



ESTUDO COMPARATIVO DE EFEITOS PRODUZIDOS POR RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA E POR RADIAÇÃO IONIZANTE EM SUBSTÂNCIAS ORGÂNICAS AROMÁTICAS ⁽¹⁾

1 — INTRODUÇÃO

Nesta lição procuraremos sintetizar alguns efeitos produzidos por radiação ultravioleta e por radiação ionizante, em substâncias orgânicas aromáticas. Na sua estruturação partiu-se da hipótese de que ela se destinava a alunos que tivessem frequentado uma disciplina versando os aspectos químicos e físicos do radiação [1].

Antes de iniciarmos a exposição convém recordar que em qualquer tipo de interacção radiação-matéria se podem distinguir as seguintes três frases consecutivas:

- formação de activações primárias como consequência da transferência de energia das radiações ao meio irradiado;
- evolução dessas activações;
- efeitos últimos das radiações susceptíveis de observação directa e de assim fornecerem indicações úteis sobre as duas primeiras fases.

De entre estes efeitos últimos destacamos a emissão luminosa (fluorescência e fosforescência), a formação de novas espécies químicas e os efeitos de natureza biológica. No que se segue limitar-nos-emos a lançar mão de conclusões de trabalhos sobre fluorescência de substâncias orgânicas aromáticas. Mais concretamente, analisaremos, na óptica da emissão de fluorescência, a natureza e evolução das excitações primárias e o rendimento, curva de declínio e espectro da emissão luminosa.

Começaremos precisamente por este último ponto fazendo a comparação dos espectros de fluorescência induzidos por radiação ultravioleta e por radiação ionizante.

2 — ESPECTRO DE EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA

Independentemente do tipo de irradiação primária, a emissão de fluorescência por substâncias aromá-

⁽¹⁾ Texto da lição de síntese apresentada pelo autor em provas públicas para a obtenção do título de Agregado do grupo de disciplinas de Química-Física do I. S. T. (Março de 1975).

ticas resulta, em geral, da deexcitação radiactiva de uma molécula que sofre uma transição do primeiro estado singuleto, S_1 , para o estado fundamental, S_0 [2].

É pois de prever que, para um dado meio, os espectros dessa emissão sejam análogos quer ela seja consequente a uma excitação com radiação ultravioleta quer tenha sido provocada por interacção de partículas ionizantes.

É o que efectivamente se observa na fig. 1 na qual se comparam os espectros de fluorescência do

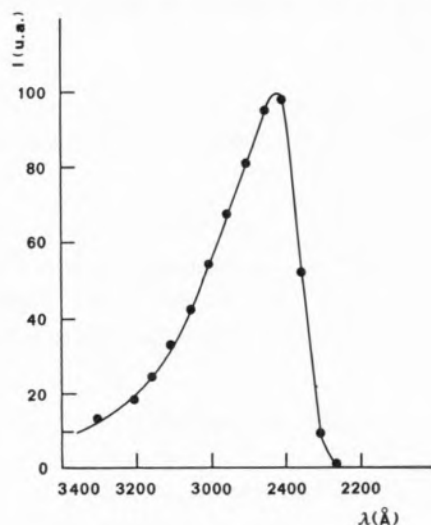


Fig. 1

Espectro de emissão de fluorescência do benzeno excitado por partículas β (pontos) e por radiação ultravioleta (curva a cheio) [3]

benzeno irradiado por partículas β e por radiação ultravioleta [3]. O mesmo se constata na fig. 2 entre os espectros obtidos com uma solução de antraceno em tolueno excitada por estas radiações e por partículas α [4].

A analogia que podemos encontrar entre os espectros de emissão de fluorescência não subsiste em relação a outros dos pontos que nos propusemos analisar e que trataremos a seguir começando pelo problema da natureza das excitações primárias.

3—NATUREZA DAS EXCITAÇÕES PRIMÁRIAS

A recolha de informações sobre a natureza das excitações primárias pode ser realizada através da análise de espectros de absorção de radiação

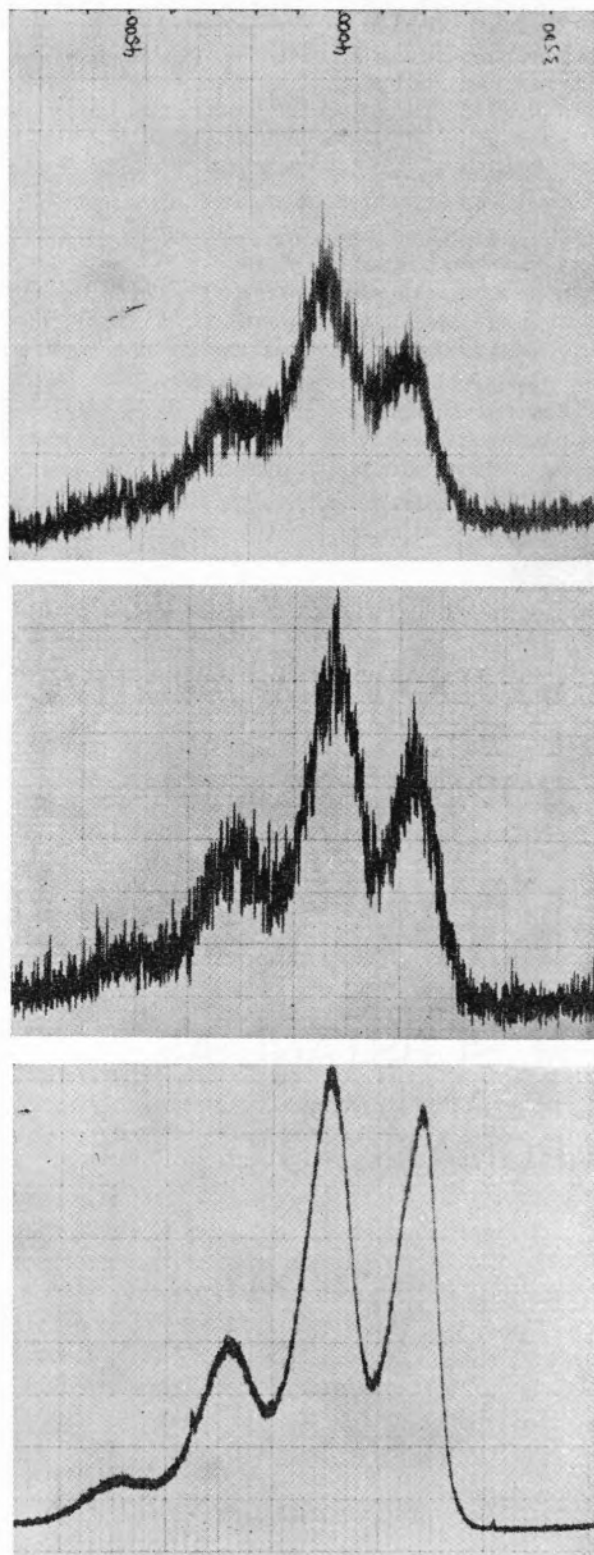


Fig. 2

Espectros de emissão de fluorescência de uma solução de antraceno em tolueno (0,33 mg/l) excitada por (a) radiação β , (b) partículas α e (c) radiação ultravioleta [4]

ultravioleta ou de espectros de perda de energia de electrões difundidos inelasticamente pelas moléculas do alvo irradiado. Esses espectros indicam na verdade o tipo de transições electrónicas que se verificam em cada caso.

Para facilitar a exposição analisaremos separadamente o que se passa com a radiação ultravioleta e com as partículas ionizantes.

3.1 — IRRADIAÇÃO COM RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

A previsão da natureza das excitações primárias decorre do conhecimento da probabilidade de transição radiactiva entre dois estados moleculares, a qual é proporcional ao quadrado do momento dipolar de transição, μ_{12} , entre os estados vibrónicos inicial e final. De uma maneira geral se uma tal passagem resulta de uma absorção de energia, ela é caracterizada pela força de oscilador-grandeza física sem dimensões definida pela expressão [5]:

$$f_{12} = \frac{1}{3} \frac{E}{R} \frac{|\mu_{12}|^2}{(ea_0)^2} \quad (1)$$

em que R é a energia de Rydberg, e a carga do electrão, a_0 o raio de Bohr e E a energia absorvida pela molécula.

Uma transição é dita fortemente permitida quando acompanhada por um momento μ_{12} elevado e proibida se $\mu_{12} = 0$ [2, 5]. São assim teoricamente proibidas as transições entre estados de multiplicidade diferente. Por outro lado, o momento dipolar de transição deve ser invariante em todas as operações de simetria pelo que, se assim for, a transição será igualmente proibida [2, 5].

Certas transições, não obstante serem teoricamente interditas, verificam-se na prática. Isto pode ser determinado por perturbações de origem intra ou intermolecular que modificam o sistema de electrões moleculares. Um exemplo de uma tal perturbação é o acoplamento spin-orbita que torna viáveis transições entre estados de multiplicidade diferente [2, 5, 6]. A acção de certos modos de vibração pode, por sua vez, modificar as propriedades de simetria das moléculas e possibilitar dessa maneira

que se realizem transições proibidas por simetria. Este efeito é tanto mais importante quanto a excitação se fizer para um estado próximo de outro para o qual a transição é permitida [5, 6].

É interessante verificar como se aplicam as considerações anteriores a um caso concreto. Escolhemos para o efeito o benzeno cujos níveis de energia, singletos e tripletos, estão indicados na fig. 3 [7]. Em conformidade com as regras de transição indicadas, são proibidas, devido à variação de multiplicidade, as excitações levando uma molécula do estado fundamental singuleto, S_0 , para os

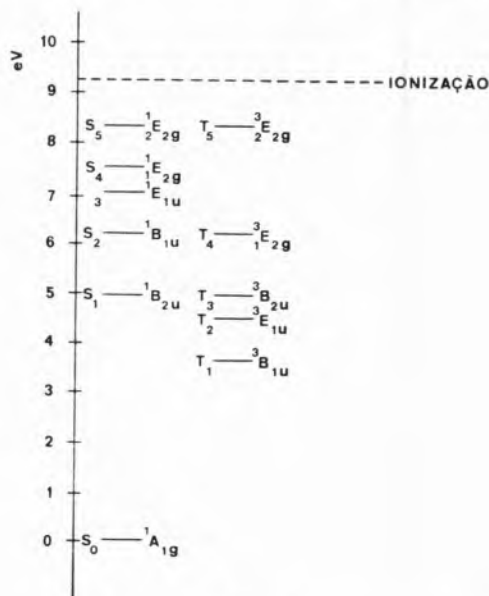


Fig. 3
Energia dos estados excitados singletos e tripletos [7]

estados tripletos $T_1, T_2 \dots$ Por razões de simetria são igualmente proibidos os processos $S_1 \leftarrow S_0$ e $S_2 \leftarrow S_0$. A estas duas últimas transições correspondem, no entanto, forças de oscilador não nulas (respectivamente iguais a 0,0016 e 0,094) embora muito inferiores à obtida para a transição $S_2 \leftarrow S_0$ ($f \approx 0,88$) [7, 8] ⁽¹⁾. A probabilidade de excitação dos estados tripletos é praticamente nula ($f \approx 7,10^{-9}$ para $T_2 \leftarrow S_0$ e $\approx 10^{-10}$ para $T_1 \leftarrow S_0$) [7].

