons de frequência ν_{lm-un} incidem no sistema; ou seja à densidade de radiação $\rho(\nu)$ que é dada pela lei da radiação de um corpo negro de Planck. Considerando um sistema com N_{lm} moléculas no estado Ψ_{lm} e N_{un} moléculas no estado Ψ_{un} , sendo o estado Ψ_{lm} menor em energia que Ψ_{un} temos o número de moléculas que absorvem um fóton executando a transição $\Psi_{lm} \rightarrow \Psi_{un}$ por segundo como:

$$\Delta N_{lm \rightarrow un} = N_{lm} B_{lm \rightarrow un} \rho(\nu_{lm-un}) \quad \text{Eq.2.2}$$

e o processo de emissão é descrito por:

$$\Delta N_{un \rightarrow lm} = N_{un} [A_{un \rightarrow lm} + B_{un \rightarrow lm} \rho(\nu_{un-lm})] \quad \text{Eq.2.3}$$

Os termos $B_{lm \rightarrow un}$, $B_{un \rightarrow lm}$ e $A_{un \rightarrow lm}$, são os coeficientes de Einstein⁽⁵⁾ para absorção induzida, emissão induzida e emissão espontânea respectivamente. Na condição de equilíbrio as taxas de absorção e emissão são iguais e as moléculas estão repartidas entre os estados de acordo com a lei de distribuição de Boltzmann, o que gera a seguinte igualdade:

$$A_{un \rightarrow lm} = 8\pi^3 h^3 \nu_{un \rightarrow lm}^3 c^{-3} B_{un \rightarrow lm}$$

Eq.2.4

O coeficiente A de Einstein determina a probabilidade de emissão espontânea e se relaciona com o espectro e o tempo de vida da fluorescência, enquanto que o coeficiente B de Einstein determina a probabilidade de absorção e esta relacionado com o momento de transição e com a intensidade da absorção. Uma absorção partindo do estado vibracional mais baixo do estado eletrônico fundamental ($\Psi_{l0} \rightarrow \Psi_{un}$) para os vários níveis vibrônicos do estado excitado tem a probabilidade de transição total para o estado eletrônico u como a somatória sobre todos os níveis vibracionais desse estado:

$$B_{lu} = \sum_n B_{l0 \rightarrow un} \quad \text{Eq.2.5}$$

O momento de transição por dipolo elétrico entre dois estados eletrônicos Ψ_l e Ψ_u quaisquer é:

$$M_{lu} = e \langle \Psi_l | \sum_i z_i r_i | \Psi_u \rangle \quad \text{Eq.2.6}$$

onde r_i é o vetor posição da i-ésima partícula de carga $z_i e$. Para a transição vibrônica $l_0 \rightarrow un$, substituindo as funções de onda vibrônicas e definindo o momento de transição vibrônico $M_{l_0 \rightarrow un}$, é considerável que sendo válida a aproximação adiabática se pode alcançar o resultado:

$$M_{l_0 \rightarrow un} = \overline{M}_{lu} S_{l_0, un} \quad \text{Eq.2.7}$$

O termo $S_{l_0, un} = \langle \Psi_{l_0} | \Psi_{un} \rangle$ é a integral de sobreposição vibracional conhecida como o "fator de Franck-Condon". (7)

Por sua vez o momento de transição está relacionado ao coeficiente B de Einstein da seguinte maneira:

$$B_{l_0 \rightarrow un} = \frac{8\pi^3 G}{3h^2} |M_{l_0 \rightarrow un}|^2 \quad \text{Eq. 2.8}$$

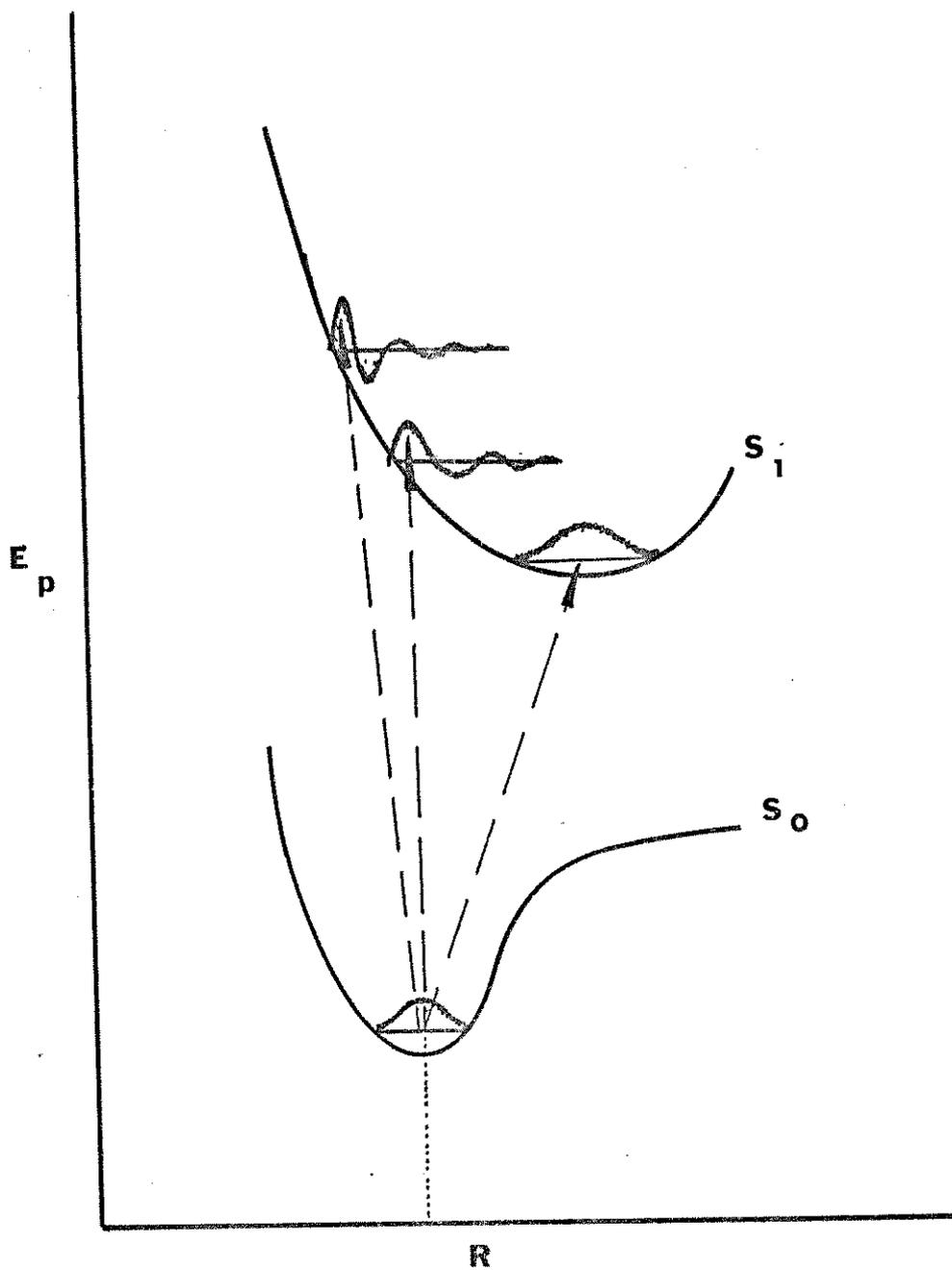
onde G é o fator de peso para as populações dos estados. A partir dessa expressão se obtém o valor da força do oscilador que é a medida da intensidade da transição vibrônica $l_0 \rightarrow un$:

$$f_{l_0 \rightarrow un} = \frac{f_{lu} \nu_{l_0 \rightarrow un}}{\nu_{lu}} |S_{l_0, un}|^2 \quad \text{Eq. 2.9}$$

Como se ve após esse desenvolvimento, a probabilidade de uma transição vibrônica é proporcional ao quadrado do fator de Franck-Condon. A interpretação física desse fator leva em conta a idéia base da separação de Born-Oppenheimer que considera o movimento dos núcleos muito mais lento que o dos eletrons, ou melhor; durante o tempo em que ocorre uma transição eletrônica os núcleos estão parados. No diagrama de energia potencial a molécula deve executar necessariamente uma transição vertical para passar ao estado excitado com a mesma distância internuclear do estado fundamental. As regiões de potencial do estado excitado acessíveis na transição são aquelas da função de onda do estado excitado para as quais a função de onda do estado fundamental tem densidade finita de sobreposição. No caso do espectro de emissão as regiões do fundamental mais acessíveis são aquelas para as quais a função de onda vibracional do estado excitado tem densidade finita de sobreposição. (figura (2))

Havendo uma pequena mudança na distância de equilíbrio internuclear do estado fundamental para o excitado, somente um pequeno número de bandas é visto nos espectros eletrônicos, especialmente a banda 0-0 puramente eletrônica que é observada com grande intensidade em relação às vibrônicas; este é o caso exemplificado pelos corantes com grandes extensões de eletrons π em ressonância e onde a

Figura (2) - Diagrama de energia potencial ilustrando o princípio de Franck-Condon.



transição de um elétron de valência para um orbital antiligante praticamente não afeta o equilíbrio internuclear. Havendo grande diferença na distância de equilíbrio entre os núcleos nos dois estados, uma longa progressão vibracional é observada, com maior intensidade nas vibrações de número quântico mais elevado, sendo comum a não aparição da banda 0-0 como é o caso das transições eletrônicas em moléculas diatômicas e poliatômicas pequenas. Na figura (3) são exemplificados dois casos extremos.

Considerando a relação dos espectros de absorção e emissão entre dois estados, quando há modificações negligíveis nas distâncias internucleares dos estados fundamental e excitado, os dois espectros se apresentam praticamente como a imagem especular um do outro⁽⁹⁾, tendo como plano de simetria a reta que passa verticalmente pela frequência da banda 0-0 puramente eletrônica. Desvios dessa simetria especular indicam grandes diferenças geométricas entre os dois estados. A figura (4) é um exemplo desse fenômeno.

2.3) A EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA

É conhecido pelo nome de fluorescência o processo radiativo pelo qual uma molécula estando no mais baixo nível vibracional do estado excitado singlete de menor energia se transforma no fundamental emitindo fótons correspondentes às diferenças de energia entre o nível emitente e a estrutura vibracional do estado final:



É um processo de emissão característico para um sistema molecular contido em um meio específico, e sua intensidade decai conforme a equação:

Figura (3) - Espectros de fluorescência exemplos do princípio de Franck-Condon.

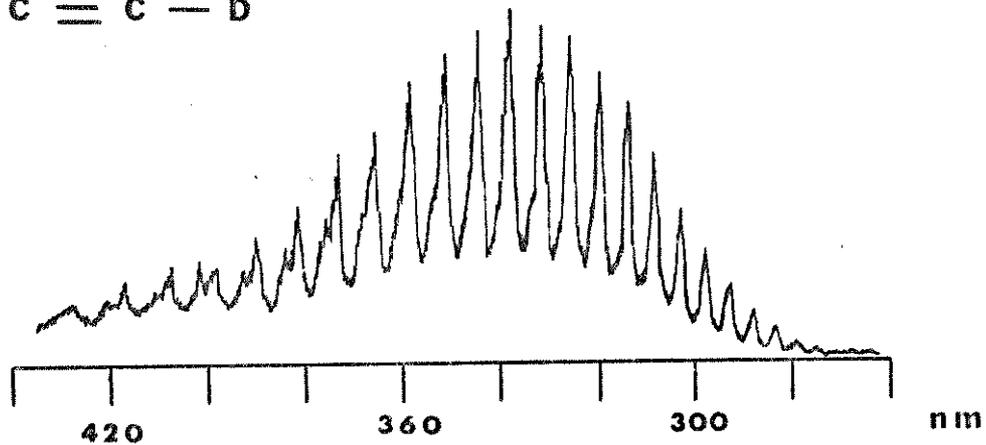
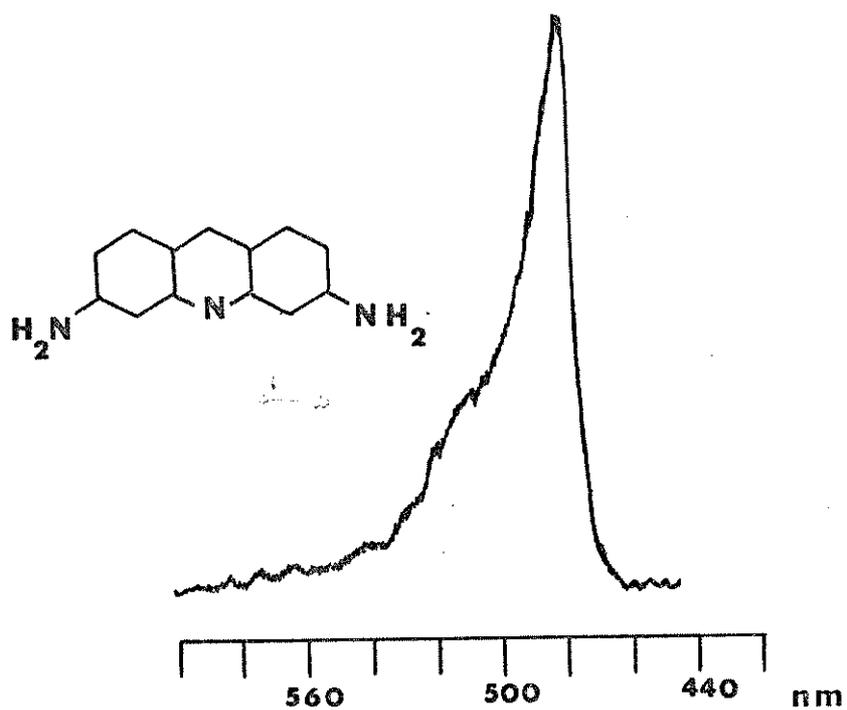
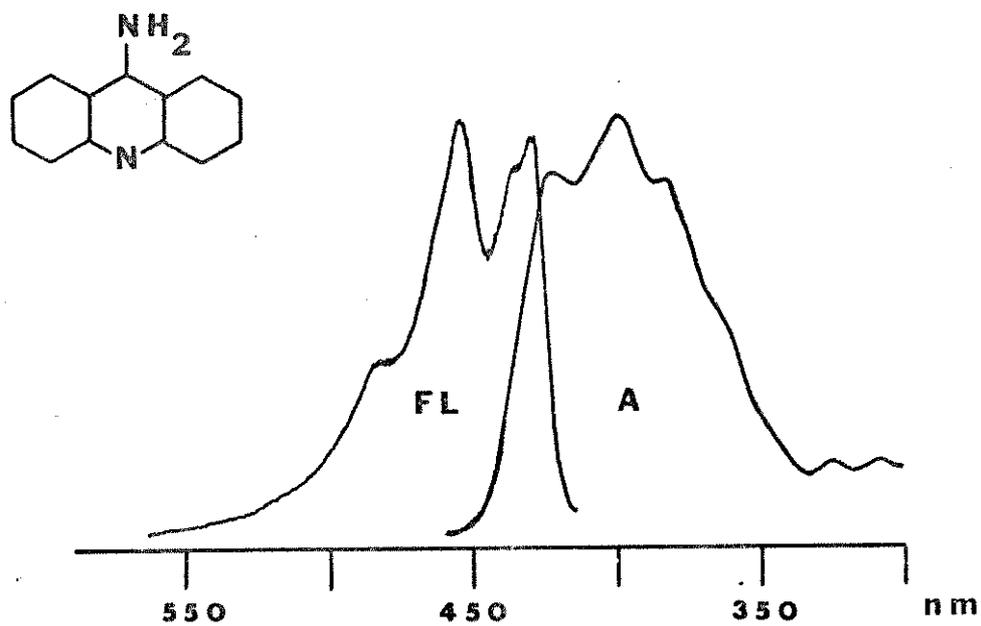


Figura (4) - Relação imagem - espelho entre os espectros de absorção eletrônica e fluorescência para a 9-amino acridina.



$$I = I_0 \cdot e^{-t/\tau_{FL}}$$

Eq.2.11

sendo I_0 a intensidade arbitrária ao tempo zero, I ao tempo t e τ_{FL} é o tempo de vida radiativo da fluorescência definido pela relação $\tau_{FL} = 1/k_{FL}$, onde k_{FL} é a taxa do processo de emissão.

Para uma transição entre dois estados eletrônicos Ψ_1 e Ψ_0 temos a relação:

$$1/\tau_{10} = A_{10} \quad \text{Eq.2.12}$$

da qual se percebe que o tempo de vida está relacionado aos coeficientes de Einstein que por sua vez, como já foi visto se relacionam ao fator de Franck-Condon e a intensidade da emissão. (36)

A fluorescência de um determinado sistema é caracterizada pelo seu rendimento quântico Φ_{FL} : (35)

$$\Phi_{FL} = \frac{\text{Número de Quanta da Fluorescência Emitido}}{\text{Número de Quanta Absorvido pelo Estado Excitado Singlete}}$$

As características dessa emissão são extremamente dependentes da estrutura molecular e do meio no qual se encontra a substância fluorescente. No caso de moléculas orgânicas a fluorescência está associada principalmente com os estados excitados dos elétrons π das duplas e triplas ligações. Não é difícil entender esse fato; (37) considerando que no caso de compostos alifáticos todos os elétrons estão fortemente ligados e envolvidos em ligações sigma, fazendo com que a absorção de energia ao nível das transições eletrônicas em sua maioria resulte direta ou indiretamente em dissociações das ligações devido a alta energia requerida para a transição de um elétron fortemente envolvido na ligação química. Claramente a energia de exci-

tação dissipada pela cisão de ligações químicas não pode reaparecer como fluorescência, resultando que os rendimentos quânticos de fluorescência dos compostos saturados são geralmente muito baixos ou mesmo nulos.

A transição de um elétron entre um orbital π ligante e um orbital π^* antiligante é a mais comum das transições eletrônicas em moléculas orgânicas e é denominada uma transição π, π^* . O estado excitado resultante de uma absorção $\pi \rightarrow \pi^*$ é chamado um estado $\pi\pi^*$. Um outro tipo comum de transição eletrônica que ocorre em sistemas orgânicos é a que se processa entre um elétron não ligante, como os existentes no oxigênio das carbonilas e no nitrogênio dos compostos N-heteroaromáticos, e um orbital π^* antiligante. Esse processo é conhecido como uma transição n, π^* , e o estado excitado resultante é chamado um estado $n\pi^*$. A fluorescência que parte de um estado excitado $\pi\pi^*$ é perfeitamente diferenciada de uma emissão originada em um estado $n\pi^*$. Os dois tipos de emissão possuem características diversas quanto a intensidade, estrutura da banda espectral, polarização da luz emitida, além de possuírem comportamentos opostos quando o sistema molecular é submetido a meios solventes de diferentes características.

A primeira e grande diferença entre os processos envolvendo estados $\pi\pi^*$ e $n\pi^*$ é a intensidade da absorção e da emissão. Não se considerando desativações ^{rápidas} radiativas, a fluorescência π, π^* é de intensidade muito maior que a proveniente de um estado $n\pi^*$. A razão para isso é que uma transição π, π^* é permitida por meio do momento de transição de dipolo elétrico enquanto que uma transição $n\pi^*$ é proibida por dipolo elétrica mas permitida por dipolo magnético, sendo a grandeza relativa entre os dois momentos cerca de seis ordens de magnitude. O fator de simetria dos estados eletrônicos é o

determinante na intensidade dessas transições, considerando que para uma transição eletrônica ser permitida por simetria é necessário que as representações dos estados acoplados na transição e o momento de transição tenham como produto a representação totalmente simétrica. Em outras palavras, sendo as representações dos estados inicial e final da transição Γ_i e Γ_f e Γ_M represente a simetria do momento de transição, importa que : (38)

$$\Gamma_i \times \Gamma_M \times \Gamma_f \equiv \Gamma \text{ totalmente simétrica}$$

Como exemplo de uma transição π, π^* temos o naftaleno que possui o estado fundamental de energia com simetria A_{1g} , sendo os tres estados excitados singlete de menor energia de simetrias B_{2u} , B_{3u} e B_{3u} respectivamente. O naftaleno pertence ao grupo pontual D_{2h} que possui as representações B_{3u} , B_{2u} e B_{1u} para movimentos de translação nas direções x, y e z respectivamente. As transições $A_{1g} \leftrightarrow B_{2u}$ e $A_{1g} \leftrightarrow B_{3u}$ são permitidas por dipolo elétrico, sendo ambas polarizadas ao longo do plano molecular (x,y). A transição ${}^1B_{3u} \rightarrow {}^1A_{1g}$ é a fluorescência dessa molécula, e como todas as emissões de fluorescência π, π^* possui polarização no plano da molécula. No caso de transições n, π^* em moléculas, como por exemplo o formaldeído que pertence ao grupo C_{2v} , a simetria do estado n, π^* é B_2 , e sendo o estado fundamental A_1 , a transição é permitida por dipolo magnético se processando ao longo do eixo z. As emissões de fluorescência n, π^* têm como característica serem polarizadas para fora do plano molecular. (39) O fato de que uma transição π, π^* é fortemente permitida enquanto que uma transição n, π^* é formalmente proibida resulta em que os tempos de vida das fluorescências π, π^* sejam consideravelmente menores ($\tau_{FL} \sim 10^{-9} - 10^{-7}$ seg.) do que os característicos das emissões n, π^* ($\tau_{FL} \sim 10^{-6}$ seg.)

A estrutura vibracional do espectro eletrônico é também um fator de diferenciação entre as transições π, π^* e n, π^* . Uma banda referente a uma transição π, π^* tem como característica um contorno fino na maioria dos solventes, possuindo progressões vibracionais relacionadas a movimentos das ligações $C=C$, uma vez que a transição se processa ao longo da nuvem dos elétrons π . Por sua vez uma transição n, π^* apresenta um contorno de banda geralmente fino em solventes não polares, alargando-se em solventes polares devido a interação direta do solvente com o par eletrônico não ligante participante da transição. A progressão vibracional das transições n, π^* está associada a vibrações localizadas na região onde estão os elétrons não ligados.

O deslocamento experimentado pela fluorescência frente a vários meios solventes é um critério bastante usado na identificação do estado emissor. O deslocamento nas frequências das transições eletrônicas em moléculas dissolvidas com relação às frequências no estado gasoso é dada por:

$$\Delta\nu = \nu_{sol.} - \nu_{gas.} = S'' - S' \quad \text{Eq. 2.13}$$

Nessa equação S'' é a energia de solvatação no estado fundamental e S' a mesma quantidade para o estado excitado, de maneira que se $S' > S''$ a energia do soluto decresce em solução. Em uma molécula do soluto no estado fundamental eletrônico, onde está em equilíbrio com as moléculas do solvente circundantes, a energia de solvatação envolve primeiramente um fator de empacotamento que depende da geometrias do soluto e do solvente, e um fator dependente do grau de orientação mútua no caso de soluto e solvente polares ou ocorrência de pontes de hidrogênio, e considerando que a distribuição de carga e o momento de dipolo do estado excitado do soluto são diferentes do estado fundamental, a configuração da gaiola de solvente em equilíbrio com

o estado excitado será diferente do estado fundamental. De acordo com o princípio de Franck-Condon, o tempo no qual ocorre uma transição ótica é pequeno comparado ao período dos movimentos nucleares, e sendo assim no instante de sua formação a molécula excitada se encontra momentaneamente cercada pelo mesmo arranjo do solvente que no estado fundamental. A conformação excitada em equilíbrio é alcançada por um processo de relaxação após vários períodos de vibração molecular num tempo da ordem de 10^{-11} seg, e sendo o tempo de vida do estado excitado por volta de 10^{-8} seg, há tempo suficiente para se estabelecer o equilíbrio com o solvente antes de ocorrer a desativação radiativa. No caso de um soluto não polar em meios não polares, não havendo momento de dipolo nos estados fundamental e excitado, não há tensão no estado de Franck-Condon sendo o espectro da solução deslocado para o vermelho devido ao índice de refração do solvente. Quando o solvente é polar e o estado excitado é levemente polarizado, haverá um pequeno tensionamento devido ao maior empacotamento no estado excitado deslocando a transição para valores de menor energia, sendo um exemplo as transições $\pi-\pi^*$ que são deslocadas para o vermelho em solventes polares devido à interação solvente-soluto nas regiões que ganham densidade eletrônica no estado excitado. No caso de transições $n\pi^*$ a promoção de um elétron não ligante para um orbital π^* antiligante dá origem a um estado excitado de menor polaridade que o fundamental. Sendo o solvente polar, no estado fundamental a energia de solvatação é maior que no estado excitado e a gaiola do solvente mais orientada, ocasionando um estado de Franck-Condon tensionado, havendo uma contribuição negativa para a energia de solvatação no estado excitado e deslocando a transição para valores de maior energia, fato

bastante conhecido das transições $n\pi^*$ em solventes formadores de pontes de hidrogênio. (40) A figura (5) ilustra esses fatos.

2.4) AS TRANSIÇÕES NÃO RADIATIVAS E O PROCESSO DE CONVERSÃO INTERNA. (33,35,41)

Uma transição eletrônica não radiativa resulta na mudança de estado eletrônico em uma molécula sem que haja absorção ou emissão de radiação. Caracteriza-se pela excitação vibracional do estado eletrônico final seguida de rápida relaxação vibracional que completa irreversivelmente o processo. Transições não radiativas que se processam entre estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin recebem o nome de conversão interna, ao passo que as transições que conectam estados de diferentes multiplicidades chamam-se cruzamento intersistemas. Em moléculas grandes onde existem muitos graus de liberdade vibracional tais processos ocorrem de forma intramolecular, enquanto que em moléculas pequenas, especialmente as diatômicas, para que a energia de excitação eletrônica seja dissipada não radiativamente é essencial a excitação do ambiente. Quanto à moléculas poliatômicas grandes, de uma maneira geral se pode dizer que as transições eletrônicas não radiativas se relacionam à transferências de energia de uma parte da superfície de potencial multidimensional para outra. O estado inicial é o nível zero de vibração do estado eletrônico inicial, e o estado final é algum nível vibracional do estado eletrônico de menor energia para o qual a transferência ocorre, estando necessariamente esses estados em degenerescência ou próximos.

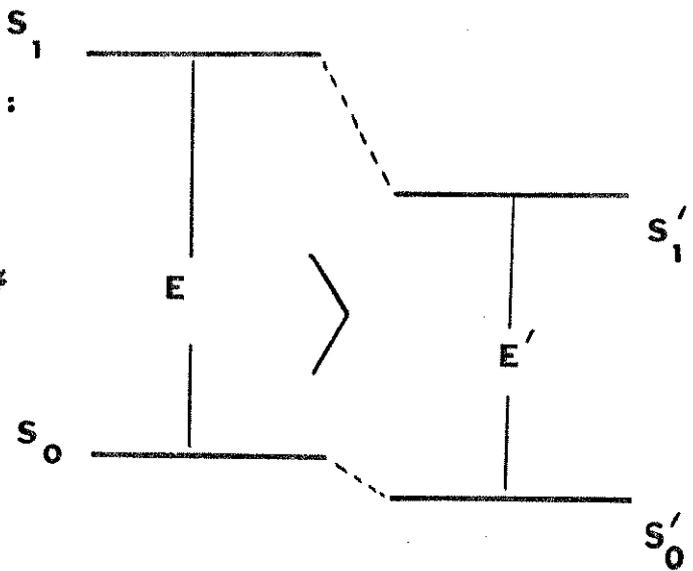
Considerando os estados eletrônicos θ_e e θ_u com energias $E_e < E_u$ possuindo estados vibracionais $\phi_e(E)$ e $\phi_u(E)$, onde E é a energia

Figura (5)-

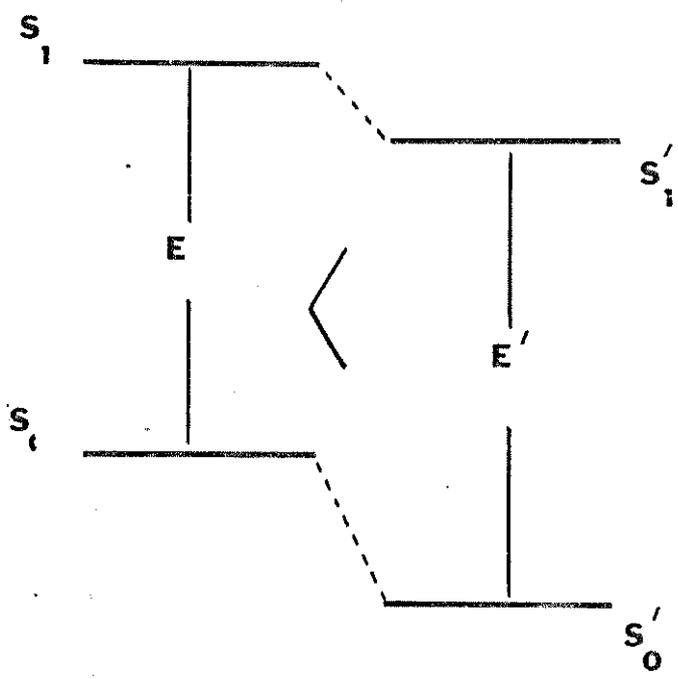
Efeito do solvente

nas energias de transições :

A) Transição $\tilde{n}\tilde{n}^*$



B) Transição $n\tilde{n}^*$



vibracional relativa ao ponto zero de E_l e E_u respectivamente, e usando a aproximação de Born-Oppenheimer é obtido o seguinte elemento de matriz não nulo para a transição entre os estados vibrônicos :

$$H_{lu} = \langle \theta_l \phi_l(E) | T_N | \theta_u \phi_u(0) \rangle \quad \text{Eq. 2.14}$$

Nessa expressão T_N é o operador de energia cinética nuclear, H_{lu} é negligível exceto quando $E \approx E_u - E_l$, e seu efeito principal é induzir transições não radiativas de θ_u para θ_l . Em moléculas poliatômicas onde existe um grande número de estados $\theta_l \phi_l(E)$ alargados pelas interações com o solvente se observa praticamente um contínuo com densidade de estados ρ_E .

A probabilidade de transição não radiativa por unidade de tempo é:

$$k_{lu}^{nr} = \frac{4\pi^2 \rho_E}{h} T_{lu}^2 F = P C_{lu} F \quad \text{Eq. 2.15}$$

Nessa expressão P é o fator de densidade de estados; $C_{lu} = \overline{T_{lu}^2} = [\langle \theta_l | T_N | \theta_u \rangle]^2$ é o fator eletrônico análogo ao momento de transição radiativo, e F é o fator de Franck-Condon. O fator eletrônico C_{lu} em analogia com o coeficiente de Einstein A_{lu} envolve as funções de onda dos estados eletrônicos final e inicial, de maneira que as transições não radiativas estão sujeitas às mesmas regras de seleção quanto à multiplicidade de spin que as radiativas. A diferença básica entre os dois tipos de transição é que uma transição radiativa envolve o operador momento de dipolo elétrico ocorrendo entre estados vibrônicos de diferentes energias, enquanto que uma transição não radiativa envolve o operador de energia cinética nuclear processando-se entre estados vibrônicos de mesma energia. Num diagrama de energia potencial, enquanto que uma transição

radiativa se realiza verticalmente entre as superfícies potenciais, uma transição não radiativa ocorre de maneira horizontal, envolvendo um cruzamento a partir da superfície de potencial do estado eletrônico U para o contínuo de níveis vibracionais isoenergético na superfície de potencial do estado final l .

Embora hajam muitos modos de vibração em moléculas poliatômicas, nem todos possuem as características suficientes para induzir um processo não radiativo. Quanto maior a diferença de energia entre os dois estados eletrônicos, maior é a densidade de estados interagentes na região do estado inicial, e ao mesmo tempo há um maior acúmulo de excitação eletrônica que precisa ser recebido pelas vibrações. Da mesma forma quanto maior é a diferença entre os números quânticos vibracionais, menores são as sobreposições vibracionais. O fato de que $k_{(0)}^{nr}$ decresce com o crescimento de E_{if} significa que o aumento na densidade de estados é compensado pelo decréscimo do fator de Franck-Condon. Exemplificando o caso de uma molécula aromática, geralmente o modo receptor dominante no estado final é o estiramento da ligação C-H, devido à sua frequência especialmente alta e grande anarmonicidade que lhe permite receber bastante energia sem que seu número quântico cresça demasiado. Assim sendo os processos de conversão interna que envolvem estados $\pi\pi^*$ são mais lentos que os processos análogos onde participam somente estados $\pi\pi^*$, devida a ausência de ligação C-H nas regiões carbonílicas e N-heterocíclica que contém os elétrons não ligante.

Havendo dois estados excitados eletrônicos de baixa energia $\pi\pi^*$ e $\pi\pi^*$ acoplados vibronicamente, se a energia que os separa é da ordem das interações vibracionais, o estado excitado de mais baixa energia resulta em uma mistura dos estados $\pi\pi^*$ e $\pi\pi^*$, e se encontra

(no caso de $\pi\pi^*$) fortemente distorcido e deslocado ao longo de uma coordenada fora do plano molecular. Essa distorção combinada ao deslocamento leva a um aumento no fator vibracional para transições não radiativas que é sensivelmente dependente de deslocamentos nas frequências e geometrias dos modos receptores, fazendo que os modos fora do plano vibronicamente ativos venham a ter importante participação nas transições não radiativas desses sistemas⁽⁴²⁾. Na figura (6) se vêem (a) uma ilustração da situação entre os níveis vibrônicos que ocorre nas moléculas poliatômicas grandes, e (b) a distorção experimentada pela superfície de potencial de um estado eletrônico que interage vibronicamente com outro estado que lhe é próximo em energia.

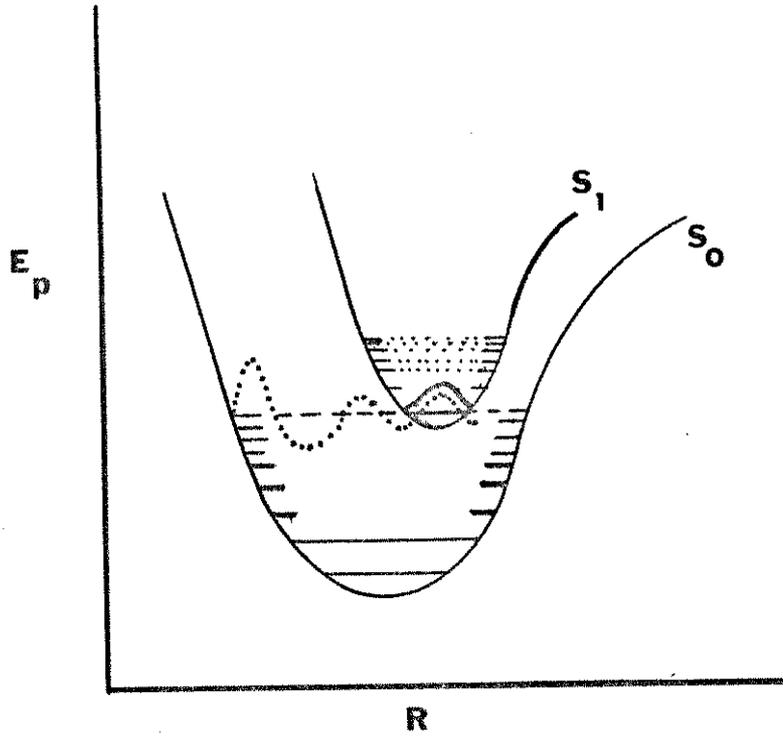
2.5) O CRUZAMENTO INTERSISTEMAS E A EMISSÃO DE FOSFORESCÊNCIA

O processo de cruzamento intersistemas ocorre por meio de um mecanismo direto de acoplamento de spin-orbital ou mecanismos de segunda ordem que envolvem acoplamentos spin-vibrônicos.^(33,34,35,43)

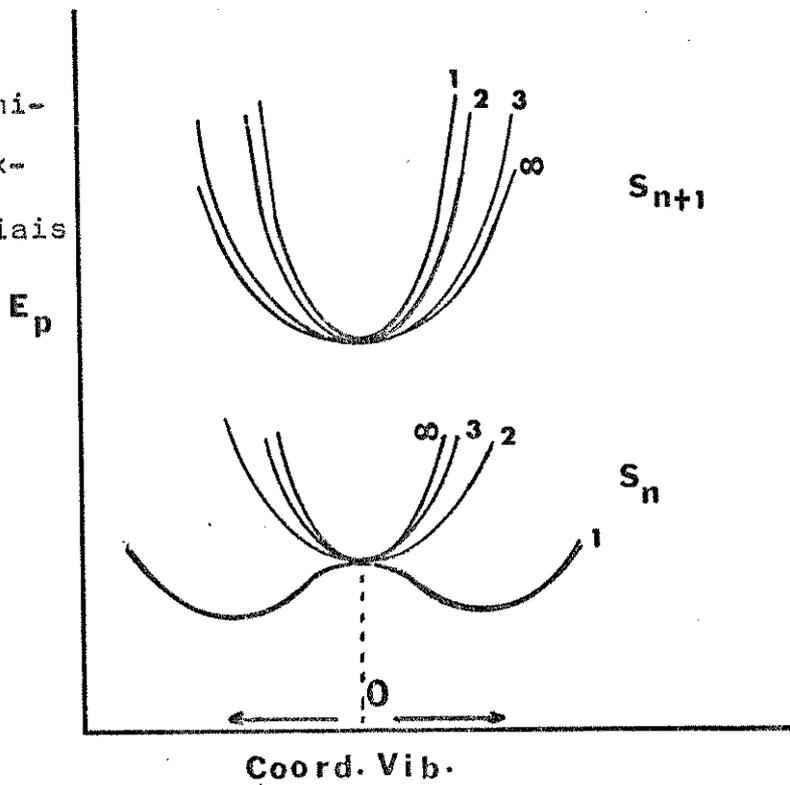
Transições entre estados de diferentes multiplicidades são proibidas por regras de seleção que levam em conta o fato de que duas funções de spin diferentes, sendo ortogonais entre si se anulam quando integradas sobre as coordenadas de spin. Para que possa haver um processo não radiativo de cruzamento intersistemas é necessário que de alguma maneira o estado singlete venha possuir caráter triplete, e o estado triplete venha adquirir caráter singlete. O acoplamento de spin-orbital executa essa mistura tornando possível o processo não radiativo. A interação de spin-orbital é uma correção relativística ao hamiltoniano total e possui a forma seguinte:

Figura (6) -

A) Esquema de uma desativação por conversão interna



B) Efeito da proximidade dos estados excitados nos potenciais



$$H_{so} = \sum_i^n \sum_j^m C_{ij}^{-1} \frac{\partial V(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \cdot (\ell_{xi} \delta_{xi} + \ell_{yi} \delta_{yi} + \ell_{zi} \delta_{zi}) \quad \text{Eq. 2.16}$$

Nessa expressão r_{ij} é a distância do i -ésimo elétron ao j -ésimo núcleo; ℓ e δ são os operadores de orbital e spin do i -ésimo elétron; n e m o número de elétrons e núcleos, e C é uma constante, e as somas são feitas sobre todos elétrons e núcleos. Por depender do fator $1/r (\partial V / \partial r) = k_e / r^3$, a magnitude do acoplamento tende a ser maior em átomos de grande número atômico e orbitais que penetram mais profundamente no cerne eletrônico.

Usando teoria de perturbações se obtém a função para o estado triplete perturbado:

$${}^3\Psi = {}^3\Phi_0 + \sum_i \left[\frac{\langle {}^1\Phi_i^0 | H_{so} | {}^3\Phi_0 \rangle}{|{}^3E_0 - {}^1E_i^0|} \right] {}^1\Phi_i^0 \quad \text{Eq. 2.17}$$

e para a função de onda do estado fundamental singlete perturbado:

$${}^1\Psi_0 = {}^1\Phi_0^0 + \sum_i \left[\frac{\langle {}^1\Phi_0^0 | H_{so} | {}^3\Phi_i^0 \rangle}{|{}^1E_0 - {}^3E_i^0|} \right] {}^3\Phi_i^0 \quad \text{Eq. 2.18}$$

Aqui ${}^3\Phi_0^0$ e ${}^1\Phi_0^0$ são as funções de onda não perturbadas, ${}^3\Phi_i^0$ e ${}^1\Phi_i^0$ as funções perturbadoras, ${}^3E_0^0$ e ${}^1E_0^0$ as energias dos estados não perturbados e ${}^1E_i^0$ e ${}^3E_i^0$ são as energias dos estados perturbadores.

A integral do momento de transição entre ${}^3\Psi_1$ e ${}^1\Psi_0$ será:

$$\begin{aligned} \langle {}^1\Psi_0 | er | {}^3\Psi_1 \rangle &= \sum_i \left[\frac{\langle {}^1\Phi_0^0 | H_{so} | {}^3\Phi_i^0 \rangle}{|{}^1E_0^0 - {}^3E_i^0|} \right] \langle {}^3\Phi_i^0 | er | {}^3\Phi_i^0 \rangle \\ &+ \sum_i \left[\frac{\langle {}^1\Phi_i^0 | H_{so} | {}^3\Phi_0^0 \rangle}{|{}^3E_1^0 - {}^1E_i^0|} \right] \langle {}^1\Phi_i^0 | er | {}^1\Phi_0^0 \rangle \end{aligned} \quad \text{Eq. 2.19}$$

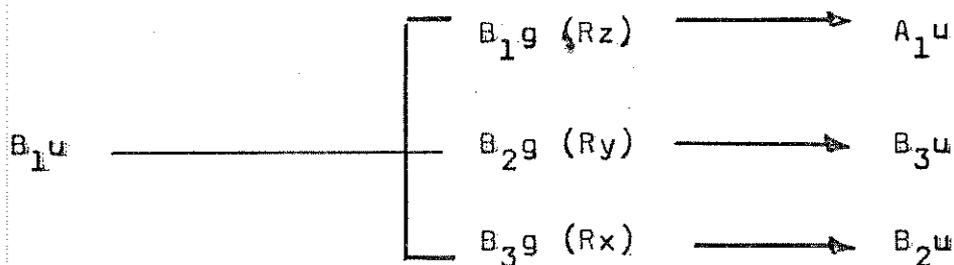
Esse resultado mostra que a emissão de fosforescência depende das transições $S_i \leftrightarrow S_0$ e $T_i \leftrightarrow T_1$.

Considerando o aspecto da simetria, os operadores momento angular transformam conforme uma operação de rotação. Sendo $T^3\psi$ a representação do estado tripleto e $T^1\psi$ do singlete, para que o acoplamento de spin-orbital misture esses dois estados é necessário que: ^(34,38,44)

Eq.2.20

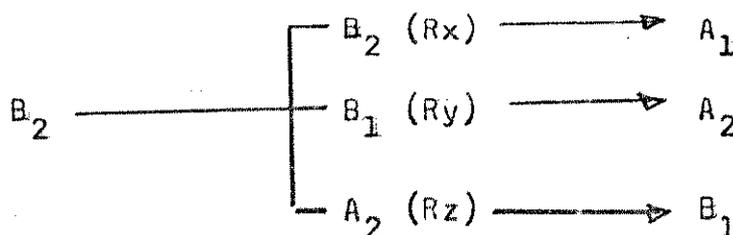
$$T^1\psi \times \begin{matrix} T \\ R_x, R_y, R_z \end{matrix} \times T^3\psi \equiv T^{\text{totalm. sim.}}$$

Exemplificando a fosforescência $\pi\pi^*$ de uma substância aromática pertencente ao grupo D_{2h} , temos a transição ${}^3B_{1u} \rightarrow {}^1A_g$ proibida. Fazendo a mistura no acoplamento de spin-orbital temos:



Transições ${}^3B_{3u} \rightarrow {}^1A_g$ e ${}^3B_{2u} \rightarrow {}^1A_g$ são agora permitidas se processando pelos eixos y e x respectivamente. Assim a transição ${}^1B_{1u} \rightarrow {}^1A_g$ de fluorescência é polarizada no plano e a fosforescência fora do plano.

No caso de fosforescências $\pi\pi^*$ de substâncias pertencentes ao grupo C_{2v} a transição ${}^3B_2 \rightarrow A_1$ é proibida. Fazendo a mistura do acoplamento de spin-orbital temos:



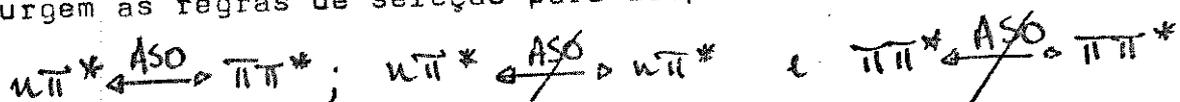
Neste caso as transições ${}^3A_1 \rightarrow {}^1A_1$ e ${}^3B_1 \rightarrow {}^1A_1$ são permitidas se processando ao longo dos eixos x e z respectivamente. A polarização da transição ${}^1B_2 \rightarrow {}^1A_1$ é fora do plano, e sendo assim a fosforescência tem a sua polarização no plano molecular.

A espécie dos orbitais interagentes é também importante na intensidade do acoplamento de spin-orbital. Moléculas cujos estados singlete e triplete envolvidos na cruzamento intersistemas possuem configurações diferentes têm acoplamento de spin-orbital permitido, e moléculas possuindo configurações idênticas têm acoplamento de spin-orbital proibido. Uma vez que;

$$\langle \delta u \pi^* | H_{SO} | T u \pi^* \rangle \approx \langle \delta \pi \pi^* | H_{SO} | T \pi \pi^* \rangle \approx 0$$

$$e, \quad \langle \delta u \pi^* | H_{SO} | T \pi \pi^* \rangle \sim \langle \delta \pi \pi^* | H_{SO} | T u \pi^* \rangle \neq 0$$

surgem as regras de seleção para acoplamento de spin-orbital:

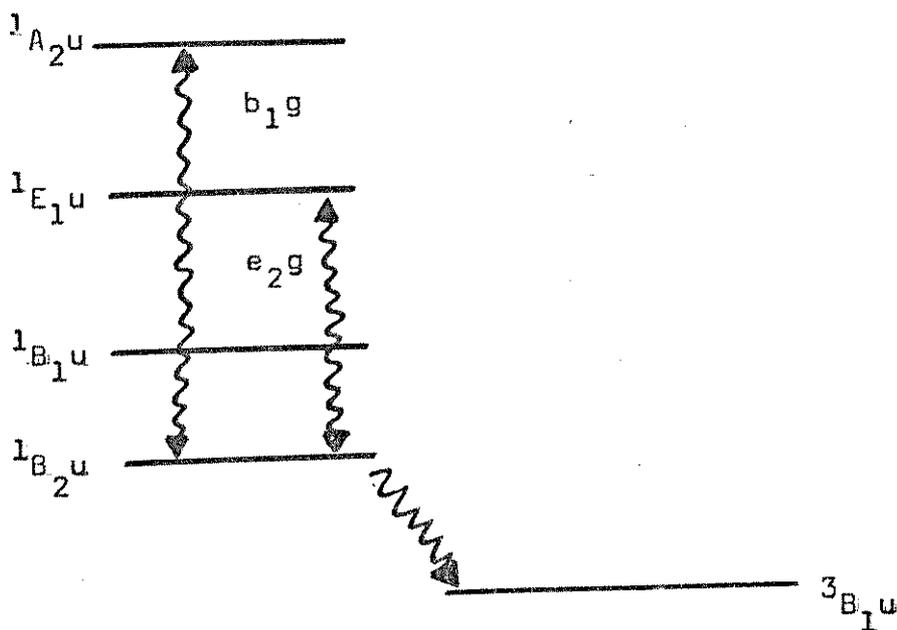


O hamiltoniano usado para descrever o acoplamento de spin-orbital é completamente eletrônico em sua natureza, desde que as coordenadas nucleares são fixas no espaço; mas há casos onde vibrações não totalmente simétricas distorcendo levemente a molécula podem introduzir uma mistura singlete-triplete. Nesse caso o hamiltoniano pode ser expandido da seguinte maneira:

$$H = H^0 + H_{SO}^0 + \sum_a \left(\frac{\partial H^0}{\partial Q_a} \right) Q_a + \sum_a \left(\frac{\partial H_{SO}}{\partial Q_a} \right)_0 Q_a \quad \text{Eq. 2.21}$$

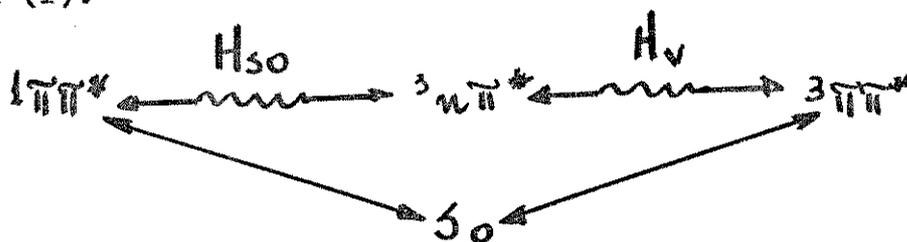
onde o subscrito zero se refere à posição de equilíbrio nuclear e Q_a se refere às $3N - 6$ coordenadas normais do estado eletrônico apropriado. Devido à natureza dessa expansão as vibrações perturbadoras devem possuir a simetria adequada no grupo pontual ao qual o estado e-

letrônica de origem pertence. Na emissão de fosforescência a geometria da molécula no estado tripleto determina as regras de seleção vibrônicas e na absorção $S_0 \longrightarrow T_1$ estas são determinadas pela geometria do estado fundamental. O segundo e terceiro termos são expressões de energia e portanto invariantes à operações de simetria. O produto direto da representação irredutível dos dois estados para que sejam misturados pelos dois termos, deve ser idêntico ou incluir a representação irredutível do modo perturbador Q_a . Por meio desse mecanismo se torna possível a observação da fosforescência em substâncias cujos mais baixos estados singlete e tripleto possuem idênticas configurações. Como exemplo temos o caso do benzeno onde o acoplamento de spin-orbital entre os estados $^1B_{2u}$ e $^3B_{1u}$ é proibido diretamente, mas por meio de vibrações e_{2g} e b_{1g} se torna possível o acoplamento de $^1B_{2u}$ com os estados $^1E_{1u}$ e $^1A_{2u}$ conforme o esquema:

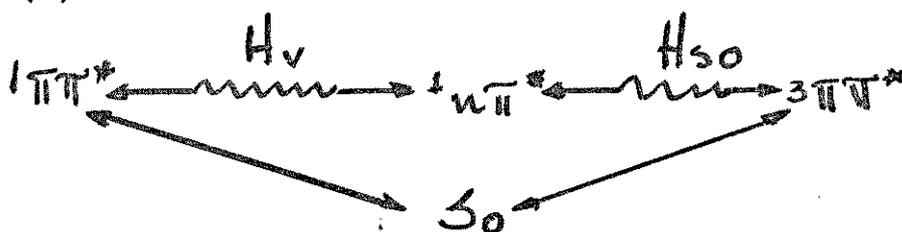


Em moléculas cujo estado T_1 é $\pi\pi^*$, e que contém elétrons não ligantes, o acoplamento de spin-orbital vibrônico pode suceder por meio dos dois seguintes mecanismos: (45,46)

Mecanismo (1):



Mecanismo (2):



Assumindo que somente um estado eletrônico contribui predominantemente para os elementos de matriz dos acoplamentos de spin-orbital e vibrônico, o momento de transição da transição radiativa $T_1(\pi\pi^*) \rightarrow S_0$ induzida pelo mecanismo (1) é:

$$M_1 = \frac{\langle 1\pi\pi^* | H_{so} | 3n\pi^* \rangle}{|E(1\pi\pi^*) - E(3\pi\pi^*)|} \times \frac{\langle 3n\pi^* | H_v | 3\pi\pi^* \rangle}{|E(3n\pi^*) - E(3\pi\pi^*)|} \times M(1\pi\pi^* \rightarrow S_0) \quad \text{Eq. 2.22}$$

e o correspondente ao mecanismo (2) é:

$$M_2 = \frac{\langle 1\pi\pi^* | H_v | 1n\pi^* \rangle}{|E(1\pi\pi^*) - E(3\pi\pi^*)|} \times \frac{\langle 1n\pi^* | H_{so} | 3\pi\pi^* \rangle}{|E(1n\pi^*) - E(3\pi\pi^*)|} \times M(1\pi\pi^* \rightarrow S_0) \quad \text{Eq. 2.23}$$

Como se pode notar por essas duas expressões, o momento de transição $T_1(\pi\pi^*) \rightarrow S_0$ depende dos elementos de matriz dos acoplamentos do momento de transição das transições singlete-singlete perturbadora e da diferença de energia entre os estados interagentes. O acoplamento de spin-orbital vibrônico se manifesta pela aparição

de bandas correspondentes à vibrações não planares no espectro de fosforescência, que são justamente os modos que misturam vibrônicamente os estados eletrônicos acoplados.

O cruzamento intersistemas inverso partindo do estado tripleto T_1 para o estado singlete S_1 também acontece (47). Nesse caso se observa um tipo de emissão com as características da fluorescência, mas com o tempo de vida na ordem da fosforescência. Esse processo radiativo é chamado de fluorescência retardada térmica e é possível a sua ocorrência quando a diferença de energia entre S_1 e T_1 é da ordem de vibrações moleculares. A razão das intensidades do processo de fluorescência retardada e da fosforescência obedece à seguinte relação:

$$\frac{\Phi_{FR}}{\Phi_{FOS}} = \tau_T \cdot A \cdot e^{-\Delta E/RT} \quad \text{Eq. 2.24}$$

onde τ_T é o tempo de vida radiativo, A o fator de frequência e ΔE a energia de ativação que corresponde à diferença de energia entre os estados S_1 e T_1 . Nota-se que a proximidade entre os estados e a temperatura são fatores que influenciam positivamente o fenômeno i.é.; quanto maior é a população dos níveis vibracionais mais altos de T_1 mais é favorecido o processo.

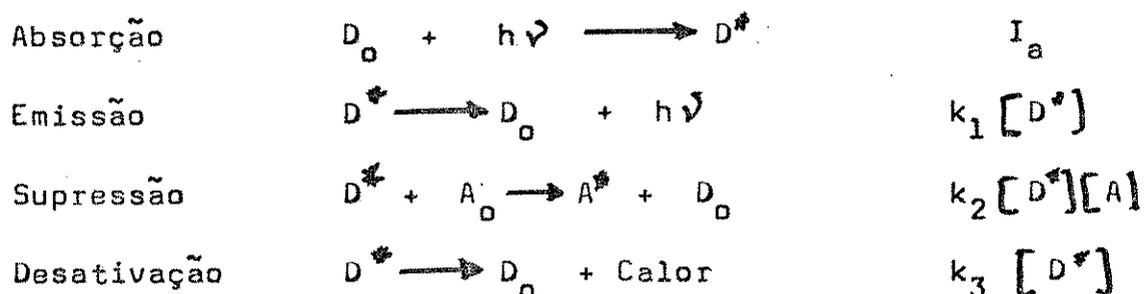
2.6) OS PROCESSOS FOTOFÍSICOS INTERMOLECULARES.

Além dos processos fotofísicos que acontecem em um sistema molecular sem a participação do meio ambiente, também há processos intermoleculares que influem de maneira marcante no comportamento fotofísico das substâncias.

Dentre os processos mais comumente conhecidos se destacam a supressão da luminescência por meio de impurezas presentes na solução, a autosupressão com e sem a formação de excímeros, a transferência de energia eletrônica entre as moléculas e a fenomenologia dos dímeros e agregados cuja influência se faz sentir sobre os vários processos fotofísicos intramoleculares. Além desses há também o fenômeno da aniquilação de tripletes. Esses são processos que em soluções dependem da difusão das moléculas e a baixas temperaturas em matrizes rígidas recebem a influência da proximidade intermolecular.

i) A supressão da luminescência. (33)

A supressão de estados excitados de uma maneira geral é qualquer desativação que resulta da interação de moléculas excitadas com os componentes de um sistema. Considerando a supressão da emissão de uma molécula excitada D pela adição de uma segunda molécula A, assume-se o seguinte mecanismo para a formação e desaparecimento de D :



Supondo que D^* seja um estado S_1 , I_a a intensidade de absorção k_1 , k_2 e k_3 as constantes de velocidade dos processos indicados,

chega-se ao seguinte resultado para a razão entre os rendimentos quânticos para emissão de D na ausência de A (ϕ_0) e quando a concentração de A é igual a $[A]$ (ϕ_A):

$$\frac{\phi_0}{\phi_A} = 1 + k_2 \tau [A] \quad \text{Eq. 2.25}$$

Nessa expressão τ é o tempo de vida medido de D^* na ausência de A. Um plotamento gráfico de $(\phi_0 / \phi_A) \times [A]$ nas condições consideradas deve originar uma linha reta com inclinação k_2 . Se esse comportamento gráfico chamado de Stern-Volmer é encontrado experimentalmente, é evidente que se opera um mecanismo onde há competição entre um processo de supressão bimolecular e processos unimoleculares, tais como emissão e desativação de D^* .

ii) A auto supressão da fluorescência e a formação de excímeros. (33,48)

A supressão por concentração ou auto supressão é um processo onde se observa que a fluorescência do soluto decresce com seu aumento de concentração. Em certas substâncias, o desaparecimento da intensidade de emissão com o aumento da concentração é acompanhado pelo surgimento e crescimento gradativo de uma banda larga e sem estrutura a maiores comprimentos de onda. O espectro de absorção não muda com a concentração evidenciando que a interação responsável pela emissão ocorre no estado excitado, sendo essa emissão atribuída à formação de dímeros transientes que têm estabilidade somente no estado excitado, chamados de excímeros, e que se dissociam ao emitirem.

A razão das intensidades de emissão do excímero (D) e do monômero (M) é:

$$\frac{I_D}{I_M} = \alpha \cdot C \quad \text{Eq. 2.26}$$

onde k é uma constante característica de cada sistema molecular, exprimindo uma razão entre as taxas dos vários processos que competem cineticamente com a formação e emissão do excímero, e C é a concentração da solução.

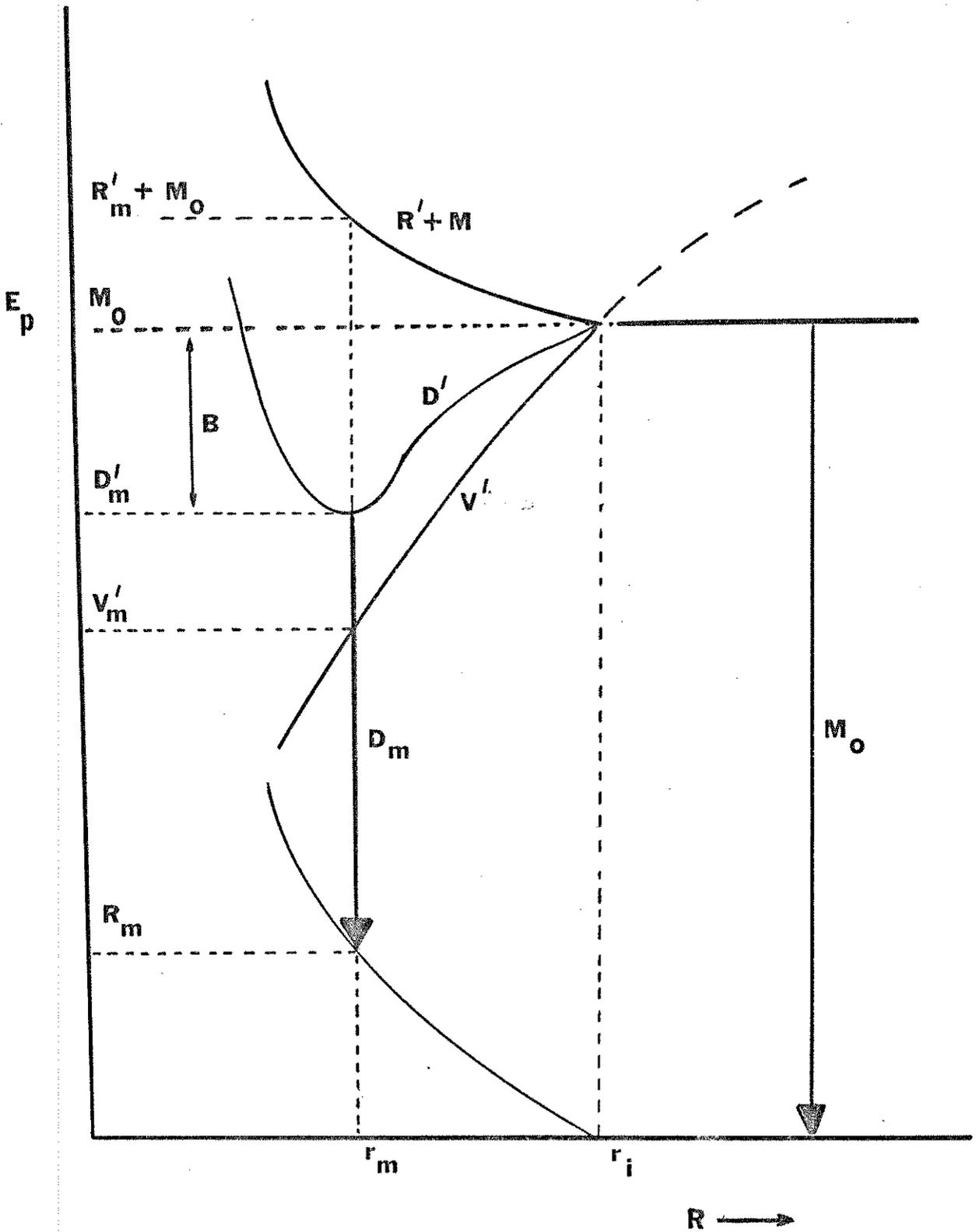
A formação de excímeros é quase que uma regra geral em substâncias aromáticas mesmo à temperatura do ambiente, sendo reduzida por efeitos de substituintes como é o caso dos xilenos que a temperatura do ambiente não apresentam autosupressão ou formação de excímeros mas somente à baixas temperaturas. Outro fator determinante é a geometria molecular como no caso do antraceno onde o dímero já existente no estado fundamental de energia é formado preferencialmente a excímeros em baixas temperaturas.

Considerando o diagrama de energia potencial da figura (7), para um par de moléculas paralelas M^* e M em função da distância intermolecular, quando $r = \infty$ não há interação intermolecular e a energia de $M = M_0$ corresponde à da banda 0-0 da fluorescência. A menores separações ($r \lesssim 3,5 \text{ \AA}$) surge um potencial repulsivo R entre as duas moléculas não excitadas devido à forças de Coulomb e as de Van der Waals, havendo um potencial repulsivo R' também entre M e M^* . As coordenadas nucleares e eletrônicas das duas moléculas são idênticas no estado fundamental e no excitado de maneira que se aproxima $R=R'$. Há também um potencial atrativo de interação do excímero V' originado por estados M^* com maior energia resultando na seguinte expressão para a energia de um excímero:

$$D' = V' + R' \quad \text{Eq. 2.27}$$

Um estado excimérico somente será possível se $D' < M_0$. Nesse caso um poço de potencial é formado por D' com energia (D'_m) mínima a $r=r_m$.

Figura (7) - Diagrama de energia potencial de um excímero.



A fluorescência do excímero corresponde às transições radiativas para o fundamental repulsivo, sendo o pico do espectro em $D_m = D'_m - R_m$.

