UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

**"ESTUDO POR ESPECTROSCOPIA FOTOACÚS-
TICA DE PROCESSOS FOTOQUÍMICOS
EM UMA MATRIZ POLIMÉRICA"**

José Eduardo de Albuquerque

Dissertação apresentada ao Instituto
de Física e Química de São Carlos,
para a obtenção do título de Mestre
em Ciências "Física Aplicada"

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Rosemary Sanches

Departamento de Física e Ciência dos Materiais

São Carlos - 1992

67

**IFQSC UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**
Instituto de Física e Química de São Carlos

Fone (0162) 72-6222
Fax (0162) 72-2218

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
Caixa Postal 369
CEP 13560 - São Carlos - SP
Brasil

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE JOSE EDUARDO DE ALBUQUERQUE
APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM
22/06/92

COMISSÃO JULGADORA:

R. Sanchez

Profa.Dra.Rosemary Sanchez

Yassuco Yamamoto

Profa.Dra.Yassuco Yamamoto

Roberto Mendonça Faria

Prof.Dr.Roberto Mendonça Faria

AGRADECIMENTOS

À Prof.^a Rosemary Sanches, pela sua orientação.

Aos Professores do Grupo de Biofísica, pela acolhida.

Aos técnicos do Grupo de Biofísica, Isabel e Roberto, pela ajuda técnica e amizade.

À Secretária do Grupo de Biofísica, Sueli, pela ajuda e amizade.

Aos colegas do Grupo de Biofísica, Marinônio, Cristina, Washington, Paulinho, etc., pelo companheirismo e amizade.

Aos colegas de classe do DFCM, pelo companheirismo e amizade.

Ao colega Paulo Sérgio Lopes de Oliveira, pela ajuda com o editor de textos.

À funcionária do DFCM, Maria Benedita de Souza, pela ajuda com o editor de desenhos.

A todo pessoal do DFCM, pela ajuda e acolhida.

Ao Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa, pela oportunidade concedida para a realização do mestrado.

À Prof.^a Yassuko Iamamoto, da FFCLRP/USP, pelo fornecimento da porfirina FeTPP.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

A meus pais

A minha esposa

A minha filha

ÍNDICE

Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas	iv
Resumo	v
Abstract	vi
 INTRODUÇÃO	 1
 CAP.I - O EFEITO FOTOACÚSTICO	 6
I.1 - Teoria da Geração do Sinal Fotoacústico	7
I.2 - Sinais Fotoacústicos para Alguns Casos Especiais	10
I.3 - Determinação de Eficiência Quântica de Fluorescência por Espectroscopia Fotoacústica	16
 CAP.II - PROCESSOS FOTOFÍSICOS DA PORFIRINA E DA QUINONA	 21
II.1 - A Molécula da Porfirina	22
II.2 - Processos Fotofísicos da Porfirina	23
II.3 - Eficiência Quântica de Fluorescência da Porfirina	27
II.4 - A Molécula da Quinona	29
II.5 - Processos Fotofísicos da Quinona	30
 CAP.III - METODOLOGIA EXPERIMENTAL	 32
III.1 - O Espectrômetro Fotoacústico	33
III.2 - A Célula Fotoacústica	37
III.3 - Preparação dos Filmes	41
III.4 - Obtenção dos Espectros	44
 CAP.IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO	 48
IV.1 - Obtenção da Relação entre o Sinal Fotoacústico e a Concentração da Porfirina nos Filmes	49

IV.2 - Determinação da Eficiência Quântica de Fluorescência dos Filmes de Porfirina	54
IV.3 - Estudo da Degradação da Porfirina nos Filmes Preparados	63
IV.4 - Resultados Obtidos para os Filmes da Porfirina com a Quinona	66
CONCLUSÕES	74
BIBLIOGRAFIA	80

LISTA DE FIGURAS

Figura I.1 - Esquema de uma célula fotoacústica cilíndrica, mostrando somente as partes principais.	8
Figura I.2 - Representação esquemática dos casos especiais para o Efeito Fotoacústico em amostras transparentes e opacas.	12
Figura I.3 - Diagrama de Jablonski simplificado, mostrando as diversas transições eletrônicas mencionadas no texto.	17
Figura I.4 - Níveis de energia e transições eletrônicas para o sistema-modelo mencionado no texto. E_1 representa a energia do nível S_1 e E_2 , a energia do nível S_2 .	18
Figura II.1 - A molécula da porfirina H_2OEP .	22
Figura II.2 - Princípio de Franck-Condon.	24
Figura II.3 - Espectro de absorção ótica de uma solução da H_2OEP em clorofórmio.	26
Figura II.4 - Diagrama de níveis de energia e transições eletrônicas da H_2OEP .	28
Figura II.5 - A molécula da DDQ.	30
Figura II.6 - Espectro de absorção ótica de uma solução da DDQ em clorofórmio.	31

Figura III.1 - Diagrama do espectrômetro fotoacústico.	33
Figura III.2 - Visão em corte da célula fotoacústica.	40
Figura III.3 - Visão em perspectiva do extensor de filmes.	43
Figura IV.1 - Relação entre o sinal fotoacústico em 398 nm e a concentração da porfirina nos filmes.	52
Figura IV.2 - Relação entre o sinal fotoacústico em 498 nm e a concentração da porfirina nos filmes.	52
Figura IV.3 - Relação entre o sinal fotoacústico em 530 nm e a concentração da porfirina nos filmes.	53
Figura IV.4 - Relação entre o sinal fotoacústico em 565 nm e a concentração da porfirina nos filmes.	53
Figura IV.5 - Relação entre o sinal fotoacústico em 619 nm e a concentração da porfirina nos filmes.	54
Figura IV.6 - Espectro de absorção ótica de um filme de PMMA e Porphirina, de concentração $1,24 \times 10^{-4}$ Molar. As densidades óticas estão subtraídas por um fator de 0,034.	55
Figura IV.7 - Espectro Fotoacústico de um filme de PMMA e Porphirina, de concentração $1,16 \times 10^{-4}$ Molar.	57
Figura IV.8 - Espectro de absorção ótica de uma solução da H ₂ OEP em clorofórmio, mostrando os pontos escolhidos de mesma densidade ótica.	59

- Figura IV.9 - Espectro de absorção ótica de uma solução da FeTPP em clorofórmio, mostrando os pontos escolhidos de mesma densidade ótica. 62
- Figura IV.10 - Espectro fotoacústico de um filme de PMMA e FeTPP. 63
- Figura IV.11 - Espectro de absorção ótica de uma solução velha da H₂OEP em clorofórmio. 64
- Figura IV.12 - Espectro de absorção ótica de um filme velho de PMMA e H₂OEP, de concentração $1,24 \times 10^{-4}$ Molar. 65
- Figura IV.13 - Espectro fotoacústico de um filme da quinona pura cuja concentração é $1,84 \times 10^{-2}$ Molar. 66
- Figura IV.14 - Espectro fotoacústico de um filme cuja concentração da quinona é aproximadamente igual a da porfirina. 67
- Figura IV.15 - Espectro fotoacústico de um filme cuja concentração da quinona é aproximadamente 19 vezes a da porfirina. 68
- Figura IV.16 - Espectro fotoacústico de um filme cuja concentração da quinona é aproximadamente 42 vezes a da porfirina. 68
- Figura IV.17 - Espectro fotoacústico de um filme cuja concentração da quinona é aproximadamente 83 vezes a da porfirina. 69

Figura IV.18 - Espectro fotoacústico de um filme cuja concentração da quinona é aproximadamente 141 vezes a da porfirina.

69

Figura IV.19 (a) - Primeira varredura do espectro fotoacústico de um filme da porfirina com a quinona (~90 vezes mais quinona).

72

Figura IV.19 (b) - Segunda varredura do espectro fotoacústico do filme especificado acima.

72

LISTA DE TABELAS

Tabela II.1 - Picos do espectro de absorção ótica da fig.II.3 (Solução da H₂OEP em clorofórmio).

27

Tabela IV.1 - Picos do espectro de absorção ótica da fig.IV.6 (Filme de PMMA e H₂OEP).

56

Tabela IV.2 - Eficiência Quântica de Fluorescência do Filme de PMMA e Porphirina, de concentração $1,16 \times 10^{-4}$ Molar.

59

RESUMO

A transferência de elétrons tem sido objeto de um estudo intenso nos últimos anos, por causa da importância deste tipo de reação em processos naturais como a fotossíntese. Com isto, um progresso considerável foi conseguido na proposição de modelos para o centro de reação fotossintético, em particular utilizando o sistema-modelo porfirina-quinona.

Nosso intuito é estudar o processo de transferência de elétrons da porfirina para a quinona, aleatoriamente distribuídas em uma matriz polimérica, utilizando a técnica de espectroscopia fotoacústica. A utilização de um filme de polímero como meio tem duas vantagens. A primeira é aproximar nosso sistema-modelo do processo fotossintético natural, no qual os doadores e os aceptadores de elétrons estão envolvidos nas proteínas do centro de reação e, portanto, em um meio polimérico. A segunda é possibilitar a utilização desses filmes como possíveis componentes eletrônicos moleculares.

Identificamos os estados eletrônicos da porfirina e da quinona e tentamos determinar o estado de cargas separadas, P^+ e Q^- . A partir dos espectros obtidos, determinamos a eficiência quântica de fluorescência da porfirina utilizada nos filmes. Estudamos, também, a degradação da porfirina nos filmes preparados. Por fim, verificamos o efeito da concentração crescente da quinona nos filmes preparados com a porfirina.

ABSTRACT

The electron transfer phenomenon has been the subject of intense study for the last years, due to the importance of this kind of reaction in natural processes as photosynthesis. A great improvement has been achieved in the proposition of models for the photosynthetic reaction center, in particular using the porphyrin-quinone model system.

Our intention is to study the electron transfer process of the porphyrin to the quinone randomly distributed in a polymeric matrix, using the photoacoustic spectroscopy. The utilization of a polymeric film as an environment has two advantages. The first is to approximate our model system to the natural photosynthetic process, in which the electron donors and acceptors are surrounded by the proteins of the reaction center, and thus in a polymeric environment. The second is to allow the utilization of these films as possible molecular electronic components.

We identified the electronic states of the porphyrin and the quinone, and we attempted to determine the charge separated electronic state. We determined the fluorescence quantum efficiency of the porphyrin films, by their photoacoustic and absorption spectra. Also, we studied the degradation of the porphyrin in the prepared films. Finally, we checked the effect of the increasing concentration of the quinone in the films prepared with the porphyrin.

INTRODUÇÃO

INTRODUÇÃO

O Efeito Fotoacústico foi descoberto por Alexander Graham Bell em 1880 e, embora fosse usado por muitos anos para fazer estudos óticos em gases, a partir de 1973 foi desenvolvida a Espectroscopia Fotoacústica (PAS = *Photoacoustic Spectroscopy*), para investigação de materiais sólidos. Nos anos seguintes, a espectroscopia fotoacústica foi considerada uma técnica de grande utilidade para pesquisa e análise, não somente em ~~física e química~~, *e física*, mas também em biologia e medicina [1-7].

Na espectroscopia fotoacústica de sólidos, a amostra é colocada dentro de uma célula fechada, especialmente desenhada para o experimento a ser realizado com ela, contendo ar (ou outro gás apropriado) e um microfone sensível. A amostra é, então, iluminada com luz monocromática modulada. Se a amostra absorver qualquer quantidade da energia incidente nela, ela ficará excitada e, subsequente, desexcitará. O modo mais comum de desexcitação é através de um modo não radiativo (de calor), isto é, através de fónons, e, assim, a excitação ótica periódica da amostra resulta em um fluxo periódico de calor dela para o gás circundante. Isto, em seguida, resulta em uma oscilação periódica de pressão dentro da célula que é detetada pelo microfone como um sinal acústico. Uma teoria bastante aceita para a obtenção desse sinal dentro da célula é a de Rosencwaig-Gersho [8-13], fornecendo quantitativamente expressões para a magnitude e a fase do sinal acústico, sendo descrita no capítulo I. Para se obter o espectro fotoacústico, plota-se o sinal do microfone como função do comprimento de onda da luz incidente na amostra. Como a intensidade do sinal acústico é proporcional à quantidade de luz absorvida pela amostra, há uma forte correspondência entre o espectro fotoacústico e o espectro de absorção ótica, como pode ser verificado no nosso trabalho

experimental. Uma das principais vantagens da espectroscopia fotoacústica em relação à de absorção ótica é que ela permite obter espectros de materiais que espalham muito a luz incidente, porque somente a luz absorvida pode produzir o sinal acústico. Na espectroscopia de absorção ótica, a luz espalhada pela amostra provoca um problema sério, porque é considerada como se fosse absorção da amostra. Assim, a espectroscopia fotoacústica permite obter espectros, similares aos de absorção ótica, em quaisquer tipos de materiais sólidos, semi-sólidos ou líquidos, sejam eles cristalinos, na forma de pó, amorfos, géis, soluções, etc. [4-7]. Também, já foram obtidos experimentalmente com a técnica fotoacústica bons dados de absorção ótica em materiais que são completamente opacos à luz transmitida [11].

Existem vários processos fotoquímicos que podem ocorrer em uma amostra, devido à absorção de luz, que afetam de alguma forma o sinal fotoacústico: transferência de elétrons, fluorescência, fosforescência e reações fotoquímicas. Esses processos competem com as desexcitações não radiativas que ocorrem na amostra e que dão origem ao sinal fotoacústico. A transferência de elétrons tem sido objeto de um estudo intenso nos últimos anos, por ser uma reação fundamental em processos naturais como a fotossíntese [27]. Com isto, um progresso considerável foi conseguido na proposição de modelos para o centro de reação fotossintético, em particular utilizando o sistema-modelo porfirina-quinona [28-30]. Apesar de todo o desenvolvimento teórico, a confirmação experimental destes modelos tem sido muito trabalhosa e acompanhada de várias controvérsias. Assim, este é ainda um campo vasto para pesquisas básicas que necessitam ser realizadas.

O processo de transferência de elétrons é um fenômeno que compete com a fluorescência (e com as desexcitações não radiativas) em termos de eficiência quântica, isto é, se ocorrer transferência

de elétrons do doador para o aceitador de elétrons, variará a fluorescência. No caso de o doador de elétrons ser o composto fluorescente, então, se mais elétrons do doador são transferidos para o aceitador, menor será a taxa de sua fluorescência. Diz-se, desta maneira, que o processo de transferência de elétrons provoca a supressão da fluorescência do doador de elétrons.