O espectro de absorção de ultravioleta do benzeno reflecte bem estes valores relativos da força de oscilador. Assim, como se pode observar na fig. 4 o pico mais intenso corresponde à excitação ao

⁽¹⁾ Estes valores referem-se ao benzeno no estado vapor.

estado S_3 , seguindo-se por ordem decrescente de intensidade os picos referentes aos processos $S_2 \leftarrow S_0$ (uma ordem de grandeza inferior), $S_1 \leftarrow S_0$ (três ordens de grandeza mais baixo).

As excitações primárias no caso da irradiação do benzeno por ultravioleta correspondem essencialmente aos estados para os quais as transições são opticamente permitidas. Estas excitações são pro-

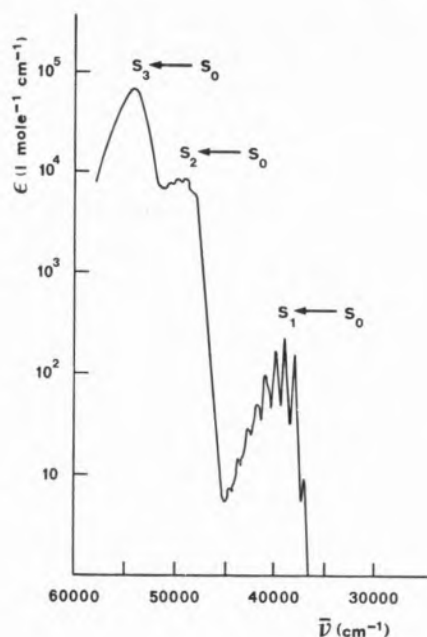


Fig. 4

Espectro de absorção do benzeno em n-hexano [7, 9]

duzidas em moléculas que sofrem o impacto dos fótons incidentes e têm por isso um carácter localizado e pontual. Tais conclusões não se observam com a generalidade das partículas ionizantes como veremos a seguir.

3.2 — IRRADIAÇÃO COM PARTÍCULAS IONIZANTES

Por uma questão de simplificação vamos limitar ao problema da natureza das excitações primárias produzidas por electrões. As conclusões que indicaremos são, aliás, extrapoláveis aos outros tipos de partículas ionizantes. Por outro lado, é conveniente considerar a acção dos electrões classificando-os em três grupos de acordo com a sua energia. Assim, sem preocupação de rigor na fixação dos limites energéticos, vamos tratar separadamente: um grupo

englobando corpúsculos de fraca energia (algumas centenas de eV) mas animados de velocidades nitidamente superiores à dos electrões moleculares; num segundo grupo incluiremos os que têm energias próximas dos níveis moleculares; o terceiro refere-se a partículas rápidas (energia da ordem ou superior ao KeV) e que se distinguem do primeiro pelo número mais elevado de electrões secundários que originam.

Começamos por abordar as excitações produzidas por difusão inelástica dos electrões do primeiro grupo para os quais é válida a desigualdade

$$v \gg \frac{Ze^2}{h} \quad (2)$$

em que v é a velocidade desses electrões e o segundo membro representa a velocidade dos electrões K dos átomos do meio irradiado. Pode demonstrar-se que a secção eficaz de excitação das moléculas do alvo, a um nível E_n , é dada pela expressão

$$\sigma_n = \frac{2\pi e^4}{mv^2} \frac{f_{on}}{E_n} \text{Log} \frac{2mV^2}{E_n} \quad (3)$$

sendo m e e respectivamente a massa e a carga eléctrica do electrão e f_{on} a força do oscilador referente à transição para o nível energético E_n [10, 11]. No caso presente o valor de f_{on} identifica-se com o da força do oscilador óptico equivalente [12, 13]. Admitindo que o termo em logaritmo influi pouco no valor de σ_n podemos concluir, a partir da relação 3, que o número de estados excitados de energia E_n produzidos por difusão inelástica de electrões de velocidade v é proporcional à razão f_{on}/E_n . Conhecida esta razão podemos pois prever o tipo de excitações primárias mais prováveis.

No caso particular do benzeno sabe-se que os valores de f_{on}/E_n referentes às transições $S_3 \leftarrow S_0$, $S_2 \leftarrow S_0$ e $S_1 \leftarrow S_0$ são respectivamente da ordem de 10^{-1} , $1,5 \cdot 10^{-2}$ e $3 \cdot 10^{-4}$ [14] ⁽¹⁾. Como na irradiação por ultravioleta, a transição mais provável é portanto a $S_3 \leftarrow S_0$. O espectro de perda de energia de electrões por difusão inelástica deve pois ser idêntico ao espectro óptico de absorção. É o que

⁽¹⁾ Valores referentes ao benzeno no estado vapor.

efectivamente podemos observar na fig. 5 em que se representa a repartição dos electrões difundidos em função da perda de energia sofrida numa difusão inelástica [15]. Na verdade o pico referente à transição $S_3 \leftarrow S_0$ é de longe o mais intenso. Esta analogia não se verifica se a energia dos electrões incidentes for da ordem de grandeza da dos electrões moleculares. A aproximação de Born [10, 13] em que se baseia a dedução da expressão 3 já não é aplicável, pelo que não podemos utilizá-la para prevermos a natureza das excitações primárias.

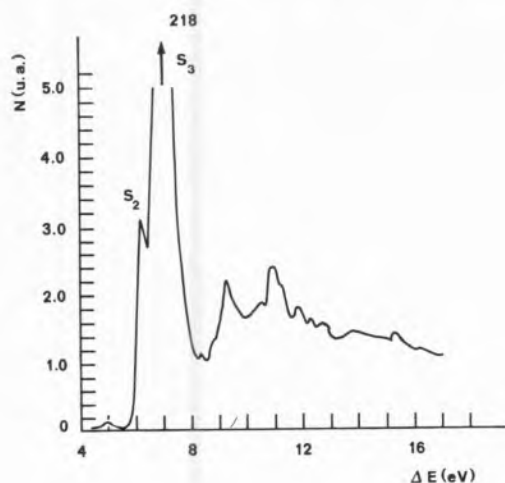


Fig. 5

Espectro de perda de energia por difusão inelástica de electrões de 300 eV em benzeno [15] traduzindo a distribuição do número N de electrões difundidos em função da perda de energia ΔE

Vamo-nos socorrer, para o efeito, de trabalhos recentes de MERKEL et al. [16] sobre difusão de electrões lentos em benzeno. Alguns dos resultados obtidos por estes autores estão indicados na fig. 6. Nela se representa a variação das secções eficazes de excitação do benzeno por difusão inelástica de electrões lentos em função da sua energia e referentes às transições $S_3 \leftarrow S_0$, $S_2 \leftarrow S_0$ e $T_1 \leftarrow S_0$. Isto permite-nos verificar que as excitações a «níveis opticamente proibidos» são francamente prováveis se a energia dos electrões incidentes for inferior ao potencial de ionização do benzeno (≈ 9 eV [(2)]). No entanto a probabilidade desses processos diminui bruscamente quando a energia do corpúsculo se aproxima da de ionização do meio. No que respeita à transição $S_3 \leftarrow S_0$ passa-se exactamente o contrário: a secção eficaz só é

importante para energias próximas da ionização diminuindo a seguir, mas de uma maneira lenta, à medida que aumenta a energia da partícula incidente.

O aparecimento das excitações opticamente proibidas explica-se, por um lado, através de um processo de troca de electrões só viável se as energias dos electrões incidentes e moleculares forem muito próximas. Há, por outro lado, que considerar mecanismos envolvendo momentos multipolares de transição não nulos [13, 17]. A secção eficaz destes processos diminui segundo um factor $1/E$ enquanto que a da excitação $S_3 \leftarrow S_0$ varia segundo um factor $1/E$ (Log E). Isto justificaria as diferenças observadas no andamento das curvas da fig. 6 [13, 17].

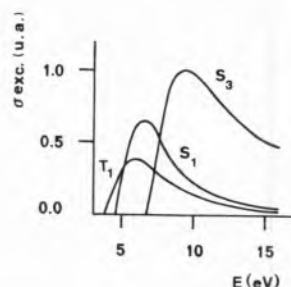


Fig. 6

Secção eficaz relativa de excitação das transições $S_3 \leftarrow S_0$, $S_2 \leftarrow S_0$ e $T_1 \leftarrow S_0$ do benzeno por difusão inelástica de electrões de energia E [16]

Na fig. 7 estão representados espectros de perda de energia por difusão inelástica, em benzeno, de electrões de energia compreendida entre 6 e 14 eV [16]. No espectro indicado em (a) que foi obtido com corpúsculos de 6 eV, além da excitação de níveis vibracionais de S_0 , só se observam picos referentes a transições opticamente interditas ($T_1 \leftarrow S_0$, $T_2 \leftarrow S_0$ e $S_1^* \leftarrow S_0$). Como se verifica em 7b o andamento da energia do electrão incidente para 8 eV faz aparecer uma lombia correspondente à excitação do nível S_2 , bem como um pico traduzindo a formação de estados excitados S_3 . A importância deste pico é no entanto mais relevante no espectro indicado em 7c pois a energia de 11 eV supera o valor do potencial de ionização do benzeno. Pela mesma razão observa-se ainda uma contribuição importante dos fenómenos iónicos a qual se acentua com o aumento da energia dos electrões

como aliás se observa em 7d. Note-se, porém, que uma fracção não desprezável dos processos moleculares, consequentes a transferências de energia superiores à de ionização, conduz à formação de estados superexcitados, isto é, a estados ligados de energia superior ao limiar de ionização [18].

dente que é cedida ao meio irradiado é transferida em colisões deste tipo [19].

Contrariamente ao que se verifica na irradiação com ultravioleta e com electrões lentos, em que as activações primárias ficam praticamente localizadas na região de «encontro» do corpúsculo incidente

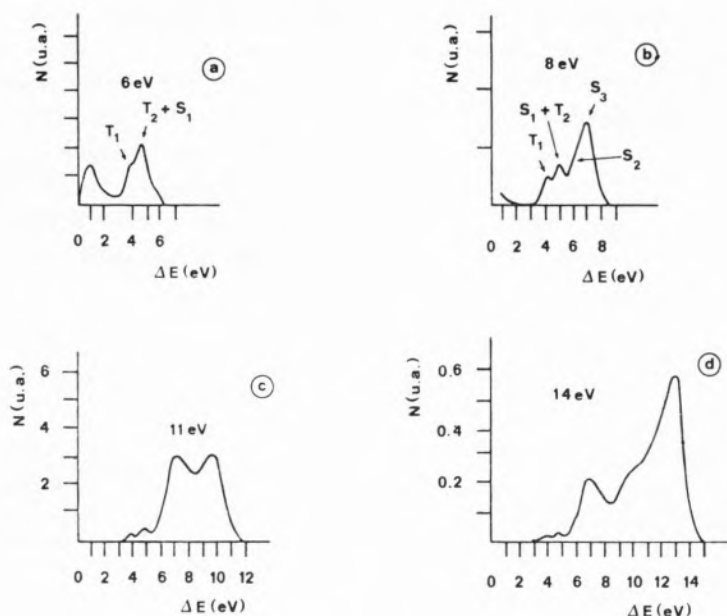


Fig. 7

Espectros de perda de energia por difusão inelástica de electrões em benzeno [16]. Energia dos electrões: (a) 6 eV, (b) 8 eV, (c) 11 eV e (d) 14 eV

Os espectros da fig. 7 põem, pois, em evidência que a probabilidade relativa de excitação de níveis opticamente proibidos, por difusão de electrões lentos (de velocidades idênticas às dos electrões moleculares), pode ser elevada. Procuremos agora ver o que se passa com corpúsculos de energias mais elevadas e que constituem o terceiro grupo atrás referenciado.

