

# Aula 39

**Decaimento de Estados Eletrônicos Excitados**

**Espetroscopia Eletrônica de Emissão** A espectroscopia eletrônica de emissão dedica-se ao estudo do decaimento radiativo de moléculas excitadas. Os dois processos de decaimento mais importantes são a fluorescência e a fosforescência.

### **Importância**

A detecção de fótons emitidos no decurso do decaimento radiativo de moléculas a partir de estados excitados fornece informação importante sobre a estrutura eletrônica em geral.

### **Ideia central**

Moléculas em estados eletrônicos excitados perdem o excesso de energia emitindo radiação eletromagnética, transferindo calor para a vizinhança, fragmentando-se ou reagindo quimicamente.

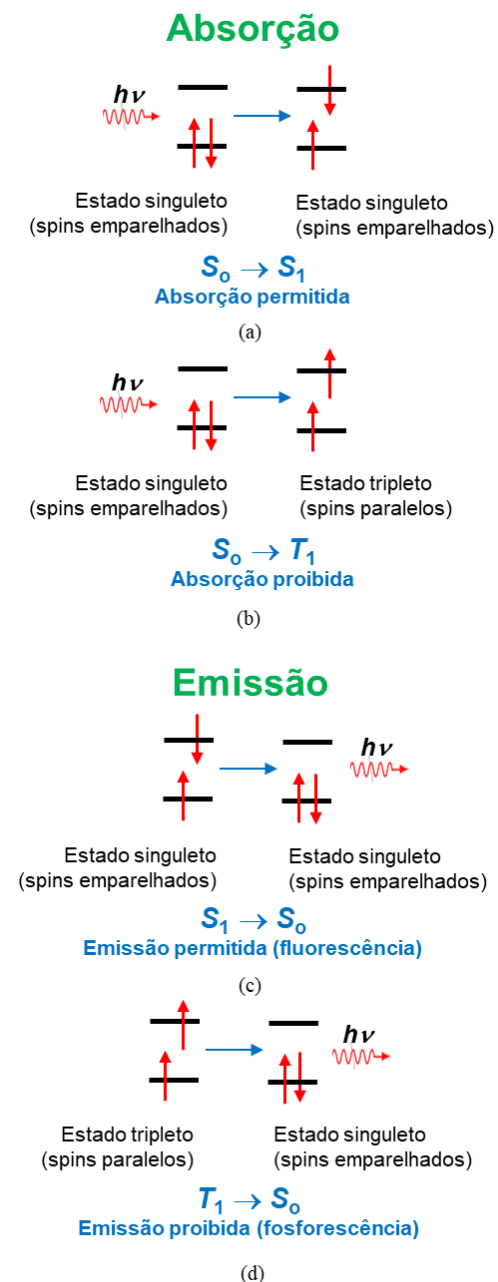
# 1. Excitação e desexcitação eletrónica

A absorção de radiação visível ou ultravioleta por parte de moléculas orgânicas origina a passagem de um elétron duma orbital ocupada (HOMO) para uma orbital desocupada de energia mais elevada (LUMO). A menos que a molécula seja um radical, a orbital HOMO contém dois elétrons com spins emparelhados.

Conforme mostra a Figura 38.1a,b o processo de absorção pode gerar dois estados excitados. No primeiro caso (Figura 38.1a), o elétron muda de estado sem mudança de spin. No segundo caso (Figura 38.1b) a mudança de estado é acompanhada por uma inversão de spin.

Os processos de emissão correspondentes, que estão na base dos fenómenos **fluorescência** e **fosforescência**, estão representados nas Figuras 38.1c,d.

- Um estado (fundamental ou excitado) em que os spins estão emparelhados possui um momento magnético de spin nulo e designa-se por estado **singuleto** e representa-se pela letra  $S$ . Se os spins estiverem paralelos o estado possui um momento magnético de spin resultante e, designa-se por **triplete** ( $T$ ), pois em presença de um campo magnético desdobra-se em três estados com energias diferentes.
- Assim, conforme ilustrado na Figura 38.1 os estados mais importantes para discutir os processos de excitação e desexcitação eletrónica são:
  - $S_0$  = estado singuleto fundamental.
  - $S_1$  = estado excitado singuleto de mais baixa energia.
  - $T_1$  = estado excitado triplete de mais baixa energia.

