UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESINSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

TIAGO GUALBERTO BEZERRA DE SOUZA

Caracterização espectroscópica da dinâmica eletrônica em moléculas
de porfirina

São Carlos
2015

TIAGO GUALBERTO BEZERRA DE SOUZA

Caracterização espectroscópica da dinâmica eletrônica em moléculas
de porfirina

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Física do Instituto de
Física de São Carlos da Universidade de
São Paulo, para obtenção do título de
Mestre em Ciências.

Área de concentração: Física Aplicada
Orientador: Prof. Dr. Leonardo De Boni

VERSÃO CORRIGIDA

(Versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos
2015

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do IFSC,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Souza, Tiago Gualberto Bezerra de
Caracterização espectroscópica da dinâmica eletrônica
em moléculas de porfirina / Tiago Gualberto Bezerra
de Souza; orientador Leonardo De Boni - versão
corrigida -- São Carlos, 2015.
113 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em
Física Aplicada) -- Instituto de Física de São Carlos,
Universidade de São Paulo, 2015.

1. Espectroscopia não-linear. 2. Moléculas de
porfirina. 3. Dinâmica populacional. I. De Boni,
Leonardo, orient. II. Título.

À minha família,
cujo amor incondicional, meu bem-querer
e a boa vontade foram essenciais para o desabrochar das minhas virtudes.
Através deles sobressai.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Leonardo De Boni por todas as nossas conversas e discussões. Sou grato pela sua ajuda e atenção nos momentos mais críticos durante a elaboração e execução deste trabalho.

Ao grupo de Fotônica – IFSC, cujo clima agradável favorece o cultivo do conhecimento.

À todos do Instituto de Física de São Carlos – professores, funcionários e colegas - cuja cooperação e trabalho competente também foram importantes para o meu aprendizado e desenvolvimento.

À CAPES pelo auxílio financeiro e concessão da minha bolsa de estudos. E às demais agências de fomento pelo apoio financeiro à pesquisa do grupo de Fotônica e, por conseguinte, à realização desta pesquisa.

Aos meus familiares, pelo apoio e incentivo ao longo desses anos de estudo que me conduziram até aqui. E em especial à Fabí, pela atenciosa revisão do meu texto.

E sem dúvida a todos os grandes e fortes, pois eles foram, e ainda são, o meu ponto de referência.

"Algo pensa em mim!"
Friderich Wilhelm Nietzsche

RESUMO

SOUZA, T. G. B. **Caracterização espectroscópica da dinâmica eletrônica em moléculas de porfirina**. 2015. 113 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

Neste trabalho descreve-se técnicas experimentais envolvendo espectroscopias ópticas lineares e não-lineares capazes de caracterizar efeitos de estados excitado singlete e tripleto em moléculas orgânicas fluorescentes. Efeitos como a absorção de estado excitado e a troca de paridade eletrônica singlete-triplete, tem ampla aplicação em diversas áreas de interesse humano. Logo, se faz necessário o estudo e desenvolvimento de materiais com essas características, tanto quanto o aprimoramento dos métodos de caracterização dessas propriedades. Este trabalho também consta com o estudo das propriedades espectroscópicas de moléculas de porfirina, as quais estão entre as principais moléculas utilizadas nas aplicações. Assim, submeteu-se um conjunto composto por vinte e uma moléculas, todas derivadas da molécula de porfirina e com quatro radicais acoplados a ela, às seguintes técnicas experimentais: Varredura-Z absorptiva e variações dessa técnica, desenvolvidas no grupo de Fotônica-IFSC, como a Varredura-Z por Trem de Pulsos (**ZTP**) e a medida da Fluorescência por Trem de Pulsos (**FTP**), afim de caracterizar os parâmetros espectroscópicos de cada amostra correspondentes ao modelo de Jablonski com cinco níveis de energia. A caracterização desse conjunto de porfirinas permitiu a avaliação da mudança na dinâmica populacional eletrônica causada por determinados radicais, que podem favorecer um determinado efeitos e, assim, otimizar uma molécula a uma dada finalidade.

Palavras-chave: Espectroscopia não-linear. Moléculas de porfirina. Dinâmica populacional.

ABSTRACT

SOUZA, T. G. B. **Spectroscopic characterization of electronic dynamic in porphyrin molecule**. 2015. 113 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

This work describes experimental techniques in linear and nonlinear optical spectroscopy able to characterize excited state singlet and triplet optical effects of fluorescent organic molecules. Effects like excited state absorption and intersystem crossing between singlet and triplet states have a broad application in several areas of human interest. So, it is useful the study and development of materials with those properties, as much as the characterization methods of them. It is also included in this work the study of the spectroscopic properties of porphyrin molecules, which are among the most used in the applications. Thus, a set of twenty one porphyrin based molecules were probed with the follow spectroscopic techniques: Absorptive Z-SCAN and variations of that technique developed in the IFSC-Photonics' Group as Pulse Train Z-SCAN and Fluorescence by Pulse Train, in order of characterize the spectroscopic parameters corresponding to a five energy level Jablonski diagram. The characterization of the whole set of porphyrins allowed a study of the change in electronic population dynamics in the porphyrin molecule caused by a specific radical, which may privilege a certain kind of effect and, consequently, manufacturing a molecule for a given application.

Keywords: Nonlinear spectroscopy. Porphyrin molecule. Population dynamics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Espectro eletromagnético e a classificação das regiões com a indicação dos tipos de transição energética.....	27
Figura 2 – Representação pictográfica do cátion da molécula de hidrogênio	32
Figura 3 – Representação de quatro níveis energia eletrônica em função da distância internuclear	33
Figura 4 – Representação da combinação das funções de onda gerando o orbital molecular em fase e fora de fase (direita) e a representação pictográfica (esquerda).	35
Figura 5 - Representação dos níveis de energia dos orbitais moleculares da molécula de H_2^+ , a seta representa o spin do elétron.	36
Figura 6 - Representação pictográfica de tipos de formação de orbitais moleculares a partir de orbitais atômicos do tipo p.....	36
Figura 7 - Estrutura base de uma molécula de porfirina de base livre (à esquerda) e acoplada (à direita).	40
Figura 8 – Representação dos orbitais de Gourterman.....	41
Figura 9 – Diagrama de energia representando os processos de luminescência molecular, os orbitais moleculares HOMO, LUMO e os estados vibracionais, a transferência ISC e o princípio de Franck-Condon	43
Figura 10 – Estrutura química e nomenclatura das amostras de moléculas de porfirinas utilizadas neste estudo.	44
Figura 11 - Diagrama de Jablonski.....	49
Figura 12 – Arranjo experimental para as espectroscopias que utilizaram o laser ANTARES em 532nm como fonte de excitação	64
Figura 13 – Trem de pulsos produzido pelo sistema <i>mode-lock</i> e <i>Q-Switch</i> do laser ANTARES. O gráfico do canto superior direito mostra a distância entre pulsos consecutivos.....	65
Figura 14 – Arranjo para retirar apenas o pulso de maior intensidade do trem de pulsos produzido pelo ANTARES. Os pulsos pretos e vermelhos possuem polarizações perpendiculares entre si.	67
Figura 15 – Diagrama de Jablonski com três bandas de energia, duas bandas singleto e uma banda de tripleto.	68

Figura 16 – Gráficos com a seção de choque de absorção (curva preta) e fluorescência normalizada (curva vermelha) para cada amostra estudada. Para visualizar a estrutura de absorção das bandas Q_s , os seus valores são mostrados multiplicados por um fator 10 (curva tracejada). Também é indicado o comprimento de onda referente a cada pico.....	70
Figura 17 – Espectro de absorbância na região das bandas Q (a) e de fluorescência para as amostras de referência e S9 (c). Estrutura química da amostra de referência (b). 76	
Figura 18 – Fluorescência resolvida no tempo com ajuste exponencial para quatro amostras com tempos de decaimento distintos.....	79
Figura 19 - Sinal de fluorescência da amostra S21 excitada pelo trem de pulsos.	82
Figura 20 – Razão da intensidade da fluorescência pela do pulso de excitação para cada pulso do trem. São exibidos os dados de apenas algumas amostras.	83
Figura 21 – Obtenção do tempo de transferência entre sistemas modelando os dados experimentais da amostra S21 com as equações de taxa para um sistema de três bandas.	84
Figura 22 – Representação pictográfica de um arranjo de Varredura-Z para a medida de uma não-linearidade refrativa positiva.	87
Figura 23 - Curva de Varredura-Z refrativo, mostrando os casos de n_2 positivo e negativo e os parâmetros de interesse.	88
Figura 24 – Curva de Varredura -Z absoritivo, exemplificando o efeito de uma não-linearidade populacional.	90
Figura 25 – Medida de Varredura-Z de uma amostra de CS_2	91
Figura 26 – Varredura-Z absoritivo para a amostra S10 em função da potência do feixe de excitação.....	92
Figura 27 – Diagrama de Jablonski com três níveis de energia.	93
Figura 28 – Varredura-Z absoritivo da amostra S10 junto com o ajuste do parâmetro σ_{12}	94
Figura 29 – Transmissão do trem de pulsos longe e no foco do feixe de excitação, para a amostra S10.	97
Figura 30 – Razão entre as intensidades de cada pulso do trem de pulsos na posição do foco e longe do foco. São exibidos os dados de apenas algumas amostras.	98
Figura 31 – Diagrama de Jablonski com cinco níveis de energia.	98
Figura 32 – Obtenção da sessão de choque entre bandas de tripleto modelando os dados experimentais com as equações de taxa para um sistema de cinco bandas.	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Concentração, peso molecular e fórmula química das amostras estudadas.....	47
Tabela 2 – Seção de choque de absorção em 532nm.	74
Tabela 3 – Resultados obtidos para a eficiência quântica das amostras estudadas.	77
Tabela 4 – Tempo de fluorescência das amostras estudadas.....	80
Tabela 5 – Tempo de troca entre sistemas das amostras estudadas.....	84
Tabela 6 – Tempos de decaimento radioativo, de conversão interna e eficiência quântica de tripleto das amostras estudadas.	85
Tabela 7 – Seção de choque de transição S1 → S2 em 532nm.	95
Tabela 8 – Seção de choque de transição T1 → T2 em 532nm.....	100
Tabela 9 – Razões entre as seções de choque de estado excitado e estado fundamental, para a excitação em 532nm.	102
Tabela 10 – Reapresentação dos valores obtidos para a eficiência quântica de tripletização, para a excitação em 532nm.....	104

SUMÁRIO

PRÓLOGO	23
1 ESPECTROSCOPIA ÓPTICA	27
2 ORBITAIS MOLECULARES.....	31
2.1 INTRODUÇÃO À TEORIA QUÂNTICA MOLECULAR.....	31
2.2 A TEORIA LCAO	34
3 MOLÉCULAS DE PORFIRINA	39
3.1 FLUORESCÊNCIA, FOSFORESCÊNCIA, ISC E CONVERSÃO INTERNA.....	41
3.2 AMOSTRAS.....	44
4 EQUAÇÕES DE TAXA	49
5 TEORIA DA INTERAÇÃO LUZ-MATÉRIA	55
5.1 ÓPTICA LINEAR.....	55
5.2 ÓPTICA NÃO-LINEAR.....	56
5.3 ABSORÇÃO DE ESTADO EXCITADO.....	61
6 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	63
6.1 ARRANJOS.....	63
6.2 TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS LINEARES	67
6.2.1 ABSORBÂNCIA E FLUORESCÊNCIA	68
6.2.2 EFICIÊNCIA QUÂNTICA DE FLUORESCÊNCIA.....	74
6.2.3 FLUORESCÊNCIA RESOLVIDA NO TEMPO (FRT)	77
6.2.4 FLUORESCÊNCIA COM TREM DE PULSOS (FTP)	80
6.2.5 PARÂMETROS COMPLEMENTARES	85
6.3 TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS NÃO-LINEARES.....	86
6.3.1 A TÉCNICA DE VARREDURA-Z	86
6.3.2 CARACTERIZAÇÃO DO FEIXE DE EXCITAÇÃO.....	91
6.3.3 VARREDURA-Z POR PULSO ÚNICO (ZPU).....	92
6.3.4 VARREDURA-Z POR TREM DE PULSOS (ZTP)	96
7 APLICAÇÕES	101
7.1 LIMITAÇÃO ÓPTICA.....	101
7.2 TERAPIA FOTODINÂMICA	102
EPÍLOGO.....	105
REFERÊNCIAS.....	107
APÊNDICE – NOMECLATURA QUÍMICA DAS AMOSTRAS	113

*“Anseio a chegada de novos físicos,
que tenham aspirações diferentes daquelas de seus predecessores.
Físicos que procuram o perigo. Físicos do custe o que custar!”*

PRÓLOGO

Neste trabalho descrevem-se algumas das diversas técnicas experimentais utilizadas em espectroscopia óptica, são elas:

Espectroscopia por Absorbância e Fluorescência Linear; Fluorescência Resolvida no Tempo (FRT); Fluorescência por Trem de Pulsos (FTP); Varredura-Z por Pulso Único (ZPU) e Varredura-Z por Trem de Pulsos (ZTP).

As três primeiras técnicas se encontram no rol da espectroscopia linear, enquanto que as duas últimas constam no grupo de espectroscopias não-lineares, nas quais as propriedades ópticas dependem também da intensidade do feixe de excitação.