Uma consequência importante da irradiação de um dado meio material com electrões rápidos (energias da ordem ou superiores ao KeV), que convém desde já assinalar, é que as moléculas do alvo ficam sujeitas a um fluxo elevado de partículas. Este é constituído, além do corpúsculo primário, por electrões secundários, terciários, etc., que resultam de colisões centrais das partículas primária e secundárias com os electrões moleculares. Pode, aliás, demonstrar-se que metade da energia inci-

com uma molécula, a passagem de um electrão rápido é deste modo acompanhada de uma «explosão» de electrões secundários que podem induzir activações bem longe do percurso da partícula incidente.

O conjunto de corpúsculos primários, secundários, terciários, etc., a que fica submetido o meio, constitui o espectro de degradação da partícula primária. Este é definido por uma grandeza $Y(T)$ que representa o número de electrões de energia T que atravessam, por unidade de tempo e de energia, um volume esférico de secção unitária [20, 21]. Na fig. 8 apresentamos, como exemplo, a forma do espectro de degradação de um electrão de 100 KeV em água [22].

Os corpúsculos lentos do espectro de degradação, que constituem uma fracção importante do mesmo, produzem, no meio irradiado, o tipo de excitações

a que nos referimos a propósito dos dois primeiros grupos de electrões. Ocupemo-nos agora da natureza das excitações induzidas pelos corpúsculos rápidos do espectro de degradação. É, porém, útil ter uma ideia prévia sobre a distribuição estatística das transferências individuais de energia. Com essa

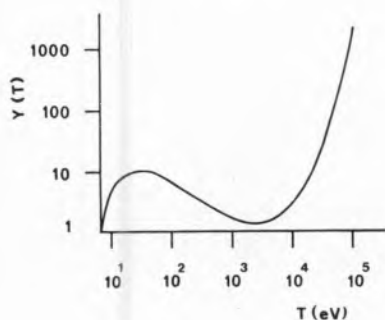


Fig. 8

Espectro de degradação de um electrão de energia igual a 10^5 eV na água [22]

finalidade apresentamos na fig. 9 uma tal distribuição. Nela se representa, com efeito, a fracção de electrões difundidos inelasticamente, em função da perda de energia sofrida em cada colisão, por electrões de 20 KeV incidindo num filme de «formward» [23]. A análise da curva da fig. 9 permite verificar que a transferência de energia mais provável se situa à volta dos 20 eV enquanto que a perda de energia média é aproximadamente igual a 60 eV [23].

Voltando ao problema da natureza das activaões primárias vamo-nos referir ao caso mais complexo dos meios condensados. Neles, a probabilidade de excitação produzida por um electrão rápido é, em geral, expressa em termos da constante dielétrica do meio a qual é função da frequência de excitação [13, 24-26]. Assim na expressão

$$\frac{d\sigma}{dE} = \frac{2\pi e^4}{mv^2} \frac{1}{E} \frac{df}{dE} \text{Log} \frac{2mv^2}{E} \quad (4)$$

que dá a secção eficaz diferencial de excitação referente a uma transferência de energia $E = h\omega$ [11, 13]. O produto $(1/E) (df/dE)$ escreve-se na forma

$$\frac{1}{h\omega} \frac{df}{d(h\epsilon)} = \frac{m}{2\pi^2 e^2 h^2 N} \frac{\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} \quad (5)$$

em que N é o número de moléculas do meio irradiado por unidade de volume e $\epsilon_1(\omega)$ e $\epsilon_2(\omega)$

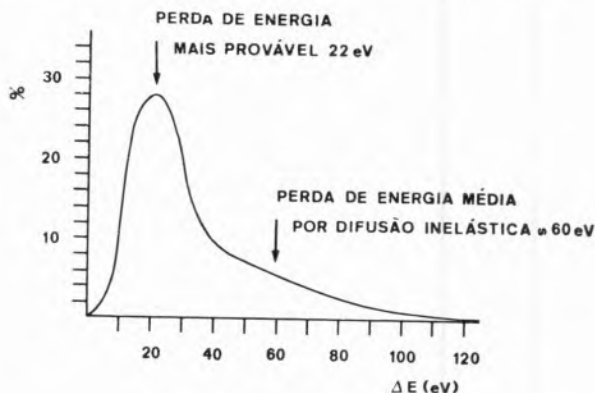


Fig. 9

Variação da fracção de electrões difundidos inelasticamente em função da perda de energia ΔE no caso de irradiação de um filme de Formward por electrões de 20 KeV [23]

representam, respectivamente, a parte real e imaginária da constante dielétrica [13, 24].

A abundância relativa de um estado dotado de uma energia de excitação igual a $h\omega$ é portanto definida pela fracção $\epsilon_2(\omega)/[\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)]$ pelo que, uma vez conhecidos os valores de ϵ_1 e de ϵ_2 , podemos ter informações sobre a natureza das excitações primárias.

A determinação experimental de ϵ_1 e de ϵ_2 pode ser feita a partir de medidas de reflectância de fotões [27]. Os resultados obtidos, por esse método, com filmes de poliestireno [27], estão indicados na fig. 10a. Os valores do factor $\epsilon_2/(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)$ calculados a partir destes resultados estão, por sua vez, representados na fig. 10b, podendo-se observar na curva vários máximos a baixas energias, bem como uma banda larga centrada à volta dos 20 eV.

Uma vez que $\epsilon_2/(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)$ determina a probabilidade de excitação, a curva da fig. 10b deve ser comparada com espectros de perda de energia por difusão inelástica de electrões. Com esta finalidade apresentamos um tal espectro na fig. 10c que foi obtido por difusão de electrões de 20 KeV em filmes de poliestireno [28]. Nele é possível identificar um máximo na zona dos 7 eV e uma banda larga à volta dos 20 eV.

O máximo de menor energia do espectro corresponde ao pico observado na curva da fig. 10b aproximadamente a 7 eV. Ele tem sido interpretado como traduzindo a excitação individual de elec-

de 20 KeV é aproximadamente igual a 20 eV (ver fig. 9), podemos concluir que a maior parte das excitações produzidas por estas partículas deve corresponder à formação de plasmões. A con-

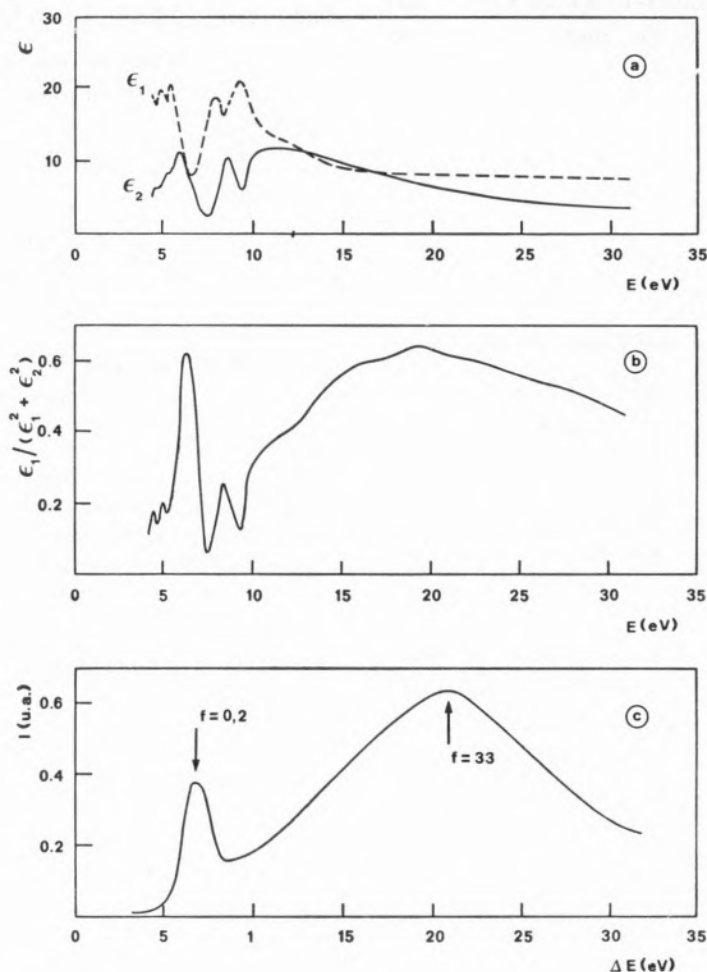


Fig. 10

(a) Valores experimentais das componentes real ϵ_1 , e imaginária, ϵ_2 , da constante dielétrica, ϵ , do poliestireno, obtidos por CARTER et al. [27] a partir de medidas de reflectância de fótons em função da energia destes [24]; (b) valores da grandeza $\epsilon_1/(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)$ calculados a partir dos valores dados em (a) [24]; (c) espectro de perda de energia por difusão inelástica de electrões de 20 KeV em poliestireno [24, 28]

trões π [29] embora, mais recentemente, alguns autores suponham tratar-se em parte de excitação de electrões σ [30].

No que respeita à banda larga do espectro nota-se igualmente uma analogia razoável com a curva de 10b, o que fortalece o significado atribuído ao factor $\epsilon_2/(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)$. A origem desta banda é atribuída à formação de estados de oscilação colectiva dos electrões de valência designados por plasmões [24-26, 31]. Se nos lembrarmos de que a perda de energia mais provável de um electrão

firmá-lo estão cálculos de força do oscilador que atribuem um valor $f = 33$ a esses processos contra $f = 0,2$ para a transição a 7 eV [29]. De acordo com diversos autores [24, 32, 33] os plasmões decaem rapidamente, num tempo de 10^{-15} s e a sua energia é transferida para um electrão molecular dando origem a um estado superexcitado.

Os processos primários decorrentes da interacção de um electrão rápido levam portanto a uma gama heterogénea de estados activados: estados excitados opticamente permitidos ou não, essencial-

mente devido à acção dos corpúsculos lentos do espectro de degradação da partícula primária, estados superexcitados, na grande maioria produzidos pelos corpúsculos rápidos do espectro de degradação, e iões positivos resultantes de colisões centrais. Dado que o número de electrões secundários, terciários, etc., pode ser muito elevado, estas activaões espalham-se no meio à volta da trajetória da partícula incidente.

4 — EVOLUÇÃO DAS EXCITAÇÕES PRIMÁRIAS

Sintetizados os principais tipos de excitações primárias vamos agora referenciar, muito sucintamente, os mecanismos de evolução dessas excitações. Focaremos em primeiro lugar as que se situam energeticamente abaixo do potencial de ionização e que são as mais importantes numa irradiação com radiação ultravioleta. Deixaremos para depois o problema dos estados superexcitados que é específico da irradiação com partículas ionizantes.