Supondo um excímero formado entre duas moléculas pertencentes ao grupo pontual D_{2h} , quando elas estão superpostas exatamente mas a alguma distância uma da outra, a configuração do dímero é também D_{2h} (44). Se o eixo principal é retido para as duas moléculas e uma delas é girada com respeito a esse eixo, a configuração do dímero é S_4 se o ângulo de rotação é 90° , e C_2 se qualquer outro. Se os planos mantêm o paralelismo e o eixo principal é deslocado em uma das moléculas, as configurações podem ser C_{2h} , C_{2h}' , S_2 ou C_1 . Essas configurações se acham esquematizadas na figura (8). Analisando um excímero cuja configuração seja D_{2h} , primeiramente considera-se a configuração do estado fundamental eletrônico da molécula A; sendo ϕ_0 e ϕ_1 os orbitais moleculares mais próximo do mais alto e o mais alto ocupado respectivamente, e o menor e o mais próximo do menor desocupado ϕ_2 e ϕ_3 respectivamente. Para a molécula B temos θ_0 , θ_1 , θ_2 e θ_3 correspondentemente. No caso do antraceno teríamos por exemplo $\phi_3 = b_{3g}$; $\phi_2 = b_{2g}$; $\phi_1 = a_u$ e $\phi_0 = b_{1u}$. Considerando que o estado excitado do excímero se deve ao mais baixo singlete do monômero, se obtêm os seguintes estados excitônicos:

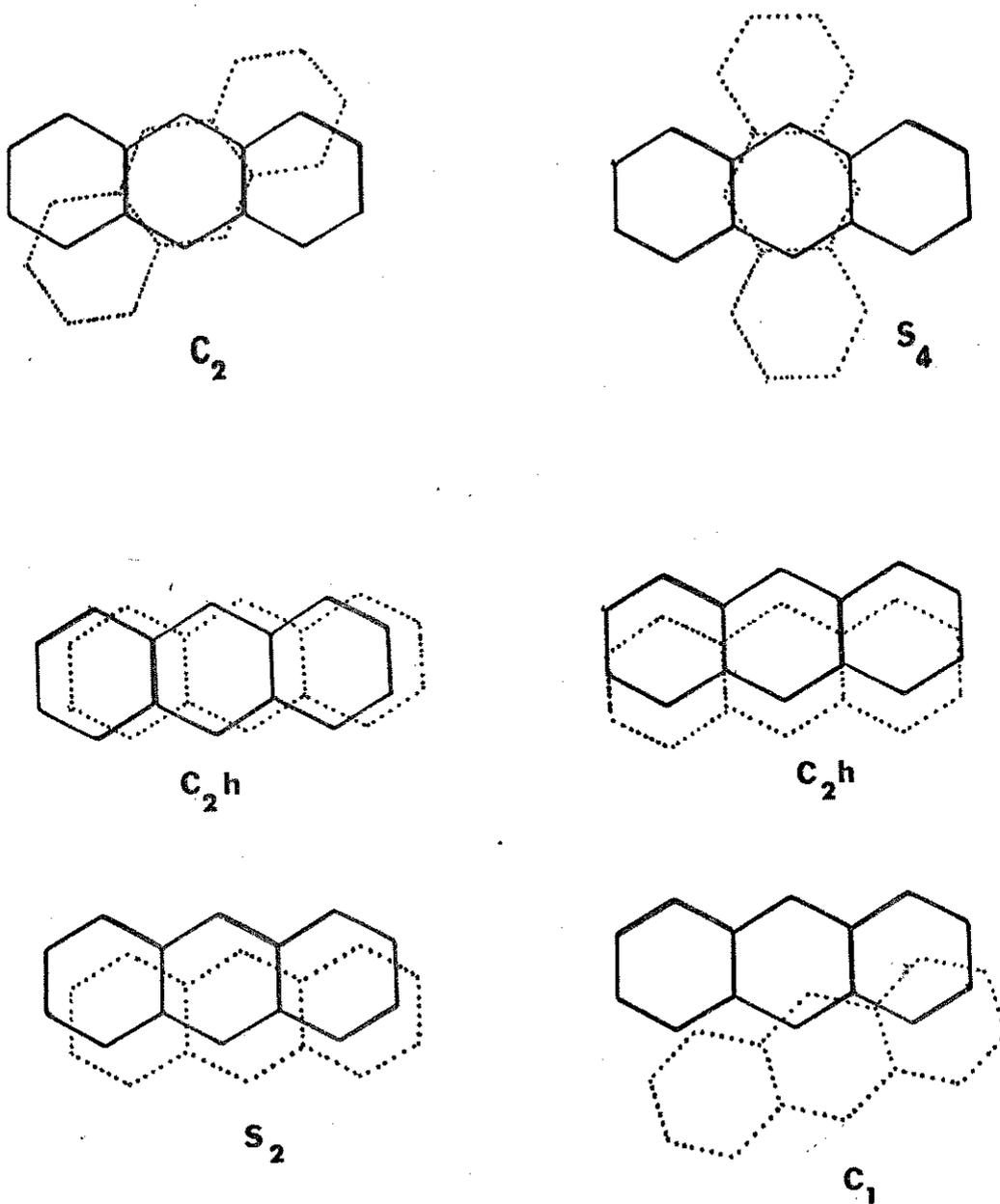
$$\psi_A = |\phi_1 \bar{\phi}_2 \theta_1 \bar{\theta}_2| - |\phi_1 \bar{\phi}_2 \bar{\theta}_1 \theta_2|$$

Eqs. 2.28

$$\psi_B = |\phi_1 \bar{\phi}_2 \theta_2 \bar{\theta}_1| - |\bar{\phi}_1 \phi_2 \theta_2 \bar{\theta}_1|$$

Após a aplicação da teoria de grupos levando em conta esses orbitais moleculares, é encontrada a simetria das funções de onda do dímero: $B_{3g} : \psi_A - \psi_B$ e $B_{2u} : \psi_A + \psi_B$. Para as outras configurações possíveis se obtêm o resultado (49):

Figura (8) - Possíveis excímeros formados por duas moléculas de antraceno (D_{2h}) e seus grupos pontuais.



D_{2h}	$B_{2u} + B_{3g} (y)$
C_2	$2 B (x, y)$
S_4	$E (x, y)$
C_{2h}'	$B_u + A_g (y, z)$
C_{2h}	$A_u + B_g (y)$
S_2	$A_u + A_g (x, y, z)$
C_1	$2 A (x, y, z)$

De uma maneira geral quando as duas moléculas possuem um eixo principal comum, a transição dimérica é polarizada paralelamente aos planos moleculares; e quando o eixo principal de uma das moléculas é deslocado com respeito ao outro, a transição deve ter uma contribuição de polarização fora do plano mas nunca perpendicular totalmente.

iii) A fotofísica dos dímeros e agregados moleculares. (50)

As moléculas orgânicas, especialmente as de grandes dimensões quando em altas concentrações e solventes apropriados se ligam umas as outras formando associações polimoleculares que vão desde dímeros até pequenos cristais onde existem milhares de moléculas agregadas. Essas associações ou agregados consistem em moléculas fracamente ligadas entre si por meio de pontes de hidrogênio ou forças do tipo de Van der Waals, e cada uma delas tem um comportamento fotofísico peculiar diferente do monômero, o qual se caracteriza principalmente por uma nova estrutura de absorção e emissão eletrônica.

Para descrever e interpretar a fotofísica destes sistemas, é usada a teoria dos éxcitons moleculares para interações ressonantes de estados excitados em sistemas fracamente acoplados (32). Considerando um dímero formado por duas moléculas idênticas, a função de

onda eletrônica para o seu estado fundamental eletrônico é :

$$\psi_F = \psi_1 \psi_2 \quad \text{Eq.2.29}$$

onde ψ_1 e ψ_2 representam os estados fundamentais de ambas. A energia desse estado é :

$$E_F = E_1 + E_2 + \iint \psi_1 \psi_2 V_{12} \psi_1 \psi_2 d\tau_1 d\tau_2 \quad \text{Eq.2.30}$$

sendo E_1 e E_2 as energias das moléculas isoladas e o último termo a energia de Van der Waals subtraída do estado fundamental.

O estado excitado puramente eletrônico do dímero pode ser descrito por funções de onda de estados excitônicos:

$$\psi_E = r \psi_1^* \psi_2 + s \psi_1 \psi_2^* \quad \text{Eq.2.31}$$

Essa função de onda dá origem às seguintes expressões para a energia:

Eqs.2.32

$$E' = E_1^* + E_2 + \iint \psi_1^* \psi_2 V_{12} \psi_1^* \psi_2 d\tau_1 d\tau_2 + \iint \psi_1^* \psi_2 V_{12} \psi_1 \psi_2^* d\tau_1 d\tau_2$$

$$E'' = E_1^* + E_2 + \iint \psi_1^* \psi_2 V_{12} \psi_1^* \psi_2 d\tau_1 d\tau_2 - \iint \psi_1^* \psi_2 V_{12} \psi_1 \psi_2^* d\tau_1 d\tau_2$$

O termo $D = \iint \psi_1^* \psi_2 V_{12} \psi_1^* \psi_2 d\tau_1 d\tau_2$ é a diminuição de energia devido à interação de Van der Waals, e o termo $E = \iint \psi_1^* \psi_2 V_{12} \psi_1 \psi_2^* d\tau_1 d\tau_2$ é devido ao alargamento excitônico. Dessa maneira as energias de transição eletrônica para os estados excitônicos do dímero podem ser escritas :

$$\Delta E'_{\text{Dímero}} = \Delta E_{\text{Monomero}} + \Delta D \pm E \quad \text{Eq.2.33}$$

com as correspondentes funções de onda de estado excitado :

$$\psi_{E'} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1^* \psi_2 \pm \psi_1 \psi_2^*) \quad \text{Eq.2.34}$$

O desdobramento excitônico é ilustrado na figura (9). Dependendo da orientação relativa das duas moléculas a soma vetorial do momento de transição do dipolo elétrico no dímero pode ser nula ou não. Na figura (10) se vêem os três casos principais de orientação mútua dos componentes, sendo as transições representadas por setas pontilhadas referentes a processos proibidos. Como se vê, uma mesma substância pode formar dois ou três tipos de agregado, tendo cada um deles seu próprio espectro de absorção e emissão eletrônica que é diferente do monômero quanto à forma e energia de transição.

A formação de uma banda excitônica em um dímero ou agregado contendo um número maior de moléculas, afeta o desdobramento singleto-triplete do monômero e conseqüentemente a mistura de spin orbital dos estados eletrônicos da molécula. Um maior efeito é esperado a partir do mais baixo estado excitônico mesmo quando é proibido, pois por meio dele se opera um considerável aumento no processo de cruzamento intersistemas.

Figura (9) - Desdobramento excitônico em um dímero

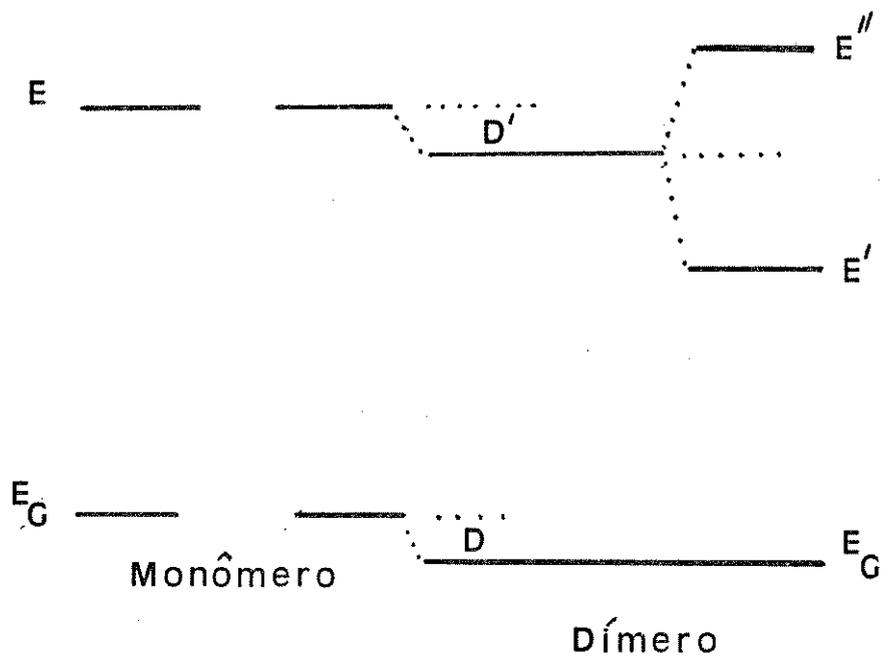
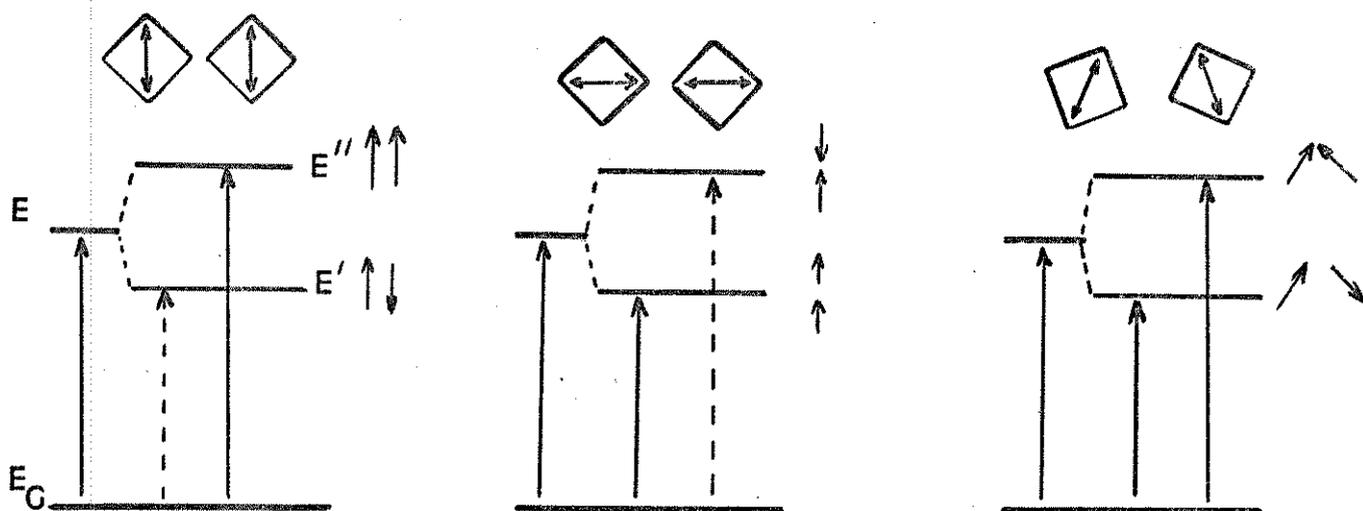


Figura (10) - Os tipos de dímeros e as transições - As setas pontilhadas são processos proibidos.



iv) A aniquilação triplete-triplete. (33,48,51)

Duas moléculas no estado excitado triplete podem interagir de maneira a formar uma espécie no estado excitado singlete, cuja desativação radiativa dá origem a um tipo de fluorescência retardada conhecida como "fluorescência retardada do tipo P".

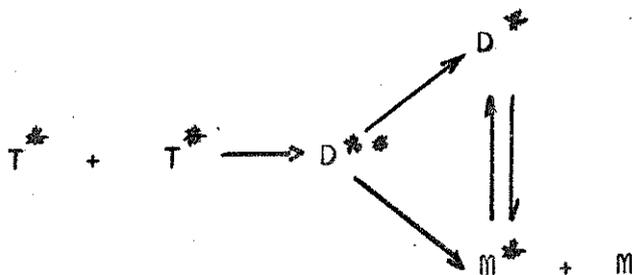
Em uma solução líquida ou em vapores onde a interação se processa mediante o choque de duas moléculas, o decaimento da concentração de tripletes é dado pela seguinte expressão:

$$[{}^3A] = [{}^3A]^0 \cdot e^{-t/\tau} \quad \text{Eq.2.35}$$

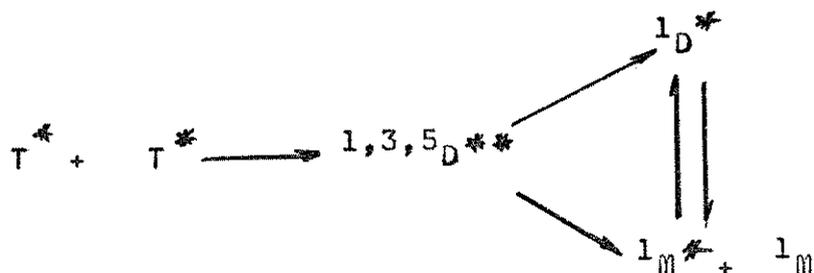
Se o tempo de vida do estado triplete é muito maior que o de qualquer intermediário bimolecular e do que o estado singlete, a taxa de produção da fluorescência retardada será proporcional a $[{}^3A]^2$, sendo sua intensidade proporcional a $e^{-2t/\tau}$. Assim sendo o tempo de vida da fluorescência retardada gerada nessas condições terá metade do tempo de duração da fosforescência.

O processo de aniquilação de tripletes é explicado por dois modelos alternativos :

a) O primeiro modelo propõe que a associação de dois tripletes resulte na formação de um excímero D^{**} intermediário que se converte no excímero D^* ou se dissocia em uma molécula do monômero excitada e uma no fundamental eletrônico:



b) O outro modelo propõe que existam 9 (nove) estados possíveis para D^{**} , a saber; um singlete $^1D^{**}$, três tripletes $^3D^{**}$, e cinco quintetos $^5D^{**}$:



assumindo que $^3D^{**}$ se dissocia diretamente em $^1M^* + ^1M$.

Em soluções fluidas o processo de aniquilação é controlado pela difusão das moléculas na solução, sendo similar ao processo de formação de excímeros. O espectro da emissão retardada desses sistemas apresenta sempre dois componentes, sendo um idêntico à fluorescência do monômero e outro à do excímero, observando-se geralmente a relação:

$$\frac{I_D^r}{I_M^r} > \frac{\Phi_D}{\Phi_M}$$

onde I_D^r e I_M^r são as intensidades das fluorescências retardadas do excímero e do monômero respectivamente, e Φ_D e Φ_M são os rendimentos quânticos das fluorescências normais. Isso significa que na aniquilação de tripletes há maior formação de dímeros excitados que por meio da excitação no singlete, havendo casos como o antraceno, onde o espectro da fluorescência retardada apresenta um componente dimérico não observado no espectro da fluorescência comum. Em soluções sólidas diluídas a fluorescência retardada é a do monômero explicada pela retenção dos processos controlados por difusão.

Por outro lado em cristais ou em soluções rígidas onde há formação de microcristais, o fenômeno é baseado na fusão de dois exci-
tons triplete, sendo o número de defeitos na rede cristalina um fa-
tor bastante importante no mecanismo de aniquilação, uma vez que nes-
ses sítios se processa além da captura da onda excitônica também uma
posição geométrica intermolecular favorável ao processo. Em cristais
de substâncias orgânicas, dependendo da estrutura cristalina a fluo-
rescência retardada resultante do processo de aniquilação de triple-
tes pode ser monomérica ou dimérica. A observação de fluorescência
retardada de excímeros em soluções sólidas só é possível quando há
formação de agregados ou microcristais que possibilitem a migração
de éxcitons triplete em uma estrutura cristalina contendo alta con-
centração de defeitos.

CAPÍTULO III
O TRABALHO NO LABORATÓRIO

3.1) A PURIFICAÇÃO DOS REAGENTES E A LIMPEZA DO APARATO EXPERIMENTAL.

Em um trabalho de espectroscopia de luminescência a baixas temperaturas é fundamental que se tenha um bom controle acerca da pureza das substâncias utilizadas nos experimentos, havendo também a necessidade de conservar o equipamento, especialmente a parte ótica que entra em contato com as amostras livre de contaminações que possam produzir de alguma forma emissões espúrias ou qualquer outro tipo de interferência na luminescência do sistema em observação. A purificação dos reagentes é uma parte do experimento que adquire grande importância, pois embora alguns reagentes tenham por título " para espectroscopia " é bom se ter em mente que os padrões de qualidade geralmente são estabelecidos tomando por base espectros de absorção no ultra-violeta, visível e infra-vermelho, técnicas que não possuem sensibilidade além de certa faixa de concentração que se encontra muito aquém da qualidade exigida para se ter uma boa transparência em espectros de emissão, especialmente à temperaturas da ordem do N_2 líquido e menores.

O primeiro cuidado a se tomar é na purificação dos solventes. Em nossos experimentos os solventes hidrocarbonetos receberam atenção especial devido a apresentarem alguma emissão na temperatura de 77 K , especialmente quando excitados pela linha de 313 nm que foi usada na grande maioria dos experimentos. A procedência dos solventes é a seguinte : Normal-Heptano da Aldrich Chemical Company - EUA - grau espectrofotométrico ; Normal-Hexano da Merck - Alemanha - Uvasol para espectroscopia e Isooctano da Carlo Erba - Itália para cromatografia. O Etanol também é fabricado pela firma Merck - Alemanha de qualidade Uvasol para espectroscopia.

Os solventes hidrocarbonetos foram purificados da seguinte maneira :

Primeiramente o hidrocarboneto é refluxado em H_2SO_4 fumegante por um período mínimo de quatro horas sob agitação constante, após o que o ácido é decantado usando um funil de separação onde o solvente que está sendo purificado é agitado com água destilada e separado desta, repetindo-se a operação até que a água de lavagem apresente neutralidade. Destila-se então em uma coluna de Vigreux, e o destilado é recolhido em um balão do qual é feito passar por uma coluna cromatográfica dupla de alumina básica e sílica gel. O solvente assim purificado é guardado em um frasco escuro com peneiras moleculares de 4 Angstrons da Merck previamente ativadas em estufa a $300^\circ C$ por 6 (seis) horas⁽⁵²⁾. O procedimento é repetido se o solvente ainda apresenta alguma emissão.

O Etanol após ser passado em uma coluna cromatográfica mista de alumina básica e sílica gel é guardado em um frasco escuro com as peneiras moleculares de 4 Angstrons. Esse procedimento parece ser suficiente para que não se observe nenhuma emissão nesse solvente. O Trifluoretanol da Merck é usado sem nenhum tipo de purificação.

Na purificação e secagem da Acridina foram utilizados dois métodos diferentes, e os experimentos de luminescência usando ambas as amostras sempre se apresentaram idênticos. No primeiro procedimento a Acridina procedente da Aldrich Chemical Company - EUA , é dissolvida em Ciclo-Hexano purificado e seco conforme o procedimento usado para os outros hidrocarbonetos. Essa solução é então feita ferver com carvão ativado por volta de meia hora após o que é filtrada. Depois disso é agitada com $CaSO_4$ anidro, filtrada novamente e evaporada a vácuo. O procedimento alternativo consiste na sublimação da amostra

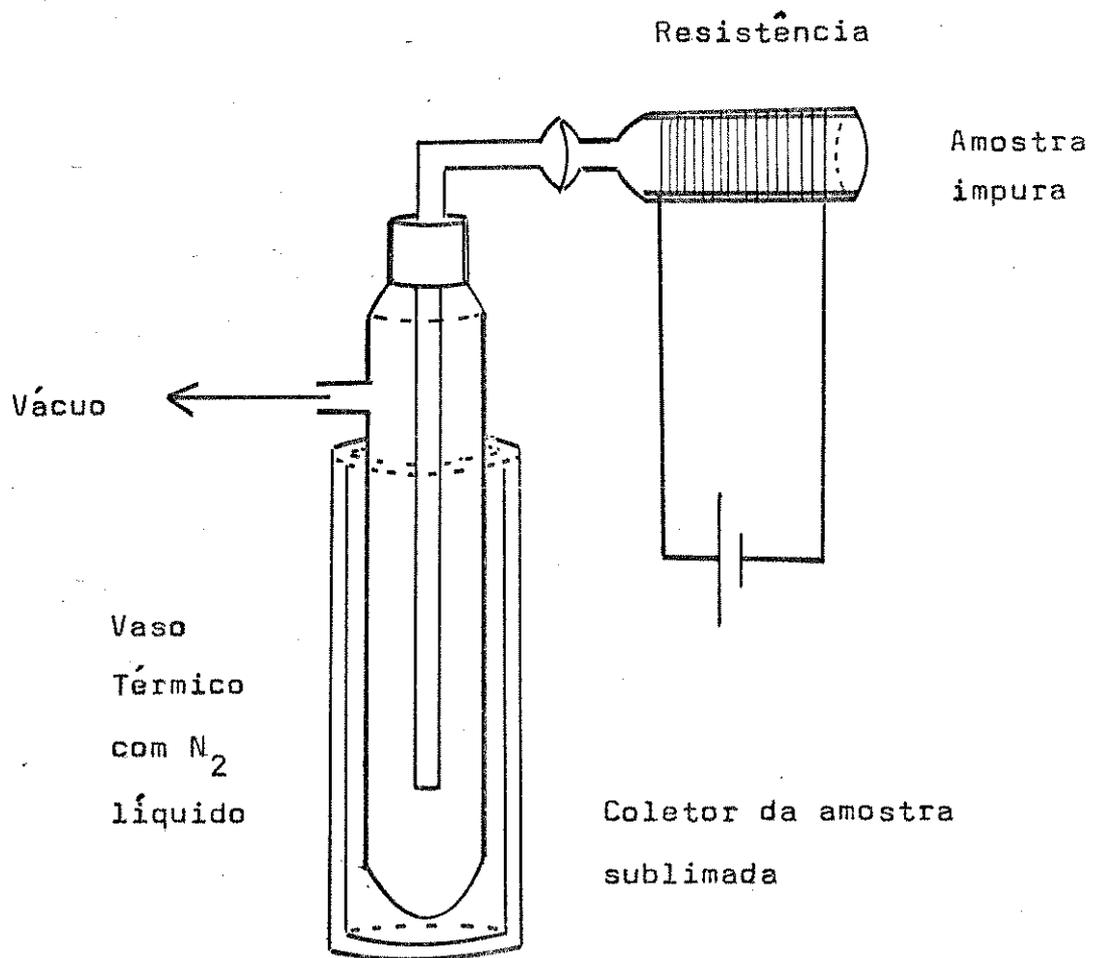
impura da Acridina no aparato da figura (11). A amostra é sublimada a vácuo no recipiente 1 por meio da resistência variável R, e é coletada no compartimento 2 imerso em N_2 líquido. A amostra já sublimada é dissolvida em etanol anidro, passada em coluna de alumina básica, evaporada a vácuo até a saturação e feita cristalizar.

A Proflavina também procede da Aldrich Chemical Company - EUA, e é purificada por meio de recristalizações sucessivas em etanol.

O vaso térmico (Dewar) onde se fazem as medidas é lavado com solução sulfocrômica para evitar o surgimento de bolhas no nitrogênio líquido. Os tubos de amostra são lavados com solução sulfocrômica, água destilada e acetona P.A. , e após isso são queimadas com maçarico e deixadas em um forno a $600^\circ C$ por aproximadamente 12 horas para prever o incrustamento de alguma impureza em suas paredes.

A preparação das amostras de acridina absorvida em polietileno é feita deixando-se embebidas em uma solução concentrada de Acridina em n-hexano as tiras do polímero dentro de um dissecador por 24 horas. Após esse período as fitas são lavadas em etanol com a finalidade de retirar moléculas adsorvidas na superfície, e secadas a vácuo dentro do próprio tubo de amostra antes de serem obtidos os espectros.

Figura (11) - Aparato usado para sublimação da acridina.



3.2) A OBTENSÃO DOS ESPECTROS DE LUMINESCÊNCIA.

i) Os espectros de fluorescência a 77K.

O aparato usado neste trabalho para obter os espectros de fluorescência é dividido em três partes principais :

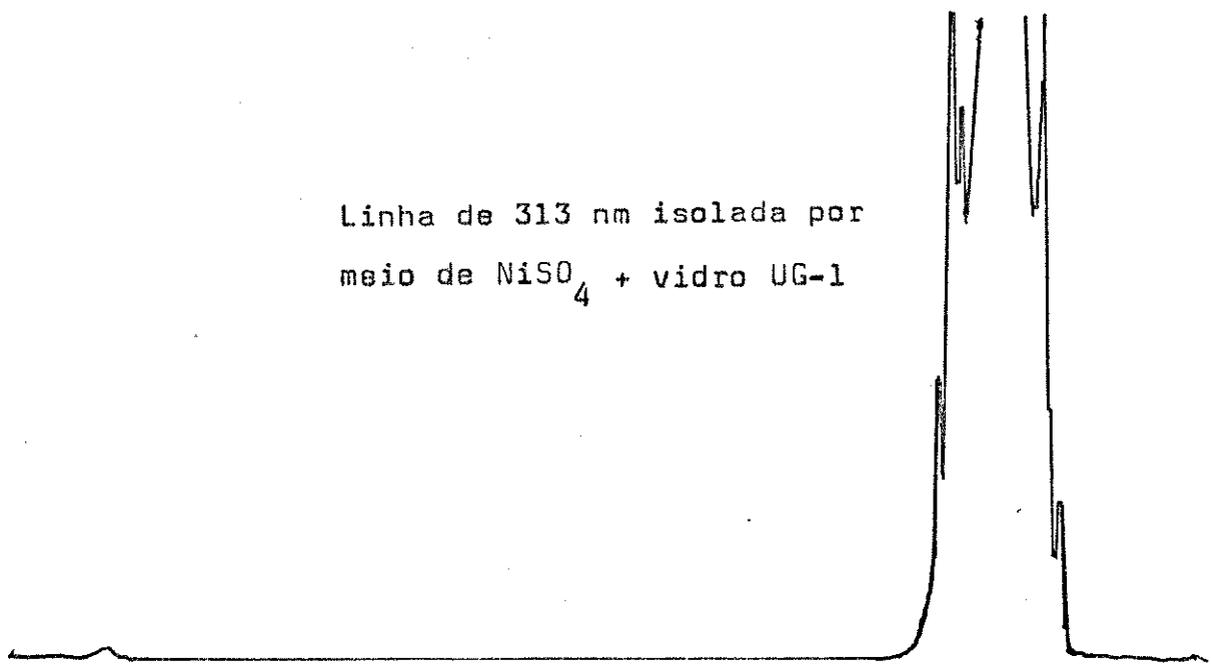
- 1) Excitação
- 2) Receptáculo para a amostra
- 3) Detecção

1) A excitação é feita por meio de uma lâmpada de mercúrio de alta pressão de 200 W localizada em uma cavidade ótica apropriada, e cujo funcionamento é suprido por uma fonte de alta voltagem.

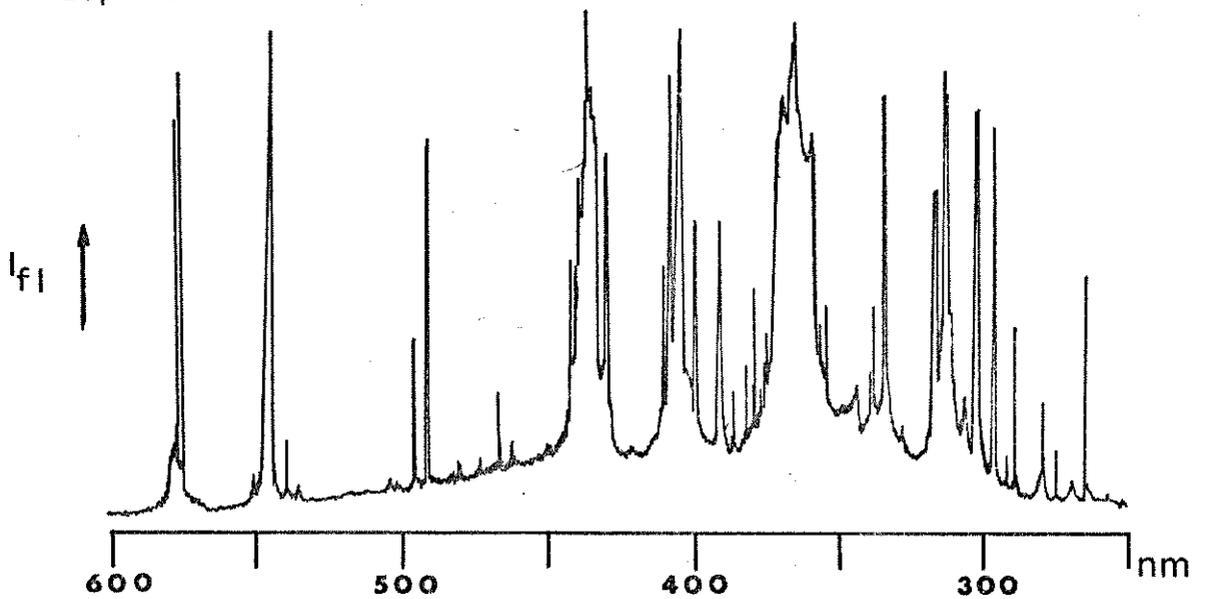
O isolamento das linhas de excitação desejadas é feito por meio de filtragem da luz emitida pela lâmpada⁽⁵³⁾. A luz de excitação mais usada nesta tese é a linha de 310 nm. Essa banda é isolada por meio de uma cela de 5 cm de comprimento com janelas de quartzo transparente ao ultra-violeta, cheia de uma solução 200 g/L de NiSO₄ e um filtro UG-1⁽⁵⁴⁾. Na figura (12) se vê o espectro total da lâmpada de Hg e o espectro da banda de 310 nm isolada dessa maneira. As bandas de menor energia são filtradas diretamente com filtros de interferência da Ealing.

2) O receptáculo da amostra consiste em um vaso térmico (Dewar) de quartzo com uma faixa de abertura em todo seu diâmetro, de maneira que é possível a visualização de 3 cm no interior do frasco a 1/3 da altura total. Esse frasco é cheio de nitrogênio líquido e possui uma tampa com entrada para o tubo de amostra selada por um sistema de anéis de borracha, o que o faz penetrar sempre na mesma verticalidade, tendo a tampa um respiro lateral para prever deslocamentos na geometria do sistema devido à evaporação do N₂. Os tubos de amostra são de quartzo especiais para medidas de Ressonância de Spin Eletrônico, possuindo um diâmetro interno de 3 mm e comprimento de 30 cm. O tubo de

Figura (12) - Espectros de emissão da lâmpada de Mercúrio de alta pressão :



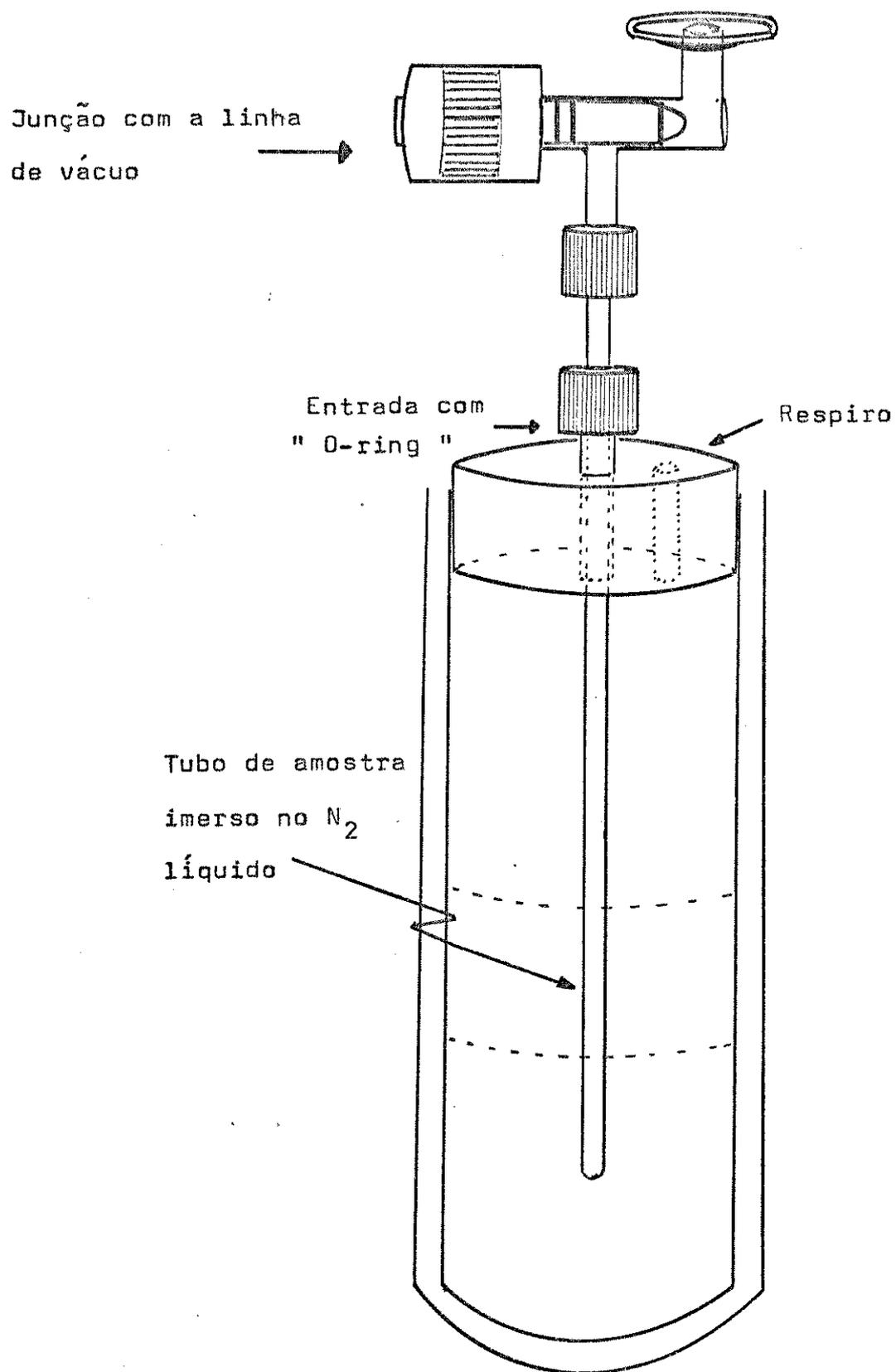
Espectro total



amostra é fechado por meio de uma junção contendo um anel de borracha e no outro lado uma junta plana que facilita sua ligação a uma linha de vácuo. Na figura (13) é apresentado todo o sistema descrito, juntamente ao adaptador citado. Esse adaptador é necessário, uma vez que antes de qualquer medida a solução é degaseificada, sendo sua atmosfera substituída por N_2 gasoso para prever influências do oxigênio dissolvido no processo de luminescência. A degaseificação é feita congelando a amostra até 77 K com um vácuo da ordem de 200 mtorr. Quando é feito o descongelamento, bolhas de ar dissolvido se desprendem da solução e são sugadas para fora do sistema. Feito vácuo novamente, o ambiente é saturado de N_2 gasoso e a amostra é feita congelar mais uma vez adquirindo agora uma atmosfera constituída desse gas. O procedimento é repetido por umas três vezes ou mais.

3) O sistema de detecção consiste em um espectrômetro convencional formado de um monocromador de 1/2 m no qual está acoplada uma fotomultiplicadora (FMT). O sinal é feito passar por um eletrômetro ou contador de fótons e registrado em um registrador X x t. O esquema da figura (14) mostra o arranjo base usado na obtenção dos espectros de fluorescência a 77 K. A luz filtrada no comprimento de onda desejado é feita incidir na amostra por meio de uma lente biconvexa de quartzo. A amostra imersa no nitrogênio líquido emite a luminescência que é feita incidir por meio de outra lente biconvexa e uma cilindra convexa, frontalmente na fenda do monocromador. Com o monocromador é varrida toda a região espectral desejada, e a luz assim discriminada é recebida na fotomultiplicadora de onde é amplificado o sinal, transformado em corrente elétrica e enviado para o contador de fótons ou eletrômetro, de onde é passado ao registrador que imprime o espectro em gráficos de intensidade de emissão versus comprimento de onda. As fotomultiplicadoras usadas em nossos experimentos são do

Figura (13) - Detalhe do sistema portador da amostra a 77 K.



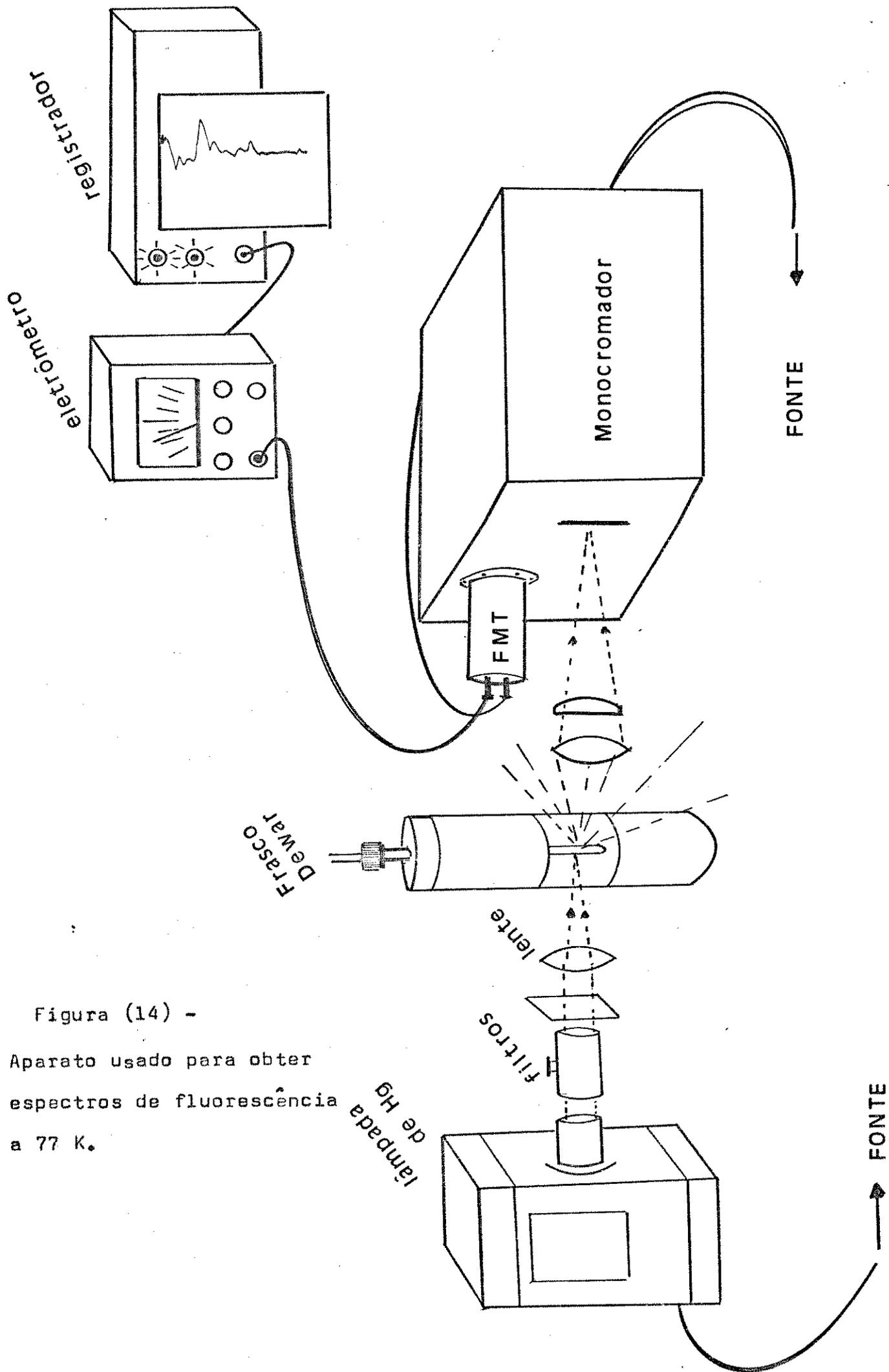


Figura (14) -
 Aparato usado para obter
 espectros de fluorescência
 a 77 K.

tipo P-128 da RCA e 6256-B da EMI que permitem observações praticamente invariantes na região entre 200 nm e 700 nm⁽⁵⁵⁾.

Quando da obtenção dos espectros com luz polarizada foi utilizado o método da fotoseleção⁽⁵⁶⁾ que consiste na colocação de dois polarizadores de luz, um antes e um após a amostra de maneira que os planos dos dois estejam perpendiculares à luz de excitação e à luz emitida. Aquele que polariza a luz de excitação é chamado polarizador, e o que é colocado no percurso da luz emitida pela amostra é chamado analisador. Dois espectros são obtidos:

a) Primeiramente é obtido um espectro onde a direção relativa do polarizador e do analisador é paralela, de tal modo que somente a luz emitida paralelamente ao feixe polarizado incidente é deixada incidir na fenda do monocromador.

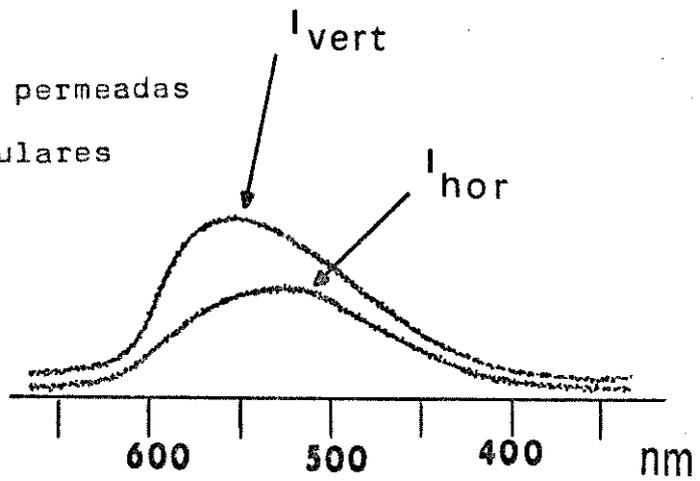
b) Um outro espectro é obtido girando por 90° o analisador, ficando perpendicular ao polarizador. Dessa forma somente a luz emitida perpendicularmente ao feixe incidente chega à fenda do monocromador. (É importante lembrar que nada é modificado no arranjo ótico do experimento, a não ser a inserção dos dois polarizadores de luz). O grau de polarização da emissão é obtido comparando as intensidades de emissão paralela com as intensidades perpendiculares nos vários comprimentos de onda utilizando a fórmula :

Eq.3.1

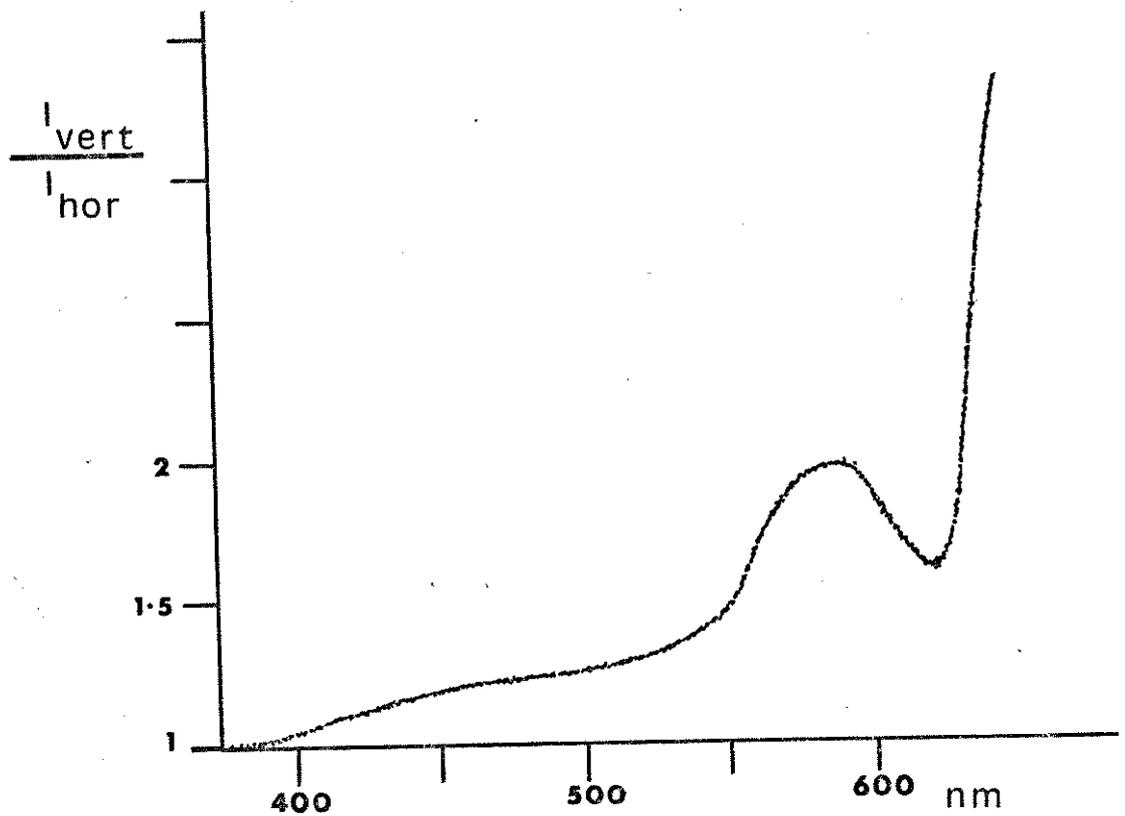
$$P(\lambda) = \frac{I_{//} - I_{\perp}}{I_{//} + I_{\perp}}$$

Figura (15) -

A) Intensidades de luz permeadas nas direções perpendiculares do polarizador.



B) Grafico de correção para a polarização



Se o grau de polarização é positivo ($P(\lambda) > 0$), a emissão é plana; e se é negativo ($P(\lambda) < 0$) a emissão é perpendicular ao plano molecular.

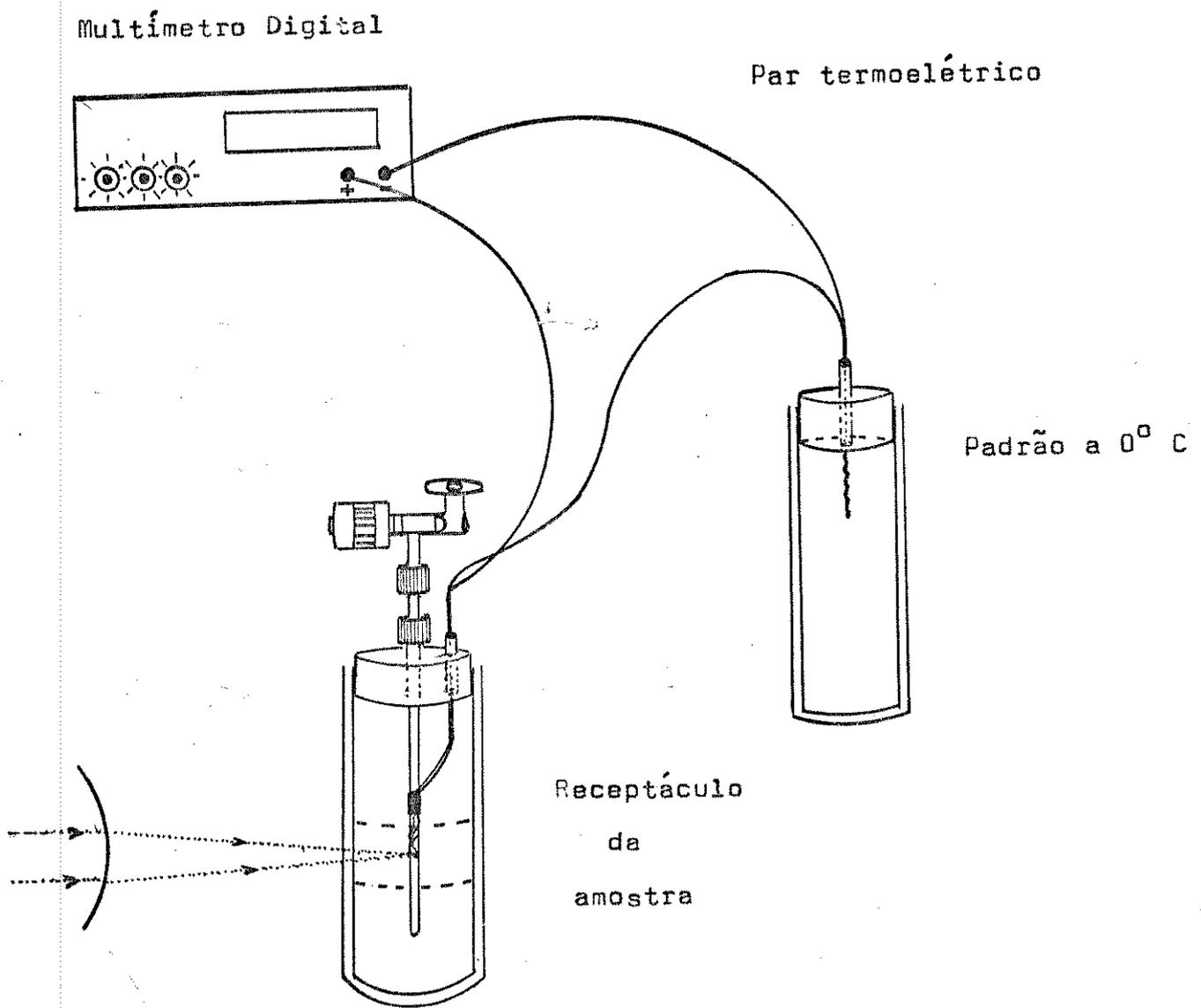
O filme de polaróide para luz ultravioleta e visível usado nos experimentos não apresenta a mesma resposta quanto à relação entre a luz que deixa passar através de si em direções perpendiculares com relação a uma posição fixa. Para corrigir esse efeito foram tirados espectros com cada um dos filmes individualmente na frente de uma fonte de luz não polarizada e as intensidades no mesmo filme em posições perpendiculares foram comparadas entre si. A fonte utilizada foi uma lâmpada de tungstênio comum, e os dois filmes apresentaram o mesmo comportamento. Na figura (15-a) é apresentado o espectro em cada uma das direções para um mesmo filme. Como se pode notar há uma diferença entre as intensidades da luz polarizada nas duas direções, e da relação entre as intensidades se obtém o gráfico da figura (15-b) que é usado como um fator de correção em nossas medidas. A posição vertical é fixa para o polarizador, e assim, se multiplicamos o fator $f(\lambda)$ em cada comprimento de onda pelo valor do grau de polarização $P(\lambda)$, o gráfico $P(\lambda) \times \lambda$ resulta corrigido. Como se pode ver, na região de 600 nm a discrepância entre os componentes do filme se torna demasiado grande, e sendo assim não são aconselháveis medidas de polarização nessas regiões.

ii) Os espectros com variação de temperatura.

As medidas espectrais com variação de temperatura são obtidas usando o mesmo arranjo experimental para os espectros comuns de fluorescência (ou fosforescência), sendo o aparato que mede a variação de temperatura inserido no vaso térmico onde está contida a amostra.

Na figura (16) é mostrada a montagem do experimento. Um termopar de Alumel-Cromel é usado para medir a temperatura do sistema, com

Figura (16) - Sistema usado para medir temperaturas baixas.



um terminal localizado diretamente na região onde é focalizada a luz de excitação, estando diametralmente atrás do ponto focal com relação ao tubo de amostra ao qual se encontra ligado. Uma outra extremidade do termopar se acha mergulhada em um banho termostaticado no qual a temperatura é mantida constantemente em 0° C. A diferença de potencial gerada por uma temperatura particular é registrada no multímetro digital, e após transformada para a escala de temperaturas com o auxílio de tabelas de conversão para esse par termoelétrico⁽⁵⁷⁾. A temperatura é feita variar pelo decréscimo no nível do nitrogênio líquido no vaso térmico (Dewar), apresentando em condições normais um gradiente de aproximadamente $1/2$ grau por minuto, que é um tempo suficiente para se obter um espectro comum no intervalo de $\pm 1^{\circ}$ C, com o monocromador em velocidade de 5 cm/min.

iii) Os espectros de excitação.

Para obter espectros de excitação a aparelhagem necessária é semelhante à utilizada na obtenção de espectros comuns de luminescência, diferindo daquela pelo uso de uma lâmpada de Xenônio que possui um espectro de contorno bem mais contínuo que a lâmpada de Mercúrio de alta pressão, e também pelo uso de um segundo monocromador que é posto para variar o comprimento de onda da luz de excitação.

O aparato para obter espectros de excitação de emissões de luminescência a 77 K usado nesta tese é esquematizado na figura (17). A luz gerada por uma lâmpada de Xenônio de 150 W é passada através de um monocromador de $1/4$ metro, por meio do qual é varrida a região espectral onde se está verificando a excitação do sistema. Devido à pequena intensidade da luz que passa pelas fendas originais do monocromador, foram usadas fendas de aproximadamente 2 mm de abertura para conseguir uma intensidade de emissão satisfatoriamente detectável pelo espectrômetro. A figura (18) mostra o espectro de emissão de lâmpada de Xenônio e a resolução da excitação do sistema por meio da luz

Figura (17) - Esquema usado para obter espectros de excitação a 77 K.

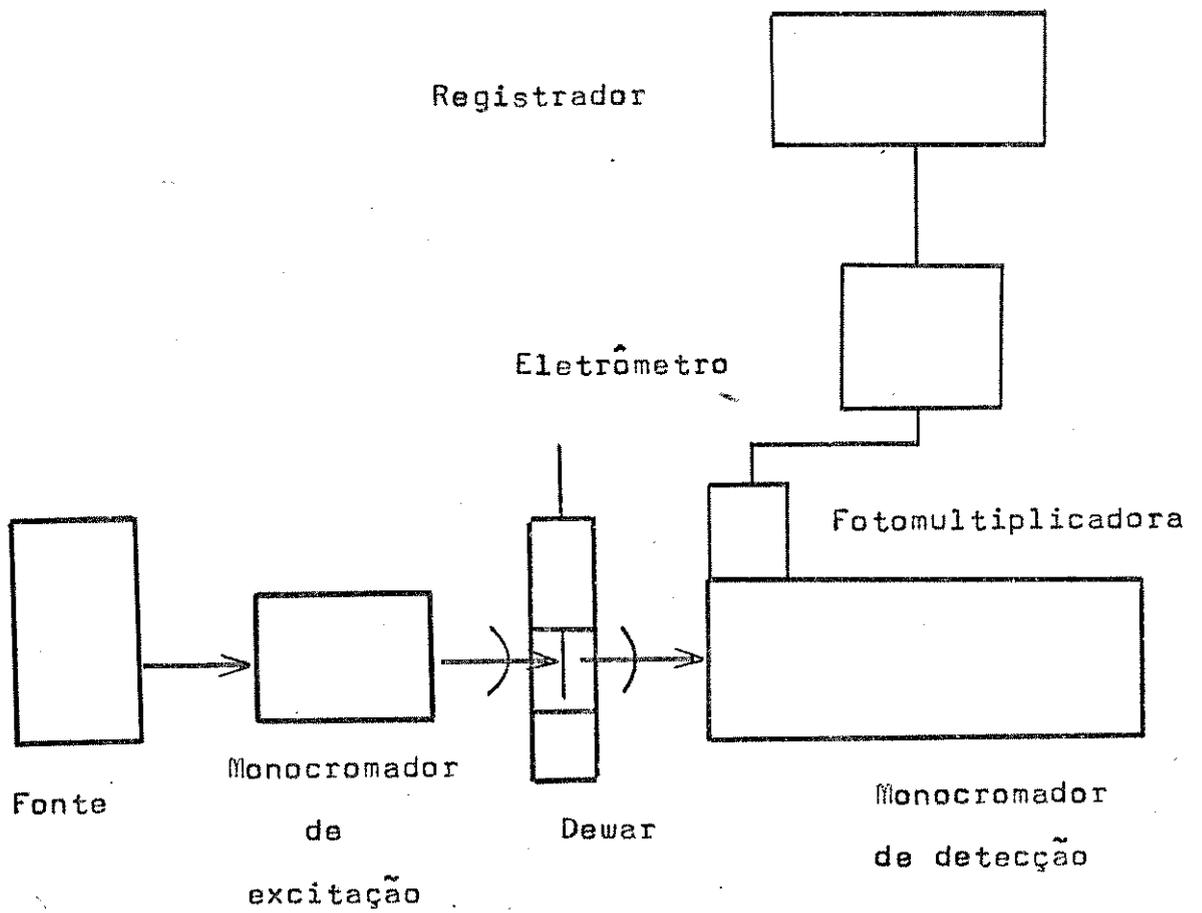
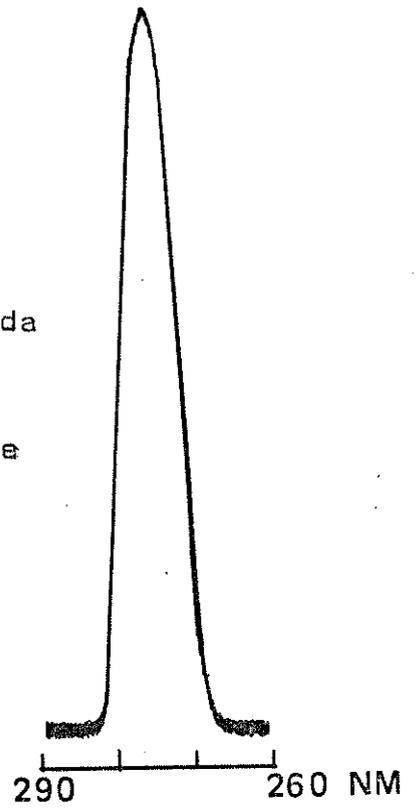
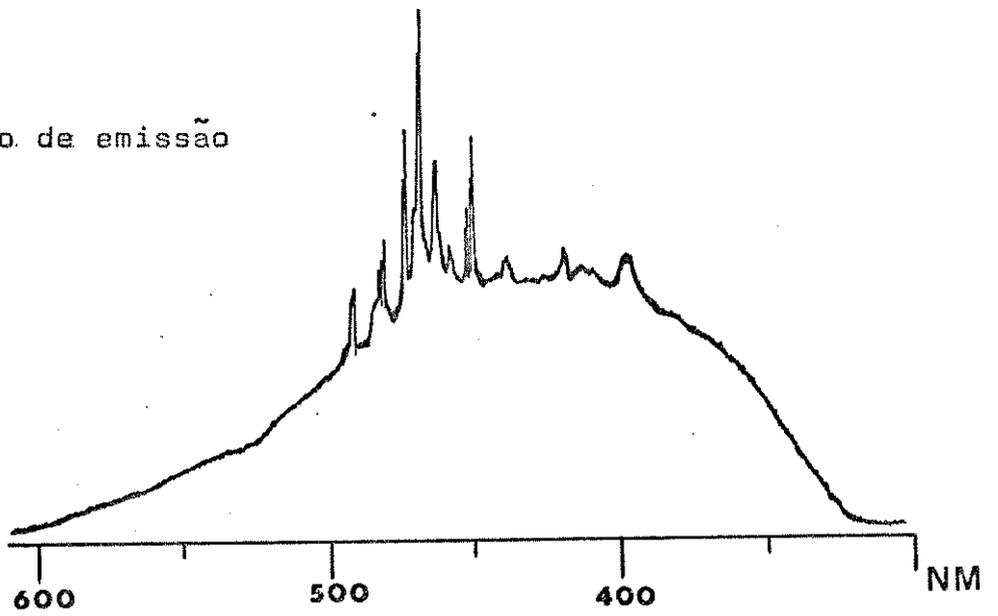


Figura (18) - Espectros da lâmpada
de Xenônio

Largura de banda
que passa pelo
monocromador de
excitação



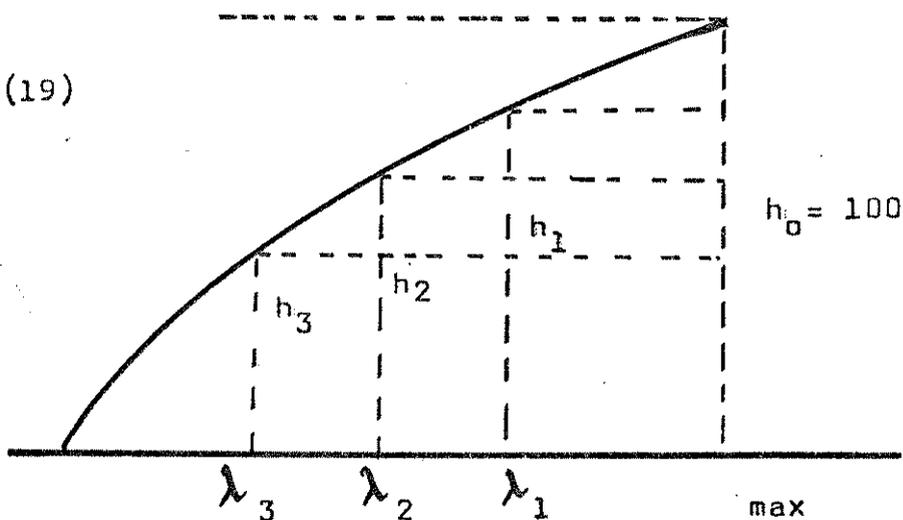
Espectro de emissão
total



que sai do monocromador de excitação a um determinado comprimento de onda. A luz assim monocromatizada é feita incidir na amostra dentro do Dewar e a emissão é focalizada no monocromador de 1/2 metro que se encontra com a grade fixa no comprimento de onda da emissão que se está analisando. Daí passa a energia para uma fotomultiplicadora de onde vai ao contador de fótons e é registrada graficamente como a intensidade de emissão naquele comprimento de onda pelo comprimento de onda de excitação. O espectro assim obtido necessita que sejam feitas duas correções:

A primeira correção se deve ao próprio contorno do espectro da lâmpada de Xenônio que apresenta variação na sua intensidade, especialmente na região entre 250 nm e 400 nm que é a mais importante nos experimentos deste trabalho. A intensidade onde a emissão apresenta uma razoável horizontalidade é tomada como uma medida $h_0 = 100$, e os valores de λ_n menores em intensidade são multiplicados por constantes que os tornam com a mesma intensidade da altura máxima. Vejamos o esquema da figura (19) :

Figura (19)



A razão h_0 / h_n é um fator que multiplicado pela intensidade $h_n(\lambda_n)$ o transforma no valor de $h_0(\lambda_{max})$, corrigindo assim o nível da luz emitida pela lâmpada de excitação.