Os alvos das técnicas citadas são geralmente cromóforos, que são moléculas com alta absorção da porção visível do espectro eletromagnético e frequentemente apresentam fluorescência e fosforescência. Há um cromóforo que se destaca, tanto do ponto de vista de suas aplicações, como de suas propriedades não-lineares: as moléculas de porfirina. As porfirinas são moléculas orgânicas versáteis com ricas propriedades fotoquímicas, com a vantagem extra de ter as propriedades dos seus estados excitados ajustáveis. Mudanças nas características do estado excitado das moléculas de porfirina podem ser controladas por modificações estruturais como: acoplamento de radicais com diferentes eletronegatividades mantendo ou não a simetria da molécula, incorporando metais a sua composição, alterando o tamanho e extensão da conjugação π , e entre outras. Todas essas qualidades alteram a orientação e magnitude do momento de dipolo permanente ou induzido dessas moléculas, o que permite modificar as suas características não-lineares e, assim, criar moléculas com melhores propriedades, adaptadas às suas aplicações.

Visando caracterizar e estudar as propriedades ópticas de estado excitados das porfirinas quando a elas são acoplados diversos tipos de radicais, submeteu-se um conjunto

composto por vinte e um derivados da molécula de porfirina às técnicas experimentais citadas. Os resultados experimentais foram analisados utilizando um diagrama de Jablonski com cinco níveis de energia, suficiente para estudar os efeitos da molécula de porfirina e, complementarmente, foi utilizado um conjunto de equações diferenciais acopladas, conhecidas como *Equações de Taxa*, para simular os dados experimentais e extrair os parâmetros do modelo.

Cada técnica experimental utilizada isola apenas um dos parâmetros espectroscópicos do diagrama com cinco níveis de energia, enquanto que relações entre eles provém outros. Os parâmetros espectroscópicos acessados pelas técnicas usadas foram:

Seções de choque de absorção ($\sigma_{01}^S, \sigma_{12}^S$ e σ_{12}^T) e taxas de decaimento ($k_{10}^S, k_{ci}^S, k_{isc}$ e k_f) entre os estados considerados no modelo, e as eficiências quânticas de fluorescência (Φ_f) e tripletização (Φ_T).

Dessa maneira, conduziu-se o desenvolvimento deste estudo em sete capítulos, dividido de maneira que o primeiro capítulo deste trabalho começa com uma introdução a espectroscopia óptica, dando uma noção preliminar e situando a espectroscopia óptica dentre os seus diversos tipos. Este resumo também explora as diversas vertentes da espectroscopia óptica, dando ênfase para aquelas que foram utilizadas nos experimentos realizados. Já o capítulo seguinte trata de mais uma introdução, desta vez aos orbitais moleculares. Ela se faz necessária porque este é um trabalho de espectroscopia molecular, de modo que o conceito de orbitais moleculares é de extrema importância para o completo entendimento dos efeitos observados. O capítulo inicia-se com a teoria quântica molecular que descreve o tratamento quântico aplicado às moléculas, explicando os seus pontos mais fundamentais; e em seguida é exemplificada a teoria LCAO, que é uma das abordagens mais utilizadas para a resolução dos orbitais moleculares.

O capítulo 3 faz a apresentação da molécula estudada, as porfirinas. Nele constam aspectos gerais desse cromóforo, como a sua absorção, propriedades da sua conjugação, efeitos da sua dinâmica eletrônica ligados a sua fluorescência, fosforescência e a transferência entre sistemas, e em resumo a importância do seu estudo espectroscópico dentro de um contexto geral. Também nesse capítulo se encontra o conjunto de moléculas de porfirinas que serão o alvo desse estudo, assim como as suas peculiaridades, a sua origem e o modo que as amostras foram preparadas para os ensaios experimentais.

O modelo utilizado para simular os resultados experimentais e obter os parâmetros espectroscópicos das amostras é apresentado no capítulo 4. Onde é descrito o modelo físico que explica a interação das amostras com a luz de excitação, o diagrama de Jablonski e os parâmetros espectroscópicos associados a ele. Logo em seguida contemplam-se as Equações de Taxa, que são resolvidas numericamente para a análise e obtenção de todos os parâmetros espectroscópicos, assim como as estratégias e suposições utilizadas para resolver esse sistema de equações diferenciais.

Toda a discussão sobre óptica linear e não-linear necessárias para o entendimento dos experimentos realizados encontram-se no capítulo 5. Neste ponto, introduz-se o efeito não-linear de absorção de estado excitado (*ESA*), que é um efeito chave no desenvolvimento deste trabalho, bem como sua existência na moléculas de porfirina.

O capítulo 6 trata de todas as técnicas experimentais empregadas para a caracterização espectroscópica das amostras. Nele estão descritos os equipamentos e arranjos ópticos, assim como os detalhes da execução de cada experimento. Ao longo do texto são exibidos gráficos contendo os dados obtidos para algumas amostras, a título de clareza do procedimento, e tabelas com todos os resultados adquiridos para todo o espaço amostral.

Por último, o capítulo 7 descreve duas das aplicações em que os resultados obtidos são de extrema relevância, juntamente com uma análise dos resultados e uma colocação destes frente ao cenário atual dessas aplicações.

“O homem por de trás dos óculos é sério, simples e forte.

Quase nunca conversa. Tem poucos, raros amigos”

1 ESPECTROSCOPIA ÓPTICA

Essencialmente a espectroscopia é o estudo da absorção e emissão de radiação eletromagnética por átomos ou moléculas em seus diversos estados (gasoso, líquido, sólido e plasma). Nas interações espectroscópicas, o estado de energia dos elétrons da amostra muda, e essa mudança em energia é encarada como uma transição quântica de um elétron em um estado de menor energia para um estado de maior energia, no caso de absorção, ou vice-versa, no caso de emissão. A transição entre estados de energia pode se dar em diversos níveis, por exemplo: nuclear, eletrônica, vibracional, rotacional e magnética (figura 1). (1-2)

Figura 1 - Espectro eletromagnético e a classificação das regiões com a indicação dos tipos de transição energética.

Fonte: Adaptada de Atkins (1).

Controlando os parâmetros de excitação do sistema e monitorando os parâmetros espectroscópicos de resposta (e.g. comprimento de onda, intensidade radioativa, coerência, etc) pode-se mapear/sondar os estados de energia e inferir conhecimento sobre a estrutura e/ou propriedades da amostra. Por exemplo, a estrutura energética da amostra pode ser determinada a partir de medidas dos comprimentos de onda das linhas espectrais emitidas pela amostra após a sua excitação. Já a intensidade das linhas espectrais traz informações a

respeito da probabilidade de que uma determinada transição ocorra, assim como também depende da sua função de onda e de suas simetrias.

A espectroscopia pode ser realizada em nível atômico ou molecular, sendo o último aquele que será relevante neste trabalho. No caso da espectroscopia molecular, diferente da atômica em que apenas mudanças nos níveis de energia eletrônicos são possíveis, existem mudanças em energia devido às rotações e vibrações das moléculas. Desse modo, a espectroscopia molecular é mais complexa do que a atômica e, conseqüentemente, permite o acesso a mais informações a respeito da estrutura e das propriedades desses sistemas.

Há elementos que são fundamentais para a espectroscopia, dos quais se pode realçar:

- a) Fontes de excitação: a escolha da fonte de excitação é bem particular e depende muito do experimento a ser realizado e das amostras a serem analisadas. Na espectroscopia óptica geralmente são utilizados lasers monocromáticos, podendo ou não ser sintonizáveis em frequência, ou uma fonte de luz com espectro de banda larga acoplado a uma grade de difração.
- b) Elementos ópticos: esses podem ser lentes, espelhos, grades de difração, filtros espaciais e de cores, cristais, etc. Em suma, qualquer objeto que cause uma modulação conhecida no feixe de luz de excitação ou no de resposta (transmissão, reflexão, fluorescência, etc), realçando um determinado efeito.
- c) Detectores: sua função principal é converter o sinal luminoso em corrente elétrica, para então ser digitalizado e armazenado por um programa de computador. A escolha do detector depende também da finalidade e especificidade do experimento, sendo os fatores de escolha principais: o tempo de resposta a um sinal luminoso na frequência da radiação medida e a adequação ao nível de intensidade do sinal. Em espectroscopia óptica são muito utilizados detectores a base de semicondutores, como silício (Si), germânio (Ge), e arseneto de gálio (GaAs). Outros são úteis para a quantificação de potência luminosa, sendo que para esse fim são usualmente utilizados fotodiodos.
- d) Amostras: assim como um elemento óptico, a amostra pode provocar uma mudança na radiação eletromagnética incidente sobre ela, pois a luz pode interagir com a amostra através de um efeito de absorção ressonante ou não-ressonante. Parâmetros da amostra podem ser modificados para alterar a sua resposta à luz, como por exemplo o caminho óptico da amostra e a densidade de absorvedores.

Classificam-se as espectroscopias ópticas em dois subconjuntos principais: **Espectroscopias de absorção e de emissão**. As espectroscopias de absorção são mais comumente usadas e fornecem informações sobre os estados de energia excitados, pois correspondem a transições de elétrons do estado fundamental, devido à absorção de energia, para estados excitados. Dessa forma, monitorando os parâmetros relacionados às absorções mapeiam-se os estados excitados de energia. Já as espectroscopias de emissão correspondem ao caso “inverso”; nelas analisa-se a radiação emitida pela amostra quando os seus elétrons, que já se encontram em um estado excitado de energia, decaem a qualquer um dos estados de menor energia, podendo essa emissão ocorrer de forma espontânea ou estimulada, radioativa ou não radioativa. Então, no caso de emissão radioativa, medindo a radiação emitida determina-se como ocorrem as transições entre esses estados. Geralmente, os espectros de absorção e de emissão entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado possuem simetrias, um em relação ao outro, porque os níveis de energia não são significativamente alterados, na maioria dos casos, pela diferente distribuição eletrônica dos estados fundamental e o primeiro excitado.

As espectroscopias também podem ser adjetivadas com mais duas denominações: **Espectroscopias lineares e não-Lineares**. (3) A espectroscopia linear faz alusão à óptica linear em que, basicamente, a polarização de um meio depende linearmente do campo elétrico da luz de excitação. No entanto, na espectroscopia não-linear a dependência entre a polarização e o campo elétrico da radiação passa a ter dependências de maior ordem com o campo elétrico, e para que essas dependências se tornem significativas é necessário que a intensidade do campo elétrico incidente tenha energia da ordem das ligações intra-atômicas ou intra-moleculares. (4) Ambos os casos serão discutidos mais detalhadamente no capítulo cinco que discute a interação de luz com a matéria.

Os diferentes tipos de espectroscopias se distinguem principalmente pelo comprimento de onda da radiação de excitação, pois os fótons interagem de forma diferente com a matéria dependendo da sua energia. Contudo, a espectroscopia mais relevante para o entendimento deste trabalho será a **espectroscopia óptica**. Ela atua na região visível do espectro eletromagnético e nas suas regiões adjacentes ($200nm < \lambda < 1100nm$), como o ultravioleta (UV) e o infravermelho (IR). Neste tipo de espectroscopia são acessados principalmente os níveis eletrônicos de energia e, conseqüentemente, são evidenciadas as transições entre níveis de energia eletrônicos da amostra. Isso se deve ao fato de que as transições entre os níveis de energia eletrônicos de amostras moleculares serem da ordem de alguns elétron-volts (eV), que coincide com a energia dos fótons nessa região do espectro eletromagnético.

Até agora se verificou a importância do comprimento de onda na espectroscopia, e como este define as suas classificações. No entanto, outro parâmetro de extrema importância, e que por si só define mais uma classe de espectroscopias, é o tempo. Controlar ou mensurar o tempo de interação, assim como o tempo de resposta, revela características importantes sobre a amostra. Esse tipo de espectroscopia é conhecida como **espectroscopia resolvida no tempo**; nela também se estuda a dinâmica temporal dos parâmetros espectroscópicos. Um exemplo desse tipo de espectroscopia, também muito utilizado neste estudo, são as técnicas de **fluorescência resolvida no tempo**. Resolver espectroscopicamente no tempo, geralmente, exige um sistema rápido de aquisição, capaz de resolver dinâmicas da ordem de nanosegundos, ou menos, pois as transições eletrônicas ocorrem nessa escala temporal.

Aquele que é bom e justo diz:

"O que não sou é o que é para mim Deus e a virtude!"

2 ORBITAIS MOLECULARES

A espectroscopia do átomo de hidrogênio foi fundamental para os fundamentos da mecânica quântica e para a sua comprovação como uma teoria sólida. Porém, como a maioria dos sistemas químicos são moléculas – como as moléculas de porfirina que são utilizadas neste trabalho – torna-se importante entender como a mecânica quântica é aplicada nesses sistemas. Por moléculas, diz-se um sistema de átomos quimicamente ligados, tal que nelas haja um compartilhamento de elétrons formando ligações covalentes, diferentemente das ligações iônicas em que os átomos se mantêm unidos através da atração coulombiana.

Assim como já foi dito, as espectroscopias podem ser aplicadas tanto a átomos, quanto a moléculas e, em ambos os casos, é costumeiramente empregado um tratamento físico semi-clássico, uma vez que os átomos e moléculas são sistemas tratados como quânticos e as ondas eletromagnéticas são abordadas a partir de uma abordagem clássica do eletromagnetismo.