4.1 — ESTADOS EXCITADOS ABAIXO DO POTENCIAL DE IONIZAÇÃO

Os processos moleculares envolvidos na deexcitação destes estados podem classificar-se em radiativos ou não radiativos conforme sejam ou não acompanhados da emissão de radiação. Começaremos pelos do segundo tipo limitando-nos, porém, aos que mais directamente são susceptíveis de originarem excitações S_1 e T_1 (moléculas excitadas nos níveis singuleto S_1 e tripleto T_1).

Uma transição não radiativa tem, em geral, lugar entre estados vibrónicos de igual energia total como se esquematiza na fig. 11. É designada por conversão interna se se realizar entre níveis electrónicos da mesma multiplicidade e por intercombinação não radiativa se envolver estados de multiplicidade diferente. A probabilidade $W_{1n, 2m}$ de uma transição não radiativa entre um estado inicial (1n) e um estado final (2m) é definida, por unidade de tempo, pela relação 6 em que $\rho(E)$ é a densidade de estados finais e os parâmetros $V_{1,2}$ e $S_{1n,2m}$

$$W_{1n, 2m} = \frac{2\pi}{h} V_{1,2}^2 \rho(E) S_{1n,2m} \quad (6)$$

são dados pelos integrais das expressões 7 e 8 [2, 5, 6]:

$$V_{1,2} = \int \psi_2^* V \psi_1 d\tau \quad (7)$$

$$S_{1n,2m} = \int \chi_{1n} \chi_{2m} d\tau \quad (8)$$

A grandeza $V_{1,2}$ só depende praticamente das configurações electrónicas dos estados inicial e final caracterizados respectivamente pelas funções de onda ψ_1 e ψ_2 . São-lhe aplicáveis as considerações



Fig. 11

Representação esquemática das transições não radiativas entre um estado inicial e um estado final definidos respectivamente pelas funções de onda $\psi_{1,n}$ e $\psi_{2,m}$.

feitas a propósito do momento dipolar de transição pelo que os processos de deexcitação entre níveis de igual multiplicidade são favorecidos. Por sua vez o integral de acoplamento, $S_{1n,2m}$, das funções de onda de vibração χ_{1n} e χ_{2m} , é tanto maior quanto menor for a diferença entre os estados vibrónicos inicial e final.

A conversão interna dos estados elevados deve portanto realizar-se em cascata, entre níveis moleculares vizinhos, para o estado excitado mais baixo, singuleto ou tripleto consoante a multiplicidade do estado inicial. Dado que o intervalo de energia entre os estados S_1 e S_0 é relativamente

elevado (comparado com o verificado entre estados mais energéticos), o valor do integral de acoplamento é neste caso pequeno pelo que a conversão para S_0 é pouco provável. No caso do benzeno a constante cinética desta transição seria da ordem de 10^4 s^{-1} a qual é bem inferior aos valores estimados para a conversão entre níveis elevados: 10^{11} a 10^{13} s^{-1} [2, 34].

Uma vez que na intercombinação não radiactiva se verifica variação de multiplicidade o valor de $V_{1,2}$ é pequeno e a sua probabilidade é inferior à da conversão interna. A constante cinética respectiva pode ser da ordem de 10^7 s^{-1} pelo que a intercombinação só é competitiva com processos lentos como, em certos casos, a fluorescência [2].

A transição radiactiva mais comum é a fluorescência que corresponde à deexcitação de excitações S_1 para o estado fundamental S_0 . A fosforescência envolve níveis de multiplicidade diferente pois tem lugar entre estados T_1 e S_0 . Ambos os processos são caracterizados pela chamada constante radiactiva τ_{21} que se define como sendo a constante de tempo de deexcitação do estado excitado se a emissão espontânea de fótons fosse o único mecanismo de deexcitação. O seu valor é dado pela relação 9 [2] em que n é o índice de refração do meio e $\bar{\nu}$ o número de ondas correspondente à

$$\tau_{21} = \frac{3h}{64\pi^4 n \bar{\nu}^3 \left| \vec{\mu}_{12} \right|^2} \quad (9)$$

energia de excitação molecular. A constante radiactiva é pois tanto menor quanto maior for o valor do momento de transição $\vec{\mu}_{12}$. Explica-se deste modo que a fluorescência seja um processo muito mais rápido do que a fosforescência na medida em que esta envolve a variação de multiplicidade e portanto é caracterizada por um momento $\vec{\mu}_{12}$ muito inferior ao da fluorescência.

4.2 — ESTADOS SUPEREXCITADOS

Os principais mecanismos de declínio dos estados superexcitados que podem conduzir à emissão

de fluorescência são a auto-ionização, a conversão interna e a dissociação em dois estados excitados [24, 35]. Em meios gasosos a conversão interna e a auto-ionização têm constantes cinéticas idênticas [36]. De acordo com trabalhos recentes a auto-ionização é o principal processo de deexcitação em meios condensados e o seu rendimento é praticamente unitário [35, 37-39].

Quer a conversão interna para um nível excitado elevado quer a dissociação da excitação são normalmente seguidas de processos idênticos aos considerados em 4.1.

Na auto-ionização a energia do estado superexcitado é repartida pelo ião positivo e pelo electrão podendo este último ficar com energia suficiente para produzir novas excitações. Na verdade, quer em consequência de colisões inelásticas ou de fenómenos de troca electrónica, quer após a sua

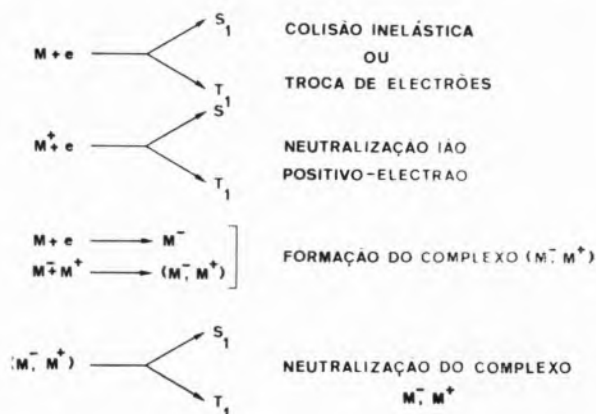


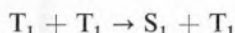
Fig. 12

Processos de excitação molecular que podem ser atribuídos aos electrões libertados na auto-ionização de estados superexcitados

neutralização com um ião positivo, estes electrões dão origem a excitações singuletos S_1 ou tripletos T_1 . Por outro lado há ainda que considerar a hipótese de o electrão ser captado por uma molécula neutra. O ião negativo resultante pode formar com um ião positivo um complexo cuja neutralização é susceptível de conduzir ao aparecimento de novos excitações S_1 e T_1 . É de notar que alguns destes mecanismos, que estão esquematizados na fig. 12, podem ser consecutivos se a energia inicial do electrão for suficiente para o efeito. A principal consequência desse facto é que a deexcitação de um

estado superexcitado pode, deste modo, originar mais do que um estado excitado.

Tal como no caso em que a excitação primária se situa abaixo do potencial de ionização, o declínio dos estados superexcitados leva rapidamente, num tempo da ordem dos 10^{-11} s [24, 35], à formação de excitações S_1 e T_1 . Na evolução destes últimos há porém, que considerar um novo processo de que não falámos em 4.1. e que é sobretudo importante na irradiação com partículas de elevado poder ionizante. Neste caso, além dos excitações S_1 e T_1 provenientes dos estados superexcitados, há que ter em conta os que resultam da acção dos corpúsculos lentos do espectro de degradação da partícula primária. Isto justifica o aparecimento, no meio irradiado, de regiões dotadas de densidades de excitação elevadas. Nelas a produção de estados tripletos é favorecida podendo existir regiões em que a razão T/S entre o número de excitações tripletos e o de singletos seja superior a 3 [40]. O aumento da densidade de excitações T_1 provoca mecanismos de interacção tripleto-tripletos dos quais destacamos a reacção



por poder ser seguida de emissão de fluorescência. Diz-se que neste caso, a excitação foi diferida do canal dos tripletos para o dos singletos. A fluorescência partindo de excitações S_1 obtidos na reacção anterior é por isso denominada por «fluorescência diferida», reservando-se o nome de «fluorescência pronta» para a emissão luminosa proveniente da deexcitação dos estados S_1 formados directamente. A interacção tripleto-tripletos referida é a responsável pelas diferenças existentes entre as curvas de declínio da fluorescência obtidas sob irradiação ultravioleta e sob interacção de partículas ionizantes. No parágrafo 6 voltaremos a este assunto convindo abordar agora o problema do rendimento da emissão luminosa.

5 — RENDIMENTO DA EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA

Uma outra consequência da existência de regiões com densidades de excitação elevadas é a possibilidade de se verificarem fenómenos muito rápidos

de degradação de energia. São os chamados efeitos de traço característicos da acção das partículas ionizantes, não observados com radiação ultravioleta, e que têm enorme importância na comparação dos rendimentos luminosos obtidos com os dois tipos de irradiação em estudo. Como anteriormente começaremos por nos referir à radiação ultravioleta.

5.1 — IRRADIAÇÃO POR ULTRAVIOLETA

Neste caso convém separar o que se passa quando se excita só o nível singletos S_1 do que se observa se a excitação se situar a níveis mais elevados.

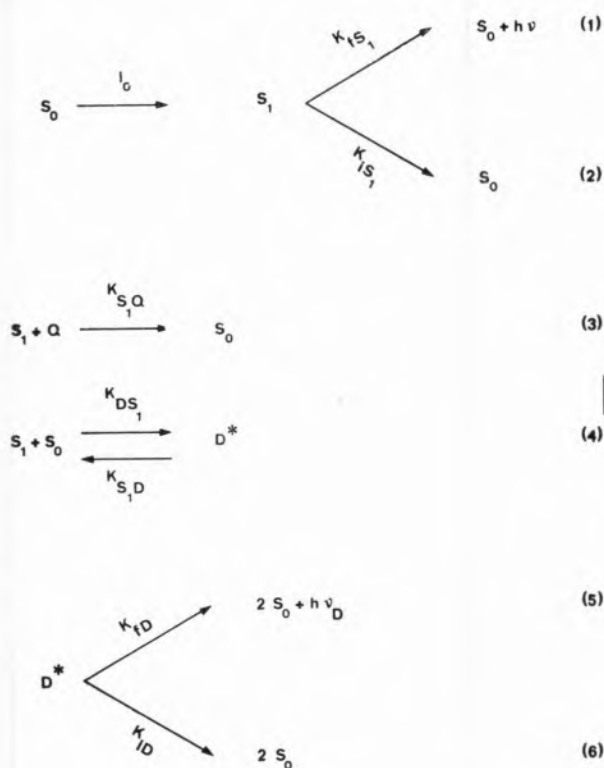


Fig. 13

Mecanismos de deexcitação de estados singletos S_1 presentes em alguns sistemas orgânicos unitários sob irradiação ultravioleta

5.1.1 — EXCITAÇÃO DO NÍVEL S_1 . RENDIMENTO QUÂNTICO DE FLUORESCÊNCIA

Para definirmos o rendimento quântico de fluorescência vamos-nos socorrer de três exemplos de

sistemas orgânicos unitários que suporemos irradiados em regime estacionário e de forma a produzir só excitações a níveis S_1 . Começaremos pelo mais simples, isto é, por um sistema unitário diluído sem impurezas. Neste caso a deexcitação dos estados S_1 pode fazer-se pelos processos 1 e 2 da fig. 13, isto é, quer por emissão de fluorescência (constante cinética K_{fs_1}), quer por extinção interna (constante cinética K_{is_1}) [2]. A variação ao longo do tempo da concentração (S_1) de excitações S_1 é dada pela equação

$$\frac{d[S_1]}{dt} = I_0 - (K_{fs_1} + K_{is_1})[S_1] \quad (10)$$

em que I_0 é a intensidade da radiação incidente. Imposta a condição de estacionariedade, $d[S_1]/dt = 0$, obtém-se

$$[S_1] = \frac{1}{K_{fs_1} + K_{is_1}} I_0 \quad (11)$$

Dado que a intensidade de emissão de fluorescência é dada por $I_{S_1} = K_{fs_1}[S_1]$, podemos relacioná-la com o valor da intensidade I_0 , através da expressão

$$I_{S_1} = \frac{K_{fs_1}}{K_{fs_1} + K_{is_1}} I_0 \quad (12)$$

que por sua vez permite concluir que o rendimento quântico de fluorescência, η , para o sistema considerado, é dado por

$$\eta = \frac{K_{fs_1}}{K_{fs_1} + K_{is_1}} \quad (13)$$

Neste caso o rendimento η é igual à eficiência quântica de fluorescência q_{S_1} que é, como se sabe, a razão entre o número de fotões emitidos por um sistema de moléculas diluídas e o número de moléculas excitadas no estado S_1 considerado igual ao número de fotões absorvidos.