A espectroscopia fotoacústica, medindo os sinais produzidos pela geração de calor na amostra devido à absorção de luz, pode ser usada para estudar o processo de transferência de elétrons da porfirina para a quinona, aleatoriamente distribuídas em uma matriz polimérica. Este é um dos objetivos do nosso trabalho. Escolhemos esta técnica, ao invés da espectroscopia de absorção ótica, por ser mais versátil para os nossos propósitos e por ser mais sensível, em se tratando de filmes de polímeros com baixas concentrações da porfirina. Isto sem mencionar ainda que, através da espectroscopia de absorção ótica, não podemos obter a eficiência quântica de fluorescência da porfirina nos filmes, que é um outro objetivo do nosso trabalho. A utilização de um polímero, como meio para a transferência de elétrons, tem duas vantagens. A primeira é aproximar nosso sistema-modelo do processo fotossintético natural no qual os doadores e os aceitadores de elétrons estão envoltos nas proteínas do centro de reação e, portanto, em um meio polimérico. A segunda é possibilitar a utilização desses filmes como possíveis componentes eletrônicos moleculares. A área de Eletrônica Molecular está em plena expansão e, além do seu interesse tecnológico, envolve ainda o desenvolvimento de novos materiais e o estudo de processos fundamentais que ocorrem a nível molecular. Uma vez identificados o estado de cargas separadas e o estado neutro do sistema doador-aceitador, estes dois estados podem ser usados como os estados 0 e 1 da lógica digital. Tem-se, então, o princípio básico para o funcionamento de um transistor molecular.

Obtivemos dados em filmes de PMMA (poli-metil-metacrilato) dopados com a octa-etil-porfirina (H_2OEP), com a dicloro-diciano-benzoquinona (DDQ) e com as duas juntas. Através dos espectros fotoacústicos dos filmes da porfirina, obtivemos a relação entre o sinal fotoacústico e a concentração da porfirina neles, para sabermos qual a sua concentração que escolheríamos, a fim de trabalharmos fora da faixa de saturação térmica e ótica para a obtenção dos espectros. Obtivemos, também, a eficiência quântica de fluorescência da H_2OEP utilizada nos filmes. Fizemos um estudo da sua degradação nos filmes preparados, deixando alguns filmes ao ar livre e sob a ação da luz ambiente, obtendo, posteriormente, espectros de absorção ótica. Verificamos, também, o efeito da ação da luz excitadora do espectrômetro fotoacústico sobre os filmes preparados. Estudamos a alteração que ocorre nos espectros da porfirina com a adição da quinona em concentrações crescentes nos filmes preparados. Devido à transferência de elétrons da porfirina para a quinona, esperamos obter, de uma forma crescente, espectros relativos ao sistema P^+ e Q^- , à medida que aumentamos a concentração da quinona nos filmes. A partir desses espectros, podemos obter dados quantitativos sobre a transferência de elétrons da porfirina para a quinona nos filmes de PMMA.

CAP.I - O EFEITO FOTOACÚSTICO

CAP.I - O EFEITO FOTOACÚSTICO

I.1 - TEORIA DA GERAÇÃO DO SINAL FOTOACÚSTICO

Apresentaremos agora, resumidamente, a teoria de Rosencwaig-Gersho para o efeito fotoacústico em sólidos [8-13]. Considera-se que a fonte primária do sinal acústico resulta do fluxo periódico de calor do sólido para o gás circundante, quando o sólido é periodicamente aquecido pela absorção de luz modulada. Somente uma camada relativamente fina de ar ($\sim 1,5$ mm para uma frequência de modulação da luz de 100 Hz), adjacente à superfície do sólido, responde termicamente ao fluxo periódico de calor dele para o ar circundante. Esta camada fronteira de ar pode, então, ser considerada como um pistão oscilante, criando o sinal acústico detetado pelo microfone da célula, conforme mostrado na fig.I.1. Como a intensidade das flutuações periódicas de pressão na célula é proporcional à quantidade de calor emanando da amostra, a intensidade do sinal acústico é proporcional à quantidade de luz absorvida pela amostra.

Considera-se que o comprimento da célula seja pequeno comparado ao comprimento de onda do sinal acústico e o microfone deteta a variação de pressão média produzida na célula. Na fig.I.1, a amostra é considerada estar na forma de um disco de espessura l , sendo montada de tal maneira que sua superfície frontal seja exposta ao gás dentro da célula e sua superfície traseira seja colocada contra um mau condutor térmico de espessura l_b . O comprimento da coluna de gás é l_g . Considera-se que o gás e o material de suporte não sejam absorvedores de luz. A espessura da camada fronteira de gás que responde termicamente à variação periódica de temperatura na superfície da amostra é $2\pi\mu_g$, onde μ_g é o comprimento de difusão térmica do gás. Este parâmetro, relacionado com a frequência de modulação da luz, é definido para

o gás, para a amostra e para o material de suporte, sendo igual a:

$$\mu = \left(\frac{2\alpha}{\omega} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.1})$$

onde: $\alpha = k/(\rho c)$ = difusividade térmica do material (cm^2/s);

k = condutividade térmica do material ($\text{cal}/\text{cm s}^\circ\text{C}$);

ρ = densidade do material (g/cm^3);

c = calor específico do material ($\text{cal}/\text{g}^\circ\text{C}$);

ω = frequência de modulação da luz excitadora (rad/s);

μ será dado em cm, sendo consideradas as unidades especificadas acima para cada parâmetro.

Fig.I.1 - Esquema de uma célula fotoacústica cilíndrica, mostrando somente as partes principais.

O comprimento de difusão térmica na amostra representa a sua espessura que contribui fundamentalmente para a produção do sinal térmico alternado na interface amostra-gás.

Como mencionado anteriormente, a principal fonte do sinal acústico surge do fluxo periódico de calor da amostra para o gás circundante. O processo periódico de difusão produz uma variação periódica de temperatura no gás que atenua rapidamente a zero em um ponto bem próximo à superfície da amostra. A uma distância de apenas $2\pi\mu_g$, a variação periódica da temperatura do gás é inteiramente amortecida, definindo, assim, a espessura de gás que é capaz de responder termicamente à variação periódica de temperatura na superfície da amostra. A dedução das equações, para a variação periódica da temperatura na interface amostra-gás, advém das equações de difusão térmica na amostra, no material de suporte e no gás, e não será vista aqui, podendo ser utilizada quaisquer das referências [8-13] para isto. Por causa do aquecimento periódico dessa camada adjacente do gás, ela expande-se e contrai-se periodicamente e, assim, pode ser imaginada como sendo um pistão acústico oscilante atuando no resto da coluna de gás, produzindo um sinal acústico de pressão que viaja ao longo da coluna inteira. O deslocamento desse pistão, devido ao aquecimento periódico, pode ser estimado, usando a lei de gás ideal. Se se considera que o resto do gás responde à ação do pistão adiabaticamente, então a variação da pressão acústica na célula, devido ao deslocamento do pistão, é derivada da lei da transformação adiabática do gás ideal. Trabalhando desta forma, chega-se a uma expressão para a variação da pressão dentro da célula, que é, em princípio, o sinal acústico produzido nela. Essa expressão, também, está deduzida nas referências [8-13].

O sinal fotoacústico em um determinado comprimento de onda surge devido à transformação da luz absorvida pela amostra em calor. Devido a isto, o sinal é proporcional à intensidade de luz

absorvida pela amostra e, também, é proporcional à eficiência das conversões não radiativas dentro dela. O calor produzido dentro da amostra é conduzido até a sua superfície externa, sendo assim, o sinal fotoacústico depende das propriedades de transferência térmica da amostra. A onda de pressão acústica viaja através do gás, dentro da célula fotoacústica, da amostra até o microfone, então o sinal fotoacústico depende, também, das propriedades do gás e da geometria da célula. Portanto, podemos afirmar que a amplitude do sinal fotoacústico (S) em um determinado comprimento de onda λ é igual a:

$$S = K \cdot I_{abs} \cdot \eta \quad (I.2)$$

onde: K = constante de proporcionalidade dada pelas propriedades de transferência térmica da amostra, pela geometria da célula e pela instrumentação empregada no espectrômetro fotoacústico;

I_{abs} = intensidade de luz absorvida (W/cm^2) pela amostra no comprimento de onda λ ;

η = fator de eficiência das conversões não radiativas dentro da amostra devido à absorção de luz.

Assim, o sinal fotoacústico é proporcional à absorção de luz pela amostra e depende das propriedades térmicas dela.

I.2 - SINAIS FOTOACÚSTICOS PARA ALGUNS CASOS ESPECIAIS

A expressão geral para o sinal acústico na célula, como função dos parâmetros ótico, térmico e geométrico do sistema, é bastante difícil de interpretar por ser muito complicada. Porém, para alguns casos especiais, a expressão torna-se relativamente simples, fornecendo compreensão física para o efeito fotoacústico que ocorre dentro da célula. Agrupam-se esses casos de acordo com

a opacidade ótica da amostra, que é determinada pela relação entre o comprimento de absorção ótica $\mu_\beta = 1/\beta$ (onde β é o coeficiente de absorção ótica) e a sua espessura l . Para cada categoria de opacidade ótica, consideram-se três casos de acordo com a magnitude relativa do comprimento de difusão térmica μ_s da amostra, quando comparado com o seu comprimento físico l e o comprimento de absorção ótica μ_β . Os seis casos estão ilustrados na fig.I.2. Mostraremos adiante, para cada caso, a função complexa (Q) que representa a variação periódica de pressão dentro da célula, cujo módulo é a amplitude da variação de pressão real dentro da célula. Assim, Q fornece a intensidade e a fase da onda de pressão acústica detetada pelo microfone. Nas equações para Q , define-se:

$$Y = \frac{\gamma P_0 I_0}{2\sqrt{2} l_g T_0} \quad (I.3)$$

que sempre aparece nas expressões como um fator constante. Nesta equação, $\gamma = c_p/c_v$ é a razão entre os calores específicos do gás, a pressão e a volume constantes; P_0 é a pressão do gás (~pressão ambiente); I_0 , a intensidade da luz monocromática incidente; l_g , o comprimento da coluna de gás; e T_0 , a temperatura média (contínua) da camada adjacente de gás (~temperatura ambiente). Nas equações para Q , o subscrito s representa a amostra, o subscrito b , o material de suporte, o subscrito g , o gás e j , o número complexo igual a $\sqrt{-1}$.

Fig.I.2 - Representação esquemática dos casos especiais para o Efeito Fotoacústico em amostras transparentes e opacas.

CASOS I.2.1 - AMOSTRAS OTICAMENTE TRANSPARENTES ($\mu_\beta > l$)

Nestes casos, a luz é absorvida do começo ao fim do comprimento da amostra.

(a) Amostras Termicamente Finas ($\mu_s \gg l$ e $\mu_s > \mu_\beta$)

$$Q = \frac{(1-j) \mu_g \beta l}{2} \left(\frac{\mu_b}{k_b} \right) Y \quad (\text{I.4})$$

O sinal acústico é, assim, proporcional a βl e, como $\mu_g \mu_b$ é proporcional a $1/\omega$, o sinal acústico tem uma dependência com ω^{-1} . Para este caso de amostras termicamente finas, $\mu_s \gg l$, as propriedades térmicas do material de suporte surgem na expressão para Q .

(b) Amostras Termicamente Finas ($\mu_s > l$ e $\mu_s < \mu_b$)

$$Q = \frac{(1-j)\mu_s\beta l}{2} \left(\frac{\mu_b}{k_b}\right) Y \quad (\text{I.5})$$

O sinal acústico é novamente proporcional a βl , varia com ω^{-1} e depende das propriedades térmicas do material de suporte. Esta equação é igual à anterior.

(c) Amostras Termicamente Espessas ($\mu_s < l$ e $\mu_s \ll \mu_b$)

$$Q = \frac{-j\mu_s\beta\mu_s}{2} \left(\frac{\mu_s}{k_s}\right) Y \quad (\text{I.6})$$

Agora, o sinal acústico é proporcional a $\beta\mu_s$, ao invés de βl . Ou seja, somente a luz absorvida dentro do primeiro comprimento de difusão térmica μ_s contribui para o sinal, apesar do fato de que a luz esteja sendo absorvida ao longo de todo o comprimento l da amostra. Também, como $\mu_s < l$, as propriedades térmicas do material de suporte presentes na equação anterior são trocadas pelas da amostra. A dependência de Q com a frequência nesta equação é com $\omega^{-3/2}$.

Os três casos acima para as amostras opticamente transparentes mostram a capacidade da espectroscopia fotoacústica de realizar um estudo de "perfil de profundidade" (*depth profile*) de absorção ótica dentro de uma amostra. Como o comprimento de difusão térmica depende da frequência de modulação da luz, aumentando de valor com a diminuição desta, pode-se, começando em uma frequência de modulação alta, obter informação sobre absorção ótica de somente uma camada de material perto da superfície da amostra. Diminuindo a frequência de modulação, aumenta-se o comprimento de difusão térmica, e, assim, obtém-se dados de

absorção ótica de camadas mais profundas do material. Esta capacidade da espectroscopia fotoacústica é bastante útil no estudo de materiais amorfos e assentados em camadas e, também, para determinar revestimento e espessura de filmes finos.

CASOS 1.2.2 - AMOSTRAS OTICAMENTE OPACAS ($\mu_\beta \ll \ell$)

Nestes casos, a maior parte da luz é absorvida dentro de uma distância pequena comparada a ℓ .

(a) Amostras Termicamente Finas ($\mu_s \gg \ell$ e $\mu_s \gg \mu_\beta$)

$$Q = \frac{(1-j)\mu_g}{2} \left(\frac{\mu_b}{k_b} \right) Y \quad (I.7)$$

Neste caso, tem-se tanto a "opacidade fotoacústica" quanto a opacidade ótica, no sentido de que o sinal acústico é independente de β . Este é o caso de um corpo negro muito absorvedor, como o carvão negro. O sinal é bem forte e depende das propriedades térmicas do material de suporte, variando com ω^{-1} .

(b) Amostras Termicamente Espessas ($\mu_s < \ell$ e $\mu_s > \mu_\beta$)

$$Q = \frac{(1-j)\mu_g}{2} \left(\frac{\mu_s}{k_s} \right) Y \quad (I.8)$$

Esta equação é análoga à anterior, porém os parâmetros térmicos do material de suporte são agora trocados pelos da amostra. Novamente, o sinal acústico é independente de β e varia com ω^{-1} .

Para os dois casos acima, quando o comprimento de difusão térmica na amostra é maior que o comprimento de absorção ótica, o sinal fotoacústico é independente do coeficiente de absorção ótica

da amostra. Assim, para estes casos, o único termo nas equações que é dependente do comprimento de onda da radiação incidente é a intensidade I_0 da fonte de luz. Desta forma, fica claro que o espectro fotoacústico de uma amostra fotoacusticamente opaca ($\mu_s > \mu_\beta$) é simplesmente o espectro de emissão da fonte de luz. É por este motivo que usamos um corpo negro como amostra, para obtermos o espectro de emissão da fonte de luz do espectrômetro fotoacústico. Os dois casos acima representam os casos de saturação térmica para a obtenção do sinal fotoacústico.