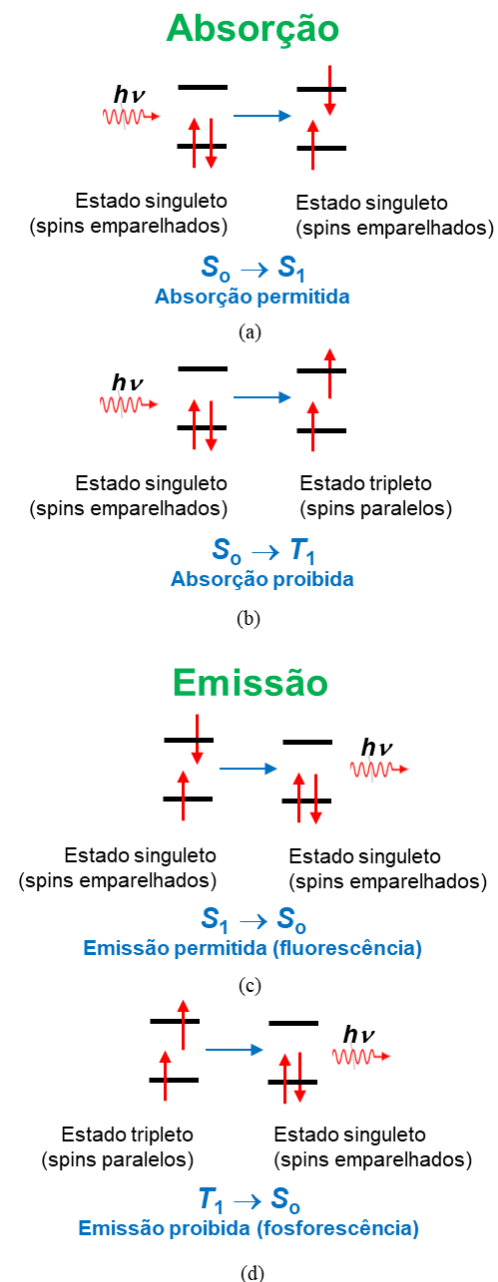


**Figura 38.1** Transições eletrónicas permitidas e proibidas pela regra de seleção de spin.

Tendo em conta que, de acordo com a regra de seleção de spin, uma transição será permitida (momento de transição não nulo) se não houver mudança de spin, então:

- Transições  $S_0 \leftrightarrow S_1$  serão permitidas originando bandas mais ou menos intensas
- Transições  $S_0 \leftrightarrow T_1$  serão proibidas, não sendo observadas ou originando bandas pouco intensas.

Convém lembrar que transições previstas como proibidas surgem, por vezes, no espectro, porque as regras de seleção são baseadas em modelos que não são estritamente válidos. De qualquer modo, quando presentes nos espectros as transições proibidas apresentam intensidades baixas.