O objetivo desta seção é dar uma breve descrição de uma das principais teorias, baseadas na mecânica quântica, que descrevem as ligações moleculares, a teoria LCAO (do inglês: linear combination of atomic orbitals).

2.1 INTRODUÇÃO À TEORIA QUÂNTICA MOLECULAR

A mecânica quântica foi extremamente bem sucedida em realizar uma descrição da matéria em nível atômico. As suas propriedades puderam ser descritas matematicamente de maneira analítica e em pleno acordo com os experimentos, permitindo melhor o entendimento do seu comportamento e previsões sobre esses sistemas. Embora a mecânica quântica trate com precisão o átomo de hidrogênio, ela não provê uma descrição analítica de sistemas mais complexos (átomos com mais de um elétron, átomos pesados, moléculas, etc). Porém, já que a mecânica quântica se mostrou superior às outras teorias no nível atômico, é esperado que, com algumas aproximações e hipóteses, ela possa ser utilizada para obter boas estimativas para os parâmetros desses sistemas mais complexos (métodos perturbativos independentes e dependentes do tempo, variacionais e a teoria LCAO).

São apresentados os fundamentos do modelo para a mais simples das moléculas diatômicas, o cátion da molécula de hidrogênio (H_2^+), pois é um caso simplificado em comparação com moléculas maiores, e cuja extrapolação é apenas uma questão de complexidade matemática. Esse sistema é composto por apenas dois prótons unidos por uma ligação covalente e um elétron (figura 2).

Figura 2 – Representação pictográfica do cátion da molécula de hidrogênio

Fonte: Elaborado pelo autor.

Visto que dois prótons formam o núcleo dessa molécula, deve-se considerar não apenas a interação entre o elétron e cada próton, mas também a interação entre os componentes do núcleo.

A expressão para a hamiltoniana total desse sistema inclui: três termos para a energia cinética, uma para cada partícula do sistema, e três termos para a energia potencial, que considera a interação entre todos os constituintes.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_p}\nabla_{p_1}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_p}\nabla_{p_2}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}, \quad (1)$$

tal que, p_1 e p_2 indiquem cada um dos prótons, e r_1 , r_2 e R as distâncias entre o elétron e cada um dos prótons e a distância internuclear, respectivamente.

A equação 1 não possui solução analítica, e é aqui que a primeira aproximação se faz necessária. Considerando que o próton é muito mais pesado que o elétron (≈ 1836 vezes) supõe-se que para uma transição eletrônica o núcleo não se move. Embora o núcleo de fato altere a sua configuração após uma transição eletrônica, o seu movimento é tratado como independente (aproximação de Born-Oppenheimer). (1) Essa aproximação conduz às seguintes equações:

$$\Psi_{molecula} = \Psi_{Nuc} \times \Psi_{el}$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right) \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el} \quad (2)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_{p1}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_{p2}^2 + E_{el}(R) \right) \Psi_{nuc} = E_{nuc} \Psi_{nuc}$$

O conjunto de equações 2 mostram a separação da função de onda devida ao elétron e a devida ao núcleo, tal que na parte eletrônica mantém-se R constante e na nuclear mantém-se a energia potencial eletrônica (E_{el}) fixa. As duas equações devem ser resolvidas simultaneamente.

No entanto, geralmente despreza-se a equação do núcleo e estima-se o potencial eletrônico a partir de considerações clássicas. Contudo, um tratamento mais completo pode ser empregado e faz uso de uma série de potências de R para calcular a energia. A partir de procedimentos como esse constroem-se gráficos da energia eletrônica em função da distância internuclear.

Figura 3 – Representação de quatro níveis energia eletrônica em função da distância internuclear

Fonte: Elaborado pelo autor.

A figura 3 mostra um esboço para a curva de energia potencial para o estado fundamental e os três primeiros estados excitados. A energia da molécula é mínima na distância de equilíbrio (mínima energia potencial) do estado fundamental, que não necessariamente é a mesma para os estados excitados. Nem todos os estados excitados são estáveis, sendo que alguns deles podem existir apenas por um curto período de tempo, pois o seu sistema nunca chega ao equilíbrio.

2.2 A TEORIA LCAO

Os elétrons presentes em moléculas são descritos por **orbitais moleculares (OM)** (5), assim como os elétrons em átomos são descritos por orbitais atômicos. Ao invés de ser localizada num átomo individualmente, a função de onda do elétron se estende por toda a molécula.

Existem vários meios de descrever matematicamente um orbital molecular. Há um método, por exemplo, que leva em consideração apenas os elétrons na camada de valência (*ligação de valência*). Porém, o método mais simples e que também conduz a bons resultados é a teoria LCAO. Nesta teoria, usa-se o método variacional linear para criar combinações lineares de orbitais atômicos para cada um dos constituintes da molécula a fim de construir o orbital molecular. No caso da molécula H_2^+ , o exemplo mais simples, tem-se:

$$\phi_{H_2^+} = c_1 \Psi_{H(1)} + c_2 \Psi_{H(2)} \quad (3)$$

Por razões de simetria, é razoável esperar que c_1 seja igual a c_2 , pois não há preferência pelo elétron entre estar ligado ao primeiro ou segundo átomo de hidrogênio do núcleo. O que fornece duas possibilidades: a soma ou diferença entre $\Psi_{H(1)}$ e $\Psi_{H(2)}$ (os índices H(1) e H(2) referem-se à função de onda do hidrogênio de índices 1 e 2). Com essa consideração e supondo que o elétron esteja no estado fundamental, temos duas combinações lineares dos orbitais atômicos para formar o orbital molecular.

$$\begin{aligned} \phi_{H_2^+,1} &= c_1 (\Psi_{H(1)} + \Psi_{H(2)}) \rightarrow \sigma_g \\ \phi_{H_2^+,2} &= c_1 (\Psi_{H(1)} - \Psi_{H(2)}) \rightarrow \sigma_u \end{aligned} \quad (4)$$

O novo orbital molecular, chamado de sigma (σ), possui simetria cilíndrica e pode ser classificado como *gerade* (palavra em alemão para *ligado*), ou *ungerade* (palavra em alemão para *anti-ligado*). O primeiro caso é uma construção em fase das funções de onda do átomo de hidrogênio, e o segundo uma construção fora de fase (figura 4).

Figura 4 – Representação da combinação das funções de onda gerando o orbital molecular em fase e fora de fase (direita) e a representação pictográfica (esquerda).

Fonte: Adaptado de Ball (2).

A função de onda molecular pode ser normalizada:

$$\int \phi_{H_2^+,1}^* \phi_{H_2^+,1} d\tau = c_1^2 \left(2 + 2 \underbrace{\int \Psi_{H(1)}^* \Psi_{H(2)} d\tau}_{S_{12}} \right) = 1 \quad \therefore c_1 = \frac{1}{\sqrt{2 \pm 2S_{12}}} ; \quad (5)$$

tal que a integral S_{12} gera um número positivo e é conhecida como *Integral de Superposição*.

Desse modo, a teoria LCAO provê uma função de onda aceitável para o orbital molecular da molécula H_2^+ .

Pode-se, então, derivar as propriedades desse sistema, como as auto-energias para os OM ($E = \langle \phi_{H_2^+} | \hat{H} | \phi_{H_2^+} \rangle$). Supondo uma hamiltoniana puramente eletrônica e que a distância internuclear seja R, tem-se as seguintes auto-energias:

$$E_g = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}} \quad (6)$$

$$E_u = \frac{H_{22} - H_{12}}{1 - S_{12}}$$

$$H_{11} = H_{22} = \int \Psi_{H(1)}^* \hat{H} \Psi_{H(1)} d\tau \quad \int \Psi_{H(2)}^* \hat{H} \Psi_{H(2)} d\tau$$

$$H_{12} = H_{21} = \underbrace{\int \Psi_{H(1)}^* \hat{H} \Psi_{H(2)} d\tau = \int \Psi_{H(2)}^* \hat{H} \Psi_{H(1)} d\tau}_{\text{Integrais de Ressonância}} \quad (7)$$

As igualdades $H_{11} = H_{22}$ e $H_{12} = H_{21}$ apenas são verdadeiras porque se trata de uma molécula homo-nuclear. Caso se tratasse de uma molécula hetero-nuclear cada termo seria

distinto. Nota-se, também pela simetria da nuvem eletrônica, que σ_g possui menor energia que σ_u , o que pode ser visualizado com o auxílio do diagrama da figura 5 para as auto-energias de cada estado.

Figura 5 - Representação dos níveis de energia dos orbitais moleculares da molécula de H_2^+ , a seta representa o spin do elétron.

Fonte: Adaptado de Ball (2).

Para moléculas com mais constituintes e com maior número de elétrons, outros orbitais moleculares serão relevantes, como por exemplo o orbital molecular do tipo π , formado pelos orbitais atômicos p (figura 6) e, que por sua vez, são mais energéticos que os orbitais moleculares σ_g e σ_u .

Figura 6 - Representação pictográfica de tipos de formação de orbitais moleculares a partir de orbitais atômicos do tipo p.

Fonte: Adaptado de Ball (2).

Uma característica especial dos orbitais moleculares π é a sua capacidade de formar **sistemas conjugados**. Conjugação, em química, é a ligação entre dois orbitais π sobrepondo uma ligação σ , mais comumente conhecida como **dupla ligação**. Compostos formados pela alternância entre duplas e simples ligações geram orbitais moleculares em que os seus elétrons

ficam **delocalizados**, ou seja, os elétrons dessas ligações não ficam restritos a um sítio em particular, mas se tornam “livres” para percorrer a conjugação. Devido a essa liberdade, o momento de dipolo dessas moléculas aumenta em magnitude, o que geralmente melhora a sua absorção de radiação eletromagnética nas regiões do UV e visível, entre outras propriedades. Em geral, vale a regra:

“Quanto maior o número de moléculas conjugadas, maior será o comprimento de onda em que a molécula absorve”.

Para os casos em que as moléculas tem muitos elétrons as transições eletrônicas se dão entre o orbital molecular ocupado de mais alta energia, ou **HOMO** (do inglês: *Highest Occupied Molecular Orbital*), e o orbital molecular desocupado de mais baixa energia, ou **LUMO** (do inglês: *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), através da excitação por luz que coincida, em energia, com a diferença energética entre esses orbitais moleculares e quando a transição for permitida pelas regras de transição por dipolo elétrico. Os estados HOMO e LUMO também são chamados de estado fundamental e estado excitado, respectivamente.

*"Deus criou o homem e concedeu-lhe livre arbítrio,
para escolher entre o bom e o ruim, o certo e o errado, o bem e o mal.
E se assim realmente foi, Ele concedeu ao homem a razão,
e com ela o homem conclue que não há deuses!"*

3 MOLÉCULAS DE PORFIRINA

As porfirinas são um grupo de moléculas orgânicas hetero- e macro-cíclicas, cuja base é formada por quatro grupos aromáticos pirrole ligados por pontes de metino (figura 7-a). Seu nome vem da derivação da palavra em grego para *roxo*, devido à sua absorção e cor característica. Elas representam um grupo químico grande, pois diversos tipos de radicais podem ser acoplados à sua estrutura-base e elas podem acomodar um metal de transição no seu centro, sendo denominadas metaloporfirinas (figura 7-b) (6).

Há dois sítios distintos onde os radicais podem ser acoplados ao macro-ciclo da porfirina por substituição eletrofílica (7): nas posições 5, 10, 15 e 20, em que são chamados de *meso* substitutos, e nas posições 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 e 18, em que são chamados de *β -pirrole* substitutos (figura 7). O primeiro tipo ocorre naturalmente, enquanto que o segundo só pode ser obtido através de síntese laboratorial. Todas as moléculas usadas neste estudo possuem seus radicais na posição de *meso* substitutos.

A incorporação de metais à estrutura das moléculas porfirinas modifica as propriedades não-lineares de seus compostos (8-11). Três representantes bem conhecidos das metaloporfirinas (figura 7-b) são a hematoporfirina, que possui um íon de ferro e está presente nos glóbulos vermelhos do sangue, a clorofila, que possui um íon de magnésio e é encontrada nas células vegetais, e a vitamina B12, que possui um átomo de cobalto. Nos dois primeiros casos a porfirina está relacionada à troca gasosa e pela cor característica de cada um desses compostos.

Figura 7 - Estrutura base de uma molécula de porfirina de base livre (à esquerda) e acoplada (à direita).

Fonte: Elaborado pelo autor

O interesse nas moléculas de porfirina surge da sua intensa absorção na região visível do espectro eletromagnético, das suas propriedades ópticas não-lineares (12), bem como da sua participação em vários processos biológicos. Para entender melhor as porfirinas, e todas as suas propriedades ópticas citadas, é necessário embasamento em fotoquímica, portanto segue uma introdução ao tema.

A absorção de determinadas frequências de luz nas moléculas geralmente está associada à presença de certos tipos de ligações químicas. A essas ligações dá-se o nome de **cromóforos**, pois eles são responsáveis pelas cores das substâncias em que estão presentes.