Um sistema unitário diluído um pouco mais complexo pode ser o que se obtém adicionando ao anterior uma impureza Q. Vamos admitir que esta

tem a particularidade de exercer uma acção de extinção da fluorescência através de colisões, controladas pela difusão, $S_1 - Q$, entre uma molécula de Q e um excitão S_1 . Nestas condições, além das reacções 1 e 2 da fig. 13, há que considerar a reacção 3 da mesma figura. Por outro lado temos que introduzir na equação 11 um termo $K_{S_1}[Q][S_1]$ em que K_{S_1} é a constante cinética referente ao processo de extinção e $[Q]$ a concentração da impureza. O rendimento quântico de fluorescência passa a ser [2]

$$\eta = \frac{S_1}{1 + X_Q[Q]} \quad (14)$$

sendo

$$X_Q = \frac{K_{S_1}[Q]}{K_{fs_1} + K_{is_1}} \quad (15)$$

A expressão do rendimento η deverá ainda mais complexa se considerarmos um sistema unitário concentrado sem impurezas. Na verdade o aumento da concentração molar da substância fluorescente pode ser acompanhada de uma diminuição do rendimento da emissão. Esta extinção de fluorescência, dita «por concentração», é devida à formação de excímeros. Nestes sistemas observam-se dois tipos de fluorescência: uma proveniente dos excitações S_1 (emissão do monómero) e outra devida à emissão do excímero. Os processos moleculares envolvidos estão também indicados na fig. 13. Além das reacções 1 e 2 interessam os mecanismos 4, 5 e 6 traduzem respectivamente a formação do excímero (constantes cinéticas K_{DS_1} e K_{S_1D}), a emissão do excímero (constante cinética K_{fD}) e a extinção interna do excímero (constante cinética K_{iD}) [2]. A dedução teórica da expressão do rendimento quântico de fluorescência é, neste caso, mais complexa. Ela deverá partir das duas equações cinéticas seguintes

$$\frac{d[S_1]}{dt} = I_0 + K_{S_1D}[D^*] - (K_{S_1} + K_{DS_1}[S_0])[S_1] \quad (16)$$

e

$$\frac{d[D^*]}{dt} = K_{DS_1}[S_0][S_1] - (K_D + K_{S_1D})[D^*] \quad (17)$$

referentes, respectivamente, ao monómero e ao excímero e em que $[S_0]$ é a concentração da substância fluorescente e

$$K_{S_1} = K_{fS_1} + K_{iS_1}$$

$$K_D = K_{fD} + K_{iD}$$

Para cada tipo de emissão deduz-se um rendimento quântico sendo o rendimento global dado pela soma de dois termos, η_{S_1} e η_D que correspondem respectivamente ao rendimento do monómero e do excímero. As expressões obtidas para estes últimos são as seguintes [41]:

$$\eta_{S_1} = \frac{q_{S_1}}{1 + \frac{[S_0]}{C_h}} \quad (18)$$

$$\eta_D = \frac{q_D}{1 + \frac{C'_h}{[S_0]}} \quad (19)$$

Na equação 18 a grandeza C_h representa o valor da concentração $[S_0]$ para a qual a intensidade do monómero é metade do valor correspondente ao sistema diluído; por sua vez a grandeza C'_h que aparece em 19 é o valor de $[S_0]$ para o qual a intensidade da emissão do excímero é metade do valor que se obteria para o caso de $[S_0] = \infty$.

Poderíamos considerar aqui muitos outros tipos de sistemas com interesse no estudo da fluorescência. Como, por exemplo, o caso dos sistemas binários que contêm duas substâncias fluorescentes. Não o faremos por isso alargar muito este parágrafo sem grande vantagem para a síntese comparativa que se pretende fazer.

5.1.2 — CASO DA EXCITAÇÃO A NÍVEIS ELEVADOS. EFEITO β

Nos três exemplos que observámos admitimos que a excitação da substância fluorescente era feita ao nível do primeiro estado excitado singuleto. Interessa por isso abordar agora o problema da excitação a níveis mais elevados, isto é, da influência da natureza do estado excitado primário no rendimento de fluorescência.

Começaremos por fazer referência à regra de VAVILON enunciada por este cientista a partir da análise de vários resultados experimentais [42]. Essa regra diz-nos que o rendimento quântico de fluorescência é independente do comprimento de onda de excitação, o que corresponde a admitir um rendimento unitário para a conversão interna dos níveis excitados elevados para o nível S_1 . Conhecem-se, porém, vários desvios a esta regra nomeadamente através dos resultados de LIPSKY [43] e de CONTE [44] referentes, respectivamente, a derivados benzénicos e naftalénicos. O aparecimento de rendimentos de conversão interna para S_1 inferiores à unidade é genericamente denominado por efeito β . Na fig. 14 estão indicados alguns resultados experimentais que põem em evidência este efeito [39, 44, 45]. Nela se representa a variação em função do comprimento de onda de excitação, da razão $\beta = \eta_\lambda/\eta_1$ entre os rendimentos quânticos de fluorescência obtidos para um dado comprimento de onda λ e no caso de a excitação se fazer ao nível S_1 . A análise das diversas curvas permite concluir que, de uma maneira geral, a intensidade de fluorescência diminui para valores decrescentes de λ , apresenta um patamar quando se excita o nível S_2 e um mínimo quando se excita a S_3 . Nos casos das curvas da fig. 14b e 14c, nota-se um aumento apreciável do valor de β após os mínimos observados.

A explicação teórica do andamento das curvas que traduzem o efeito β não é ainda bem conhecida. São vários, e por vezes contraditórios, os mecanismos que têm sido apresentados como responsáveis pela diminuição do rendimento de conversão interna. Entre eles citaremos: efeitos de diluição [44], intercombinação não radiactiva [43], fenómenos de extinção de superfície [41], reacções bimoleculares [44], conversão interna directa dos

níveis elevados para o estado fundamental [43], formação de estados superexcitados [39], processos fotoquímicos [39, 46-50], formação de um «isómero físico» instável [41, 50]. Na realidade nenhum

substâncias mas, quando aplicado a outras, acaba por prever resultados em contradição com os observados.

5.2 — IRRADIAÇÃO COM PARTÍCULAS IONIZANTES

No caso de uma irradiação por partículas ionizantes é usual utilizar como medida do rendimento luminoso uma das duas grandezas seguintes: o rendimento de radioluminescência, dS/dE , definido como o número de fótons emitidos por unidade de energia perdida pela partícula primária e a luminescência específica, dS/dx , definida como o número de fótons emitidos por unidade de percurso da partícula primária. Nas expressões desses rendimentos devem intervir o rendimento quântico de fluorescência, com um significado idêntico ao considerado em 5.1, e os efeitos de traço característicos das radiações com alto poder ionizante e resultantes de densidades de excitações elevadas de que nos vamos agora ocupar.

Podemos pôr em evidência os efeitos de traço através, por exemplo, do estudo da variação da intensidade de radioluminescência, S , de substâncias orgânicas aromáticas, em função da energia E das partículas incidentes [51]. Na verdade os desvios à linearidade que a função $S(E)$ apresenta por valores baixos da energia podem ser relacionados com esses efeitos. Isto explica-se se nos lembrarmos que a perda de energia específica dE/dx de um corpúsculo ionizante aumenta para valores decrescentes de E [11]. Com efeito, as partículas menos energéticas transferindo, para o meio irradiado, maiores quantidades de energia por unidade de percurso dão origem a regiões onde a densidade de activação é elevada e em que são altamente prováveis certos mecanismos de degradação da energia de excitação dos excitões S_1 e T_1 . São precisamente estes processos de deexcitação não radiactiva que provocam a diminuição de intensidade de fluorescência responsável pelo desvio à linearidade da função $S(E)$ e que estão na base dos efeitos de traço.

A degradação dos excitões S_1 está razoavelmente conhecida sendo atribuída a interacções bimoleculares singuleto-singuleto ou singuleto-triplete [52] da forma

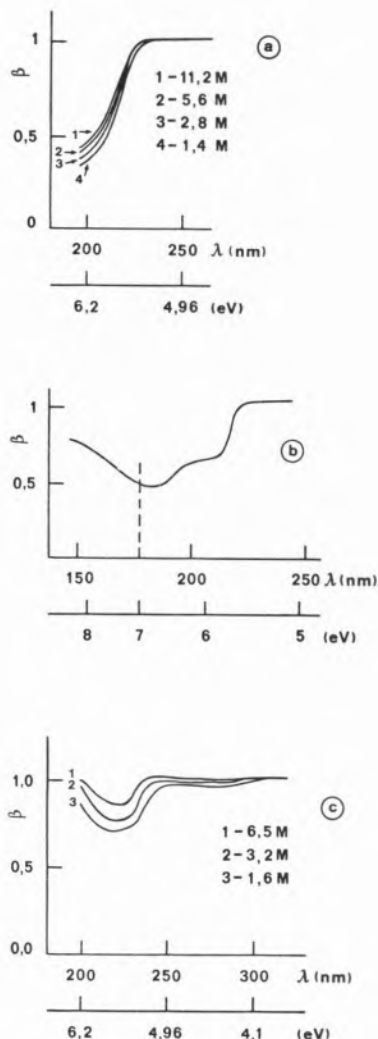
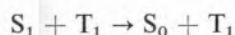
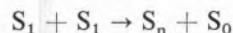
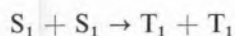


Fig. 14

Variação em função do comprimento de onda de excitação da razão $\beta = \eta_\lambda/\eta_1$ entre os rendimentos quânticos de fluorescência que se obtêm excitando com o comprimento de onda λ e com o correspondente à excitação do nível singuleto S_1 . Curvas obtidas com: (a) soluções desoxigenadas de benzeno em ciclo-hexano com várias concentrações [44]; (b) solução desoxigenada $1,8 \cdot 10^{-2} M$ de NPO em benzeno [39]; (c) soluções desoxigenadas de etilnaftaleno em ciclo-hexano com várias concentrações [45]

destes mecanismos consegue fornecer uma explicação geral do efeito β . Cada um deles pode conseguir justificar o que se passa com certas



Uma vez que a constante de tempo de emissão da fluorescência pronta é independente da natureza e da energia da partícula primária [53], estas reacções têm que decorrer num tempo muito mais curto que a emissão luminosa e não estar em competição com ela. Isto só é possível em regiões exibindo densidades em excitações S_1 muito elevadas (da ordem dos 10^{16} cm^{-3} para o antraceno [54]).