**Figura 38.1** Transições eletrônicas permitidas e proibidas pela regra de seleção de spin.

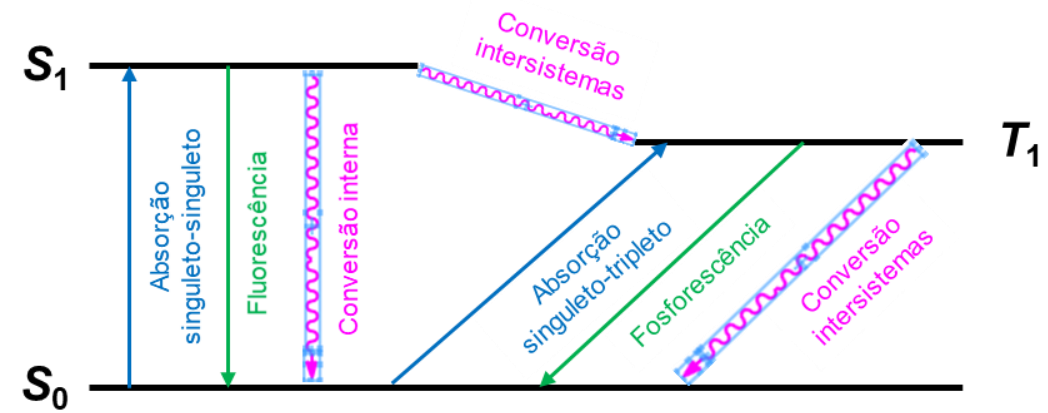
## 2. Diagrama de estados de energia

Os vários processos de decaimento de estados excitados podem ser convenientemente discutidos recorrendo a um diagrama de energias, como o representado na Figura 38.2. Este tipo de diagrama é vulgarmente conhecido por **diagrama de Jablonsky**.

O diagrama de Jablonsky é uma representação das energias relativas do estado fundamental e dos estados excitados (singuleto e tripleto), para uma geometria nuclear fixa.

Conforme se pode notar na Figura 38.2, o estado tripleto ( $T_1$ ) possui uma energia mais baixa do que o estado siguleto ( $S_1$ ), uma vez que, de acordo com a regra de Hund, a configuração com spins paralelos é mais estável do que a configuração com spins emparelhados.

A Figura 38.2 ilustra também os processos **radiativos** (aqueles que envolvem absorção ou emissão de fótons) e **não radiativos** (aqueles em que a energia dos estados excitados é degradada sob a forma de calor mediante colisões entre as moléculas ou através de redistribuições eletrónicas que originam uma conversão interna).



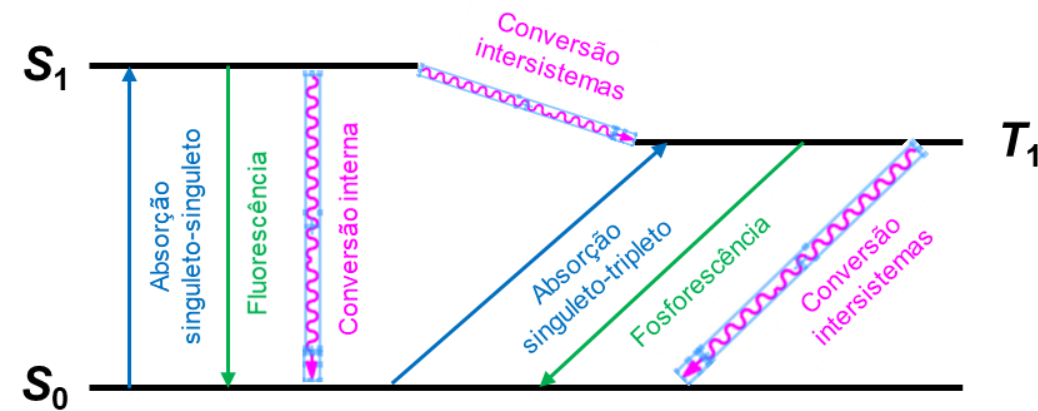
**Figura 38.2** Diagrama de estados de energia típico (diagrama de Jablonsky) ilustrando os vários processos radiativos e não radiativos envolvidos na excitação e desexcitação eletrónica.

Os processos **radiativos** mais comuns são:

- Absorção “permitida” singuleto-singuleto  $S_0 + h\nu \rightarrow S_1$ , caracterizada por uma absorvidade  $\epsilon(S_0, S_1)$ .
- Absorção “proibida” singuleto-triplete  $S_0 + h\nu \rightarrow T_1$ , caracterizada por uma absorvidade  $\epsilon(S_0, T_1)$ .
- **Fluorescência**, que corresponde à transição “permitida” singuleto-singuleto  $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$ , caracterizada por uma constante cinética  $k_F$ .
- **Fosforescência** que corresponde à transição “proibida” tripleto-singuleto  $T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$ , caracterizada por uma constante cinética  $k_P$ .