Além dessa correção é necessário se levar em conta a absorção pelas paredes do vaso térmico que se apresenta crescente com a diminuição do comprimento de onda. Para que seja acertado esse fator, um espectro onde a luz de excitação atravessa o mesmo caminho ótico que quando da medida dos espectros de excitação, é obtido para a lâmpada sem filtragem nenhuma. O gráfico intensidade versus comprimento de onda registrado assim é usado para compor a curva da figura (19).

iv) Os espectros das emissões de longa vida.

Visando a obtenção de espectros de fosforescência e fluorescência retardada foi usado o esquema experimental retratado pela figura (20). O sistema é análogo ao usado para obter espectros de fluorescência, porém o seu funcionamento é baseado em um sistema obturador que possibilita o discernimento entre emissões de tempos de vida diferentes por várias ordens de grandeza.

A luz de excitação é feita pulsar por meio de um obturador mecânico e assim atinge a amostra. Quando o obturador está aberto, o sistema de detecção registra o espectro total que está sendo emitido, e quando está fechado, somente as emissões com tempos de vida da ordem do pulso ou maiores são focalizadas na fenda do monocromador. O espectro obtido é duplo; na parte superior consiste na emissão de tempo ultracurto da fluorescência, e na inferior as de maior tempo de duração e que não desaparecem no tempo de oscilação da pena do registrador que acompanha o obturador. O decaimento do sistema obturador-eletrômetro é mostrado na figura (21). Como se vê, emissões com tempos de duração da ordem de 100 milisegundos e maiores podem se registradas pelo sistema. Para medir o tempo de relaxação, no lugar do regis

Figura (20) - Esquema experimental para obter espectros de longa vida.

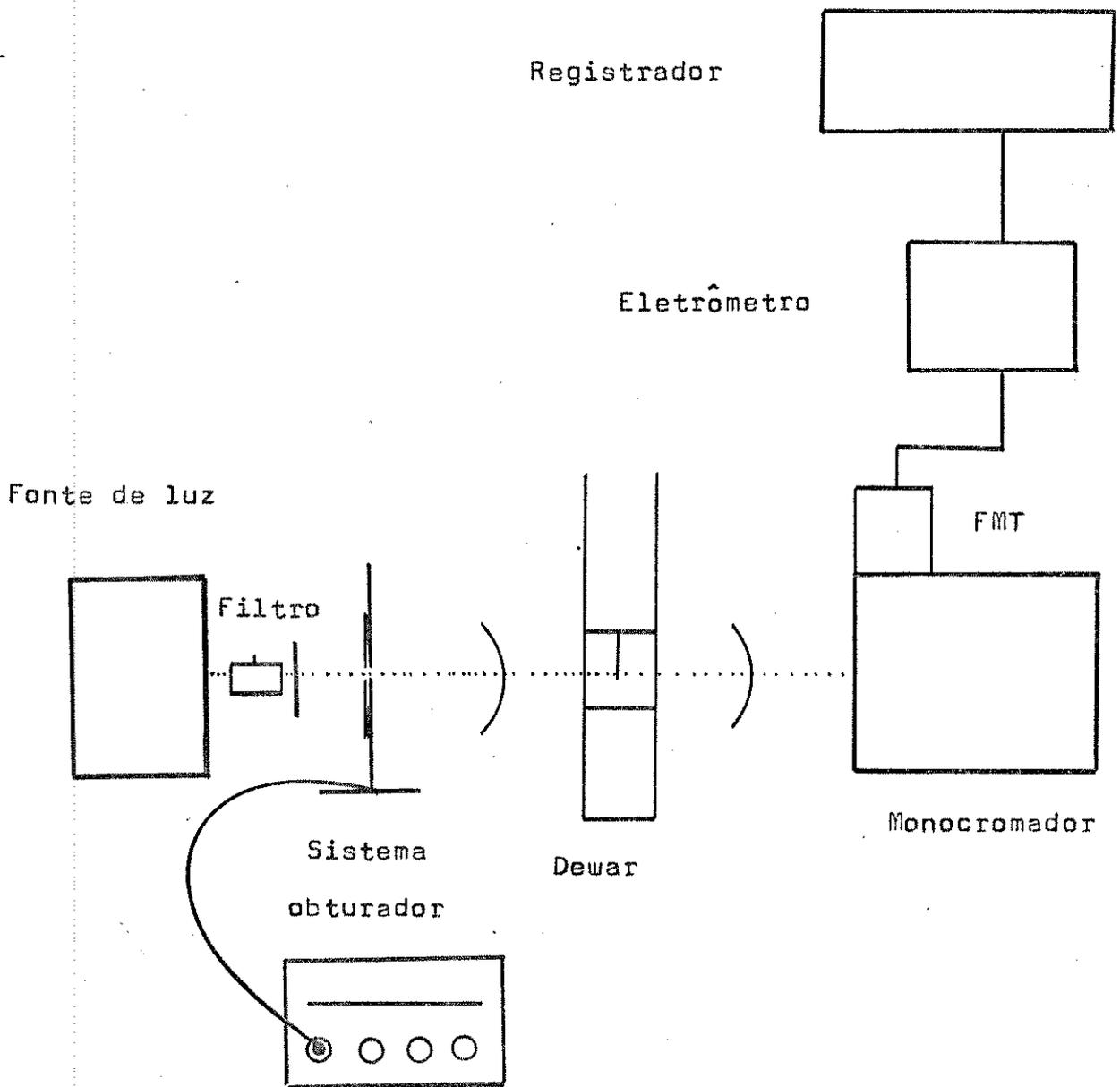
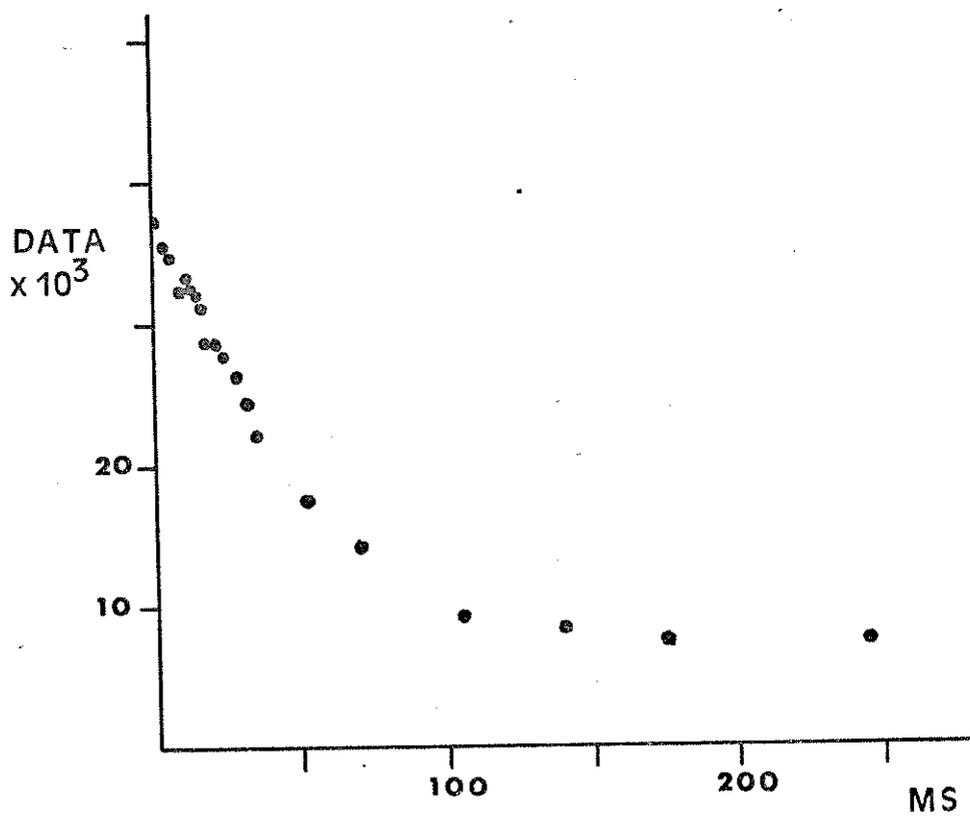


Figura (21) - Decaimento do aparato eletromecânico usado nos experimentos espectroscópicos com emissões de longa vida.



trador foi colocado um analisador de sinais cujo sinal de entrada no osciloscópio foi engatilhado pela saída do pulso gerado no gerador de pulsos do obturador, e a entrada do sinal via eletrômetro é feita a partir de focalização direta da luz de excitação pulsada na fenda do monocromador.

Todos esses experimentos foram levados a efeito em nosso laboratório no Instituto de Química da Unicamp, usando o seguinte equipamento :

Fonte de alimentação para as lâmpadas de arco da Oriel Company of America - Modelo 8500.

Cavidade ótica para as lâmpadas da Oriel Company of America - Modelo 6137.

Lâmpada de arco de Mercúrio de alta pressão da Oriel Company of America tipo Hg SA-DC-M- 200 Watt.

Lâmpada de arco de Xenônio da Osram - Alemanha tipo XBO - 150 W/2 de 150 Watt.

Lentes de quartzo biconvexas da Ealing Corporation - Inglaterra Modelo 23-8923 ; $f = 10$ cm e $r = 5$ cm.

Lentes de quartzo cilíndricas da Oriel Company of America - Modelo A-21-160-35 ; $f = 10$ cm e $r = 5$ cm.

Filtro de interferência de banda fina da Ealing Corporation - Modelo 31-5945-8 para a banda Hg 435,8 nm usada nos experimentos de transferência de energia.

Vidro UG-1 da Funbecc.

Frasco térmico Dewar para nitrogênio líquido com janela de quartzo - Scalon - EUA - Modelo S-817.

Monocromador de 1/2 metro da Jarrel-Ash - EUA , Modelo 82-020 com grade JA 405 de 1180 g/mm para a faixa espectral de 180-800 nm.

Monocromador de 1/4 metro da Jarrel-Ash Modelo 82-405 com grade de 1180 g/mm.

Tubo fotomultiplicador - analisador/discriminador da SSR Instruments Company - EUA , Modelo 1140 B.

Fotomultiplicadora EMI - Inglaterra , Modelo 6256-B.

Fotômetro quântico da Princeton Applied Research - EUA - Modelo 1140-A.

Eletrômetro da Keithley Instruments - EUA - Modelo 610-C

Registrador X x t da Hewlett Packard - EUA - Modelo 7100 BM com papel milimetrado modelo ML - 9270-1037 da firma Controles Gráficos Darú S/A.

Conjunto obturador-gerador de pulsos programáveis da Ealing Corporation - Modelo 22-8411.

Analisador de sinais digital da Tracor Northern - EUA - Modelo NS-575 A.

Os espectros de absorção eletrônica na temperatura do ambiente foram obtidos por meio de um espectrômetro UV - Visível da Karl-Zeiss - Alemanha - Modelo DMR-21 de propriedade do Instituto de Química da Unicamp.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1) O ESTADO EXCITADO SINGLETE DE MAIS BAIXA ENERGIA DA ACRIDINA.

Como já foi comentado, as substâncias heteroaromáticas contendo nitrogênio se diferenciam dos carbocíclicos análogos quanto à suas propriedades fotofísicas, devido a presença do par eletrônico não ligante desse heteroátomo. Essa alteração se faz sentir especialmente nos processos não radiativos e nas características da fosforescência. O arranjo dos estados eletrônicos $n\pi^*$ e $\pi\pi^*$ singlete e triplete de terminam de maneira decisiva essa fenomenologia, e o conhecimento de suas posições relativas é a chave da explicação de seus comportamentos perante a radiação luminosa.

Muito embora essas substâncias tenham sido exaustivamente estudadas⁽⁵⁸⁾, alguns membros dessa família química têm suas propriedades eletrônicas ainda de uma certa forma desconhecidas na atualidade, e entre esses temos o 9-azantraceno conhecido também por acridina. Dentre as interessantes propriedades dessa substância, a que mais salta aos olhos é seu peculiar comportamento frente ao meio solvente onde está diluída. Soluções de acridina em solventes próticos como os alcoois e a água emitem uma luminescência azul-violeta de tempo de vida bastante curto enquanto que em solventes inertes como os hidrocarbonetos saturados não emitem ou emitem fracamente. Esse comportamento tem gerado uma grande controvérsia na literatura científica que já se estende por algumas décadas, sobre a natureza da estrutura fotofísica e dos mais baixos estados excitados, especialmente o singlete desse sistema molecular quando dissolvido em normal alcanos e outros hidrocarbonetos.

A investigação das estruturas eletrônicas dos azaaromáticos mostra que a diferença de energia entre os mais baixos estados $^1n\pi^*$

e $^1 \pi\pi^*$ é pequena nas monoazinas comparada com as diazinas e outras contendo mais nitrogênios heterocíclicos. O fato de que as monoazinas policíclicas fluorescem muito fracamente em hidrocarbonetos e fortemente em solventes hidroxílicos tem sido interpretado como consequência de uma mudança no caráter do mais baixo estado excitado de $^1 \pi\pi^*$ em hidrocarbonetos para $^1 n\pi^*$ em solventes hidroxílicos. Essa idéia influenciou o meio científico o levando a considerar durante muito tempo que o mais baixo estado excitado singlete da acridina em solventes inertes é $n\pi^*$.

Hirata e Tanaka⁽⁵⁹⁾ em 1976 estudaram o comportamento da banda de absorção $T_1 \rightarrow T_n$ a 430 nm determinando o tempo de vida para o estado S_1 da acridina 3×10^{-4} M em iso-octano como de 13 picosegundos, e apesar do pequeno valor encontrado assinalaram o estado como $n\pi^*$, justificando essa conclusão pela presença de um estado $T_3(\pi\pi^*)$ abaixo de $S_1(n\pi^*)$ que causaria um grande aumento na taxa de cruzamento intersistemas. Um ano após, A. Kellmann⁽⁶⁰⁾ medindo os rendimentos quânticos do cruzamento intersistemas em benzeno, água e ter-butyl alcohol não encontrou efeito relativo de solvente, porém observou que em benzeno a interconversão singlete-triplete é 1000 vezes mais efetiva, e o crescimento da conversão interna $S_1 \rightarrow S_0$ é da mesma ordem de magnitude entre os dois solventes. A autora julga que no caso dos solventes hidroxílicos o estado $S_1(\pi\pi^*)$ dificulta o cruzamento intersistemas para o estado $T_3(\pi\pi^*)$ e que em hidrocarbonetos o estado $S_1(n\pi^*)$ além de ter o cruzamento intersistemas facilitado, se desativa rapidamente por ter o estado $S_2(\pi\pi^*)$ muito próximo de si.

Na mesma época Sundstrom, Rentzepis e Lim⁽⁶¹⁾ estudaram os processos de conversão interna e cruzamento intersistemas do mais baixo estado excitado singlete da acridina em n-hexano na temperatura do ambiente, tomando por base também o comportamento cinético da absor-

ção $T_1 \rightarrow T_n$. Esses autores observaram que a taxa de formação do estado triplete que corresponde à taxa total do decaimento não radiativo do estado S_1 tem o valor de $6 \times 10^{10} \text{ seg}^{-1}$, e é pelo menos duas ordens de magnitude maior que a taxa correspondente para o antraceno ou para a própria acridina em etanol. Calculando o tempo de vida radiativo a partir da taxa de decaimento não radiativo total e considerando que o rendimento quântico da fluorescência é menor que 10^{-5} em n-hexano, chegaram a um valor $\tau_{FL} = 10^{-6} \text{ seg}$. Considerando o tempo de 10^{-8} seg para o decaimento do estado $^1\pi\pi^*$ estimado pelo espectro de absorção $S_0 \rightarrow S_n$ em etanol concluíram que o mais baixo estado excitado em n-hexano é $^1\pi\pi^*$.

Usando o mesmo método, Noe, Degenkolb e Rentzepis⁽⁶²⁾, seguiram a modificação nas taxas de formação da absorção transiente $T_1 \rightarrow T_n$ em varios solventes, mostrando que há uma forte interação vibrônica entre os estados $S_1(^1\pi\pi^*)$ e $S_2(^1\pi\pi^*)$, explicando por meio de uma distorção no estado de menor energia o variado comportamento da fluorescência dessa substância. Os autores questionaram o mecanismo de desativação $S_1 \rightarrow T_3$ proposto anteriormente, afirmando que o efeito da proximidade determina a desativação da acridina em hidrocarbonetos.

Varios autores até bem recentemente usavam essas afirmações como certas na justificativa de experimentos envolvendo soluções de acridina em hidrocarbonetos. Em 1981, Kokubun e companheiros⁽⁶³⁾ apresentaram um estudo sobre o mecanismo de relaxação da acridina excitada em benzeno e agua, medindo o rendimento quântico da fluorescência e seu tempo de vida, bem como o rendimento do processo de cruzamento intersistemas a 296 K, além de estudarem a variação desses parâmetros com a temperatura. O valor $< 5 \times 10^{-4}$ para o rendimento quântico da fluorescência em benzeno e $\sim 1,0$ para o processo de cruzamento intersistemas junto à observação de fluorescência assinalada como $\pi\pi^*$

nesse solvente levou-os a propor o mecanismo $S_1(\pi\pi^*) \rightarrow S_2(\pi\pi^*) \rightarrow T_3(\pi\pi^*) \rightarrow T_1(\pi\pi^*)$ para a desativação não radiativa do estado singlete. O ponto interessante desse trabalho é a afirmação de que o estado singlete de mais baixa energia é $\pi\pi^*$ mesmo em benzeno, contrariando afirmações anteriores de que o estado S_1 da acridina em hidrocarbonetos possui caráter $\pi\pi^*$.

4.1-1) A ACRIDINA EM SOLVENTES PRÓTICOS.

i) O caráter $\pi\pi^*$ da fluorescência.

A natureza do mais baixo estado singlete da acridina quando em solução alcoólica parece estar estabelecida há algumas décadas, desde que Zanker e Wittwer⁽⁶⁴⁾ estudaram o espectro de absorção eletrônica e da fluorescência da acridina em etanol. Nesse trabalho os autores identificaram o primeiro estado excitado eletrônico singlete como sendo ${}^1L_a(\pi\pi^*)$, assinalando sua banda 0-0 em 26281 cm^{-1} (381 nm), sendo a transição em 28193 cm^{-1} (355 nm) assinalada como a banda 0-0 do estado 1L_b na nomenclatura de Platt⁽²³⁾.

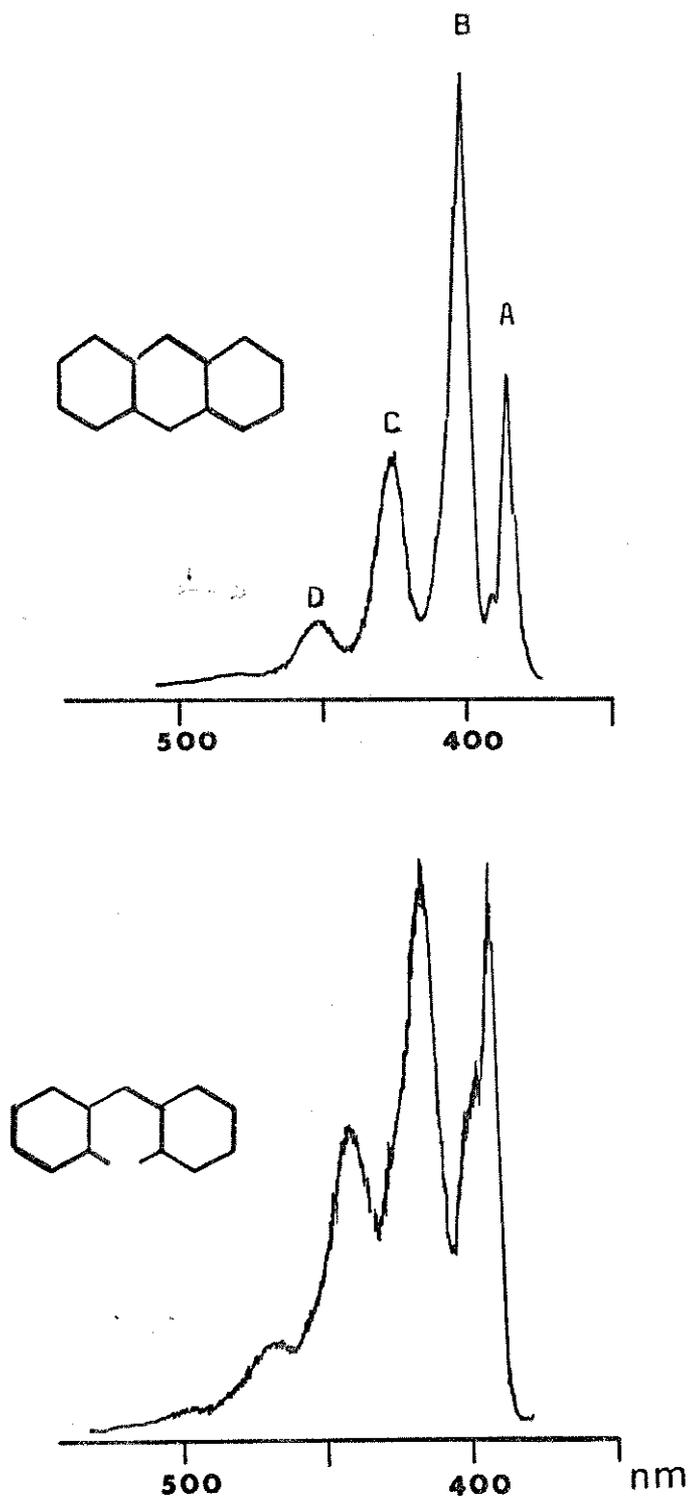
Muitos trabalhos mais recentes mostraram que inegavelmente em soluções de solventes próticos como no caso dos alcoois, o estado singlete de menor energia é mesmo um estado $\pi\pi^*$. Objetivando caracterizar de uma maneira precisa as propriedades da fluorescência da acridina em etanol duas séries de experimentos foram realizados:

Primeiramente foi feita a análise vibracional comparativa das fluorescências da acridina e do antraceno.

Uma outra série de experimentos foi feita para observar a polarização da emissão, o assinalamento da banda 0-0 puramente eletrônica e o efeito da concentração nas características da emissão.

As emissões de fluorescência da acridina e do antraceno em etanol possuem entre si uma grande semelhança como se pode ver na figura (22) onde são apresentados os espectros de fluorescência da acridina

Figura (22) - Espectros de fluorescência da acridina e do antraceno em etanol - Excit. 313 nm



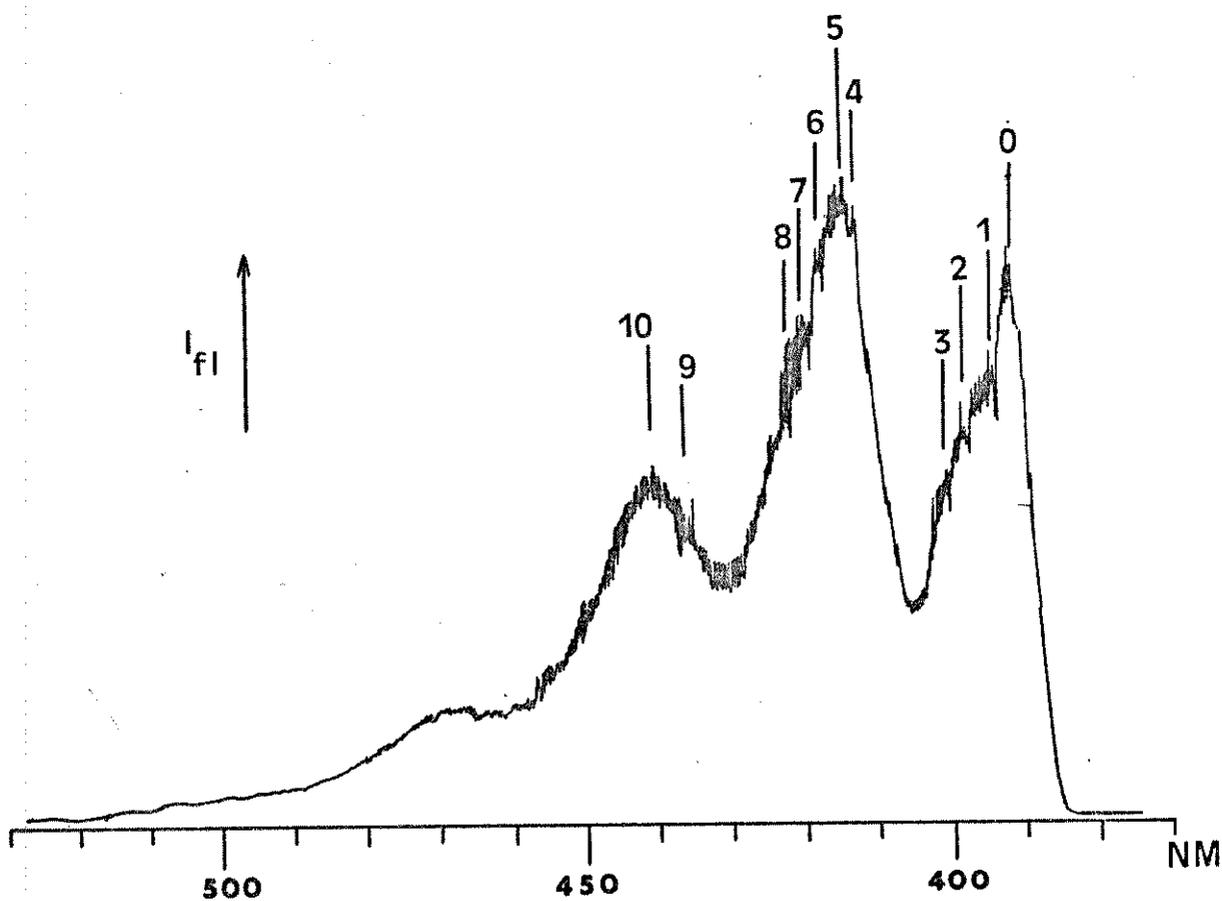
e do antraceno em uma mistura 1:1 de etanol e n-heptano. Nota-se que os dois espectros são compostos de quatro estruturas principais chamadas A, B, C, e D na figura. Comparando as distâncias entre as bandas, tiradas em seus maximos é obtida a tabela 4.1 :

Distância (cm^{-1})	Acridina	Antraceno
A - B	1349	1811
A - C	2769	2408
A - D	4032	3808
B - C	1420	597
B - D	2683	1997
C - D	1263	1400

As estruturas naturalmente não são idênticas, pois a inclusão do nitrogênio heterocíclico no esqueleto antracênico, além de introduzir modificações vibracionais altera também a simetria da molécula mas mesmo assim se vê que as diferenças não são notáveis, especialmente se é considerado o fato de que essas estruturas correspondem a um conjunto de modos vibracionais e não a uma determinada vibração particular.

Com a análise cuidadosa da estrutura vibracional das duas emissões é possível perceber que o estado fluorescente da acridina é o mesmo que o do antraceno. Na figura (23) está o espectro da fluorescência de uma solução 10^{-5} M de acridina em etanol cuja análise vibracional se encontra na tabela 4.2 :

Figura (23) - Fluorescência de uma solução 10^{-5} M de acridina em etanol mostrando a estrutura vibracional da emissão.



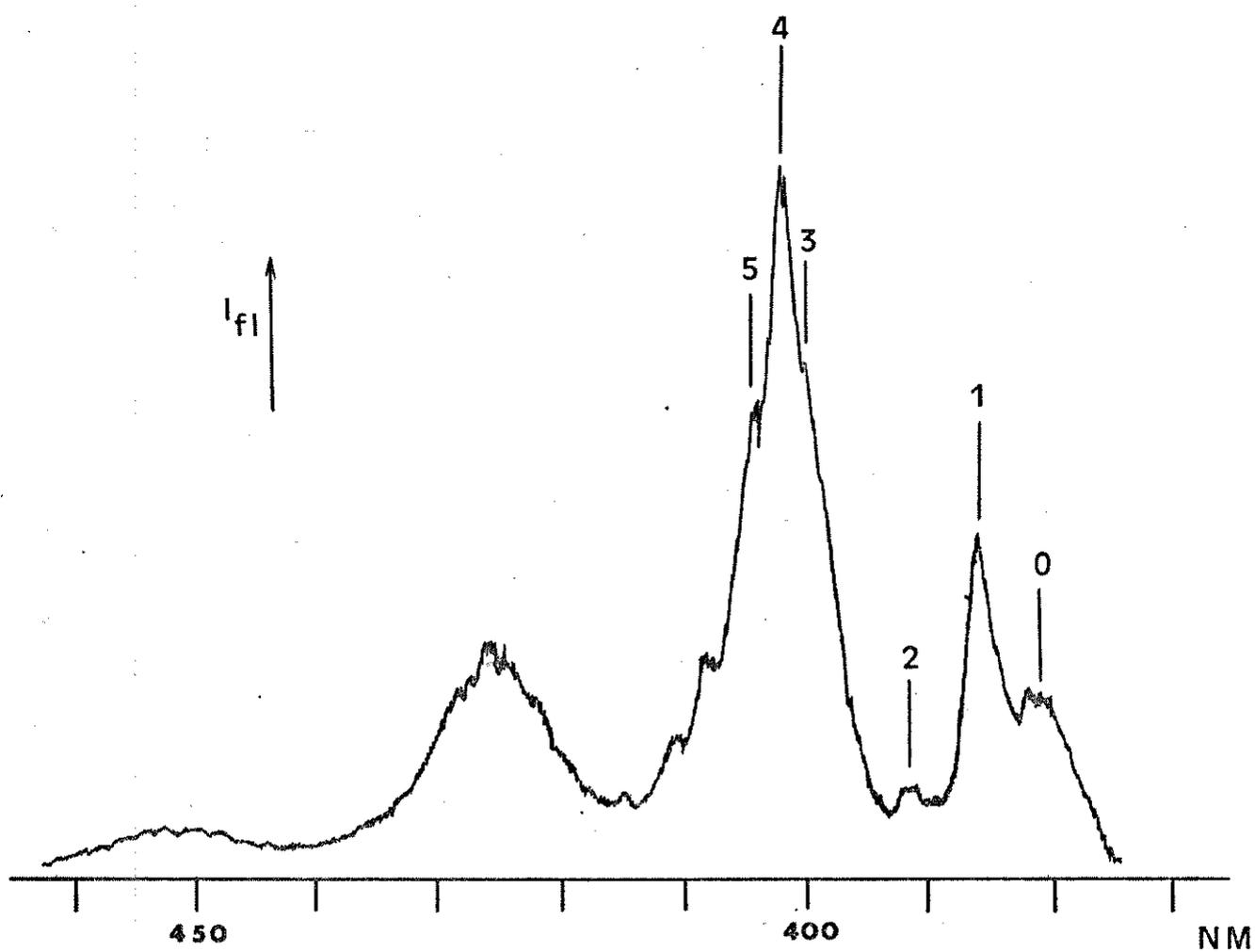
Pico nº	nm	NO (cm ⁻¹)	Δ NO	Assinalamento
1	392,5	25480	0	-----
2	394	25381	164	-----
3	397	25189	291	-----
4	399	25063	417	Distorção C-C A ₁
5	402	24876	604	Distorção C-C A ₁
6	411,5	24301	1179	A ₁
7	413,5	24184	1296	-----
8	415	24096	1384	-----
9	418,5	23895	1585	-----

O assinalamento é feito segundo a referência (65).

As bandas encontradas correspondem aos trabalhos de MacNab e Sauer⁽⁶⁶⁾ e a estrutura vibracional coincide com a encontrada por Romanovskii⁽⁶⁷⁾ no espectro de fluorescência em etanol à temperaturas do Hélio líquido.

O espectro de fluorescência do antraceno 10⁻³ M em n-heptano apresentado na figura (24) mostra como principais também a banda de distorção do esqueleto carbônico totalmente simétrica a 403 cm⁻¹, correspondente à banda de 417 cm⁻¹ na acridina, bem como a vibração a 1416 cm⁻¹ assinalada como do estiramento simétrico das ligações C-C correspondendo à banda de 1179 cm⁻¹ na acridina^(68,69). Tomando por base os resultados à temperaturas mais baixas^(66,67,69), e também de nossas medidas é possível perceber a natureza ππ* do estado fluorescente da acridina claramente mesmo a 77 K onde já se tem uma considerável interferência devido a acoplamentos da estrutura vibrônica com os modos reticulares que mascaram sobremaneira a estrutura vibracional do espectro.

Figura (24) - Fluorescência de uma solução 10^{-3} M de antraceno em etanol/n-heptano mostrando a estrutura vibracional.

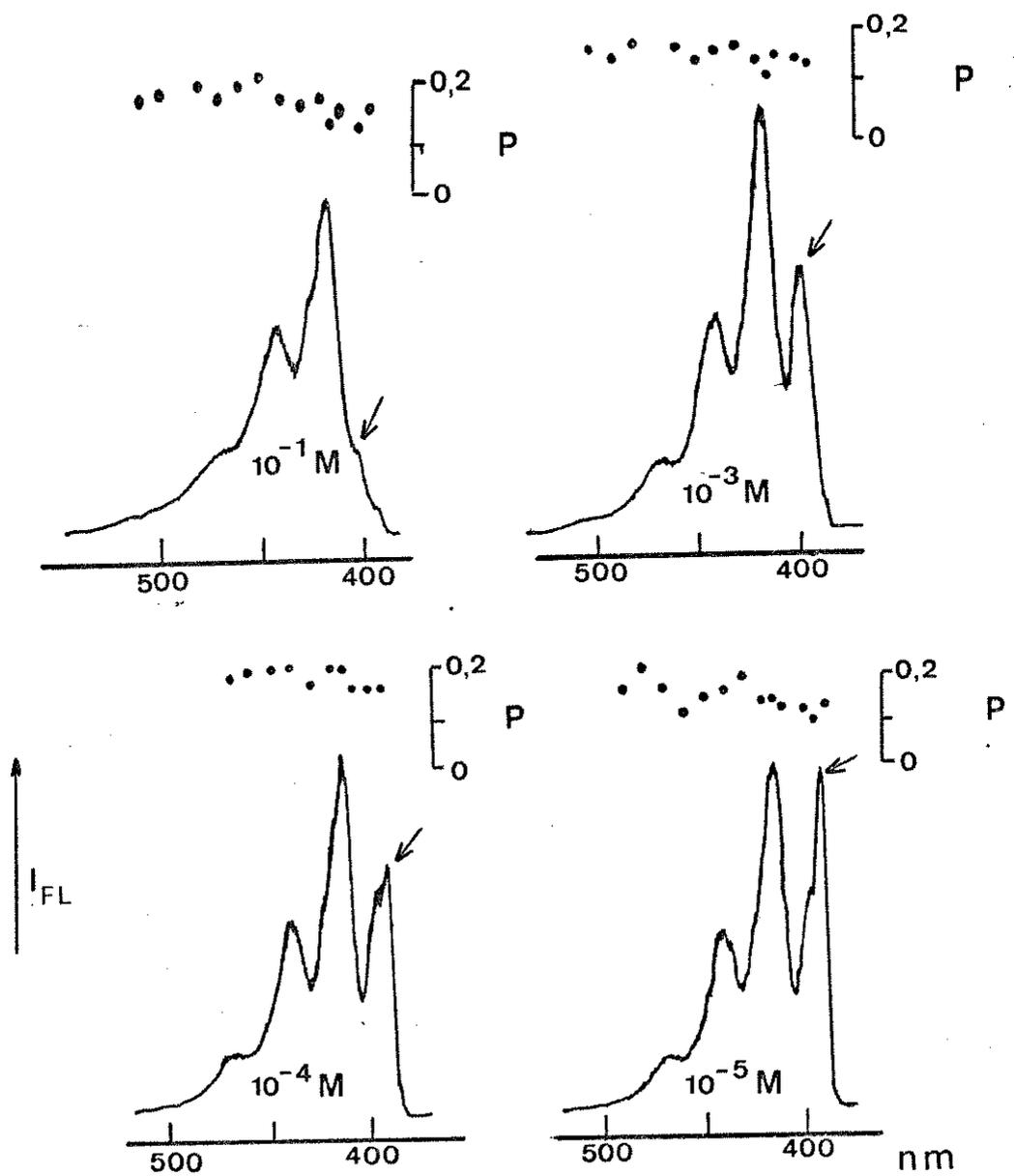


A polarização da fluorescência da acridina em etanol confirma o caráter planar da emissão, sendo que na faixa entre 10^{-6} M e 10^{-1} M se mantém ao longo de todo o espectro com grau de polarização entre + 0,1 e + 0,2, não apresentando modificações dentro dessa faixa de concentrações que possam sobressair do erro experimental calculado em aproximadamente 0,05 a partir da faixa de ruído nos contornos espectrais. A figura (25) mostra os espectros obtidos nas várias concentrações com os respectivos graus de polarização. Um fato notável nesses espectros é a diminuição na intensidade relativa da banda 0-0 com o aumento da concentração ao ponto que na solução 10^{-1} M desaparece com a estrutura de maior energia do espectro. Esse fenômeno é explicado provavelmente pela auto supressão gerada pela absorção da banda puramente eletrônica causada pela aglomeração molecular. Nos espectros de soluções mais diluídas a banda 0-0 é bastante intensa devido ao isolamento que as moléculas de acridina se encontram na matriz do solvente ; ao passo que nas mais concentradas maior é a possibilidade de ocorrerem transferências de energia de excitação eletrônica das moléculas excitadas para as não excitadas, especialmente da região próxima a transição 0-0 que é a mais efetiva para transferências ressonantes.

ii) O efeito da intensidade da ponte de hidrogênio na fluorescência.

Uma interação do tipo ponte de hidrogênio pode se manifestar no espectro da fluorescência de uma determinada substância desde que a intensidade da interação seja suficiente para manter um complexo estável no estado excitado. Algumas substâncias heterocíclicas como a pirimidina e a pirazina formam complexos com doadores de hidrogênio tais como a água, alcoóis fluorados e ácidos, sendo a manifestação

Figura (25) - Espectros de fluorescência da acridina em etanol a varias concentrações.



espectroscópica do fenômeno proporcional à força da interação (70). De uma maneira geral o complexo formado pela ponte de hidrogênio aparece na emissão de fluorescência (e em certos casos também na fosforescência) como um tipo de alargamento na região de menor energia e no espectro de fotoexcitação como uma absorção também deslocada para maiores comprimentos de onda.

Com a intenção de averiguar o efeito de uma possível interação desse tipo entre a acridina e solventes próticos foram estudadas as emissões de fluorescência da acridina em etanol e trifluoretanol, que fornecem uma ordem crescente de interação do próton ácido com o nitrogênio heterocíclico (71).

A primeira série de experimentos foi levada a efeito com soluções de etanol. Na figura (26) se vê o espectro de excitação corrigido de uma solução 10^{-3} M de acridina em etanol acompanhado do espectro de fluorescência da mesma solução excitado em 310 nm. Examinando a estrutura dos dois espectros é facilmente observável a semelhança que apresentam entre si, formando uma imagem especular quase que perfeita. Evidentemente tal semelhança se deve ao fato de que o estado emissor é o mesmo que está sendo excitado - ${}^1L_a(\pi\pi^*)$. O etanol não parece formar com a acridina um complexo tão forte ao ponto de se manifestar no espectro de fluorescência, como se pode notar examinando a figura (27) que retrata os espectros de excitação da fluorescência de uma solução 10^{-4} M com comprimentos de onda de emissão escolhidos em 420 nm e 470 nm que seriam indicados para observar a emissão da acridina livre e ligada respectivamente. A fluorescência da acridina em trifluoretanol apresenta praticamente a mesma polarização da emissão em etanol, e também parece não variar com a concentração da solução. A figura (28) mostra os espectros de fluorescência de soluções 10^{-2} M e 10^{-3} M de acridina em trifluoretanol com os respectivos graus

Figura (26) - Espectros de fluorescência e excitação da fluorescência de uma solução 10^{-3} M de acridina em etanol.

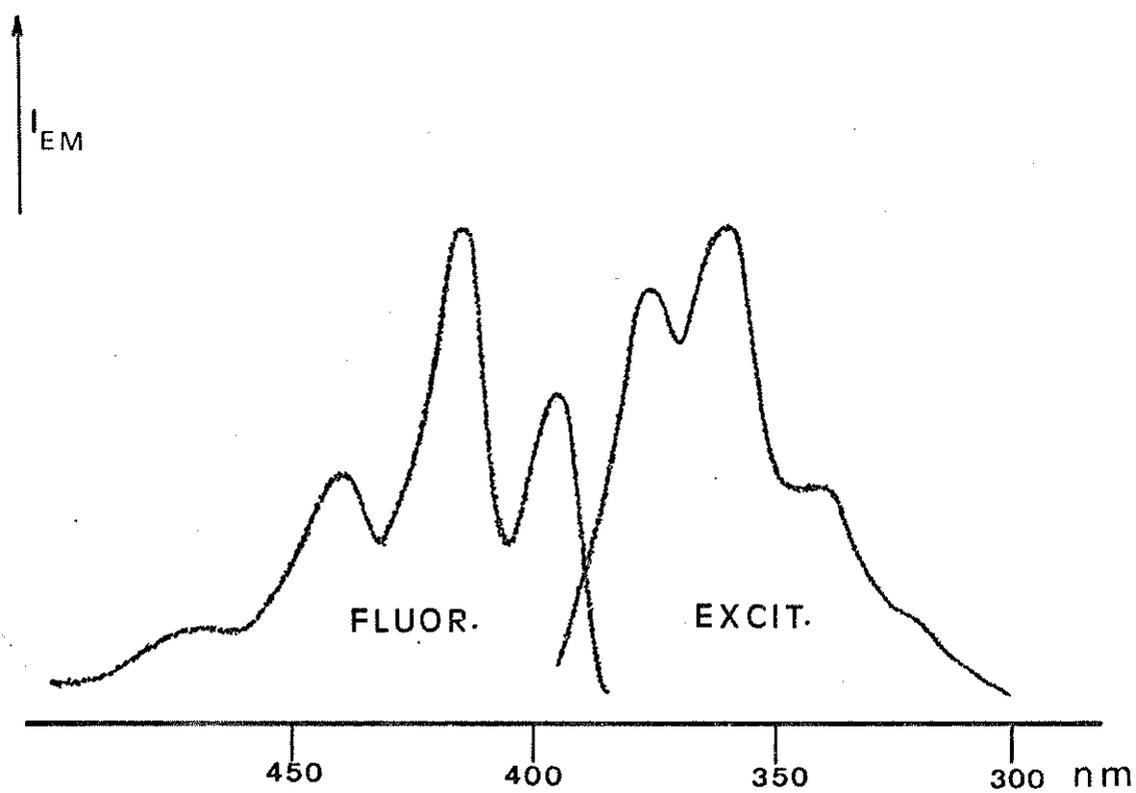


Figura (27) - Espectros de excitação da acridina em etanol 10^{-3} M tirados a comprimentos de onda de emissão diferentes

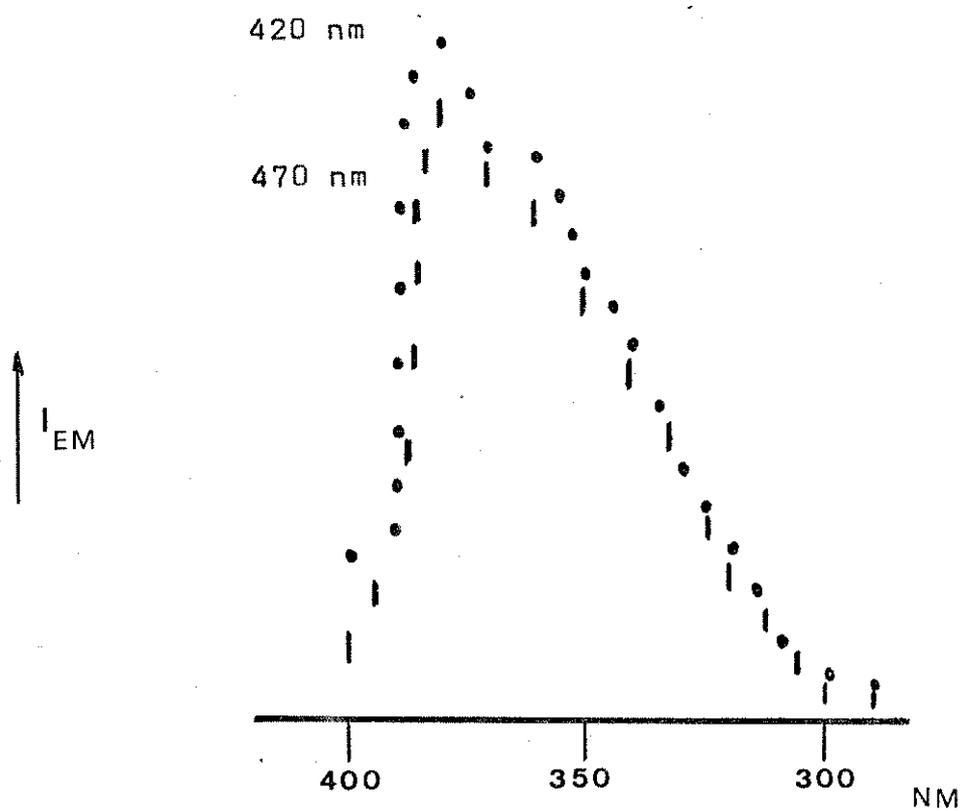
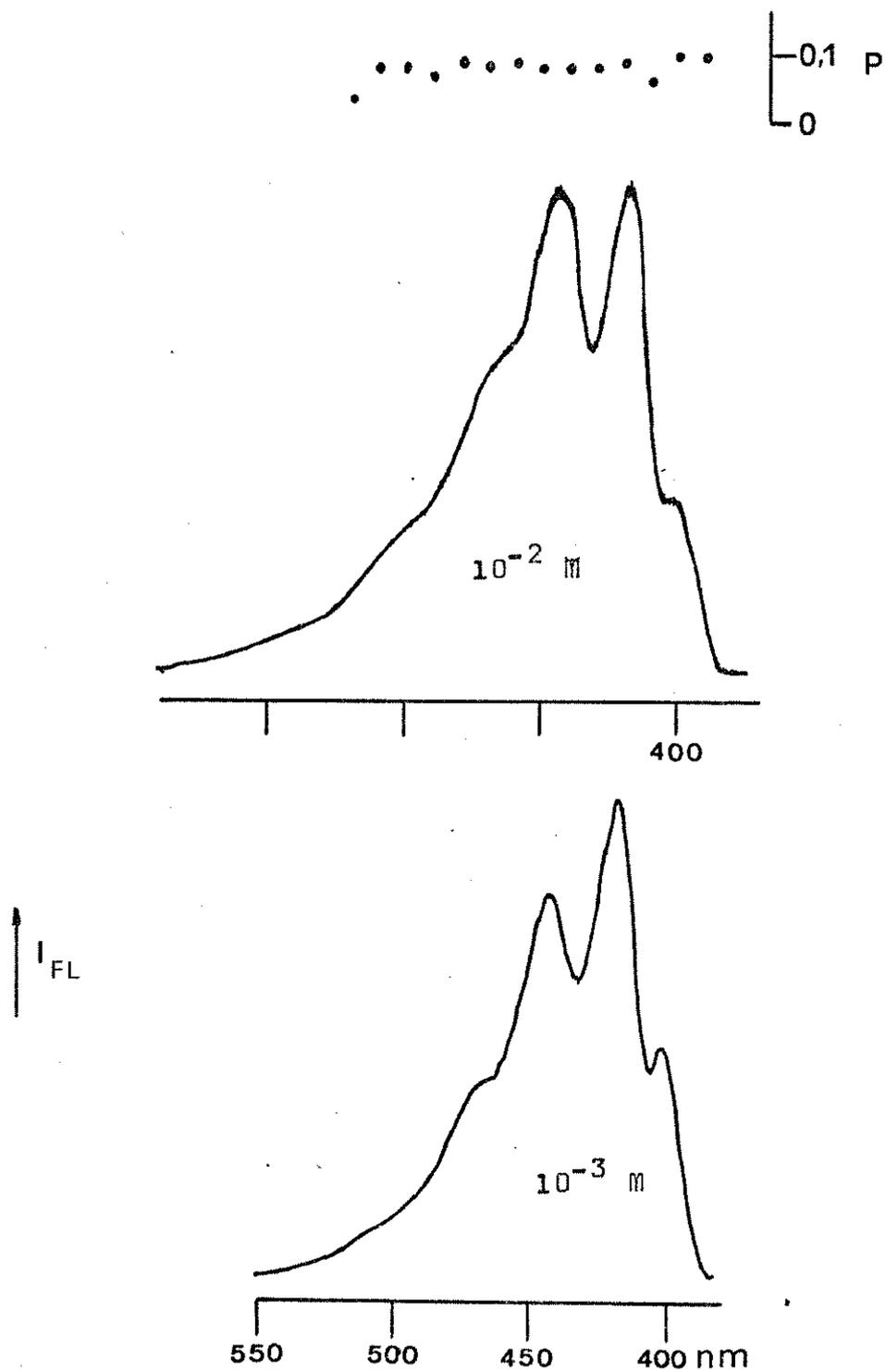


Figura (28) - Espectros de fluorescência de soluções de acridina em trifluoretanol.



de polarização. Como no caso das soluções em etanol a banda 0-0 que neste solvente se situa em 410 nm sofre diminuição em sua intensidade relativa com o aumento na concentração. Além dessa modificação se nota que a região de comprimentos de onda acima de 460 nm adquire uma maior presença na emissão com relação à região entre 390 nm e 430 nm. Isso pode ser motivado por um fenômeno de natureza semelhante ao apresentado pelas soluções etanólicas. A evidência de que o trifluoretanol forma um complexo ligado por ponte de hidrogênio à acridina, estável no estado excitado é dada pelas características do espectro de excitação da fluorescência de uma solução 10^{-2} M obtido a partir de dois comprimentos de onda de emissão ; 420 nm e 450 nm. Como se pode ver na figura (29) o espectro obtido com a emissão fixa em 450 nm apresenta uma estrutura adicional entre 390 nm e 420 nm que não está presente no espectro com a emissão centrada em 420 nm. Essa estrutura se deve provavelmente à excitação do complexo acridina-trifluoretanol.

Os espectros de emissão e excitação da acridina em etanol+HCl são mostrados na figura (30). Nessas condições a acridina se encontra protonada formando o cátion Ac^+ que é o caso extremo de um complexo contendo uma ligação de hidrogênio. Como se pode ver a banda 0-0 da fluorescência se acha deslocada para a região entre 430 nm e 440 nm e o máximo de absorção dessa banda está entre 400 nm e 410 nm. Esse resultado é uma evidência a favor da existência dos complexos álcool-acridina, especialmente no caso do trifluoretanol.

Figura (29) - Espectros de excitação da acridina em trifluore-
tanol tirados a diferentes comprimentos de
onda de emissão.

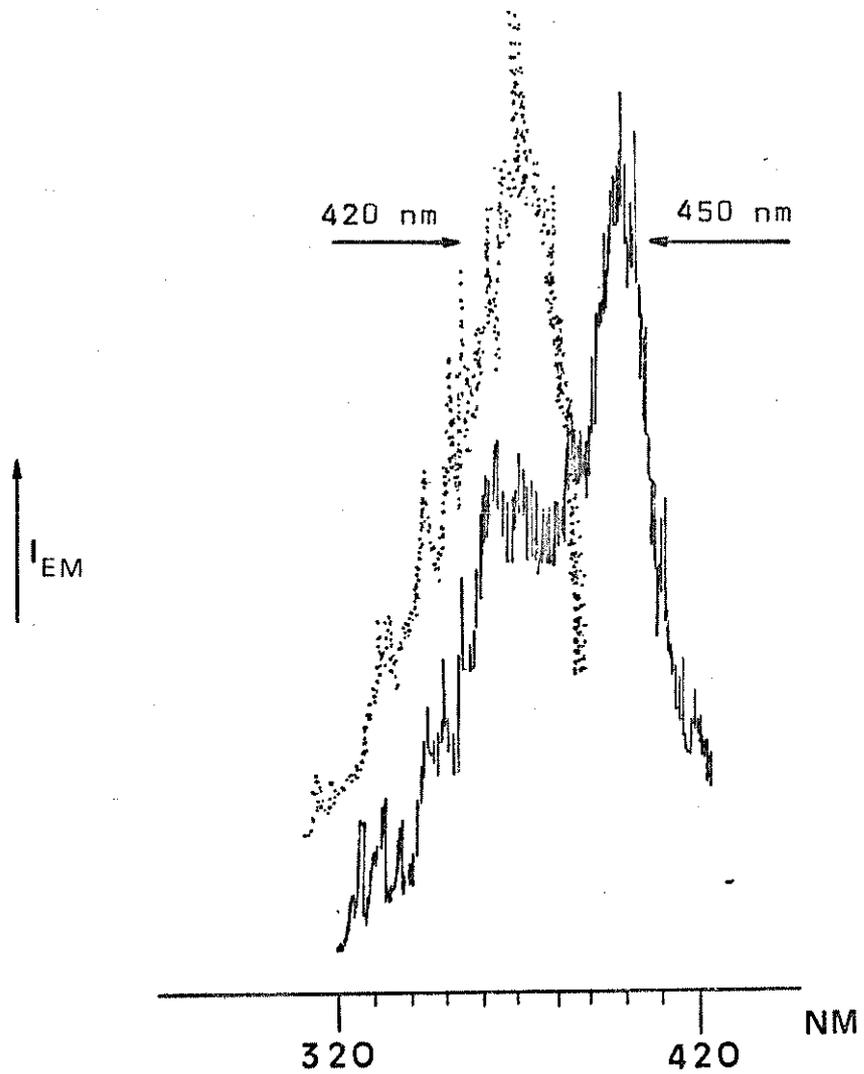
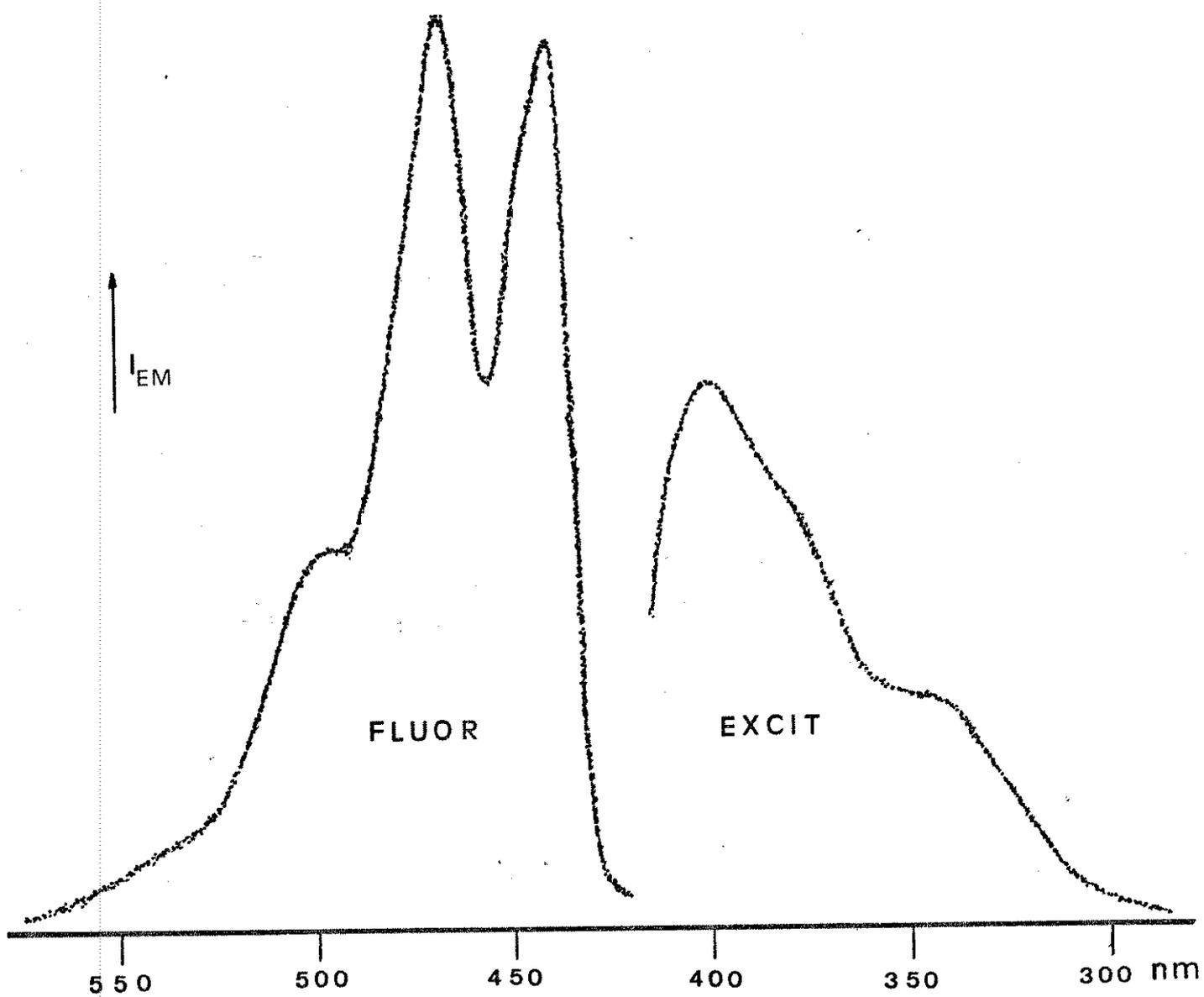


Figura (30) - Espectros de fluorescência e excitação da fluorescência de uma solução de acridina em etanol + HCl.



4.1-2) A EMISSÃO DUPLA EM HIDROCARBONETOS. AS EVIDÊNCIAS DO CARATER $\pi\pi^*$ DO ESTADO FLUORESCENTE E A EMISSÃO PROVENIENTE DE AGREGADOS.

i) Características do efeito Shipolskii.

Certas soluções de moléculas aromáticas em solventes hidrocarbonetos apresentam espectros de absorção e emissão eletrônica que possuem estruturas vibracionais surpreendentemente resolvidas. Esse efeito leva o nome de "efeito Shipolskii" devido a seu descobridor⁽⁷²⁾, e os espectros, cujas bandas se assemelham às linhas de emissão dos átomos são chamados "quasilineares".

O efeito Shipolskii é explicado pelo fraco acoplamento eletrôn-fonon do centro de impureza com a rede cristalina do solvente⁽⁷³⁾, e sua interpretação mais aceita é a dada por Rebane e Krizhnyakov⁽⁷⁴⁾, que analisam a aparição do espectro quasilinear como um fenômeno ótico análogo ao efeito Mossbauer⁽⁷⁵⁾. Devido à interação eletrôn-fonon é gerado um deslocamento na posição de equilíbrio dos modos de vibração do cristal pela transição eletrônica que ocorre na impureza. O espectro desses sistemas se manifesta como uma linha zero-fonon acompanhada de suas réplicas vibracionais, e uma detalhada análise dos intervalos de frequência desse multiplete revela que há uma coincidência com as frequências dos modos óticos do cristal solvente. Experimentos com variação de temperatura em espectros quasilineares de hidrocarbonetos aromáticos mostram que a 4,2 K a linha zero-fonon aparece separada das bandas laterais devido aos fonons, e que com o aumento da temperatura a intensidade da linha zero-fonon decresce provocando um achatamento da banda acompanhado de um deslocamento em seu máximo⁽⁷⁶⁾. Quanto maior o acoplamento maior é o "achatamento" espectral, e quando este se apresenta fraco, a banda zero-fonon sobressai com grande intensidade gerando o espectro quasilinear.

A estrutura cristalina dos normal-alcanos em sua generalidade apresenta polimorfismo⁽⁷⁷⁾. Isso leva à observação de que os espectros quasilineares das soluções cristalinas de impurezas nessas substâncias mostram estrutura multiplète explicada por absorções e emissões de moléculas contidas nas varias formas polimorfas do cristal do solvente. Além disso, o arranjo da impureza na matriz policristalina pode ocorrer na forma de moléculas isoladas dissolvidas na matriz do hidrocarboneto, agregados polimoleculares e secreções microcristalinas, levando a que os espectros de absorção e emissão eletrônica desses sistemas sejam consideravelmente dependentes da concentração, velocidade de resfriamento, presença de impurezas adicionais e outros fatores. É possível dividir as soluções congeladas com espectros quasilineares em dois grandes grupos⁽⁷³⁾ :

1) No primeiro grupo o espectro quasilinear é observado em soluções bastante diluídas. Na medida que a concentração é aumentada surgem bandas difusas que se sobrepõe ao espectro quasilinear em comprimentos de onda mais altos. Com o aumento da concentração essas bandas difusas se transformam no espectro do cristal da impureza. A intensidade das quasilinhas decresce com o resfriamento lento das soluções, os espectros de excitação da fluorescência são diferentes em diferentes centros e concentrações, eo espectro de excitação da fluorescência sensibilizada coincide com o espectro de absorção da emissão difusa. O espectro quasilinear é originado a partir de moléculas isoladas na matriz parafínica, enquanto que as bandas largas pertencem a agregados moleculares. Esse comportamento espectral em função da concentração é característico de sistemas cujas dimensões lineares da impureza e do solvente são comparáveis, como por exemplo benzeno em ciclo-hexano, antraceno em normal-heptano e fenantreno em normal-hexano. Nesse caso é fácil para as moléculas da impureza

substituírem moléculas do solvente em seu retículo cristalino, sendo a agregação causada pela supersaturação.

2) O segundo grupo que apresenta espectros quasilineares são as soluções de hidrocarbonetos aromáticos planos e ramificados em parafinas de menores dimensões moleculares. O fenômeno nesse caso é explicado por um efeito orientador das moléculas da impureza nas moléculas relativamente menores do solvente. Quando as concentrações são baixas, o espectro consiste de bandas difusas e quando a concentração aumenta o espectro se torna quasilinear, acompanhado frequentemente pela aparição de bandas de agregados e microcristais. Nessas soluções um aumento na concentração causa um aumento na extensão do ordenamento das moléculas do solvente levando a um decréscimo no alargamento devido às bandas laterais de fonons, sendo o assinalamento do espectro quasilinear para as moléculas isoladas confirmado também pela característica estrutural do espectro de excitação da fluorescência e pela ausência de transferência de energia de excitação eletrônica a partir desses centros.

O primeiro grupo, devido à sua relação entre as dimensões do solvente e da impureza interessa mais de perto o trabalho apresentado nesta tese, uma vez que a acridina dissolvida em n-heptano, n-hexano e iso-octano possui as características necessárias para nele figurar. A observação de que o espectro de fluorescência e o de absorção eletrônica do antraceno em n-parafinas é dependente da concentração foi feita por Klimova e Nersesova⁽⁷⁸⁾ que notaram duas estruturas para a absorção e fluorescência entre 10^{-2} M e 10^{-4} M ; uma estrutura quasilinear e uma parte difusa a menores energias. O espectro quasilinear que se inicia a 383 nm pertence a moléculas isoladas na matriz e o espectro difuso que começa em 410 nm é associado por esse autores

com agregados de antraceno que se formariam devido ao processo de cristalização do solvente. Estudando a emissão de soluções de antraceno em ciclohexano cristalino, Ferguson⁽⁷⁹⁾ assinalou as mesmas emissões ao monômero e ao excímero de antraceno formado a altas concentrações da impureza. A banda difusa apresentada pelos espectros de absorção e fluorescência do antraceno em uma mistura 3:1 de isopentano-metilciclohexano foi identificada posteriormente por Chandross, Ferguson e McRae⁽⁸⁰⁾ como pertencente a um dímero estável no estado fundamental eletrônico. Esses pesquisadores notaram que agregados de maiores dimensões tais como trímeros, tetrameros, etc., aparecem também na região de menores comprimentos de onda dependendo da maneira que é feito o resfriamento da solução. Glyadkovski, Klimova e Nersesova⁽⁸¹⁾ estudaram as soluções de antraceno em n-heptano e também transferências de energia eletrônica em soluções mistas de naftaceno e antraceno em n-heptano a 77K, identificando duas formas de agregados de antraceno às quais chamaram de tipos A e B, e que possuem espectros de absorção e emissão distintos.