Um tipo muito comum de cromóforo é a ligação dupla entre carbonos ($C=C$) que absorve em torno da região de 180nm (ultravioleta) e excita um elétron a um orbital molecular mais energético. No entanto, quando essa ligação faz parte de um sistema conjugado, essa transição pode ser deslocada até a região visível do espectro eletromagnético, dependendo do comprimento da conjugação. Nos sistemas conjugados a transição HOMO-LUMO se dá entre os orbitais moleculares π ligados e anti-ligados ($\pi_g \rightarrow \pi_u$) (1-2) e devido à longa conjugação das porfirinas, elas se tornam excelentes absorvedoras de radiação visível. E por causa da cor intensa que elas apresentam, são amplamente utilizadas em corantes e pigmentos para as mais diversas aplicações. Mais a diante, no sub-capítulo 6.2.1 que trata da absorbância das amostras, vê-se que o espectro característico das porfirinas é composto por duas regiões distintas, a primeira entre 380-500nm contendo uma banda (chamada de banda B), e a segunda entre 500-750nm composta por quatro bandas (chamadas de bandas Q) denominadas de IV, III, II, I, ($\lambda_{IV} > \lambda_{III} > \lambda_{II} > \lambda_I$) sendo a primeira (IV) é aquela imediatamente seguinte à banda B. O espectro linear das porfirinas é entendido através de um modelo com quatro OM sendo eles dois orbitais π_g : HOMO e HOMO-1; e dois orbitais π_u excitados: LUMO e LUMO+1 (figura 8).

Figura 8 – Representação dos orbitais de Gourterman

Fonte: Elaborado pelo autor.

A teoria prevê que a mistura desses dois estados de energia, cria um estado excitado de alta energia, gerando a banda B (ou banda de *Soret*) com uma grande força de oscilador, e um estado excitado de mais baixa energia com menor força de oscilador, gerando as bandas *Q* (13-14).

Porém nas metaloporfirinas outro mecanismo de absorção está presente. Devido à presença do íon metálico, elétrons do orbital atômico *d* desse íon podem ser transferidos para o anel conjugado e tal transição é conhecida como **transferência de carga**. (1) Os parâmetros espectroscópicos das metaloporfirinas são consideravelmente diferentes das porfirinas de base livre, pois há uma maior simetria da nuvem eletrônica. Como efeito do íon metálico na estrutura da porfirina a estrutura das bandas *Q* mudam, neste caso formada apenas por duas bandas, designadas por α e β . Especula-se que a estabilidade do complexo metálico pode estar relacionado com as amplitudes relativas entre essas duas bandas. Observa-se que quando $\alpha > \beta$ o metal forma um complexo quadrado-planar com a porfirina, e no caso contrário ($\alpha < \beta$) os metais são facilmente substituídos por prótons. (7)

As porfirinas são moléculas que apresentam **fotoluminescência** e **transferência entre sistemas** (*ISC*, do inglês: *intersystem crossing*). A fotoluminescência é a emissão de fótons pelos materiais após sofrerem uma excitação. Nas porfirinas, os processos de fotoluminescência incluem a fluorescência e a fosforescência.

3.1 FLUORESCÊNCIA, FOSFORESCÊNCIA, ISC E CONVERSÃO INTERNA

Fluorescência é a emissão de luz pelo decaimento espontâneo dos elétrons do primeiro estado singleto excitado (no caso das porfirinas) para o estado fundamental. Da mesma forma define-se a fosforescência, porém o decaimento se dá de um estado de tripleto de mais baixa

energia e o estado fundamental. Por causa que a fosforescência corresponde a um decaimento proibido por regras de transição por dipolo elétrico, o retorno dos elétrons para o estado fundamental se dá através preferencialmente por outras vias, nesse caso mais prováveis que a radioativa (quadrupolo elétrico, colisões, transferência de energia, etc), e consequentemente, a emissão radioativa por fosforescência é lenta (de 10^{-3} s até minutos). Outra característica fundamental que decorre da diferença entre a fluorescência e a fosforescência é que a primeira se extingue logo após o cessamento da excitação, que abasteça o LUMO continuamente com elétrons, assim a fluorescência dura apenas poucos nanossegundos (10^{-9} s) após o termino da excitação.

A energia dos fótons emitidos, em ambos os casos, é igual à diferença de energia entre os estados nos quais ocorre as transições. Como as transições radioativas se dão muito rapidamente ($\sim 10^{-15}$ s), os núcleos atômicos, por serem muito mais massivos, não conseguem se reorganizar durante a transição para minimizar a energia da nova distribuição eletrônica e, por isso, elas se realizam sem que haja mudança da configuração nuclear. É o que declara, equivalentemente, o princípio de *Franck-Condon* (15):

Durante uma transição eletrônica, a mudança de um estado vibracional para outros será mais provável quando houver a maior sobreposição entre as funções de onda dos estados vibracionais.

Devido às regras de seleção de dipolo elétrico, a excitação radioativa de um elétron no estado fundamental singleto para o primeiro estado excitado do tripleto é proibida em sistemas atômicos e pouco provável em sistemas moleculares. Logo, para que haja fosforescência, o estado tripleto excitado adquire população através do decaimento de elétrons de outro estado singleto excitado de mais alta energia. Durante o decaimento é maior a probabilidade de haver troca de paridade do spin dos elétrons e, consequentemente, a troca entre sistemas singleto-tripeto. A esse decaimento se dá o nome de transferência entre sistemas (ISC, do inglês *intersystem crossing*) e, como o LUMO é o primeiro estado de maior energia que o estado tripleto menos energético, a sua contribuição é a mais significativa. O ISC, apesar de ser uma transição proibida por dipolo elétrico, ocorre nos sistemas moleculares devido à sobreposição das funções de onda do estado singleto excitado com a o estado de tripleto. Adicionalmente, um forte acoplamento spin-órbita da molécula muda os critérios de transição comparados ao caso onde não há esse acoplamento. Em metaloporfirinas esse acoplamento é ainda maior por conta do íon metálico, o que torna o ISC ainda mais provável

do que nas porfirinas de base livre. A figura 9 ilustra o diagrama de energia de um sistema onde ocorre a fluorescência, fosforescência e a transferência entre sistemas.

Figura 9 – Diagrama de energia representando os processos de luminescência molecular, os orbitais moleculares HOMO, LUMO e os estados vibracionais, a transferência ISC e o princípio de Franck-Condon

Fonte: Elaborado pelo autor.

Complementarmente, ilustra-se na figura 9 a dinâmica eletrônica entre o estado fundamental e os estados excitados de singlete e tripleto, destacando também os estados de energia vibracionais ($V_i's$) de cada estado eletrônico e ressalta-se o efeito de relaxação vibracional (conversão interna-Ci). Na conversão interna o elétron excitado em determinado nível vibracional decai muito rapidamente para outro de mais baixa energia ($10^{-12}s$), o que leva esse elétron para o estado de mínima energia dentro da banda eletrônica e, nesse caso, pode haver mudança na distância internuclear. Logo, as transições eletrônicas se dão, mais frequentemente, entre o estado vibracional de mínima energia do LUMO e estado vibracional de maior energia do HOMO. Outra forma, mais pertinente, de se declarar o princípio de Franck-Condon é dizer que as transições radioativas são verticais no diagrama da figura 9.

3.2 AMOSTRAS

Neste trabalho foi usado um conjunto de amostras composto por vinte e uma porfirinas (denominado de conjunto S), sendo que cada elemento do conjunto $(Si)^*$ se diferencia dos outros por possuir unicamente quatro radicais acoplados a sua estrutura. As amostras foram sintetizadas no *Trinity Biomedical Sciences Institute* do *Trinity College Dublin-Ireland* sob a responsabilidade do professor Mathias O. Senge que, em colaboração com o professor Leonardo de Boni, forneceu as amostras para que fossem caracterizadas com as técnicas que serão discutidas neste trabalho. Modelos e técnicas similares aos utilizados neste trabalho foram usados pelo professor Senge e seus colaboradores a fim de estudar as sínteses das moléculas de porfirinas 5,10- A_2B_2 no regime de nanosegundos, a correlação da sua estrutura e das propriedades não-lineares e o efeito de solventes sobre esse composto. (11,16-18)

Os radicais acoplados às porfirinas mudam a dinâmica eletrônica entre os seus níveis de energia, mudança essa é avaliada através da mudança dos parâmetros espectroscópicos de cada amostra. Então foram selecionados alguns radicais, em sua grande maioria envolvendo um grupo *fenil*, para estudar sua influência nas propriedades não-lineares e nos parâmetros espectroscópicos. Dessa maneira, pode-se avaliar quais conjuntos de radicais são adequados para determinadas aplicações, visando à maximização da utilização das propriedades ópticas das porfirinas. A seguir, é exibida a estrutura química das porfirinas utilizadas neste trabalho.

Figura 10 – Estrutura química e nomenclatura das amostras de moléculas de porfirinas utilizadas neste estudo.

continua

* O índice $i \in \mathbb{N}^*$, denomina cada uma das amostras.

continuação

S7 **S8** **S9** **S10** **S11** **S12** **S13** **S14** **S15** **S16** **S17** **S18** **S19** **S20** **S21**

Fonte: Elaborado pelo autor.

Quando puras e à temperatura ambiente, as amostras se encontram no estado sólido (em pó ou flocos) e, para realizar os experimentos, foi necessário diluí-las em concentrações da ordem de 10^{-4} molar, pois nesta concentração a agregação das moléculas pode ser desprezada, assim como manter baixa a absorção óptica para evitar efeitos de reabsorção da fluorescência e emissão estimulada.

Os agregados de porfirinas exibem propriedades distintas dos seus constituintes e foram uma vasta área de pesquisa (19). Dois tipos de agregados de porfirinas têm sido muito estudados: os *agregados-J* (lado-a-lado) e os *agregados-H* (face-a-face). Ambos podem ser distinguidos dos seus monômeros através do espectro de absorção, pois os agregados-J exibem um largo deslocamento do seu espectro para o vermelho, enquanto que nos agregados-H o deslocamento é para o azul, em relação ao espectro do monômero (20). São diversas as aplicações desses agregados em materiais não-lineares (21), células solares orgânicas (22) e sensores ópticos (23).

Para todas as amostras o solvente usado para as diluições foi o dimetilsulfóxido (DMSO), solvente aprótico e polar, escolhido por sua baixa volatilidade e alta solubilização das moléculas de porfirina, além de não absorver luz na região do UV-VIS (à pressão e temperatura ambiente). Também é sabido que o solvente afeta as propriedades espectroscópicas das amostras (e.g. espectro de absorção e fluorescência, dinâmica molecular, etc.) e, por isso, é importante ressaltar que os resultados apresentados neste trabalho foram todos obtidos para amostras dissolvidas em DMSO. A tabela 1 mostra a fórmula química, o peso molecular e a concentração (em número de partículas por volume) para cada amostra. O volume da cada solução foi de 5ml.

No apêndice A consta a nomenclatura química (em inglês) por extenso de cada amostra utilizada.

Tabela 1 – Concentração, peso molecular e fórmula química das amostras estudadas.

Amostra	Ref.	Formula química	Peso molecular (g/mol)	Concentração* ($10^{17} \# / \text{cm}^3$)
S1	(24)	$\text{C}_{51}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_7$	829,9494	2,0(3)
S2	(25)	$\text{C}_{39}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}$	584,7929	2,5(5)
S3	(26)	$\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_2$	724,8067	2,5(6)
S4	(24)	$\text{C}_{47}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{O}_7$	802,8724	2,0(6)
S5	(27)	$\text{C}_{49}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_5$	762,8498	2,0(4)
S6	(24)	$\text{C}_{46}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_2$	678,8195	2,3(8)
S7	(28)	$\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{N}_5\text{O}_5$	681,7789	2,1(7)
S8	(28)	$\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_3$	546,6588	3,5(6)
S9	(24)	$\text{C}_{50}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_6$	790,8599	1,4(6)
S10	(26)	$\text{C}_{45}\text{H}_{37}\text{N}_5\text{O}_2$	679,8076	2,9(4)
S11	(29)	$\text{C}_{40}\text{H}_{31}\text{N}_5\text{O}_2$	613,7064	2,6(7)
S12	(30)	$\text{C}_{46}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_4$	732,7841	2,4(3)
S13	(29)	$\text{C}_{47}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_3$	712,8773	2,2(8)
S14	(31)	$\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{O}_2$	760,9234	2,6(4)
S15	(31)	$\text{C}_{46}\text{H}_{50}\text{N}_4$	658,916	1,9(6)
S16	(25)	$\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_2$	578,7022	2,6(5)
S17	(32)	$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{N}_4$	518,6502	2,5(2)
S18	(25)	$\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}$	500,6334	2,2(5)
S19	-	$\text{C}_{44}\text{H}_{43}\text{BN}_4\text{O}_2\text{Zn}$	736,0388	2,1(3)
S20	(33)	$\text{C}_{43}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{Si}$	634,8424	2,6(6)
S21	(28)	$\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Zn}$	626,0354	1,9(4)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para as medidas ópticas, as soluções encontravam-se em uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 2mm, servindo, assim, de porta amostras, com exceção apenas das medidas do espectro de fluorescência, nas quais foi utilizado uma cubeta também de quartzo com caminho óptico de 1cm.

* O símbolo “#” se refere ao número de moléculas.

Escuta! Que eu quero ouvir.

Levanta! Escuta também com os teus olhos.

E quando chegares a acordar, acordado ficarás. Eternamente!