e os processos **não-radiativos** são:

- Conversão interna, que corresponde a uma transição “permitida” entre estados do mesmo spin acompanhada por dissipação de calor,  $S_1 \rightarrow S_0 + Q$  ( $Q = \text{calor}$ ), correspondente a uma transição “proibida” entre estados excitados (e.g.  $S_1 \rightarrow T_1 + Q$ ), caracterizada por uma constante cinética  $k_{ST}$ .
- Conversão intersistemas, correspondente a uma transição “proibida” entre estados excitados com spin diferente acompanhada por dissipação de calor (e.g.  $S_1 \rightarrow T_1 + Q$ ), caracterizada por uma constante cinética  $k_{ST}$ .
- Conversão intersistemas, correspondente a uma transição “proibida” entre um estado tripleto e o estado fundamental, acompanhada por dissipação de calor (e.g.  $T_1 \rightarrow T_0 + Q$ ) e caracterizada por uma constante cinética  $k_{TS}$ .



**Figura 38.2** Diagrama de estados de energia típico (diagrama de Jablonsky) ilustrando os vários processos radiativos e não radiativos envolvidos na excitação e desexcitação eletrônica.

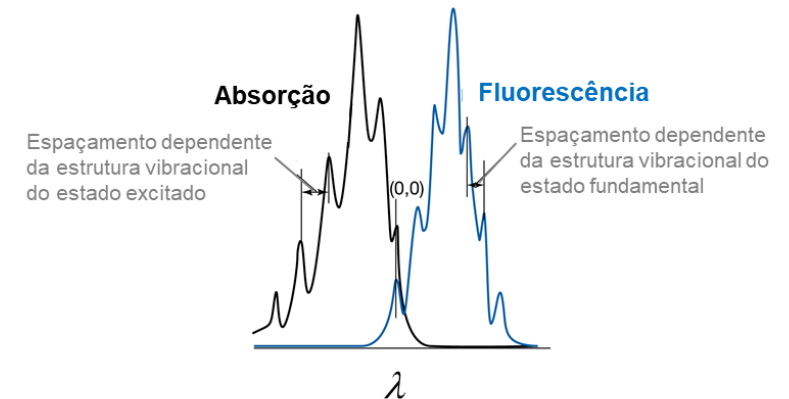
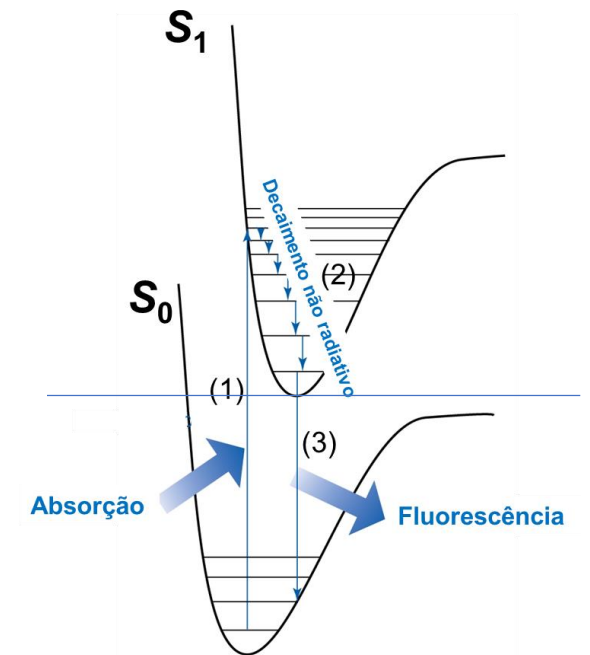
### 3. Mecanismo da fluorescência

O mecanismo da fluorescência está ilustrado na Figura 38.3 e envolve essencialmente os seguintes passos:

- No passo (1), a absorção de radiação provoca a transição  $S_0 \rightarrow S_1$ .
- Esta ocorre na vertical de acordo com o princípio de Franck-Condon e, por essa razão, é também acompanhada por uma alteração de estado vibracional.
- No passo (2) a molécula decai não radiativamente para o estado vibracional de mais baixa energia do estado eletrônico  $S_1$ .
- Finalmente, no passo (3) há emissão radiativa, correspondente à fluorescência, que pode terminar num estado vibracionalmente excitado do estado fundamental, uma vez que também ocorre na vertical.

