

# Theory and Interpretation of Fluorescence and Phosphorescence

O livro do Becker

JOÃO SÉRGIO SEIXAS DE MELO\*

O "livro do Becker" confunde-se, para muitos dos fotoquímicos portugueses, com a convivência (pessoal e científica) que com o autor tiveram. No meu caso pessoal, a história do "livro do Becker" inicia-se com a sua passagem pelo ITQB durante a década de 90 do século passado. Conheci o professor Becker em 1989, precisamente no ITQB. Tinha começado, naquele ano, a tornar-se uma visita regular do laboratório de fotoquímica dirigido pelo Prof. António Maçanita. Porém, o Prof. Becker era já conhecido de muitos dos fotoquímicos portugueses. Tinha estado, anteriormente em Portugal, não só no CQE, no grupo da Prof. Sílvia Costa, mas também em Coimbra, com a Dra. Graça Miguel. Foi devido a este triângulo (Becker, Coimbra, ITQB) que eu vim parar a Coimbra. Só por isto o livro já teria um valor acrescentado! Nos anos seguintes, o convívio com o professor Becker tornou-se mais do que uma relação entre professor e aluno. Um convívio que se mantém até hoje. Tenho na minha memória um infindável número de histórias que, à medida que escrevo este texto, me assaltam o espírito. Obviamente que não cabe nesta secção tal relembrar nostálgico. O meu primeiro contacto com o livro, foi no entanto na cadeira de Fotoquímica da FCT-UNL, então leccionada pelo Prof. Fernando Pina. No entanto, foi o privar cientificamente com o Prof. Becker que me fez ler o "livro do Becker" com a dimensão adequada. Foi também por essa altura que o original do "livro do Becker", pertença do Prof. Pina, gerou múltiplas cópias que circulavam (melhor ou pior encadernadas)

To the future generation...  
Mark, Sherry, Janet, and Scott

Sergio -  
It is with the  
greatest pleasure  
I write to you in  
this book and  
this way  
I hope other  
provides growth and  
good insight and  
support from  
the early days of  
photochemistry  
Ralph Becker  
3/89

no ITQB. O livro já se encontrava fora de circulação e nem o próprio Becker tinha consigo a sua cópia pessoal. Mas mais do que o próprio livro, o que fica do Prof. Becker foi o ter privado com alguém que é um "dinossauro" da fotoquímica; alguém que passou pelo nascimento e desenvolvimento da fotoquímica e que ainda hoje se encontra activo. Ter tal percurso é privilégio de muito poucos. O Professor Becker foi homenageado pela comunidade fotoquímica portuguesa no célebre congresso "Photochemistry and Photophysics 2000". Um congresso onde foi possível evocar a ciência fotoquímica ao mais alto nível.

Devo dizer que quando me instalei em Coimbra, e comecei a leccionar a disciplina de fotoquímica, juntamente com o Prof. Hugh Burrows e a Prof. Graça Mi-

## 28 Absorption and Emission Processes

transition probabilities; therefore, these are relatively highly forbidden transitions.

For a one-electron excitation in a homonuclear diatomic molecule,  $R = \langle \psi_1 M \psi_0 \rangle$  where the electric dipole can be thought of as arising from the electronic charge times the length of the molecule which gives the dipole moment at the end of an oscillation of charge. Thus it can be seen that the dipole moment is not a permanent one but a transient one. The transition depends on the interaction of  $M$  with  $E$ , the electric vector of the incident radiation. The conceptualization of the integration and qualitative evaluation of  $R$  ( $\neq 0$ ,  $\neq 0$ ) can be seen in the following way. First consider an isotropic atomic case where we wish to see if the transition  $2p \rightarrow 1s$  is allowed or forbidden.

$$(R_{2p \rightarrow 1s})_x = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{1s} M_x \psi_{2p} d\tau$$

Although only two dimensions are shown it will not alter the conclusions. We now take the products in all quadrants as follows:

1.  $++ = +$
2.  $++ = +$
3.  $++ = +$
4.  $++ = +$
- Total  $+$

Thus  $R$  has some plus (+) value and does not equal zero ( $\neq 0$ ) and therefore the transition is allowed. A similar procedure can be followed for  $(R_{2p \rightarrow 1s})_y$  with  $M_y$ . Note that a negative (-) value would make no difference since  $P \propto |R|^2$ .

A more difficult situation arises for an anisotropic case such as ethylene (in a crystal where the carbon-carbon axis is parallel to the  $x$  direction).

$$R_{2p \rightarrow 1s} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{1s} M_x \psi_{2p} d\tau$$

$$R_{2p \rightarrow 1s} = 0$$

$$R_{2p \rightarrow 1s} = 0$$

guel, tive o privilégio de conseguir adquirir um original, fora de circulação, do livro. O livro consta da bibliografia da disciplina. Numa das suas posteriores visitas a Coimbra, tive o privilégio de obter, do Prof. Becker, uma sua dedicatória (ver em cima). Esta traduz, de uma forma feliz, a noção do livro ser um reflexo dos primeiros tempos da fotoquímica.

Finalmente o livro. O livro traduz uma época. A própria construção do livro é idêntica a outros editados em alturas muito próximas (ver por exemplo o Molecular Photochemistry de N. J. Turro). No entanto, existem capítulos que pela sua simplicidade, e conteúdo, continuam actuais. O introduzir, na teoria de grupos aplicada a transições electrónicas, o exemplo do etileno (entre outros)

\* Departamento de Química da Universidade de Coimbra, Rua Larga, 3049-535 Coimbra, Portugal

tal como é apresentado no livro, é de uma clareza e pedagogia notáveis (ver páginas 20-21 do livro). Claro que, numa perspectiva de aprofundamento da aprendizagem deste tema, tal é melhor conseguido em livros como "Photochemistry and Spectroscopy" de J. P. Simons ou no célebre "Molecular Symmetry and Group Theory" de Alan Vincent (com uma 2.ª edição de 2001). Mas isso é também compreensível pois "o livro do Becker" é um livro de fotofísica e não de teoria de grupos em química.

O livro deve, mais uma vez, ser visto no contexto e cultura "fotoquímica" da época. Mas para quem trabalha em fotoquímica encontra lá um pouco de tudo: fluorescência, fosforescência, estado singuleto, estado tripleto, teorias não-radiativas, transições singuleto-triplo induzidas pelo efeito de átomo pesado (inter- e intra-moleculares), regras de El-Sayed, teoria do excitação, determinação de pKa's de estado excitado, profundas tabelas com dados espectrais e fotofísicos, etc. Enfim tudo o que um

estudante principiante (e não só) no profuso, e por vezes complicado, mundo da fotoquímica necessita de ter presente. O livro ainda é actual em muitos dos seus conceitos e descrições. Também por isso, e não só pela relação afectiva que me liga ao livro, sempre que na escrita de um trabalho me quero inspirar e novos caminhos procurar, recorro muito frequentemente ao livro do meu avô científico: "o livro do Becker".



### **Equipamento de Laboratório**

Balanças - Centrífugas - Aparelhos de pH - Tituladores  
Condutoímetros - Agitadores - Espectrofotómetros  
Microscópios - etc.

### **Vidros e Plásticos de Laboratório**

Distribuidores NORMAX

### **Material Didáctico**

Ensino Secundário e Superior  
Representantes exclusivos SISTEDUC - Sistemas Educativos S.A.

Rua Soeiro Pereira Gomes, 15 r/c Frente  
Bom Sucesso - 2615 Alverca  
Telefs. (01) 957 04 20/1/2 - Fax (351-1-957 04 23) - Portugal