A degradação dos estados tripletos não está ainda esclarecida admitindo-se, por analogia com a dos singletos, que ela seja devida a interacções bimoleculares só igualmente prováveis em regiões com grande densidade de activações [54, 55].

O estudo dos efeitos dos mecanismos de degradação deve pois exigir o conhecimento da distribuição espacial das diversas excitações produzidas no meio irradiado. A esquematização dessa distribuição é normalmente traduzida nos chamados modelos de traço das partículas ionizantes [19, 54, 56]. Na fig. 15 está representado um destes modelos para electrões e para partículas pesadas que foi proposto precisamente com o objectivo de deduzir uma expressão teórica do rendimento da radio-luminescência [54]. No caso dos electrões foram considerados separadamente:

— As moléculas excitadas pelos corpúsculos secundários de energia $\leq 50 \text{ eV}$ ou pela desactivação de plasmões produzidos por electrões de energia superior a 300 eV . Estas moléculas consideram-se isoladas em regiões designadas por «spurs».

— As moléculas activadas por electrões de energia compreendida entre 50 e 300 eV . Os «spurs» neste caso interpenetram-se aumentando a densidade de activação. Formam-se deste modo os «blobs» onde são possíveis os processos de degradação dos excitações S_1 e T_1 .

Na irradiação com partículas pesadas, além dos «spurs» e dos «blobs» produzidos pelos electrões secundários de energia $\geq 300 \text{ eV}$, importa ainda assinalar, junto à trajectória da partícula primária, a formação de um traço com simetria cilíndrica. Este é o resultado da interpenetração dos diversos

«blobs» e «spurs» criados pelos electrões secundários de energia inferior a 300 eV .

Partindo deste modelo e tendo em conta os processos de degradação mencionados foi deduzida uma expressão teórica para a luminescência específica, dS/dx , de cintiladores orgânicos aromáti-

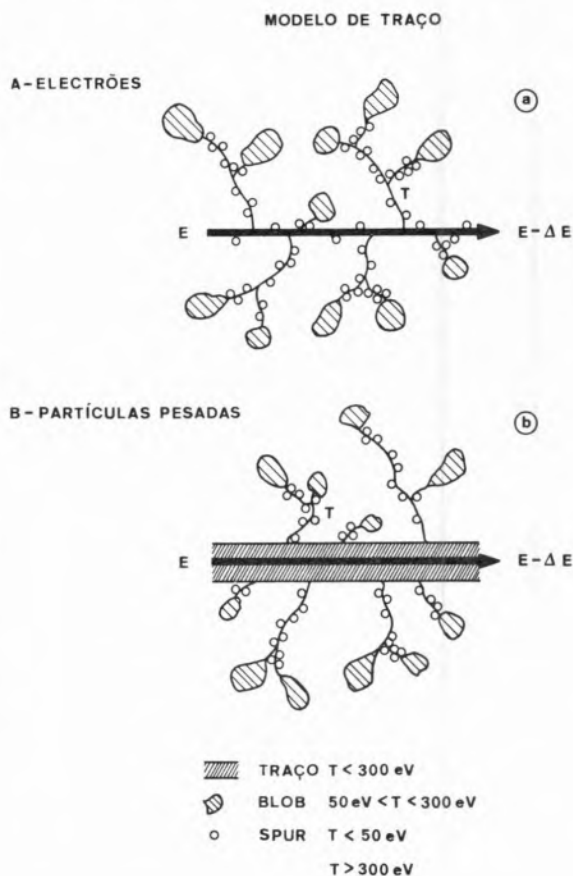


Fig. 15

Modelo de traço das partículas ionizantes representando a distribuição espacial das actividades produzidas por electrões (a) e partículas pesadas (b) [54]

cos [57, 58]. Esta expressão é a soma de dois termos dL/dx referentes respectivamente à emissão pronta e diferida e que são dados por

$$\frac{dL}{dx} = \frac{\eta}{W_s} \left\{ (1 - \Phi_1) \frac{dE}{dx} \text{Exp} \left[- (1 - \Phi_1) \frac{dE}{dx} B_s \right] + \Phi_2 \frac{dE}{dx} \exp \left(- \Phi_2 B_s \frac{dE}{dx} \right) + (\Phi_1 - \Phi_2) \frac{dE}{dx} \right\} \quad (20)$$

e

$$\frac{dL'}{dx} = \frac{\eta\alpha}{W_T} \left\{ (1 - \Phi_1) \frac{dE}{dx} \text{Exp} \left[- (1 - \Phi_1) \frac{dE}{dx} B_T \right] + \Phi_2 \frac{dE}{dx} \exp \left(- \Phi_2 B_T \frac{dE}{dx} \right) + (\Phi_1 - \Phi_2) \frac{dE}{dx} \right\} \quad (21)$$

Cada um destes termos é, como se vê, dado pela soma de três parcelas que se referem, pela ordem indicada em 20 e 21, às contribuições das excitações produzidas no traço, nos «blobs» e nos «spurs». Em dL/dx aparece a energia média, W_S , de formação de estados singuletos sem ter em conta os efeitos de degradação na qual está incluída a probabilidade média de conversão interna.

de excitações S_1 nelas produzidos. No caso do traço e dos «blobs», este número é multiplicado por uma exponencial que define a probabilidade de um excitão S_1 escapar à degradação. As três parcelas da expressão são finalmente multiplicadas pelo rendimento quântico de fluorescência. A expressão de dL'/dx é idêntica à de dL/dx aparecendo um novo parâmetro α que mede a probabilidade de formação de um excitão S_1 por cada interacção tripleto-tripletto. A energia média W_T tem um significado semelhante ao de W_S .

Os valores dos parâmetros B_S e B_T que aparecem nas exponenciais caracterizam os processos de degradação. Por sua vez $(1 - \Phi_1)$, Φ_2 e $(\Phi_1 - \Phi_2)$ definem as fracções de energia perdida respectivamente no traço, nos «blobs» e nos «spurs».

Na figura 16 as curvas teóricas referentes às luminescências específica total, dS/dx e diferida, dL'/dx , obtidas a partir das expressões 20 e 21 são com-

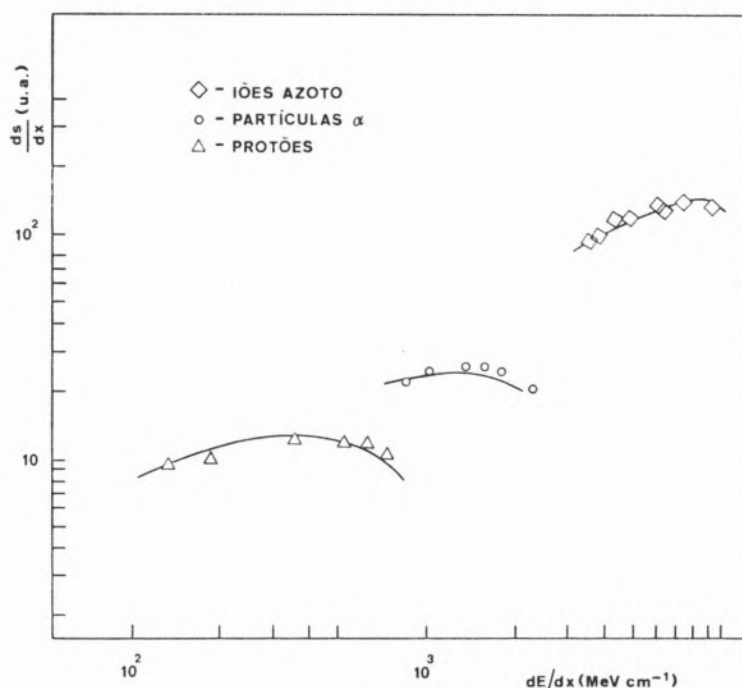


Fig. 16

Variação da luminescência específica do cintilador plástico NE 102A em função da perda de energia específica de partículas ionizantes. Curvas teóricas (a cheio); resultados experimentais: protões (Δ), partículas α (\circ) e iões azoto (\diamond) [57,58]

Esta grandeza divide a energia transferida, por unidade de percurso da partícula primária, para as moléculas de cada uma das regiões consideradas no modelo de traço de forma a se obter o número

paradas com resultados de experiências [59] realizadas com filmes do cintilador plástico NE102A, irradiados com protões, partículas α e iões azoto. Estes resultados fornecem pois um bom aval ao

modelo proposto para o estudo do rendimento de radioluminescência. Por outro lado, põem em evidência a maior complexidade do problema do rendimento luminoso quando as substâncias são irradiadas por partículas ionizantes.

$$I = K_{fS_1} e^{-\frac{1}{\tau_S} t} \quad (23)$$

$$I = K_{fS_1} e^{-\frac{1}{\tau_Q} t} \quad (24)$$

$$\frac{1}{\tau_Q} = \frac{1}{\tau_S} + K_{S_1 Q} [Q] \quad (25)$$

$$I_M = \frac{K_{fS_1} (\lambda_2 - X)}{(\lambda_2 - \lambda_1)} \left| e^{-\lambda_1 t} + B e^{-\lambda_2 t} \right| \quad (26)$$

$$I_D = \frac{K_{fD} K_{DS_1} [S_1]}{(\lambda_2 - \lambda_1)} \left| e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t} \right| \quad (27)$$

$$B = (X - \lambda_1) / (\lambda_2 - X) \quad (28)$$

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \left[X + Y \mp \left[(Y - X)^2 + 4 K_{DS_1} K_{S_1 D} [S_0] \right]^{\frac{1}{2}} \right] \quad (29)$$

$$X = K_{S_1} + K_{DS_1} [S_0] \quad (30)$$

$$Y = K_D + K_{S_1 D} \quad (31)$$

Fig. 17

Expressões teóricas da intensidade luminosa e das constantes de tempo da emissão de fluorescência de sistemas orgânicos unitários: (23) sistema diluído puro; (24 e 25) sistema diluído com uma impureza Q; (26 a 31) sistema concentrado com formação de excímeros

6 — CURVAS DE DECAIMENTO DA FLUORESCÊNCIA

Para completar a nossa síntese resta-nos comparar as curvas de decaimento, ao longo do tempo, da intensidade de fluorescência. Com esse fim começaremos por apresentar conclusões obtidas em trabalhos com radiação ultravioleta e referentes aos

sistemas que tomámos como exemplo ao falarmos do rendimento quântico de fluorescência. As expressões teóricas da intensidade luminosa e das constantes de tempo que foram deduzidas para cada um desses sistemas [2, 41, 60] estão resumidas na fig. 17. As equações 23 a 25, que dizem respeito respectivamente a sistemas unitários diluídos puros e com impurezas, mostram que a emissão de fluo-