(c) Amostras Termicamente Espessas ($\mu_s \ll l$ e $\mu_s < \mu_\beta$)

$$Q = \frac{-j\mu_s \beta \mu_s}{2} \left(\frac{\mu_s}{k_s} \right) Y \quad (I.9)$$

Este é um caso muito interessante e importante. Óticamente, trata-se de uma amostra muito opaca ($\mu_\beta \ll l$), contudo, como $\mu_s < \mu_\beta$, ela não é fotoacusticamente opaca, visto que somente a luz absorvida dentro do primeiro comprimento de difusão térmica μ_s contribuirá para o sinal acústico. Assim, mesmo que esta amostra seja óticamente opaca, o sinal fotoacústico será proporcional a $\beta\mu_s$. O sinal é dependente das propriedades térmicas da amostra e varia com $\omega^{-3/2}$.

As equações desenvolvidas para os casos especiais, que são de maior interesse físico, mostrados na fig.I.2, foram obtidas para dar resultados numéricos para a intensidade e a fase do sinal acústico dentro da célula, estando em boa concordância com os dados experimentais [8-13]. A última equação mostra que, quando uma amostra é óticamente opaca, não é necessariamente opaca fotoacusticamente. Como o comprimento de difusão térmica pode ser mudado pela variação da frequência de modulação da luz incidente,

é assim possível, com o uso da técnica fotoacústica, obter espectros similares aos de absorção ótica em qualquer sólido, dependendo da capacidade de variação da frequência de modulação da luz pelo *chopper* do espectrômetro fotoacústico.

I.3- DETERMINAÇÃO DE EFICIÊNCIA QUÂNTICA DE FLUORESCÊNCIA POR ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA

A fluorescência é uma transição radiativa entre estados eletrônicos de mesma multiplicidade, sendo, por isso, permitida por *spin* e ocorre geralmente entre estados singletos. A eficiência quântica de fluorescência (ϕ) é uma medida da fração de moléculas inicialmente excitadas a um estado singlete que retornam diretamente ao estado fundamental por meio de transições radiativas. Assim, uma eficiência quântica de fluorescência igual a 0,10 representa que 10% do total das moléculas inicialmente excitadas retornarão ao estado fundamental por meio de emissão de fluorescência. Os 90% restantes das moléculas acabarão retornando ao estado fundamental por meio de transições não radiativas (conversão interna, *intersystem crossing*) e por relaxação vibracional. Veja o diagrama de Jablonski simplificado, visualizado na fig.I.3, que mostra essas transições. Nesta figura, as linhas retas representam transições radiativas, enquanto as linhas curvas, transições não radiativas. A conversão interna é uma transição não radiativa entre estados isoenergéticos de mesma multiplicidade [35], sendo, por isso, permitida por *spin*. Estas transições entre os estados superiores são extremamente rápidas (da ordem de picossegundos), por isso, geralmente, não ocorre emissão de estados superiores. A conversão interna do primeiro estado excitado singlete S_1 é mais lenta, assim, a fluorescência (que é da ordem de

Fig.I.3 - Diagrama de Jablonski simplificado, mostrando as diversas transições eletrônicas mencionadas no texto.

nanossegundos) compete com essa transição. *Intersystem crossing* é uma transição não radiativa entre estados de diferentes multiplicidades, sendo assim proibida por *spin*. Ocorrendo *intersystem crossing*, poderá haver transição ao estado fundamental por fosforescência, que é uma transição radiativa entre estados de multiplicidades diferentes, sendo da ordem de milissegundos a segundos.

Para determinarmos a eficiência quântica de fluorescência através da espectroscopia fotoacústica, utilizaremos a metodologia seguida por Rockley e Waugh [25]. Nesta metodologia, supõe-se que toda a emissão seja do primeiro estado singlete excitado S_1 (Regra de Kasha) [26,35], o que é válido para a maioria das moléculas fluorescentes. Assim, vamos supor que a eficiência

quântica da conversão interna de S_2 para S_1 é 100%. Vamos supor, também, que não ocorre *intersystem crossing*. Chamaremos de E_1 e E_2 , respectivamente, as energias dos níveis eletrônicos singletos excitados S_1 e S_2 relativas ao estado fundamental S_0 , e E^* a energia correspondente ao estado que emite por fluorescência, conforme mostrado na fig.I.4. Nesta figura, como na anterior, as linhas retas indicam transições radiativas, enquanto as linhas curvas representam as não radiativas. A energia E^* é geralmente menor que E_1 , porque a emissão se dá em um comprimento de onda maior que a absorção correspondente. Sendo ϕ a eficiência quântica de fluorescência, o esquema mostra a razão ϕ de moléculas que decaem do nível E^* emitindo luz e a razão $(1-\phi)$ das que decaem por calor. Podemos afirmar que, para cada molécula excitada ao nível de energia E_1 , aparecerá como calor na amostra a diferença de energia igual a $(E_1 - E^*)$. O decaimento de E^* para o estado fundamental envolve uma componente radiativa e uma não radiativa. Assim, para cada molécula excitada ao nível de energia E_1 , aparecerá, também, como calor o termo $(1 - \phi)E^*$. Assim, o calor gerado na amostra pelo

Fig.I.4 - Níveis de energia e transições eletrônicas para o sistema-modelo mencionado no texto. E_1 representa a energia do nível S_1 e E_2 , a energia do nível S_2 .

decaimento de N_1 moléculas excitadas ao nível de energia E_1 será dado por:

$$Q_1 = [(E_1 - E^*) + (1 - \phi) E^*] N_1 \quad (\text{I.10})$$

Analogamente, o calor gerado na amostra pelo decaimento de N_2 moléculas excitadas ao nível de energia E_2 será dado por:

$$Q_2 = [(E_2 - E^*) + (1 - \phi) E^*] N_2 \quad (\text{I.11})$$

A espectroscopia fotoacústica mede esses sinais de calor gerados na amostra devido à absorção de luz. O sinal fotoacústico é proporcional ao calor total emitido pela amostra, sendo ela excitada ao nível E_1 ou E_2 . Conforme o que foi visto no tópico I.1 (veja a equação I.2, pag.10), a constante de proporcionalidade depende das propriedades de transferência térmica da amostra, da geometria da célula e da instrumentação utilizada no espectrômetro fotoacústico. A intensidade de luz absorvida, multiplicada pelo fator de eficiência das transições não radiativas, é igual ao calor gerado na amostra dado pelas equações I.10 e I.11 acima. Assim, os sinais fotoacústicos normalizados, S_1 e S_2 , gerados na excitação para os níveis E_1 e E_2 , respectivamente, serão descritos pelas equações I.12 e I.13 abaixo.

$$S_1 = K[(E_1 - E^*) + (1 - \phi) E^*] N_1 \quad (\text{I.12})$$

$$S_2 = K[(E_2 - E^*) + (1 - \phi) E^*] N_2 \quad (\text{I.13})$$

Se considerarmos que a amostra apresenta a mesma absorção de energia nos dois comprimentos de onda correspondentes às transições para E_1 e para E_2 , então a energia total absorvida pelas moléculas

da amostra nos dois comprimentos de onda considerados serão iguais, isto é, $N_1 E_1 = N_2 E_2$. Assim, considerando que a amostra apresenta absorbâncias iguais nos dois comprimentos de onda, podemos resolver o sistema formado pelas duas equações acima e obter a eficiência quântica de fluorescência da amostra. Sabendo que $E=hc/\lambda$ (sendo h a constante de Planck, c a velocidade da luz e λ o comprimento de onda), obtemos a seguinte equação:

$$\phi = \frac{\frac{\lambda^*}{\lambda_1} \left(\frac{S_1}{S_2} - 1 \right)}{\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \frac{S_1}{S_2} - 1} \quad (\text{I.14})$$

Conhecendo-se λ_1 , λ_2 e λ^* através dos espectros de absorção e de emissão da amostra, enquanto S_1 e S_2 são sinais fotoacústicos (normalizados) medidos, podemos determinar a eficiência quântica de sua fluorescência, utilizando a equação acima. No capítulo IV, mostraremos os resultados obtidos para o cálculo da eficiência quântica de fluorescência dos filmes de porfirina que preparamos.

CAP.II - PROCESSOS FOTOFÍSICOS
DA PORFIRINA E DA QUINONA

CAP.II - PROCESSOS FOTOFÍSICOS DA PORFIRINA E DA QUINONA

II.1 - A MOLÉCULA DA PORFIRINA

As porfirinas são uma grande classe de moléculas derivadas de um anel básico formado por quatro anéis pirrólicos ligados por pontes metino. A região central pode ser ocupada por dois átomos de hidrogênio ou por um metal. No primeiro caso, a porfirina é chamada de base livre e, no segundo, de metalo-porfirina. As porfirinas e seus complexos (exemplo, clorofila e hemoglobina) são de grande interesse biológico, participando em processos como a fotossíntese, transporte de oxigênio e em reações de oxidação-redução [14-17,20,21]. Possuem caráter dual por serem doadoras ou aceitadoras de elétrons em processos fotoquímicos, dependendo dos potenciais de ionização dos compostos envolvidos nos processos. A fig.II.1 mostra a molécula da porfirina de base livre que utilizamos, a H₂OEP : 2,3,7,8,12,13,17,18-octaetil-21H,23H-porfirina, de peso molecular 534,80 g/mol.

Fig.II.1 - A molécula da porfirina H₂OEP.

II.2 - PROCESSOS FOTOFÍSICOS DA PORFIRINA

O espectro de absorção ótica da porfirina surge de transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do topo de um par de orbitais cheios para a parte mais baixa de um par de orbitais vazios, dando origem a duas transições x e duas y polarizadas [14,15]. Os eixos x e y estão contidos no plano da molécula, como pode ser visualizado na fig.II.1 acima. Duas dessas transições (uma em x e outra em y) são altamente permitidas, sendo denominadas bandas B (estado degenerado), correspondentes ao estado singlete S_2 (banda de Soret). As outras duas transições (em x e em y) são fracamente permitidas, sendo denominadas bandas Q, correspondentes ao estado singlete S_1 . Nas porfirinas de base livre, os dois átomos centrais de hidrogênio abaixam a simetria quadrada do grupo D_{4h} para a simetria retangular D_{2h} . Esta redução levanta a degenerescência dos estados Q, mas não afeta grandemente os estados B. Assim, os estados Q sofrem uma divisão, sendo classificados como Q_x e Q_y . As transições do estado fundamental para Q_x e para Q_y podem-se dar para dois níveis vibracionais diferentes de cada estado, resultando em duas bandas Q_x e duas Q_y : $Q_x(0 \leftarrow 0)$, $Q_x(1 \leftarrow 0)$, $Q_y(0 \leftarrow 0)$ e $Q_y(1 \leftarrow 0)$, onde, por convenção, escreve-se o nível vibracional do estado excitado à esquerda da seta.

De acordo com o Princípio de Franck-Condon, as transições eletrônicas ocorrem em um intervalo de tempo muito curto, de tal maneira que não ocorre mudança na posição nuclear ou na sua energia cinética durante a transição. Assim, a transição pode ser representada por uma linha vertical conectando as duas superfícies de energia potencial no diagrama energia (E) versus separação internuclear (r), e a transição mais provável é para o nível vibracional com a mesma distância internuclear que no ponto de retorno da oscilação, exemplo linhas AB e CD na fig.II.2 [35]. A figura mostra que a absorção AB é mais provável do nível vibracional

Fig.II.2 - Princípio de Franck-Condon.

zero do estado fundamental (o que é válido para a maioria das moléculas na fase condensada, em temperatura ambiente) para um nível vibracional superior do estado excitado. Também, a figura mostra que a emissão CD é mais provável do nível vibracional zero do estado excitado para um nível vibracional superior do estado fundamental. Esta consideração é válida, porque, geralmente, na fase condensada, em temperatura ambiente, o estado excitado das moléculas se equilibra termicamente (relaxação vibracional) antes da emissão, e, com isso, a emissão se dá exclusivamente do nível vibracional mais baixo do estado excitado. Assim, a emissão, correspondendo a dois estados eletrônicos, se dá em um comprimento de onda maior que a absorção correspondente aos mesmos estados eletrônicos. Deve ser enfatizado que moléculas reais são osciladores anarmônicos e, para moléculas diatômicas, o diagrama de energia potencial é aproximada pela curva de Morse. Além disso, para qualquer molécula contendo mais que dois átomos, a curva de energia potencial torna-se uma superfície em muitas dimensões por

causa do grande número de modos vibracionais possíveis. Assim, correspondendo a uma transição eletrônica particular, haverá uma multiplicidade de transições vibracionais e rotacionais tão proximamente espaçadas que elas irão se superpor, dando origem a uma banda de absorção larga e suave. Então, a forma da banda de absorção é determinada pelo Princípio de Franck-Condon e seu envelope é, por esta razão, conhecido como envelope de Franck-Condon.

Deve-se notar que a excitação leva a um alongamento da ligação. Isto é de se esperar sempre que o elétron excitado seja promovido a um orbital anti-ligante, com isso provocando um enfraquecimento da ligação. Com moléculas grandes e rígidas, por exemplo moléculas aromáticas, há uma pequena mudança na geometria devido à excitação, então o mínimo da superfície de energia potencial do estado S_1 é pouco deslocado em relação ao do estado S_0 [35]. Assim, no espectro de absorção das porfirinas, as transições (0→0) são prováveis de acontecer, dando origem a bandas de absorção, e , no espectro de emissão, aparecem duas bandas correspondentes às transições $Q_x(0→0)$ e $Q_x(0→1)$, correspondendo às emissões por fluorescência do estado singlete S_1 . A energia da transição 0→0 na emissão é menor do que na absorção 0→0, assim as bandas 0→0 de emissão e de absorção se separam. Isto ocorre devido à interação entre soluto e solvente (ou soluto e matriz polimérica no caso de filmes) na excitação [35]. Esta interação faz com que o nível de energia Q_x no estado excitado (Q_x^*) sofra um deslocamento (para menor energia), tornando a emissão 0→0 deslocada para o vermelho em relação à absorção (veja a fig.II.4, pag.28, que mostra os níveis de energia da H_2OEP e as diversas transições eletrônicas). Nenhuma emissão do estado singlete S_2 foi detectada em porfirinas de base livre como a H_2OEP , a H_2TPP (tetrafenilporfirina) e a H_2P [16], ou, então, foi encontrado um valor muito baixo para a sua eficiência quântica, por exemplo menos que 0,0003 para a H_2TPP [17].

O aumento da banda Q_y nas porfirinas de base livre, o pequeno gap de energia e o forte acoplamento entre os estados B e Q_y são responsáveis pela rápida desativação do estado S_2 , ocorrendo conversão interna (transição não radiativa), sob a forma de calor, deste para o estado S_1 .

A fig.II.3 mostra o espectro de absorção ótica de uma solução da H_2OEP em clorofórmio. As densidades óticas na região entre 300 e 450 nm estão divididas por um fator de 10, para poderem ser visualizadas na mesma escala da região entre 450 e 700 nm. Como mencionado acima, visualizam-se todas as quatro bandas Q, correspondentes às transições do estado fundamental S_0 ao estado S_1 , e a banda B, correspondente à transição de S_0 a S_2 . A tabela II.1 mostra os picos das bandas visualizadas nesse espectro, com as respectivas densidades óticas.