Uma vez que a energia envolvida no passo (1) é maior do que a envolvida no passo (3) a banda de absorção está deslocada para comprimentos de onda menores (maiores energias) relativamente à banda de emissão.

Tal como discutido na aula 37 (Figura 37.5), o aparecimento da estrutura vibracional de uma banda de absorção ou fluorescência no ultravioleta-visível é explicada pelo Princípio de Franck-Condon. As intensidades relativas das bandas vibracionais, refletidas no aspeto serrilhado das bandas de absorção e emissão, dependem da posição relativa dos osciladores do estado fundamental e do estado excitado. É fácil concluir da Figura 38.3 que, quanto mais alinhados estiverem os osciladores mais coincidentes estarão os espectros de absorção e emissão.



**Figura 38.3** Ilustração do mecanismo de fluorescência, bem como da origem da estrutura vibracional e do posicionamento relativo das bandas de absorção e fluorescência.

### 3. Mecanismo da fosforescência

O mecanismo da fosforescência é diferente do da fluorescência e está ilustrado na Figura 38.4. Envolve essencialmente os seguintes processos:

- No passo (1), a absorção de radiação provoca a transição  $S_0 \rightarrow S_1$ .
- Esta ocorre na vertical de acordo com o princípio de Frack-Condon e, por essa razão, é também acompanhada por uma alteração de estado vibracional.
- No passo (2) a molécula decai sucessivamente de forma não radiativa para estados vibracionais de mais baixa energia do estado eletrônico  $S_1$ .
- No passo (3) atinge-se um nível vibracional do estado  $S_1$  com energia essencialmente idêntica à do estado tripleto  $T_1$ . Se houver um mecanismo para desemparelhar os spins (i.e converter  $\downarrow\uparrow$  em  $\uparrow\uparrow$ ), pode verificar-se o cruzamento intersistemas e a molécula passa a existir num estado tripleto.
- No passo (4) verifica-se o decaimento não radiativo para o estado vibracional de menor energia de  $T_1$ .
- O passo (5) corresponde à emissão de fluorescência. Como a transição  $T_1 \rightarrow S_0$  é proibida esta emissão é fraca e pode perdurar por um tempo muito mais longo do que o associado à formação do estado excitado.