A partir dessa época efeitos semelhantes foram sendo identificados para várias substâncias, em sua maioria hidrocarbonetos aromáticos. A aparição de espectros quasilineares em soluções parafínicas de oxido de difenileno foi estudada por Nakhimovskaya⁽⁸²⁾, observando que esses sistemas também dão origem a espectros que correspondem a formações constituídas por grupos de moléculas do soluto. O próprio Shipolskii juntamente com Klimova, Nersesova e Glyadkovski⁽⁸³⁾ estudou a dependencia dos espectros de absorção de soluções congeladas de naftaleno em n-alcenos com a concentração. Nesse trabalho os autores estabeleceram firmemente o mecanismo de agregação das moléculas do soluto que com o aumento gradativo na concentração das soluções

se transformam em microcristais de naftaleno, além de contestarem as conclusões de Kawakubo, Okada e Shibata⁽⁸⁴⁾ de que as bandas difusas que aparecem no espectro de fluorescência do naftaleno em n-hexano e c-hexano 5×10^{-2} M provêm de excímeros.

Estudos mais sofisticados sobre a natureza da dependência dos espectros eletrônicos das soluções de antraceno em n-parafinas com a concentração foram feitos por Bolotnikova e Gurov⁽⁸⁵⁾. Esses autores estudaram por meio de um microfotômetro a fluorescência de várias regiões da mesma amostra congelada concluindo que os vários tipos de espectros assim obtidos correspondem a emissões que partem de centros diferentes, mostrando a heterogeneidade das soluções concentradas de aromáticos em n-parafinas congeladas. As emissões de bandas largas e quasilineares foram encontradas partindo de regiões espaciais distintas. Investigando a dependência das intensidades relativas da banda larga e do espectro quasilinear no espectro de absorção do difenileno em n-parafinas a várias concentrações, Klimova, Oglobina, Nersesova e Glyadkovski⁽⁸⁶⁾ concluíram que se tratam de dois centros de atividade ótica distintos, afirmando que as moléculas isoladas dão origem ao espectro quasilinear, e que agregados separados espacialmente daquelas são os responsáveis pela banda larga e difusa. Os autores observaram que a concentração em que aparecem as quasilinhas isoladas varia de solvente para solvente.

Embora, como já foi visto muita coisa tenha sido estudada nesse campo, somente pesquisas recentes têm mostrado fenômenos parecidos com substâncias N-heterocíclicas; especialmente os trabalhos de Schauer, Lee e Bernstein⁽⁸⁷⁾ que estudando soluções criogênicas de pirazina em propano observaram que a baixas temperaturas há formação de aglomerados de soluto com diâmetros da ordem de 10^3 Angstroms. O estudo simultâneo de outros sistemas como por exemplo benzeno em

propano e CF_4 os autores concluíram que a formação dos agregados é determinada pela solubilidade de cada sistema. Os agregados de pirazina em propano mostram espectro de absorção eletrônica distinto do espectro de soluções do monômero, apresentando deslocamento para o vermelho. Posteriormente Lee, Li e Bernstein⁽⁸⁸⁾ estudaram soluções criogênicas da mesma substância em CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_2H_4 , C_3H_6 e $1-C_4H_8$, concluindo que o espectro dos agregados sendo do tipo microcristalino não é afetado por mudanças no solvente.

ii) Efeito da concentração na fluorescência da acridina em hidrocarbonetos.

As propriedades espectroscópicas da acridina e alguns derivados foram estudadas por Klimova, Nersesova, Prozorovskaya e Ter - Sarkisyan⁽⁸⁹⁾, observando que o espectro de absorção dessa substância em n-octano a 77K se divide em dois sistemas parcialmente superpostos; o primeiro consistindo de quasilinhas com largura de $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$ e o segundo em uma série de bandas largas e difusas. O espectro de fluorescência da acridina nas mesmas condições consiste de quasilinhas fracas na faixa de menores comprimentos de onda e bandas difusas intensas na região acima de 415 nm. Os autores associam a presença a presença dessa banda larga ao par não ligante do nitrogênio heterocíclico, ou seja; a uma transição $\pi\pi^*$ cujo assinalamento dizem estar baseado na polarização da banda e em seu deslocamento para menores energias (ou desaparecimento) quando em soluções de etanol.

Anteriormente MacNab e Sauer⁽⁶⁶⁾ estudaram os espectros de absorção eletrônica do antraceno, antraceno d_{10} e da acridina em matrizes n-parafínicas, observando um comportamento peculiar no espectro de absorção da acridina em n-heptano a 77K. Em concentrações por volta de 10^{-3} M e maiores o espectro dessa substância apresenta uma banda larga a 395 nm que desaparece completamente por vol

ta de 10^{-5} M e que não existe na temperatura do ambiente. Os autores assinalam essa banda como sendo oriunda de um dímero em analogia aos resultados conhecidos para o antraceno no mesmo solvente⁽⁸⁰⁾. A fraca intensidade da emissão em hidrocarbonetos tem sido o maior empecilho para o estudo fotofísico da acridina nesses solventes, e o comportamento desses sistemas permanece um tanto obscuro ainda em nossos dias.

No decurso de nossos experimentos foram estudados os espectros de fluorescência de soluções de acridina em alguns alcanos. A intenção desses experimentos é a observação do efeito Shipolskii e o assinalamento do primeiro estado excitado eletrônico singlete. Naturalmente o sistema que recebeu maior atenção são as soluções de acridina em normal heptano, que por ser o arranjo que apresenta um maior grau de isomorfismo, dele é esperado o melhor efeito. A primeira observação feita foi da fluorescência da acridina em n-heptano 10^{-3} M. A emissão é bastante fraca comparada com a fluorescência em etanol, estando as intensidades diferidas por pelo menos tres ordens de magnitude, julgando pela intensidade do sinal discriminado no contador de fótons. A mesma emissão foi posteriormente observada em soluções de iso-octano e normal hexano, sendo as intensidades praticamente da mesma ordem de grandeza mas obedecendo uma ordem $I_{n\text{-heptano}} > I_{i\text{-octano}} > I_{n\text{-hexano}}$. Na figura (31) é apresentada a emissão de uma solução 10^{-3} M em n-heptano com o respectivo grafico do grau de polarização pelo comprimento de onda, e na figura (32) estão os espectros das emissões em n-hexano e i-octano. A emissão consiste em uma banda larga e difusa, começando por volta de 400 nm e indo até as cercanias de 580 nm. Seu máximo está em 462 nm para a solução em n-heptano e 470 nm para as soluções de n-hexano e i-octano.

A principio essa emissão foi tida como proveniente de um estado $^1 \pi\pi^*$ que é assinalado por alguns autores como o de menor energia, entretanto a possibilidade de se tratar de uma interação intermolecu

Figura (31) - Espectro da luminescência de uma
solução 10^{-3} M de acridina em n-heptano -
excitação em 313 nm.

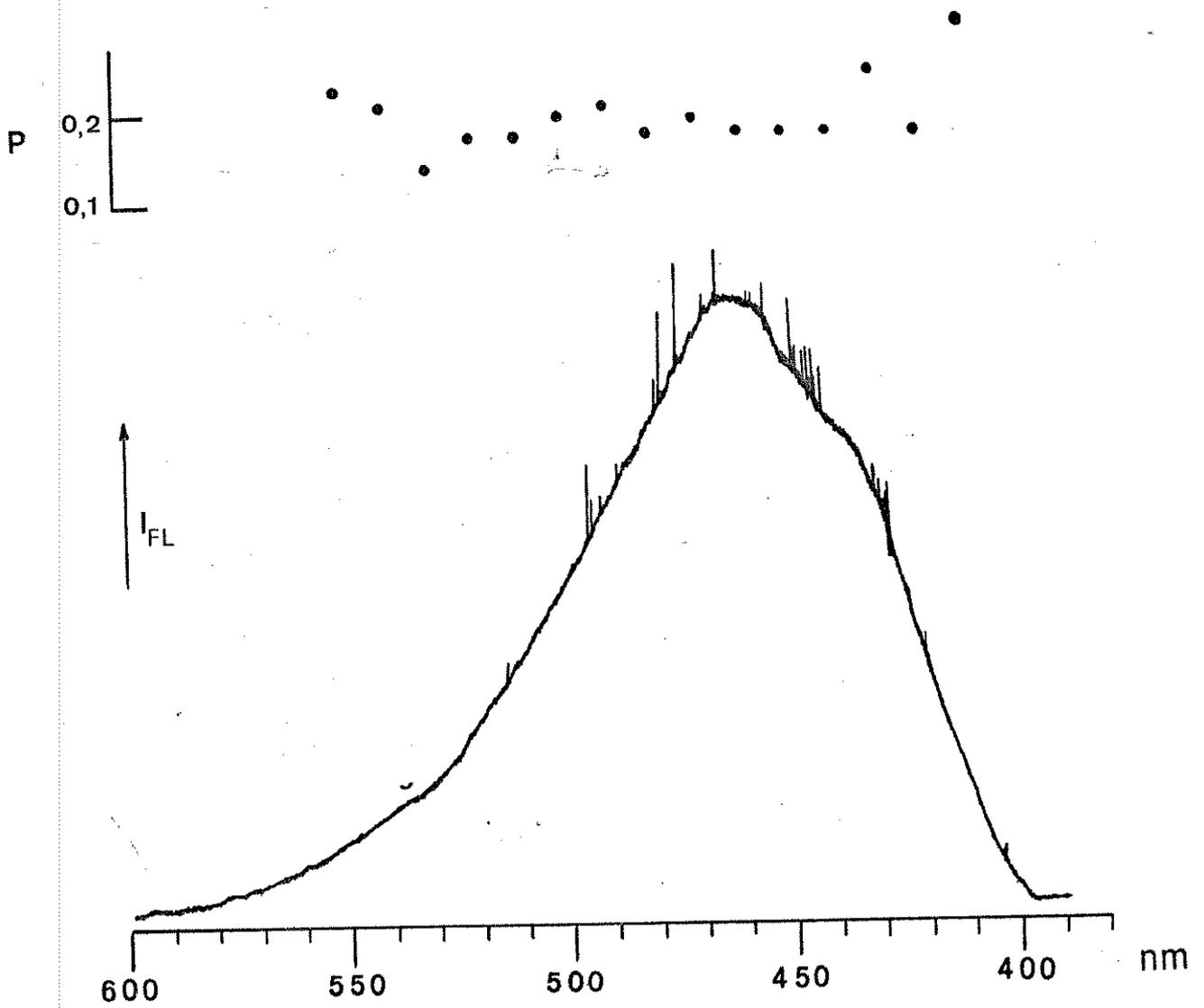
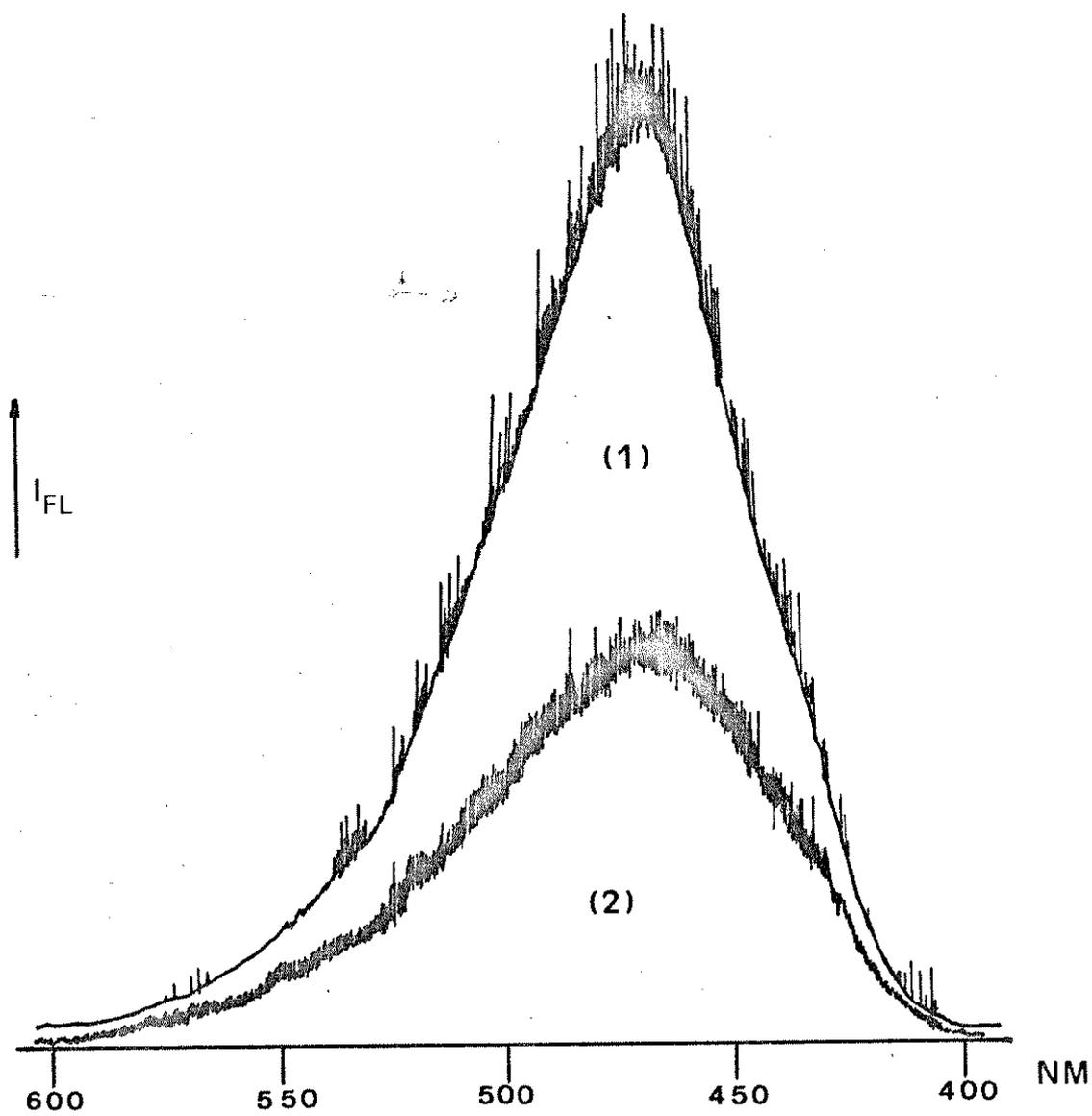


Figura (32) - Emissões da acridina em (1) i-octano 10^{-3} M e (2) n-hexano 10^{-2} M.



lar nos levou a realizar uma série de experimentos.

O primeiro experimento foi observar o comportamento dessa emissão com a concentração em soluções de n-heptano e n-hexano. Nas figuras (33) e (34) são apresentados os espectros desses sistemas em várias concentrações, nos quais se pode notar que em concentrações 10^{-4} M e menores, na região de maior energia começa a surgir uma estrutura que tem a sua intensidade relativa aumentada com a diluição progressiva da solução. Um gráfico do comportamento das intensidades relativas das duas emissões com a concentração entre 10^{-4} M e 10^{-6} M mostra as curvas da figura (35). Pode-se notar que a razão entre as intensidades não permanece constante nesse intervalo de concentrações, além de apresentar um crescimento não linear, indicando que o número de centros emissores responsáveis pela banda larga aumenta mais rapidamente com o aumento da concentração do que o número de centros que originam o espectro quasilinear. Isso é uma evidência de que o espectro quasilinear e a banda larga têm sua origem em centros de emissão diferentes que se formam na cristalização das soluções n-parafínicas de acridina. Nota-se que a concentração onde aparece o espectro quasilinear isolado difere para os dois solventes, indicando a importância provável da solubilidade no processo. Uma análise da polarização da fluorescência quasilinear isolada a 10^{-6} M em n-heptano mostra-se bastante semelhante com a da fluorescência em etanol, além de possuir uma estrutura praticamente idêntica àquela. O espectro de fluorescência da acridina absorvida em polietileno apresenta também a mesma estrutura como se pode ver na figura (36).

A partir desses resultados se conclui que a emissão quasilinear é a fluorescência da acridina isolada na matriz parafínica, uma vez que a baixas concentrações se nota claramente seu aparecimento isolado. A emissão difusa provém de interações intermoleculares. A emissão

Figura (33) - Emissões de fluorescência da acridina em n-heptano em varias concentrações.

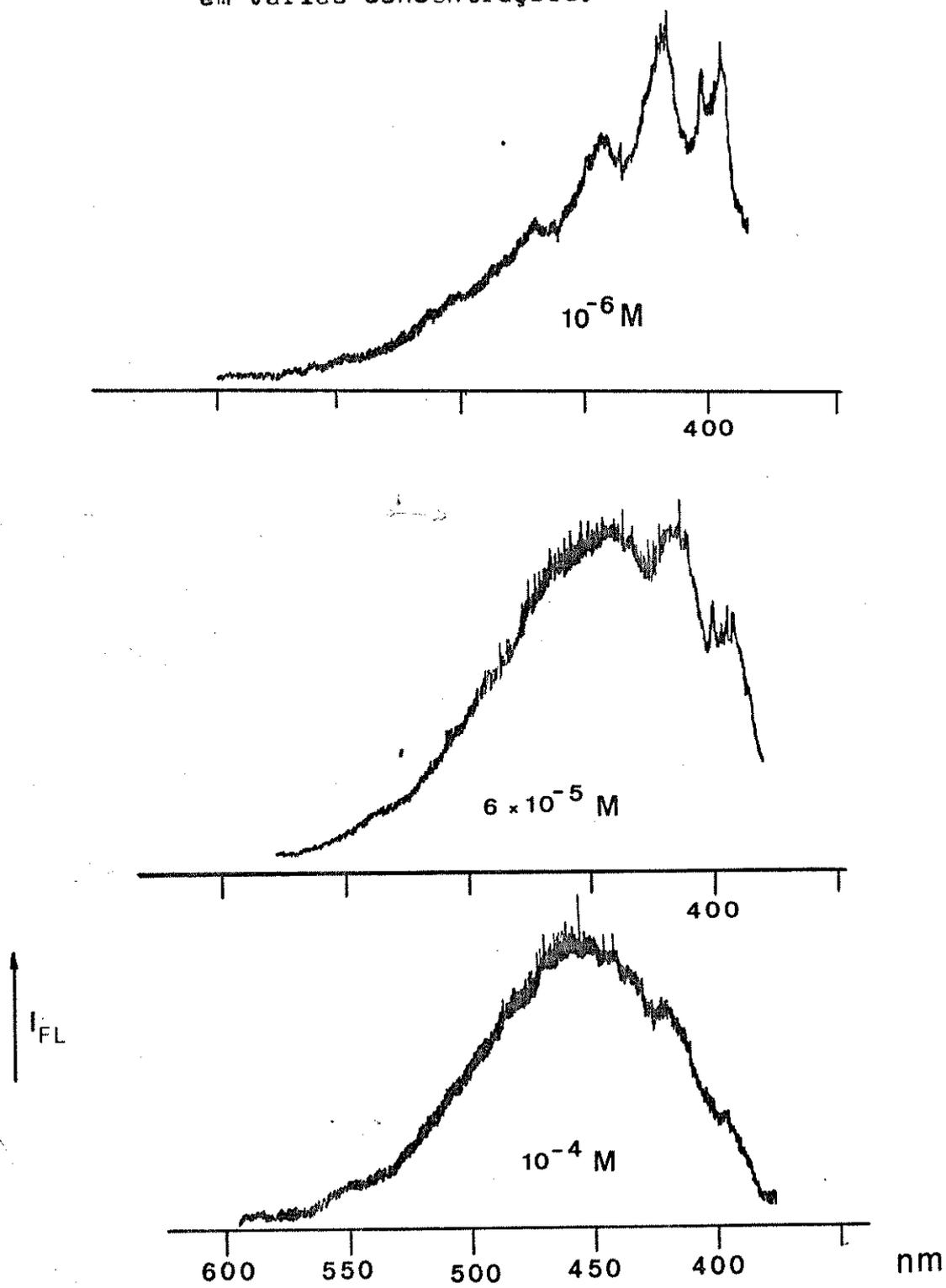


Figura (34)- Emissões de fluorescência
da acridina em n-hexano
a varias concentrações.

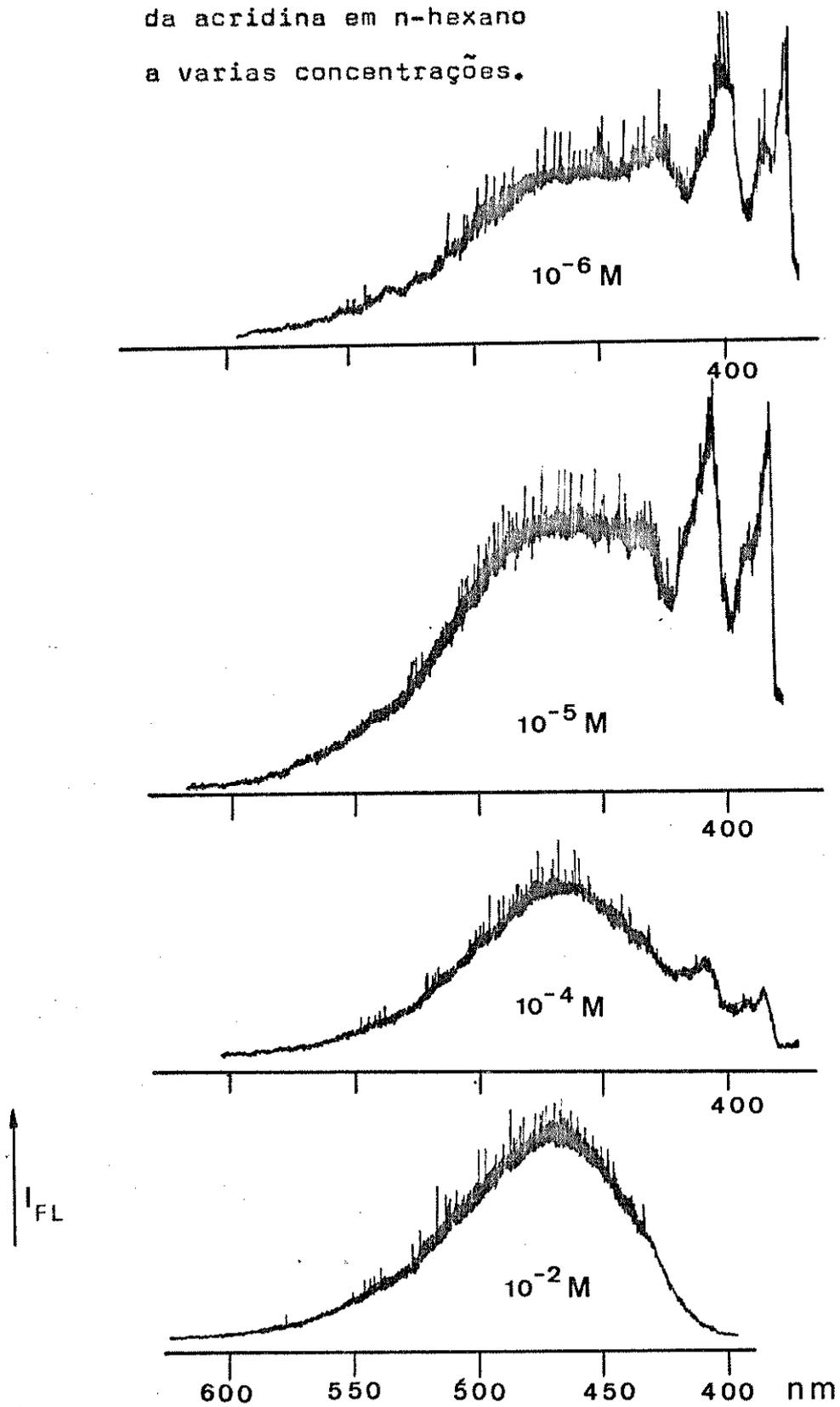


Figura (35) - Grafico da razão entre as intensidades de emissão do agregado (D) e do monômero (M) . Os circulos vazios se referem à soluções em n-hexano e os outros em n-heptano.

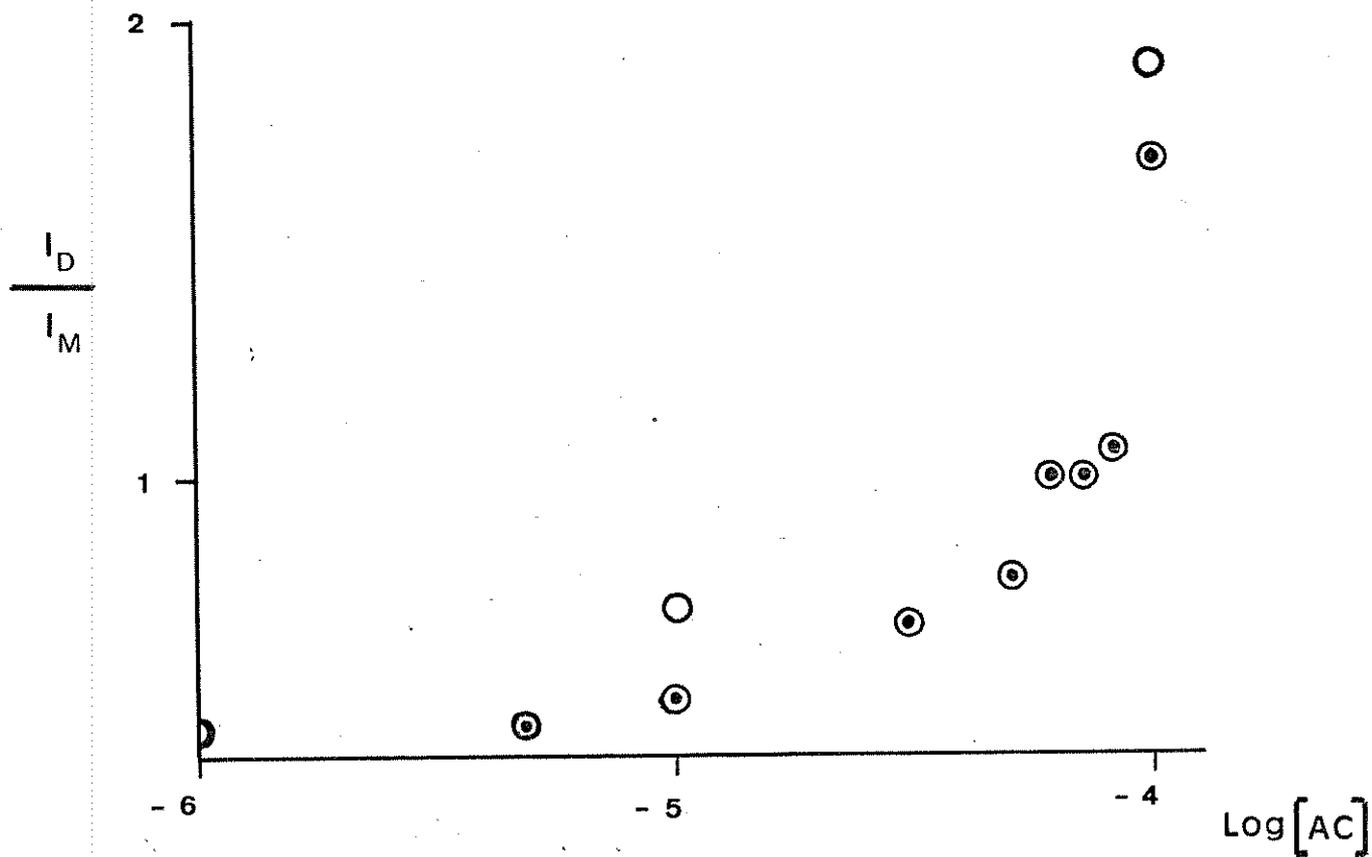
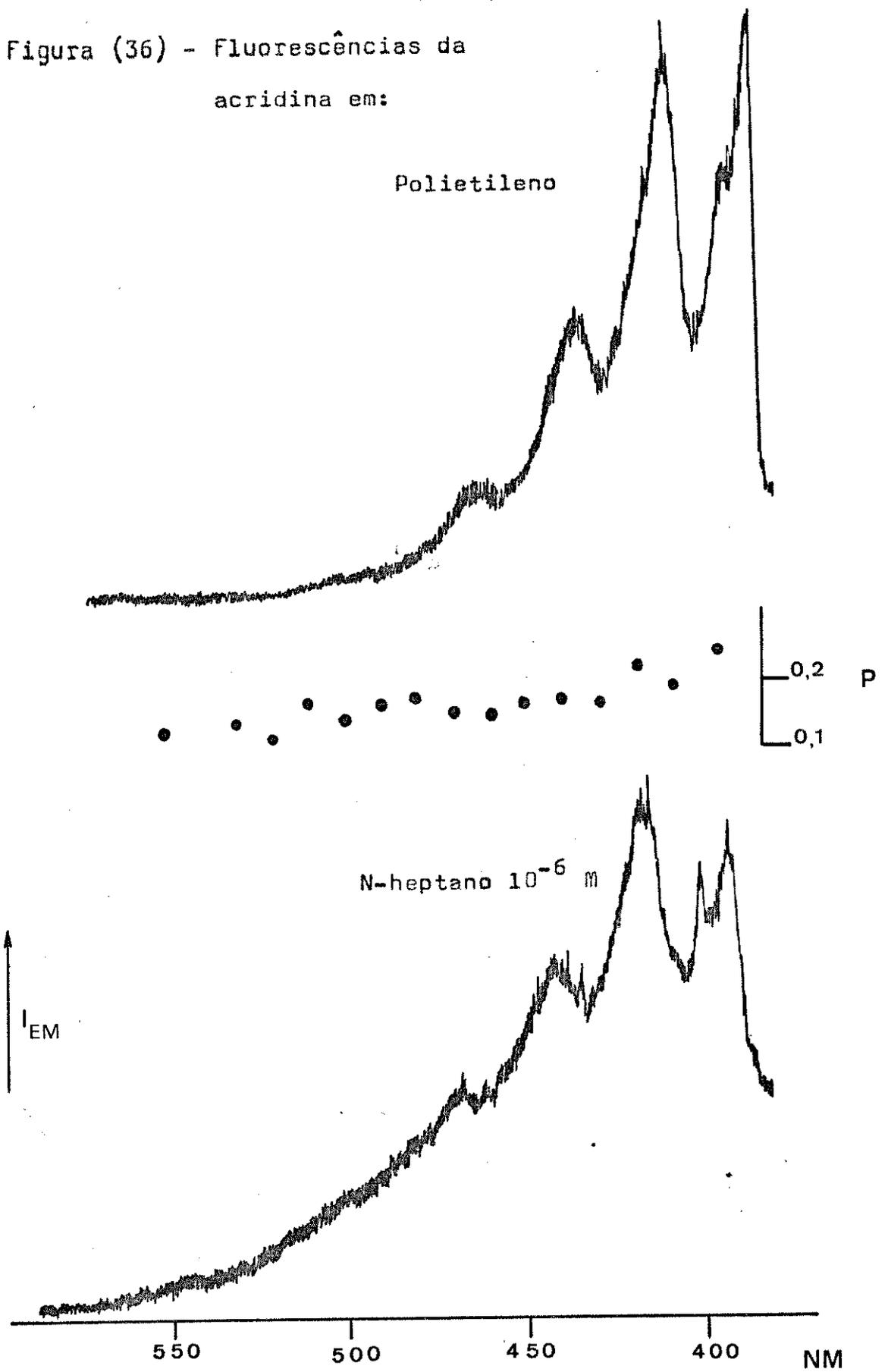


Figura (36) - Fluorescências da
acridina em:



de fluorescência monomérica da acridina em hidrocarbonetos parece evidentemente partir do estado ${}^1L_a(\pi\pi^*)$ da mesma maneira que em etanol. A posição da banda 0-0 puramente eletrônica é 392 nm em etanol, 385 nm em n-hexano, 387 nm em polietileno e 388 nm em n-heptano.

Uma outra característica da emissão dupla é sua dependência quanto ao processo de resfriamento da amostra. Dependendo da velocidade de resfriamento, a banda larga pode aumentar ou diminuir em sua intensidade relativa como se vê na figura (37) onde estão as emissões das soluções 10^{-5} M e 10^{-7} M da acridina em n-hexano resfriadas com velocidades diferentes. A solução duas ordens de magnitude mais diluída apresenta maior intensidade na emissão difusa contrariando o comportamento esperado na variação das intensidades relativas com a diluição.

Os resultados apresentados parecem deixar evidente que a emissão difusa não provém de uma transição monomérica da acridina. O espectro de excitação dessa emissão deixa evidente não se tratar de dímeros transientes instáveis no estado fundamental. O espectro de excitação de uma solução 10^{-3} M de acridina em n-heptano com a emissão centrada em 470 nm é apresentado na figura (38). Comparando esse espectro com o espectro de excitação em etanol, se vê que não se tratam de excitações do mesmo estado excitado, uma vez que o espectro em n-heptano além de ter uma distribuição espectral diversa do espectro em etanol, tem ainda sua estrutura deslocada em 10 nm para o vermelho. Se é feita uma deconvolução gráfica da emissão de banda larga da solução 10^{-3} M em n-heptano conforme se vê na figura (39), nota-se que as diferenças de energia entre os picos do espectro de excitação são as mesmas que entre os componentes da banda larga. Esses resultados indicam haver uma absorção por parte do estado que está emitindo em n-heptano, e seja qual for a associação que produza a emis

Figura (37) - Fluorescências de soluções de acridina em n-hexano resfriadas com diferentes velocidades.

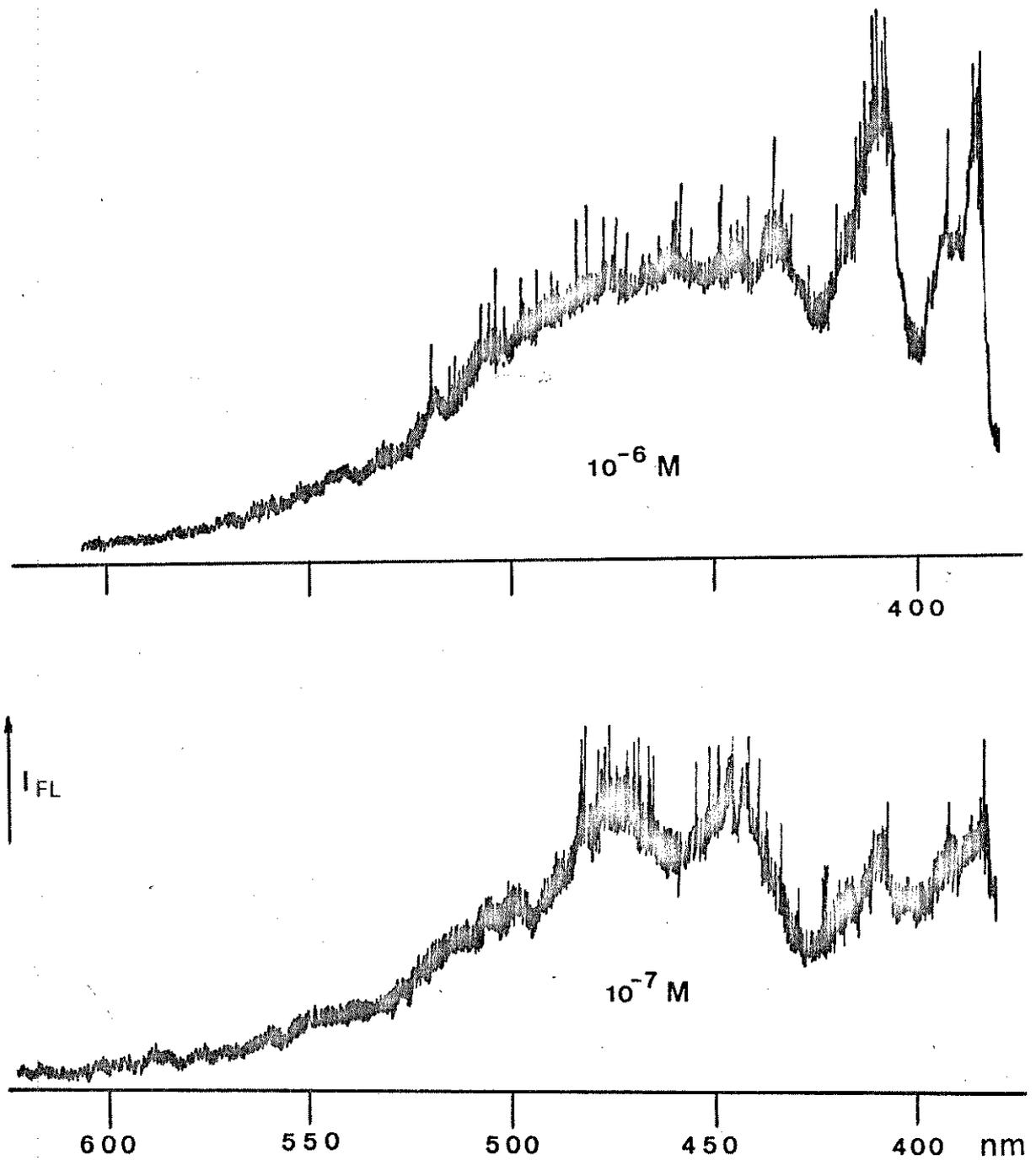


Figura (38) - Espectro de excitação de uma solução 10^{-3} M de acridina em n-heptano com a emissão centrada em 470 nm. A emissão da fluorescência é também mostrada como comparação.

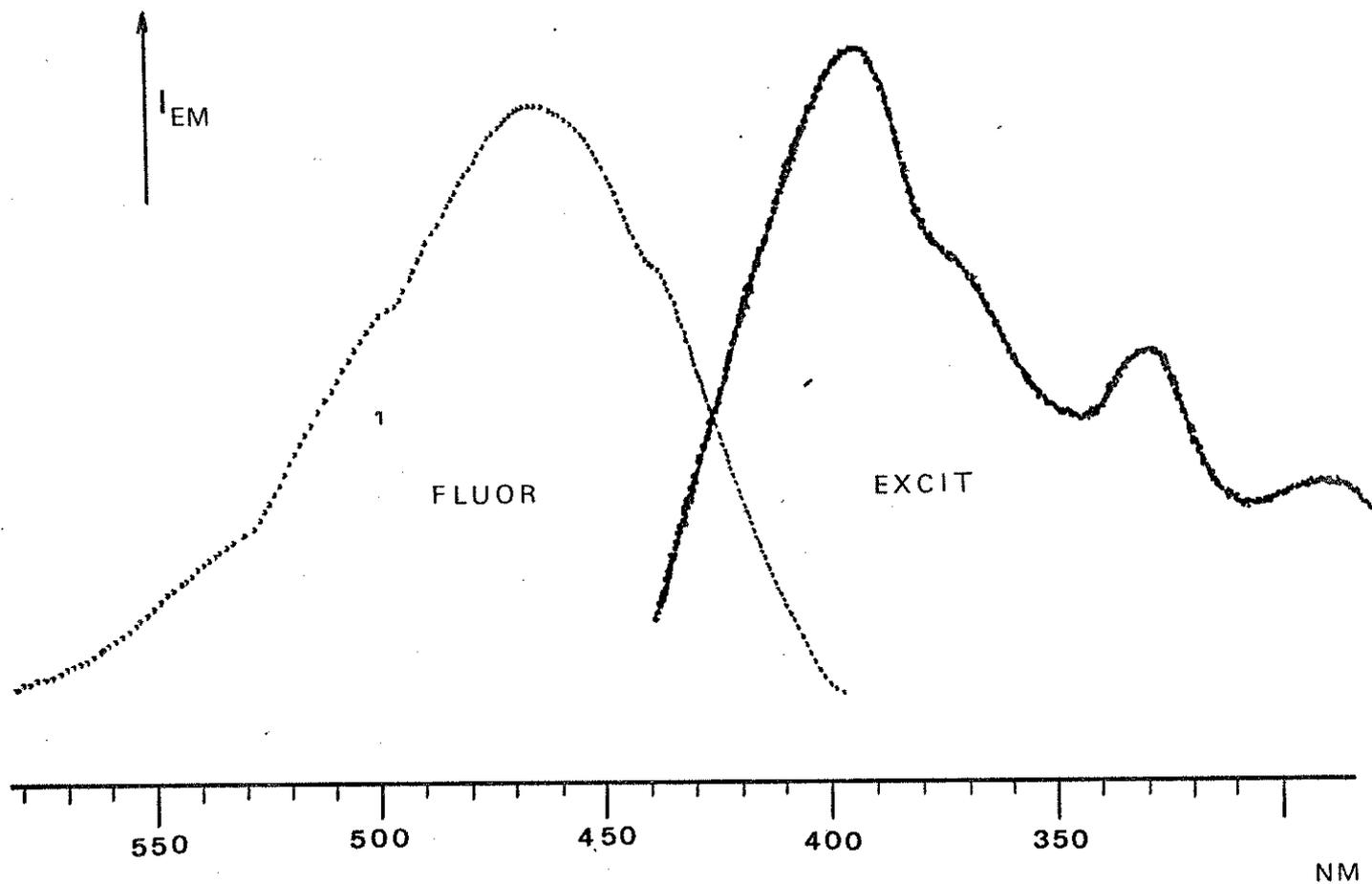
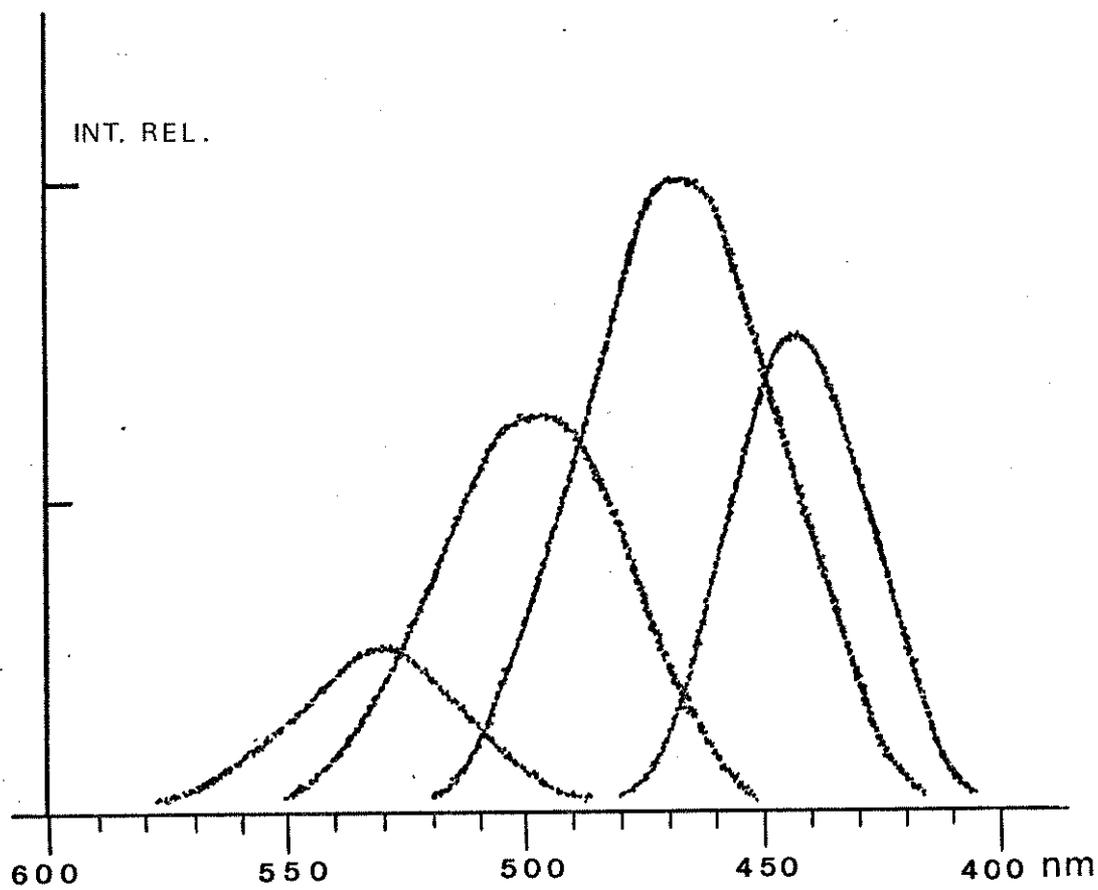


Figura (39) - Deconvolução gráfica da emissão de uma solução 10^{-3} M de acridina em n-heptano



são, ela já existe no estado fundamental, embora não possa ser excluída a hipótese da formação simultânea de excímeros.

É importante perceber que com aumentos sucessivos na concentração de acridina em n-heptano a emissão se vai transformando ao ponto de se assemelhar claramente à emissão do cristal como se vê na figura (40) onde estão os espectros de uma solução 10^{-1} M nesse solvente e o espectro de cristais dessa substância.

Acrescenta-se ainda que essas interações não aparecem na temperatura do ambiente. Nos espectros de absorção de soluções em etanol e n-heptano da figura (41) as únicas diferenças que se ressaltam são apresentadas pelas estruturas vibracionais não sendo visto o aparecimento de nenhuma diferença estrutural como as apresentadas a 77 K.

4.1-3) O EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE AS EMISSÕES DE LUMINESCÊNCIA DA ACRIDINA EM ALCÓOIS E HIDROCARBONETOS.

i) As propriedades cristalinas dos normal-alcenos e a solubilidade heterogênea.

A estrutura cristalina das n-parafinas consiste basicamente no empacotamento em camadas de moléculas planares em zigue-zague contendo os eixos moleculares paralelos entre si⁽⁹⁰⁾.

Dois tipos de camadas densas são possíveis considerando as moléculas como tendo secção cruzada arbitrária. Esses tipos diferem entre si pela posição que um átomo de hidrogênio terminal em uma molécula se aloja no interstício formado pelos três hidrogênios terminais da molécula que o acompanha, podendo gerar uma cela oblíqua ou uma cela com ângulos retos.

Considerando a superposição das camadas, é necessário observar que nunca uma camada é superposta diretamente sobre outra, não podendo duas camadas serem associadas por um plano de simetria uma vez

Figura (40) - Emissões de fluorescência da acridina em cristal (1) e de uma solução 10^{-1} M em n-heptano (2).

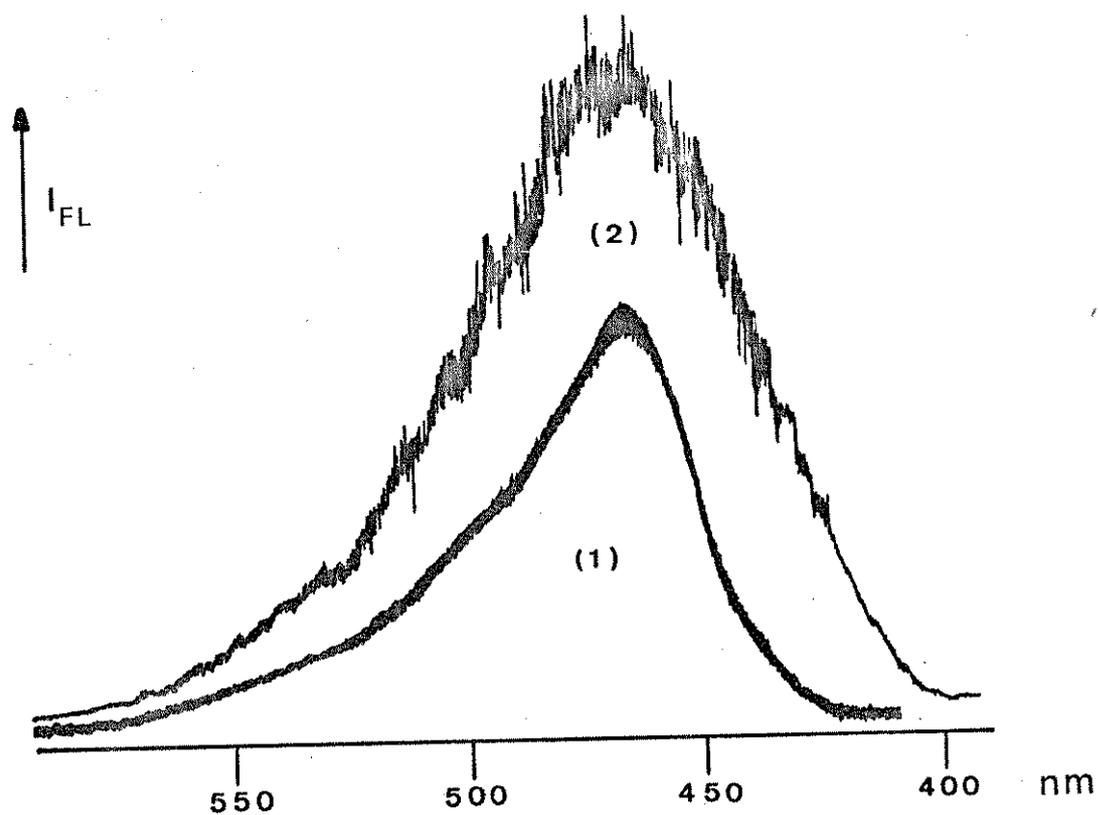
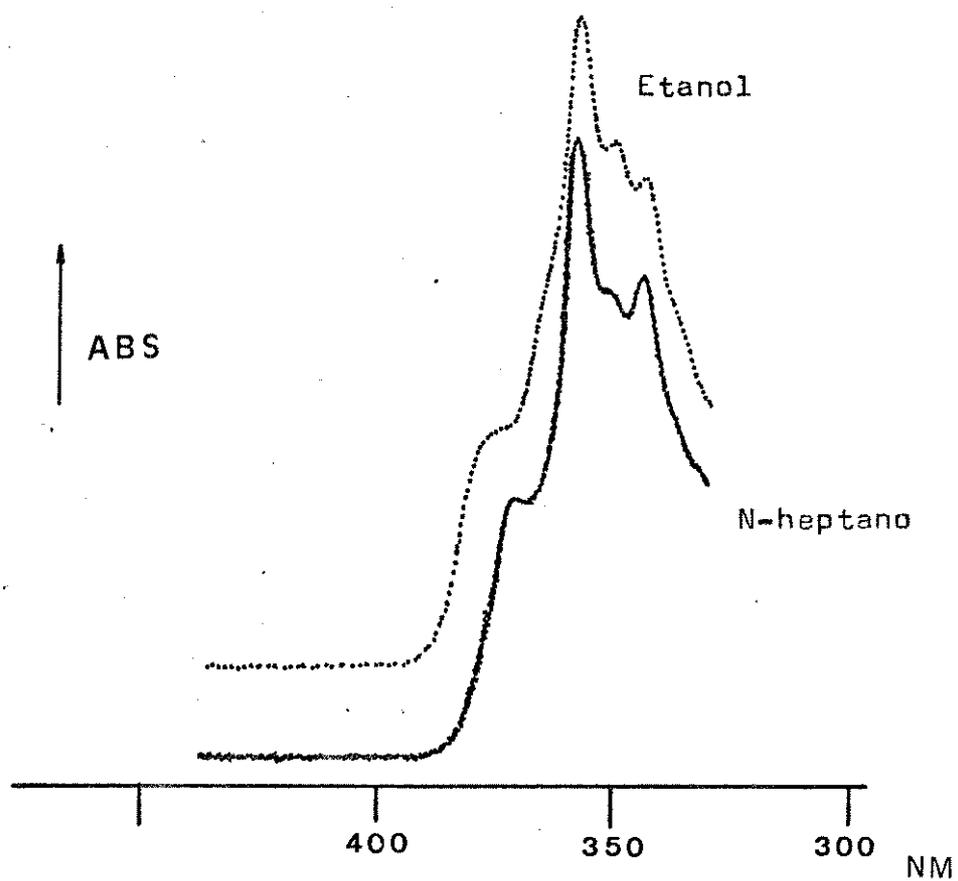
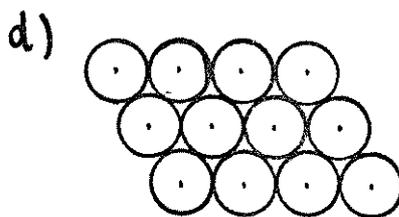
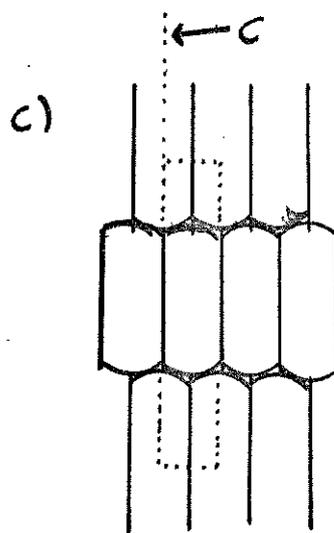
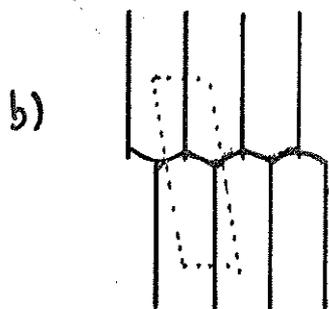
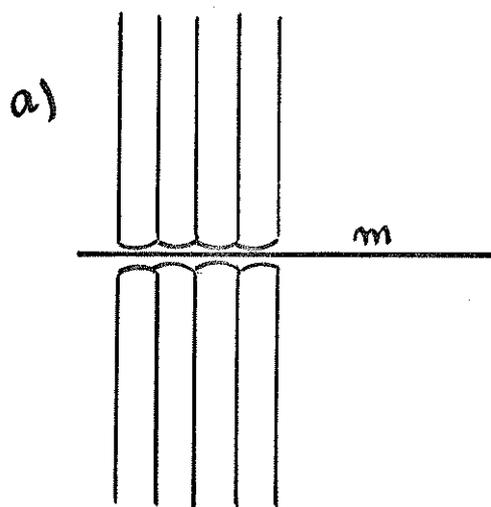


Figura (41) - Espectros de absorção de soluções de acridina à temperatura ambiente



que dessa maneira as convexidades dos grupos metil terminais estariam em contato (figura (42-a)). Desde que as camadas vizinhas se superpõe com algum deslocamento, o eixo c da célula elementar que passa através de pontos identicos nas camadas vizinhas não pode coincidir com a direção c_0 dos eixos moleculares. Do ponto de vista do empacotamento denso dois tipos de estruturas são possíveis; com simetrias triclinica (figura (42-b)) e rômbrica (figura (42-c)). Quando um cristal de um n-alcano se aproxima do ponto de fusão uma outra forma estável se apresenta⁽⁷⁷⁾. Essa forma corresponde ao empacotamento denso de cilindros formados pela revolução das moléculas pelo seu próprio eixo, de maneira que se agrupam coletivamente em um arranjo hexagonal (figura (42-d)). Esse é um fenômeno que abrange praticamente a totalidade dessas substâncias.



Na interface entre os estados líquido e cristalino algumas moléculas se encontram com o comportamento aleatório característico do estado líquido enquanto que outras mantêm a estrutura ordenada do cristal, havendo consideráveis movimentos moleculares por volta de 20 graus centígrados abaixo do ponto de fusão, sendo que a 10 graus abaixo deste ocorre difusão de partículas líquidas pela estrutura semilíquida feita⁽⁹¹⁾. Um tal estado pode ser encontrado enrijecido à temperaturas mais baixas desde que a velocidade do resfriamento seja bastante alta.

A possibilidade de formação de soluções sólidas depende da similaridade na forma e na dimensão das moléculas misturadas. Uma solubilidade mútua contínua é possível somente se as simetrias das moléculas associadas é a mesma no cristal e no componente puro. Considerando a substituição de uma molécula hospedeira de hidrocarboneto por uma substância aromática catacondensada, a distorção da matriz cristalina é mínima quanto maior é o isomorfismo entre as duas substâncias. Esse é precisamente o resultado apresentado pela regra da chave e da fechadura de Shipolskii⁽⁷²⁾.

Numa solução concentrada de uma substância aromática em um alcano, quando se abaixa a temperatura, com a solidificação do solvente ocorrem efeitos de supersaturação local em várias partes do solvente. Havendo condições para movimentos de difusão do soluto no processo de solidificação, a supersaturação pode levar à precipitação do soluto que vai então se aglomerar em regiões de fratura na rede cristalina do solvente onde ocorrem processos de segregação molecular ao ponto de haver formação de microcristais.

A agregação molecular tem como primeiro passo a formação de dímeros, e conforme aumenta o número de moléculas ligadas surgem agre-

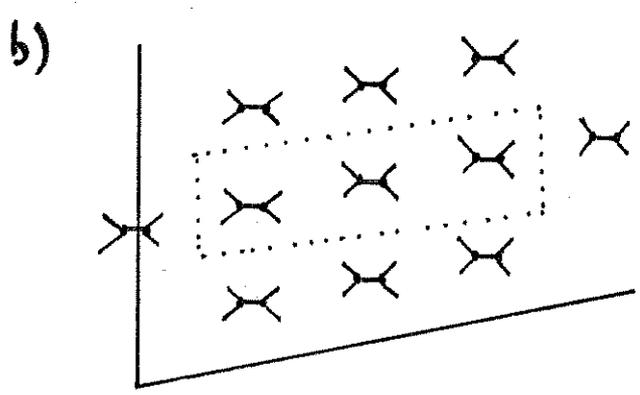
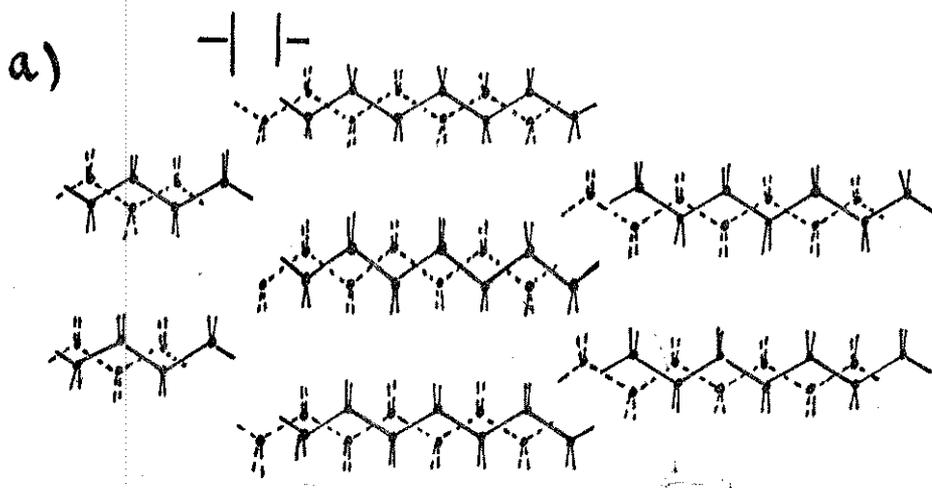
gados de maiores dimensões formados a princípio por um número finito de moléculas⁽⁹²⁾. Havendo uma concentração local de agregados muito alta se formam bolsões fechados de moléculas da impureza aromática em forma de microcristais que se distribuem pela solução. A presença de microcristais favorece a manifestação de vários fenômenos fotofísicos intermoleculares^(33,48), tais como emissões devido a excímeros e dímeros, além de favorecer processos de aniquilação de tripletes devido à maior proximidade e melhores arranjos geométricos intermoleculares.

Normalmente numa solução cristalina coexistem além das diversas fases cristalinas do próprio alcano, regiões de fase semilíquida, vítrea e também fraturas cristalinas. Moléculas do soluto contidas em cada um desses ambientes possuem espectros eletrônicos característicos, e com variações de temperatura se observam modificações espectrais causadas pela mudança experimentada pela molécula da impureza submetida a novos ambientes. A luminescência de uma substância depende do ambiente cristalino onde se acha dissolvida, e naturalmente emissões de agregados e microcristais dependem das mudanças de fase do hidrocarboneto, especialmente do estado sólido para o líquido, onde devido à difusão das moléculas do solvente é favorecida a desagregação do soluto.

ii) O sistema acridina-n-heptano.

Sob o ponto de vista teórico é considerado pouco provável que o n-heptano apresente polimorfismo cristalino, devido a possuir número ímpar de carbonos, visto que esse tipo de parafinas se associam para gerar um só tipo de cristal que para um número pequeno de carbonos é geralmente triclínico. Experimentos de difração de raios X em n-heptano a 77 K mostram a existência de somente uma fase cristalina⁽⁹³⁾,

o sistema triclinico centrado $\bar{P}1$. A figura (43-a) mostra o empacotamento das moléculas de n-heptano ao longo do eixo longitudinal e a figura (43-b) mostra o arranjo transversal das moléculas considerando a projeção em um plano normal àquele eixo.



A acridina é uma substância que exhibe remarcável polimorfismo cristalino, tendo sido apontada na literatura a existência de pelo menos quatro formas cujas estruturas cristalinas foram elucidadas por meio de difração de raios X. Dessas variedades três apresentam estabilidade mesmo a temperaturas da ordem do ambiente ; as acridinas I, II e III , que possuem 16, 8 e 4 moléculas por cela unitária respectivamente. A estrutura da acridina I é ortorrômbica e as outras

variedades são monoclinicas.

A acridina I teve sua estrutura elucidada por Lowde, Phillips e Wood⁽⁹⁴⁾ em 1953, que concluíram se tratar de uma forma hidratada, estável indefinidamente sob a água, mas rapidamente deteriorável fora desse líquido. A forma II parece ser a mais estável a temperaturas da ordem do ambiente e maiores, mas a similaridade no empacotamento entre as formas II e III as tornam praticamente coexistentes abaixo de 45° C, acima do que existe somente a forma II.

A forma mais simples é a acridina III cuja estrutura foi determinada por Phillips⁽⁹⁵⁾ em 1956. Sua estrutura cristalina se assemelha à do naftaleno e à do antraceno, porém enquanto que nos hidrocarbonetos os centros das moléculas coincidem com os centros de simetria do cristal, estando duas a duas estritamente superpostas, as duas moléculas de acridina se arranjam em pares antiparalelos sobre o centro de simetria do cristal. As duas moléculas do par não são rigidamente opostas, mas estão deslocadas de maneira que os átomos de uma molécula se arranjam nas depressões da outra. Todas as distâncias intermoleculares são menores que as do antraceno, indicando que as forças de ligação da acridina III não são simplesmente do tipo de Van der Waals⁽⁹⁶⁾. As distâncias entre as moléculas de pares diferentes é maior que 3,6 Angstrons, enquanto que a distância entre as moléculas do mesmo par é de 3,47 Angstrons a 27° C. As moléculas estão sujeitas a vibrações libracionais e translacionais com amplitude média de 0,37 Angstrons.

O empacotamento da acridina II é semelhante ao da acridina III, embora mais complexo pois possui dois tipos de orientação para os pares de moléculas. Sua estrutura foi elucidada por Phillips, Ahmed e Barnes⁽⁹⁷⁾ em 1960, e consta do seguinte: Nas moléculas com orienta

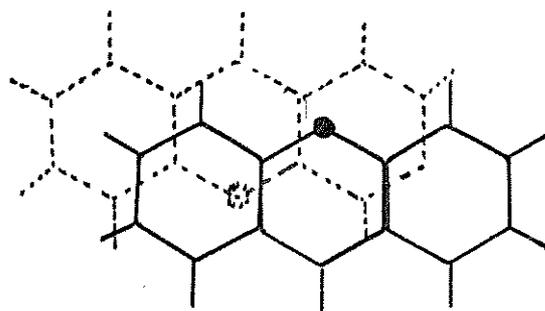
ção A, a distância entre moléculas do mesmo par é da ordem de 3,49 Angstroms, sendo de 3,53 Angstroms a distância entre os planos moleculares das moléculas em pares diferentes; e nas moléculas com orientação B as distâncias citadas são 3,61 Angstroms e 3,69 Angstroms respectivamente. O fato de que as moléculas A se comportam mais como pares em relação às moléculas B significa que se comportam vibratoriamente como uma verdadeira unidade molecular dupla como se vê na figura (44) onde está a estrutura dimérica das formas II e III da acridina. Resumindo, é possível perceber que a acridina se cristaliza formando dímeros em ambas as formas II e III que se comportam como verdadeiras unidades moleculares.

iii) O efeito da temperatura nas soluções de acridina em n-heptano e etanol.