Fig.II.3 - Espectro de absorção ótica de uma solução da H_2OEP em clorofórmio.

Tab.II.1 - Picos do espectro de absorção ótica da fig.II.3 (Solução da H₂OEP em clorofórmio).

BANDA	COMPR. DE ONDA (nm)	DENSIDADE ÓTICA
B	400	2,3168
Q _y (1←0)	498	0,1831
Q _y (0←0)	534	0,1432
Q _x (1←0)	566	0,0941
Q _x (0←0)	619	0,0686

II.3 -EFICIÊNCIA QUÂNTICA DE FLUORESCÊNCIA DA PORFIRINA

Conforme mencionado no capítulo anterior, a conversão interna entre os estados eletrônicos superiores, por ser extremamente rápida, apresenta eficiência próxima de 100%. Isto se verifica para a H₂OEP, como mencionado no tópico anterior. Assim, podemos aplicar a equação I.14, pag.20, do capítulo anterior para a determinação da eficiência quântica de fluorescência da H₂OEP nos filmes preparados. Esta porfirina apresenta duas bandas de emissão, aproximadamente em 628 e em 695 nm, quando dissolvida em benzeno [16]. De acordo com a literatura [20,21], essas duas bandas exibem simetria especular com relação às bandas de absorção Q_x(0←0) e Q_x(1←0). Assim, não há emissão do nível Q_y. Também, não há emissão, em temperatura ambiente, de fosforescência de porfirinas de base livre em solução [19]. Assim, podemos supor que as eficiências quânticas da conversão interna de S₂ para S₁ e de Q_y para Q_x são iguais a 100%. Vamos supor, também, que não ocorre *intersystem crossing* para a H₂OEP. A fig.II.4 mostra os níveis de energia dessa

porfirina, indicando as diversas transições eletrônicas que podem ocorrer (consideradas as suposições feitas acima) devido à absorção de luz. As linhas retas verticais representam transições radiativas, e as curvas, transições não radiativas. À direita das linhas correspondentes às absorções estão representados os comprimentos de onda, em nm, característicos de cada absorção. Perto das linhas correspondentes às emissões do nível Q_x^* , mostra-se a razão ϕ de moléculas que decaem por emissão de luz e, ao lado da transição não radiativa correspondente, a razão $(1-\phi)$ das que decaem por calor. Também, estão indicados os comprimentos de onda correspondentes às emissões.

Fig.II.4 - Diagrama de níveis de energia e transições eletrônicas da H₂OEP.

Para efeito de simplificação, desprezaremos o calor gerado na relaxação do nível vibracional 1 para o nível vibracional 0 (zero) do estado fundamental, que advém da emissão $Q_x(0 \rightarrow 1)$. Isto não provoca muito erro, porque a energia correspondente a essa relaxação vibracional é baixa (cerca de 10% da energia correspondente a 620 nm) e, de acordo com a referência [16], a eficiência para esta emissão é cerca de 1,7 vezes menor que a da emissão $Q_x(0 \rightarrow 0)$, para a H_2OEP diluída em benzeno. Assim, para efeito de cálculo, ao aplicarmos a equação I.14 do capítulo anterior, é como se estivéssemos desconsiderando a emissão $Q_x(0 \rightarrow 1)$ da porfirina. A diferença para o resultado final, considerando ou não esta emissão, é pequena comparada aos erros obtidos na determinação da eficiência quântica de fluorescência da porfirina no filme de PMMA, utilizando a espectroscopia fotoacústica, conforme será visto posteriormente.

Podemos considerar quaisquer dois pontos de mesma densidade ótica correspondentes a duas bandas de absorção da porfirina, para o cálculo da eficiência quântica. Porém, tomando-se pontos correspondentes a bandas mais afastadas uma da outra, a diferença de energia é maior, o que provoca menos erro na determinação dos sinais fotoacústicos dos dois pontos. Fizemos o cálculo da eficiência quântica de fluorescência da porfirina, tomando pontos correspondentes à banda $Q_x(0 \rightarrow 0)$ e $Q_y(1 \rightarrow 0)$. Os resultados serão apresentados no capítulo IV.

II.4 - A MOLÉCULA DA QUINONA

As quinonas formam uma grande classe de moléculas de muita importância em sistemas biológicos, por serem receptoras de elétrons, participando em processos de transferência de elétrons, como a fotossíntese. A p-benzoquinona é a mais simples dicetona

cíclica conjugada [22,23]. Nós trabalhamos com a 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona, a DDQ, de peso molecular 227,01 g/mol, mostrada na fig.II.5 abaixo. De acordo com a referência [24], a substituição por cloro na parte externa do anel aumenta bastante a eletroafinidade da molécula p-benzoquinona. A tetracloro-p-benzoquinona, a cloranil, é a que apresenta a maior eletroafinidade apresentada na tab.I da referência [24]. Trocando-se dois átomos de cloro por dois radicais cianeto na molécula de cloranil, resulta em uma eletroafinidade ainda maior. Assim, a DDQ é a molécula que apresenta uma das maiores eletroafinidades da classe das quinonas.

Fig.II.5 - A molécula da DDQ.

II.5 - PROCESSOS FOTOFÍSICOS DA QUINONA

As absorções da p-benzoquinona no ultravioleta são devido a transições $\pi-\pi^*$ entre o estado fundamental S_0 e estados singletos excitados S_2 e S_3 . A banda de absorção no visível dessa quinona é fraca ($\log \epsilon_{\max} = 1,2$ em 445 nm, onde ϵ é o coeficiente de extinção) e corresponde a transições $n-\pi^*$ entre o estado fundamental e o estado singlete S_1 [22,23]. À medida que se aumenta a substituição da parte externa do anel por cloro, as bandas no ultravioleta

sofrem um deslocamento para menor energia e a banda no visível desloca-se para maior energia. É devido a isto que o espectro de absorção ótica da DDQ apresenta a banda no visível, correspondente à transição de S_0 para S_1 , com pico máximo deslocado para 387 nm. A fig.II.6 mostra o espectro de absorção ótica da DDQ, diluída em clorofórmio, na região entre 300 e 750 nm. Nota-se que a banda com pico em 387 nm estende-se por quase toda região do visível. À esquerda desta banda, há um "ombro" próximo a 340 nm, indicando outra banda superposta nesta região. Abaixo de ~310 nm, vê-se o surgimento de uma outra banda, bem mais intensa que as anteriores.

Nenhuma emissão do primeiro estado singlete excitado da p-benzoquinona e de seus derivados substituídos foi reportado [22]. Este fato é devido à eficiente desativação não radiativa desse estado. Para esta quinona, ocorre *intersystem crossing* para o estado tripleto T_1 via estado singlete S_1 . Uma vez alcançado o estado tripleto, este decai para o estado fundamental via *intersystem crossing*, ou seja, sem haver emissão de fosforescência, mesmo em baixas temperaturas [23].

Fig.II.6 - Espectro de absorção ótica convencional de uma solução da DDQ em clorofórmio.

CAP.III - METODOLOGIA EXPERIMENTAL

CAP.III - METODOLOGIA EXPERIMENTAL

III.1 - O ESPECTRÔMETRO FOTOACÚSTICO

O nosso espectrômetro fotoacústico é um de feixe duplo, com duas células fotoacústicas, uma contendo a amostra e a outra, um absorvedor negro, esta última servindo para a obtenção do espectro de emissão da lâmpada, para a normalização dos espectros obtidos. A fig.III.1 mostra o diagrama do espectrômetro fotoacústico.

A lâmpada de xenônio é da Oriel Corporation, modelo 66021, de 450 W, utilizando um *photofeedback*, para manter constante a sua emissão, e uma fonte de potência reajustável até 1kW. Regulamos a potência em 440 W.

Fig.III.1 - Diagrama do espectrômetro fotoacústico.

De acordo com a teoria mostrada no capítulo I, nota-se que o sinal fotoacústico aumenta linearmente com a intensidade da luz incidente na amostra. Assim, é vantajoso usar uma fonte de luz intensa e um monocromador de alta saída de luz (número f baixo). A função do monocromador é tornar a luz da lâmpada de xenônio, que é de emissão de faixa larga, monocromática. O nosso monocromador é da Thermo Jarrell Ash Corporation, modelo 82-497. Ele possui razão focal $f/3,8$ e comprimento focal 275 mm, equipado com três redes de difração: uma para o ultravioleta, com 2400 sulcos/mm, blaze a 260 nm e dispersão de 1,5 nm/mm, para ser utilizada na região 200-450 nm; a segunda para o visível, com 1200 sulcos/mm, blaze a 520 nm e dispersão 3,0 nm/mm, para ser usada na região 380-900 nm; e a terceira para o infravermelho próximo, com 300 sulcos/mm, blaze a 2,0 μm e dispersão 12,0 nm/mm, para ser utilizada na região 1,3-3,6 μm . Estabelecemos 1,0 mm para a fenda de saída do monocromador, utilizando a rede de difração para o visível, correspondendo a uma resolução de 3 nm.

O *chopper* para modular a luz é EG&G-PARC, modelo 194A. Ele é de natureza eletromecânica, possuindo ajuste de velocidade. Desta forma, possibilita ajustar a frequência de modulação da luz. Trocando-se o disco com as fendas para a passagem da luz, podemos conseguir uma faixa de variação de frequência de 3 a 500 Hz aproximadamente. O *chopper* pode ficar situado tanto na frente como atrás do monocromador. As fibras óticas são utilizadas para a duplicação do feixe de luz e para levá-lo até as células fotoacústicas.

São utilizados dois *lock-in* : um da Stanford Research Systems, modelo SR 530, e outro da EG&G-PARC, modelo 5210. Esses amplificadores *lock-in* possuem pré-amplificador interno. O microcomputador usado é um compatível com o IBM PC-XT, conectado a uma impressora Epson, modelo Apex 80, para a reprodução dos espectros obtidos. O sinal do *lock-in* EG&G-PARC entra no SRS para

usar o interfaceamento deste com o microcomputador. O *lock-in* SRS converte os dois sinais analógicos vindos das células, depois de amplificados, em sinais digitais que entram simultaneamente no microcomputador. Este faz a divisão do sinal vindo da amostra pelo da referência, tirando, assim, do espectro fotoacústico da amostra o espectro de emissão da lâmpada. Desta maneira, o espectro da amostra já sai normalizado. O microcomputador controla, também, o motor de passo Astrosyn da Minebea Company Ltd., tipo 23PM-C406, através de um *driver* apropriado, ligado a uma porta digital dele. O motor de passo, acoplado ao monocromador, é necessário para varrer todo o espectro na região que se quer trabalhar. Os espectros obtidos podem ser gravados tanto no disco rígido (*Winchester*) do microcomputador, como em disquetes, para posterior visualização dos espectros ou para se fazer cálculos matemáticos com eles, como, por exemplo, suavização dos espectros, soma, subtração, multiplicação ou divisão de um espectro por outro, média de vários espectros, etc.

As células fotoacústicas possuem microfones de eletreto, piezoelétricos. O microfone capta o sinal acústico proveniente da variação periódica de pressão dentro da célula. O sinal acústico é coletado e amplificado pelo *lock-in*. A função deste é amplificar sinais débeis e superpostos a ruídos elétricos [32,33]. A amplificação se dá com base no sinal de referência vindo do *chopper*, ou seja, somente os sinais que possuem a mesma frequência de modulação da luz (devida ao *chopper*) são amplificados pelo *lock-in*. Assim, a maior parte do ruído elétrico, que está superposto ao sinal que se quer amplificar, é desprezado pelo *lock-in*, que também é sensível à fase do sinal. Esta representa a defasagem que existe entre a luz incidente na amostra e o sinal fotoacústico coletado pelo *lock-in*.

Outra maneira utilizada para minimizar os ruídos elétricos, além da utilização dos amplificadores *lock-in*, é o

cálculo do valor médio das medidas feitas pelo sistema de aquisição de dados. Esse cálculo é feito pelo microcomputador que comanda o sistema. A aquisição de dados pelo microcomputador é através de uma porta digital ligada ao *lock-in*. Para cada ponto plotado no espectro, pode-se escolher o número de médias por ponto. Por exemplo, se o número de médias por ponto é igual a 50, o microcomputador adquire 50 dados por vez, calcula o valor médio dessas leituras e plota o ponto no espectro, que pode ser visualizado no monitor de vídeo acoplado a ele. Quanto maior o número de médias por ponto, mais devagar o espectro é varrido, devido ao aumento no tempo gasto pelo microcomputador para adquirir dados e realizar as médias. Desta forma, quando o sinal estiver fraco e ruidoso, deve-se aumentar o número de médias por ponto adquirido.

O sistema de aquisição de dados é controlado pelo software "Programa de Aquisição de Dados", desenvolvido pelo grupo de ótica do DFCM/IFQSC/USP. Esse programa fornece, também, recursos para o usuário definir os passos executados pelo motor de passo entre um ponto adquirido e outro; o número de pontos adquiridos entre os limites da região espectral escolhida; o número de portas digitais lógicas (se forem definidas três portas, o espectro obtido é normalizado); a amplitude máxima do gráfico, isto é, do espectro fotoacústico; sentido da obtenção do espectro (se do menor para o maior comprimento de onda ou vice-versa) e a constante de tempo do motor de passo, que representa o tempo de espera do programa, depois de o motor de passo ter girado, para haver nova aquisição de dados. A constante de tempo do motor de passo deve ser definida com base na constante de tempo do filtro passa-baixa do *lock-in*. Essa constante tem que estar relacionada com o tempo necessário para haver integração do sinal pelo *lock-in*. Os pontos de cada espectro adquiridos com o nosso espectrômetro fotoacústico foram obtidos a cada 0,97 nm, correspondendo a 14 voltas exatas do motor de passo.

Depois de corrido o espectro, o programa fornece vários recursos para visualização dele, tais como : visualização em separado do espectro não normalizado e o espectro de emissão da lâmpada, ou, então, o espectro normalizado; suavização matemática dos espectros; acesso aos pontos dos arquivos de dados; impressão dos espectros em folha de papel; etc. Pode-se, também, utilizar outros *softwares* disponíveis para o microcomputador, a fim de se trabalhar com os espectros obtidos, como, por exemplo, programas matemáticos, necessários para cálculos com os espectros.

III.2 - A CÉLULA FOTOACÚSTICA

Para se projetar uma célula fotoacústica, tem-se que ter alguns critérios em mente [5,11,13] :

- a. isolamento acústico do ambiente externo;
- b. minimização de sinal fotoacústico estranho que surge da interação do feixe luminoso com as paredes, a janela e o microfone da célula;
- c. tipo do microfone;
- d. meios para maximização do sinal acústico dentro da célula;
- e. o conjunto de requisitos das amostras a serem estudadas e o tipo de experimento a ser feito.

Detalha-se agora, de uma forma melhor, os critérios acima.