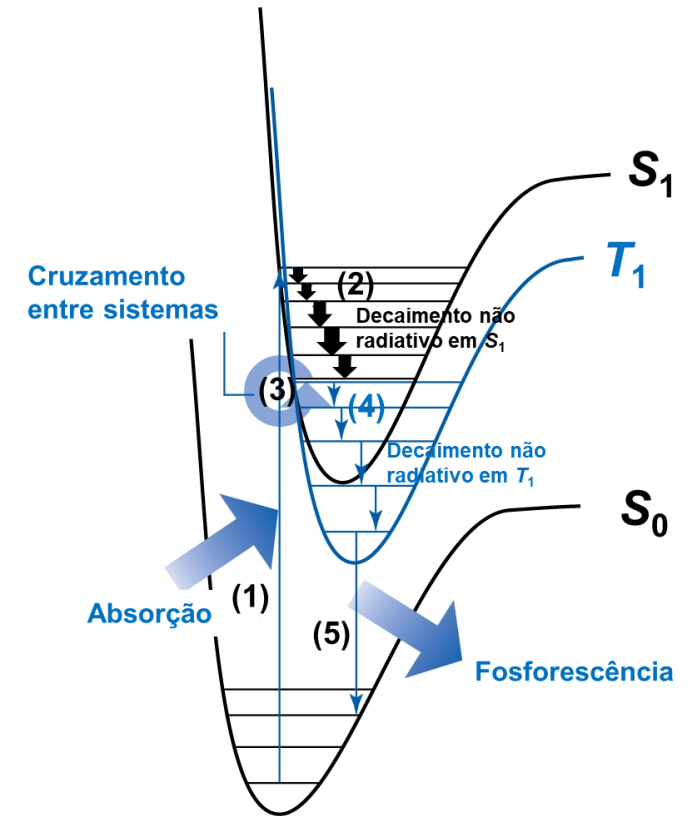


Figura 38.4 Ilustração do mecanismo de fosforescência

O desemparelhamento de spin requerido pelo cruzamento entre sistemas é normalmente possível quando a molécula possui um “átomo pesado”, como o enxofre, capaz de um acoplamento órbita-spin muito elevado. Nesse caso, o aumento de momento angular necessário para converter o estado singuleto em tripleto pode ser atingido a partir do movimento orbital dos elétrons.

A transição  $T_1 \rightarrow S_0$  não é estritamente proibida, porque o acoplamento spin-orbital responsável pelo cruzamento intersistemas permite, também, que a regra de seleção de spin seja quebrada.



#### 4. Cinética de desativação de estados excitados exemplificada para a fluorescência

O mecanismo de desativação de uma espécie  $S^*$  num estado singuleto excitado, que não pode decair por reação química nem por cruzamento entre sistemas para um estado tripleto originando fosforescência, é, geralmente, racionalizado com base nos seguintes processo e leis de velocidade:

Processo	Equação	Lei de velocidade
Absorção	$S + h\nu_i \rightarrow S^*$	$v_{\text{abs}} = I_{\text{abs}}$
Fluorescência	$S^* \rightarrow S + h\nu_F$	$v_F = k_F[S^*]$
Cruzamento intersistemas	$S^* \rightarrow T^*$	$v_{\text{ISC}} = k_{\text{ISC}}[S^*]$
Conversão interna	$S^* \rightarrow S$	$v_{\text{IC}} = k_{\text{IC}}[S^*]$

onde  $S$  é a espécie que absorve radiação,  $T^*$  é os estado tripleto excitado e,  $h\nu_i$  e  $h\nu_F$  representam, respetivamente os fótons incidente e emitido por fluorescência. A velocidade de decaimento de  $S^*$ ,  $v$ , depois de terminada a irradiação, é dada por:

$$v = -\frac{d[S^*]}{dt} = v_F + v_{\text{ISC}} + v_{\text{IC}} \quad (38.1)$$

$$\begin{aligned} &= k_F[S^*] + k_{\text{ISC}}[S^*] + k_{\text{IC}}[S^*] \\ &= (k_F + k_{\text{ISC}} + k_{\text{IC}})[S^*] \end{aligned} \quad (38.2)$$

A equação (38.2) mostra que a espécie  $S^*$  decai por um processo de 1ª ordem de modo que a variação de  $[S^*]$  com o tempo é dada por:

$$[S^*] = [S^*]_0 e^{-(k_F+k_{\text{ISC}}+k_{\text{IC}})t} = [S^*]_0 e^{-t/\tau_F} \quad (38.3)$$

onde  $\tau_F$  representa o tempo de vida de fluorescência, tal que:

$$\tau_F = \frac{1}{k_F + k_{\text{ISC}} + k_{\text{IC}}} \quad (38.4)$$

## 5. Rendimento quântico

Nem todas as moléculas decaem por fluorescência. Por isso é útil definir o conceito de rendimento quântico de fluorescência,  $\phi_F$ , dado pela razão entre a velocidade de fluorescência,  $\nu_F$ , e a velocidade de absorção de fótons,  $I_{\text{abs}}$ :