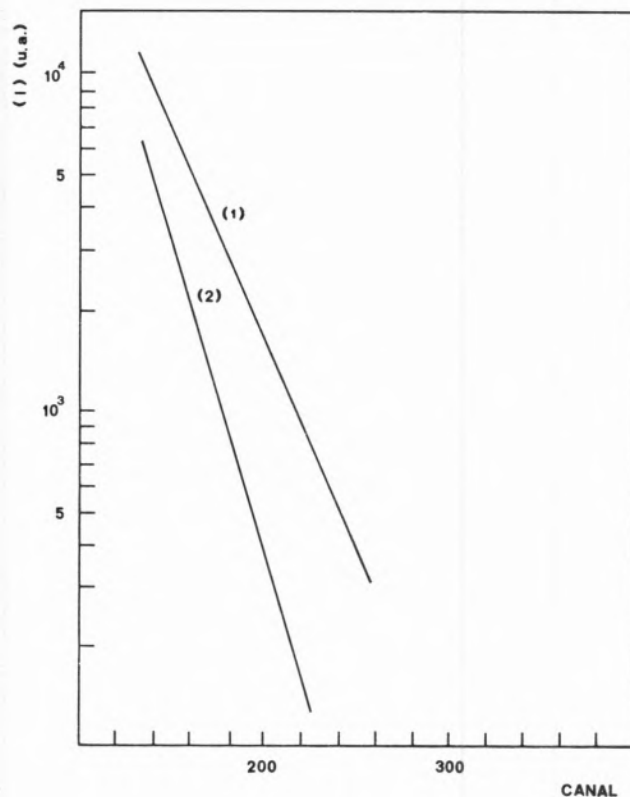


Fig. 18

Curvas de declínio da fluorescência de uma solução $2.10^{-3} M$ de DPA em ciclo-hexano [61]. Curva (1): solução pura; curva (2): solução contendo $3.10^{-1} M$ de tetracloreto de carbono

rescência pode ser interpretada por uma lei exponencial simples e que a constante de tempo do declínio é menor quando estamos em presença de uma impureza ($\tau_Q < \tau_S$). É o que aliás se observa na fig. 18 em que representámos as curvas das funções $I(t)$ obtidas em duas soluções $2.10^{-3} M$ de DPA em ciclo-hexano, uma pura e outra contendo tetracloreto de carbono. As expressões 26 a 31 da fig. 17 referem-se ao caso de sistemas unitários em que se observa a formação de excímeros e

indicam que o decaimento quer da intensidade I_M do monómero quer da intensidade I_0 do excímero não deveria seguir uma lei exponencial simples. No entanto, uma vez que da expressão 29 se pode concluir que $\lambda_2 > \lambda_1$, é de prever que as exponenciais que contêm o parâmetro λ_2 possam ser desprezadas ao fim de um dado intervalo de tempo.

λ_1 e λ_2 e outra, de constante aproximadamente igual a λ_1 . Este comportamento está consistente com a expressão (26) em que B, dado por (28), é função da concentração [60].

Podemos pois prever que, sob excitação ultravioleta, a emissão de fluorescência acaba por seguir uma lei exponencial. O mesmo não pode ser afirmado

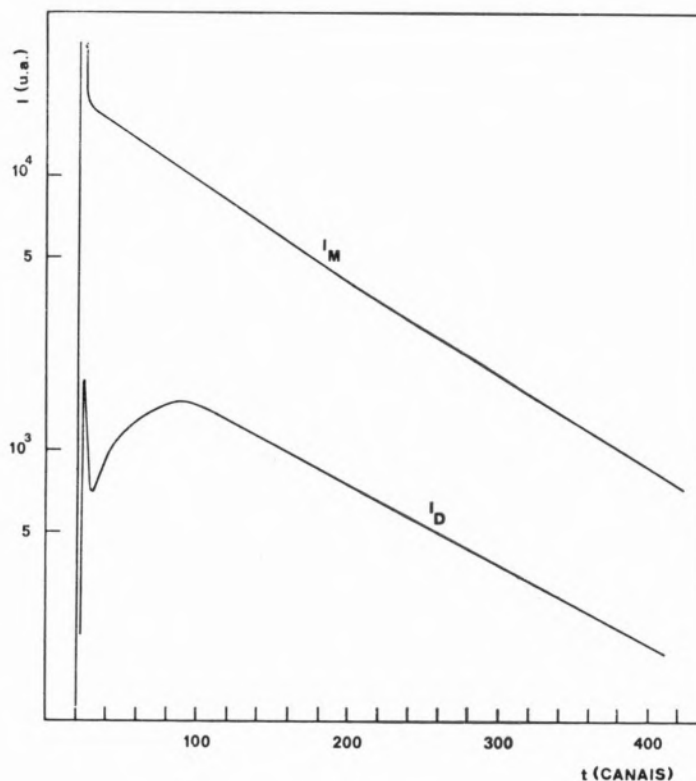


Fig. 19

Curvas de declínio da emissão do monómero (I_M) e do excímero (I_D) do pireno em solução 6.10^{-5} M em ciclo-hexano [61]

A partir desse instante as curvas de declínio das intensidades I_M e I_D seriam portanto regidas por uma mesma lei exponencial. Porém, isto só é válido para valores da concentração $[S_0]$ inferiores a um dado valor limite dependente da natureza do sistema em estudo e da temperatura [41, 60]. Um exemplo em que as intensidades I_M e I_D obedecem às condições anteriores é o caso de uma solução 6.10^{-5} M de pireno em ciclo-hexano que se apresenta na fig. 19. Para concentrações $[S_0]$ superiores ao limite referido o decaimento da emissão do monómero pode ser decomposto em duas exponenciais, uma de constante intermédia entre

no caso de irradiação com partículas ionizantes devido essencialmente à existência da componente diferida a que fizemos referência anteriormente. Na verdade, ao contrário do que se passa com a emissão pronta, a intensidade da emissão diferida é dada por uma expressão bem diferente das que traduzem o declínio da fluorescência excitada por radiação ultravioleta [62]. Dada a sua complexidade não a apresentaremos na sua totalidade. Limitar-nos-emos a indicar a expressão aproximada

$$I_{DIF} \approx \frac{M}{[1 + A \text{Log}(1 + t/t_a)]^2 (1 + t/t_a)}$$

que se refere ao declínio da emissão diferida a partir do instante em que a emissão pronta pode ser considerada nula. Nesta expressão M e A são constantes cujo valor depende das características do meio e t_a um parâmetro relacionado com o raio médio do traço da partícula primária e com o coeficiente de difusão das moléculas excitadas no estado tripleto [62, 63]. A decomposição qualitativa

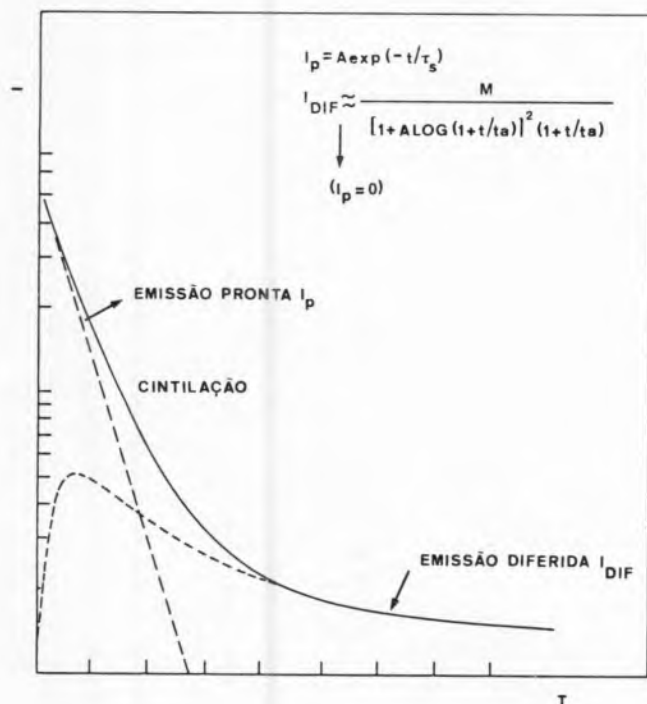


Fig. 20

Decomposição qualitativa da curva de declínio da fluorescência no caso de irradiação de uma substância aromática pura com partículas ionizantes

do sinal luminoso nas suas componentes pronta e diferida está indicada na fig. 20, podendo, deste modo, verificar-se o andamento da emissão diferida ao qual se aplica a expressão 32.

Na fig. 21 estão representadas as curvas de declínio da fluorescência do estilbeno obtidas irradiando-o com partículas α , radiação γ ou radiação ultravioleta [63]. Só neste último caso é que se observa uma variação exponencial pura. Por outro lado, a componente diferida presente nas duas outras curvas é mais importante quando utilizamos partículas α . Isto justifica-se porque tendo as partículas um poder ionizante mais eleva do originama for-

mação de um maior número de excitações tripleto que, como foi dito, são responsáveis pela emissão diferida.

7 — CONCLUSÃO

Nesta lição apresentámos uma síntese de efeitos produzidos pela radiação ultravioleta e por partículas ionizantes em meios orgânicos aromáticos, tendo sido focados alguns aspectos relacionados com a natureza, evolução e distribuição das excitações primárias bem como com o rendimento, espectro e declínio no tempo da emissão de fluorescência. Mostrámos, deste modo, que há processos moleculares que se observam independentemente da natureza do corpúsculo primário o que nos permitiu, por exemplo, justificar a analogia existente entre os espectros da fluorescência emitida após os dois tipos de irradiação. Por outro lado, conceitos como o de rendimento quântico de fluorescência, constante de tempo são comuns no tratamento da interacção das radiações consideradas. Em contrapartida, fizemos notar que se verificam diferenças muito importantes no que se refere à natureza, número e distribuição das excitações. Nesse sentido demos relevo ao facto de os corpúsculos com carga eléctrica, ao contrário da radiação ultravioleta, produzirem ionizações em que os electrões libertados podem adquirir energia suficiente para se afastarem da trajectória da partícula primária e provocarem, fora dela, um número apreciável de activaões (além das induzidas directamente pelo corpúsculo incidente). No que respeita à natureza das excitações primárias foi acentuado que elas correspondem, no caso de partículas ionizantes, a níveis de energia mais elevados, por vezes superiores ao valor do potencial de ionização, como é o caso dos estados colectivos de oscilação (plasmões) e dos estados superexcitados. Referimos também que os níveis de energia directamente excitados pela radiação ultravioleta são, em geral, inferiores ao valor da energia de ionização e que as moléculas afectadas pela interacção se situam junto à região de impacte dos fotões incidentes. Isto equivale a dizer que as excitações primárias são pontuais e isoladas, o que é bem diferente do que se passa ao irradiarmos com partículas ionizantes. Além de mais numerosas, as activaões neste caso espalham-se por uma região,

mais ou menos extensa, centrada na trajectória do corpúsculo incidente. Esta diferença na distribuição espacial das activaões leva, no estudo da interacção das partículas ionizantes, à necessidade de estruturação de modelos descrevendo essa distribuição. Referimo-nos a um deles o qual distingue,

no meio irradiado, regiões em que as activaões são de estados tripletos é muito mais provável quando utilizamos corpúsculos com carga eléctrica e, em consequência disso, dissemos que a curva de declínio de emissão resulta da sobreposição de dois sinais luminosos, pronto e diferido, com origens