4 EQUAÇÕES DE TAXA

Processos moleculares que ocorrem com a absorção ou emissão de luz são costumeiramente descritos pelo diagrama de **Jablonski***. (15) Esse diagrama ilustra as transições eletrônicas que ocorrem entre as bandas de energia e, embora não esteja representado nesse diagrama, em cada banda de energia eletrônica existem numerosos estados de energia vibracionais e rotacionais. Porém, a título de simplificação, são apenas exibidos os estados de energia eletrônicos, que são representados por linhas horizontais. Nesse diagrama, para indicar processos de transição radioativos são utilizadas setas contínuas, enquanto que os não-radioativos são representados por setas tracejadas.

Figura 11 - Diagrama de Jablonski.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A figura 11 mostra o nível de energia singleto fundamental[†] (S_0), o primeiro (S_1) e segundo excitado (S_2), estado de triplete de mais baixa energia (T_1) e excitado (T_2), e os processos relacionados à absorção de luz pela molécula. Obviamente o diagrama de Jablonski pode ser muito mais complexo e envolver outras bandas de energia, mas para a descrição espectroscópica das moléculas de porfirina cinco níveis de energia são suficientes. Ainda considerando o diagrama da figura 11, ressalta-se que, embora o parâmetro espectroscópico k_{ci}^T seja exibido a título de completeza, ele não será avaliado.

* Físico ucraniano Alexander Jablonski, cujas conquistas lhe concederam o título de pai da espectroscopia por fluorescência (72).

[†] Por ser o caso das amostras deste estudo, impõe-se que o estado fundamental é um estado singleto. No entanto, há moléculas em que tem os seus elétrons num estado triplete na configuração de menor energia.

O parâmetro W_{nm} é a taxa de probabilidade de transição entre estados ($n \rightarrow m$, sendo que n é menos energético do que m) (34) e está relacionado com a absorção de fótons pela molécula. Esta taxa depende da luz de excitação e da diferença de energia dos estados que participam da transição. Para uma luz monocromática tem-se:

$$W_{nm} = \phi \sigma_{nm}(\lambda). \quad (8)$$

Na equação 8, o símbolo ϕ designa a densidade média do fluxo de fótons (número de fótons por área por segundo) e representa a dependência com a luz de excitação, diretamente proporcional à intensidade luminosa (I) e inversamente proporcional à energia do fóton ($\phi = I/h\nu$), enquanto que a seção de choque de transição (σ_{nm}) dá a probabilidade para que um elétron na molécula absorva o fóton (λ) e realize uma transição entre os estados.

Já as transições indicadas pela letra k na figura 11 representam as taxas de decaimento ($m \rightarrow n$), que são definidas como o inverso do tempo de vida médio da transição entre estados ($\tau_{mn} = 1/k_{mn}$), ou seja, expressa o tempo que um elétron num estado excitado m leva para decair espontaneamente para o estado n ou, da mesma forma, o tempo que um estado perde a fração de $1/e$ do seu número de elétrons.

Outro conceito importante quando se trata de fluoróforos, não ilustrado na figura 11, é o tempo de fluorescência (τ_f), que é o tempo de “vida” dos elétrons no estado LUMO. O tempo de fluorescência incorpora todas as taxas de decaimento entre o primeiro estado excitado e o estado fundamental, ou seja, o tempo de vida do estado LUMO depende das taxas de decaimento radiativo (k_{10}^S)* e não-radioativo (k_{nr}^S). Logo:

$$\tau_f = (k_{10}^S + k_{nr}^S)^{-1} = k_f^{-1}. \quad (9)$$

Para o exemplo do diagrama de Jablonski exibido na figura 11, a taxa de decaimento não-radioativo é composta pelas taxas de conversão interna e transferência entre sistemas ($k_{nr}^S = k_{ci}^S + k_{isc}$), ou seja, são todas as taxas de decaimento que depopulam o primeiro estado excitado. Usualmente os fluoróforos tem um tempo de fluorescência da ordem de dezenas de nanosegundos.

* Os sobrescritos S e T nos parâmetros espectroscópicos representam transições entre estados singlete e estados tripletos respectivamente.

No caso da taxa de fosforescência (k_{10}^T), por ela ser uma transição proibida por regras de seleção de dipolo elétrico, ela é menor do que a de fluorescência, variando entre 10^3 à 10^0 s^{-1} . Mas apesar da troca de paridade (k_{isc}) também ser um sistema proibido por regras de seleção, ela é da mesma ordem da taxa de fluorescência, e isso só ocorre devido à sobreposição em energia do estado excitado com o estado de tripleto. Para estados excitados superiores ao LUMO, as taxas de decaimento são cada vez mais altas, o que conduz a um retorno ao LUMO em tempos muito rápidos. Neste estudo, essas taxas de decaimento superiores são desprezadas ($k_{n1} > 10^{12} \text{ s}^{-1}$), pois elas não afetam significativamente a dinâmica eletrônica dos estados de energia de interesse, já que os seus tempos correspondentes são inferiores à largura temporal do pulso de excitação utilizado.

As taxas de decaimento variam de acordo com a diferença, e a estruturação como um todo, das bandas de energia, assim como com a distribuição da nuvem eletrônica (OM) que a molécula possui em cada estado. Desse modo, controlando a distribuição eletrônica de uma molécula (i.e. acoplando radicais à molécula) podemos favorecer o processo de decaimento para um tipo de taxa específica (fluorescência, fosforescência, troca de paridade, conversão interna, etc).

O número de elétrons em cada banda de energia é denominado de **população** ($N_i(t)$) desse estado, e varia temporalmente à medida que se inicia a excitação ($t > 0$), sendo regido pelos parâmetros da dinâmica eletrônica entre bandas, nas quais as transições são mais prováveis. Como a quantidade de elétrons disponíveis para transferência entre bandas é aproximadamente constante (22 π -elétrons para a porfirina, porém apenas 18 deles são delocalizados segundo a regra de *Hückel* da aromaticidade), pode-se normalizar as populações de cada banda de energia (N_i) pelo número total de elétrons (N) disponíveis na molécula para realizar transições ($n_i = N_i/N$).

A dinâmica de populações em cada estado, alterada por transições de elétrons, pode ser modelada por um conjunto simples de equações diferenciais acopladas, as quais levam o nome de **equações de taxa**. (35-36) Para o diagrama da figura 11, tem-se:

$$\begin{aligned}
\frac{dn_{S_0}(t)}{dt} &= +k_{10}^T n_{T_1}(t) + k_{10}^S n_{S_1}(t) - W_{10}^S n_{S_0}(t); \\
\frac{dn_{S_1}(t)}{dt} &= +W_{10}^S n_{S_0}(t) + k_{21}^S n_{S_2}(t) - (k_{10}^S + k_{isc}) n_{S_1}(t) - W_{12}^S n_{S_1}(t); \\
\frac{dn_{S_2}(t)}{dt} &= W_{12}^S n_{S_1}(t) - k_{21}^S n_{S_2}(t); \\
\frac{dn_{T_1}(t)}{dt} &= +k_{isc} n_{S_1}(t) + k_{21}^T n_{T_2}(t) - k_{10}^T n_{T_1}(t); \\
\frac{dn_{T_2}(t)}{dt} &= +W_{12}^T n_{T_1}(t) + k_{21}^T n_{T_2}(t).
\end{aligned} \tag{10}$$

Apesar de ocorrerem transições $S_m \rightarrow S_0$ com $m > 1$, a sua probabilidade é desprezível quando comparadas a $m = 1$. Adicionalmente, esse conjunto de equações têm como condição inicial $n_{S_0}(0) = 1$ e zero para as populações das outras bandas e só é válida quando os tempos de relaxação vibracional são mais rápidos que do que as taxas de decaimento contempladas no modelo. Da definição de população normalizada, segue naturalmente outra condição de contorno $\sum_{i=1}^{\infty} n_i(t) = 1$.

As equações de taxa possuem solução analítica apenas para um regime de amostra fina e um perfil temporal e espacial de intensidade constante para o pulso de excitação. Na maioria dos sistemas, as equações de taxa não podem ser resolvidas analiticamente e, portanto, a sua solução é obtida numericamente. Contudo, para resolver a dinâmica eletrônica populacional dentro do pulso de excitação, i.e. considerando que o feixe de excitação é pulsado e possui uma largura temporal bem definida, tem de se levar em consideração a transmitância do pulso a cada intervalo de tempo (iteração). Para avaliar os efeitos da transmitância em cada iteração é necessário levar em conta as absorções de todas as transições, o que é feito definindo uma seção de choque efetiva (σ_{ef}) como a média das seções de choque entre os estados ponderada pela população de cada estado, obtendo-se, assim, o **coeficiente de absorção da amostra** (α) em função do tempo (35):

$$\alpha(t) = C [n_{S_0}(t)\sigma_{01}^S + n_{S_1}(t)\sigma_{12}^S + n_{T_1}(t)\sigma_{12}^T], \tag{11}$$

tal que C é a concentração das amostra.

Então, juntamente com os parâmetros da amostra e do feixe de excitação (energia do pulso, duração, perfil temporal e transversal), pode-se obter a variação na transmitância da amostra em função do tempo e do comprimento (z).

$$\frac{dI(z)}{dz} = -\alpha(t)I(z), \quad (12)$$

a dependência da intensidade com o eixo espacial z contempla os casos em que a intensidade do feixe de excitação varia com a posição, i.g. feixe gaussiano.

*“Que Zeus e todas as Musas me preservem de ser filisteu,
homem abandonado pelas Musas, homem de rebanho!”*

5 TEORIA DA INTERAÇÃO LUZ-MATÉRIA

Este capítulo resume os pontos principais do modelo da interação da luz com a matéria utilizados neste trabalho. Serão revisados conceitos de óptica linear e óptica não-linear com um tratamento semi-clássico. Ambos os assuntos possuem exacerbada importância para elucidar os fenômenos observados e para o entendimento geral dos experimentos realizados.

5.1 ÓPTICA LINEAR

Basicamente, a óptica linear considera uma dependência linear entre o campo elétrico ($\mathbf{E}$) e a polarização macroscópica induzida ($\mathbf{P}$) em um meio dielétrico. Pode-se resumir essa relação na seguinte equação:

$$\mathbf{P}(\omega) = \chi_e(\omega) \cdot \mathbf{E}(\omega), \quad (13)$$

χ_e^* é o tensor susceptibilidade elétrica[†] do meio dielétrico. (37)

No geral, a susceptibilidade elétrica é um tensor de ordem dois, mas no caso de um meio isotrópico e homogêneo ele é representado por uma grandeza escalar $\chi_e = \text{Tr}(\chi)/3$. A equação 13 propõe que a polarização induzida oscila em fase e com a mesma frequência do campo elétrico que lhe dá origem.

Outra característica que define a óptica linear é a relação entre o índice de refração ($\tilde{n}$) e a susceptibilidade elétrica do meio, expressa da seguinte forma:

$$\tilde{n}(\omega) = \sqrt{1 + \chi(\omega)} = n(\omega) + i\kappa(\omega), \quad (14)$$

* Adota-se a convenção em que as grandezas vetoriais e tensoriais são estritas em negrito.

† Apesar de sua natureza tensorial, a susceptibilidade elétrica é reduzida, majoritariamente, a uma grandeza escalar ao longo deste trabalho, pois as amostras são isotrópicas.

sendo que a parte real de $\tilde{n}$ (n) representa a refratividade do meio e a parte imaginária (κ) o seu coeficiente de atenuação (que está ligado à absorção do material através da expressão $\alpha = 4\pi\kappa/\lambda_0$). (38)

Na óptica linear, vale a relação de *Kramers-Kronig* para essas grandezas (equação 15), tal que apenas a obtenção de uma delas é necessário e suficiente para a caracterização óptica de um meio, pois a partir de uma delas obtém-se a outra.

$$n(\omega) = -\frac{1}{\pi} \int \frac{\kappa(\omega')}{\omega - \omega'} d\omega'. \quad (15)$$

Finalizando, pode-se dizer que todos os fenômenos ópticos lineares de um material (absorção, refração, reflexão, difusão, dispersão, birrefringência, etc) têm origem no conjunto básico de equações citadas.

5.2 ÓPTICA NÃO-LINEAR

Atribui-se o início da óptica não-linear ao começo de 1875, quando foi lançada a publicação que relatava a mudança induzida no índice de refração (n) de uma solução com moléculas de disulfeto de carbono (CS_2). Essa variação de n , que dependia do quadrado da amplitude do campo elétrico radiativo, atualmente é conhecida como **efeito Kerr***. (39)

Atualmente, costuma-se designar por óptica não-linear (4,40) efeitos da interação luz-matéria, cuja mudança no índice de refração e/ou no coeficiente de absorção são dependentes da intensidade do campo elétrico aplicado (equações 16 e 17):

$$n = n_0 + n_2 I; \quad (16)$$

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_2 I; \quad (17)$$

Somente a dependência linear com a intensidade será considerada ($I \propto |E|^2$), embora efeitos quadráticos com o campo elétrico e de ordens superiores existam (n_3, α_3 , etc) os seus efeitos são mais difíceis de serem observados e eles não são relevantes neste trabalho.

Desde o seu advento, as pesquisas de efeitos não-lineares e o desenvolvimento de materiais com essas propriedades cresce substancialmente, principalmente por causa do seu

* Homenagem ao seu descobridor, o físico escocês John Kerr.

uso em novas tecnologias. São diversas as áreas que utilizam as propriedades não-lineares dos materiais, para citar algumas: telecomunicações, armazenamento de dados, computadores e mostradores digitais.