- a. Para isolar acusticamente a célula do ambiente externo, ela deve ser projetada com boa vedação acústica e com paredes de espessura suficiente para formar uma boa barreira acústica. Deve-se, também, tomar algumas precauções razoáveis para isolar a célula das vibrações do ambiente, como, por exemplo, apoiá-la em cima de um suporte amortecido ou de uma espuma macia. É bom, também, usar frequências de modulação da luz diferentes daquelas correspondentes às vibrações mecânicas do ambiente, e diferente de 60 Hz, que é a

freqüência da rede elétrica alternada.

b. Para minimizar qualquer sinal fotoacústico que pode surgir da interação do feixe luminoso com a janela e as paredes da célula, deve-se utilizar as janelas mais transparentes possíveis para a região espectral de interesse e construir o corpo da parte externa da célula com alumínio ou aço inoxidável polidos. Contanto que as capacidades térmicas dessas paredes sejam grandes, o sinal fotoacústico, resultante da absorção pelas paredes de parte da radiação incidente e espalhada, será bem fraco. Deve-se, também, deixar bem limpas as superfícies internas da célula, para evitar sinais devido a contaminantes das superfícies. Deve-se, ainda, projetar a célula de tal forma a minimizar a quantidade de luz espalhada que pode surgir do diafragma do microfone.

c. Deve-se utilizar microfones que possuem resposta plana de freqüência sobre uma grande faixa acústica e que possuem uma alta sensibilidade. Os microfones planos de eletreto, piezoelétricos, são bons exemplos e são os utilizados nas células fotoacústicas do nosso espectrômetro. Pode-se usar, também, microfones cilíndricos de eletreto que possuem uma grande área superficial, aumentando, com isso, sua sensibilidade. Porém, apresentam a desvantagem de não possuírem uma resposta plana de freqüência sobre uma faixa acústica larga, causando, assim, algum problema se se planeja fazer experimentos a diferentes freqüências de modulação da luz.

d. Como o sinal na célula fotoacústica varia inversamente com o volume do gás, deve-se tentar minimizar o volume do gás. Contudo, tem-se que tomar cuidado para não minimizar este volume ao ponto em que o sinal acústico produzido pela amostra sofra apreciável dissipação nas paredes e na janela da célula antes de alcançar o microfone. A distância entre a amostra e a janela da célula sempre

deve ser maior que o comprimento de difusão térmica do gás, uma vez que este, multiplicado por 2π , é a camada adjacente do gás que age como um pistão acústico, gerando o sinal na célula. Já foi mencionado que, para o ar a pressão e temperatura ambientes, essa camada é de apenas 1,5 mm a uma frequência de modulação da luz de 100 Hz. Outros métodos para aumentar o sinal fotoacústico inclui o uso de gases com uma alta condutividade térmica, o uso de gases a pressões mais altas e a temperaturas mais baixas, como pode ser visto nas equações para os casos especiais mostrados no capítulo I. Todos esses métodos farão aumentar o sinal fotoacústico sem limitar a escolha das frequências de modulação da luz.

e. Quão firmemente se deve seguir os critérios acima, dependerá, logicamente, do tipo de amostra usada (pó, gel, líquido, etc.), do seu tamanho e do tipo do experimento que se pretende fazer (baixa temperatura, alta temperatura, etc.).

A fig.III.2 mostra um esquema da célula fotoacústica que utilizamos, tendo sido projetada em nosso laboratório. O corpo dela é de alumínio e tem formato cilíndrico. O porta-amostra é uma peça cilíndrica de acrílico (PMMA), que é rosqueada para o interior da célula por intermédio de um suporte que encaixa em sua parte de baixo. A janela é de vidro BK-7 e é fixada por um anel rosqueado de latão, este possuindo um anel menor de teflon incrustado na parte de baixo, para poder pressionar a janela sem encostar a parte de metal nela. O microfone é de eletreto, piezoelétrico, da Archer, modelo 270-090, necessitando de um resistor de $1k\Omega$ ligado ao fio de saída de sinal, a fim de ser ligado ao pólo positivo da bateria (4,5 V).

Como pode ser visualizado na figura, o microfone e o resistor ficam dentro do corpo da célula. A parte onde fica o microfone é bem vedado com borracha de silicone, para isolamento

acústico do meio ambiente. Também por este motivo, usamos graxa de vácuo nas bordas do porta-amostra e da janela, para uma boa vedação acústica. O diâmetro da câmara onde fica a amostra é de 9,0 mm. A profundidade, isto é, a distância entre a janela e o fundo da câmara, onde a amostra fica depositada, é de 2,0 mm. Como os filmes que preparamos possuem uma espessura de $\sim 0,11$ mm, a altura da coluna de ar acima da amostra é $\sim 1,89$ mm. Veremos mais adiante que essa altura é maior que o comprimento de difusão térmica do ar, a pressão e temperaturas ambientes, na frequência de modulação da luz que utilizamos para a obtenção dos espectros dos filmes preparados. Isto é um requisito importante para que não haja perda de sinal fotoacústico.

Fig.III.2 - Visão em corte da célula fotoacústica.

III.3 - PREPARAÇÃO DOS FILMES

Os filmes foram feitos a partir de uma solução contendo a matriz polimérica, a porfirina H_2OEP e/ou a quinona DDQ , de modo que se espera que haja uma distribuição aleatória da porfirina e/ou da quinona nos filmes preparados. Testamos o melhor solvente para os três componentes formadores dos filmes. A porfirina e a quinona apresentaram boa dissolução em clorofórmio, à temperatura ambiente. Inicialmente, testamos o polímero policarbonato na forma de pequenos grãos. Porém, a sua dissolução em clorofórmio era lenta e precisava de aquecimento. Testamos sua dissolução em diclorometano, apresentando uma rapidez maior na sua dissolução. Porém, tivemos o problema da evaporação muito rápida deste solvente, inviabilizando o processo de preparação dos filmes. Assim, desistimos de fazer filmes com o policarbonato. O PMMA (poli-metil-metacrilato), por ser um pó muito fino, apresentou uma dissolução boa em clorofórmio na quantidade que utilizávamos dele, não necessitando de aquecimento. O clorofórmio foi o melhor solvente que achamos para dissolver o PMMA, a porfirina e a quinona, sem haver grande evaporação de solvente na preparação dos filmes e sem necessitar de aquecimento, pois altas temperaturas podem degradar as moléculas da porfirina.

Os filmes foram preparados com 300 mg de PMMA mais as soluções previamente preparadas da porfirina e/ou da quinona em clorofórmio. A concentração das soluções da porfirina era muito baixa. Assim, utilizávamos quantidades muito pequenas dela, tornando impossível a sua pesagem, para podermos determinar a concentração das soluções. Desta forma, as concentrações dessas soluções eram determinadas através da espectroscopia de absorção ótica, utilizando a Lei de Beer-Lambert [34,35]:

$$A(\lambda) = C \cdot \epsilon(\lambda) \cdot l \quad (III.1)$$

onde:

$A(\lambda)$ = absorbância ou densidade ótica no comprimento de onda λ ;

C = concentração da solução;

$\epsilon(\lambda)$ = coeficiente de extinção do soluto no comprimento de onda λ ;

l = caminho ótico para a luz atravessar a solução, sendo a espessura da cubeta porta-amostra do espectrofotômetro.

Na equação (III.1), se $\epsilon(\lambda)$ estiver em $M^{-1}cm^{-1}$ e l em cm, então a concentração da solução será dada em Molar. Verificamos que a solução resultante com o PMMA, a porfirina e/ou a quinona, possuindo um volume de 1,25 ml, apresentou a viscosidade ideal para fazermos os filmes na espessura de aproximadamente 0,11 mm. Esse foi o volume total que utilizamos para a solução resultante. Para evitar grande evaporação do clorofórmio, preparamos a solução resultante em um pesa-filtro, que é um recipiente apresentando uma tampa de vidro.

Os filmes são feitos, despejando a solução resultante do PMMA com a solução da porfirina e/ou da quinona em cima de uma placa de vidro bem limpa, e, logo a seguir, estiramos com o extensor de filmes que é mostrado na fig.III.3. Ele é constituído por uma régua niveladora, que é uma barra de aço retificado, bem lisa na superfície que fica em contato com a solução do polímero. Possui um micrômetro acoplado na parte da frente, fixado por um parafuso, para regular a altura da régua niveladora. Esta é presa a uma armação feita de alumínio anodizado. Despejamos a solução com o polímero sobre a placa de vidro, através do espaço vazio central do extensor e, a seguir, aplicamos a ele, da melhor maneira possível, uma velocidade constante, a fim de fazermos um filme de espessura homogênea. Verificamos que a altura da régua niveladora do extensor de filmes, regulada pelo seu micrômetro, não é o único fator determinante para a espessura dos filmes preparados. O que mais determina a espessura deles é a viscosidade da solução

Fig.III.3 - Visão em perspectiva do extensor de filmes.

resultante. Este foi o fator determinante para chegarmos aos valores das quantidades do PMMA e do clorofórmio ideais, para fazermos filmes de espessura em torno de $110\ \mu\text{m}$, juntamente com a regulação do micrômetro do extensor em um centímetro. O tamanho que obtemos para os filmes é suficiente para tirarmos vários pedaços, a serem colocados dentro da célula fotoacústica, sobrando ainda porção suficiente, para tirarmos espectros de absorção ótica, se forem necessários.

Inicialmente, começamos a preparar os filmes de porfirina ao ar livre, deixando-os secar, também no ambiente livre, e notamos que os espectros de absorção ótica, obtidos para esses filmes, eram bem diferentes daqueles obtidos para uma solução nova da porfirina em clorofórmio. Como a porfirina degrada-se facilmente sob a ação

do ar e da luz, começamos a preparar os filmes em ambiente inerte, ou seja, em uma câmara fechada, onde fazíamos fluir, constantemente, gás nitrogênio. A câmara possui luvas, comunicando com a parte exterior, através das quais podemos manusear coisas dentro dela. Colocamos a placa de vidro, o extensor de filmes, um vazador de rolhas (para cortar os pedaços de filme, a serem colocados dentro da célula fotoacústica, de uma forma circular, possuindo diâmetro em torno de 9 mm), uma pinça e alguns potes pretos de plástico com tampas, todos dentro da câmara com o nitrogênio. A solução viscosa, contendo o PMMA, a porfirina e/ou a quinona, preparada dentro do pesa-filtro, é levada para dentro da câmara, onde, a seguir, estiramos o filme. Dentro da câmara, os pedaços de filme são cortados e deixados para secar, em torno de doze horas, ao abrigo da luz ambiente (pois cobre-se a câmara com um pano preto), e, posteriormente, os pedaços de filme são guardados dentro dos potes, que são hermeticamente fechados com as tampas de plástico. Assim, evitamos ao máximo a ação do ar e da luz ambientes sobre os filmes preparados. Verificamos que esta foi a melhor maneira de fazermos os filmes, evitando a degradação da porfirina neles. Desta forma, obtivemos espectros confiáveis para os filmes da porfirina, parecidos com os obtidos para uma solução nova dela.

III.4 - OBTENÇÃO DOS ESPECTROS

Os espectros de absorção ótica são obtidos no espectrofotômetro da Varian, modelo Cary 2315, acoplado a um microcomputador, DS-15, para tornar a obtenção dos espectros de uma maneira mais simples e mais prática e, também, para gravar os espectros obtidos em disquetes, para posterior utilização deles. O microcomputador tem praticamente a mesma utilidade que o instalado

no nosso espectrômetro fotoacústico. Ele, também, é ligado a uma impressora Epson, modelo LX-800, tendo, como finalidade, a reprodução dos espectros obtidos.

Conforme mencionado anteriormente, o nosso espectrômetro fotoacústico é de feixe duplo, utilizando duas células fotoacústicas iguais. Observamos que as células, mesmo sendo iguais, apresentam respostas fotoacústicas diferentes, isto é, para uma mesma amostra, elas fornecem espectros ligeiramente diferentes. Verificamos isto, obtendo espectros de corpo negro com as duas células e fazendo a divisão do sinal obtido por uma pelo sinal da outra. Esta razão tem que dar um valor constante em toda a região espectral considerada, se as células apresentarem respostas iguais, pois as condições para elas são iguais. Porém, não foi verificado isto, indicando respostas diferentes das duas células. Uma célula, também, apresentou ser mais ruidosa que a outra. Desta maneira, mesmo tendo obtido todos os espectros dos filmes da porfirina e/ou da quinona, utilizando a montagem de feixe duplo, resolvemos fazer a normalização dos espectros fotoacústicos com o espectro de corpo negro, obtido com a mesma célula utilizada para as amostras. Com isso, evitamos problemas relacionados com respostas diferentes das duas células fotoacústicas. Obtivemos cinco espectros de corpo negro com a célula fotoacústica, utilizada para as amostras, em épocas diferentes, logicamente nos mesmos dias das obtenções dos espectros das amostras. Calculamos a média desses cinco espectros de corpo negro e a usamos para a normalização de todos os espectros obtidos para as nossas amostras. Assim, todos os nossos espectros fotoacústicos foram normalizados pelo mesmo espectro médio de emissão da lâmpada.

Vimos no capítulo I que o sinal fotoacústico é proporcional a ω^{-1} ou a $\omega^{-3/2}$, para os casos especiais. Assim, o sinal fotoacústico aumenta com a diminuição da frequência de modulação da luz. Como os nossos filmes apresentam concentração muito baixa da

porfirina, utilizamos a frequência mais baixa que conseguimos com o *chopper*, ou seja, 3 Hz. Verificamos que, nesta frequência, o sinal é forte e a relação sinal/ruído é bastante alta (aproximadamente 15/1 para a banda mais fraca da porfirina). Apesar de a frequência ser baixa, as equações de Rosencwaig-Gersho continuam válidas, porque o comprimento de difusão térmica do ar nessa frequência, a temperatura e pressão ambientes, é 1,4 mm, sendo menor que o comprimento da coluna de ar dentro da célula fotoacústica, que é 1,89 mm, conforme mencionado antes. Nessa frequência, nossas amostras são termicamente espessas, isto é, o comprimento de difusão térmica é menor que a espessura da amostra, pois o sinal fotoacústico para os nossos filmes varia aproximadamente com $\omega^{-3/2}$. Sabemos que são, também, opticamente transparentes para a região entre 450 e 700 nm, isto é, o comprimento de absorção ótica é maior que o comprimento da amostra.

Os espectros fotoacústicos de cada filme preparado foram obtidos para, no mínimo, quatro pedaços diferentes dos filmes. Assim, trabalhamos com a média dos quatro espectros fotoacústicos tirados para cada filme preparado. Se houvesse diferença de concentração da porfirina e/ou da quinona, ou diferença de espessura ao longo do filme preparado, o cálculo do valor médio dos espectros servia para corrigir essas distorções.