Objetivando averiguar o comportamento fotofísico dos agregados de acridina em hidrocarbonetos e a sua influência nos processos de desativação eletrônica, especialmente os não radiativos, foi realizada uma série de experimentos onde foi observado o comportamento das intensidades das fluorescências em soluções nas quais se sabe haver alta concentração do agregado (n-heptano - 10^{-2} M); em soluções onde somente é observada a emissão devido ao monômero (etanol - 10^{-3} M) e soluções onde as emissões devido à fluorescência monomérica e do agregado estão em equilíbrio nas suas intensidades (n-heptano - 5×10^{-5} M).

Na primeira série de experimentos foi feita a variação da temperatura de 77 K até 213 K em uma solução 10^{-2} M de acridina em normal heptano, sendo obtidos de dez em dez graus centígrados os espectros de fluorescência do agregado, que nessa concentração é a única emissão observável nesse sistema. A temperatura de ebulição do n-hep

Figura (44) - Posição de duas moléculas de acridina no cristal dessa substância.



tano é 175 K , sendo seu ponto de congelamento 182,5 K . Acima dessa faixa o hidrocarboneto existe no estado líquido⁽⁹⁸⁾. A figura (45) mostra o decrescimo na intensidade da emissão com o aumento da temperatura entre 77 K e 150 K , onde o solvente se encontra em sua fase cristalina rumando em direção à mudança de estado sólido-líquido. Um plotamento gráfico da intensidade de emissão pela temperatura é visto na figura (46) , e como se pode notar o decrescimo na intensidade passa por uma " aceleração " conforme se vai aproximando o ponto de fusão do n-heptano. Se é considerado que o decaimento na intensidade de emissão com relação à temperatura é expressado por uma expressão do tipo de Arrhenius⁽⁹⁹⁾ :

Eq.4.1

$$\frac{1}{I_f} = C \cdot \exp (- \Delta E / kT)$$

onde I_f é a intensidade da emissão integrada, C é uma constante característica do sistema solvente-soluto, ΔE é a energia de ativação do processo e k é a constante de Boltzmann ; um plotamento gráfico de $\ln (1/I_f)$ versus $1/kT$ fornece informação sobre a energia de ativação que caracteriza o processo de supressão da luminescência. A figura (47) apresenta o plotamento gráfico citado para os valores das intensidades integradas de emissão do sistema acridina/n-neptano - 10^{-2} m. Como se vê a variação do logarítmo do inverso da intensidade não é linear, especialmente nas proximidades do ponto de fusão do hidrocarboneto. A energia de ativação calculada a partir do coeficiente angular se mostra crescente, passando por um valor de $150 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ na região próxima de 77 K para perto de 1200 cm^{-1} na região líquida ($1175 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$ em 160 K).

Examinando por um outro lado a modificação experimentada pelo

Figura (45) - Efeito da temperatura na intensidade de emissão de uma solução 10^{-2} M de acridina em n-heptano.

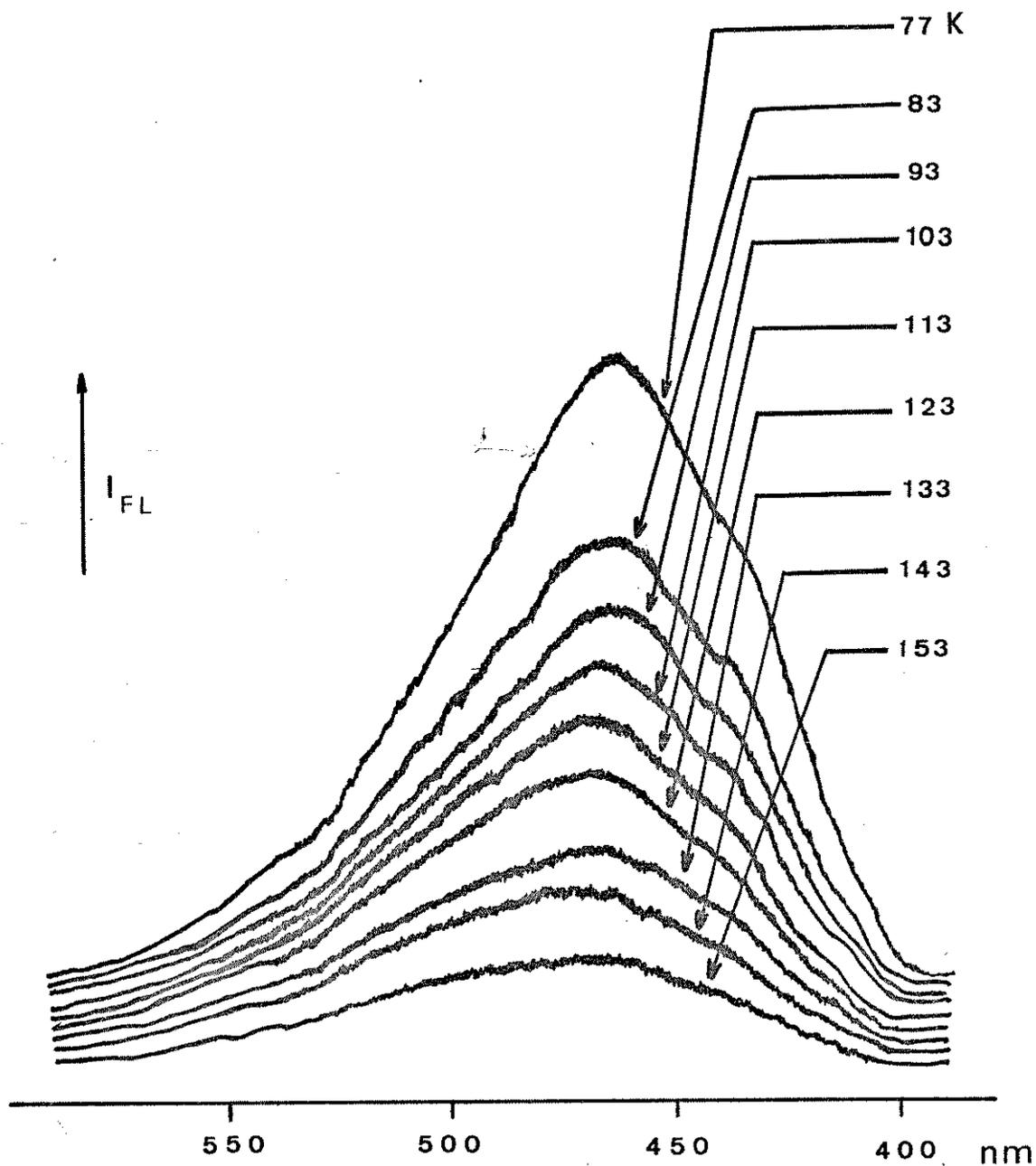


Figura (46) - Grafico das intensidades integradas pela temperatura de uma solução 10^{-2} M de acridina em n-heptano.

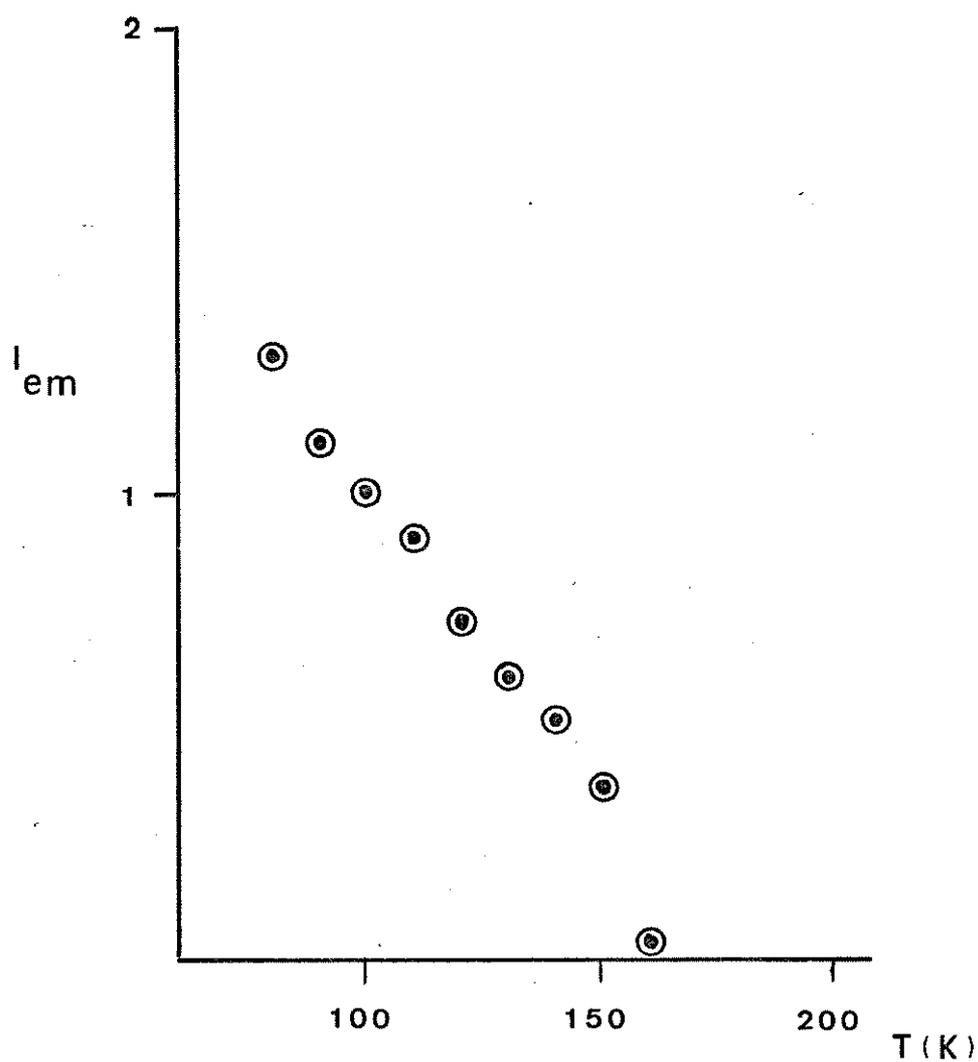
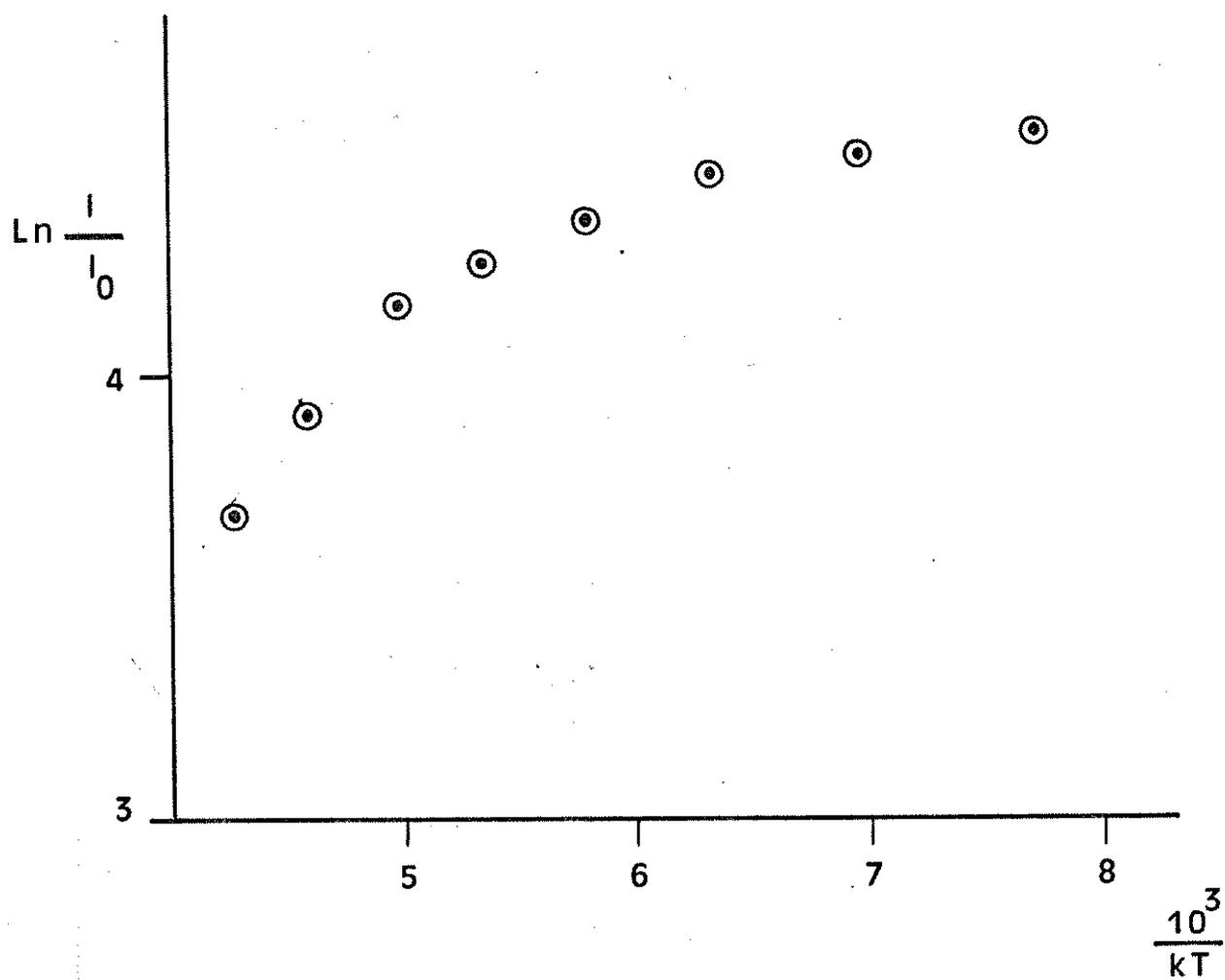


Figura (47) - Comportamento gráfico do logarítmo do inverso da intensidade de emissão pelo inverso da temperatura.

Acridina em n-heptano 10^{-2} M.



contorno das bandas nas diversas temperaturas se nota que a mais baixas temperaturas o máximo da emissão está por volta de 465 nm, e quando a temperatura alcança a faixa de 140 - 150 K a região de 500 nm se acentua. Na figura (48) são apresentados os espectros a 77 K e 160 K. A primeira vista surge a impressão de estar ocorrendo um alargamento da banda em toda a sua extensão, mas um exame cuidadoso mostra um decréscimo na intensidade relativa da região próxima a 465 nm simultâneo a um aumento de intensidade relativa na região de 500 nm. Quando se examina o espectro a 190 K, onde já não existe praticamente o n-heptano em sua forma cristalina, é observado um deslocamento no máximo da emissão para a região de 500 nm. Aumentando a temperatura o espectro vai retomando a forma apresentada a temperaturas mais baixas como se vê na figura (49). A deconvolução gráfica da emissão a 77 K nos mostra as figuras gaussianas da figura (39), onde se apresentam quatro máximos de emissão ao longo da extensão total da banda, sendo um deles por volta de 500 nm. O fato dessa parte do espectro ter sua intensidade relativa aumentada num intervalo de ± 20 graus centígrados em torno do ponto de fusão, e se apresentar como a de maior intensidade por volta de 190 K leva a crer que a banda larga seja formada por mais de um tipo de emissão, sendo a situada por volta de 500 nm mais estável na zona de mudança de fase do solvente.

O etanol possui uma mudança de fase onde passa de um estado cristalino para um estado vítreo a 97 K⁽¹⁰⁰⁾. Por volta de 155 K ocorre a mudança de estado sólido-líquido dessa substância. A figura (50) mostra o comportamento da emissão de fluorescência na faixa de temperaturas entre 77 K e 163 K para uma solução 10^{-3} M de acridina em etanol. Um exame rápido dessa figura mostra uma queda abrupta

Figura (48) - Espectros da emissão de uma solução 10^{-2} M de acridina em n-heptano normalizados em duas temperaturas diferentes.

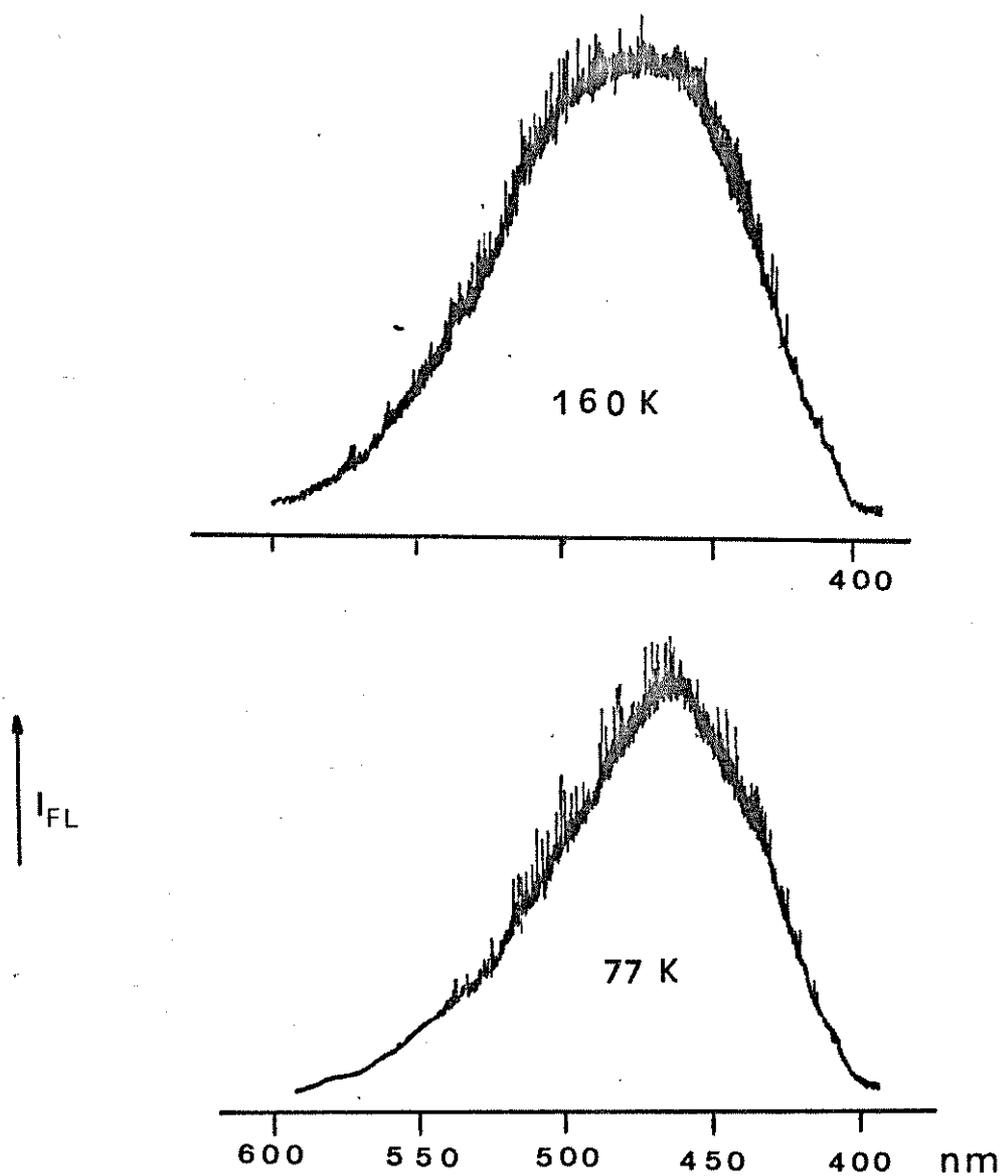


Figura (49) - Emissão de fluorescência de uma solução $10^{-2}M$ de acridina em n-heptano nas cercanias do ponto de fusão do solvente.

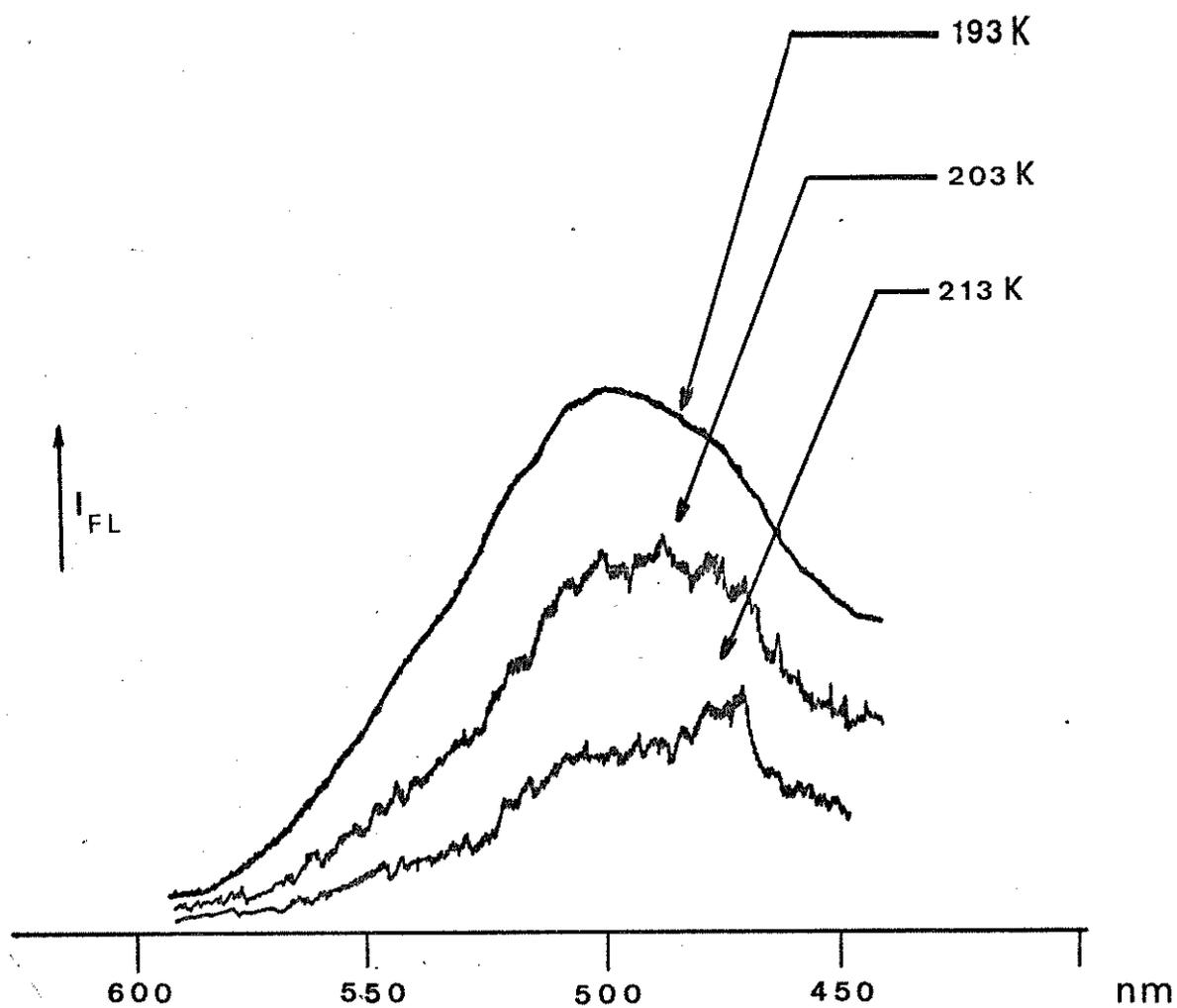
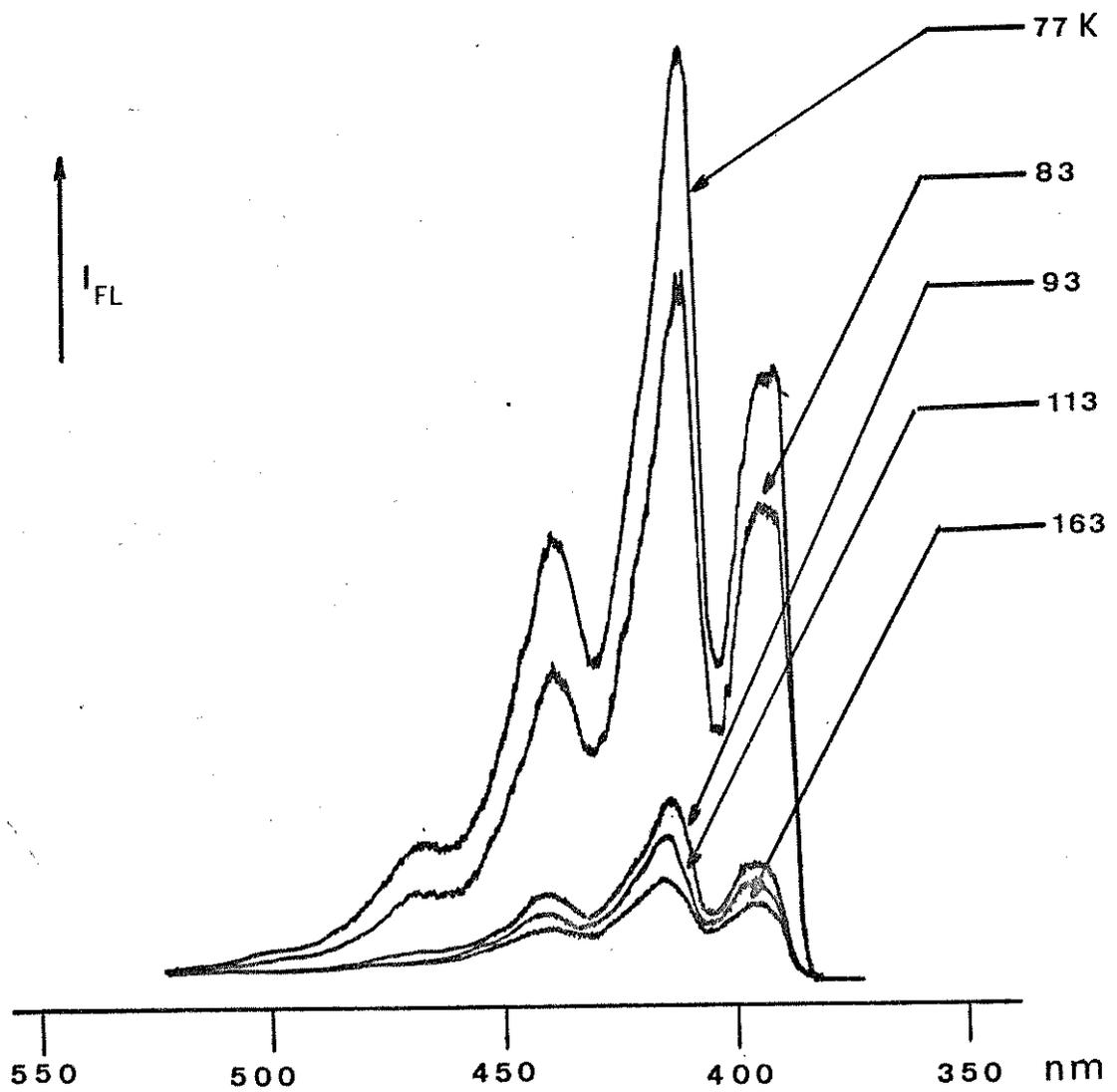


Figura (50) - Efeito da temperatura na fluorescência de uma solução 10^{-3} M de acridina em etanol.



ta na intensidade de emissão por volta de 93 K que é a temperatura mais próxima da mudança de fase cristal-vítrea. Um gráfico das intensidades integradas em função da temperatura (figura (51)) mostra claramente a mudança de fase por volta de 95 K pela quebra na trajetória da reta nessa região. Nas várias temperaturas não se observam quaisquer tipos de deslocamentos de frequências nas bandas do espectro, bem como a forma das bandas não sofre praticamente modificações sensíveis, mesmo quando a acridina se encontra nas diferentes fases do etanol, como se pode ver pela figura (52) onde estão os espectros da fluorescência a 77K e 145 K. O plotamento gráfico do logarítmo do inverso da intensidade de emissão pelo inverso da temperatura mostra também nesse sistema à temperaturas mais altas, um desvio na linearidade do decréscimo na intensidade de fluorescência (figura (53)).

Se é feito um estudo comparativo dos comportamentos das emissões em etanol e n-heptano em função da temperatura é possível notar uma certa analogia entre os processos de desativação da luminescência nos dois solventes. O gráfico da figura (54) mostra a semelhança entre os dois processos até onde foi possível medir as emissões. Considerando a energia de ativação na parte superior da curva em n-heptano e os resultados obtidos por Shapiro e Winn⁽¹⁰¹⁾ estudando os tempos de vida das fluorescências em etanol e n-hexano se nota que tanto os resultados desta tese como os daqueles autores refletem provavelmente o mesmo processo de desativação. Nesse trabalho foram encontradas as energias de ativação de 1205 cm^{-1} para a solução em etanol e 1291 cm^{-1} para a solução em n-hexano. A variação gráfica como se pode ver é bastante semelhante nos dois experimentos ; tanto para a taxa de decaimento radiativo como para as intensidades. Shapiro e Winn sugeriram que esse comportamento se deve à existência de um estado perto do emitente a

Figura (51) - Grafico das intensidades integradas pela temperatura em uma solução 10^{-3} M de acridina em etanol.

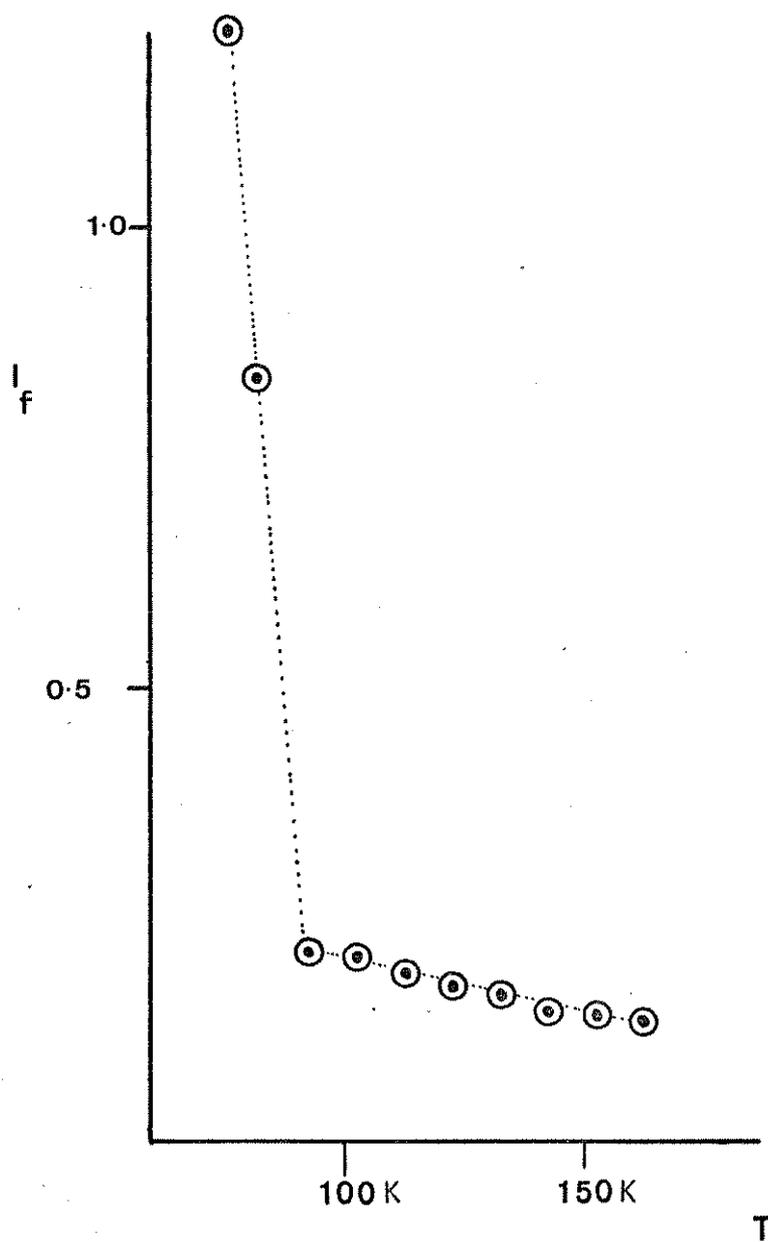


Figura (52) - Fluorescências de acridina em etanol 10^{-3} M em duas temperaturas

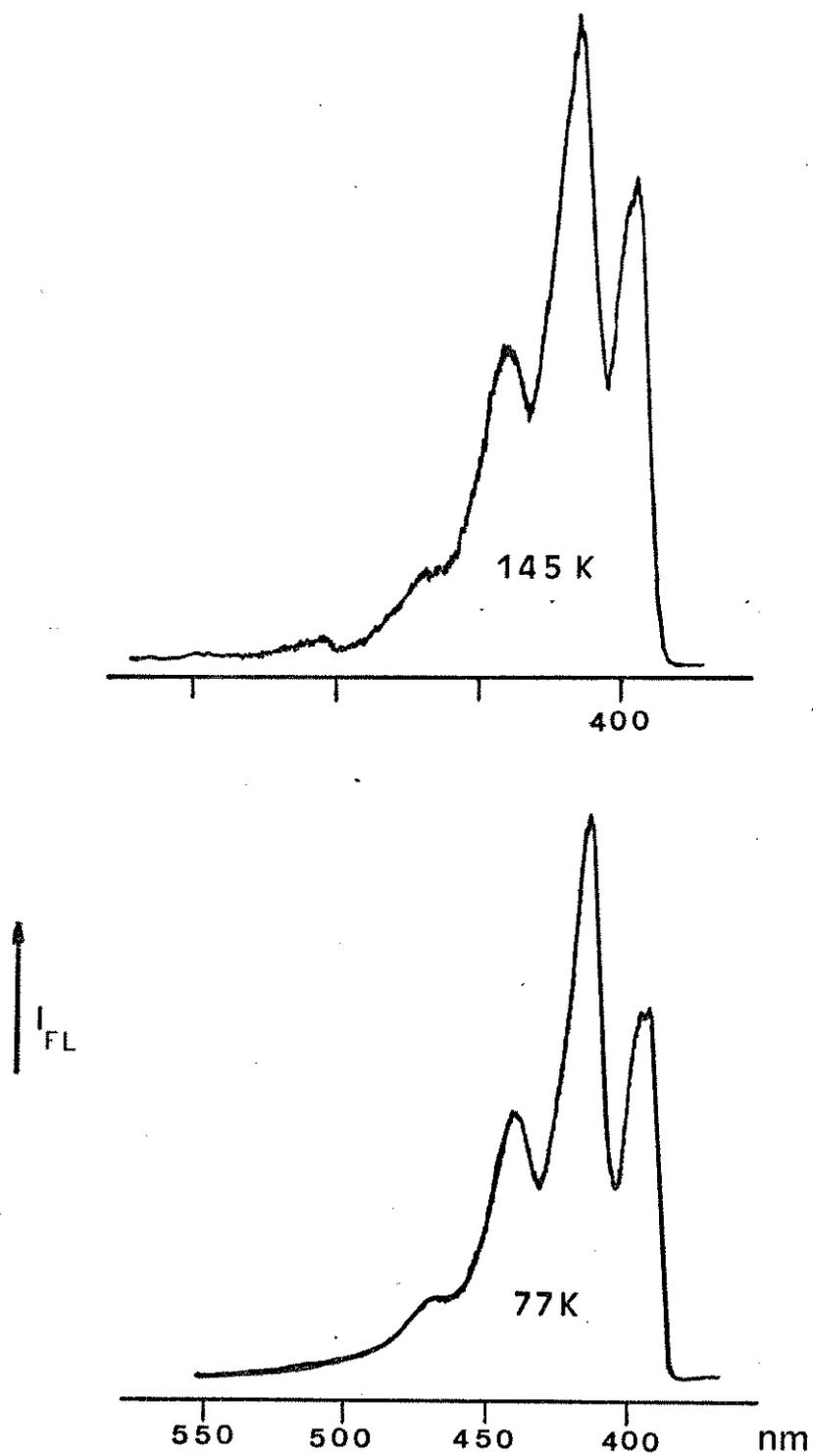


Figura (53) - Grafico logaritimico da intensidade da emissão de uma solução 10^{-3} M de acridina em etanol pelo inverso da temperatura.

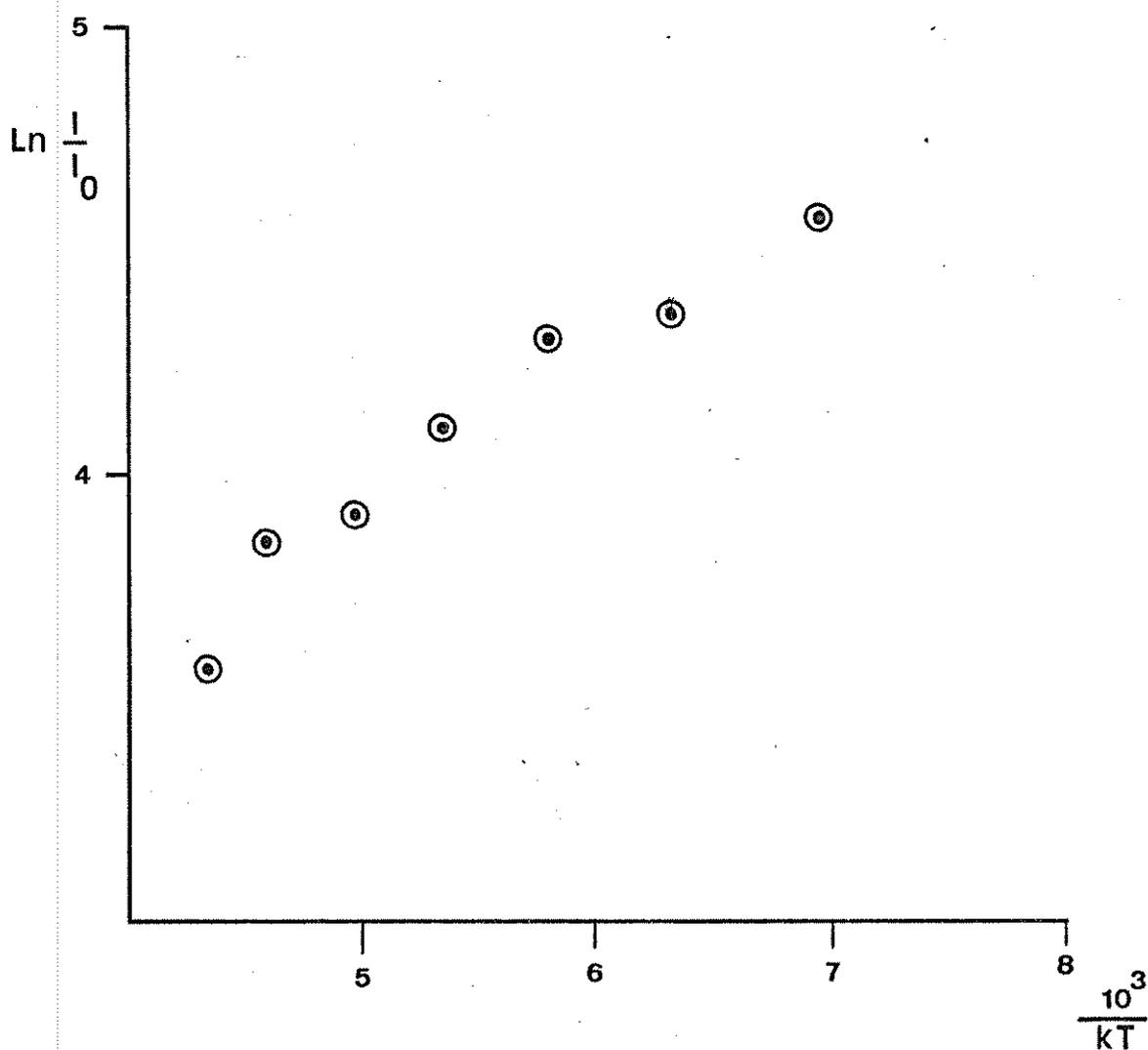
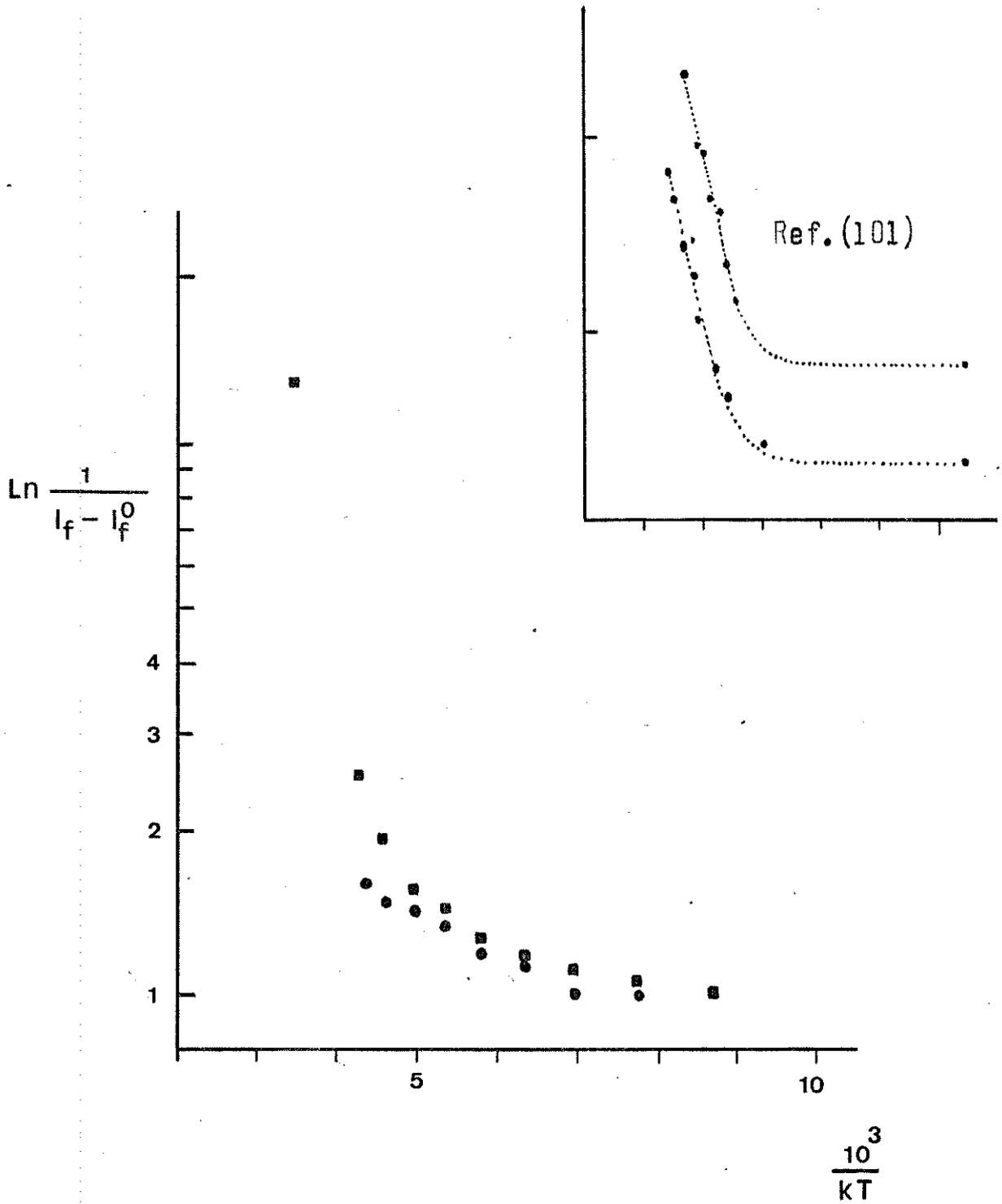


Figura (54) - Graficos logarítimicos em heptano e etanol comparados aos resultados da ref. (101)

Quadrados - n-heptano

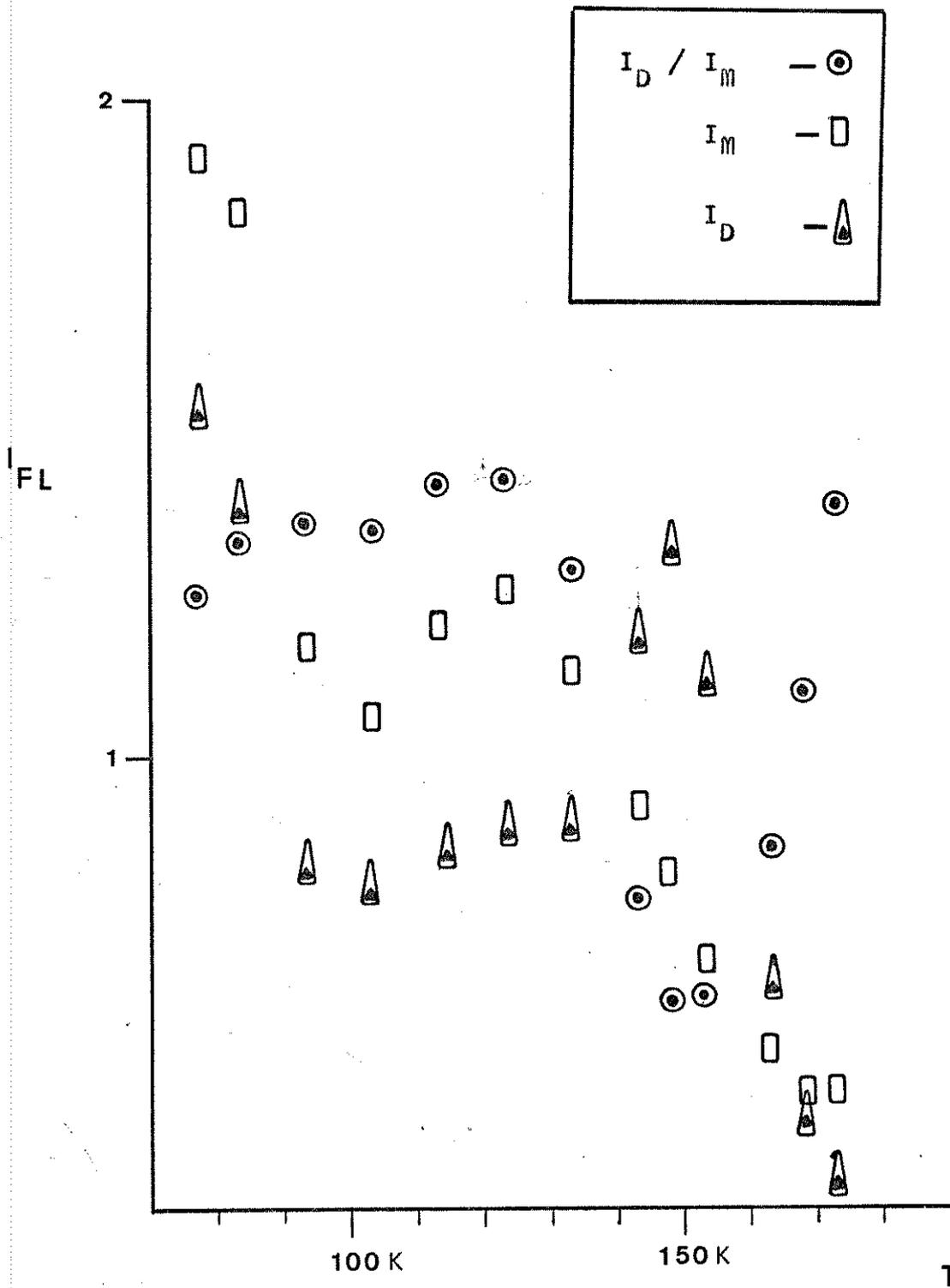
Circulos - etanol



aproximadamente $1200-1300 \text{ cm}^{-1}$, que participaria por meio de um mecanismo de termopopulação do processo de desativação do estado fluorescente. Ao nosso ver esses resultados sugerem que a desativação não radiativa da acridina tem um importante componente intermolecular; ié; até 180 K o fenômeno se processa de uma maneira aproximadamente linear estando o sistema praticamente fixo devido a rigidez do solvente. A partir da mudança de fase são favorecidos processos de supressão devido a choques intermoleculares determinados pela difusão de partículas (moléculas) de acridina na solução. É interessante lembrar neste ponto que a queda na intensidade da fluorescência do pireno (Sol. $1,5 \times 10^{-2} \text{ M}$ em propileno glicol) com a temperatura ⁽¹⁰²⁾, apresenta uma energia de ativação de 2600 cm^{-1} que reflete a energia de um processo controlado por difusão. A desativação do monômero de pireno se processa simultaneamente ao aumento na intensidade da emissão do excímero, com um comportamento gráfico bastante parecido aos sistemas acridina-etanol e acridina-n-heptano. Uma vez que é comum a ocorrência de processos de supressão de energia eletrônica onde se formam dímeros transientes que se dissociam desativando não radiativamente há a possibilidade de estar ocorrendo um fenômeno desse tipo no caso da acridina. (33)

O comportamento da emissão dupla em n-heptano $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ é também bastante interessante nesse ponto. A figura (55) mostra o comportamento gráfico da razão entre as intensidades de emissão do agregado e do monômero, do monômero isolado e do agregado isolado em função da temperatura. Conforme se vê no intervalo entre 77 K e 130 K a emissão do agregado se vai extinguindo de uma maneira relativamente mais rápida que a do monômero com o aumento da temperatura, até atingir a região dos 140 K onde a emissão do agregado se vai intensificando de tal forma que entre 150 K e 160 K sua intensidade é maior que a do monôme-

Figura (55) - Graficos do comportamento dos componentes da emissão de uma solução de acridina em heptano 5×10^{-5} M pela temperatura.



ro, e a partir desse ponto o sistema recobra o mesmo comportamento que possuía anteriormente, ié ; a emissão larga se extingue mais rapidamente que a fluorescência do monômero. Ao se sobressair com relação à emissão do monômero por volta de 150 K , a banda difusa apresenta-se conforme se vê na figura (56). O gráfico do logaritmo do inverso das intensidades de emissão pelo inverso da temperatura apresenta um comportamento que sugere uma relação entre os processos de desativação do estado singlete do monômero e do agregado (figura (57)). A energia de ativação apresentada pelo processo de ascensão da emissão difusa é de $1200 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$. As energias de ativação para a extinção das fluorescências do monômero e do agregado separadas calculadas graficamente da mesma maneira são de $1600 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$ e $2000 \pm 60 \text{ cm}^{-1}$ (figura (58)).

O aumento na intensidade da emissão do agregado está associada com processos dinâmicos na estrutura triplete da acridina que dependem da rigidez do meio e que serão analisados num próximo tópico desta tese. O que se pode comentar sobre os resultados apresentados é que a desativação da acridina excitada tanto em hidrocarbonetos como em alcoois está relacionada com a difusão molecular dessa substância nos vários estados físicos da solução, e que provavelmente alguns resultados da literatura se expliquem por um tipo de autosupressão envolvendo uma dimerização transiente da acridina, cujo processo de desativação é dissociativo e não radiativo.

Figura (56) - Efeito da temperatura na fluorescência de uma solução 5×10^{-5} M de acridina em n-heptano

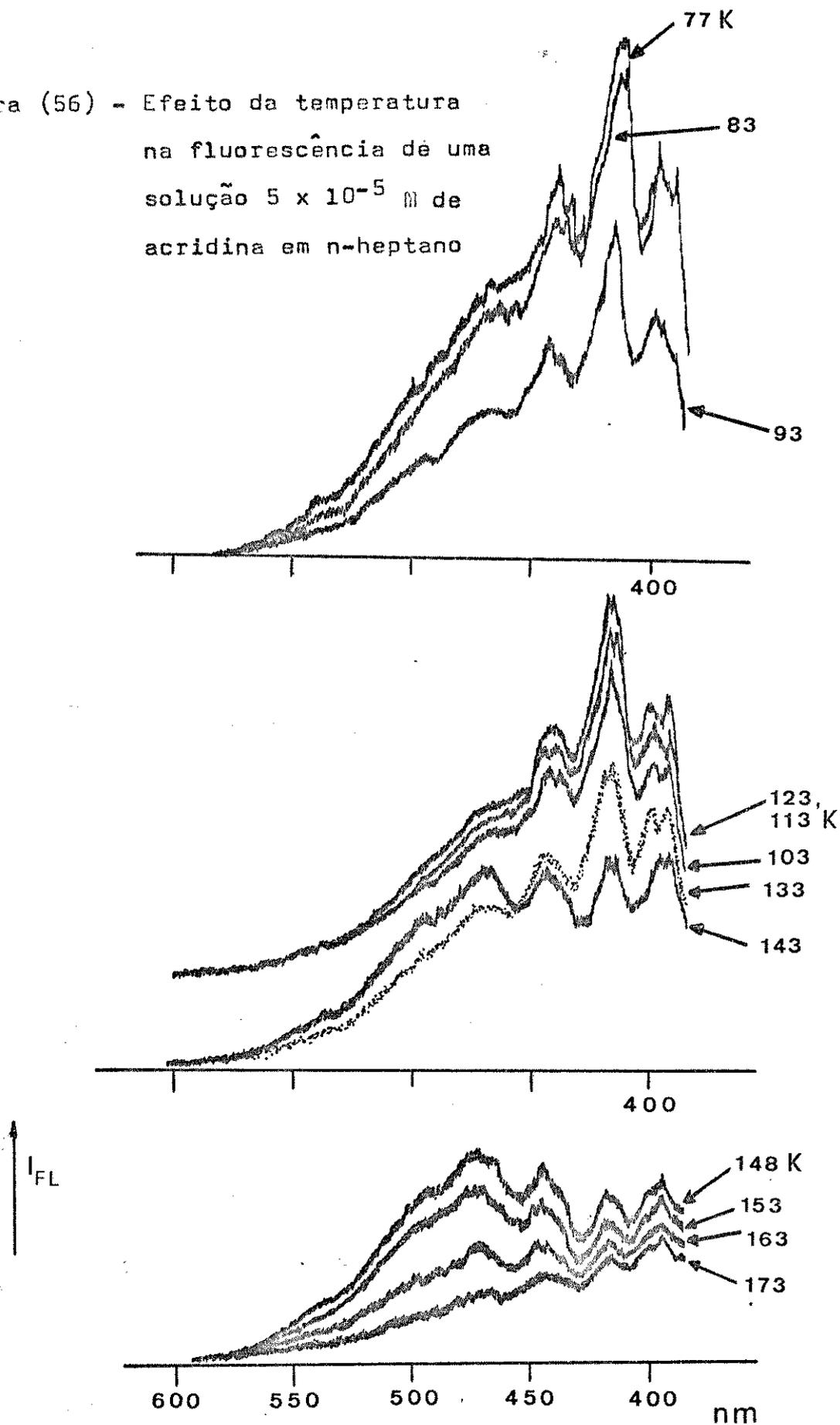


Figura (57) - Gráfico logarítmico da razão entre as intensidades de emissão do agregado e do monômero pelo inverso da temperatura em uma solução 5×10^{-5} M de acridina em n-heptano.

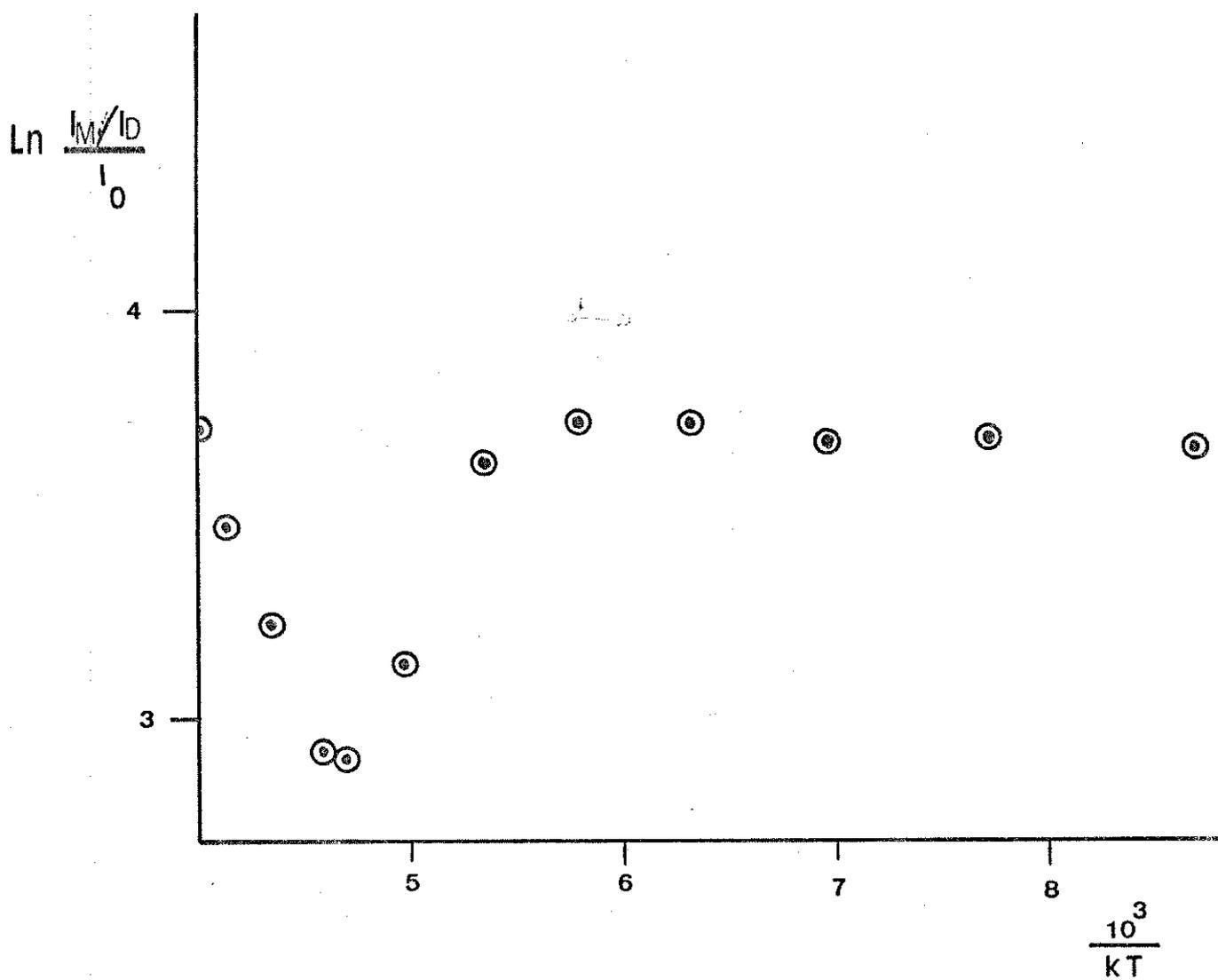
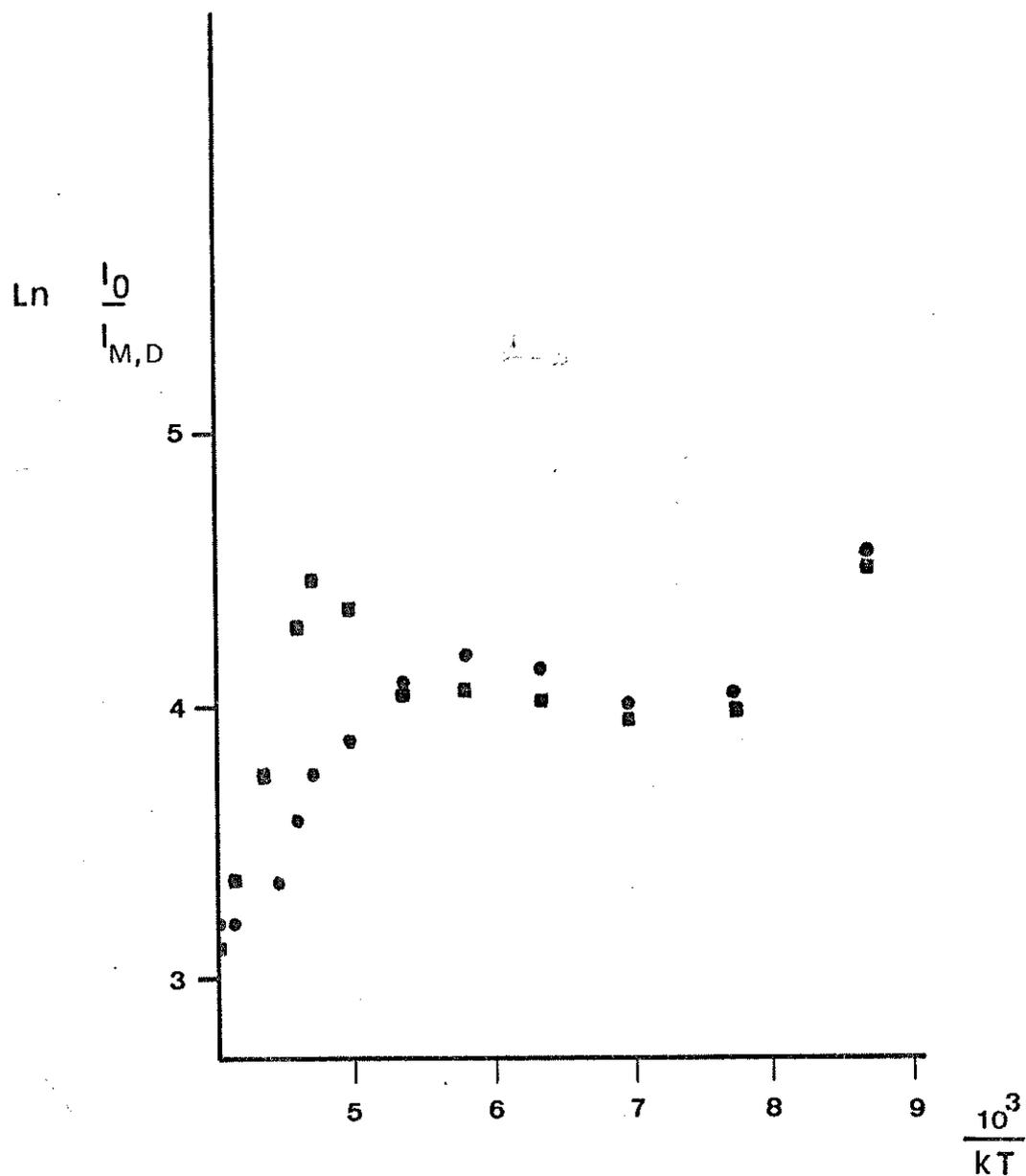


Figura (58) - Grafico logarítimico das emissões do monômero (●) e do agregado (■) pelo inverso da temperatura em uma solução 5×10^{-5} M de acridina em n-heptano



4.2) O ESTADO TRIPLETE DA ACRIDINA

4.2-1) AS FOSFORESCÊNCIAS EM ETANOL E N-HEPTANO

Moléculas que possuem estados $n\pi^*$ e $\pi\pi^*$ aproximados entre si energeticamente na ordem de vibrações moleculares apresentam suas características de luminescência modificadas. No caso de emissões originadas a partir de estados $\pi\pi^*$ surgem no espectro progressões de modos vibracionais não planares somadas à estrutura vibrônica usual totalmente simétrica, atestando distorções no estado excitado originadas por uma mistura no estado eletrônico que passa a adquirir caráter $n\pi^*$ devido às interações vibrônicas entre os dois estados excitados. Esse fenômeno acontece tanto com estados singlete como com estados triplete, se manifestando através dos espectros de fluorescência e fosforescência. Como exemplos desse fenômeno temos a fluorescência da dibenzo (f,h) quinoxalina em n-heptano onde aparecem picos correspondentes à vibrações de flexões dos átomos de hidrogênio fora do plano molecular e também modos esqueléticos não planares que atestam a ocorrência de fortes interações vibrônicas entre os estados $1\ n\pi^*$ e $1\ \pi\pi^*$ (103). No estado triplete inúmeras substâncias apresentam o mesmo efeito, especialmente fosforescências $\pi\pi^*$ como é o caso do p-metoxibenzaldeído (46) em n-hexano que mostra as vibrações carbonílicas fora do plano como as mais intensas no espectro, e da pirazina em benzeno (45) que apresenta progressões de vibrações fora do plano, para se citar dois exemplos onde se têm elétrons não ligados carbonílicos e n-heteroaromáticos. As progressões de vibrações fora do plano nos espectros de fosforescência podem ser geradas por meio de interações vibrônicas entre estados singlete e entre estados triplete afetados pelo efeito da proximidade (104).