Primeiramente, os materiais inorgânicos foram o principal alvo das pesquisas e aplicações de materiais opticamente não-lineares, mas com o passar dos anos eles foram perdendo espaço para os materiais compostos por moléculas orgânicas e organometálicas. Essa mudança de cenário acontece quando foi descoberto que a resposta não-linear dessa nova classe de materiais orgânicos se mostrou muito mais rápida (nanossegundos) do que a sua predecessora (41), principalmente em moléculas que apresentam sistemas conjugados. A vantagem que os sistemas conjugados têm sobre os outros é que as suas propriedades não-lineares estão associadas diretamente ao momento de dipolo da molécula e a relativa facilidade que se tem de induzi-los comparado aos materiais inorgânicos, cujos efeitos não-lineares são geralmente de origem orientacional e térmico (microssegundos).

A dependência das propriedades ópticas do meio material com a intensidade luminosa (equações 16 e 17) é a manifestação macroscópica da interação não-linear entre eles, podendo ter diversos fenômenos associados a sua origem, as vezes manifestando-se em conjunto. A seguir, é apresentado um breve resumo das principais origens das não-linearidades em moléculas orgânicas, dando-se ênfase àquelas mais pertinentes à explicação dos efeitos discutidos neste trabalho, que são as de origem eletrônica e populacional. Já as não-linearidades de origem térmica e orientacional não serão discutidas aqui, porém um resumo de seus efeitos pode ser encontrado na literatura. (4,42-43)

A- ORIGEM ELETRÔNICA

Embora esse tipo de não-linearidade não seja o responsável pelos fenômenos observados neste trabalho, ele é o mais fundamental. Logo, é importante o seu estudo para uma compreensão mais profunda sobre efeitos não-lineares.

Esse tipo de não linearidade se dá para intensidades ópticas da ordem dos campos elétricos interatômicos. Por exemplo, no caso do campo elétrico do átomo de hidrogênio (4,44):

$$E_{at} = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 a_0^2} \cong 5 \times 10^{11} V/m,$$

tal que a_0 é o raio de Bohr e ϵ_0 é a susceptibilidade elétrica do vácuo.

Nos efeitos ópticos não-lineares eletrônicos não é suficiente declarar uma dependência linear da polarização com o campo elétrico (equação 13), pois em altas intensidades a polarização do material precisa ser expressa como uma série de potências de $\mathbf{E}$, considerando os termos relacionados à polarização linear ($\mathbf{P}^L$) e a não-linear ($\mathbf{P}^{NL}$). (4,40,35)

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}^L + \mathbf{P}^{NL} = \epsilon_0 [\chi^{(1)} \cdot \mathbf{E} + \chi^{(2)} : \mathbf{E}^2 + \chi^{(3)} : \mathbf{E}^3 + \dots], \quad (18)$$

$\chi^{(1)}$ é a susceptibilidade elétrica de primeira ordem e corresponde à susceptibilidade elétrica linear; $\chi^{(2)}$ é a susceptibilidade elétrica não-linear de segunda ordem que é representada por um tensor de ordem três, pois corresponde às possíveis combinações das três componentes cartesianas da polarização e dos dois campos elétricos interagentes; e $\chi^{(3)}$ é a susceptibilidade elétrica não-linear de terceira ordem que é representada por um tensor de ordem quatro.

A influência da intensidade passa a existir quando os termos da polarização de segunda ordem ($P^{(2)} = \chi^{(2)}I$) torna-se significativo, o que acontece quando o valor de $\mathbf{P}^{(2)}$ é próximo ao valor da polarização de primeira ordem ($\mathbf{P}^L$). Mesmo que cada termo polarização não-linear ($\mathbf{P}^{(n)}$) seja não nulo, os efeitos de polarizações de ordens inferiores ($\mathbf{P}^{(n-1)}$) sempre o sobrepujaram. Por exemplo, seja a ordem de magnitude de $\chi^{(1)}$ igual a 1, então a magnitude de $\chi^{(2)}$, na maioria dos materiais que apresentam essa não-linearidade, é da ordem de 10^{-12}m/V ; e da ordem de $10^{-23} \text{m}^2/\text{V}^2$ para $\chi^{(3)}$. Baseando-se nesses valores, fica evidente que os efeitos de $\chi^{(1)}$ são dominantes em relação aos outros, e que os efeitos de $\chi^{(2)}$ são maiores que os de $\chi^{(3)}$, e assim subsequentemente. Portanto, como são os valores das susceptibilidades não-lineares são pequenos quando comparados aos lineares, a influência de altas intensidade é decisiva para os fenômenos não lineares se manifestarem.

Amostras isotrópicas, e.g. moléculas dissolvidas em um solvente, são denominadas como materiais **centrossimétricos**. Nessa classe de materiais, a energia potencial associada à força restauradora que produz a polarização no material, segundo o modelo harmônico clássico (Lorentz), é uma função par, o que implica que $\chi^{(2)} = \mathbf{0}$ (equação 18). (4) Logo, as não-linearidades se apresentam como efeitos de $\chi^{(3)}$ e de ordens superiores. Em contrapartida, materiais anisotrópicos apresentam, como efeito dominante, as não-linearidades devidas à susceptibilidade de segunda ordem, e esses materiais são denominados como **não-centrossimétricos** (aqueles cuja energia potencial não apresenta simetrias). Graças às

propriedades de simetria os termos de $\chi^{(3)}$ podem ser medidos, pois do contrário os efeitos de $\chi^{(2)}$ seriam dominantes e dificultariam a quantificação dos seus efeitos.

A mudança no índice de refração causada por uma não-linearidade eletrônica é considerada instantânea, ou seja, muito rápida comparada à largura temporal dos pulsos de excitação disponíveis normalmente para induzi-la. O índice de refração não-linear n_2 (equação 16) é calculada pela equação 19.

$$n_2 = \frac{3}{2n_0^2\epsilon_0 c} \Re\{\chi^{(3)}\}. \quad (19)$$

A não-linearidade eletrônica é um processo paramétrico, o que significa que não há mudança no estado de energia sistema, ou seja, não há transferência de elétrons entre estados quânticos. A susceptibilidade elétrica do material muda porque o campo elétrico é intenso o suficiente para deformar o orbital molecular, alterando, consequentemente, o momento de dipolo intrínseco da molécula.

B- ORIGEM POPULACIONAL

A não-linearidade populacional é dominante nas propriedades das porfirinas e das moléculas com sistemas conjugados em geral. Ela consiste na influência da intensidade luminosa sobre as populações (quantidade de elétrons) do estado fundamental e nos primeiros estados excitados e, por ser um processo não-paramétrico no qual há transferência de energia entre estados reais, é dominante sobre às não-linearidades de origem eletrônicas e orientacionais.

Trata-se de um efeito relacionado à diferença entre a susceptibilidade elétrica de primeira ordem do estado fundamental ($\chi_{S_0}^{(1)}$) e a dos estados excitados ($\chi_{S_n}^{(1)}$) das moléculas. Assim a expressão da polarização elétrica para a molécula deve levar em consideração tanto a contribuição do estado fundamental, quanto dos estados excitados. Para um sistema populacional de dois níveis ($S_0 - S_1$) de energia tem-se:

$$\chi^{(1)} = n_{S_0}(t)\chi_{S_0}^{(1)} + n_{S_1}(t)\chi_{S_1}^{(1)}, \quad (20)$$

tal que $n_{S_0}(t) + n_{S_1}(t) = 1$.

Como consequência na polarização, tem-se:

$$P = \epsilon_0 \left[\chi_{S_0}^{(1)} + n_{S_1} \left(\chi_{S_1}^{(1)} - \chi_{S_0}^{(1)} \right) \right] E. \quad (21)$$

Lembrando que a dinâmica da densidade de população em cada estado é modelada pelas equações de taxa, nesse caso para um sistema de dois níveis:

$$\frac{dn_{S_1}(t)}{dt} = W_{10}^S \underbrace{(1 - n_{S_1}(t))}_{n_{S_0}} - k_{10}^S n_{S_1}(t). \quad (22)$$

Uma solução analítica para a equação 22 pode ser obtida admitindo-se que a população no estado excitado seja pequena se comparada com a do estado fundamental ($1 - n_{S_1}(t) \approx 1$). Assim:

$$n_{S_1}(t) = \frac{\sigma(\omega)}{\hbar\omega} e^{-tk_{10}^S} \int_{-\infty}^t I(t') e^{-t'k_{10}^S} dt'. \quad (23)$$

E no caso geral:

$$\frac{dn_{S_1}(t)}{dt} = \frac{\sigma(\omega)I}{\hbar\omega} - k_{10}^S n_{S_1}(t), \quad (24)$$

tal que $k_{10}^{'S} = k_{10}^S(1 + I/I_{sat})$; $I_{sat} = \frac{\hbar\omega}{\sigma(\omega)} k_{10}^S$.

Nas equações 23 e 24 fica evidente a dependência da população com a intensidade luminosa de excitação. Dessa forma, o termo que depende da intensidade ($n_{S_1} \sim I \sim E^2$) na expressão da polarização (equação 21) se porta como um termo de $\chi^{(3)}$ eletrônico. Logo, em um material centrossimétrico ambos os efeitos podem estar presentes. Contudo o efeito não-paramétrico é dominante porque ele é ressonante.

5.3 ABSORÇÃO DE ESTADO EXCITADO

Comumente os cromóforos apresentam efeitos de absorção não-linear (equação 17) de origem populacional, conhecidos como **Absorção de Estado Excitado** (*ESA*, do inglês *Excited State Absorption*) (45,46), mas também referido na literatura como **Absorção Saturada** e **Saturada Reversa**. (47) Como o nome já evidencia, há um efeito não-linear absorptivo dependente da intensidade da luz incidente e causado pela absorção de fótons por estados excitados. Conforme aumenta-se a densidade de fótons interagentes a população do estado HOMO já não é suficiente para manter a dinâmica de absorção em intensidades acima da intensidade de saturação I_{sat} (equação 24), pois uma vez que os elétrons transitam para o estado excitado o tempo de decaimento para o estado fundamental é longo para que eles voltem ao estado fundamental tornando-se novamente disponíveis para absorver outros fótons. Assim, como consequência dos efeitos de *ESA*, a transmitância do cromóforo pode aumentar ou diminuir com a intensidade luminosa acima do valor crítico, tornando-o mais transparente ou mais opaco à luz de excitação, dependendo das características da absorção do segundo estado excitado.

A exigência que o cromóforo deve atender para que haja um efeito de *ESA* que aumente a transmitância da amostra é que a absorção de elétrons do primeiro estado excitado para os estados excitados mais energéticos seja desprezível quando comparada com a absorção da transição HOMO-LUMO para determinada faixa do espectro, e como a absorção mais significativa entre os estados excitados é a do primeiro para o segundo é suficiente declarar que $\sigma_{01}^S > \sigma_{12}^S$.

Agora, o efeito de *ESA* que diminui a transmitância da amostra – que é o caso observado em todas as amostras deste trabalho – é o “inverso” da anterior, pois nele o cromóforo torna-se mais opaco com o aumento da intensidade acima do valor crítico. Para que ele ocorra, é necessário que a seção de choque de transição do primeiro para o segundo estado excitado seja maior do que a HOMO-LUMO ($\sigma_{01}^S < \sigma_{12}^S$) na faixa do comprimento de onda de excitação. Assim, mesmo considerando que a taxa de decaimento de um estado mais energético para o primeiro estado excitado seja maior do que a LUMO-HOMO ($k_{21}^S > k_{10}^S$), o aumento de população no LUMO favorece a transição W_{12}^S , o promove os efeitos de *ESA*.

Como é o caso das porfirinas, os cromóforos que apresentam *ESA* representam um papel importante nas aplicações tecnológicas de limitação óptica. Esses materiais são importantes em dispositivos que requerem alta transmitância em baixa intensidade luminosa e baixa transmitância em altas intensidades como, por exemplo: em óculos de proteção (48),

sensores para pulsos de luz intensos (49), travamento de fase (do inglês: *mode-locking*) (50) em lasers, modulação de pulsos ópticos e chaves ópticas (36), aplicados em diversos setores industriais, militares e tecnológicos.

O efeito de *ESA* em porfirinas foi primeiramente observado por Blau (12) e é o efeito chave utilizado nas técnicas de Varredura-Z de pulso único (*ZPU*) (51) e trem de pulsos (*ZTP*) (52) aplicadas para mensurar as transições W_{12}^s e W_{12}^T das moléculas deste estudo.

“Que os deuses saibam o que é ter pés de argila!”

6 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Cada técnica experimental a ser descrita fornece um dos parâmetros espectroscópicos (σ_{ij} ou k_{ij}) necessários para descrever a dinâmica populacional em um diagrama de Jablonski com cinco níveis de energia. Porém, os modelos utilizados para cada técnica são interdependentes, ou seja, alguns modelos dependem dos parâmetros obtidos por outros. No entanto, o modelo usado em cada caso é tal que haja um único parâmetro espectroscópico livre no ajuste dos dados experimentais. Então, embora não seja uma sequência linear, são abordadas, em primeiro lugar, as técnicas que envolvem espectroscopia linear, que exigem um modelo com apenas dois níveis de energia (estado fundamental e excitado), e depois as técnicas espectroscópicas não-lineares, nas quais o modelo conta com um número maior de estados de energia (e.g. a adição de um estado de tripleto, um terceiro estado singlete excitado, etc).