Todos os espectros fotoacústicos foram obtidos com o sistema de aquisição de dados realizando 100 médias por ponto adquirido, a fim de diminuir os ruídos elétricos e acústicos que aparecem no espectro. Na região entre 450 e 700 nm, o espectro demorava em torno de 35 minutos para ser varrido, devido à demora na aquisição de cada ponto dele. Essa demora está relacionada com o grande número de médias para cada ponto obtido do espectro e, também, por causa do tempo de espera para a integração do sinal pelo *lock-in*. A constante de tempo de integração do sinal pelo *lock-in* foi fixada em 1 s para a obtenção de todos os espectros.

Com isso, estabelecemos, através da constante de tempo do motor de passo, um tempo de espera de aproximadamente 1 s, para que haja tempo de o *lock-in* integrar o sinal antes de cada ponto ser adquirido.

Todas as manipulações matemáticas dos espectros foram realizadas, utilizando o programa "Mathcad" para o microcomputador. Também, foi usado o programa "Labcalc" para determinação de pontos dos espectros com maior precisão. Os gráficos e os espectros (fotoacústicos e de absorção ótica) finais foram gerados pelo programa "Grapher". Também, foi utilizado o *software* disponível para o microcomputador acoplado ao espectrofotômetro da Varian.

CAP.IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

CAP.IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 - OBTENÇÃO DA RELAÇÃO ENTRE O SINAL FOTOACÚSTICO E A CONCENTRAÇÃO DA PORFIRINA NOS FILMES

O coeficiente de absorção ótica de uma amostra, em um determinado comprimento de onda, é diretamente proporcional à sua concentração, sendo dado por:

$$\beta = 2,3.\epsilon.C \quad (\text{IV.1})$$

onde:

ϵ = coeficiente de extinção da amostra para o comprimento de onda considerado (em $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$);

C = concentração (em Molar) da amostra.

Nessa equação, β é dado em cm^{-1} . Para o filme de PMMA e H_2OEP , de concentração $1,2 \times 10^{-4}$ Molar, em 498 nm, $\beta = 2,8 \text{ cm}^{-1}$, o que implica $\mu_\beta = 0,36 \text{ cm}$, considerando $\epsilon = 1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Consideramos o coeficiente de extinção, em 498 nm, para a porfirina no filme de PMMA como sendo da ordem de $10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, que é próximo do valor citado na literatura, $1,4 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, para a H_2OEP dissolvida em diclorometano [18]. Como a espessura dos filmes é em torno de 0,011 cm, podemos ver que eles são oticamente transparentes em 498 nm. Em 397 nm, $\epsilon = 3,7 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ para a H_2OEP em diclorometano [18]. Assim, considerando $\epsilon = 3 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ para a H_2OEP no filme de PMMA, obtemos $\mu_\beta = 0,012 \text{ cm}$, ou seja, neste comprimento de onda, o filme da porfirina está no limite entre ser oticamente transparente e oticamente opaco.

É importante obter a relação entre o sinal fotoacústico e a concentração da porfirina nos filmes, a fim de sabermos se está havendo ou não saturação térmica e ótica para a obtenção do sinal. Se o sinal fotoacústico aumenta linearmente com a concentração da porfirina, efeitos de interferência devido à saturação térmica e

ótica não estarão presentes no experimento, dentro da faixa de concentração utilizada.

A saturação do sinal fotoacústico ocorre quando o comprimento de difusão térmica em uma amostra opticamente opaca é maior que o comprimento de absorção ótica [13,36]. Este modo de saturação resulta da interação entre processos térmicos e óticos dentro da amostra. Uma outra forma de saturação está no processo de excitação, isto é, a saturação ótica. Ela ocorre quando um nível de energia na amostra é bombeado mais rapidamente do que ele pode ser despopulado, ocorrendo mais quando lasers de potências altas são usados como fontes de excitação.

A relação de linearidade entre absorção e concentração vem da lei de Beer-Lambert, eq. III.1, pag.41, que diz que a absorbância de uma substância em um determinado comprimento de onda é diretamente proporcional à sua concentração, se não estiver havendo saturação ótica para a absorção de luz pela amostra.

As figuras IV.1 a IV.5 mostram os pontos experimentais obtidos dos espectros fotoacústicos de cinco filmes de concentrações diferentes da porfirina. Os pontos correspondem aos máximos das bandas existentes entre 380 e 700 nm. No eixo das ordenadas, representa-se o sinal fotoacústico PAS em unidades arbitrárias e no eixo das abscissas, a concentração da porfirina nos filmes preparados, em 10^{-4} Molar. As concentrações, em 10^{-4} Molar, da porfirina nos cinco filmes são: 0,58; 1,16; 1,74; 2,34 e 3,51. Nestas figuras, nota-se que existe uma relação de linearidade entre o sinal fotoacústico e a concentração da porfirina para todos os picos das bandas. Em todos os gráficos, estão mostradas as melhores retas ajustadas analiticamente aos pontos obtidos experimentalmente. Verifica-se que, em 398 nm, os pontos obtidos são os que mais fogem da linearidade (veja a fig.IV.1), porém não evidenciando saturação do sinal fotoacústico. Esse maior desvio da linearidade representa maior obtenção de erro experimental. Assim,

concluimos que, na faixa de concentração considerada, estamos fora da saturação ótica e térmica para a obtenção do sinal fotoacústico nesses comprimentos de onda. Para a obtenção desses gráficos, desconsideramos o sinal fotoacústico na região acima de ~670 nm, onde sabemos que não há absorção da porfirina e do PMMA nesta região¹. Assim, dos espectros fotoacústicos obtidos, subtraímos o sinal que aparece na região entre 670 e 700 nm. Este assunto será detalhado no próximo tópico.

Como na faixa de concentração desses cinco filmes de porfirina não ocorre saturação para a obtenção do sinal fotoacústico, podemos escolher qualquer concentração, dentro dessa faixa, para a porfirina nos filmes preparados juntamente com a quinona. No entanto, não é de nosso interesse utilizar uma concentração mais alta, porque é necessário evitar que haja interação entre as moléculas da porfirina. Assim, devemos usar a concentração mais baixa possível, contudo, fornecendo, ainda, uma boa relação sinal/ruído para a obtenção dos espectros fotoacústicos. A concentração que escolhemos foi aproximadamente $1,2 \times 10^{-4}$ Molar, porque o sinal fotoacústico para um filme da porfirina nesta concentração não é fraco (fornecendo uma relação sinal/ruído de aproximadamente 15/1 em 620 nm) e porque esta concentração para a porfirina está bem longe do valor correspondente à saturação.

¹ Obtivemos o espectro de absorção ótica de um filme de PMMA puro e observamos que não há absorção do PMMA na região do visível. Compare a fig.II.3, pag.26, correspondente ao espectro de absorção ótica de uma solução da porfirina em clorofórmio, com a fig.IV.7, pag.57, correspondente ao espectro fotoacústico de um filme de PMMA mais a porfirina, de concentração $1,16 \times 10^{-4}$ Molar. Nota-se, claramente, que o espectro fotoacústico apresenta sinal onde, observando o espectro de absorção ótica, vê-se que não há absorção da porfirina, ou seja, acima de aproximadamente 670 nm.

Fig.IV.1 - Relação entre o sinal fotoacústico em 398 nm e a concentração da porfirina nos filmes.

Fig.IV.2 - Relação entre o sinal fotoacústico em 498 nm e a concentração da porfirina nos filmes.

Fig.IV.3 - Relação entre o sinal fotoacústico em 530 nm e a concentração da porfirina nos filmes.

Fig.IV.4 - Relação entre o sinal fotoacústico em 565 nm e a concentração da porfirina nos filmes.

Fig.IV.5 - Relação entre o sinal fotoacústico em 619 nm e a concentração da porfirina nos filmes.

IV.2 - DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA QUÂNTICA DE FLUORESCÊNCIA DOS FILMES DE PORFIRINA

Como foi visto nos capítulos I e II, a obtenção da eficiência quântica de fluorescência da porfirina nos filmes de PMMA é bastante simples, utilizando a espectroscopia fotoacústica. Para isto, é necessário tomarmos dois comprimentos de onda diferentes, onde a amostra apresenta a mesma densidade ótica e sabermos em que comprimento de onda ela emite luz. Utilizando um espectro de absorção ótica da amostra, determinamos os dois comprimentos de onda onde ela apresenta a mesma densidade ótica e, através de um espectro fotoacústico (normalizado) da amostra, obtemos os sinais fotoacústicos correspondentes a esses pontos de

mesma densidade ótica.

A fig.IV.6 mostra o espectro de absorção ótica de um filme de PMMA e H₂OEP, cuja concentração é $1,24 \times 10^{-4}$ Molar. Neste espectro, as densidades óticas estão subtraídas por um fator igual a 0,034. Na região entre 350 e 450 nm, o espectro aparece dividido por um fator de 10, para poder ser visualizado na mesma escala utilizada para a região entre 450 e 700 nm. A tabela IV.1 mostra os picos das bandas correspondentes ao espectro, indicando as densidades óticas. Como a concentração da porfirina no filme é baixa, o espectro apresentou ser bastante ruidoso, assim, foi feita uma suavização matemática, utilizando o algoritmo de Savitsky-Golay, fator de suavização igual a 10. O próprio microcomputador acoplado ao espectrofotômetro realiza esta suavização. Podemos notar na figura que a absorção acima de ~670 nm não é zero (não

Fig.IV.6 - Espectro de absorção ótica de um filme de PMMA e Porfirina, de concentração $1,24 \times 10^{-4}$ Molar. As densidades óticas estão subtraídas por um fator de 0,034.

podemos esquecer que as densidades óticas estão subtraídas pelo fator 0,034), como no caso do espectro da solução da porfirina em clorofórmio (fig.II.3, pag.26). Mas nem a porfirina e nem o PMMA absorvem nesta região, o que significa que a densidade ótica apresentada aí é devido ao espalhamento de luz pelo filme, pois este não é perfeitamente liso na sua superfície. E sabemos que o espalhamento de luz varia com o índice de refração da amostra, conseqüentemente, variando com o comprimento de onda da luz incidente. Assim, preferimos obter os pontos, onde a amostra apresenta densidades óticas iguais, através do espectro da solução da porfirina em clorofórmio, fig.II.3, pois, neste caso, não temos o problema de espalhamento de luz. Esta escolha é válida, porque as bandas de absorção ótica da porfirina no filme de PMMA apresentam praticamente as mesmas posições que as bandas no espectro da sua solução em clorofórmio (compare a tabela IV.1 com a II.1, pag.27).

Tab.IV.1 - Picos do espectro de absorção ótica da fig.IV.6 (Filme de PMMA e H₂OEP).

BANDAS	COMPR. DE ONDA(nm)	DENSIDADE ÓTICA
B	397	0,1799
Q _y (1←0)	497	0,0473
Q _y (0←0)	530	0,0449
Q _x (1←0)	566	0,0418
Q _x (0←0)	620	0,0396

A fig.IV.7 mostra o espectro fotoacústico obtido para um

filme de PMMA e porfirina, de concentração $1,16 \times 10^{-4}$ Molar, nas duas regiões, entre 380 e 450 nm e entre 450 e 700 nm. Na região entre 380 e 450 nm, da banda de Soret, o espectro aparece dividido por um fator de 10, para poder ser visualizado na mesma escala que o espectro na região entre 450 e 700 nm. Os espectros, nas duas regiões, apresentam-se sem suavização matemática. A partir do espectro obtido na região entre 450 e 700 nm, determinaremos a eficiência quântica de fluorescência da porfirina no filme. Notamos neste espectro que existe um sinal fotoacústico na região acima de ~670 nm, onde já sabemos que não há absorção nem da porfirina e nem do PMMA nessa região. Verificamos que a célula fotoacústica gera um sinal pequeno, mas diferente de zero, nessa região onde não há absorção de luz. Esse sinal surge devido à absorção da luz, espalhada pela amostra, pelas paredes e pela janela da célula fotoacústica, produzindo um sinal de *background*. Mas, com a normalização do espectro, esse sinal teria que desaparecer, porque ele, também, aparece no espectro obtido com o corpo negro. Contudo,

Fig.IV.7 - Espectro Fotoacústico de um filme de PMMA e Porfirina, de concentração $1,16 \times 10^{-4}$ Molar.

o corpo negro que utilizamos, um pedaço de papel-carbono de datilografia, apresenta uma espessura menor que a dos filmes preparados. Isto provoca um volume maior na célula fotoacústica, quando ela está com o corpo negro, do que quando ela está com a amostra. Essa alteração de volume da célula faz com que os sinais de *background* sejam diferentes. Assim, com a normalização dos espectros, a divisão de sinais de *background* diferentes provoca o surgimento de sinal fotoacústico, onde não há absorção de luz pela amostra. Desta forma, subtraímos esse sinal de *background* do espectro fotoacústico da fig.IV.7, antes de o usarmos para a determinação da eficiência quântica de fluorescência da porfirina no filme.

A fig.IV.8 mostra o espectro de absorção ótica de uma solução da porfirina em clorofórmio. Nela, estão indicados os dois pontos escolhidos de mesma densidade ótica que serão utilizados para o cálculo da eficiência quântica de fluorescência da porfirina nos filmes. Esses pontos são determinados mais precisamente através do microcomputador. Os pontos são 619 e 482 nm. Portanto, na eq.I.14, pag.20, deduzida no cap.I, $\lambda_1=619$ nm, $\lambda_2=482$ nm e $\lambda^*=628$ nm. Utilizando esses valores, obtemos a equação IV.1 abaixo para a eficiência quântica de fluorescência da porfirina nos filmes de PMMA.

$$\phi = \frac{\frac{628}{619} \left(\frac{S_1}{S_2} - 1 \right)}{\frac{482}{619} \frac{S_1}{S_2} - 1} \quad (\text{IV.1})$$

De posse dos valores dos sinais fotoacústicos normalizados, S_1 e S_2 , correspondentes aos pontos de mesma densidade ótica 619 e 482 nm, respectivamente, aplicamos a equação IV.1 e obtemos a eficiência quântica de fluorescência do filme de porfirina especificado anteriormente. O resultado está mostrado na tab.IV.2 abaixo.

Fig.IV.8 - Espectro de absorção ótica de uma solução da H₂OEP em clorofórmio, mostrando os pontos escolhidos de mesma densidade ótica.

Tab.IV.2 - Eficiência Quântica de Fluorescência do Filme de PMMA e Porfirina, de concentração $1,16 \times 10^{-4}$ Molar.