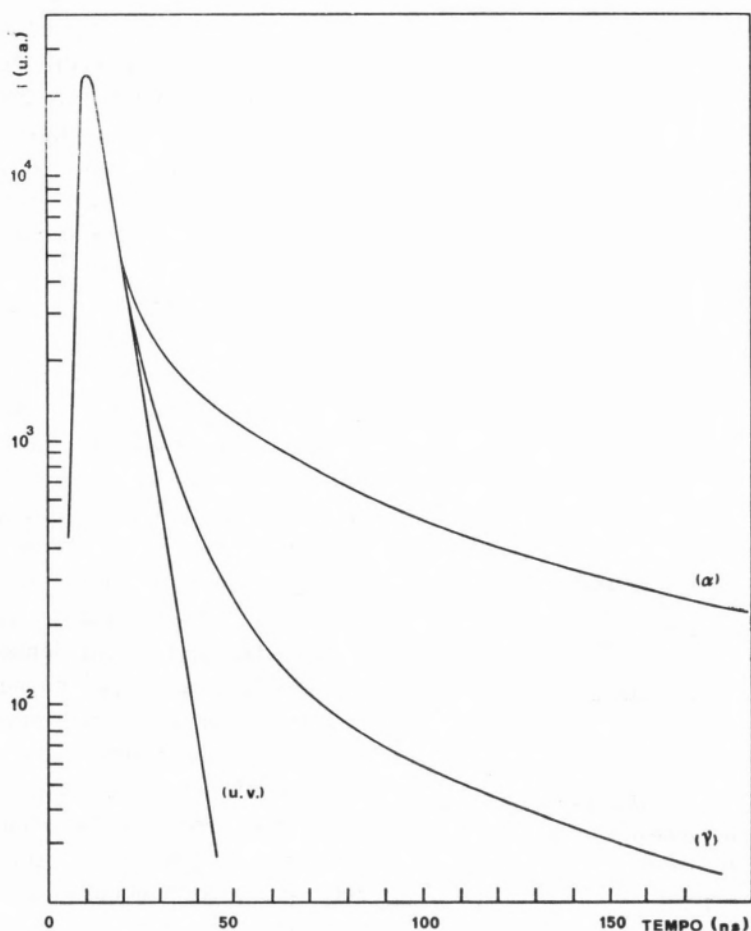


Fig. 21
Curvas de declínio da emissão de fluorescência do estilbeno
excitado por radiação ultravioleta, radiação γ e partículas α
[63]

físicas diferentes. Mostrámos, por fim, que este facto confere à curva de declínio uma forma não isoladas («spurs») e zonas (traço e «blobs») contendo um número tão elevado de excitações que têm lugar interacções entre elas. Estas interacções foram, por sua vez, relacionadas com os efeitos

de traço característicos da acção das partículas ionizantes e determinantes no valor do rendimento da emissão luminosa. Vimos ainda que a excitação exponencial contrariamente ao que se observa sob irradiação ultravioleta.

Recebido 7. Jul. 1976.

BIBLIOGRAFIA

- [1] SILVA, J. LOPES DA, «Relatório sobre o programa e métodos de ensino da disciplina «Química Física do Radiação». Trabalho apresentado em provas de agregação, I.S.T. 1974.
- [2] BIRKS, J. B., «Photophysics of Aromatic Molecules», Wiley Interscience, London, 1970.
- [3] BRAGA, C. LLOYD, «Ph. D. Thesis», Manchester, 1965.
- [4] LANGENSCHIEDT, E., *Nucl. Inst. Meth.*, **91**, 237 (1971).
- [5] BARROW, G. M., «Introduction to Molecular Spectroscopy», McGraw Hill, New York, 1962.
- [6] SANDORFY, C., «Electronic Spectra and Quantum Chemistry», Prentice-Hall, London, 1964.
- [7] BRAGA, C. LOYD, «Dissertação apresentada a concurso para Professor Extraordinário da Universidade de Moçambique», Lourenço Marques, 1967.
- [8] HAMMOND, V. J. e PRICE, W. C., *Trans. Far. Soc.*, **51**, 605 (1954).
- [9] «U. V. Atlas of Organic Compounds», Vol. III, Verlag Chemie, Weinheim, Butter Worths, London, 1966.
- [10] EVANS, R. D., «The Atomic Nucleus», McGraw-Hill, New York, 1955.
- [11] BETHE, H. A. e ASHKIN, J., «Experimental Nuclear Physics», Vol. I, Part II, Ed. E. Segrè, Wiley, New York, 1960.
- [12] PLATZMAN, R. L., «Radiation Research», Ed. Selini North-Holland, Amesterdão, 1967.
- [13] KLOTZ, C. E., «Fundamental Processes in Radiation Chemistry», Cap. I, Ed. P. Ausloss, Wiley, New York, 1968.
- [14] BEENAKKER, C.I.M., HEER, F. J. e OOSTERHOFF, L. J., *Chem. Phys. Lett.*, **28**, 320 (1974).
- [15] SKERBELE, A. e LASSETTRE, E. N., *J. Chem. Phys.*, **42**, 395 (1965).
- [16] MERKEL, P. B. e HAMILL, W. H., *J. Chem. Phys.*, **55**, 1409 (1971).
- [17] DILLON, M. A., «Creation and Detection of the Excited State», Vol. IB. Ed. A.A. Lamola, Marcel Dekker, New York, 1971.
- [18] PLATZMAN, R. L., *The Vortex*, **23**, 372 (1962).
- [19] MOZUNDER, A. e MAGEE, J. L., *Radiation Res.*, **28**, 203 (1966).
- [20] FANO, U., *Phys. Rev.*, **92**, 328 (1953).
- [21] SPENCER, L. V. e FANO, U., *Phys. Rev.*, **93**, 1172 (1954).
- [22] SANTAR, I. e BEDNÁR, J., *Coll. Czech. Chem. Com.*, **33**, 1 (1968).
- [23] RAUTH, A. M. e SIMPSON, J. A., *Rad. Res.*, **22**, 643 (1964).
- [24] VOLTZ, R., *Proc. Tenth Czech. Ann. Meeting Radiation Chemistry, Mariánské Lázně* (1970).
- [25] FANO, U., *Ann. Rev. Nucl. Sci.*, **13**, 1 (1963).
- [26] PINES, D., «Elementary Excitations in Solids», Benjamin Inc., New York, 1964.
- [27] CARTER, J. G., JELINEK, T. M., HAMM, R. N. e BIRKHOFF, R. D., *J. Chem. Phys.*, **44**, 2266 (1966).
- [28] SWANSON, N. e POWELL, C. J., *J. Chem. Phys.*, **39**, 630 (1963).
- [29] SWANSON, N. e POWELL, C. J., *Phys. Rev.*, **145**, 195 (1966).
- [30] SOWERS, B. L., ARAKAWA, E. T. e BIRKHOFF, R. D., *J. Chem. Phys.*, **54**, 2319 (1971).
- [31] POWELL, C. J., *Health Phys.*, **13**, 1265 (1967).
- [32] NOZIÈRES, P. e PINES, D., *Phys. Rev.*, **109**, 741 (1958).
- [33] WOLF, P. A., *Phys. Rev.*, **92**, 18 (1953).
- [34] KASHA, M., *Disc. Farad. Soc.*, **9**, 14 (1950).
- [35] SINGH, A., *Radiation Res. Rev.*, **4**, 1 (1972).
- [36] JESSE, W. P., *J. Chem. Phys.*, **41**, 2060 (1964).
- [37] THOMAS, J. K. e MANI, I., *J. Chem. Phys.*, **51**, 1834 (1969).
- [38] BENSASSON, R. V. e THOMAS, J. K., *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **1**, 185 (1969).
- [39] FUCHS, G., HEISEL, F. e VOLTZ, R., *J. Phys. Chem.*, **76**, 3867 (1972).
- [40] MAGEE, J. L. e HUANG, J., *J. Phys. Chem.*, **76**, 3801 (1972).
- [41] CONTE, J. C., «Ph. D. Thesis», Manchester, 1966.
- [42] VAVILOV, S. J., «Die Mikrostruktur des Lichtes», Akademie Verlag, Berlin, 1954.
- [43] BRAUN, C. L., KATO, S. e LIPSKY, S., *J. Chem. Phys.*, **39**, 1565 (1963).
- [44] BIRKS, J. B., CONTE, J. C. e WALKER, G., *J. Phys. (B)*, **1**, 934 (1968).
- [45] CONTE, J. C., VIEIRA FERREIRA, L. F. e VIEIRA FERREIRA, M. R., *Rev. Port. Quím.*, **14**, 175 (1972).
- [46] FUCHS, G., «Thèse Doctorat d'Etat», Strasbourg, 1972.
- [47] LAWSON, C. W., HIRAYAMA, F. e LIPSKY, S., «Molecular Luminescence», Ed. Lim. E. C., Benjamin Inc., New York, 1969.
- [48] LAWSON, C. W., HIRAYAMA, F. e LIPSKY, S., *J. Chem. Phys.*, **51**, 1590 (1969).
- [49] PHILLIPS, D., LEMAIRE, J., BURTON, C. S. e NOYES JR., A. W., *Adv. Photochemistry*, **5**, 329 (1968).
- [50] BIRKS, J. B., «Organic Molecular Photophysics», John Wiley and Sons, London, 1973.
- [51] BIRKS, J. B., «The Theory and Practice of Scintillation Counting», Pergamon Press, Oxford, 1964.
- [52] POPPE, M., GEACINTOV, N. e VOGEL, F., *Molec. Cryst.*, **6**, 83 (1969).
- [53] KALLMANN, H. e BRUCKER, G. I., *Phys. Rev.*, **108**, 1122 (1957).
- [54] SILVA, J. LOPES DA, *Rev. Port. Quím.*, **14**, 208, (1972).
- [55] WAKAYAMA, N. e WILLIAMS, D. F., *J. Chem. Phys.*, **57**, 1770 (1972).
- [56] KATZ, R., ACKERSON, B., HOMAYOONFAR, M. e SHARMA, S. C., *Radiation Res.*, **47**, 402 (1971).
- [57] SILVA, J. LOPES DA, Comunicação apresentada ao XXXI Congresso Luso-Espanhol para o Progresso das Ciências, Cadiz, 1974.
- [58] SILVA, J. LOPES DA, a apresentar ao «J. Physique».
- [59] SILVA, J. LOPES DA e VOLTZ, R., *Rev. Phys. Appl.*, **7**, 127 (1972).
- [60] BIRKS, J. B., DYSON, D. J. e MUNRO, I. H., *Proc. Phys. Phys. Soc.*, **275A**, 575 (1963).
- [61] SOUSA, A. T. REIS e, Comunicação privada.
- [62] VOLTZ, R., «Actions Chimiques et Biologiques des Radiations», Ed. H. Haissinsky, Masson, Paris, **13**, 1 (1969).
- [63] DUPONT, H., PFEFFER, G., LAUSTRIAT, G. e COCHE, A., *Nucl. Inst. Meth.*, **47**, 93 (1967).