$$\phi_F = \frac{\nu_F}{I_{\text{abs}}} \quad (38.4)$$

A diferença entre  $\nu_F$  e  $I_{\text{abs}}$  representa a velocidade de desexcitação por processos não radiativos. O rendimento quântico de fluorescência pode ser relacionado com as constantes de velocidade dos três processos de desexcitação acima mencionados. A maior parte das medidas de fluorescência são realizadas com irradiação permanente de modo que  $[S^*]$  se mantém constante. Tem-se assim que a velocidade de formação de  $S^*$  é dada por:

$$\frac{d[S^*]}{dt} = I_{\text{abs}} - k_F[S^*] - k_{\text{ISC}}[S^*] - k_{\text{IC}}[S^*] \quad (38.5)$$

$$= I_{\text{abs}} - (k_F + k_{\text{ISC}} + k_{\text{IC}})[S^*] = 0 \quad (38.6)$$

Da equação (38.5) conclui-se que:

$$I_{\text{abs}} = (k_F + k_{\text{ISC}} + k_{\text{IC}})[S^*] \quad (38.7)$$

Atendendo a que

$$\nu_F = k_F[S^*] \quad (38.8)$$

A substituição das equações (38.6) e (38.7) na equação (38.4) conduz a:

$$\phi_F = \frac{k_F \cancel{[S^*]}}{(k_F + k_{\text{ISC}} + k_{\text{IC}}) \cancel{[S^*]}} = \frac{k_F}{k_F + k_{\text{ISC}} + k_{\text{IC}}} \quad (38.9)$$

As equações (38.4) e (38.8) mostram que, a constante de velocidade do processo de fluorescência pode ser obtida, determinando  $\tau_F$  a partir de medidas de decaimento e  $\phi_F$  por medidas de estado estacionário. Multiplicando e dividindo a equação (38.4) por  $k_f$ , obtém-se:

$$\tau_F = \left( \frac{k_F}{\underbrace{k_F + k_{ISC} + k_{IC}}_{\phi_F}} \right) \frac{1}{k_F} = \frac{\phi_F}{k_F} \quad (38.10)$$

donde:

$$k_F = \frac{\phi_F}{\tau_F} \quad (38.11)$$

## 5. Extinção (“Quenching”)

Vários processos podem diminuir ou extinguir (“quench”) os processos de fluorescência ou fosforescência. Exemplos incluem processos como transferência de energia, transferência eletrônica e reações químicas iniciadas por absorção de radiação. Esses processos podem ser promovidos pelos chamados inibidores de fluorescência ou fosforescência (“quenchers”).

Tomando como exemplo a fluorescência, a presença de um inibidor de fluorescência, Q, abre mais um canal para desativação de  $S^*$ . A equação (38.5), que dá a velocidade de formação de  $S^*$  deve ser modificada para acomodar este novo canal, podendo escrever-se que:

$$\frac{d[S^*]}{dt} = I_{\text{abs}} - k_F[S^*] - k_{\text{ISC}}[S^*] - k_{\text{IC}}[S^*] - k_Q[Q][S^*] \quad (38.12)$$

$$= I_{\text{abs}} - (k_F + k_{\text{ISC}} + k_{\text{IC}} + k_Q[Q])[S^*] = 0 \quad (38.13)$$

Da equação (38.13) conclui-se que:

$$I_{\text{abs}} = (k_F + k_{\text{ISC}} + k_{\text{IC}} + k_Q[Q])[S^*] \quad (38.14)$$

e atendendo, novamente, a que

$$v_F = k_F[S^*] \quad (38.15)$$

a substituição das equações (38.14) e (38.15) na equação (38.4) conduz a:

$$\phi'_F = \frac{k_F[S^*]}{(k_F + k_{\text{ISC}} + k_{\text{IC}} + k_Q[Q])[S^*]} = \frac{k_F}{k_F + k_{\text{ISC}} + k_{\text{IC}} + k_Q[Q]} \quad (38.16)$$