COMPRIMENTO DE ONDA (nm)	SINAL FOTOACÚSTICO (U.A.)
619	0,3057
482	0,4175
ϕ (%)	63

Notamos que uma pequena variação na determinação dos sinais fotoacústicos, correspondentes aos pontos de mesma densidade ótica, não provoca uma grande variação no cálculo da eficiência quântica. Fizemos o cálculo, variando em 5% para mais e em 5% para menos a razão S_1/S_2 dos sinais fotoacústicos, provocando um

resultado para a eficiência quântica situado entre 58 e 67%. Porém, considerar que a faixa de erro na determinação da razão S_1/S_2 é de 10%, significa superestimar os erros, pois esta determinação é bastante precisa, utilizando microcomputador. O maior erro experimental está na determinação do ponto de mesma densidade ótica correspondente a 619 nm. Se errarmos em ± 1 nm a determinação do ponto 482 nm (que, também, é superestimar os erros), a eficiência quântica de fluorescência fica entre 56 e 67%, considerando os sinais fotoacústicos para 481 e 483 nm, respectivamente. Assim, podemos afirmar que a eficiência quântica de fluorescência da porfirina nos filmes de PMMA pode estar entre 56 e 67%, superestimando os erros experimentais. De acordo com a referência [16], a eficiência quântica de fluorescência para a H_2OEP dissolvida em benzeno é 13%, sendo um valor bem longe do nosso, obtido pela espectroscopia fotoacústica, fazendo as suposições mencionadas anteriormente, ou seja, considerando as conversões internas de S_2 para S_1 e de Q_y para Q_x como sendo 100% e que não ocorre *intersystem crossing* para a H_2OEP . As primeiras suposições tem fundamento na literatura, ref. [16], porém, para a suposição de que não ocorre *intersystem crossing* para a H_2OEP , não encontramos qualquer referência a respeito. A referência [19] menciona que, geralmente, para porfirinas de base livre em solução, em temperatura ambiente, não há emissão de fosforescência, não fazendo menção alguma sobre a eficiência para o *intersystem crossing* do nível singlete S_1 para o tripleto T_1 . Devido a isto, fizemos a suposição de que a eficiência para o *intersystem crossing* de S_1 para T_1 é desprezível para a H_2OEP , que pode não estar correta, provocando a alta discrepância entre o nosso valor obtido, para a eficiência quântica de fluorescência da H_2OEP no filme de PMMA, e o valor citado na referência [16], para a eficiência quântica de fluorescência da H_2OEP dissolvida em benzeno, que é de 13%. Esperávamos obter um valor um pouco acima deste, para o nosso caso, pois, em matrizes

rígidas, esperamos um aumento da eficiência quântica para as transições radiativas.

Conforme mencionado anteriormente, a equação I.14 não representa a realidade para o caso da H₂OEP, pois esta apresenta duas bandas de emissão, ao invés de uma única banda. Assim, teríamos que considerar duas eficiências quânticas, uma para cada emissão, e o resultado para a eficiência quântica total de fluorescência da porfirina seria a soma das eficiências para cada emissão. Fizemos o cálculo considerando essa segunda emissão (possuindo eficiência igual a 1,7 vezes menor que a da emissão em 628 nm [16]) e o resultado foi igual a 66% para a eficiência quântica total, ou seja, 3% a mais em relação ao caso considerado antes (63%). Como o erro na determinação da eficiência quântica é maior que esse valor, podemos afirmar que não há alteração no resultado final, se considerarmos ou não a segunda emissão (em 695 nm) da porfirina.

Para fins de comparação, determinamos, utilizando o mesmo método anterior para o cálculo da eficiência quântica de fluorescência por espectroscopia fotoacústica, o valor de ϕ para uma porfirina que, de acordo com a ref.[17], não fluoresce, a metalo-porfirina FeTPP (tetra-fenil-porfirina com um átomo de ferro no seu interior). Como ela não fluoresce, esperamos obter para ϕ um valor bem próximo de zero. A fig.IV.9 mostra o espectro de absorção ótica de uma solução da FeTPP em clorofórmio. A região entre 345 e 450 nm está dividida por um fator de 5, para poder ser visualizada na mesma escala da outra região. A figura mostra os dois pontos de mesma densidade ótica escolhidos para o cálculo da eficiência quântica, ou seja, 510 e 456 nm. Fizemos a suposição inicial que essa porfirina fluoresce em torno de 689 nm, pois ela apresenta a primeira banda de absorção com o máximo situado nesse comprimento de onda, como pode ser visualizado na figura IV.9. De posse do espectro fotoacústico de um filme de PMMA mais a FeTPP, mostrado na

Fig.IV.9 - Espectro de absorção ótica de uma solução da FeTPP em clorofórmio, mostrando os pontos escolhidos de mesma densidade ótica.

fig.IV.10, aplicamos a equação I.14, pag.20, do capítulo I e obtivemos $\phi=45\%$. Como essa porfirina não fluoresce, então esse valor para ϕ pode estar relacionado com o *intersystem crossing* que foi desprezado nas suposições iniciais, para poder aplicar a equação I.14 (pode estar relacionado também com o fato de a FeTPP estar em uma matriz rígida). Portanto, devemos considerar o *intersystem crossing* no nosso modelo, a fim de podermos utilizá-lo para essas porfirinas, a H_2OEP e a FeTPP. Porém, somente com os nossos dados atuais, não podemos aplicar um modelo ampliado, considerando o *intersystem crossing*, pois sabemos que o calor gerado neste processo de transição não radiativa é atrasado em relação ao gerado pela conversão interna. Assim, teríamos que obter espectros fotoacústicos em fase e em quadratura de fase para os

filmes das porfirinas, a fim de medir a defasagem dos sinais de calor gerados pela conversão interna e pelo *intersystem crossing*.

Fig.IV.10 - Espectro fotoacústico de um filme de PMMA e FeTPP.

IV.3 - ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DA PORFIRINA NOS FILMES PREPARADOS

Conforme mencionado no capítulo anterior, verificamos que a porfirina degrada-se com facilidade sob a ação da luz e do ar. Isto pode ser verificado na figura IV.11, que mostra o espectro de absorção ótica de uma solução da H_2OEP em clorofórmio, deixada dentro de um pesa-filtro colocado no ambiente livre, por uma semana. A região entre 345 e 450 nm apresenta-se dividida por um fator de 7, a fim de poder ser visualizada na mesma escala da outra região. Comparando com a figura II.3, pag.26, que mostra o espectro de absorção ótica de uma solução nova da porfirina em clorofórmio,

notamos uma imensa alteração no seu espectro, quando ela está degradada. Surge uma nova banda em 418 nm na região da banda de Soret, surgindo, também, duas novas bandas na região entre 450 e 700 nm, uma em 557 nm e outra em 597 nm, diminuindo de intensidade todas as outras bandas nesta região. Esta degradação, provavelmente, ocorre devido à oxidação pelo oxigênio do ar, favorecida pela ação da luz ambiente. Também, o próprio clorofórmio apresenta agentes residuais oxidantes que, com o decorrer do tempo, podem atuar nas moléculas da porfirina, oxidando-as. Verificamos que uma solução da porfirina em clorofórmio, deixada dentro da geladeira, envolta em um papel de alumínio, depois de uns dois meses, apresentou um espectro de absorção ótica, parecido com o da fig.IV.11, mostrando um alto grau de degradação (a coloração da solução mudou consideravelmente, dando para notar visualmente que a cor da solução passou de uma tonalidade vermelha para roxa). Assim, podemos afirmar que não é somente a luz que degrada a porfirina, mas, também, o oxigênio do ar e outros agentes oxidantes residuais presentes no clorofórmio.

Fig.IV.11 - Espectro de absorção ótica de uma solução velha da H₂OEP em clorofórmio.

Fizemos, também, um estudo da degradação da porfirina nos filmes preparados. A figura IV.12 mostra o espectro de absorção ótica do filme da H₂OEP, de concentração $1,24 \times 10^{-4}$ Molar, corrido após dois meses de o filme ter sido preparado. O eixo das densidades óticas está subtraído por um fator de 0,035. A região entre 350 e 450 nm está dividida por um fator de 14, para poder ser mostrada na mesma escala da outra região. O espectro está suavizado matematicamente, utilizando o algoritmo de Savitsky-Golay, fator de suavização igual a 10. O espectro obtido, quando o filme estava novo, está mostrado na figura IV.6 anterior, pag.55. Este filme foi deixado ao ar livre e à luz ambiente. Notamos uma grande semelhança entre o espectro da fig.IV.12 com o da fig.IV.11, relativo ao da solução degradada da porfirina, evidenciando o surgimento de uma nova banda na região da banda de Soret, em 408 nm, e duas novas bandas na região entre 450 e 700 nm, uma em 555 nm e outra em 594 nm, sendo que todas as outras bandas diminuem de intensidade. Verificamos que a mudança no espectro, devido à degradação da

Fig.IV.12 - Espectro de absorção ótica de um filme velho de PMMA e H₂OEP, de concentração $1,24 \times 10^{-4}$ Molar.

porfirina, ocorre paulatinamente, aumentando com o decorrer do tempo. As bandas que vão surgindo, vão aumentando de intensidade relativamente às outras correspondentes à porfirina não degradada. Isto é óbvio, porque, ocorrendo mesmo a degradação das moléculas, à medida que o tempo passa, vai diminuindo a quantidade de moléculas não degradadas da porfirina, provocando a diminuição da intensidade de suas bandas de absorção.

IV.4 - RESULTADOS OBTIDOS PARA OS FILMES DA PORFIRINA COM A QUINONA

A fig.IV.13 mostra o espectro fotoacústico para um filme de PMMA mais a quinona DDQ, de concentração $1,84 \times 10^{-2}$ Molar, na região entre 380 e 700 nm. Nota-se que, acima de ~500 nm, não há praticamente absorção da quinona, havendo um lento decaimento do sinal fotoacústico até um mínimo próximo de zero.

Fig.IV.13 - Espectro fotoacústico de um filme da quinona pura cuja concentração é $1,84 \times 10^{-2}$ Molar.

Obtivemos espectros fotoacústicos de cinco filmes da H₂OEP com a DDQ, onde a concentração da porfirina em todos eles é em torno de $1,2 \times 10^{-4}$ Molar e a da quinona, apresentando valores crescentes. A fig.IV.14 mostra o espectro obtido para um filme cuja concentração da quinona ($1,47 \times 10^{-4}$ Molar) é aproximadamente igual à da porfirina. Comparando com o espectro da fig.IV.7, pag.57, que é o espectro do filme da porfirina pura, de concentração $1,16 \times 10^{-4}$ Molar, vemos que, praticamente, não há diferença entre os dois, porque a concentração da quinona é bastante baixa. Há uma leve diferença de *background* visualizada na região abaixo de ~ 500 nm, devido ao aumento da absorção da quinona nesta região. Já para as figuras IV.15 a IV.18, que mostram os espectros para concentrações da quinona iguais a: $2,17 \times 10^{-3}$ M, $4,91 \times 10^{-3}$ M, $1,05 \times 10^{-2}$ M e $1,59 \times 10^{-2}$ M, representando, respectivamente, 19, 42, 83 e 141 vezes mais quinona em relação à porfirina, verificamos grandes diferenças em relação ao espectro da porfirina pura. Quando acrescentamos a quinona, que é aceitadora de elétrons, à porfirina,

Fig.IV.14 - Espectro fotoacústico de um filme cuja concentração da quinona é aproximadamente igual a da porfirina.

Fig.IV.15 - Espectro fotoacústico de um filme cuja concentração da quinona é aproximadamente 19 vezes a da porfirina.

Fig.IV.16 - Espectro fotoacústico de um filme cuja concentração da quinona é aproximadamente 42 vezes a da porfirina.

Fig.IV.17 - Espectro fotoacústico de um filme cuja concentração da quinona é aproximadamente 83 vezes a da porfirina.

Fig.IV.18 - Espectro fotoacústico de um filme cuja concentração da quinona é aproximadamente 141 vezes a da porfirina.

que é doadora de elétrons, e fazemos um filme com as duas, esperamos obter um espectro para esse filme diferente daqueles obtidos para o filme da porfirina pura e para o da quinona pura. Essa diferença é devido à formação de um complexo doador-aceitador. A luz, incidindo sobre o sistema formado pelas duas moléculas, induz a transferência de elétrons da porfirina para a quinona, formando o sistema P^+ e Q^- , sendo P a porfirina e Q a quinona. Esse processo é reversível, ou seja, tão logo acabe a incidência de luz sobre o sistema, ele retorna ao estado anterior em que as cargas não estão separadas. Assim, com a incidência de luz sobre o filme contendo as duas moléculas, esperamos obter espectros relativos ao sistema formado pelas cargas separadas.

O processo de transferência de elétrons é mais um que compete com a desexcitação radiativa do estado excitado singlete S_1 , diminuindo, então, a eficiência quântica de fluorescência da molécula doadora de elétrons. Estudos foram feitos, através da espectroscopia fotoacústica, sobre a supressão da fluorescência da clorofila em solução com a adição de aceptadores de elétrons [31]. Estes estudos indicaram um aumento do sinal fotoacústico no pico da banda de absorção da clorofila, em 660 nm, com o aumento da concentração dos aceptadores de elétrons. Porém, não há menção nessa referência sobre a alteração que ocorre em outros pontos do espectro da clorofila, com o aumento da concentração dos aceptadores de elétrons na solução. Misturas de doadores e aceptadores de elétrons, freqüentemente, exibem uma nova banda de absorção que não é encontrada nos espectros dos dois em separado. Esta banda corresponde à transição de transferência de carga e, geralmente, é larga e sem estrutura [35], podendo estar superposta às bandas correspondentes a cada componente da mistura. Assim, poderíamos supor que as bandas que vão surgindo nos espectros fotoacústicos dos filmes da porfirina com a quinona são as bandas de transferência de carga, relativas ao sistema P^+ e Q^- formado pela

transferência de elétrons da porfirina para a quinona. Contudo, notamos que, gradativamente, os espectros vão tornando-se semelhantes aos espectros da porfirina degradada. Se esta semelhança, realmente, representa degradação da porfirina ou transferência de elétrons dela para a quinona, é o ponto-chave que temos que determinar, para sabermos se podemos obter dados quantitativos a respeito da transferência de elétrons da porfirina para a quinona nos filmes preparados. Esta determinação foi dificultada devido aos efeitos da luz excitadora do espectrômetro fotoacústico sobre os filmes preparados, como descreveremos a seguir. Corremos vários espectros, um após outro, do mesmo filme, sem alterar as condições do espectrômetro. Verificamos que, para o filme da porfirina, a alteração é muito pequena, sendo desprezível depois de corridos quatro espectros em seguida. Para o filme da porfirina com a quinona, a alteração já é bastante grande do primeiro para o segundo espectro corrido em seguida. Veja as figuras IV.19 (a) e (b) adiante que mostram dois espectros fotoacústicos, obtidos em seqüência, para um filme da porfirina com a quinona, cuja concentração da quinona é cerca de noventa vezes a da porfirina. Não podemos comparar, quantitativamente, esses dois espectros, porque eles foram obtidos em frequências diferentes de modulação da luz, o espectro (a) foi obtido em 5 Hz e o (b), em 3 Hz. A alteração que ocorreu nesses dois espectros não pode ser devido à transferência de elétrons da porfirina para a quinona, porque este processo é reversível, não causando alteração de um espectro para outro obtido em seguida. A alteração que ocorreu nos espectros obtidos em seqüência é bem parecida com a degradação da porfirina, indicando que a luz excitadora do espectrômetro fotoacústico promoveu a degradação da porfirina nos filmes preparados com a quinona. Talvez porque a DDQ, sendo uma quinona fortemente oxidante, estando presente no filme, ajuda a degradar a porfirina, acelerando essa degradação na presença da luz do

Fig.IV.19 (a) - Primeira varredura do espectro fotoacústico de um filme da H_2OEP com a DDQ (~90 vezes mais quinona).