A primeira identificação experimental do estado triplete de

mais baixa energia da acridina foi feita por Evans⁽¹⁰⁵⁾ em 1957 que observou o espectro de absorção $S_0 \rightarrow T_1$ de uma solução 0,9 M dessa substância em $CHCl_3$ a alta pressão estimulada por oxigênio. O espectro é semelhante ao do antraceno, deslocado em 970 cm^{-1} para o azul, apresentando estruturas a 15840 cm^{-1} (0-0), 17240 cm^{-1} , 18640 cm^{-1} , 20040 cm^{-1} e 21430 cm^{-1} . Nesse trabalho não foi conseguido registrar a emissão de fosforescência. Kellmann e Lindqvist⁽¹⁰⁶⁾ estudaram por meio de fotólise relâmpago o espectro de absorção dos estados triplete mais baixos da acridina em benzeno, obtendo um máximo de absorção pronunciado a 440 nm cercado de bandas fracas a 435 nm e 520 nm. Usando o método de fosforescência induzida por microondas, Antheunis, Schmidt e Van der Waals⁽¹⁰⁷⁾ determinaram os tempos de vida da acridina em bifenil como $\tau_x = 11,2\text{ mseg}$; $\tau_y = 130\text{ mseg}$; e $\tau_z = 250\text{ mseg}$. Esses autores não citam a região onde observaram a fosforescência, e concluem a partir dos dados obtidos que o estado triplete fosforescente é populado a partir do estado $^1\pi\pi^*$ que julgam ser o de menor energia. A dependência da formação do estado T_1 com a pressão foi estudada por Baptista, Formosinho e Leitão⁽¹⁰⁸⁾ concluindo que o estado fosforescente da acridina em vapor não é populado diretamente a partir de S_1 , mas via estados triplete de maior energia. Também Kikuchi e seus colaboradores⁽¹⁰⁹⁾ obtiveram o espectro de absorção dos estados triplete da acridina em álcool polivinílico e etanol, propondo a partir dos dados experimentais que o estado S_1 é $\pi\pi^*$ estando situado a 25450 cm^{-1} (393 nm) e possuindo próximo a si o estado $T_3(\pi\pi^*)$ que lhe é $420-540\text{ cm}^{-1}$ maior em energia. Considerando haver um estado triplete $\pi\pi^*$ a 445 nm os autores julgam que o cruzamento intersistemas $S_1(\pi\pi^*) \rightarrow T_2(\pi\pi^*)$ é o principal caminho de população do estado T_1 .

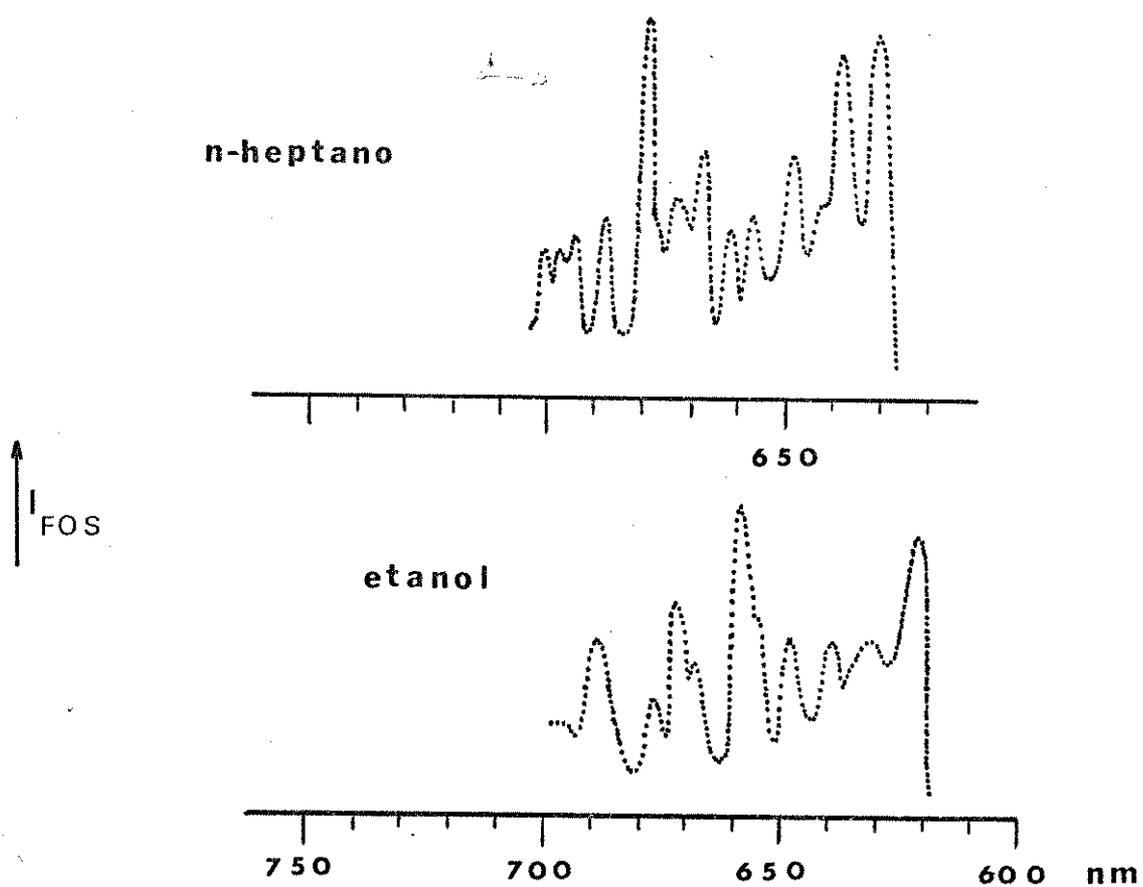
A observação da fosforescência da acridina só foi possível recentemente quando em 1981 Kokubun e seus colaboradores⁽⁶³⁾ estudando os mecanismos de relaxação eletrônica dessa substância em uma série de solventes publicaram dois espectros que dizem ser as emissões de fosforescência da acridina em etanol:metanol 1:1 e metilciclohexano:n-pentano 4:1 a 77 K. Os autores identificaram a banda 0-0 a 15870 cm^{-1} (630 nm) e a primeira progressão vibracional a 14300 cm^{-1} (699 nm), o que corresponde à absorção $S_0 \rightarrow T_1$ publicada por Evans⁽¹⁰⁵⁾. É assumido não haver deslocamento nas frequências dos espectros, muito embora no mesmo trabalho tenham observado deslocamentos para o vermelho no espectro de absorção T-T da acridina em benzeno com relação a água. A diferença nos rendimentos quânticos de fosforescência que se apresenta bem maior em solventes hidrocarbonetos é explicada pelo cruzamento intersistemas $S_2(\pi\pi^*) \rightarrow T_3(\pi\pi^*)$ acrescentado ao processo $S_1(\pi\pi^*) \rightarrow T_2(\pi\pi^*)$. Em solventes polares o estado $S_2(\pi\pi^*)$ se afasta em energia de $S_1(\pi\pi^*)$ e $T_3(\pi\pi^*)$ diminuindo a probabilidade de funcionar como canal de desativação singlete-triplete. O mesmo grupo⁽¹¹⁰⁾ de pesquisa apresentou o espectro de fosforescência da acridina em polimetilmetacrilato a 77 K, mais uma vez afirmando ser este a imagem especular do espectro de absorção $S_0 \rightarrow T_1$. Na mesma época Karyakin, Sorokina e Skvortsov⁽¹¹¹⁾ obtiveram também o espectro da fosforescência da acridina em tolueno e n-hexano a 77 K. O espectro em n-hexano apresenta uma rica estrutura vibracional com bandas em 628, 635, 645, 663, 680, 686, 690, 697, 712, 720, 730, 740, 750, 760, 767, 776 e 786 nm, enquanto que o espectro em tolueno é bem menos estruturado. Na presença de InCl_3 e AlCl_3 a solução de acridina em n-hexano não mais fosforesce, fato tomado pelos autores como indício de decréscimo na probabilidade de interconversão S-T devido à localização forçada dos elétrons não ligantes do

nitrogênio heterocíclico. Em nenhum desses trabalhos foi feita qualquer relação entre a estrutura das bandas nos espectros de fosforescência e possíveis interações vibrônicas entre os estados excitados.

Em nossos experimentos foi observada a emissão de fosforescência em soluções de acridina em n-heptano, e em etanol usando o método de transferência de energia triplete-triplete. A fosforescência da acridina em n-heptano é dependente da concentração das soluções. Em soluções cujas concentrações são maiores que 10^{-4} M não se observa outra emissão senão a fluorescência do agregado, e em concentrações da ordem de 5×10^{-5} M e menores é observada uma emissão retardada relativamente intensa, constando de uma estrutura semelhante à fluorescência do agregado e uma sequência de bandas quasilineares cujo começo se encontra por volta de 630 nm a qual assinalamos como a fosforescência $T_1 \rightarrow S_0$ da acridina. Essa emissão apresenta uma relação de intensidades $I_{\text{fos}} / I_{\text{fl}} \sim 0,005$ a 5×10^{-5} M e é bastante estruturada como se vê na figura (59-a), sendo o seu contorno praticamente a imagem especular do espectro de absorção $S_0 \rightarrow T_1$. Os picos dessa estrutura se encontram a 630, 638, 641, 648, 656, 661, 667, 672, 675, 678, 686, 693, 696, 700, 707, 715 e 721 nm, concordando praticamente com o espectro em n-hexano⁽¹¹¹⁾.

Em etanol não foi possível observar emissão de fosforescência pela população do estado fluorescente em nenhuma das condições de concentração e temperatura descritas nos itens anteriores. Havendo a necessidade de conhecer o espectro da acridina nesse solvente foi tentada uma série de experimentos onde o estado triplete fosforescente da acridina foi preparado por transferência de energia de excitação eletrônica a partir do estado fosforescente da proflavina⁽¹¹²⁾. A proflavina (3,6 diamino acridina) foi escolhida como doador por seu estado triplete se encontrar pouco acima do estado fosforescente

Figura (59) - Espectros de fosforescência da acridina em comprimentos de onda.



da acridina⁽³⁴⁾ (570 nm e 630 nm respectivamente), e seu espectro de absorção $S_0 \rightarrow S_1$ ter o máximo de Franck-Condon bastante afastado do início do espectro de absorção $S_0 \rightarrow S_1$ da acridina como se pode ver na figura (60) que apresenta os espectros de absorção eletrônica da acridina e da proflavina em etanol. Usando a linha de 435 nm da lâmpada de mercúrio para excitar uma solução mista dessas duas substâncias, o estado que resulta excitado é o singlete da proflavina de onde por meio de um cruzamento intersistemas é populado o estado T_1 dessa molécula. A energia triplete assim acumulada na proflavina é então transferida diretamente para a estrutura triplete da acridina de onde se espera obter a emissão de fosforescência.

O processo de transferência de energia T - T se mostrou pouco eficaz para esse sistema, sendo as melhores condições experimentais apresentadas por uma solução onde coexistem as concentrações 10^{-4} M de proflavina e 10^{-2} de acridina. A figura (61) mostra o espectro retardado desse sistema, por onde se pode ver que embora a proflavina se encontre duas ordens de magnitude mais diluída a sua fosforescência é bem mais intensa que a da acridina, fato que é justificado pelo processo de emissão da proflavina ser mais efetivo que a transferência de energia T - T para a acridina. Mesmo assim foi possível obter a emissão $T_1 \rightarrow S_0$ da acridina em etanol como se vê na figura (62) onde o espectro da figura (61) se acha amplificado. A figura (59-b) mostra essa emissão junto à fosforescência em n-heptano. O espectro em etanol é bem menos estruturado que no hidrocarboneto, estando deslocado 200 cm^{-1} para o azul com relação as bandas 0-0. A estrutura vibracional mostra bandas em 622 (0-0), 633, 640, 648, 659, 670, 673, 677, 685, 689, 712, 722 e 737 nm.

Nas figuras (63) a e b são mostrados os espectros de fosforescência da acridina em etanol e n-heptano modificados para que o espa

Figura (60) - Espectros de absorção na temperatura do ambiente da acridina e da proflavina em etanol.

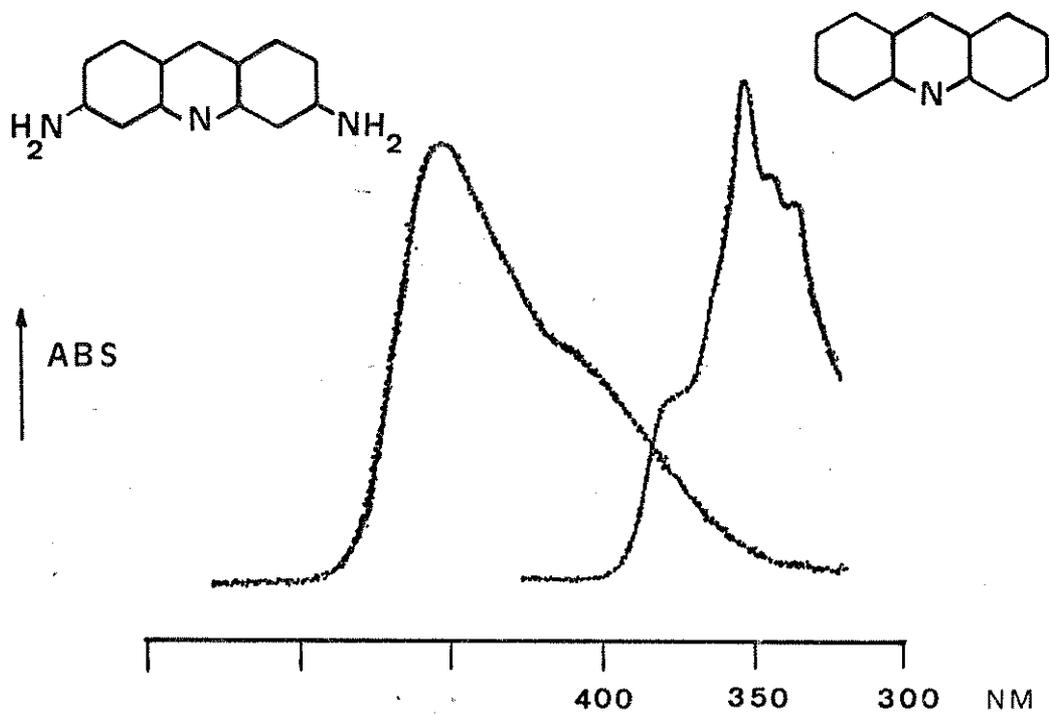


Figura (61) - Espectros de fosforescência da proflavina(1)
e do sistema Proflavina/Acridina (2) em etanol.

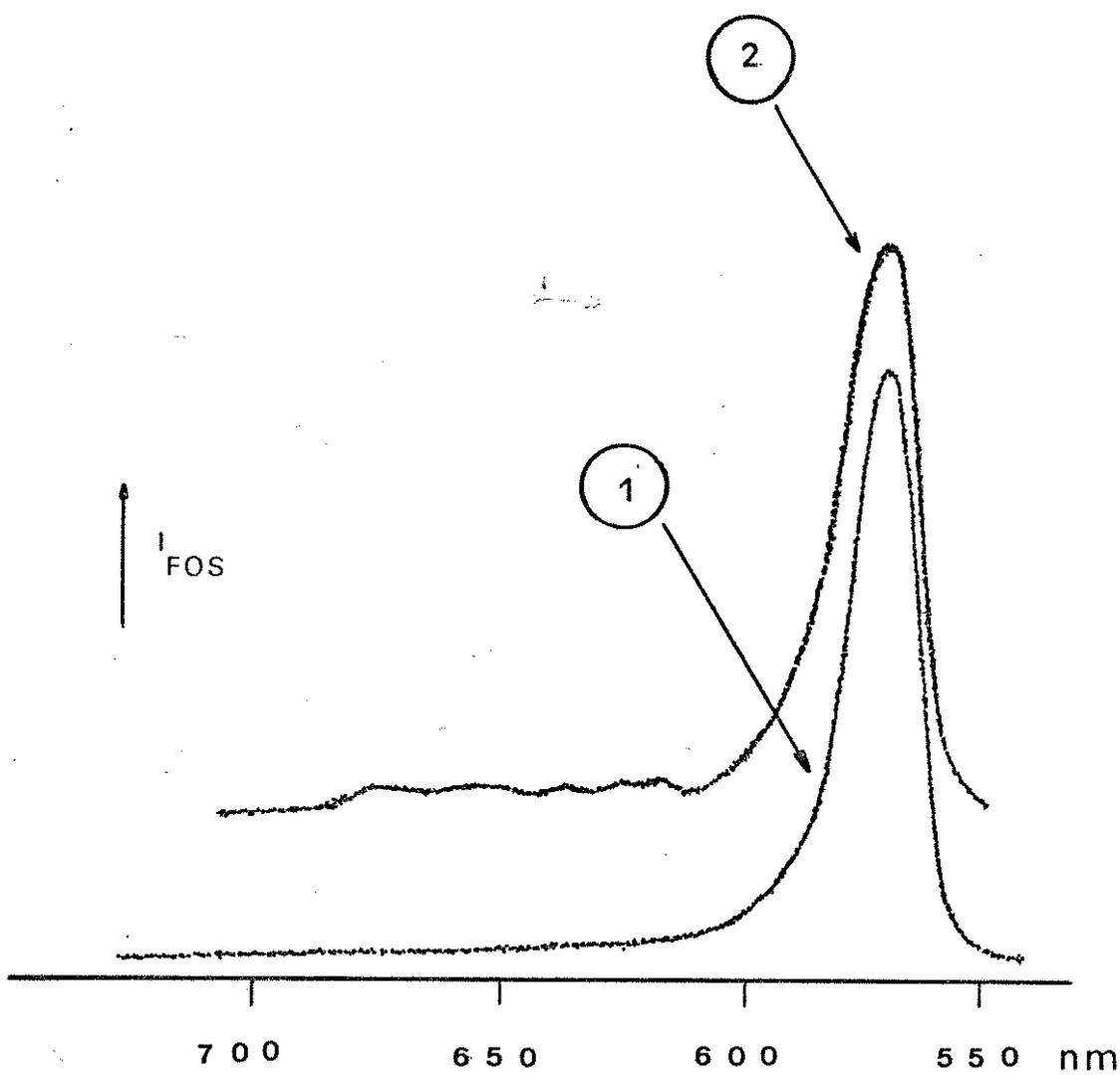
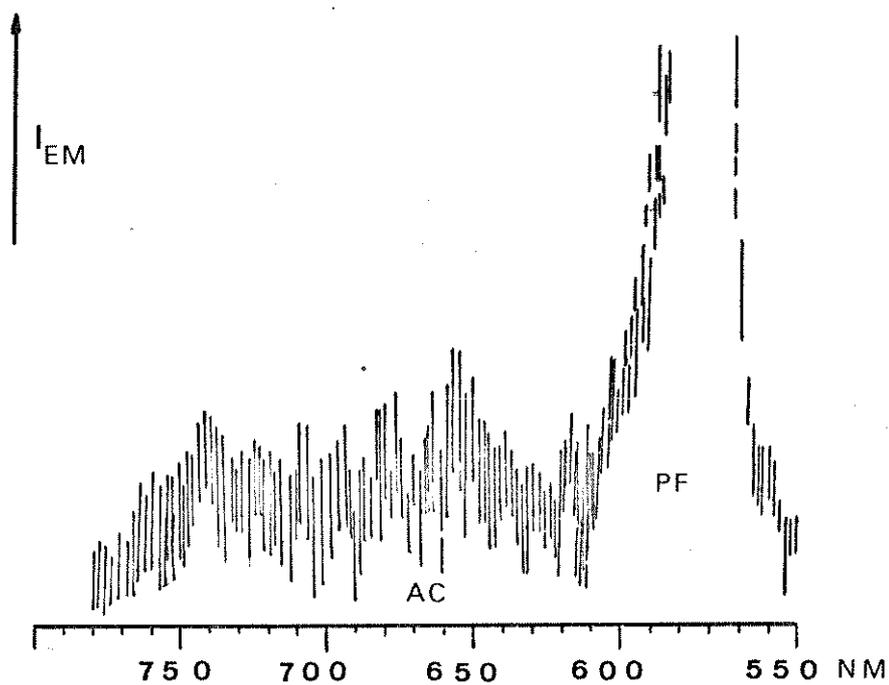
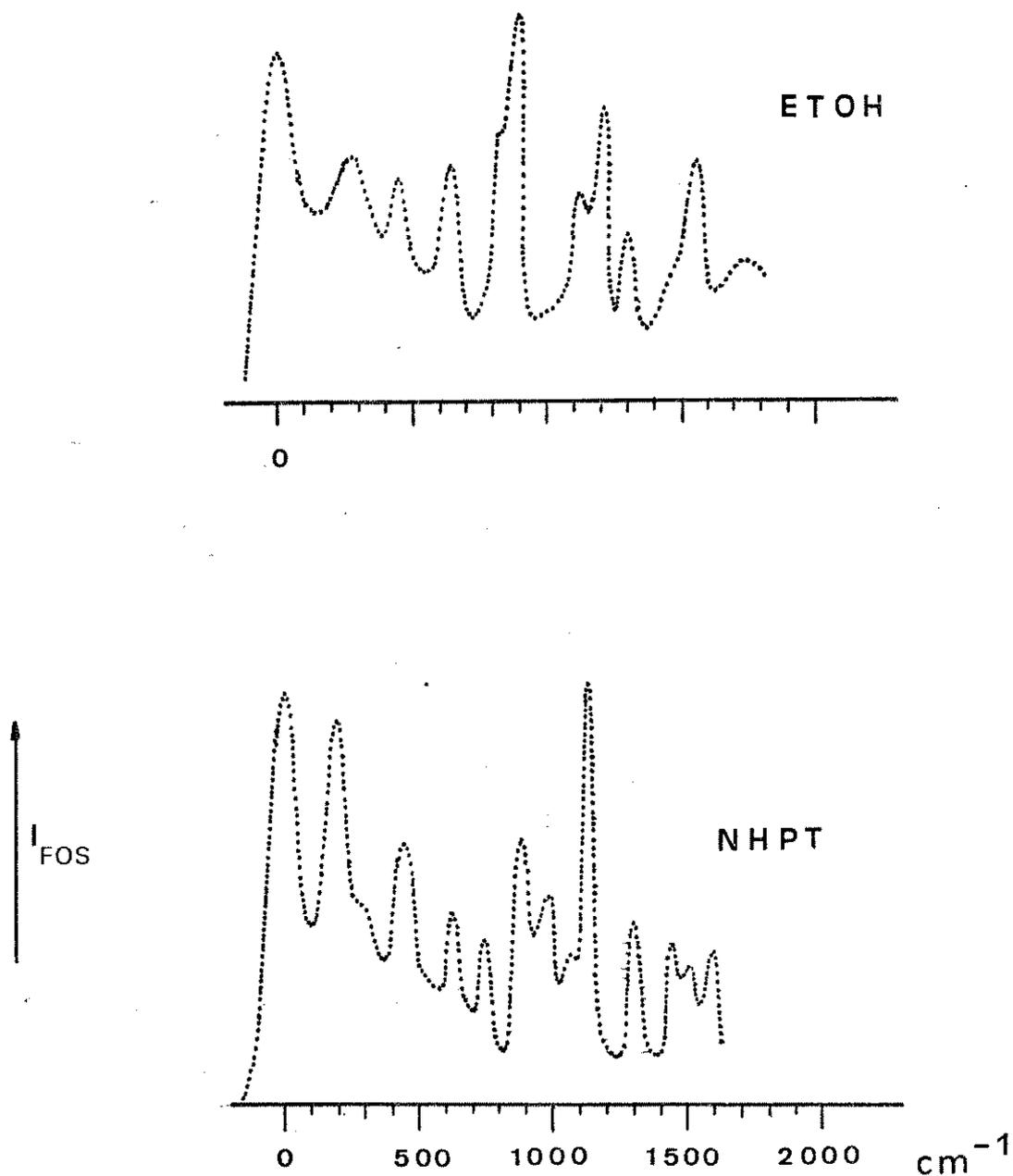


Figura (62) - Espectro de fosforescência do sistema proflavina/acridina com a resolução amplificada.



çamento entre os picos possa ser tomado em números de onda (cm^{-1}). A banda 0-0 é o zero do espectro, sendo a energia de um modo vibracional a diferença entre sua posição e a da banda puramente eletrônica. O espectro em etanol apresenta em sua estrutura vibracional somente modos totalmente simétricos. Os picos em 254, 640, 1130, 1220, 1300 e 1560 cm^{-1} são picos presentes nos espectros Raman e infravermelho da acridina⁽⁶⁵⁾, todos possuindo simetria A_1 . Os picos em 450 cm^{-1} e 900 cm^{-1} não são assinalados no espectro vibracional, mas em comparação com vibrações do antraceno⁽¹¹³⁾ a 468 cm^{-1} e 883 cm^{-1} ambas de caráter B_{1u} , essas vibrações são assinaladas como pertencentes à representação A_1 na acridina, uma vez que vibrações de simetria B_{1u} pertencentes ao grupo pontual D_{2h} são correlacionadas com a representação totalmente simétrica do grupo C_{2v} ao qual pertence a acridina⁽⁶⁵⁾. O espectro em n-heptano além de mostrar as bandas totalmente simétricas presentes no espectro em etanol a 250, 450, 880, 1130, 1500 e 1590 cm^{-1} apresenta adicionalmente uma série de vibrações fora do plano, todas com simetria B_1 . Os modos em 200 cm^{-1} e 750 cm^{-1} correspondem às vibrações de flexão carbono - carbono fora do plano e combinação entre os movimentos de torção e flexão das ligações C - C ambos de simetria B_{2g} na molécula do antraceno. Os modos a 990 cm^{-1} , 1130 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} são assinalados em analogia às vibrações do antraceno que correspondem à combinação dos movimentos de estiramento entre os carbonos acompanhado de modificações angulares do esqueleto fora do plano de simetria B_{3u} ⁽¹¹³⁾. As representações de simetria B_{2g} e B_{3u} do grupo pontual D_{2h} se transformam em B_1 no grupo C_{2v} , e portanto todas essas cinco bandas podem ser assinaladas como tendo caráter B_1 na acridina. É interessante comentar neste ponto que a substituição de um átomo de carbono do antraceno por um de nitrogênio gerando a acridina não parece causar grandes diferenças no espectro

Figura (63) - Espectros de fosforescência da acridina em numeros de onda (cm^{-1})



vibracional desta última⁽⁶⁵⁾ com relação ao hidrocarboneto, sendo bastante temerário assinalar quaisquer movimentos moleculares como localizados na região C - N - C do heterocíclico em detrimento da região análoga onde existem somente carbonos.

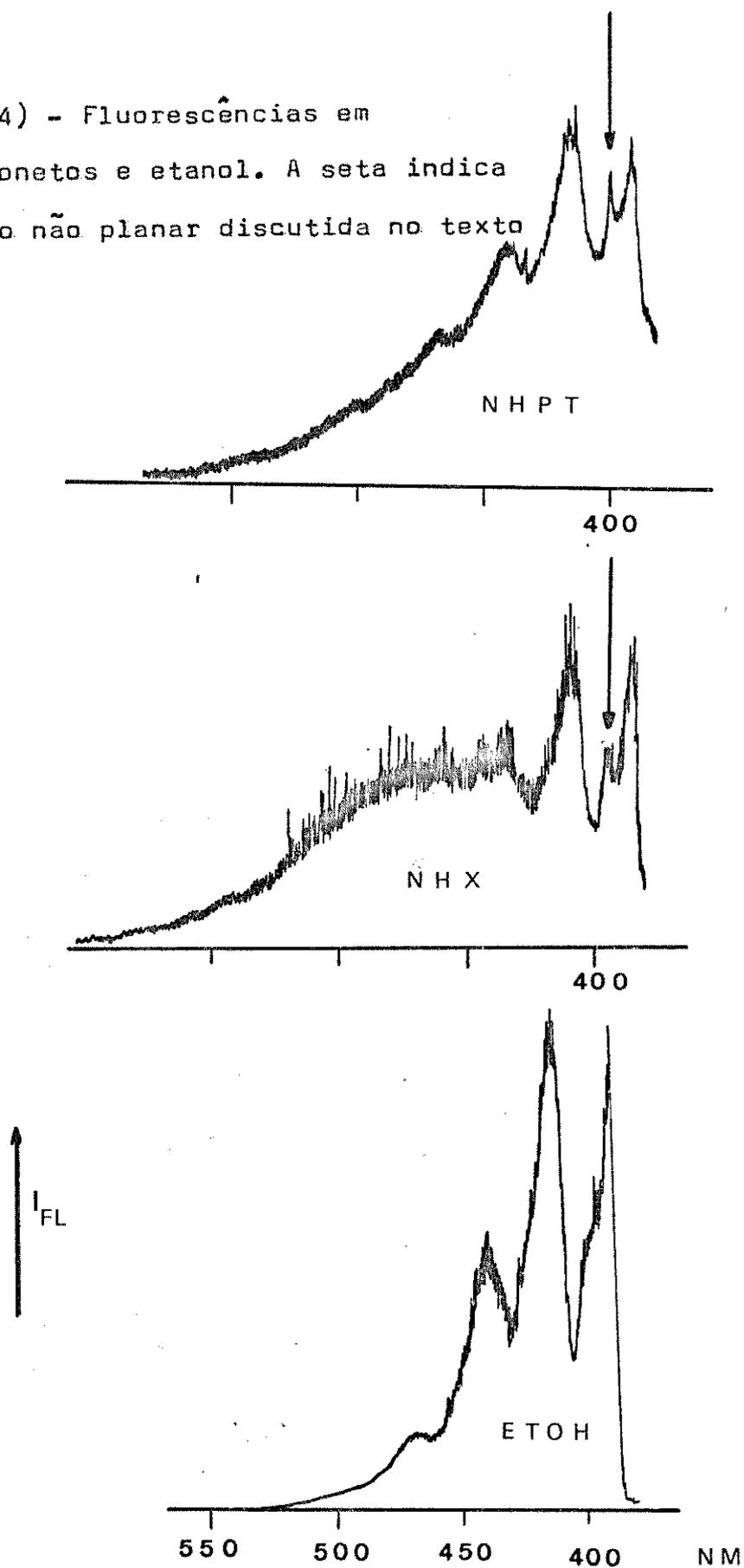
Considerando a proximidade entre os estados $S_1(\pi\pi^*)$ e $S_2(n\pi^*)$ que é da ordem de $\sim 250 \text{ cm}^{-1}$, e a diferença entre os correspondentes estados triplete $> 6500 \text{ cm}^{-1}$, praticamente fora do espectro vibracional da acridina⁽⁶³⁾, cuja região de vibrações de mais alta energia se encontra por volta de 3100 cm^{-1} ⁽⁶⁵⁾, é possível concluir que a interação vibrônica que causa o aparecimento dos modos não planares no espectro de fosforescência em n-heptano acontece entre estados singlete. Outra evidência desse acoplamento é o fato de que o estado $S_1(\pi\pi^*)$ possui simetria A_1 e o estado $S_2(n\pi^*)$ possui simetria B_1 ⁽⁵⁸⁾, e sendo condição necessária para acoplamentos vibrônicos que⁽⁴⁴⁾:

$\Gamma_{S_1} \times \Gamma_{\text{vib}} \times \Gamma_{S_2} = \Gamma$ Totalmente simétrica, é explicada a ascendência dos modos de simetria B_1 na fosforescência.

O espectro de fosforescência em etanol, apresentando somente progressões de modos totalmente simétricos tem sua explicação no fato de que em etanol a distância entre os estados $S_1(\pi\pi^*)$ e $S_2(n\pi^*)$ aumenta para cerca de 2100 cm^{-1} , tornando bem menos provável a ocorrência de interações vibrônicas entre os dois estados.

Uma evidência a mais da existência de um mecanismo de acoplamento entre os estados S_1 e S_2 é o surgimento nos espectros de fluorescência da acridina em n-hexano e n-heptano de uma banda vibracional a 470 cm^{-1} . Na figura (64) são apresentadas as fluorescências nesses dois hidrocarbonetos e em etanol, sendo clara a sua manifestação nos hidrocarbonetos e ausência em etanol. Essa vibração corresponde aos movimentos combinados de flexão e torção das ligações carbono-carbono

Figura (64) - Fluorescências em hidrocarbonetos e etanol. A seta indica a vibração não planar discutida no texto



fora do plano de simetria B_{2g} na molécula de antraceno e assinalada por Brigodiot e Lebas⁽⁶⁵⁾ como de simetria B_1 na acridina.

4.2-2) A EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA RETARDADA.

Em um cristal ideal formado por substâncias aromáticas como por exemplo o naftaleno e o antraceno, os níveis de energia se dispõem em bandas : bandas de valência, bandas excitônicas e bandas de condução; sendo a energia completamente delocalizada em toda a sua extensão. Em cristais reais há defeitos na estrutura que perturbam o retículo e que podem ser causados por impurezas químicas ou físicas, os quais causam um abaixamento no nível de energia eletrônica com relação à banda excitônica dando origem a sifões que capturam energia de excitação eletrônica alterando a distribuição da energia nos espectros, especialmente o de fluorescência.

Esses sifões que em inglês são chamados " X - traps "(114), são estados localizados e não periódicos que se manifestam em cristais não ideais, causados fisicamente por defeitos na estrutura ou por deslocamentos na rede cristalina e quimicamente por uma impureza que contenha seu estado excitado de mais baixa energia S_1 em mais alta energia que o fundo da banda S_1 da matriz, fazendo com que as moléculas do cristal hospedeiro em redor das moléculas da impureza tenham suas energias deslocadas e funcionem como poços de captura de energia. Espectralmente esses sifões são observados com as progressões vibrônicas da molécula hospedeira, mas deslocadas para valores menores de energia, podendo capturar tanto excitons singlete como triplete. Deslocamentos na rede cristalina podem além desse tipo de manifestação de captura de energia eletrônica, gerar outros tipos de fenômenos tais como emissões de dímeros e excímeros, uma vez que as posi-

ções relativas das moléculas nas regiões da deformação cristalina se tornem propícias para tais tipos de interações intermoleculares. Esse é o motivo pelo qual emissões provenientes de excímeros e agregados de certas substâncias são dependentes do processo pelo qual a substância ou a solução passa para se transformar do estado líquido para o sólido.

Considerando a difusão de excitons triplete em um cristal, esta ocorre livremente até que um exciton triplete se encontre com outro que esteja em uma molécula adjacente. Da fusão desses dois excitons triplete é gerada uma molécula no estado excitado singlete de onde ocorre a emissão $S_1 \rightarrow S_0$ da fluorescência com tempos de vida característicos do estado triplete. Esse é o mecanismo de fluorescência retardada por meio da aniquilação de dois excitons triplete, e dependendo da característica da rede cristalina essa emissão pode ser monomérica ou dimérica^(33,36).

As relações fotofísicas entre as estruturas singlete e triplete da acridina tem se caracterizado por uma grande complexidade, e ainda no momento atual não se pode afirmar com segurança quais os mecanismos que geram tanto os processos de desativação da fluorescência como da interconversão entre estados singlete e triplete e a desativação do estado triplete em varios meios. O tempo de formação do triplete e o tempo de vida da fluorescência da acridina aumentam quando o solvente passa de hidrocarboneto para alcool, sugerindo a primeira vista que há importante influência do efeito da proximidade nas transições não radiativas, embora tenham sido publicados resultados onde foi verificado que o processo de supressão de fluorescência com o aumento de temperatura não difere do hexano para o etanol⁽¹⁰¹⁾. Os resultados mais recentes de Lim e seus colaboradores⁽¹¹⁵⁾ que verificaram ser o comportamento da absorção $T_1 \rightarrow T_n$ em n-hexano bem me-

nos dependente da temperatura que a emissão da fluorescência, sugerem que os estados S_1 e T_1 não estão acoplados diretamente. Os autores julgam a partir desse fato que o efeito da proximidade não é o único determinante para a desativação da acridina em hidrocarbonetos, relacionando o fenômeno com a ausência de vibrações C-H fora do plano em ligações adjacentes ao átomo de nitrogênio heterocíclico. Greene, Hochstrasser e Weisman⁽¹¹⁶⁾ estudaram o espectro de absorção transiente da acridina em n-hexano variando o tempo de espera após o bombeamento do estado tripleto, observando que o espectro tirado a 14 pseg revela a presença de uma espécie além do estado tripleto relaxado. O espectro obtido com tempo de espera de 145 pseg mostra notável modificação, sendo assinalado como o espectro de absorção tripleto já observado anteriormente por outros autores. Os dois espectros diferem entre si pelo aparecimento de uma banda em 560 nm que foi assinalada como representante de uma transição entre estados $\pi\pi^*$. Evidências de cruzamento intersistemas inverso $T_1 \rightarrow S_1$ foram citadas por Baptista e seus colaboradores⁽¹⁰⁸⁾ após observarem que a concentração de moléculas no estado T_1 decresce a ~ 500 nseg, que é um tempo bem menor que o tempo de vida da fosforescência⁽¹⁰⁷⁾.

Em nossos experimentos observamos a emissão de fluorescência retardada da acridina em soluções de n-heptano em função da concentração e da temperatura. Em etanol não foi observada nenhuma emissão de longa vida. As soluções de acridina em concentrações mais altas que 10^{-4} M não emitem qualquer tipo de luminescência de longa vida a 77 K, parecendo que a emissão nessas concentrações se resume à fluorescência do agregado como reportada em itens anteriores nesta tese. O cristal puro também não emite luminescência retardada a 77 K. Quando a concentração da solução se encontra entre 10^{-4} M e 10^{-5} M surge uma emissão retardada visível a olho nú e perfeitamente detetável pe

lo fosforoscópio. A figura (65) mostra essa emissão. Examinando cuidadosamente a distribuição espectral dessa emissão é possível notar que se tratam de duas partes distintas. A primeira delas situada entre 400 nm e 600 nm é a emissão mais intensa, sendo formada de cinco bandas cujos maximos estão a 430 nm, 500 nm, 540 nm e 580 nm; e devido à extrema semelhança desse espectro com a fluorescência do agregado em n-heptano (vide figura (39)) é assinalada como a emissão retardada do agregado. A segunda estrutura tem início a 630 nm e é caracterizada por bandas finas quasilineares. Essa emissão é assinalada como a fosforescência $T_1(\pi\pi^*) \rightarrow S_0$ e possui as características apontadas no ítem anterior quando foi analisada em detalhe.

Quando a concentração é aumentada para perto de 10^{-4} M a emissão de banda larga tem sua intensidade relativa bastante aumentada, sendo praticamente nula a emissão de fosforescência como se vê na figura (66).

Em concentrações próximas a 10^{-5} M a tendência das modificações sofridas pelas intensidades das duas emissões se mostra bem clara. O espectro da figura (67) representa a emissão retardada total de uma solução 10^{-5} M de acridina em n-heptano, onde se vê que a fosforescência experimenta um grande aumento relativo em sua intensidade confrontada com a fluorescência retardada.

A partir desses resultados se conclui que há uma dependência entre a distribuição da emissão retardada com a concentração da solução, a qual pode ser resumida da seguinte maneira:

i) Em concentrações maiores que 10^{-4} M não se observa qualquer tipo de emissão de longa vida.

ii) Em concentrações menores mas ainda próximas de 10^{-4} M a emissão retardada é observada como a fluorescência do agregado.

Figura (65) - Espectro de emissão retardada total de uma solução 5×10^{-5} M de acridina em n-heptano.

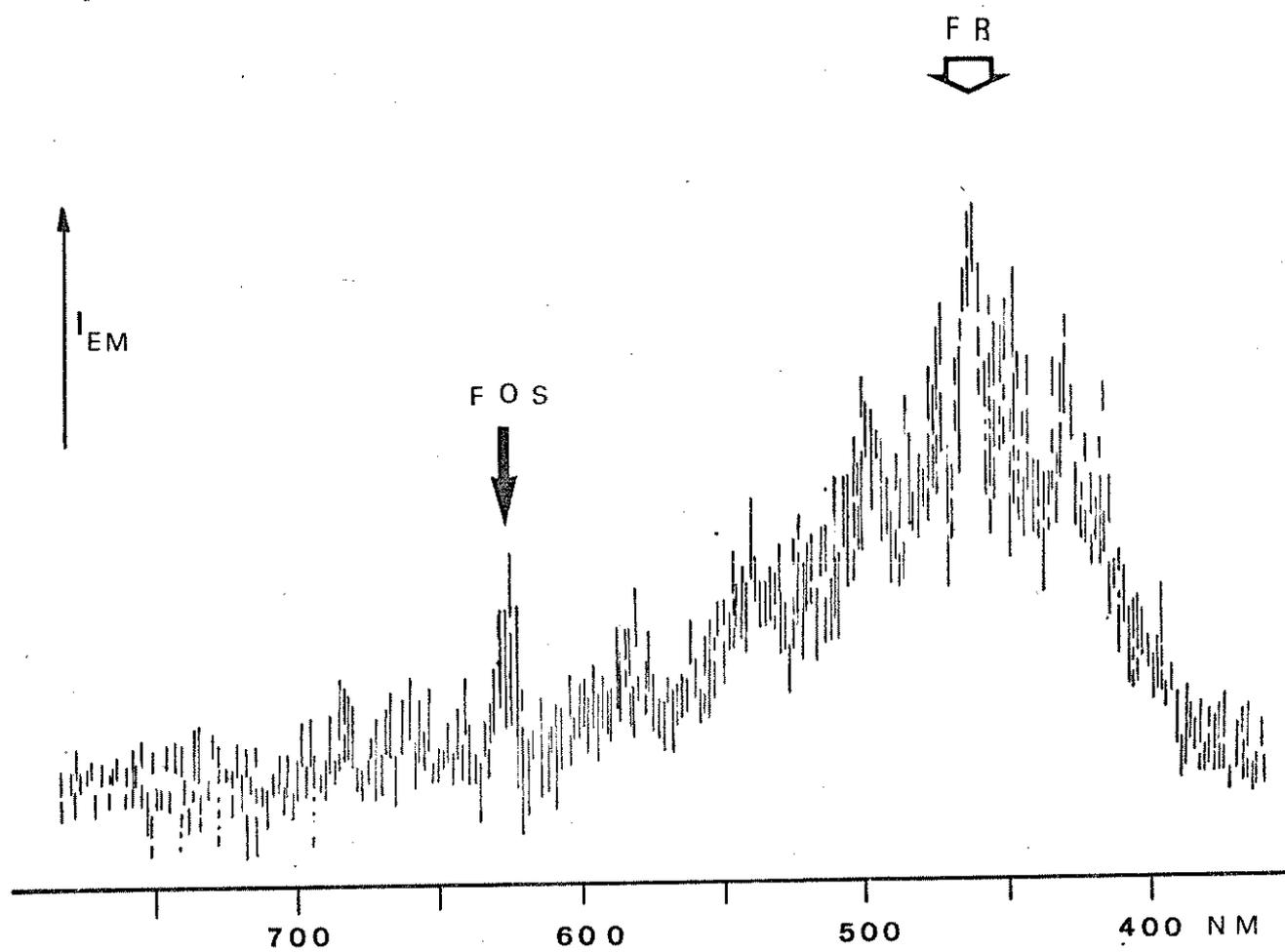


Figura (66) - Espectro de emissão retardada total de uma solução perto de 10^{-4} M de acridina em n-heptano.

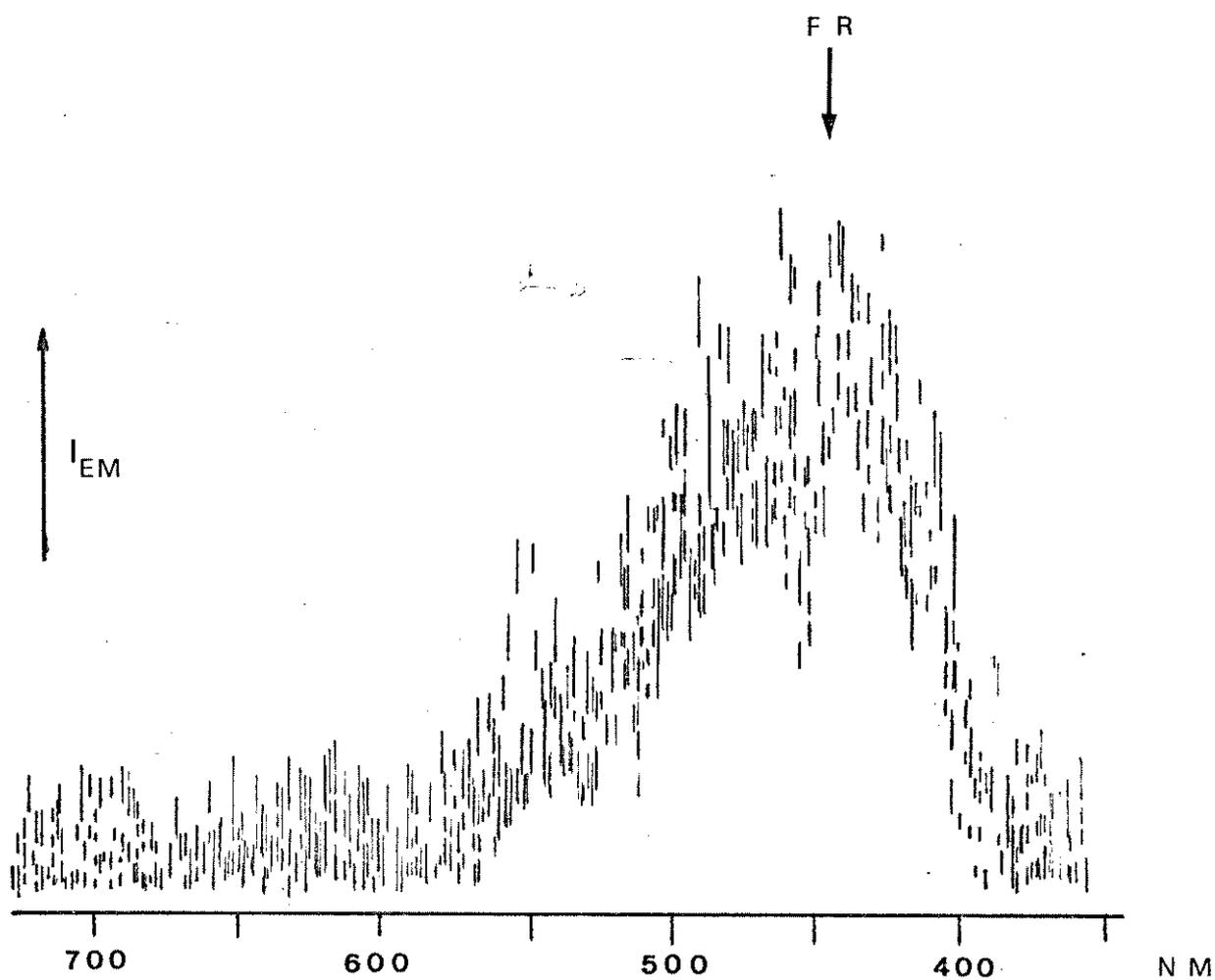
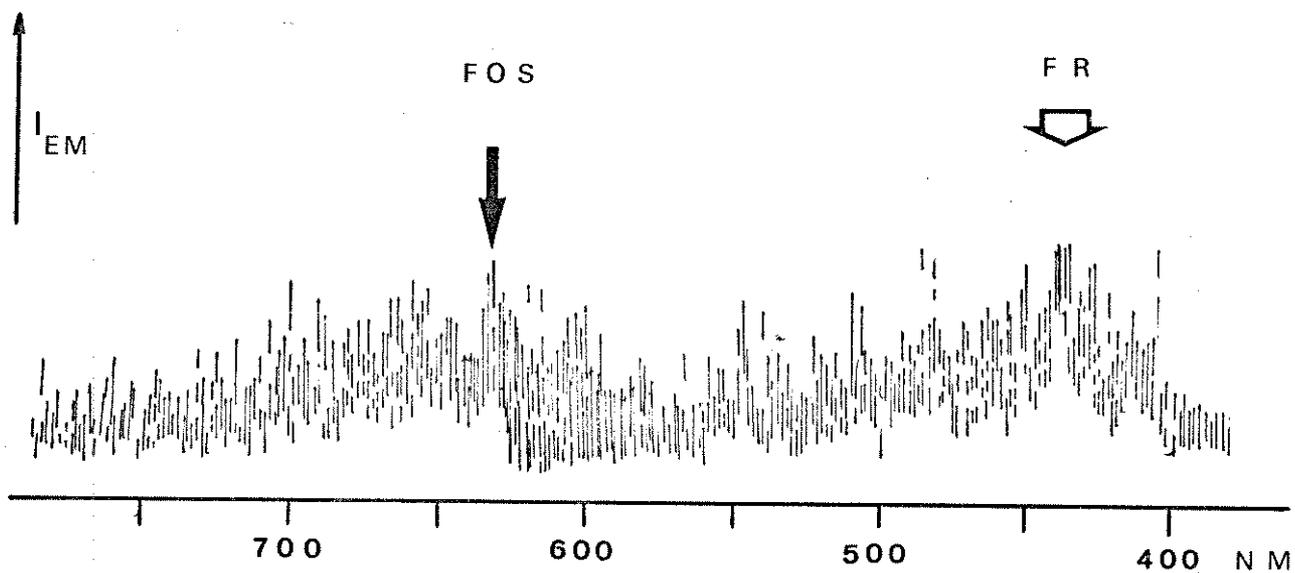


Figura (67) - Espectro de emissão retardada total de uma solução perto de 10^{-5} M de acridina em n-heptano.



iii) Em concentrações perto de 5×10^{-5} M aparece juntamente com a fluorescência retardada, porém com menor intensidade a emissão de fosforescência molecular.

iv) Quando a concentração da solução atinge a faixa de 10^{-5} M a emissão de fosforescência apresenta sua intensidade praticamente igualada à da fluorescência retardada.

Em poucas palavras, com a diluição das soluções de acridina em n-heptano aumenta a intensidade da emissão de fosforescência com relação à fluorescência retardada, evidenciando que os mecanismos de formação de ambos os processos estão ligados entre si na dependência da agregação molecular, sugerindo que a emissão de fluorescência retardada é originada pela aniquilação de tripletes processada por meio de um mecanismo excitônico.

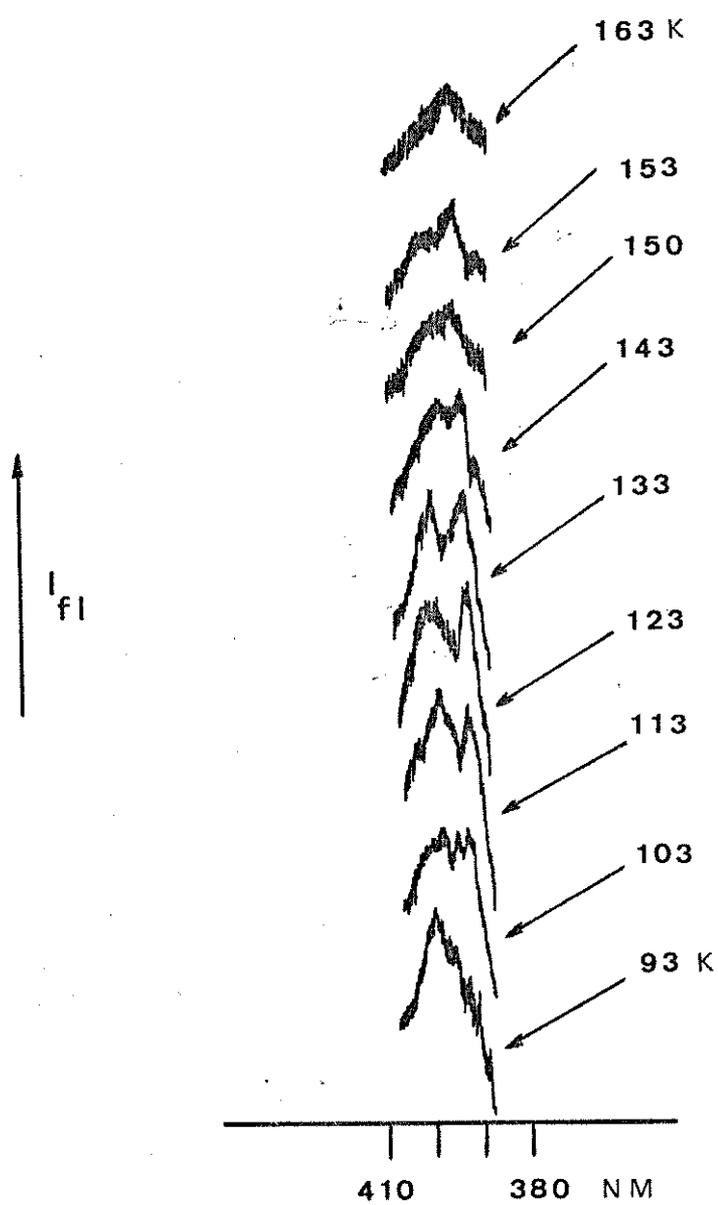
A não observação da fluorescência retardada em soluções mais concentradas que 10^{-4} M e no cristal está provavelmente associada com a rapidez do processo de migração das excitações triplete e sua aniquilação mútua. Quando um cristal ou solução cristalina tem uma concentração de sifões localizados (traps) maior que 2% , os tempos de vida da fosforescência e da fluorescência retardada caem acentuadamente , ao ponto de se assemelharem ao tempo de vida da fluorescência, e a eficiência quântica da emissão $T_1 \rightarrow S_0$ é praticamente nula ($\sim 10^{-9}$) com relação ao processo de aniquilação⁽¹¹⁷⁾. Como já foi visto na sessão 4.1-2 à concentrações por volta de 10^{-3} M a grande maioria das moléculas que emitem luminescência nas soluções de acridina em hidrocarbonetos está provavelmente na forma de microcristais que por sua vez possuem certamente uma alta concentração de defeitos tornando o sistema propício para o mecanismo citado acima. Com a diluição das soluções aumenta o numero de moléculas isoladas na matriz do solvente, ao mesmo tempo que diminui a concentração das agrega-

ções microcristalinas. Quando há um certo equilíbrio nas concentrações das formas dimérica e isolada da acridina, os excitons triplete gerados pelo cruzamento intersistemas nas moléculas isoladas, migram pela estrutura cristalina se aniquilam ao se encontrarem em duas moléculas dimerizadas, originam o dímero no estado excitado singlete emitindo a fluorescência retardada. Algumas moléculas emitem antes de se aniquilarem devido a existir já um certo distanciamento intermolecular não homogêneo. Quanto mais se diluem as soluções, maior é a concentração relativa de moléculas isoladas em vista das agregadas, e sendo menor a probabilidade de existirem moléculas dimerizadas que funcionem como sítios de captura dos excitons triplete a fosforescência das moléculas isoladas se vai tornando dominante gradativamente.

Quanto ao comportamento da emissão retardada com a temperatura não foi possível observar espectros devido à limitações em nosso aparato experimental. De qualquer forma alguns detalhes importantes foram observados para a concentração 5×10^{-5} M :

A emissão de luminescência retardada se manifesta desde 77 K até 140 K onde desaparece. Simultaneamente com a extinção da emissão retardada ocorre um aumento na intensidade relativa da fluorescência devido ao agregado. Como foi visto na sessão 4.1-3 esse salto de intensidade é caracterizado por uma energia de ativação de 1200 ± 40 cm⁻¹. Se fazemos a diferença dessa energia com a banda 0-0 da fluorescência do monômero é obtido um valor em comprimentos de onda entre 395 nm e 400 nm que coincide com o início da absorção devido ao agregado como se vê na figura (38). Um outro fato interessante é o comportamento da banda 0-0 puramente eletrônica da fluorescência com a variação da temperatura. A banda apresenta um crescimento em sua intensidade até a temperatura aproximada de 133 K de onde começa a cair, desaparecendo praticamente a \sim 160 K , como ilustra a figura (68).

Figura (68) - Variação da intensidade da banda 0-0 com a temperatura em uma solução 5×10^{-5} M de acridina em n-heptano.



Essas observações mostram haver relação entre os processos de emissão originados no estado triplete com a rigidez do sistema e a emissão dimérica. A diferença de energia entre o fundo do poço de energia potencial do monômero e do agregado tendo o mesmo valor da energia de ativação do processo descrito indica que a energia que antes transitava do estado S_1 do monômero para a estrutura triplete, com a fusão do solvente se transfere para o dímero ainda existente na fase de transição entre os estados sólido e líquido do n-heptano, e o posterior desaparecimento da emissão dimérica se deve a menor estabilidade dessa entidade a temperaturas mais altas no solvente liquefeito. A ascensão da emissão dimérica juntamente à supressão na intensidade da banda 0-0 faz crer que a energia puramente eletrônica emitida em temperaturas mais baixas é agora transferida para gerar o dímero excitado. O grande aumento na intensidade do dímero está associado com a maior viabilidade da transferência de energia de excitação monômero \rightarrow dímero confrontada com o processo de cruzamento intersistemas.

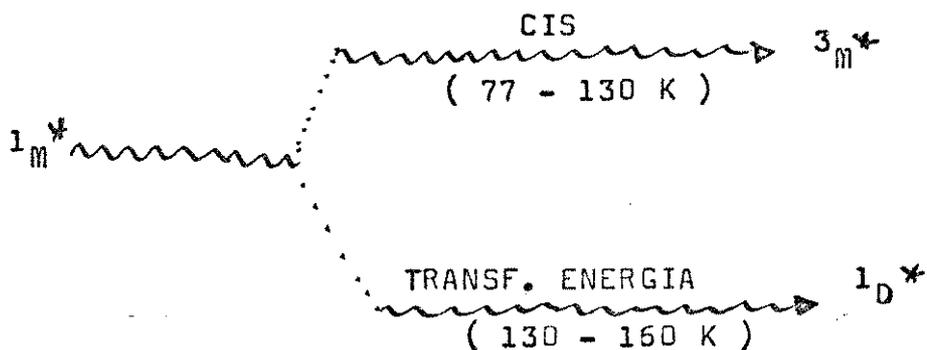
Considerando essas observações nos parece razoável propor o seguinte mecanismo:

a) Em temperaturas mais baixas onde tanto os agregados microcristalinos quanto as moléculas de acridina dissolvidas isoladamente no n-heptano se encontram fixos devido à rigidez do solvente, havendo condições para migração de excitons triplete se manifesta a fluorescência retardada dimérica. A formação do exciton triplete obedece o mecanismo:



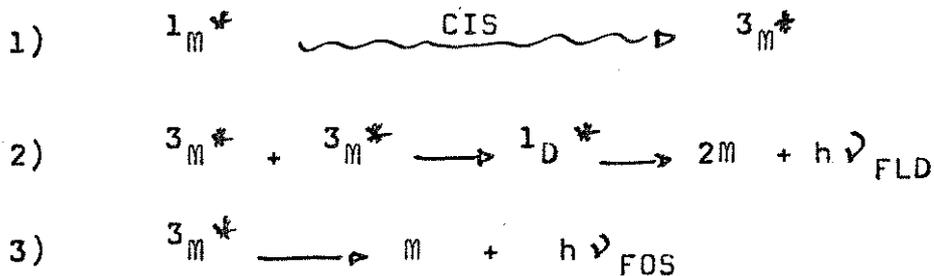
b) Quando o sistema se aproxima do ponto de fusão do n-heptano a movimentação molecular torna mínimo o caminho médio dos excitons no

sistema. A energia de excitação eletrônica singlete que passava para triplete gerando a fluorescência retardada, não mais obedece esse trajeto mas se transfere para as moléculas dimerizadas excitando o estado singlete do dímero de onde é emitida radiativamente. O processo pode ser esquematizado como se vê abaixo:



onde 1_M^* é o estado excitado singlete da acridina isolada ; 3_M^* é o seu estado triplete correspondente e 1_D^* é o estado excitado singlete do dímero da acridina.

A geração da fluorescência retardada e da fosforescência segue o mecanismo :



CAPITULO V

OS CALCULOS SEMIEMPÍRICOS HAM-3 E A FOTOFÍSICA DA ACRIDINA

5.1) O CALCULO DAS ENERGIAS DE EXCITAÇÃO

O método HAM-3 é uma aproximação semiempírica elaborada com a finalidade primitiva de interpretar espectros fotoeletrônicos⁽¹¹⁸⁾, mas que tem sido também usado com relativo sucesso na determinação de energias de transição eletrônica⁽¹¹⁹⁾. Embora tenha sido criticada o nexa de sua estrutura mecânico quântica⁽¹²⁰⁾ o seu mérito prático tem sido demonstrado por vários autores⁽¹²¹⁾ como por exemplo no trabalho de Frost e seus companheiros⁽¹²²⁾ onde são comparados valores de potenciais de ionização calculados pelos métodos HAM-3, MINDO/3, CNDO/2 e Ab-Initio Gaussian 70. Esse trabalho mostra que o método HAM-3 tem melhor desempenho comparado aos outros semiempíricos e embora seus resultados naturalmente não tenham a mesma precisão que o cálculo ab-initio, o método HAM-3 leva sobre este a vantagem de utilizar um tempo de computação consideravelmente menor. Uma característica importante do método HAM-3 é a aparição de alguns picos anteriormente ignorados no assinalamento dos espectros fotoeletrônicos e um erro da ordem de 0,5 eV quando os métodos MINDO/3 e CNDO/2 o têm na faixa de 2 eV a 5 eV respectivamente. Além disso a ordem dos orbitais HAM-3 geralmente se apresenta coerente com os resultados experimentais o que não acontece nos outros métodos semiempíricos.

O método HAM-3⁽¹²³⁾ é uma teoria de orbitais moleculares e campo autoconsistente para moléculas que se baseia nos estudos de Slater sobre blindagem atômica, cujas " constantes " são funções da natureza do elétron blindado e fornecem bons valores de energias totais para um razoável número de átomos. O fundamento do método é o uso da expressão de Slater para a energia de um elétron em um átomo :

$$E_{\mu} = - \sum_{\mu}^2 \quad \text{Eq.5.1}$$

sendo a expressão para o expoente do orbital:

Eq.5.2

$$\xi_{\mu} = \frac{1}{n_{\mu}} \left[Z_A - (P_{\mu\mu} - 1) \sigma_{\mu\mu} - \sum_{\lambda \neq \mu} P_{\lambda\lambda} \sigma_{\lambda\mu} \right]$$

onde Z_A é a carga nuclear, $P_{\lambda\lambda}$ e $P_{\mu\mu}$ os elementos da matriz de densidade eletrônica, n_{μ} o número quântico principal e $\sigma_{\lambda\mu}$ a constante de blindagem que é estabelecida pela fórmula:

$$\sigma_{\mu\nu} = a \nu_{\mu} - (b \nu_{\mu} + c \nu_{\mu} Z_A) / \xi_{\mu} \quad \text{Eq.5.3}$$

que foi encontrada por tentativa e erro, e que no entender dos autores representa um progresso comparado ao modelo de Slater onde as constantes de blindagem são números fixos que não explicam a complicada interdependência dos elétrons em um átomo.