Neste trabalho, utilizou-se a técnica de Varredura-Z absorptiva e adaptações dela para mensurar as absorções de estados excitados. Então, devido à sua importância na avaliação desses parâmetros espectroscópicos (σ_{12}^S e σ_{12}^T) será dedicada uma seção com uma breve introdução da técnica e suas principais características.

Na descrição de cada técnica são apresentadas suas características e os resultados experimentais obtidos, de forma que, graficamente, são exibidos apenas alguns dados experimentais devido ao grande volume de amostras e a similaridade entre eles.

6.1 ARRANJOS

Para as medidas de absorbância e eficiência quântica de fluorescência, foram utilizados dois equipamentos comerciais. As medidas de absorbância foram feitas em um espectrofotômetro modelo *UV-1800*, fabricado pela empresa *SHIMADZU*, capaz medir a absorbância de uma amostra com precisão de 1nm dentro do intervalo de comprimento de onda de 200-1100nm. Já para medidas de fluorescência, usadas para avaliar a eficiência quântica de fluorescência, foi utilizado um espectrofotômetro de fluorescência modelo F7000, fabricado pela empresa *HITACHI*, também com precisão de 1nm, que pode variar o comprimento de onda de excitação dentro do intervalo desejado de 500-800nm para o

presente estudo, assim como selecionar dentro desse intervalo o comprimento de onda no qual a fluorescência é medida.

Para as demais técnicas, o feixe de excitação é provido por um arranjo óptico único constituído por um laser modelo *ANTARES*, fabricado pela empresa *Coherent*, duas lentes atuando como um telescópio para expandir o feixe a um diâmetro de 3cm, duas lentes convergentes para realizar medidas de Varredura-Z absorptiva, um estágio de translação para fazer a varredura-Z da amostra ao longo do feixe focalizado e detectores de silício (Thorlabs) para medir os sinais de fluorescência (D1) e de transmissão (D2) da amostra. A figura 12 mostra um esquema simplificado do arranjo experimental.

Figura 12 – Arranjo experimental para as espectroscopias que utilizaram o laser ANTARES em 532nm como fonte de excitação

Fonte: Elaborado pelo autor.

No *ANTARES*, a fonte radioativa é um laser de estado sólido de Nd-YAG (íons Nd^{3+} imersos numa matriz de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) que produz um feixe pulsado com comprimento de onda centrado em 1064nm (infravermelho) de alta potência ($\cong 22\text{W}$). Esta potência é suficiente para usar um cristal de *KTP* (Fosfato de Titânio Potássio) como dobrador de frequência e gerar, com uma boa eficiência, o segundo harmônico* do feixe fundamental ($\lambda^{2^\circ\text{h}} = 532\text{nm}$), sendo este último o utilizado nos experimentos como feixe de excitação.

A característica mais marcante do laser *ANTARES* e que o torna essencial para as técnicas que mensuram k_{ISC} e W_{12}^T , é que ele é um laser pulsado *mode-lock* e *Q-Switch*.

O *mode-lock* (1,35) (ou travamento de fase) é um método que trava a fase de várias frequências ressonantes da cavidade laser para produzir pulsos curtos (da ordem de picosegundos). Para isso, o *ANTARES* utiliza o efeito acusto-óptico de um cristal piezoelétrico estimulado em uma radiofrequência de $38,08\text{MHz}$ (frequência de ressonância óptica) para

* A geração de 2° harmônico é, em si, um processo não-linear relacionado à susceptibilidade de segunda ordem ($\chi^{(2)}$) de natureza eletrônica. A descoberta deste efeito é considerado um marco no desenvolvimento da óptica não-linear e é atribuída a *Peter Franken* e colaboradores (71).

realizar um *mode-lock* ativo que produz pulsos de aproximadamente 100ps FWHM (do inglês: *Full Width Half Maximum*).

Já o Q-Switch (1,35) é um método que torna a cavidade não-ressonante, diminuindo o seu fator de qualidade (fator Q), por um determinado período de tempo, permitindo uma maior inversão de população no cristal, ou seja, aumentando a energia disponível para a amplificação do feixe. É um método utilizado para produzir pulsos da ordem de nanossegundos com intensidades maiores do que o laser seria capaz de prover na abstenção dele.

A combinação conjunta do *mode-lock* e do *Q-Switch* resultam na produção de uma série de pulsos curtos com intensidades que seguem a envoltória de um pulso longo, o qual denomina-se **trem de pulsos** (figura 13). (53) A frequência com que os trens de pulsos são emitidos é controlada pelo *Q-Switch* que, no caso do *ANTARES*, pode ser sintonizado entre 0 até 1kHz. A potência média máxima do trem de pulsos varia entre 15 a 30mW, dependendo das condições de eficiência do laser.

Figura 13 – Trem de pulsos produzido pelo sistema *mode-lock* e *Q-Switch* do laser *ANTARES*. O gráfico do canto superior direito mostra a distância entre pulsos consecutivos.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Quando o trem de pulsos interage com uma amostra que absorve em 532nm e possui um tempo de relaxação superior, ou da ordem, do tempo entre os pulsos do trem, provocam-se efeitos populacionais acumulativos, ou seja, antes mesmo dos elétrons excitados voltarem ao

seu estado fundamental, outro pulso de excitação interage com a amostra provocando mais absorções.

O trem de pulsos é necessário para as técnicas de Varredura-Z por trem de pulsos e fluorescência por trem de pulsos. No entanto, as técnicas de fluorescência resolvidas no tempo e Varredura-Z por pulso único utilizam um único pulso de alta intensidade, cuja duração deve ser menor que o tempo de relaxação do sistema. O motivo pelo qual o trem de pulsos não é adequado para essas técnicas encontra-se no tempo entre dois pulsos consecutivos do *mode-lock* (13,2ns), pois como esse tempo é da ordem, ou inferior, ao tempo de relaxação das moléculas de porfirina, o trem de pulsos não pode ser usado para monitorar a resposta temporal do sistema no estado singleto sem que haja contribuições de efeitos acumulativos. Por isso, para analisar as amostras garantindo que, após a excitação, elas retornem completamente ao seu estado de equilíbrio, extrai-se um único pulso do trem de pulsos e ajusta-o a uma taxa de repetição adequada. Essa seleção do pulso mais intenso do trem de pulsos é feita fazendo com que o feixe laser atravesse um sistema composto por uma célula *Pockels* (54) e dois polarizadores cruzados. O efeito *Pockels Eletro-Óptico* produz uma birrefringência num meio óptico proporcional à intensidade do campo elétrico aplicado a ele, e com isso a célula *Pockels* roda a polarização de um feixe linearmente polarizado que atravessa esse meio rápido o suficiente, de forma que apenas um pulso tem a sua polarização rodada de 90°. O primeiro polarizador cria uma polarização linear antes da célula *Pockels*, o segundo polarizador barra os pulsos que não sofreram rotação, deixando passar apenas o pulso escolhido (figura 14). Contudo, como o feixe do *ANTARES* já é linearmente polarizado é necessário apenas um polarizador após a célula *Pockels* para filtrar o pulso a ser utilizado. Com este método é possível alcançar pulsos com potências de até 2mW*.

* Potência para uma taxa de repetição de 100Hz.

Figura 14 – Arranjo para retirar apenas o pulso de maior intensidade do trem de pulsos produzido pelo ANTARES. Os pulsos pretos e vermelhos possuem polarizações perpendiculares entre si.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A potência média do feixe de excitação ($\bar{P}$) é quantificada utilizando-se um medidor de potência térmico (OPHIR série 53611), que é um detector térmico. Como a temperatura depende da taxa de repetição dos pulsos, foi fixada a taxa de repetição do *Q-Switch* em 100Hz para todas as medidas de potência do feixe de excitação.

Para determinar a intensidade de pico de cada pulso a partir da potência média, considerou-se que o feixe de excitação possui um perfil gaussiano transversal de distribuição de intensidade (modo TEM₀₀ do ANTARES), bem como uma distribuição gaussiana no tempo e uma largura temporal igual àquela produzida pelo *mode-lock* do ANTARES ($\tau_{Pulso} \approx 100ps$). Desse modo, a relação entre a potência média e a intensidade de pico obtida é a descrita pela equação 25.

$$I_{pico} = \frac{4\bar{P}}{\sqrt{\pi^3}w^2(z)} \cdot \frac{1}{\nu_Q\tau_{Pulso}}, \quad (25)$$

tal que w é a largura espacial FWHM e ν_Q é a frequência do *Q-Switch*.

6.2 TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS LINEARES

Este capítulo apresenta e discute os resultados de três técnicas espectroscópicas lineares utilizadas, para as quais é suficiente fazer uso de um diagrama de Jablonski com três níveis de energia, um estado fundamental, um excitado de singleto e um excitado de tripleto, para analisar os resultados (figura 15).

Figura 15 – Diagrama de Jablonski com três bandas de energia, duas bandas singleto e uma banda de tripleto.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tomando-se os devidos cuidados para que os efeitos de emissão estimulada sejam desconsiderados, esse sistema com três níveis de energia pode ser caracterizado espectroscopicamente através de medidas de absorbância, fluorescência resolvida no tempo (*FRT*) e fluorescência induzida por trem de pulsos (*FTP*). Esta última é a primeira a envolver um estado excitado de tripleto, pois as demais necessitam apenas de dois níveis de energia para a completa caracterização de suas propriedades. A seguir, apresentam-se as técnicas lineares juntamente com os resultados experimentais obtidos para cada uma delas.

6.2.1 ABSORBÂNCIA E FLUORESCÊNCIA

Absorbância é uma medida espectroscópica da absorção de luz pela amostra para dado comprimento de onda ($A(\lambda)$). Ela está relacionada com a densidade óptica do material, o qual leva em conta o número de absorvedores e a magnitude de absorção de cada um deles. Mede-se a absorbância através da transmitância da amostra (T):

$$T = \frac{I}{I_0}, \quad (26)$$

I_0 é a intensidade de luz incidente na amostra e I é a intensidade de luz que emerge da mostra.

Demonstra-se que a transmitância possui uma dependência exponencial com a absorbância (lei de *Beer-Lambert*). Para amostras líquidas é comum utilizar a base 10:

$$T = 10^{-A}, \quad (27)$$

tal que $A = \varepsilon(\lambda)cl$, ε sendo a absorbtividade molar, c a concentração molar e l o caminho óptico da luz, comum em estudos químicos.

No entanto, para amostras sólidas e gasosas a base neperiana é empregada, definição comum em estudos físicos:

$$T = e^{-A'}, \quad (28)$$

tal que $A' = \sigma_{01}(\lambda)Nl$, sendo σ a seção de choque de transição, N a densidade de absorvedores e l o caminho óptico da luz.

Assim, medindo a transmitância da amostra para diversos comprimentos de onda obtém-se o espectro da seção de choque de transição entre o estado de energia fundamental e os diversos estados vibracionais contidos no estado de excitado das moléculas de porfirina. Contudo, o espectrofotômetro utilizado avalia a absorbância da amostra pela equação 27, assim foi necessário converter as medidas, usando a equação 28, de forma a calcular a seção de choque desta transição (σ_{01} , equação 29).

$$\sigma_{01}(\lambda) = \frac{A \ln(10)}{Nl}. \quad (29)$$

Dessa forma, obteve-se a seção de choque de transição para todas as amostras **Si**, e, consequentemente, a taxa de probabilidade de transição a partir do estado fundamental (equação 8).

A figura 16 reúne os gráficos que mostram o espectro da seção de choque de absorção σ_{01} , obtidos através do espectro de absorbância e da equação 29, juntamente com o seu espectro de fluorescência correspondente para cada amostra **Si**. Os espectros de fluorescência foram obtidos excitando-se as amostras em 500nm e coletando a fluorescência perpendicularmente ao eixo do feixe de excitação entre os limites de 615 a 800nm. Como o fluorímetro utilizado conta com uma fotomultiplicador, as amostras precisaram ser diluídas ao ponto em que nenhum pico correspondente às bandas de absorção posteriores ao comprimento de onda de excitação da fluorescência, em uma cubeta com 1cm, ultrapassasse a escala de 0,1 de absorbância. Garante-se, assim, que efeitos de reabsorção da fluorescência pela amostra não ocorram.

Figura 16 – Gráficos com a seção de choque de absorção (curva preta) e fluorescência normalizada (curva vermelha) para cada amostra estudada. Para visualizar a estrutura de absorção das bandas Q_s , os seus valores são mostrados multiplicados por um fator 10 (curva tracejada). Também é indicado o comprimento de onda referente a cada pico.

continua

continuação

continua

continuação

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os espectros de absorção e, consequentemente, os de seção de choque de absorção (σ_{01}) das porfirinas apresentam uma estrutura de bandas característica já mencionada. Esses espectros, comuns à maioria das amostras, consistem em uma banda mais intensa, geralmente em torno de $\lambda = 420nm$, a qual é chamada de banda *Soret*^{*} ou banda *B*, e quatro outras bandas subsequentes, correspondentes a níveis de energia intermediários, entre 500 e 700nm, que são chamados de bandas *Q*. Da mesma forma, a banda de emissão de fluorescência também é característica, com máximo em torno de 655nm, e a sua emissão acontece nos dois níveis de energia mais baixos das bandas *Q*.