Combinando as equações (38.9) e (38.16) obtém-se:

$$\begin{aligned} \frac{\phi_F}{\phi'_F} &= \frac{\frac{k_F}{k_F + k_{ISC} + k_{IC}}}{\frac{k_F}{k_F + k_{ISC} + k_{IC} + k_Q[Q]}} = \frac{k_F + k_{ISC} + k_{IC} + k_Q[Q]}{k_F + k_{ISC} + k_{IC}} = \frac{k_F + k_{ISC} + k_{IC}}{k_F + k_{ISC} + k_{IC}} + \frac{k_Q[Q]}{k_F + k_{ISC} + k_{IC}} \\ &= 1 + \frac{1}{k_F + k_{ISC} + k_{IC}} k_Q[Q] = 1 + \tau k_Q[Q] \end{aligned} \quad (38.16)$$

donde se obtém a equação de Stern-Volmer:

$$\boxed{\frac{\phi_F}{\phi'_F} = 1 + \tau k_Q[Q]} \quad (38.17)$$

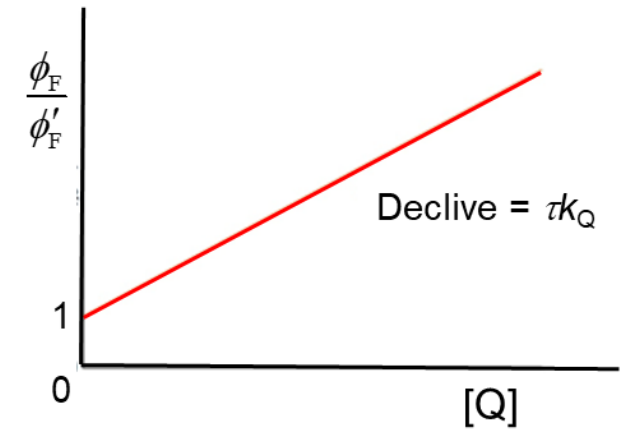


Figura 38.5 Representação de Stern-Volmer

De acordo com a equação de Stern-Volmer, uma representação da razão entre o rendimento quântico de fluorescência na ausência ( $\phi_F$ ) e, na presença de inibidor ( $\phi'_F$ ), em função da concentração de inibidor  $[Q]$ , deve conduzir a uma relação linear, com declive igual a  $\tau k_Q$ . Este tipo de representação é bastante geral e pode ser também aplicado à extinção de fosforescência.

Uma vez que tanto o tempo de vida (da equação 38.11 vem  $\tau = \phi_F/k_Q$ ) como a intensidade de fluorescência são proporcionais ao rendimento quântico de fluorescência representações de  $I_F/I'_F$  e  $\tau/\tau'$  em função de  $[Q]$  devem também conduzir a relações lineares com declive igual ao obtido para a equação de Stern-Volmer.

## **Problema 11E.1 (p. 486)**

Considere uma solução aquosa contendo um cromóforo com uma emissão de fluorescência muito intensa. A adição de íon iodeto ( $I^-$ ) à solução, resultando na substituição de um H por I nesse cromóforo, deverá diminuir ou aumentar a eficiência de emissão de fosforescência por parte desse mesmo cromóforo?

A substituição de H no cromóforo por I aumenta a eficiência dos processos de cruzamento entre sistemas  $S_1 \rightarrow T_1$  e  $T_1 \rightarrow S_0$ . A eficiência do processo de fosforescência deve assim aumentar.

## Problema 11E.2 (p. 488)

A determinação do rendimento quântico de fluorescência ( $\phi_F$ ) de uma dada substância conduziu a  $\phi_F = 0.35$ . Medidas de tempo de semi-decaimento ( $\tau_{1/2}$ ) permitiram concluir que  $\tau_{1/2} = 5.6$  ns. Qual a constante de velocidade do processo de fluorescência para esta substância?

A equação (38.11) indica que:

$$k_F = \frac{\phi_F}{\tau_F}$$

Se a emissão por fluorescência é um processo de 1ª ordem, então:

$$\tau_F = \frac{\tau_{1/2}}{\ln 2}$$

$$k_F = \frac{0.35 \times \ln 2}{5.6 \times 10^{-9}} = 4.3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$$