A energia E_{μ} de um elétron no orbital ϕ_{μ} em um átomo A é dada pela expressão:

$$E_{\mu} = \frac{1}{n_{\mu}^2} \left[Z_A - (P_{\mu\mu} - 1) \sigma_{\mu\mu} - \sum_{\nu \neq \mu} P_{\nu\nu} \sigma_{\nu\mu} \right]^2 \quad \text{Eq.5.4}$$

Considerando a remoção de uma fração dq_i da carga eletrônica de um orbital molecular ψ_i é obtido o potencial de ionização diferencial:

$$\frac{\partial E}{\partial q_i} = \epsilon_i \quad \text{Eq.5.5}$$

A partir desse formalismo é obtida uma forma generalizada da equação de Roothaan:

$$\sum_{\nu} \left(\frac{\partial E}{\partial P_{\mu\nu}} - \epsilon_i S_{\mu\nu} \right) C_{\nu i} = 0 \quad \text{Eq.5.6}$$

sendo a matriz de Fock : $F = \partial E / \partial P_{\mu\nu}$ Eq.5.7

A energia total da molécula E é calculada pelo método do campo autoconsistente, e os valores das energias dos orbitais moleculares ϵ_i são então conhecidos. A energia de excitação de uma transição eletrônica é então obtida diretamente a partir da diferença das energias orbitais. O valor assim calculado é desdobrado pelas diferentes interações de configuração. A expressão para as energias de excitação singlete e triplete é

$$\Delta E_T = \epsilon_a - \epsilon_i - K_{ia} \quad \text{Eq.5.8-a}$$

$$\Delta E_S = \epsilon_a - \epsilon_i + K_{ia} \quad \text{Eq.5.8-b}$$

A integral de troca K_{ia} é calculada usando a teoria PPP(ZDO). O fato de que os valores de K_{ia} obtidos pelo método HAM-3 se apresentam um tanto exagerados é apontado pelos autores como insuficiência na formulação de γ_{AB} que é o mesmo do MINDO(119).

A parametrização das eficiências de blindagem e dos termos de penetração é determinada a partir dos espectros fotoeletrônicos de átomos e moléculas.

i) Calculos preliminares com a molécula de piridina.

Para se ter uma idéia da precisão do calculo HAM-3 foram efetuados alguns calculos de energia de excitação para a piridina que é um sistema um tanto conhecido experimentalmente, e do qual se possuem calculos de energias de excitação feitos por meio de outros métodos, o que nos parece um bom meio de comparar o alcance do método HAM-3.

Usando a aproximação CNDO-S, Del Bene e Jaffé⁽¹²⁴⁾ calcularam as energias de transição para os estados singlete da piridina como $S_1(\pi\pi^*) = 4,3 \text{ eV}$ ($f = 0,003$) e $S_2(\pi\pi^*) = 4,8 \text{ eV}$ ($f = 0,03$). Alguns

anos depois Kuehnlenz e Jaffé⁽¹²⁵⁾ fizeram novos cálculos obtendo os valores $S_1(\kappa\pi^*) = 4,4$ eV ($f=0,006$) e $S_2(\pi\pi^*) = 5,0$ eV ($f=0,062$).

Os valores experimentais⁽¹²⁴⁾ para esses estados foram obtidos como $S_1(\kappa\pi^*) = 4,3$ eV ($f=0,003$) e $S_2(\pi\pi^*) = 4,8$ eV ($f=0,041$). A energia do primeiro estado tripleto é dada por Innes⁽⁵⁸⁾ como $T_1(\pi\pi^*) = 3,676$ eV. Usando a estrutura cristalográfica da ref.(137) foram obtidos os seguintes resultados com os cálculos HAM-3 para 29 interações de configuração :

$$S_1(\kappa\pi^*) = 4,54 \text{ eV (} f=0,005 \text{)}$$

$$S_2(\pi\pi^*) = 4,98 \text{ eV (} f=0,067 \text{)}$$

e para os estados tripleto:

$$T_1(\pi\pi^*) = 3,76 \text{ eV}$$

$$T_2(\kappa\pi^*) = 3,88 \text{ eV}$$

$$T_3(\pi\pi^*) = 4,102 \text{ eV}$$

$$T_4(\pi\pi^*) = 4,72 \text{ eV}$$

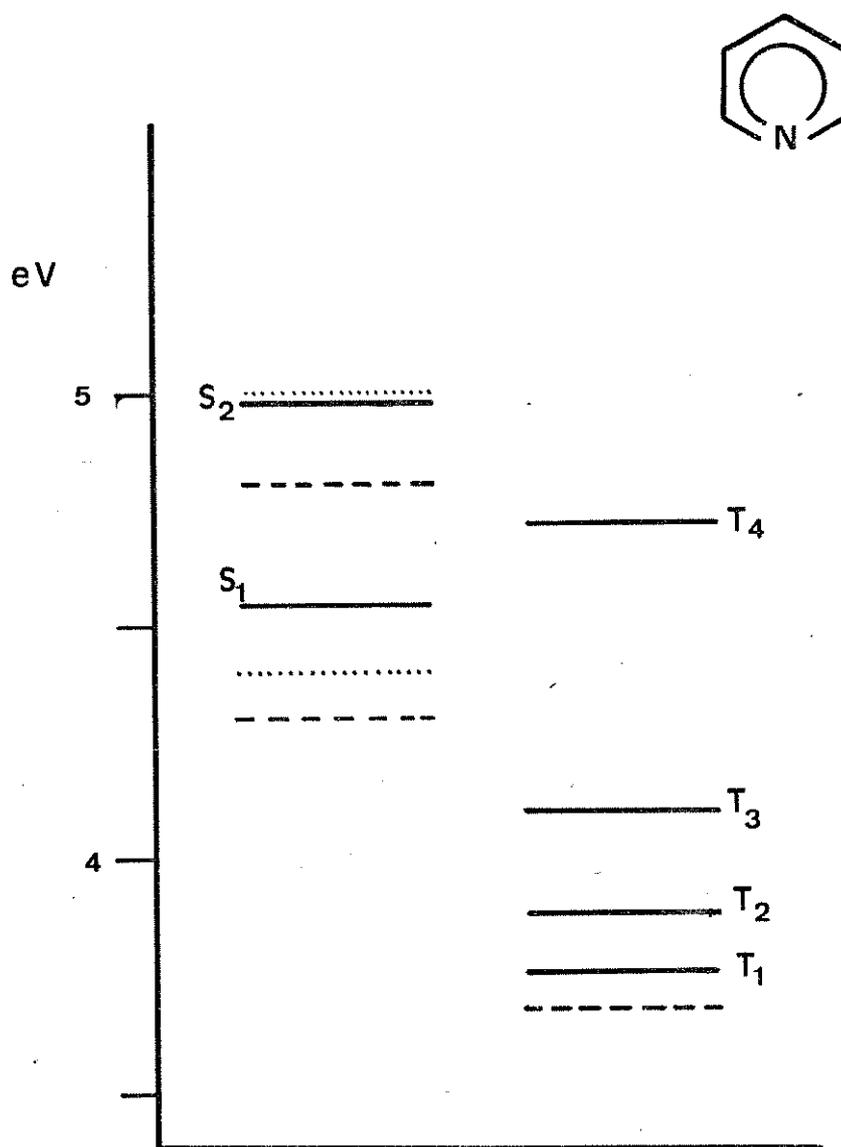
Na figura (69) é apresentado o diagrama dos estados excitados da piridina onde se pode notar que não há uma grande diferença entre os cálculos HAM-3 e CNDO-S confrontando ambos com os valores experimentais. Os resultados não tão precisos são compensados pela vantagem de assinalamento dos estados tripleto, especialmente os de caráter $\kappa\pi^*$.

ii) Cálculos com a molécula de acridina isolada.

Goodman e Harrel⁽¹²⁶⁾ calcularam as energias de excitação para moléculas N-heterocíclicas usando um método semiempírico bastante simples onde consideraram um formalismo de orbitais moleculares-combinação linear de orbitais atômicos com funções de onda de um elétron. Esses cálculos foram efetuados visando localizar as energias dos estados $\kappa\pi^*$ em várias moléculas, entre as quais se encontrava a acridina

Figura (69) - Diagrama de energias
de excitação para a
piridina

— HAM-3
 - - - - ref.124
 ref.125



na. Nesse trabalho os autores assinalaram o estado singlete $\pi\pi^*$ da acridina em 3,14 eV e o tripleto $\pi\pi^*$ em 2,91 eV.

Outro calculo das energias de transição $\pi\pi^*$ da acridina foi feito por Ruziewicz, Olszowski e Chojnacki⁽¹²⁷⁾. Esses autores usaram um método de orbitais moleculares - campo autoconsistente baseado na aproximação de Pariser - Parr - Pople (PPP), encontrando os valores de 3,23 eV para o estado $^1\pi\pi^*$ e 2,88 eV para o estado $^3\pi\pi^*$. Experimentalmente são conhecidos os valores dos estados $^{1,3}\pi\pi^*$, porém no que diz respeito ao assinalamento dos estados $\pi\pi^*$ a unica fonte usada pela literatura são os calculos acima, e muito embora os calculos de Goodman e Harrell tenham mais de 25 anos, ainda se constituem atualmente em referência obrigatória em qualquer trabalho sobre essa substância.

Em nossos calculos utilizamos o método HAM-3 para calcular as energias de excitação singlete e tripleto, tanto da estrutura $\pi\pi^*$ como da $\pi\pi^*$. Primeiramente foi considerada a acridina isolada e posteriormente foi verificado o efeito de uma ponte de hidrogênio entre o etanol e o nitrogênio heterocíclico nas energias de transição. A estrutura cristalográfica utilizada foi a da acridina II⁽⁹⁷⁾ que é o trabalho mais recente de elucidación das dimensões moleculares dessa substância por meio de difração de raios X. Na figura (70) se vê a estrutura geométrica usada no calculo com as densidades calculadas de carga sobre os atomos.

Os potenciais de ionização obtidos são apresentados na tabela 5-1 abaixo comparados aos valores experimentais obtidos por Hush, Cheung e Hilton⁽¹²⁸⁾ por meio de espectroscopia fotoeletrônica e teóricos usando teoria de perturbações, e na figura (71) é apresentado o espectro fotoeletrônico obtido nesse trabalho com os valores calculados pelo método HAM-3.

Figura (70) - Estrutura geométrica e distribuição de cargas na acridina / HAM-3

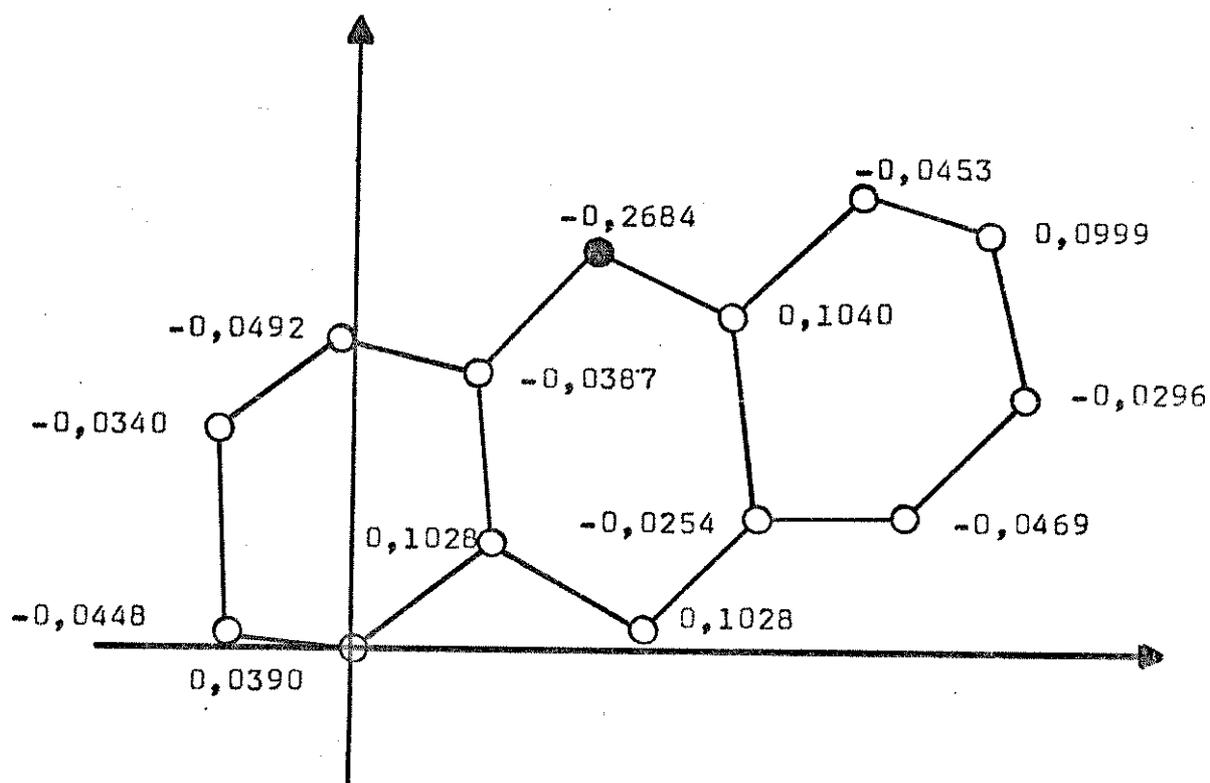


Figura (71) - Espectro fotoeletrônico da acridina comparado aos valores de potenciais de ionização calculados pelo método HAM-3.

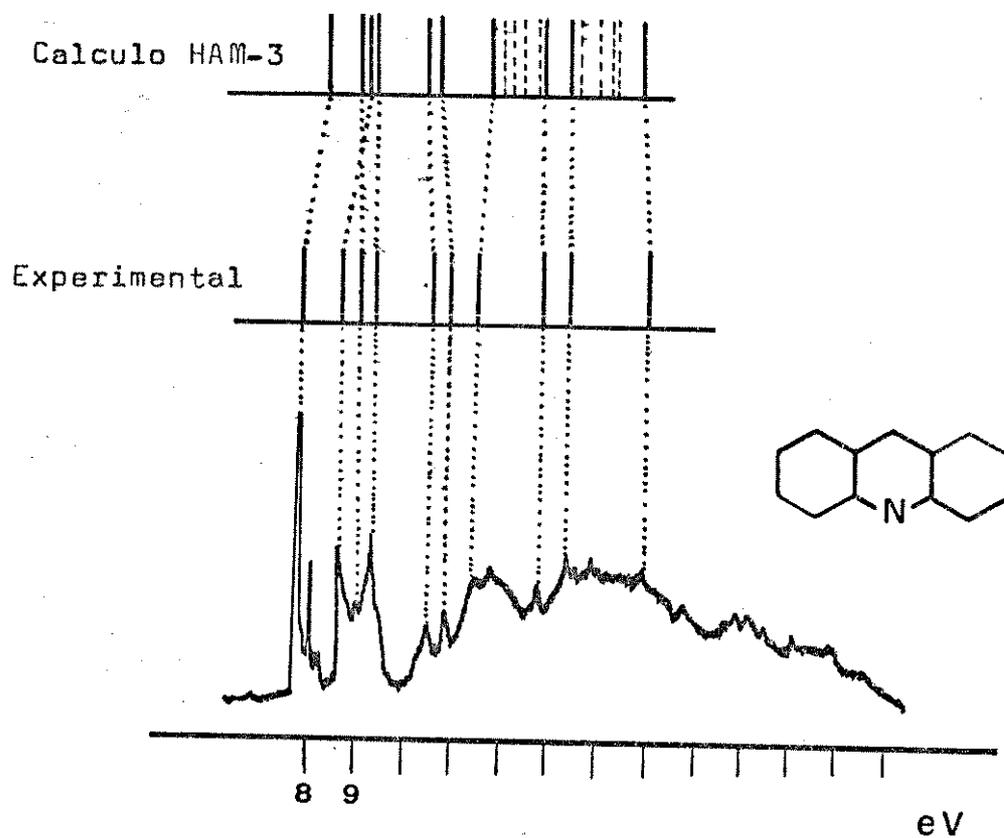


Tabela 5.1 - Potenciais de ionização em eletrôn-volts da acridina calculados pelo método HAM-3 e segundo a referência (128).

Orbital	Experimental (128)	Calc. (128)	HAM-3	Erro HAM
1	7,88	7,84	8,26	-0,38
2	8,69	8,80	9,246	-0,556
3	9,32	9,27	9,351	-0,031
4	10,44	10,36	10,436	-0,004
5	10,59	10,71	10,792	-0,202
6	11,97	12,00	11,929	
n	9,30 ± 0,2		9,112	

Como se vê os valores dos potenciais de ionização concordam razoavelmente até π 5, o quinto orbital molecular π com o potencial de ionização superior em energia ao ocupado de maior energia. Os erros máximos na localização dos orbitais π podem ser considerados razoáveis, uma vez que se encontram dentro da capacidade de cálculo do método. Um resultado interessante é o valor do potencial de ionização do orbital não ligante que somado à precisão do método é igual a $9,1 \pm 0,5$ eV. Comparando esse resultado ao valor experimental de $9,3 \pm 0,2$ eV se conclui que seus valores praticamente se encontram em uma faixa coincidente, e uma vez que as energias de excitação HAM-3 são calculadas a partir desses valores, as energias de transição dos estados $\pi\pi^*$ serão consideradas sem correção. Já os orbitais π' sofrem em média um acréscimo de 0,233 eV com relação aos valores experimentais, o que a primeira vista poderia parecer um indicativo de que as transições $\pi\pi^*$ têm seus valores deslocados para o azul com relação aos experimentais; porém é necessário considerar que quaisquer corre-

ções nas energias de excitação devem levar em conta além dos valores experimentais dos potenciais de ionização também os das afinidades eletrônicas dos orbitais considerados. A ausência de dados experimentais de afinidades eletrônicas para a acridina nos levam a considerar a correção dos orbitais $\pi\pi^*$, que foi feita com base somente nos potenciais de ionização com muita cautela.

Os valores calculados das energias de excitação para a molécula de acridina nas varias interações de configuração são apresentados na tabela 5.2:

Tabela 5.2 - Energias de transição para os primeiros estados excitados da acridina (eV) nas varias interações de configuração.

a) Singlete

Transição	Numero de interações de configuração						
	4	10	15	20	25	30	35
33-34	3,239	3,014	2,917	2,916	2,910	2,916	2,891
32-34	3,505	3,505	3,503	3,102	3,094	3,090	3,090
31-34	4,091	3,481	3,480	3,410	3,245	3,228	3,141
30-34	3,851	3,765	3,763	3,760	3,657	3,617	3,582

b) Triplete

33-34	1,791	1,678	1,448	1,447	1,447	1,447	1,442
32-34	3,228	3,228	3,227	2,664	2,645	2,638	2,637
31-34	2,956	2,960	2,947	2,857	2,696	2,691	2,677
30-34	3,318	2,612	2,611	2,607	2,427	2,426	2,239
28-34	-----	-----	3,014	2,922	2,918	2,917	2,916
29-34	-----	-----	-----	3,392	3,387	3,366	-----

O orbital de numero 33 é o HOMO e seu carater é π ; o orbital de numero 34 é o LUMO e seu carater é π^* ; o orbital de numero 32 representa o orbital não ligante n .

Na figura (72) é apresentado o plotamento gráfico das energias de excitação pelo numero das interações de configuração (IC). A baixos IC a estrutura singlete se apresenta na ordem $S_1(\pi\pi^*) < S_2(n\pi^*) < S_3(\pi\pi^*)$. Entre 10 e 18 IC há uma inversão nos valores de S_2 e S_3 , e a partir de 19 IC a estrutura volta a ter a mesma sequência, permanecendo as energias de excitação de S_1 e S_2 em um intervalo praticamente constante até o numero máximo de interações de configuração calculado, caindo a energia de S_3 suavemente quando se aproximam os valores mais altos.

A estrutura dos níveis triplete apresenta a pequenos IC a sequência de estados $T_1(\pi\pi^*)_1 > T_2(\pi\pi^*)_2 > T_3(n\pi^*) > T_4(\pi\pi^*)_3$ sendo as energias de T_3 e T_4 superiores a S_1 . Quando IC está entre 15 e 20 há uma série de inversões somadas à aparição de novas transições do tipo $\pi\pi^*$, e a partir de 20 IC a estrutura se mantém praticamente constante com relação à sequência dos estados conforme a ordem:

$$T_1(\pi\pi^*)_1 > T_2(\pi\pi^*)_3 > T_3(n\pi^*) > T_4(\pi\pi^*)_2 > T_5(\pi\pi^*)_4$$

estando o estado T_4 entre S_1 e S_2 e T_5 acima de S_3 , e os outros estados triplete abaixo do estado S_1 . Considerando que a região entre 25 e 30 IC é a que apresenta maior estabilidade, o numero IC=25 foi escolhido como representativo da estrutura de níveis de energia para a acridina.

A figura (73) apresenta o diagrama dos níveis de energia dos estados excitados para 25 IC com os valores numericos conforma a saída do programa e com os estados $\pi\pi^*$ corrigidos empíricamente tomando

Figura (72) - Grafico da energia de excitação dos DM
 pelo numero de interações de configuração

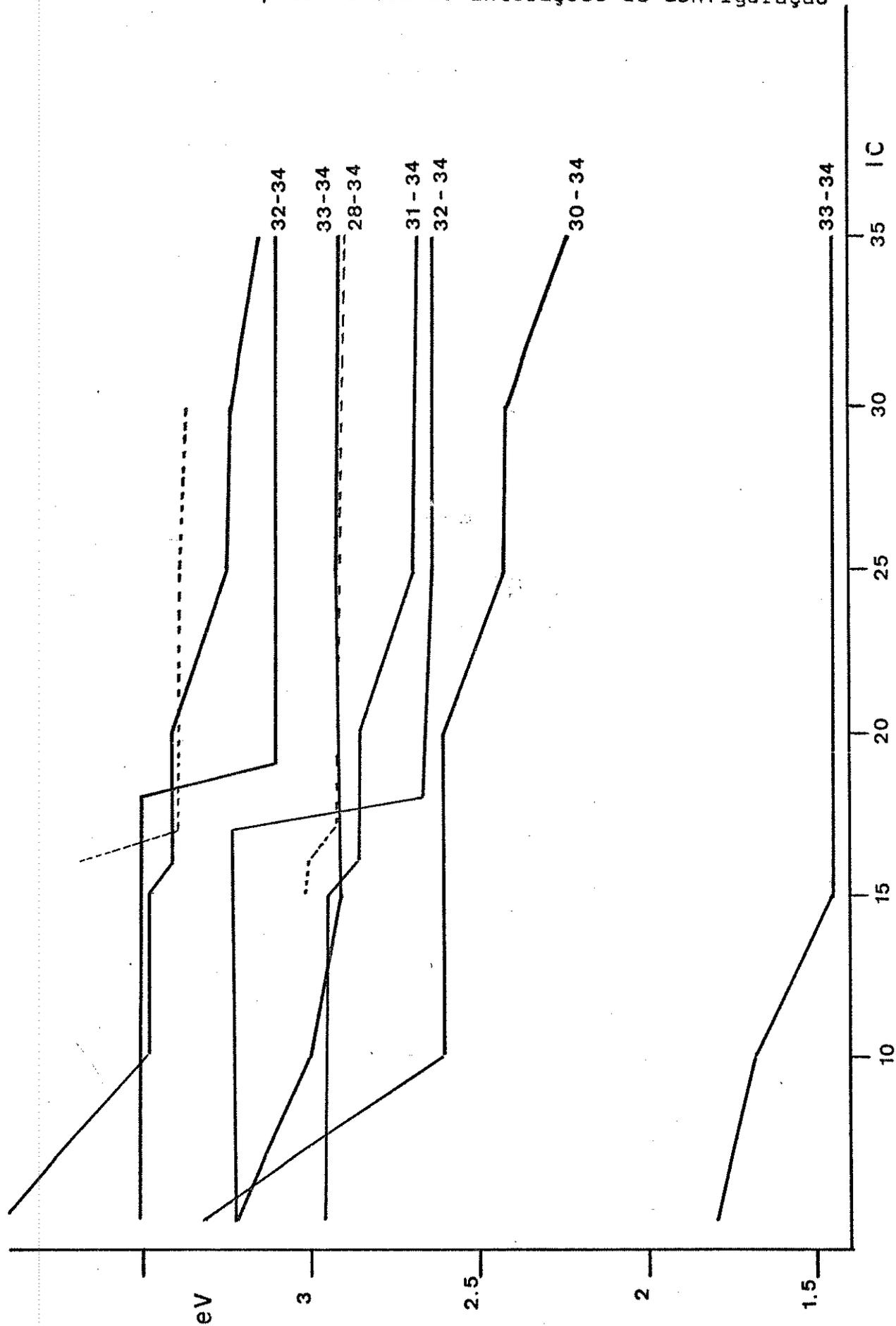
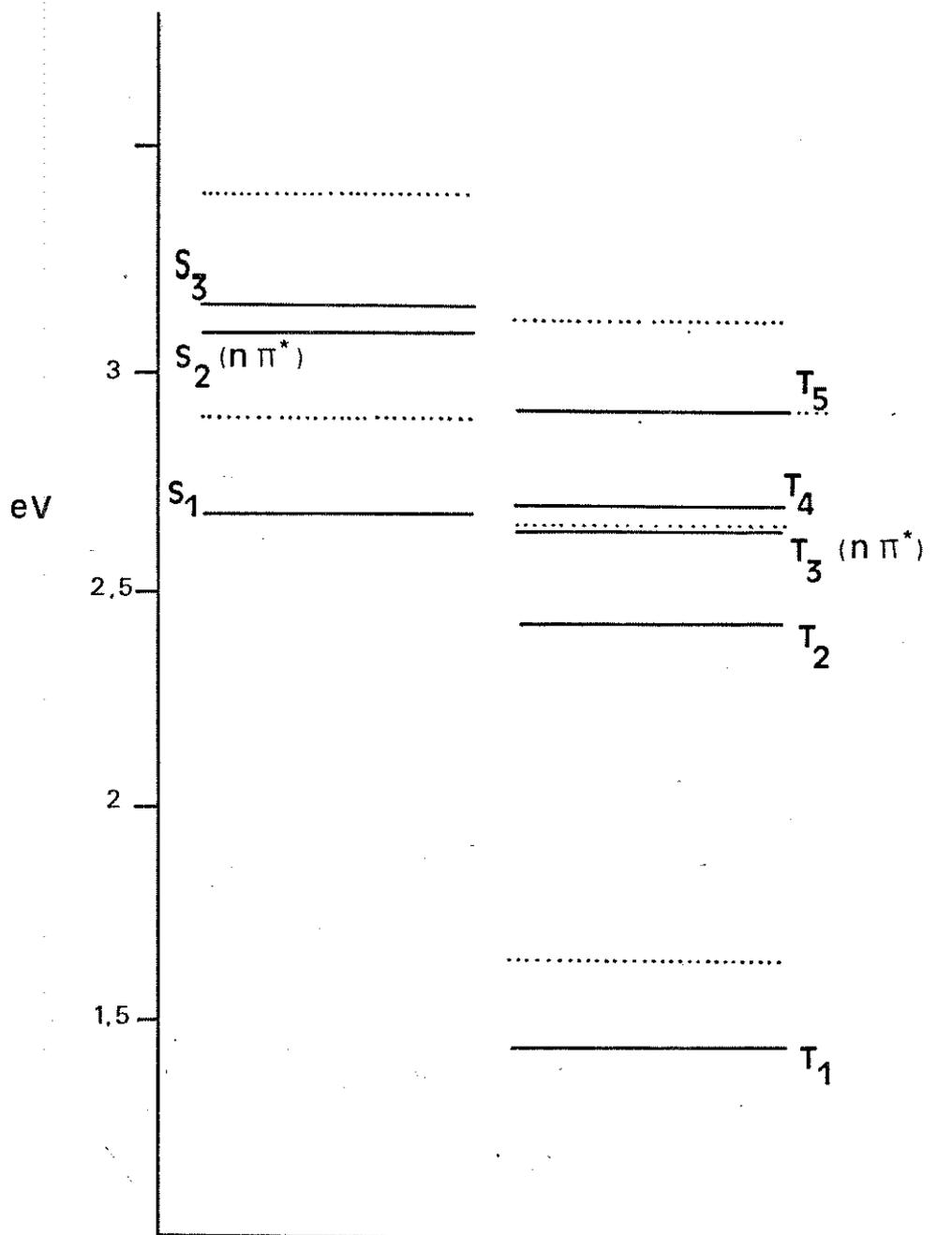


Figura (73) - Diagrama de energia para a molécula de acridina isolada a 25 IC , sendo as linhas cheias correspondentes aos valores corrigidos.



por base a média dos deslocamentos nos potenciais de ionização dos orbitais π calculados com relação aos valores experimentais⁽¹²⁸⁾.

Nos resultados sem correção a sequência é a seguinte: $S_3(\pi_{34}^* \pi_{30}) > S_2(\pi_{34}^* n_{32}) > T_5(\pi_{34}^* \pi_{28}) > S_1(\pi_{34}^* \pi_{33}) > T_4(\pi_{34}^* \pi_{31}) > T_3(\pi_{34}^* n_{32}) > T_2(\pi_{34}^* \pi_{30}) > T_1(\pi_{34}^* \pi_{33})$

A sequência dos níveis após a correção é:

$S_3(\pi_{34}^* n_{32}) > S_2(\pi_{34}^* \pi_{31}) > T_5(\pi_{34}^* \pi_{28}) > T_4(\pi_{34}^* \pi_{31}) > S_1(\pi_{34}^* \pi_{33}) > T_3(\pi_{34}^* n_{32}) > T_2(\pi_{34}^* \pi_{30}) > T_1(\pi_{34}^* \pi_{33})$

Os orbitais $\pi_{31,30,28}$ são orbitais π da acridina.

Comparando os valores numéricos dessas energias de transição com os da literatura (teóricos e experimentais) se obtém o grafico da figura (74), por onde se vê que os resultados obtidos com o método HAM-3 não estão muito afastados dos valores experimentais, especialmente se corrigidos com base no espectro fotoeletrônico.

iii) Calculos com o sistema Acridina/Etanol.

Os calculos das energias de excitação para uma molécula de acridina ligada a uma molécula de etanol foram feitos considerando uma distância OH --- N de 1,6788 Angstroms⁽¹²⁹⁾ que é a distância experimental entre um próton e um par não ligante de um atomo de nitrogênio. Na figura (75) é mostrada a geometria otimizada utilizada para o calculo, bem como as densidades de cargas atômicas.

Os valores obtidos para as energias de excitação desse sistema são os seguintes para 25 IC:

Tabela 5.3 - Energias de transição para o sistema Acridina/Etanol (distância OH --- N = 1,6788 Angstroms) com IC = 25

Figura (74) - Comparação dos valores calculados HAM-3 com a faixa disponível na literatura.

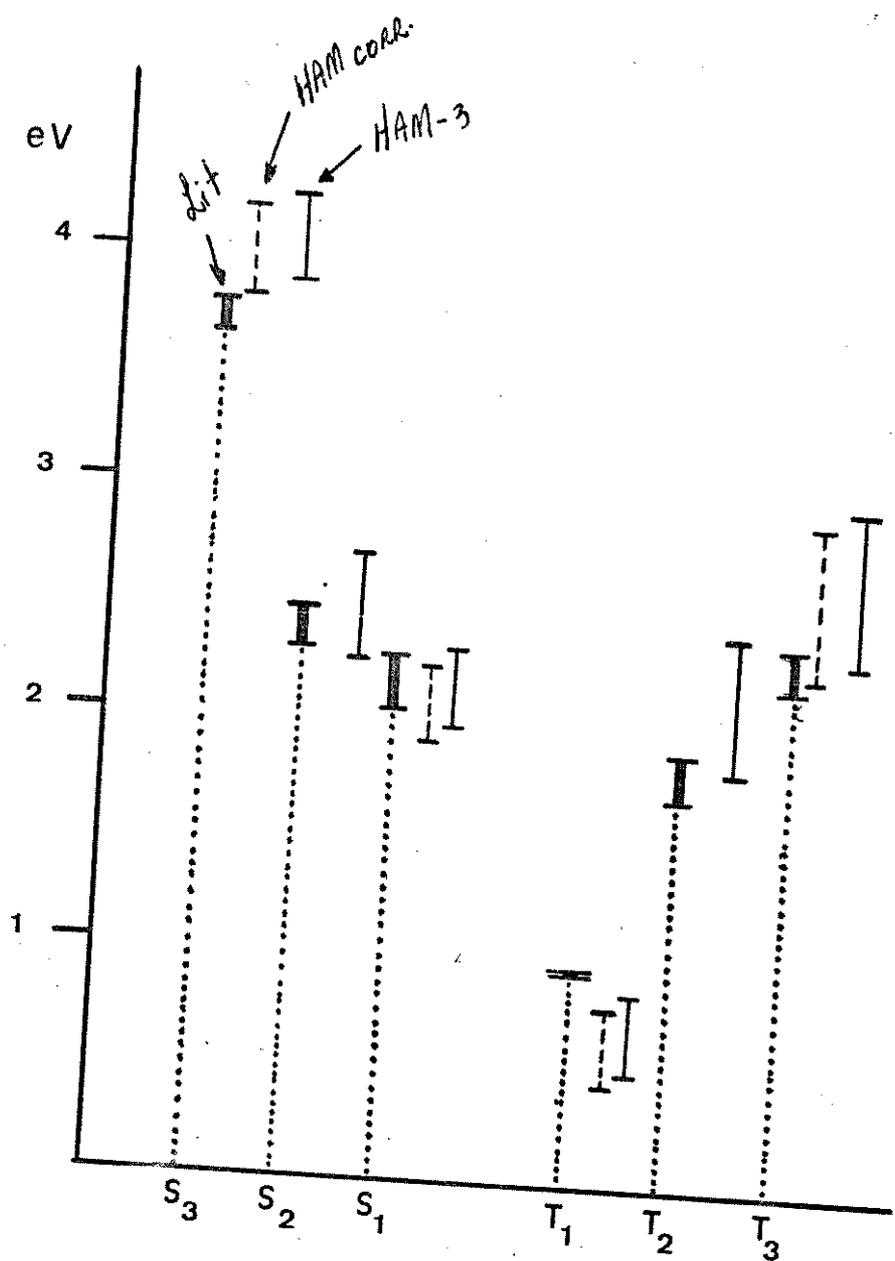
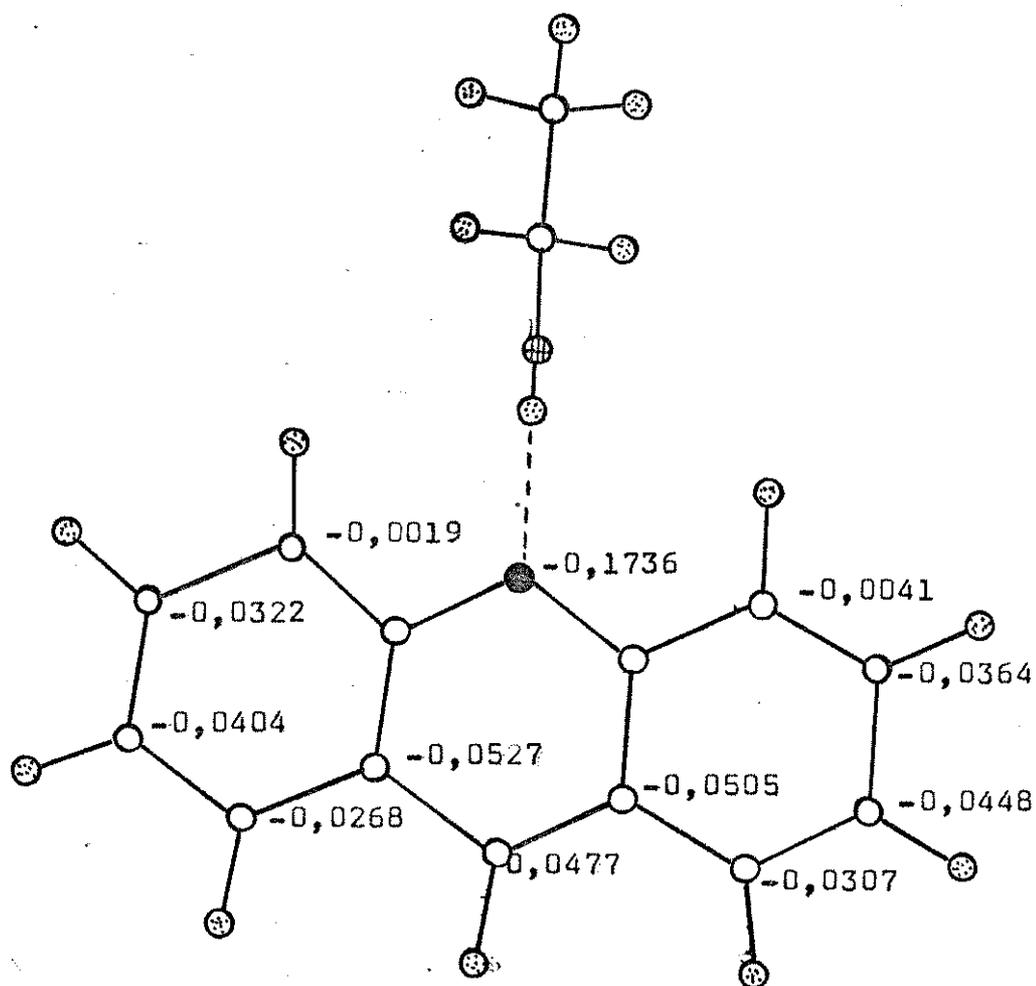
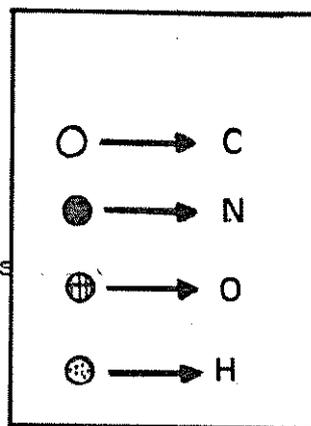


Figura (75) - Estrutura geométrica usada no cálculo do sistema acridina / etanol e as densidades de carga calculadas.



Transição	Energias Singlete(eV)	Energias Triplete(eV)
33-34	2,893 (f=0,215)	1,459
31-34	-----	2,562
32-34	3,393 (f=0,1)	2,769
30-34	3,539 (f=0,008)	-----
28-34	-----	2,937
29-34	3,661 (f=0,004)	-----

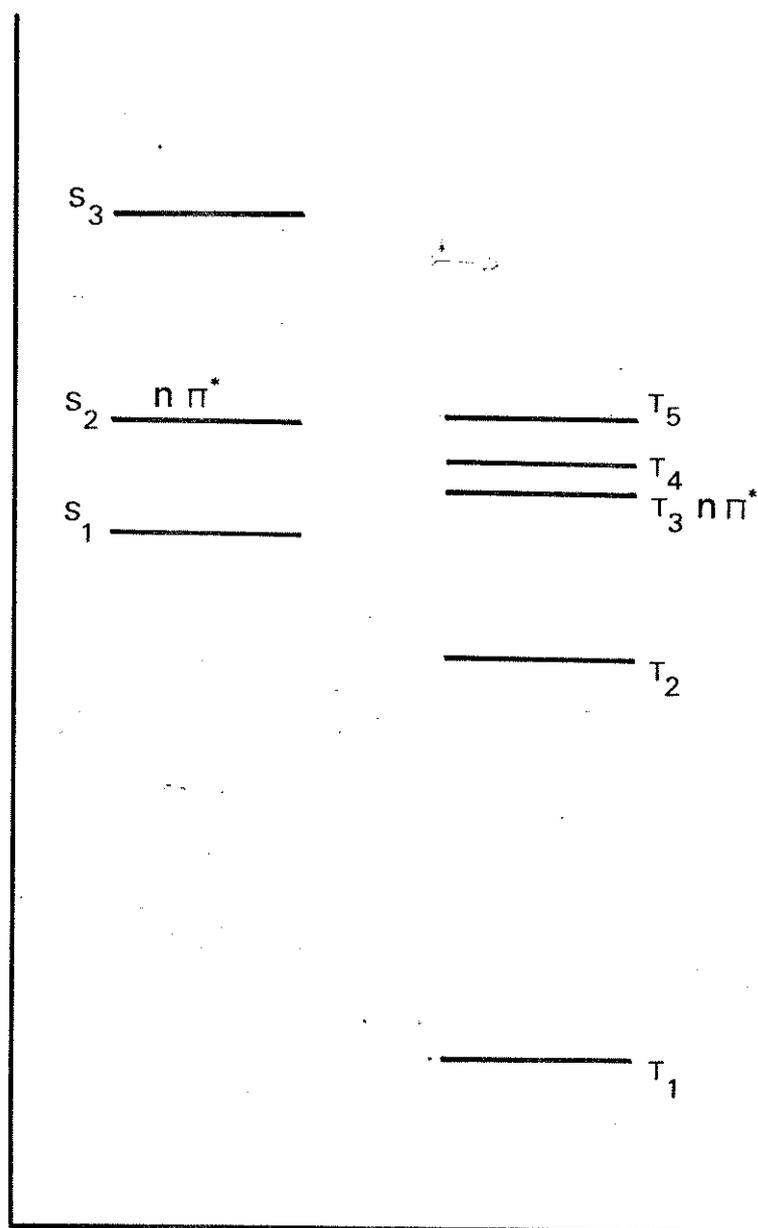
Considerando a correção das energias de transição $\pi\pi^*$ tendo o espectro fotoeletrônico por base, é obtido o diagrama da figura(76). Como se vê na figura, há no sistema acridina / etanol um grande aumento na energia do estado $S_2(\pi\pi^*)$, e o estado $T_4(\pi\pi^*)$ passa acima dos estados $T_3(\pi\pi^*)$ e $S_1(\pi\pi^*)$. Essas mudanças, como iremos ver são significativas para a explicação dos diferentes comportamentos da luminescência em alcoois e hidrocarbonetos.

5.2) O CALCULO DA INTENSIDADE DOS ACOPLAMENTOS DE SPIN - ORBITAL PARA A MOLÉCULA DA ACRIDINA ISOLADA.

Para se ter uma idéia da intensidade de um acoplamento de spin-orbital é necessário avaliar o efeito do operador H'_{SO} sobre as funções de onda dos orbitais moleculares acoplados, que se resume ao efeito do operador momento angular sobre os orbitais p formadores das ligações π e dos orbitais p não ligantes dos pares isolados. Os detalhes desse calculo se acham desenvolvidos em apendice no final da tese.

Conforme os resultados apresentados no ítem 5.1 deste capítulo os estados singlete que possivelmente têm influência direta nos processos de cruzamento intersistemas são:

Figura (76) - Diagrama de energia para o sistema acridina / etanol calculado pelo metodo HAM-3.

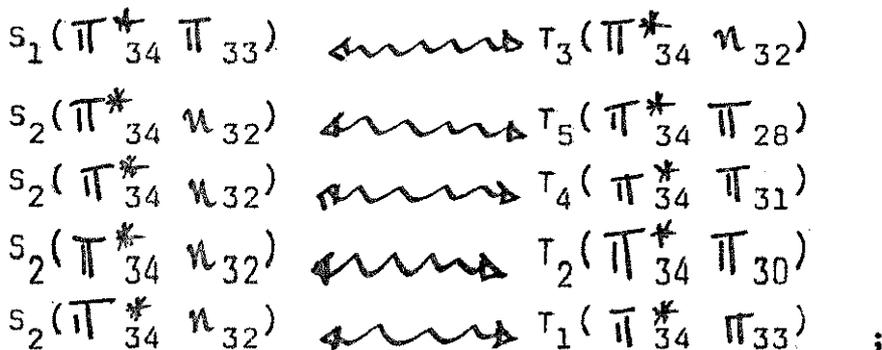


$$S_1(\pi_{34}^* \pi_{33}) \text{ e } S_2(\pi_{34}^* n_{32}) ;$$

e os estados triplete:

$$T_5(\pi_{34}^* \pi_{28}), T_4(\pi_{34}^* \pi_{31}), T_3(\pi_{34}^* n_{32}), T_2(\pi_{34}^* \pi_{30}) \\ \text{ e } T_1(\pi_{34}^* \pi_{33}) .$$

Os possíveis acoplamentos são os seguintes:



cujas intensidades podem ser consideradas proporcionais às integrais:

$$\langle {}^3\psi_{32}^n | H' e | {}^1\psi_{33}^\pi \rangle ; \langle {}^3\psi_{28}^\pi | H' e | {}^1\psi_{32}^n \rangle$$

$$\langle {}^3\psi_{31}^\pi | H' e | {}^1\psi_{32}^n \rangle ; \langle {}^3\psi_{30}^\pi | H' e | {}^1\psi_{32}^n \rangle$$

$$\text{ e } \langle {}^3\psi_{33}^\pi | H' e | {}^1\psi_{32}^n \rangle$$

Nessas expressões ${}^{1,3}\psi_k^\pi$ é a função de onda do k-ésimo orbital molecular π singlete ou triplete que exprime uma combinação linear de orbitais atômicos, e ${}^{1,3}\psi_{32}^n$ é a função de onda do orbital não ligante do nitrogênio.

Desprezando valores de coeficientes menores que 0,1 e as funções de onda dos orbitais \underline{s} atômicos, as funções de onda obtidas pelo método HAM-3 tem sua forma simplificada:

$$\psi_{28}^\pi = 0,234 P_{1z} + 0,273 P_{2z} + 0,201 P_{3z} + 0,275 P_{4z} + 0,219 P_{6z} \\ + 0,274 P_{7z} + 0,225 P_{9z} - 0,242 P_{15z} - 0,495 P_{16}^N z - 0,264 P_{17z}$$

$$\psi_{30}^{\pi} = -0,131 P_1 z - 0,371 P_2 z - 0,249 P_3 z + 0,245 P_6 z + 0,131 P_9 z \\ - 0,246 P_{11} z - 0,361 P_{13} z - 0,131 P_{15} z + 0,127 P_{17} z + 0,373 P_{18} z \\ + 0,263 P_{20} z$$

$$\psi_{31}^{\pi} = -0,337 P_1 z + 0,308 P_3 z - 0,306 P_6 z + 0,300 P_9 y + 0,263 P_{11} z \\ - 0,372 P_{15} z + 0,361 P_{17} z - 0,270 P_{20} z$$

$$\psi_{32}^{\pi} = -0,231 P_3 y - 0,233 P_6 y + 0,810 P_{16}^N y + 0,149 P_{15} y + 0,167 P_{17} y$$

$$\psi_{33}^{\pi} = +0,257 P_1 z + 0,322 P_2 z - 0,334 P_4 z + 0,334 P_7 z + 0,240 P_9 z \\ - 0,211 P_{11} z - 0,338 P_{13} z + 0,404 P_{16}^N z + 0,337 P_{18} z + 0,199 P_{20} z$$

Considerando essas funções de onda os resultados do cálculo são os seguintes:

$$\langle {}^3\psi_{28}^{\pi} | H' | {}^1\psi_{32}^{\pi} \rangle = 9,73 \times 10^{-5} \text{ (eV)}^2$$

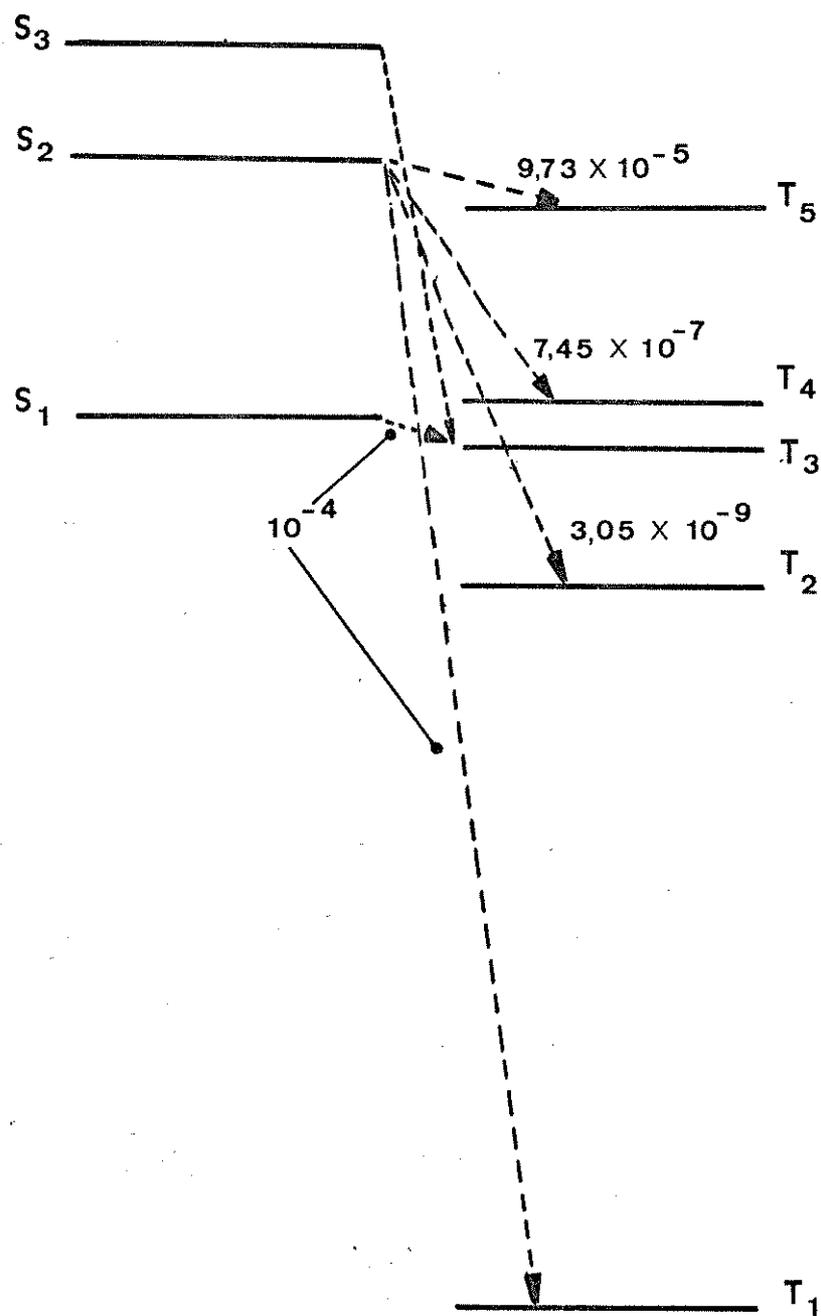
$$\langle {}^3\psi_{32}^{\pi} | H' | {}^1\psi_{33}^{\pi} \rangle = 9,95 \times 10^{-5} \text{ (eV)}^2$$

$$\langle {}^3\psi_{31}^{\pi} | H' | {}^1\psi_{32}^{\pi} \rangle = 7,45 \times 10^{-7} \text{ (eV)}^2$$

$$\langle {}^3\psi_{30}^{\pi} | H' | {}^1\psi_{32}^{\pi} \rangle = 3,05 \times 10^{-9} \text{ (eV)}^2$$

e estão sumarizados no diagrama da figura (77). Esses resultados mostram que as rotas mais prováveis de cruzamento intersistemas nesse sistema molecular são os acoplamentos de spin orbital entre os estados ${}^1(\pi_{34}^* \pi_{33})$ e ${}^3(\pi_{34}^* u_{32})$ e ${}^1(\pi_{34}^* u_{32})$ e ${}^3(\pi_{34}^* \pi_{28})$. Uma vez que a diferença de energia entre os estados é também um fator determinante na intensidade do acoplamento de spin-orbital, devido à falta de informação experimental sobre a posição energética de pelo menos três desses quatro estados nos parece um pouco temerário fazer qualquer tipo de previsão entre esses dois possíveis acoplamentos.

Figura (77) - Acoplamentos de spin-orbital mais prováveis na molécula de acridina



Esse raciocínio obviamente é válido somente para a molécula de acridina isolada, uma vez que o sistema acridina - etanol tem suas funções de onda modificadas com relação à acridina isolada, além de que a probabilidade de cruzamento intersistemas parece bastante reduzida nesse sistema, a não ser por meio de um mecanismo de população térmica dos níveis vibracionais mais excitados do estado S_1 .

CAPÍTULO VI

A DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E AS CONCLUSÕES

O trabalho apresentado nesta tese pode ser sumarizado da seguinte maneira:

i) A luminescência da acridina em etanol consiste na emissão relativamente intensa da fluorescência $\pi\pi^*$, que conforme foi visto tem uma distribuição espectral semelhante à fluorescência do seu carbocíclico análogo : o antraceno. A polarização dessa emissão é positiva em toda a região espectral que a define, não sofrendo praticamente modificações na faixa de concentrações entre 10^{-1} e 10^{-6} M. Não se observou evidência de complexação estável entre o etanol e a acridina. Soluções de acridina em trifluoretanol não apresentam também mudanças de polarização com a concentração mas evidenciam complexação acridina-trifluoretanol. As soluções alcoólicas não emitem nenhum tipo de emissão de longa vida em todas as concentrações e temperaturas observadas.

ii) A luminescência em hidrocarbonetos é bem menos intensa que nos alcoois, apresentando características mais complexas, especialmente no que diz respeito à mudanças em suas características com relação à concentração e à temperatura das soluções. Foram estudadas soluções de acridina em n-hexano, n-heptano e i-octano, mas a maior atenção foi dada às soluções em n-heptano por ser este o solvente mais apropriado para a observação do efeito Shipolskii.

A fluorescência em hidrocarbonetos apresenta três comportamentos distintos de acordo com a faixa de concentração a 77 K:

Em soluções onde a concentração de acridina é maior que 10^{-3} M a fluorescência consiste em uma banda larga e difusa que se inicia por volta de 410 nm e termina aproximadamente em 580 nm, cujos máximos secundários estão a 440 nm, 495 nm e 530 nm. Essa emissão se assemelha à fluorescência do cristal e possui um espectro de excitação

Próprio e diferente do espectro de excitação em etanol que é a imagem especular da emissão $\pi\pi^*$. Nessa faixa de concentrações não é observado nenhum tipo de emissão de longa vida, sendo a luminescência aparentemente formada somente da emissão difusa. A variação da temperatura em n-heptano mostra um deslocamento no máximo da emissão para 500 nm ao se aproximar a fusão do solvente, e uma volta à distribuição espectral anterior no alceno liquefeito.

Em soluções de concentrações entre 10^{-4} M e 10^{-6} M a emissão se torna dupla, com o surgimento na região de menores comprimentos de onda de uma estrutura espectral cuja forma se assemelha à fluorescência em etanol, e cuja intensidade relativa aumenta com a diluição das soluções. Experimentos onde foram variadas as concentrações de acridina em n-hexano e n-heptano mostram que com o aumento na concentração a intensidade relativa da banda larga aumenta mais rapidamente que a estrutura a menores λ_s , mostrando que as duas emissões partem de centros diferentes. Esse experimento mostra também que a concentração onde aparece a emissão estruturada isolada difere de solvente para solvente.

Em soluções cujas concentrações são menores que 10^{-6} M a emissão da acridina em hidrocarbonetos consiste de uma estrutura semelhante à fluorescência em etanol, o mesmo acontecendo com a acridina absorvida em polietileno. A análise da estrutura e da polarização dessa emissão mostra se tratar da fluorescência $S_1(\pi\pi^*) \rightarrow S_0$, levando a assinalar o primeiro estado excitado singlete como $\pi\pi^*$. Considerando que as moléculas de acridina se dimerizam ao cristalizarem, além do fato que na literatura há trabalhos onde se apresentam evidências de dimerização em soluções concentradas de hidrocarbonetos a 77 K, a emissão difusa por nós observada é assinalada como sendo originada a partir de agregados moleculares, provavelmente dímeros

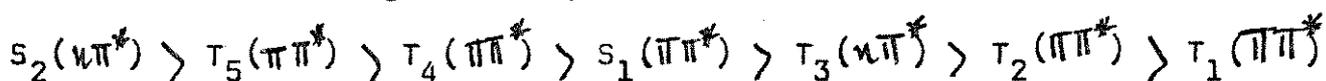
que com o aumento da concentração vão se aglomerando em bolsões microcristalinos ao ponto que em soluções próximas da saturação o espectro se assemelha ao da fluorescência do cristal. Esse é um comportamento típico de sistemas Shipolskii onde a impureza e o solvente possuem dimensões e formas semelhantes.

iii) As soluções de acridina em alcanos de concentrações abaixo de 10^{-4} M apresentam emissão retardada cuja distribuição espectral é também dependente da concentração. Soluções em n-heptano próximas de 10^{-4} M apresentam um tipo de emissão retardada que possui a mesma distribuição espectral da fluorescência do dímero que foi assinalada como a fluorescência retardada do dímero. A aproximadamente 5×10^{-5} M juntamente com essa emissão aparece uma outra estruturada por volta de 630 nm, que é identificada como a fosforescência da acridina. Com a diluição das soluções a intensidade relativa da fosforescência aumenta, e perto de 10^{-5} M já se observa praticamente um equilíbrio nas intensidades relativas das duas emissões. A emissão retardada se manifesta na faixa de temperaturas entre 77 K e 135 K além da qual é suprimida repentinamente, ao mesmo tempo que aumenta a intensidade da fluorescência dimérica de maneira a suplantá-la devido ao monômero. Esse fato evidencia haver relação entre o mecanismo da emissão retardada e a rigidez do solvente.

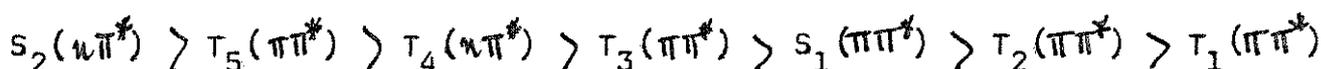
A fosforescência da acridina em etanol foi obtida por meio de transferência de energia triplete - triplete usando a proflavina como doador. A emissão mostra como característica progressões de modos vibracionais totalmente simétricos, sendo sua banda 0-0 deslocada em 10 nm para o azul comparada à fosforescência em n-heptano. Uma análise da emissão no alcano revela que além das bandas existentes no espectro em solução etanólica, aparecem também várias vibrações fora do plano, sendo o modo mais intenso correspondente à flexão da ligação

C - H fora do plano. A aparição de uma banda vibracional fora do plano a 480 cm^{-1} no espectro de fluorescência nos hidrocarbonetos soma-se às diferenças entre os espectros de fosforescência como argumento de um acoplamento vibrônico entre os estados $S_1(\pi\pi^*)$ e $S_2(n\pi^*)$.

iv) Os calculos teóricos com o método HAM-3 mostram para a molécula isolada a seguinte sequência de estados excitados:



Considerando uma molécula de etanol ligada por ponte de hidrogênio ao nitrogênio heterocíclico a sequência se modifica para:



As probabilidades de acoplamento de spin-orbital calculadas usando as funções de onda HAM-3 são maiores entre os estados $S_1(\pi\pi^*)$ e $T_3(n\pi^*)$ e $S_2(n\pi^*)$ e $T_5(\pi\pi^*)$ na molécula isolada.

Tendo em mente esses resultados, que tipo de mecanismo será então o responsável pelo diferente comportamento da acridina em solventes próticos e hidrocarbonetos ?

Um primeiro fato que carece de uma afirmação segura na literatura, e que obviamente se torna um sério empecilho para a proposição de qualquer tipo de mecanismo de desativação eletrônica para essa molécula é o assinalamento do estado excitado singlete de menor energia. Alguns autores até bem recentemente julgam se tratar do estado $^1 n\pi^*$ de simetria B_1 , como é o caso de Prass e seus colaboradores⁽¹³⁰⁾ que o assinalaram assim ainda em 1981. Essa idéia parecia a dominante até o trabalho de Kokubun e seu grupo⁽⁶³⁾ no mesmo ano, onde a fluorescência da acridina em benzeno foi observada e o estado emissor assinalado como $^1 \pi\pi^*$. Alguma dúvida poderia surgir considerando que o benzeno não seria o solvente ideal, uma vez que poderia in-

teragir com o par não ligante do nitrogênio heterocíclico, alterando a disposição dos níveis excitados $^1 n\pi^*$ e $^1 \pi\pi^*$. Nossos resultados em n-hexano, n-heptano e polietileno parecem ter dado um apoio definitivo à idéia de que mesmo em solventes inertes o mais baixo estado singlete da acridina é $^1 \pi\pi^*$.

A única observação direta do que se dizia ser o estado $S_1(n\pi^*)$ da acridina em hidrocarbonetos se deve a Klimova e seus colaboradores⁽⁸⁹⁾ a partir do estudo da absorção eletrônica e da fluorescência de soluções de acridina em n-octano a 77 K e 4 K. Os autores, observando as características duplas do espectro assinalaram a banda difusa de menor energia como da transição $^1 n\pi^* \rightarrow S_0$, fato que é apoiado por sua desaparecimento em etanol. A concentração em que foram obtidos os espectros não foi mencionada. Considerando os nossos resultados julgamos ser evidente o assinalamento da emissão difusa como devido à absorção e emissão do agregado já descrito por nós. Conforme vimos, as soluções de acridina em hidrocarbonetos apresentam um comportamento típico observado em sistemas Shipolskii onde o fenômeno de agregação molecular influi nas características da fluorescência. A baixas concentrações é observado somente o espectro quasilinear do monômero, cuja origem se encontra por volta de 385 nm. Na medida em que aumenta a concentração aparece a emissão difusa na região acima de 410 nm que se torna isolada em soluções de alta concentração e no cristal. Naturalmente o aumento da concentração causa uma maior proximidade intermolecular favorecendo a formação de dímeros, e no caso de saturação é de se esperar que bolsões contendo microcristais de acridina sejam ejetados da matriz cristalina n-parafínica, residindo em fratura reticulares. Considerando o polimorfismo cristalino da acridina, e a força da interação de dimerização no cristal, é de se esperar que a emissão dessas regiões provenha de mais de um centro

como faz suspeitar o deslocamento experimentado pela banda larga quando está próxima a temperatura de fusão do n-heptano, que provavelmente se encontra arranjado hexagonalmente antes de fundir. Além disso é possível também a emissão proveniente de excímeros que é facilitada pelo arranjo geométrico oferecido pelas muitas fraturas existentes no próprio retículo dos microcristais de acridina. Muito embora hajam evidências de efeitos devido à aglomeração molecular também nos alcoois, estes não parecem ser tão marcantes como no caso dos hidrocarbonetos. Ao nosso ver esses resultados afastam a possibilidade que a transição difusa se deva a um estado ${}^1n\pi^*$.

Um outro ponto de fundamental importância para o conhecimento da fotofísica dessa substância é a elucidação da interação entre os estados $\pi\pi^*$ e $n\pi^*$ devido à sua proximidade energética; e seu efeito sobre os processos de desativação radiativos e não radiativos da acridina excitada eletronicamente.

Estudando a acridina e a isoquinolina em soluções de etanol, Lim e colaboradores⁽¹³¹⁾ encontraram que o rendimento do processo de cruzamento intersistemas é relativamente independente da temperatura, porém o tempo de vida da fluorescência sofre mudanças bastante drásticas. Os resultados apresentados nesse trabalho são sobre a isoquinolina, sendo a acridina mencionada como tendo o mesmo comportamento. Posteriormente, Lim e Wassam⁽¹³²⁾ publicaram um estudo teórico, onde por meio de uma aproximação quântico-estatística procuraram avaliar numericamente o efeito da interação vibrônica entre os estados ${}^1n\pi^*$ e ${}^1\pi\pi^*$ nas taxas de desativação não radiativa do primeiro estado excitado eletrônico de compostos N-heterocíclicos. Nesse trabalho os autores propuseram uma justificativa para os dados experimentais citados acima, de que o aumento da temperatura faz com que os estados ${}^1n\pi^*$ e ${}^1\pi\pi^*$ se aproximem em energia devido à quebra térmica das pon-

tes de hidrogênio entre a acridina e o etanol, e o processo de conversão interna que é bem mais sensível a acoplamentos vibrônicos desse tipo que o cruzamento intersistemas, tem seu rendimento consideravelmente aumentado. Além desses temos os resultados de Sundstrom, Reizepis e Lim⁽⁶¹⁾ que afirmam haver um importante canal de desativação $S_1 \rightarrow S_0$ na acridina em n-hexano, e também os tempos de vida da fluorescência de 50 ± 6 pseg em n-hexano e 350 pseg em etanol medidos por Lim e Topp⁽¹³³⁾ parecem reforçar essa hipótese.