Fig.IV.19 (b) - Segunda varredura do espectro fotoacústico do filme especificado acima.

espectrômetro. Parece que a degradação ocorre mais devido à alta intensidade da luz incidente na amostra, quando ela está no espectrômetro fotoacústico. Verificamos isto, porque obtivemos três espectros de absorção ótica no espectrofotômetro da Varian, em seqüência, para um filme da porfirina com a quinona (sendo a concentração da quinona 42 vezes maior que a da porfirina), não havendo alteração perceptível nos três espectros obtidos. A intensidade da luz incidente na amostra, no espectrofotômetro da Varian, cuja potência da lâmpada, para a região do visível, é de 150 W, é bem menor que a do nosso espectrômetro fotoacústico, cuja potência utilizada para a lâmpada é de 440W. Não podemos esquecer que cada espectro fotoacústico demora cerca de 35 minutos para ser varrido na região entre 450 e 700 nm, tempo bastante grande para o filme ficar sob a ação da luz intensa do espectrômetro.

Resta saber se as primeiras varreduras dos espectros são confiáveis ou não, isto é, se, nas primeiras varreduras, estamos obtendo somente dados sobre transferência de elétrons ou os dois fenômenos juntos, a transferência de elétrons e a degradação da porfirina. Nas condições experimentais estabelecidas para obtermos os espectros fotoacústicos dos filmes da porfirina com a quinona, parece que as primeiras varreduras dos espectros já apresentam a degradação da porfirina, pois, correndo dois espectros em seguida, o efeito da degradação pela luz é bem visível. Portanto, esses espectros não servem para tirarmos parâmetros sobre a transferência de elétrons da porfirina para a quinona nos filmes, porque, provavelmente, apresentam os dois fenômenos misturados, a degradação da porfirina e a transferência de elétrons dela para a quinona. Algumas possíveis sugestões, para resolvermos este problema, são dadas, a seguir, nas conclusões.

CONCLUSÕES

CONCLUSÕES

Vimos que é bastante simples calcularmos a eficiência quântica de fluorescência da porfirina utilizada nos filmes preparados com o PMMA. Para isto, basta possuímos um espectro fotoacústico de um filme da porfirina e um espectro de absorção ótica dela, para podermos determinar os dois pontos de mesma densidade ótica. Como o espectro de absorção ótica, para o filme da porfirina, apresenta o problema de espalhamento da luz incidente na amostra, é preferível utilizar o seu espectro em solução com clorofórmio, pois, neste caso, não temos o problema de espalhamento de luz pela amostra. Isto é válido, desde que as bandas de absorção não sofram deslocamento, no espectro em solução, relativamente às posições delas no espectro obtido no filme. No nosso caso, notamos que as bandas da porfirina possuem praticamente as mesmas posições, tanto nos espectros obtidos para os filmes, quanto nos obtidos para as soluções em clorofórmio. Contudo, a determinação da eficiência quântica de fluorescência da H₂OEP nos filmes preparados com o PMMA apresentou uma diferença muito grande em relação ao valor citado na literatura, para a sua solução em benzeno. Possivelmente, essa diferença pode ser justificada devido ao nosso modelo não considerar o *intersystem crossing* do nível singlete excitado S₁ para o nível tripleto T₁, para a H₂OEP. Não sabemos de dados da literatura sobre a eficiência quântica do *intersystem crossing* para esta porfirina, e ela pode não ser desprezível, conforme consideramos. Se essa eficiência for alta, então temos que ampliar o nosso modelo, considerando o *intersystem crossing*, para podermos obter o valor para a eficiência quântica de fluorescência da H₂OEP nos filmes de PMMA.

O alto valor obtido para a eficiência quântica de fluorescência, nos filmes de PMMA, da porfirina FeTPP, que não

fluoresce em solução, pode estar relacionado também com o *intersystem crossing*, que o nosso modelo não considera. Porém, em uma matriz rígida, podemos esperar alguma fluorescência dela, porque pode haver um aumento da eficiência das transições radiativas. Contudo, não temos dados da literatura sobre a eficiência quântica de fluorescência da FeTPP em matrizes rígidas, a fim de compararmos com o valor obtido pela espectroscopia fotoacústica, aplicando o nosso modelo, que despreza o *intersystem crossing*.

Com o resultado do nosso trabalho experimental, verificamos que existem, ainda, muitos problemas a serem solucionados, para alcançarmos um dos nossos objetivos, que é o estudo do processo de transferência de elétrons da porfirina para a quinona nos filmes preparados com o PMMA. O nosso maior problema é a deterioração da H₂OEP nos filmes preparados com a DDQ. É bem provável que a causa da degradação da porfirina nesses filmes, ao obtermos os espectros fotoacústicos, seja a alta intensidade da luz excitadora do espectrômetro. Estudos preliminares mostram que fechar mais as fendas do monocromador diminui a degradação da porfirina nos filmes com a quinona, o que se observa correndo espectros seguidos. Podemos, também, diminuir a potência da luz incidente. O tempo de varredura dos espectros é muito longo, sendo, também, um dos fatores que provoca a degradação. Assim, temos que verificar se, diminuindo o tempo de exposição à luz do espectrômetro, não ocorre mais a degradação das moléculas da porfirina, enquanto estivermos correndo o espectro. Fazemos isto, diminuindo o número de médias por ponto adquirido, pelo sistema de aquisição de dados. Estas medidas provocariam a obtenção de espectros mais ruidosos, problema este que pode ser resolvido, obtendo espectros de mais amostras e tirando a média deles. Temos que verificar, também, porque só nos filmes em que há quinona ocorre a degradação da porfirina, não ocorrendo nos filmes da

porfirina pura. Parece que a quinona DDQ, que é uma das quinonas mais oxidantes que existem, ajuda a deteriorar a porfirina. Desta forma, devemos testar quinonas menos oxidantes nos filmes com a porfirina, a fim de verificarmos se ocorreria ainda a degradação desta nos filmes com a quinona. Precisamos estudar, também, se a luz intensa do espectrômetro fotoacústico afeta de alguma forma as moléculas da DDQ, de tal maneira que provocaria a degradação das moléculas da H₂OEP. Assim, devemos fazer filmes de PMMA mais a DDQ pura e verificar se, correndo espectros fotoacústicos seguidos, há alguma alteração neles, indicando que ocorreu alguma modificação nas moléculas da quinona.

Apesar de não termos alcançado o nosso objetivo de estudar o processo de transferência de elétrons entre a porfirina e a quinona, através da espectroscopia fotoacústica, podemos concluir, em termos finais, que esta técnica é de grande utilidade no estudo de materiais que são problemáticos para a espectroscopia de absorção ótica, como os que espalham muito a luz incidente e os materiais opacos. Podemos mencionar que um problema sério da espectroscopia fotoacústica está relacionado com a exigência de fontes de luz muito potentes. Devido à alta intensidade de luz incidindo na amostra, essa técnica tem seu poder diminuído, quando as amostras são sensíveis à luz intensa, degradando-se, como parece ser o nosso caso. Assim, esta questão, isto é, a degradação da molécula da porfirina nos filmes de PMMA, junto com a quinona, pela luz intensa do espectrômetro fotoacústico, precisa, agora, ser elucidada. Isto nos fornece um caminho para novas pesquisas que precisam ser realizadas.

Dando continuidade ao nosso trabalho, temos que ampliar o modelo utilizado para o cálculo da eficiência quântica de fluorescência da porfirina nos filmes. A extensão do modelo advém com a inclusão do *intersystem crossing* para a molécula da porfirina, se a eficiência quântica para essa transição não for

desprezível. Como o sinal fotoacústico para o calor gerado na transição correspondente ao *intersystem crossing* é atrasado em relação ao sinal gerado pela conversão interna, temos que fazer medidas do sinal fotoacústico em fase e em quadratura de fase, a fim de podermos determinar a defasagem entre os dois sinais de calor. Podemos, também, usar a técnica de espectroscopia de fluorescência, para determinarmos a eficiência quântica de fluorescência da porfirina nos filmes preparados. Assim, de posse do valor desta eficiência, podemos determinar, através da espectroscopia fotoacústica, a eficiência quântica do *intersystem crossing* para a porfirina utilizada nos filmes.

Para estudarmos o processo de transferência de elétrons da porfirina para a quinona, temos que determinar a banda (ou bandas) de transferência de carga relativa ao sistema formado pelas cargas separadas P^+ e Q^- . Da maneira com que fizemos no nosso trabalho experimental, ou seja, excitando e medindo com um único feixe de luz, fica difícil determinarmos essa banda, porque, praticamente, no mesmo instante em que excitamos a amostra, temos que medir o sinal fotoacústico gerado nas transições de transferência de carga. Assim, como continuidade do nosso trabalho, devemos utilizar outra metodologia para medir essas transições de transferência de carga. Podemos utilizar dois feixes de luz, um, não modulado, possuindo o mesmo comprimento de onda correspondente a uma das bandas de absorção da porfirina, e outro, modulado, sendo usado para varrer o espectro, isto é, para fazer a medida do sinal fotoacústico. Com essa metodologia, esperamos obter melhores resultados para o estudo da transferência de elétrons entre um doador e um aceitador de elétrons.

Finalizando, podemos tirar proveito dos nossos resultados experimentais obtidos para os filmes da H_2OEP com a DDQ, a fim de aplicar na área de Eletrônica Molecular. Esses filmes podem ser usados como memória eletrônica do tipo ROM (*Read Only Memory*), ou

seja, memória apenas de leitura. Como a luz de alta intensidade, incidindo no filme, promove uma alteração permanente nele, podemos armazenar imagens nas posições onde a luz incidiu. Posteriormente, podemos fazer uma varredura nesse filme, utilizando luz de baixa intensidade, de modo que a leitura não altere o que está gravado, e obter a imagem gravada na posição onde houve incidência da luz de alta potência. Abre-se, desta maneira, um campo vasto de aplicações desses filmes na área de Eletrônica Molecular.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

1. MAUGH II, T.H., *Science* **188**, 38 (1975).
2. ROSENCWAIG, A., *Opt. Commun.* **7**(4), 305 (1973).
3. ROSENCWAIG, A., *Anal. Chem.* **47**(6), 592A (1975).
4. ROSENCWAIG, A., *Phys. Today* **28**(9), 23 (1975).
5. ROSENCWAIG, A., *Rev. Sci. Instrum.* **48**(9), 1133 (1977).
6. BLANK, R.E. and WAKEFIELD II, T., *Anal. Chem.* **51**(1), 50 (1979).
7. N'SOUKPOÉ-KOSSI, C.N. and LEBLANC, R.M., *J. Molec. Struct.* **217**, 69 (1990).
8. ROSENCWAIG, A. and GERSHO, A., *Science* **190**, 556 (1975).
9. ROSENCWAIG, A. and GERSHO, A., *J. Appl. Phys.* **47**(1), 64 (1976).
10. ROSENCWAIG, A., *J. Appl. Phys.* **49**(5), 2905 (1978).
11. ROSENCWAIG, A., "Solid State Photoacoustic Spectroscopy", in: *Optoacoustic Spectroscopy and Detection*, ed. by Yoh-Han Pao, Academic Press, New York, 1977, cap.8.
12. CORNÉLIO, M.L., Tese de Dissertação de Mestrado, DFCM-IFQSC-USP, São Carlos, 1989.
13. ROSENCWAIG, A., "Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy", John Wiley & Sons, New York, 1980.
14. GOUTERMAN, M., *J. Chem. Phys.* **30**(5), 1139 (1959).

15. GOUTERMAN, M. and STRYER, L., J. Chem. Phys. 37(10), 2260 (1962).
16. OHNO, O., KAIZU, Y. and KOBAYASHI, H., J. Chem. Phys. 82(4), 1779 (1985).
17. TOBITA, S., KAIZU, Y., KOBAYASHI, H. and TANAKA, I., J. Chem. Phys. 81(7), 2962 (1984).
18. GONG, L. and DOLPHIN, D., Can. J. Chem. 63, 401 (1985).
19. GOUTERMAN, M., "Optical Spectra and Electronic Structure of Porphyrins and Related Rings", in: The Porphyrins, ed. by David Dolphin, Academic Press, New York, 1978, cap.1.
20. SOLOV'EV, K.N., Opt. and Spectrosc. 10, 389 (1961).
21. GURINOVICH, G.P., SEVCHENKO, A.N. and SOLOV'EV, K.N., Opt. and Spectrosc. 10, 396 (1961).
22. TROMMSDORFF, H.P., J. Chem. Phys. 56(11), 5358 (1972).
23. MOCK, R.S. and GRIMSRUD, E.P., J. Phys. Chem. 94, 3550 (1990).
24. FUKUDA, E.K. and MCIVER Jr., R.T., J. Am. Chem. Soc. 107, 2291 (1985).
25. ROCKLEY, M.G. and WAUGH, K.M., Chem. Phys. Lett. 54(3), 597 (1978).
26. FERREIRA, J.A., BARRAL, R., BAPTISTA, J.D. and FERREIRA, M.I.C., J. Lumin. 48-49, 385 (1991).
27. CHANCE, B., DEVAULT, D.C., FRAUENFELDER, H., MARCUS, R.A., SCHRIEFFER, J.B. and SUTIN, N., eds., "Tunneling in Biological

Systems", Academic Press, New York (1979).

28. LINDSEY, J.S. and MAUZERALL, D.C., J. Am. Chem. Soc. **105**, 6528 (1983).

29. JORAN, A.D., LELAND, B.A., GELLER, G.G., HOPFIELD, J.J. and DERVAN, P.B., J. Am. Chem. Soc. **106**, 6090 (1984).

30. WASIELEWSKI, M.R., NIEMCZYK, M.P., SVEC, W.A. and PEWITT, E.B., J. Am. Chem. Soc. **107**, 1080 (1985).

31. UPADHYAYA, V., TIWARI, L.B. and MISHRA, S.P., Spectrochimica Acta **41A**(6), 833 (1985).

32. Stanford Research Systems - Manual: Lock-in Amplifier Model SR 530 (1987).

33. EG&G - Princeton Applied Research - Instruction Manual: Lock-in Amplifier Model 5210 (1989).

34. CANTOR, C.R. and SCHIMMEL, P.R., "Biophysical Chemistry, Part II: Techniques for the study of biological structure and function", W. H. Freeman and Company, New York, 1980.

35. BARLTROP, J., "Principles of Photochemistry", Ann Arbor, London, 1978.

36. PERALTA, S.B. and MANDELIS, A., Appl. Phys. A **50**, 353 (1990).