Nossos resultados experimentais mostram a importância do efeito da proximidade na molécula da acridina. Soluções em etanol emitem praticamente só a fluorescência de 77 K a 163 K, e soluções em alcanos emitem tanto fluorescência como fosforescência, sendo a supressão destas emissões a temperaturas mais altas causada também por interações intermoleculares. A análise dos espectros de fluorescência nos hidrocarbonetos mostra a ascendência de um modo de vibração não planar do esqueleto carbônico, sendo essa uma evidência bastante clara de haver um acoplamento vibrônico de razoável intensidade entre os estados $S_1(\pi\pi^*)$ e $S_2(n\pi^*)$. Também a fosforescência em hidrocarbonetos em contraste com a emissão em etanol, apresenta vários modos vibracionais fora do plano, especialmente flexões de ligações C - H. Os resultados de Mitchell e seus colaboradores⁽¹³⁴⁾ complementam os nossos. Esses pesquisadores obtiveram o espectro de absorção vibracional do estado $T_1(\pi\pi^*)$ da acridina em matrizes de argônio e filmes de polietileno, constatando que nesse estado excitado, a vibração de maior intensidade está a 751 cm^{-1} , e é de simetria b_1 fora do plano. Esse modo vibracional corresponde ao movimento de flexão da ligação C - H fora do plano no estado fundamental, e aparece também no espectro obtido por nós em n-heptano. O fato de que algumas vibrações não planares possuem no espectro de fosforescência intensidades maiores que

a banda 0-0 puramente eletrônica indica que o estado $T_1(\pi\pi^*)$ é popu-
lado indiretamente através de um cruzamento intersistemas possibilita-
do por um mecanismo de acoplamento de spin orbital vibrônico. A obser-
vação do complexo entre o trifluoretanol e a acridina faz crer que
um semelhante de natureza mais fraca possa existir com etanol, embora
talvez não seja tão estável no estado excitado ao ponto de detetá-lo
por meio das técnicas disponíveis em nosso laboratório. Esses resulta-
dos parecem deixar evidente a importância do efeito da proximidade na
fotofísica da acridina. Somam-se também os resultados de Greene, Hochs-
trasser e Weisman⁽¹¹⁶⁾, mostrando que a destivação vibracional nos
estados tripleto da acridina em n-hexano se processa mais rapidamente
que o cruzamento intersistemas; e os de Kokubun, Kikuchi e Fukumu-
ra⁽¹³⁵⁾ que observaram uma diminuição no rendimento quântico do cruza-
mento intersistemas inverso $T_n \rightsquigarrow S_1$ em água alcalina com o aumento
da temperatura, justificando esse fato pela geração de fluorescência
devido à absorção $T_1 \rightarrow T_n$ seguida do cruzamento intersistemas
 $T_n \rightsquigarrow S_1$, sendo o processo de conversão interna $T_n \rightsquigarrow T_1$ ativado
pela temperatura o responsável pelo fenômeno. É possível supor que o
aumento na temperatura causando a quebra nas pontes de hidrogênio,
leva o sistema a uma distribuição de níveis de energia semelhante às
soluções em hidrocarbonetos. Nos parece que essa idéia explica os re-
sultados obtidos por Kellmann⁽⁶⁰⁾, quando essa autora verificou que
os valores das taxas dos processos não radiativos K_{CIS} e K_{CI} para
essa substância crescem por volta de 10^3 vezes no benzeno com relação
aos seus valores em soluções aquosas. Sendo assim não nos é custoso
afirmar que em solventes hidrocarbonetos, devido à proximidade entre
os estados $S_2(\pi\pi^*)$ e $S_1(\pi\pi^*)$ a intensidade das transições não radi-
ativa assume um papel determinante na fotofísica da acridina compara-
da aos processos radiativos; enquanto que em solventes próticos os

os processos radiativos, especialmente a fluorescência, são favorecidos pela quebra da interação entre os dois estados, uma vez que o estado $S_2(\pi\pi^*)$ tendo sua energia de excitação aumentada pela ação da ponte de hidrogênio se afasta do estado fluorescente $S_1(\pi\pi^*)$.

Por um outro lado, a dependência dos tempos de vida de fluorescência da acridina em hexano e etanol, segundo Shapiro e Winn⁽¹⁰¹⁾ mostram que os processos de desativação dessa emissão apresentam energias de ativação de 1291 cm^{-1} e 1205 cm^{-1} respectivamente para a faixa entre 200 K e 300 K onde se manifesta praticamente de forma linear. Os autores acreditam na possibilidade da existência de um estado excitado perto do estado fluorescente que agiria como um fator de depopulação deste, sendo esse efeito somado à influência da proximidade $^1\pi\pi^* - ^1\pi\pi^*$ na desativação da acridina excitada eletronicamente. Nossos resultados mostram a ocorrência de uma interação intermolecular bastante importante nas soluções de acridina em hidrocarbonetos e em menor escala nas soluções alcoólicas. Também a transferência de energia eletrônica intermolecular ficou evidente nos dois tipos de solvente. Quando dos experimentos com a variação de temperatura nas soluções de acridina em n-heptano e etanol, ficou evidente que tanto a emissão do agregado como a do monômero sofrem processos de extinção análogos e que dependem essencialmente da consistência do meio solvente. Baseados em experimentos onde foi verificado que a diminuição na intensidade da emissão de fluorescência monomérica de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos formadores de excímeros apresenta praticamente o mesmo comportamento que o mostrado pelos dois tipos de soluções de acridina, e que frequentemente ocorre a supressão de fluorescência devido à transientes não luminescentes⁽³³⁾, é provável que a desativação da luminescência da acridina tenha como um

dos fatores determinantes a supressão intermolecular com a formação de um tipo de excímero que se dissocia antes de emitir.

As interações intermoleculares influem também de maneira marcante na fotofísica dos estados triplete da acridina. Em seus experimentos sobre o efeito da pressão nos tempos de vida da absorção T - T em vapor de acridina, Baptista e seus companheiros⁽¹⁰⁸⁾ verificaram que com o aumento da pressão do gás tampão, o estado T_1 se depopula consideravelmente antes do tempo de sua desativação radiativa. Os autores interpretam esse comportamento como evidência de importante reversão de população partindo da estrutura triplete para o estado S_1 , acreditando que o cruzamento intersistemas inverso se opera por meio de um mecanismo de saturação de níveis triplete excitados vibracionalmente. Greene e seus colaboradores⁽¹¹⁶⁾ obtiveram os espectros de absorção transiente de uma solução $1,2 \times 10^{-3}$ M de acridina em n-hexano à temperatura do ambiente a varios tempos de espera após a excitação do singlete. Esses autores observaram a aparição de um transiente entre 450 nm e 630 nm a 14 pseg de espera e que não se manifesta a tempos de vida > 100 pseg, assinalando-o como a transição entre duas configurações $\pi\pi^*$. Nossos dados de luminescência retardada mostram que há um processo de cruzamento intersistemas inverso bastante importante em soluções parafínicas de acridina congeladas a baixas temperaturas, cujo mecanismo se caracteriza pela aniquilação de tripletes. Embora na fase sólida haja uma condição propícia para a aniquilação de tripletes devido à proximidade intermolecular, é possível que o fenomeno se manifeste também em soluções líquidas na temperatura do ambiente e em vapores, especialmente a altas pressões onde é mais provavel a ocorrência de choques intermoleculares.

Quanto à influência da ordem dos estados excitados eletrônicos

nas propriedades de luminescência da acridina em alcoois e hidrocarbonetos, os resultados dos calculos teóricos com o método HAM-3 sugerem mecanismos que parecem explicar razoavelmente os diferentes comportamentos fotofísicos nesses dois tipos de solventes.

Kokubun, Kikuchi e seus colaboradores examinaram os processos radiativos e não radiativos das soluções de acridina em metanol, etanol, 2-propanol, polivinil alcool, agua, metacrilato de metila, poli metacrilato de metila, agua alcalina e benzeno (63,109,110). Foi observado que as diferenças fundamentais entre o benzeno e os outros solventes são a maior proximidade entre os estados $S_2(\pi\pi^*)$ e $S_1(\pi\pi^*)$ ($\Delta E \leq 250 \text{ cm}^{-1}$) e a localização do estado triplete $T_3(\pi\pi^*)$ aproximadamente 400 cm^{-1} abaixo de $S_1(\pi\pi^*)$. Segundo esses autores o mecanismo fotofísico predominante em benzeno para a depopulação de S_1 é a população de S_2 termicamente e um subsequente cruzamento intersistemas para T_3 . Nos solventes práticos o mesmo mecanismo de desativação se processa, somente que a diferença de energia entre os estados S_1 e S_2 é agora bem maior (2120 cm^{-1} em H_2O alcalina) e o estado T_3 se encontra praticamente na mesma região de S_2 ; sendo dessa maneira explicado o maior rendimento dos processos de população do estado triplete em benzeno, a maior intensidade e a diminuição dos tempos de vida da fluorescência com a temperatura nos solventes práticos. Os autores afirmam não poder explicar completamente o processo de desativação da acridina em benzeno devido à possível interação vibrônica entre S_1 e S_2 que causaria o aumento na taxa de conversão interna em benzeno negligível quando comparada ao processo em agua alcalina. Na tabela 6.1 são apresentados os valores de parâmetros fotofísicos para a acridina em varios meios solvente disponíveis na literatura.

Tabela 6.1 - Valores da literatura para os parâmetros fotofísicos da acridina

Solvente	Ref.	Φ_{FL}	Φ_{CIS}	Φ_{CI}	τ_{FL}	τ_{FOS}	$k \frac{CIS}{CI}$
Benzeno	(60)	10^{-3}	0,73	0,27	---	---	2,7
	(63)	5×10^{-4}	1,00	---	16,7 ps	--	----
Terbutil alcool	(60)	0,02	0,61	0,36	---	---	1,7
	(63)	0,37	0,39	0,24	---	---	1,6
Agua Alc.	(60)	0,37	0,39	0,24	---	---	1,6
	(63)	0,34	0,51	----	11,3 \pm 0,8 ns	----	----
Hexano	(62)	----	0,5 \pm 1	----	----	---	1,0
Etanol	(62)	0,32	0,1	---	10 ns	----	----

Além desses temos os valores para k_{CIS} de $1,5 \times 10^{10}$ em n-hexano e $0,04 \times 10^{10}$ em etanol (62).

Considerando os resultados publicados por varios pesquisadores, o comportamento da acridina em solventes próticos e hidrocarbonetos pode ser sumarizado da seguinte maneira:

O rendimento quântico da fluorescência é maior em solventes próticos pelo menos por três ordens de magnitude que nos hidrocarbonetos. O tempo de vida dessa emissão é da ordem de picosegundos em hidrocarbonetos e nanosegundos em solventes próticos. Em ambos tipos de solvente o tempo de vida da fluorescência se apresenta praticamente com a mesma dependência em relação à temperatura. Por um outro lado a absorção $T_1 \rightarrow T_n$ em n-hexano se mostra bem menos dependente da temperatura que os tempos de vida da fluorescência, mostrando que o estado fluorescente não é o precursor direto de T_1 , fato que se evi-

dência também no estado gasoso pelos diferentes tempos de absorção $T_1 - T_n$ comparados a fluorescência em varias pressões.

O processo de cruzamento intersistemas é por volta de quarenta vezes mais rápido em hexano que em etanol, sendo o rendimento quântico do processo cinco vezes maior no hidrocarboneto. A taxa do cruzamento intersistemas em agua alcalina decresce com o decrescimo da temperatura e em benzeno não se altera prticamente na faixa entre 278 K e 336 K. O rendimento quântico do cruzamento intersistemas inverso $T \rightarrow S$ em etanol diminui com o aumento da temperatura na mesma faixa.

O mecanismo de desativação da estrutura singlete é controvertido, sendo apresentado por alguns autores com rendimentos quânticos praticamente na mesma faixa para os dois tipos de solvente e para outros como praticamente nulo em hidrocarbonetos. A razão entre as taxas k_{CIS} / k_{CI} é uma ordem de magnitude maior em hexano do que em etanol, sendo estimado que a velocidade de desativação não radiativa singlete é pelo menos uma ordem de magnitude maior em hidrocarbonetos.

Os resultados dos calculos HAM-3 apresentados no Capítulo V desta tese nos ajudam a interpretar essas medidas experimentais :

i) Como se observa na figura (77) os processos de cruzamento intersistemas mais prováveis são os que se operam entre os orbitais moleculares $S_1(\pi\pi^*) \leftrightarrow T_3(n\pi^*)$ e $S_2(n\pi^*) \leftrightarrow T_1(\pi\pi^*)$ que possuem elementos de matriz para o acoplamento de spin-orbital com o valor aproximado de 10^{-4} (eV)^2 . Dentre esses dois, o primeiro processo é obviamente favorecido pela bem menor separação energética entre os estados acoplados. Após esses vem o processo $S_2(n\pi^*) \leftrightarrow T_5(\pi\pi^*)$ com $9,75 \times 10^{-5} \text{ (eV)}^2$ que pode competir com o cruzamento intersistemas $S_1 \leftrightarrow T_3$ devido às diferenças de energia entre os dois pares de

orbitais S e T. Os processos $S_2(n\pi^*) \rightarrow T_4(\pi\pi^*)$ e $S_2(n\pi^*) \rightarrow T_2(\pi\pi^*)$ parecem bem menos prováveis, uma vez que as suas intensidades diferem dos outros por 3 e 5 ordens de magnitude respectivamente.

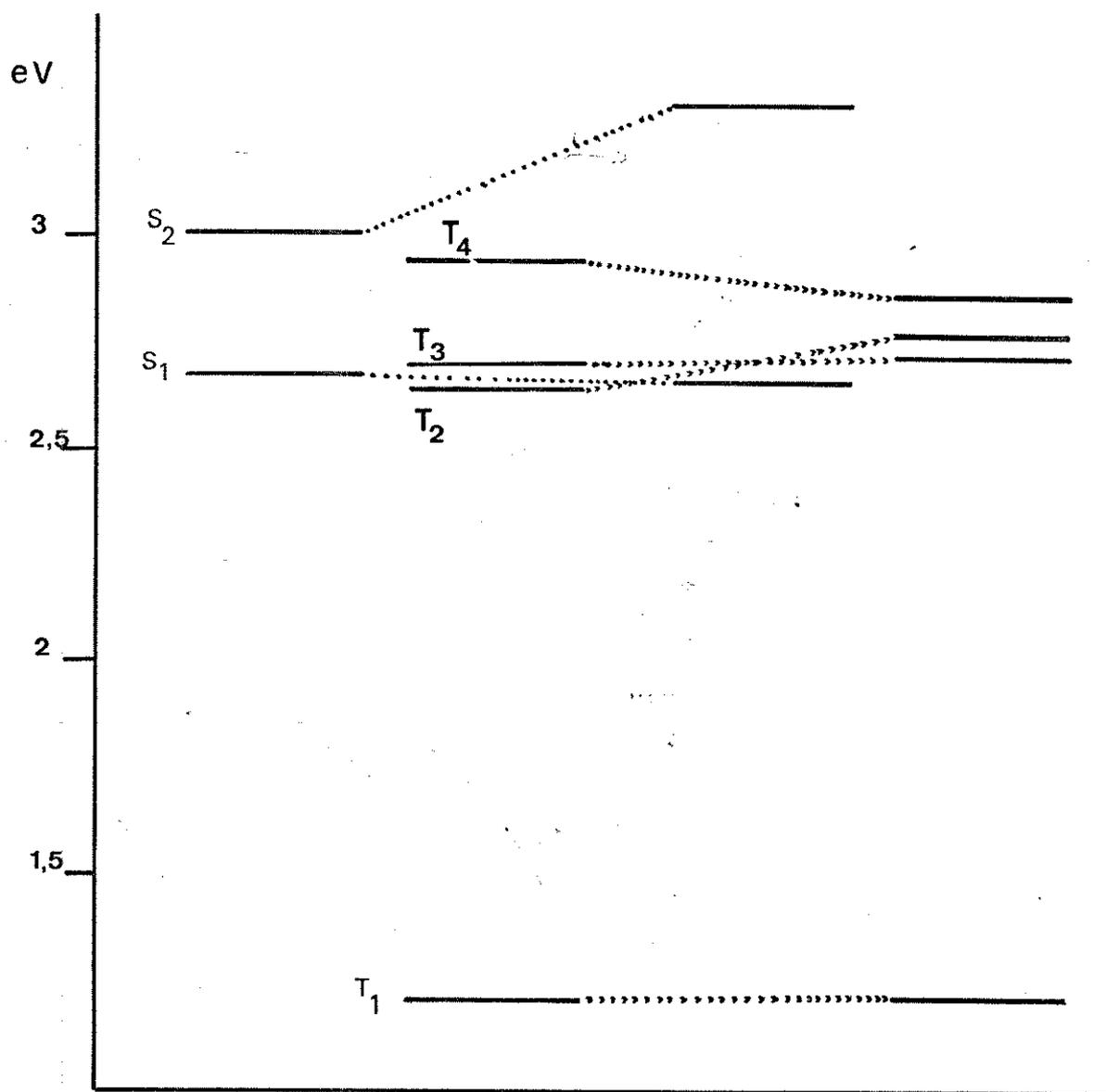
ii) Os cálculos de energias de excitação com a molécula isolada apresentam o estado $T_3(n\pi^*)$ ligeiramente abaixo de $S_1(\pi\pi^*)$ e o estado $T_5(\pi\pi^*)$ acima de $S_1(\pi\pi^*)$ e um pouco abaixo de $S_2(n\pi^*)$. Considerando o erro de $\sim 0,5$ eV inerente ao método HAM-3 e a incerteza que se tem no assinalamento experimental do potencial de ionização do orbital não ligante do nitrogênio, devido às pequenas diferenças de energia entre os estados ($\Delta E_{S_2-S_1} < 0,5$ eV) julgamos pouco prudente conjecturar sobre as diferenças de energia $S_1 - T_3$ e $S_2 - T_5$.

Na literatura, abaixo do estado $S_2(n\pi^*)$ somente dois estados triplete $\pi\pi^*$ tiveram suas energias detetadas experimentalmente. Os valores calculados por Goodman e Harrell⁽¹²⁶⁾ em 1959 são usados para os estados $n\pi^*$ uma vez que não foram encontrados experimentalmente. O estado $T_3(\pi\pi^*)$ foi assinalado recentemente por Periasamy⁽¹³⁶⁾ um pouco acima de $S_1(\pi\pi^*)$ e abaixo de $S_2(n\pi^*)$. Se negligenciamos a importância dos possíveis cruzamentos intersistemas $S_2 \sim T_4$ e $S_3 \sim T_3$ devido à suas pequenas intensidades de Acoplamento d Spin-Orbital, e consideramos o pequeno valor da força do oscilador para a transição $S_0 \rightarrow S_3$ ($f \leq 0,1$), a seqüência dos níveis de energia calculados pelo método HAM-3 para os orbitais que provavelmente participam mais diretamente do processo fotofísico da acridina em hidrocarbonetos é a seguinte:

$$S_2(n\pi^*) > T_3(\pi\pi^*) > S_1(\pi\pi^*) > T_2(n\pi^*) > T_1(\pi\pi^*)$$

Como se pode observar esse resultado concorda com a ordem dos valores experimentais obtidos por Periasamy, diferindo dos resultados

Figura (78) - Modificações energéticas experimentadas pela molécula de acridina ao se ligar a uma molécula de etanol segundo os calculos HAM-3.



de Kikuchi e seus colaboradores⁽⁶³⁾ que assinalaram o estado $T_3(\pi\pi^*)$ abaixo de $S_1(\pi\pi^*)$ no benzeno.

iii) As energias de excitação calculadas para o sistema acridina/etanol apresentam algumas modificações fundamentais com relação às energias de excitação da molécula isolada:

a) O estado $S_2(\pi\pi^*)$ tem sua energia bastante aumentada, enquanto que a do estado $S_1(\pi\pi^*)$ decresce ligeiramente.

b) O estado $T_3(\pi\pi^*)$ tem sua energia de excitação diminuída mas permanece ainda entre $S_2(\pi\pi^*)$ e $S_1(\pi\pi^*)$.

c) A energia de excitação de $T_2(\pi\pi^*)$ tem seu valor aumentado de maneira que suplanta o valor de $S_1(\pi\pi^*)$ colocando-se entre $S_2(\pi\pi^*)$ e $S_1(\pi\pi^*)$ ainda abaixo de $T_3(\pi\pi^*)$.

Na figura (78) são vistas as modificações sofridas pelos níveis de energia dos estados singlete e tripleto ao passar da molécula isolada para o sistema acridina/etanol.

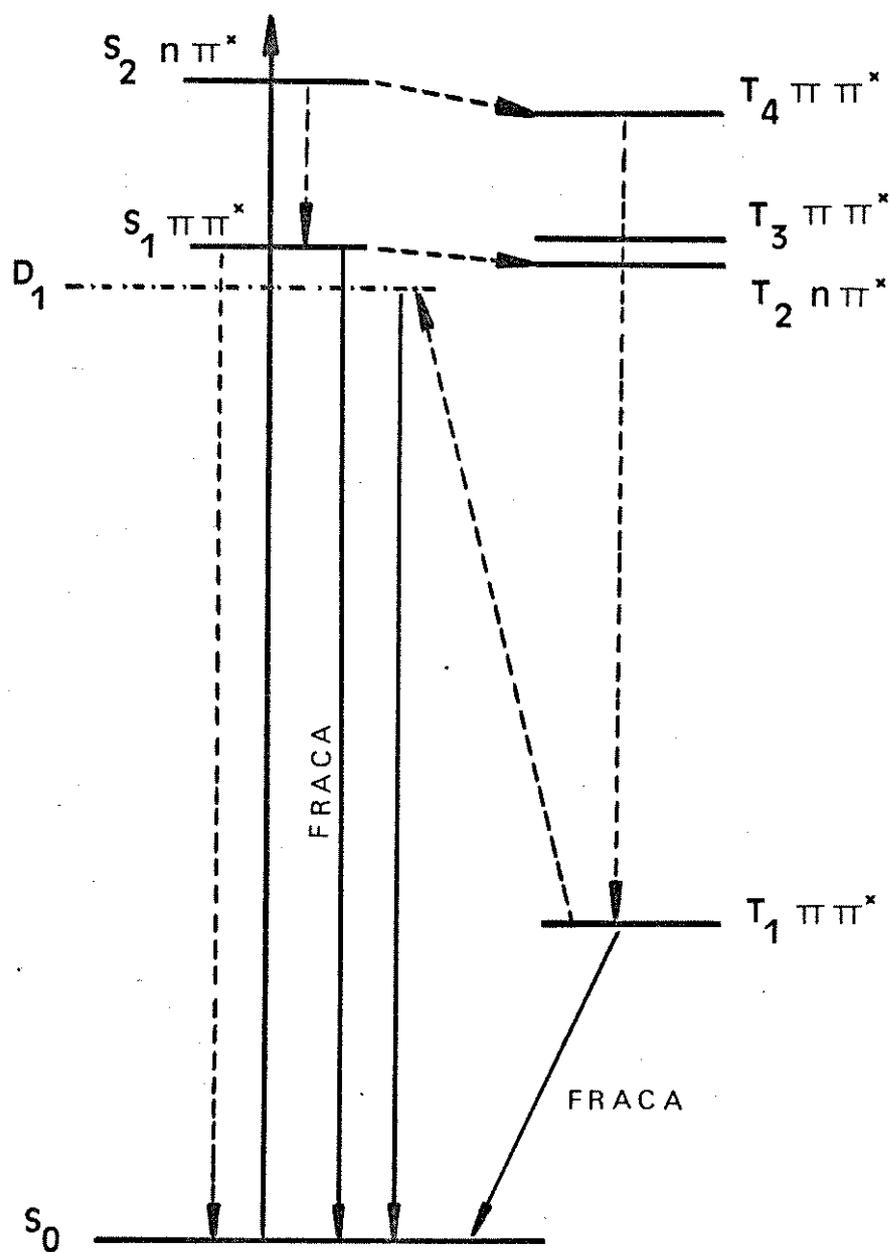
Os mecanismos fotofísicos que achamos ser mais razoáveis com base em nossos resultados experimentais e teóricos, levando em conta os resultados publicados na literatura são os seguintes:

1) Acridina em hidrocarbonetos (figura (79))

O pequeno rendimento quântico da fluorescência é explicado pela alta probabilidade de ocorrência dos cruzamentos intersistemas $S_2(\pi\pi^*) \rightarrow T_3(\pi\pi^*)$ e $S_1(\pi\pi^*) \rightarrow T_2(\pi\pi^*)$. Esse mecanismo de população indireta de T_1 evidenciado pelos cálculos HAM-3 e pela estrutura vibracional da fosforescência em n-heptano explica também vários experimentos citados na literatura onde se verifica que o estado T_1 não está acoplado diretamente ao estado S_1 no fenômeno de população do tripleto.

Os tempos de vida muito curtos de fluorescência são justifica-

Figura (79) - Diagrama mostrando os processos fotofísicos que ocorrem em soluções de acridina em hidrocarbonetos a 77 K.

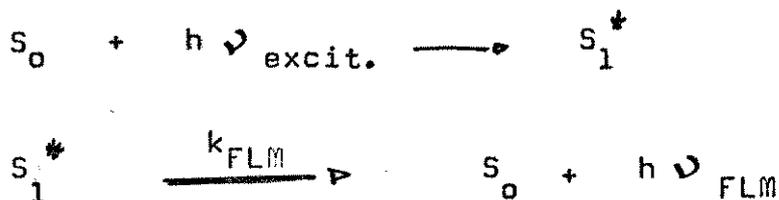


dos pela soma do efeito da proximidade entre os estados S_1 e S_2 que aumenta a intensidade dos processos de conversão interna $S_1 \rightarrow S_0$, com a alta probabilidade de população da estrutura triplete.

A agregação molecular também é um fator bastante influente na desativação do estado excitado singlete nas soluções rígidas onde parte da energia de excitação eletrônica do monômero S_1 é transferida ao agregado, além de competir por meio desse processo de "semi-excímero" com o cruzamento intersistemas nas moléculas isoladas quando o meio perde sua rigidez. Nas soluções já liquefeitas, os processos intermoleculares participam de maneira decisiva na desativação da fluorescência.

A aniquilação de tripletes provavelmente seja o fator determinante na desativação do estado T_1 , cujo mecanismo se acha um pouco obscuro na literatura. A população de T_1 se processa de uma maneira relativamente rápida, e antes de decair radiativamente como fosforescência, acontece a aniquilação favorecida pela aglomeração das moléculas nos bolsões microcristalinos, populando o estado excitado singlete do dímero que emite a fluorescência retardada. Não é excluída a influência de um cruzamento intersistemas $T_1 \rightarrow S_0$ como fator de desativação competitivo. Esse fenômeno pode também ocorrer em soluções na temperatura do ambiente e em vapores por meio de choques intermoleculares. Os processos fotofísicos que provavelmente ocorrem nas soluções de acridina em hidrocarbonetos a 77 K podem ser sintetizados pelas seguintes equações:

a) Excitação do monômero e fluorescência:

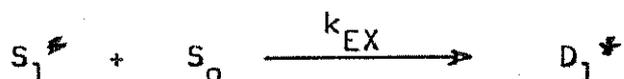


b) Excitação do agregado :

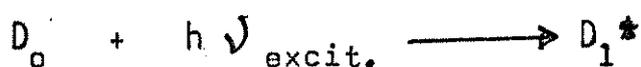
i) Transferência de energia de uma molécula excitada para o dímero :



ii) Formação de excímero :



iii) Excitação direta do dímero :

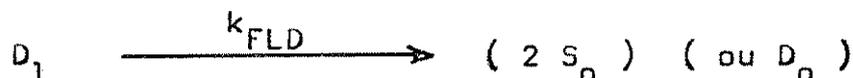


c) Desativação do agregado :

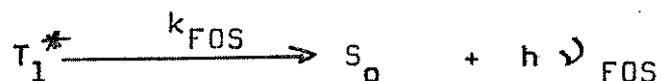
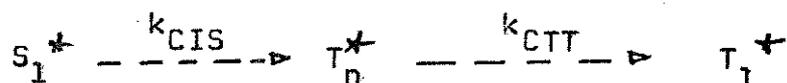
i) Dissociação não radiativa :



ii) Emissão de fluorescência dimérica :



d) Cruzamento intersistemas e fosforescência :

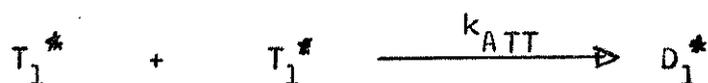


e) Desativação não fosforescente do tripleto:

i) Cruzamento intersistema para o fundamental:



ii) Aniquilação de tripletes formando o dímero excitado singlete :

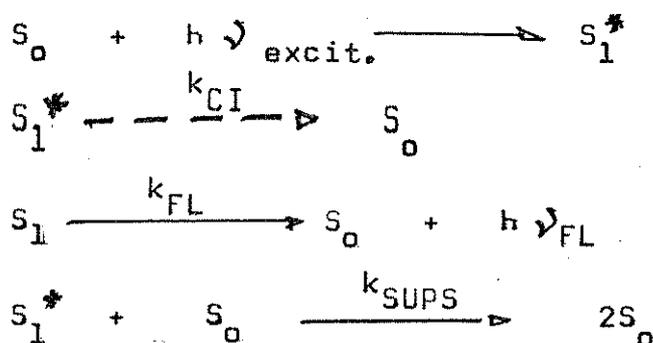


Em soluções diluídas ocorre preferencialmente a sequência :
 $a, d, (e_i, e_{ii})$.

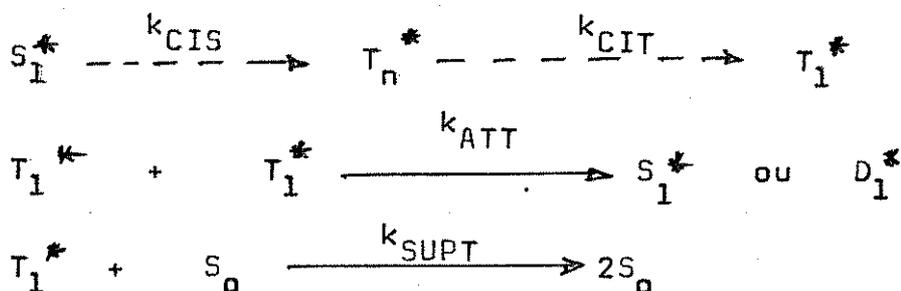
Em soluções concentradas ocorrem todos os processos com uma menor contribuição de : a, d, e_i e e_{ii} ; ou alternativamente todos com menor contribuição de a , sendo então $k_{ATT} \ll k_{FLD}$.

Em soluções líquidas a temperaturas mais altas temos:

a) Excitação e desativação:



b) Cruzamento intersistemas e desativação do triplete :

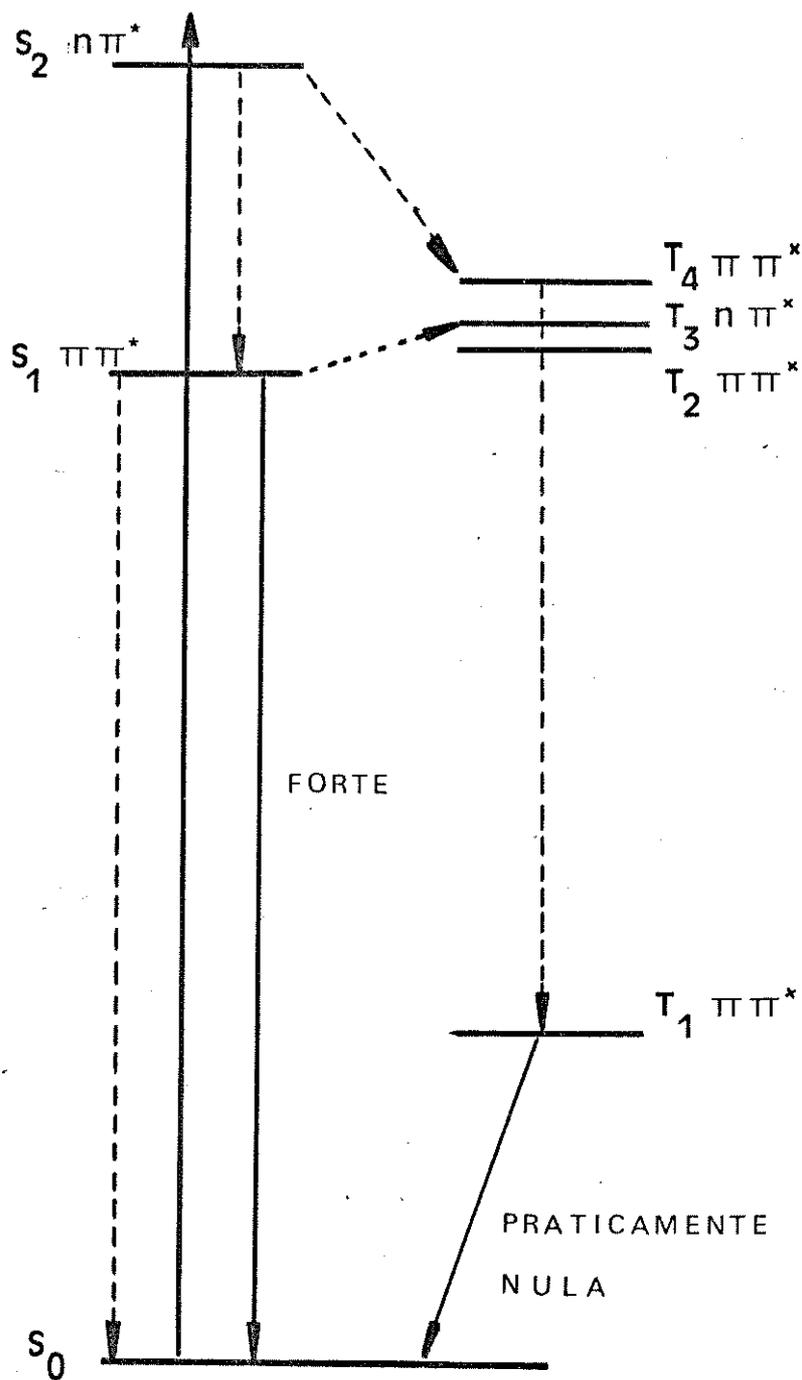


Neste caso k_{CI} e k_{SUPS} são dominantes.

2) Acridina em etanol (figura (80))

A emissão de fluorescência relativamente forte nesse solvente se deve principalmente à diminuição drástica na probabilidade de interconversão singlete-triplete por meio de processos de cruzamento intersistemas. O aumento na energia de excitação eletrônica de $S_2(n\pi^*)$

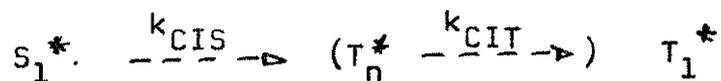
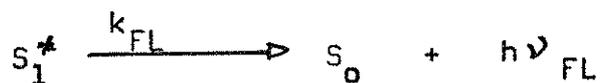
Figura (80) - Diagrama mostrando os processos fotofísicos que ocorrem em soluções de acridina em etanol a 77 K.



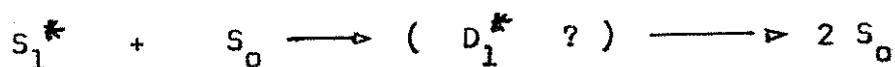
e o abaixamento do nível energético de $T_3(\pi\pi^*)$ torna menos provável o processo $S_2 \rightsquigarrow T_3$ ao mesmo tempo que a ascensão energética do estado $T_2(n\pi^*)$ para cima de $S_1(\pi\pi^*)$ torna também pouco provável o processo $S_1 \rightsquigarrow T_2$ a não ser por meio de ativação térmica. A quebra da proximidade entre os estados S_1 e S_2 diminui sobremaneira a intensidade das conversões internas $S_1 \rightsquigarrow S_0$, especialmente os processos onde participam modos não planares devido à distorção de estado $S_1(\pi\pi^*)$ que ocorre em hidrocarbonetos.

O aumento na concentração parece acrescentar também nesse sistema uma componente de desativação intermolecular. O mecanismo mais provável para a fotofísica da acridina em etanol a 77K seria o seguinte :

A baixas concentrações:



A altas concentrações :



Nesse solvente temos $k_{FL} \gg k_{CIS}$.

Em soluções líquidas a maiores temperaturas o processo de desativação se assemelha às soluções em hidrocarbonetos, sendo que os processos de conversão interna e de supressão provavelmente dominam a desativação nessas condições.

É bem verdade que algumas afirmações deste trabalho, especialmente sobre os mecanismos de desativação de energia eletrônica neces-

sitariam de uma averiguação mais cuidadosa, e que não foi possível devido às limitações de nosso equipamento experimental e dos métodos de cálculo disponíveis. Um prosseguimento deste trabalho de pesquisa, requereria alguns tipos de experimentos um pouco mais sofisticados do que a possibilidade de nosso laboratório, tais como estudos dos tempos de vida das fluorescências do agregado e do monômero em hidrocarbonetos como função da concentração e da temperatura, o que nos daria informações importantes sobre o mecanismo da migração energética no estado excitado singlete. Medidas de absorção eletrônica e luminescência a temperaturas da ordem do Hélio líquido forneceriam informações preciosas sobre as estruturas vibracionais das transições eletrônicas, e conseqüentemente sobre os mecanismos de acoplamento vibrônico entre os estados excitados. Experimentos comparativos de dupla ressonância fosforescência microondas mostrariam os mecanismos de cruzamento intersistemas em cada situação soluto/solvente. A excitação sintonizável de níveis vibrônicos selecionados nos estados excitados faria melhor conhecido o mecanismo de desativação por meio das transições não radiativas, e estudos da fluorescência retardada com variação de temperatura e aplicação de campos magnéticos serviriam para elucidar o mecanismo de interação entre os tripletes. Além da parte experimental temos a limitação do método HAM-3 que não aceita mais de 122 orbitais atômicos. Um cálculo teórico sobre as transições de dímeros de acridina teria também grande importância na sequência das pesquisas sobre essa substância.

APENDICE

O EFEITO DO OPERADOR MOMENTO ANGULAR SOBRE OS ORBITAIS p E
A INTENSIDADE DOS ACOPLAMENTOS DE SPIN-ORBITAL. (34,44)

A perturbação de spin-orbital para elétrons em um campo de potencial simetricamente esférico, sendo considerada a interação entre os movimentos de spin e orbital do mesmo elétron, pode ser escrita como :

$$H'_{SO} = \frac{1}{2mc^2} \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^n r_{ik}^{-1} \frac{\partial V(r_{ik})}{\partial r_{ik}} (l_{xi} s_{xi} + l_{yi} s_{yi} + l_{zi} s_{zi}) \quad \text{Eq.A.1}$$

onde há N núcleos todos espacialmente coincidentes e n elétrons, e os operadores para os componentes x dos momentos orbital e spin para o i -ésimo elétron são denotados l_{xi} e s_{xi} respectivamente.

Essa expressão é simplificada para :

$$H'_{SO} = \sum_{i=1}^n A_i (l_{xi} s_{xi} + l_{yi} s_{yi} + l_{zi} s_{zi}) \quad \text{Eq.A.2}$$

Sendo seus componentes individuais em uma dada direção (x por exemplo) dados como :

$$H'_x = \sum_{i=1}^n A_i l_{xi} s_{xi} \quad \text{Eq.A.3}$$

A equação A.2 pode ser separada em somas cujos fatores de orbital e spin sejam separadamente simétricos e antissimétricos com respeito à troca eletrônica como o componente em x abaixo :

$$H'_x = \frac{1}{4n} \sum_i^n \sum_j^n (A_i l_{xi} + A_j l_{xj}) (s_{xi} + s_{xj}) \quad \text{Eq.A.4}$$

$$+ \frac{1}{4n} \sum_i^n \sum_j^n (A_i l_{xi} - A_j l_{xj}) (s_{xi} - s_{xj})$$

Os operadores de spin $S_{xi} \pm S_{xj}$ agem de maneira a misturar estados singlete com tripletes, e os operadores $A_i l_{xi} \pm A_j l_{xj}$ de momento orbital afetam somente as partes espaciais das funções de onda sobre as quais operam.

Os operadores l_{xi} , l_{yi} e l_{zi} são definidos pelas expressões :

$$l_x = \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \frac{\hbar}{i} \quad \text{Eqs. A.5-a}$$

$$l_y = \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \frac{\hbar}{i} \quad \text{-b}$$

$$l_z = \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \frac{\hbar}{i} \quad \text{-c}$$

que em coordenadas polares tomam a forma :

$$l_x = i\hbar \left(\text{sen } \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad \text{Eqs. A.5-a}$$

$$l_y = i\hbar \left(-\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \text{sen } \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad \text{-b}$$

$$l_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \quad \text{-c}$$

As partes funcionais dos orbitais atômicos P são escritas da forma seguinte :

$$P_x = r e^{-d(r)} \text{sen } \theta \cos \phi \quad \text{(a)}$$

$$P_y = r e^{-d(r)} \text{sen } \theta \text{sen } \phi \quad \text{(b)}$$

$$P_z = r e^{-\alpha(r)} \cdot \cos \theta \quad (c)$$

Considerando o efeito do operador l_x no orbital atômico P_z temos:

$$\begin{aligned} l_x P_z &= i\hbar \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) r e^{-\alpha(r)} \cos \theta \\ &= i\hbar (r e^{-\alpha(r)}) (-\sin \phi \sin \theta) = -i\hbar P_y \end{aligned}$$

e sobre P_x temos:

$$\begin{aligned} l_x P_x &= i\hbar \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) e^{-\alpha(r)} \sin \theta \cos \phi \\ &= i\hbar (r e^{-\alpha(r)}) (\sin \phi \cos \phi \cos \theta - \cot \theta \cos \phi \sin \theta \sin \phi) = 0 \end{aligned}$$

Procedendo dessa maneira para os três operadores agindo sobre os três orbitais obtemos a tabela seguinte:

Operador	Orbitais		
	P_z	P_x	P_y
l_z	0	$i\hbar P_y$	$-i\hbar P_x$
l_x	$-i\hbar P_y$	0	$i\hbar P_z$
l_y	$i\hbar P_x$	$-i\hbar P_z$	0

Analisando esses resultados se observa que o efeito de um dado operador de momento angular é multiplicar o orbital sobre o qual ele opera por $i\hbar$ e girá-lo a favor do relógio por 90° sobre o eixo especificado pelo subscrito do operador. O momento angular de um dado orbital na mesma direção para a qual ele aponta é zero.

Para avaliar um elemento da matriz de acoplamento de spin-orbital entre um estado singlete e um tripleto $\langle S_k | H'_{e1} | T_j \rangle$, é neces-

sário observar que as funções de onda dos orbitais moleculares são dadas por combinações lineares dos orbitais atômicos, sendo preciso consequentemente avaliar os elementos do tipo :

$$\sum_{\mu, \nu} a_{\nu} b_{\mu} \langle \chi_{\mu} | H'_e | \chi_{\nu} \rangle \quad , \text{ onde } \chi_{\mu} \text{ e } \chi_{\nu} \text{ são orbitais atômicos.}$$

No exemplo de um acoplamento entre estados $^3 \pi \pi^*$ e $^1 \pi \pi^*$ em monoazinas, é assumido que o orbital molecular não ligante é um híbrido sp^2 localizado no átomo de nitrogênio :

$$\langle ^3 \pi \pi^* | H'_e | ^1 \pi \pi^* \rangle = \langle u | H'_e | \pi \rangle = \sum_{\nu} \langle [(\frac{2}{3})^{1/2} P_{zN} + (\frac{1}{3})^{1/2} S_N] | H'_e | C_{rN} \chi_{\nu} \rangle$$

onde P_{zN} é o orbital atômico $2 P_z$ do nitrogênio e S_N o orbital $2S$, e χ_{ν} é um orbital atômico $2P_y$ de uma ligação π no ν -ésimo átomo do anel. Considerando que o operador H'_{so} depende do fator $1/r^3$ que cai rapidamente com a distância, é possível fazer a aproximação:

$$\langle u | H'_{so} | \pi \rangle = \langle [(\frac{2}{3})^{1/2} P_{zN} + (\frac{1}{3})^{1/2} S_N] | H'_e | C_{rN} P_{yN} \rangle$$

, desprezando quaisquer integral multicêntrica.

Sendo o operador H'_e Hermitiano é possível escrever que :

$$\langle \chi'_N | H'_e | \chi_N \rangle = \langle \chi_N | H'_e^* | \chi'_N \rangle = - \langle \chi_N | H'_e | \chi'_N \rangle$$

A partir desse raciocínio surgem então as regras:

$$1) \langle S_N | H'_e | P_{yN} \rangle = - \langle P_{yN} | H'_e | S_N \rangle \equiv 0$$

Essa igualdade se deve ao fato que S_N é uma autofunção de l_x , l_y e l_z cujo autovalor é zero. Consequentemente quanto maior o caráter S do orbital não ligante menor é o acoplamento de spin-orbital do estado $^3 \pi \pi^*$.

$$2) \langle P_{zN} | H'_e | P_{yN} \rangle = \langle P_{zN} | H'_e | P_{yN} \rangle = 0$$

$$3) \langle P_z | H'_e | P_z \rangle = \langle P_y | H'_e | P_y \rangle = \langle P_x | H'_e | P_x \rangle = 0$$

As regras 2 e 3 resultam em que o acoplamento de spin-orbital

ocorre somente entre dois orbitais P diferentes no mesmo centro, por meio do componente de H'_e relacionado com a rotação sobre o eixo definido pelo terceiro orbital P. Conseqüentemente :

$$\langle u | H'_e | \pi_r \rangle = \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2} C_{rn} \langle P_{zn} | H'_e | P_{yn} \rangle$$

A integral de um centro é avaliada como :

$$\langle P_{zn} | H'_e | P_{yn} \rangle = -\frac{i}{2} \frac{\hbar^2 e^2}{2m^2 c^2} \frac{\xi_n^4}{24a_0}$$

onde ξ_n é a carga de Slater.

REFERÊNCIAS

- 1) Um pequeno histórico da luminescência se encontra no prefácio da obra " Luminescence of Inorganic Solids " , Edit. B. Di Bartolo , Plenum Press , N.Y. (1977).
- 2) G.Q. Stokes , Phil. Trans. Roy. Soc., London , A 142 II , 463 (1852)
- 3) E. Becquerel , " La lumière, ses causes et ses effects " , Gauthier Villars , Paris (1867)
- 4) J.P. Mathieu in , " A ciência no Século XX " , Edit. René Taton , Tomo IV, Vol. I , Difusão Européia do Livro , São Paulo (1971)
- 5) A. Einstein , Physik. Z. , 18 , 121 (1917)
- 6) M. Born , R. Oppenheimer , Ann. Phys. , 84 , 457 , (1927)
- 7) J. Franck , Trans. Faraday Soc. , 21 , 536 (1925)
E.U. Condon , Phys. Rev. , 32 , 858 (1935)
- 8) A. Jablonski , Nature , 131 , 839 (1933)
Z. Physik , 94 , 38 (1935)
- 9) V.L. Levshin , Z. Physik , 72 , 368 , 382 (1931)
Acta Physicochim. SSSR , 2 , 221 (1935)
- 10) S.I. Vavilov , " Sobrannye Sochineniya " , Vol. 1 , Academia de Ciencias da URSS , Moscou (1954)
- 11) H. Sponer , E. Teller , Rev. Mod. Phys. , 13 , 76 (1941)
- 12) M. Kasha , Disc. Faraday Soc. , 9 , 14 (1950)
- 13) V. Zanker , Z. Phys. Chem. (Frankfurt) , 2 , 52 (1954)
- 14) E. Clementi , M. Kasha , J. Mol. Spect. , 2, 297 (1958)
- 15) M.A. El-Sayed , J. Chem Phys. , 32, 2834 (1963)
- 16) A.N. Terenin , Acta Physicochim, SSSR , 18 , 210 (1943)
- 17) G.N. Lewis , M. Kasha , J. Am. Chem. Soc. , 66 , 2100 (1944)
67 , 994 (1945)

- 18) P. Perrin , Ann. Phys. , 12 , 169 (1929)(Paris)
- 19) V.L. Levshin , L.A. Vinokurov , Phys. Z. Sow. , 10 , 10 (1936)
- 20) P.P. Dikun , Zhur. Eksp. i Teoret. Fiz. , 20, 193 (1950)
- 21) C.A. Parker , C.G. Hatchard , Proc. Chem. Soc. , 147 (1962)
Proc. Roy. Soc. , A 269 , 574 (1962)
- 22) P. Pringsheim , S. Vavilov , Z. Physik , 37 , 705 (1926)
- 23) H.B. Klevens , J.R. Platt , J. Chem. Phys. , 17 , 470 (1949)
J.R. Platt , J. Chem. Phys. , 17 , 484 (1949)
- 24) R. Williams , J. Chem. Phys. , 30 , 233 (1959)
- 25) F. Dorr , H. Gropper , Z. Elektrochem. , 67 , 193 (1963)
67 , 46 (1965)
- 26) M. A. El-Sayed , R.G. Brewer , J. Chem. Phys. , 39 , 1623 (1963)
- 27) J. Perrin , Cons. de Chim. Solvay , 322 (1925)
- 28) V.L. Levshin , Zs. f. Phys. , 43 , 230 (1927)
- 29) T. Foster , K. Kasper , Phys. Chem. (NF) , 1 , 275 (1954)
- 30) A.N. Terenin , Usp. Fiz. Nauk. , 44 , 347 (1951)
A.N. Terenin , V.L. Ermolaev , Usp. Fiz. Nauk. , 58 , 37 (1956)
- 31) Y.I. Frenkel , Phys. Rev. , 37(17) , 1276 (1931)
- 32) A.S. Davydov , Zhur. Ekspt. i Teoret. Fiz. , 18 , 210 (1948)
- 33) J.B. Birks , " Photophysics of Aromatic Molecules " , Wiley Inter
science , London (1970)
- 34) S.P. McGlynn , T. Azumi , M. Kinoshita , " Molecular Spectroscopy
of the Triplet State " , Prentice Hall , New Jersey (1969)
- 35) R.S. Becker , " Theory and Interpretation of Fluorescence and
Phosphorescence " , Wiley Interscience , New York (1969)
- 36) J.B. Birks , I.H. Munro , Progress in Reaction Kinetics , 4 ,
239 (1967)
- 37) E.L. Wehry , in " Fluorescence - Theory, Instrumentation and Prac-
tice " , Edit. G.G. Guilbault , Marcel Dekker Inc. , New York (1967)

- 38) F.A. Cotton , " Chemical Applications of Group Theory " , John Wiley and Sons , New York (1971)
- 39) V.S. Krishna , L. Goodman , J. Chem. Phys. , 36(8) , 2217 (1962)
- 40) N.S. Bayliss , E-G. McRae , J. Phys. Chem. , 58 , 1002 (1954)
G.C. Pimentel , J. Am. Chem. Soc. , 79 , 3323 (1957)
- 41) P. Avouris , W.M. Gelbart , M.A. El-Sayed , Chemical Reviews , 77(6) , 794 (1977)
- 42) W.A. Wassam Jr , E.C. Lim , J. Chem. Phys. , 68(2) , 433 (1978)
- 43) S. K. Lower , M.A. El-Sayed , Chemical Reviews , 66 , 199 (1966)
- 44) R.M. Hochstrasser , " Molecular Aspects of Symmetry " , W.A. Benjamin Inc. , New York (1966)
- 45) R.M. Hochstrasser , C.A. Marzzacco , in " Molecular Luminescence " Edit. E.C. Lim , W.A. Benjamin Inc. New York (1969)
- 46) E.C. Lim , in " Excited States " Edit. E.C. Lim , Academic Press New York (1977)
- 47) C.A. Parker , in " The Triplet State " , Edit. A.B. Zahlan , University Press , New York (1967)
- 48) J.B. Birks , " Progress in Reaction Kinetics " , 5 , 181 (1970)
- 49) T. Azumi, S.P. McGlynn , J. Chem. Phys. , 42(5) , 1675 (1965)
- 50) M. Kasha , in " Spectroscopy of the Excited State " , Plenum Press New York (1976)
- 51) N.E. Geacintov , C.E. Swemberg , in " Luminescence Spectroscopy " Edit. M.D. Lumb , Academic Press, London (1978)
- 52) Uma boa análise dos varios métodos de secagem de solventes e das substâncias utilizadas com essa finalidade se acha no artigo:
D.R. Burfield, K.H. Lee , R.H. Smithers , J. Org. Chem. , 42(18) , 3060 (1977)
- 53) Um bom apahado sobre filtros de solução se encontra no livro :
A.N. Zaidel , G.V. Ostrovskaya , Y.I. Ostrovski , " Tecnica y Pratica de Espectroscopia " , Cap. 9 , Edit. Mir , Moscou (1979)

- 54) Filtros óticos de vidro colorido tipo Schott são fabricados no Brasil pela Funbecc , e suas propriedades são descritas no catálogo de ótica dessa firma.
- 55) A teoria do funcionamento e as características dos varios tipos de fotomultiplicadoras são descritos na obra : " RCA Photomultiplier Manual " , RCA Electronic Components , New Jersey (1970)
- 56) A.C. Albrecht , J. Mol. Spect. , 6 , 84 (1961)
- 57) Handbook of Chemistry and Physics ,
- 58) K.K. Innes, J.P. Byrne, I.G. Ross , J, Mol. Spect. , 22 , 125 (1967)
- 59) Y. Hirata , I. Tanaka , Chem. Phys. Letters , 41(2) , 336 (1976)
- 60) A. Kellmann , J. Phys. Chem. , 81(12) , 1195 (1977)
- 61) V. Sundstrom , P.M Rentzepis , E.C. Lim , J. Chem. Phys. , 66(10) 4287 (1977)
- 62) L.J. Noe, E.O. Degenkolb , P.M. Rentzepis , J. Chem. Phys., 68(10) 4435 (1978)
- 63) K. Kasama, K. Kikuchi, S. Yamamoto, K. Uji-ie , I. Nishida , H. Kokubun , J. Phys Chem. , 85 , 1291 (1981)
- 64) A. Wittwer , V. Zanker , Z. Physik. Chem. (Frankfurt), 22 ,417 (1959)
- 65) M. Brigodiot , J.M. Lebas , J. Chim. Phys. , 69(6) , 964 (1972)
- 66) R.M. MacNab , K. Sauer , J. Chem. Phys. , 53(7) , 2805 (1970)
- 67) Y.U. Romanovskii , Opt. Spektrosk. , 51 , 388 (1981)
- 68) J.W. Sidman , J. Chem. Phys. , 25(1) , 115 (1956)
- 69) T.N. Bolotnikova et al. , Opt. Spektrosk. , 53 , 823 (1982)
- 70) E.W. Gossett Jr , Doctor Thesis , UCLA , Los Angeles (1974)

- 71) C.T. Lin , A.D.S. Marques , F.B.T. Pessine , W.O.N. Guimarães ,
J. Mol. Struct. , 73 , 159 (1981)
- 72) E.V. Shipolskii , Usp. Fiz. Nauk. , 71 , 215 (1960)
- 73) E.V. Shipolskii , T.N. Bolotnikova , Pure Appl. Chem. , 37 , 183
(1974)
- 74) K.K. Rebane , V.V. Khizhnyakov , Opt. Spektrosk. , 14 , 362 ,
491 (1963)
- 75) R.L. Mossbauer , Z. Naturforsch. , 14 a , 211 (1959)
- 76) J.L. Richards , S.A. Rice , J.Chem.Phys. , 54(5) 2014 (1971)
- 77) Y.V. Mnyukh , Zhur. Strukt. Khim. , 370 , 1 (1960)
- 78) L.A. Klimova , G.N. Nersesova , Zhur. Prikl. Spekt. , 2, 45
(1965)
- 79) J. Ferguson , J. Chem. Phys. , 43 , 306 (1965)
- 80) E.A. Chandross , J. Ferguson , E.G. McRae , J. Chem. Phys. ,
45(10) , 3546 (1966)
- 81) V.I. Glyadkovski , L.A. Klimova , G.N. Nersesova , Opt. Spectrosc. ,
23 , 219 (1967)
- 82) L.A. Nakhimovskaya , Opt Spectrosc. , 24 , 105 (1968)
- 83) E.V. Shipolskii , L.A. Klimova , G.N. Nersesova , V.I. Glyadkovski ,
Opt. Spectrosc. , 24 , 25 (1968)
- 84) T. Kawakubo , M. Okada , T. Shibata , J. Phys. Soc. Japan. ,
21 , 1469 (1966)
- 85) T.N. Bolotnikova , F.I. Gurov , Opt. Spectrosc. , 28 , 94 (1970)
- 86) L.A. Klimova , A.I. Oglobina , G.N. Nersesova , V.I. Glyadkovski,
Opt. Spectrosc. , 35 , 841 (1973)
- 87) M.N. Schauer , J. Lee , E.R. Bernstein , J. Chem. Phys. , 76(6) ,
2773 , (1982)
- 88) J. Lee , F. Li , E.R. Bernstein , J. Phys. Chem. , 87 , 260 (1983)

- 89) L.A. Klimova , G.N. Nesesova , V.A. Prozorovskaya , G.S. Ter-Sarkisyan , Ther. Eksp. Khim. , 12 , 233 (1976)
- 90) A.I. Kitaigorodski , " Organic Chemical Crystallography " , Consultants Bureau , New York (1961)
- 91) L.H. Hall , Doctor Thesis , UCLA , Los Angeles (1971)
- 92) C. Pfister , J. Chim. Phys. , 67 , 418 (1970) ,
Chem. Phys. , 2 , 171 (1973) ; 2 , 181 (1973)
- 93) A.M. Merle et al. , Chem. Phys. , 22 , 207 (1977)
- 94) R.D. Lowde , D.C. Phillips , R.G. Wood , Acta Cryst. , 6, 553
(1953)
- 95) D.C. Phillips , Acta Cryst. , 9 , 237 (1956)
- 96) J.L. Amorós , M. Amorós , "Molecular Crystals" , J. Wiley and Sons
New York (1968)
- 97) D.C. Phillips , F.R. Ahmed , W.H. Barnes, Acta Cryst. , 13 , 365
(1960)
- 98) J. Timmermans , " Physico Chemical Constants of Pure Organic
Compounds " , Vol. 2 , pp 13 , Elsevier Publ. Comp. , Amsterdam (1965)
- 99) C.T. Lin , M.A. El-Sayed , Chem. Phys. , 5 , 315 (1974)
- 100) D. Haida , H. Suga , S. Seki , J. Chem. Thermodynamics , 9 ,
1133 (1977)
- 101) S.L. Shapiro , K.R. Winn , J. Chem Phys. , 73(3) , 1469 (1980)
- 102) J.B. Birks , B.N. Srinivasan , S.P. McGlynn , J. Mol. Spectr. ,
27 , 266 (1968)
- 103) N. Kanamaru , E.C. Lim, J. Chem. Phys. , 62 , 3252 (1975)
- 104) V.G. Klimenko , E.A. Gastilovich , D.N. Shigorin , Opt. Spectrosc.
52(4) , 395 (1982)
- 105) D.F. Evans , J. Chem. Soc. , 257 , 1351 (1957)
- 106) A. Kellmann , L. Lindqvist , in " The Triplet State " , Edit.
A. B. Zahlan , University Press , New York (1967)

- 107) D.A. Antheunis , J. Schmidt , J.H. Vander Waals , Mol. Phys. , 27(6) , 1521 (1974)
- 108) J.L. Baptista , S.J. Formosinho , M.F. Leitão , Chem. Phys. , 28 , 425 (1978)
- 109) K. Kikuchi , K. Uji-ie , Y. Miyashita , H. Kokubun , Bull. Chem. Soc. Japan. , 50(4) , 879 (1977)
- 110) K. Kasama , K. Kikuchi , K. Uji-ie , S.A. Yamamoto , H. Kokubun , J. Phys. Chem. , 86 , 4733 (1982)
- 111) A.V. Karyakin , T.S. Sorokina , M.G. Skvortsov , Opt. Spectrosc. 52(1) , 26 (1982)
- 112) V.L. Ermolaev , Usp. Fiz. Nauk. 80 , 3 (1963)
- 113) L.M. Sverdlov , M.A. Kovner , G.P. Krainov , " Vibrational Spectra of Polyatomic Molecules " , John Wiley and Sons, Jerusalem (1974)
- 114) H.C. Wolf , K.W. Benz , Pure Appl. Chem. , 27 , 457 (1971)
- 115) W.S. Struve, J.H. Hedstrom , C.G. Morgante , A.K. Jameson , E.C. Lim , J. Chem. Phys. , 78(11) , 7006 (1983)
- 116) B.I. Greene , R.M. Hocstrasser , R.B. Weisman , J. Chem. Phys. , 70(3) , 1247 (1979)
- 117) H. Sternlicht , G.C. Nieman , G.W. Robinson , J. Chem. Phys. , 38(6) , 1326 (1963)
- 118) L. Asbrink , C. Fridh , E. Lindholm , Chem. Phys. Letters , 52(1) 63 (1977) ; 52(1) , 69 (1977)
- 119) L. Asbrink , C. Fridh , E. Lindholm , Chem. Phys. Letters , 52(1) 72 , (1977)
- 120) S. De Bruijn , Chem. Phys. Letters , 52(1) , 76 (1977)
- 121) L. Asbrink , G. Bieri , C. Fridh , E. Lindholm, D.P. Chong , Chem. Phys. , 43 , 189 (1979)
- D.P. Chong , Theoret. Chim. Acta., 51 , 55 (1979)

- L. Asbrink , C. Fridh , E. Lindholm , S. De Bruijn , Chem. Phys. Letters , 66(2) , 411 (1979)
- 122) D.C. Frost , W.M. Lau , C.A. McDowell, N.P.C. Westwood , J. Mol. Struct. 90 , 283 (1982)
- 123) HAM-3 - QCPE 393 , Indiana University , Chemistry Department
- 124) J. Del Bene , H.H. Jaffé , J. Chem. Phys. , 48(4) , 1807 (1968)
- 125) G. Kuehnlenz , H.H. Jaffé , J. Chem. Phys. , 58 , 2238 (1973)
- 126) L. Goodman , R.W. Harrell , J. Chem Phys. , 30(5) 1131 (1959)
- 127) Z. Ruziewicz , A. Olszowski , H. Chojnacki , Acta Phys. Polonica 34 , 801 (1968)
- 128) N.S. Hush , A.S. Cheung , P.R. Hilton , J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. , 7(5) , 385 (1975)
- 129) S.N. Vinogradof , R.H. Linnell , " Hydrogen Bonding " , Van Nostrand - Reinhold , New York (1971)
- 130) B. Prass , F. Fujara , F. Seiff , D. Stehlik , J. Luminesc. , (24/25) , 483 (1981)
- 131) S.L. Madej , S. Okajima , E.C. Lim , J. Chem Phys. , 65 , 1219 (1976)
- 132) W.A. Wassam , E.C. Lim , J. Chem. Phys. , 68(2) , 433 (1978)
- 133) H.B. Lin , M. Topp , Chem. Phys. , 36 , 365 (1979)
- 134) M.B. Mitchell , W.A. Guillory , J. Michl , J. Raziszewski , Chem. Phys. Letters , 96(4) , 413 (1983)
- M.B. Mitchell , G.R. Smith , W.A. Guillory , J. Chem. Phys. , 75(1) , 44 (1981)
- 135) H. Fukumura , K. Kikuchi , H. Kokubun , Chem. Phys. Letters , 92(1) , 29 (1982)
- 136) N. Periasamy , Chem. Phys Letters , 99(4) , 322 (1983)
- 137) Interatomic Distances Supplement , Edit. L.E. Sutton , The Chemical Society , London , Supl. (1956 - 1959)

ERRATA

Pagina	Linha	Leia-se
4	13	... importantes na fenomenologia
6	11	... dos estados fundamental e excitado ,
22	23	... considerando desativações não radia- tivas
24	20	... o estado excitado, de maneira que se $S > 0$
32	Ultima linha antes da Eq. 2.19 :	
		A integral do momento de transição entre $1\psi_{10}$ e $3\psi_{11}$ será :
39	3	... de A é igual a $[A] (\phi_A)$
54	12	... a 600°C por aproximadamente 12 horas
63	24	As medidas espectrais com variação
76	9	... em solventes inertes é $\pi\pi^*$.
82	1	Pico nº NO(cm ⁻¹) Δ NO Assinalamento
96	10	... tais como trímeros, tetrameros, etc ...
141	26	... um estado tripleto $\pi\pi^*$ a 445 nm
175	5 linhas antes do final	
		... Já os orbitais π sofrem
192	16	... das duas emissões. A emissão

Nos espectros de emissão apresentados nas figuras da tese falta a indicação " Intensidade de Emissão " no eixo das ordenadas, e nos espectros de absorção falta a indicação " Absorbância " no mesmo eixo.

As figuras (73) e (77) corretas são dadas nas paginas seguintes.