Na maior parte das amostras *S* a estrutura das bandas de absorção e fluorescência são similares entre as amostras, ou seja, o acoplamento dos diferentes radicais não muda consideravelmente a forma, as magnitudes, nem as posições das bandas, apenas deslocando, em alguns nanômetros, o comprimento de onda entre elas. Exceções são as amostras *S11* e *S14* que apresentam uma diminuição considerável na amplitude da banda *B*, possivelmente causada pela presença de átomos de nitrogênio (NH_2 e $N-C$) nos radicais meso substitutos, que quebram a simetria da molécula, já que o nitrogênio possui uma eletronegatividade menor do que o oxigênio. No caso das amostras *S6* e *S20*, que apresentaram uma diferença nas bandas *Q*, pois nesses casos a banda III é a mais intensa. Uma hipótese para essa mudança é a presença de uma ligação carbônica tripla na sua estrutura de um de seus meso-substitutos. Já no caso das amostras *S19* e *S21*, que são metaloporfirinas, seus espectros de absorção diferem das demais por possuírem apenas dois picos referentes às bandas *Qs* com $\alpha > \beta$, indicando estabilidade do complexo metálico, e com valores mais elevados de amplitude para a banda *B*, o que já era de se esperar, pois é sabido que o acoplamento de um átomo pesado na estrutura da porfirina modifica as suas características ópticas. (36)

Os parâmetros espectroscópicos não-lineares e a fluorescência resolvida no tempo utilizam como feixe de excitação o segundo harmônico do feixe fundamental do laser *ANTARES* ($\lambda_{Ex} = 532nm$). Logo, a seção de choque de absorção em 532nm é relevante para resolver as equações de taxas que descrevem os efeitos observados pelas outras técnicas que utilizam o *ANTARES*.

Como se deseja estabelecer uma correlação entre os parâmetros espectroscópicos e os radicais meso substituintes de cada amostra, os resultados são apresentados em grupos, de forma que as amostras de cada grupo possuam radiais ou características estruturais próximas entre si. Consequentemente, agrupou-se as amostras em sete subgrupos: trimetoxifenil (*S1*,

* Em espectroscopia de absorção, corresponde ao pico de absorção mais intenso em torno de 400nm, assim batizado em homenagem ao químico suíço *Jacques-Louis Soret*.

S4, S7 e S8), metoxifenil (S3, S5, S9, S10 e S13), etinil (S6 e S20), amino-nitro-fenil (S11, S12 e S14), alifático (S15, S16 e S17), hexil (S2 e S18) e as metaloporfirinas com zinco(II) (S19 e S21). Vale ressaltar que essa classificação não é absoluta, sendo útil para agrupar as propriedades dessas moléculas e tentar isolar o efeito de determinados radicais, pois sabe-se que há amostras que poderiam pertencer a duas classes diferentes.

A tabela 2 evidencia a seção de choque de absorção em 532nm, exibida em grupos e ordem decrescente de magnitude.

Tabela 2 – Seção de choque de absorção em 532nm.

Amostra	$\sigma_{01}^s (10^{-17} \text{ cm}^2)$	Amostra	$\sigma_{01}^s (10^{-17} \text{ cm}^2)$
S1	2,2(3)	S14	3,6(2)
S4	2,17(13)	S12	2,3(2)
S7	1,2(3)	S11	1,39(12)
S8	1,5(2)	S15	2,1(2)
S9	2,1(3)	S17	1,3(2)
S5	1,8(2)	S16	1,1(2)
S3	1,6(2)	S18	1,51(13)
S10	1,6(2)	S2	1,2(2)
S13	1,23(14)	S21	1,4(2)
S20	3,5(2)	S19	0,96(12)
S6	3,3(2)		

Fonte: Elaborado pelo autor.

6.2.2 EFICIÊNCIA QUÂNTICA DE FLUORESCÊNCIA

A espectro de fluorescência das amostras (figura 16) foram medidas excitando as amostras em 500nm, dentro do pico mais energético da banda *Q* (exceto as metaloporfirinas S19 e S20, que foram excitadas em 550nm). A energia absorvida é rapidamente dissipada em processos não-radioativos, conduzindo os elétrons até o mais baixo estado vibracional do estado excitado. Essa perda de energia produz um desvio para o vermelho na emissão de fluorescência, efeito conhecido como desvio de *Stokes*. (15).

O espectro de emissão da fluorescência não depende do comprimento de onda da excitação, o que é conhecido como regra de Kasha. (15) Uma vez no estado excitado de mais baixa energia, a emissão de fluorescência acontece quando os elétrons decaem radioativamente ao estado fundamental.

As curvas de fluorescência foram normalizadas pelo seu pico mais intenso, pois a sua intensidade depende de vários parâmetros, como a concentração, absorbância no comprimento

de onda de excitação, sensibilidade da fotomultiplicadora do fluorímetro, entre outros. Logo, as medidas não normalizadas do espectro de fluorescência eliminam a dependência com os parâmetros citados e fornecem informações sobre a quantidade de energia emitida de forma radioativa na transição para o estado fundamental.

O espectro de fluorescência é útil para estimar a **eficiência quântica de fluorescência** (Φ) das amostras (15), sendo outro parâmetro espectroscópico importante na caracterização dos fluoróforos. Ela relaciona o número de fótons emitidos em forma de fluorescência com o número de fótons absorvidos na transição para o estado excitado através da equação 30.

$$\Phi_f = \frac{\#fótons\ emitido}{\#fótons\ absorvidos} = \frac{k_{01}}{k_f}. \quad (30)$$

Experimentalmente, uma maneira de obter Φ_f é comparar a integral do espectro de fluorescência da amostra com o de outra amostra, cuja eficiência quântica (Φ_{ref}) já é conhecida. No entanto, esse método é uma aproximação e, para que essa comparação conduza a resultados plausíveis, é necessário que algumas condições sejam atendidas:

- a) o espectro de absorbância da amostra deve ser similar ao da referência.
- b) deve-se evitar reabsorções e emissão estimulada pela amostra, mantendo-se um nível baixo de absorbância ($A_{Máx} \cong 0,1$).
- c) as condições experimentais devem ser as mesmas ao medir a amostra e a referência (e.g. comprimento de onda de excitação, temperatura, etc).

Atendidas às condições citadas obtem-se a eficiência quântica das amostras através da equação 31. (55)

$$\Phi_f = \Phi_f^{ref} \times \frac{\int_{\lambda_0}^{\lambda_f} F(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_0}^{\lambda_f} F_{ref}(\lambda) d\lambda} \times \frac{f_{ref}}{f} \times \frac{n^2}{n_{ref}^2}, \quad (31)$$

tal que $F(\lambda)$ é a função intensidade da fluorescência em relação ao comprimento de onda, que é integrada em um intervalo de comprimento de onda que contemple todo o espectro; f é o fator de absorção, definido como sendo a fração de luz que incide na amostra e é absorvida ($f = 1 - 10^{-A(\lambda_{Ex})}$), sendo $A(\lambda_{Ex})$ é a absorbância da amostra no comprimento de onda de excitação; e n é o índice de refração da amostra (devido à baixa concentração dos cromóforos o índice de refração da amostra é considerado o mesmo que o do solvente).

Para determinar a eficiência quântica das porfirinas analisadas neste trabalho foi utilizado como referência a amostra de **hematoporfirina***, adquirida comercialmente da *Frontier Scientific* e cuja eficiência quântica foi previamente determinada ($\Phi_f^{ref} = 0,08$). (56)

A hematoporfirina possui uma estrutura de bandas similar à das amostras estudadas neste trabalho, o que a torna uma boa amostra de referência. A absorbância das bandas *Qs* da referência e de uma das amostras (figura 17-a), a estrutura molecular da hematoporfirina (figura 17-b) e os seus espectros de fluorescência (figura 17-c) são exibidos a seguir.

Figura 17 – Espectro de absorbância na região das bandas Q (a) e de fluorescência para as amostras de referência e S9 (c). Estrutura química da amostra de referência (b).

Fonte: Elaborado pelo autor.

No espectro de fluorescência a amostra de referência foi excitada em 500nm, valor correspondente à região próxima da primeira banda *Q*, numa concentração tal que a absorbância da amostra foi da ordem de 0,1, satisfazendo, assim, todas as condições para determinar a eficiência quântica do conjunto de amostras *S*. Então, procedendo-se identicamente, obteve-se a integral do espectro de fluorescência e, usando a equação 31, determinou-se Φ_f para todas as amostras. Os resultados são exibidos na tabela 3.

* A hematoporfirina é extraída das hemácias do sangue humano e tem um papel importante no mecanismo de troca gasosa do sangue.

Tabela 3 – Resultados obtidos para a eficiência quântica das amostras estudadas.

Amostra	Φ_f	Amostra	Φ_f
S1	0,054(3)	S12	0,031(2)
S8	0,037(4)	S11	0,004(3)
S4	0,026(2)	S14	0,001(2)
S7	0,014(2)	S17	0,040(5)
S9	0,074(3)	S16	0,038(3)
S5	0,058(5)	S15	0,036(4)
S3	0,055()	S2	0,053(6)
S10	0,054(4)	S18	0,038(2)
S13	0,035(2)	S21	0,025(3)
S6	0,026(2)	S19	0,033(3)
S20	0,017(2)	REF	0,080(5)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Todas as amostras apresentaram eficiência quântica menor do que a referência ($\Phi_f < \Phi_f^{ref}$). Como esperado, a maioria das amostras possuem uma eficiência quântica similar entre si, assim como a posição no espectro e a amplitude das bandas de absorção discutidas anteriormente. Da mesma forma, as exceções que se ressaltaram foram as amostras *S6* e *S20*, *S19* e *S21*, *S11* e *S14*, sendo que as duas últimas apresentaram a mais baixa eficiência quântica de todo o conjunto de amostras. No entanto, as amostras *S4*, *S7* e *S12* também apresentaram um valor de Φ_f abaixo da média, porém já é conhecido que a presença do grupo $-\text{NO}_2$ favorece as transições não radiativas, aumentando o valor de k_{nr} . (15)

6.2.3 FLUORESCÊNCIA RESOLVIDA NO TEMPO (FRT)

Para concluir a análise espectroscópica linear, que utiliza um diagrama de Jablonski com dois níveis de energia, mediu-se a fluorescência das amostras em função do tempo. Nesta técnica, monitora-se a fluorescência emitida pela amostra coletando-a com uma fibra óptica, colocada perpendicularmente ao feixe de excitação, enquanto ela é excitada com um único pulso ($\sim 1\text{mw}$) do sistema *ANTARES*. Embora a largura temporal do pulso seja de aproximadamente 100ps, o tempo de resposta do detector de silício usado para medir a intensidade de fluorescência emitida é de aproximadamente 800ps. Portanto, a resolução temporal máxima que se pode obter está em torno de 1ns.

A espectroscopia resolvida no tempo foi realizada da seguinte forma: um pulso do feixe de excitação em 532nm incide na amostra, que por sua vez a absorve e produz fluorescência, emitindo-a isotropicamente em todas as direções. Com o auxílio de um guia de ondas, a fluorescência produzida pela amostra é coletada perpendicularmente ao feixe de excitação e direcionada ao detector. Para isolar o sinal de fluorescência do sinal do feixe fundamental, um filtro de cor é acoplado ao guia de onda. O filtro de cor absorve por completo o feixe de excitação e é transparente ao sinal de fluorescência, garantindo que apenas o sinal de fluorescência seja coletado.

Ao incidir na amostra, o pulso promove um aumento de população no primeiro estado de energia excitado (S_1). A dinâmica populacional do estado S_1 pode ser modelada pela equação de taxa para este nível (equação 32).

$$\frac{dn_{S_1}(t)}{dt} = k_f n_{S_1}(t). \quad (32)$$

A intensidade da fluorescência tem uma dependência direta com a população no estado S_1 . Dessa forma, mudando a variável da equação 32 para acentuar a dependência da população com a intensidade do feixe de excitação ($n_{S_1}(t) \propto I(t)$), pode-se resolvê-la para obter a solução para a dinâmica da fluorescência (equação 33).

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau_f}. \quad (33)$$

A equação 33 modela os dados experimentais e obtém-se o tempo de fluorescência para cada amostra S_i . A seguir, a figura 18 mostra a curva média de 50 medidas de FRT para algumas amostras, juntamente com os seus respectivos ajustes.

Figura 18 – Fluorescência resolvida no tempo com ajuste exponencial para quatro amostras com tempos de decaimento distintos.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para todas as amostras a *FRT* evidencia um decaimento mono-exponencial, salientando que essa dinâmica retrata apenas o mecanismo de decaimento observado a partir de 800ps, ou seja, não é possível afirmar que os efeitos de decaimento sejam mono-exponenciais para tempos mais curtos do que a resolução mínima da técnica experimental. Essa peculiaridade não influencia o tratamento utilizado para descrever os posteriores efeitos ópticos não-lineares.

Novamente, a fluorescência é normalizada por sua amplitude máxima, pois a intensidade não carrega informações sobre o decaimento temporal da fluorescência após a excitação. Assim, na figura 18, vê-se que a amostra *S18* é a que apresenta maior tempo de fluorescência, isto é, o decaimento mais longo, enquanto que a *S21* é aquela que possui o tempo mais curto, ou seja, a dinâmica mais rápida. O tempo do decaimento radioativo (k_{10}) é influenciado principalmente pela distância em energia entre os estados HOMO-LUMO, porém, o parâmetro que é mais influenciado no tempo de fluorescência é o decaimento não-radioativo (k_{nr}), que pode variar bastante em função dos meso-substituintes, pois pode privilegiar o modo como ele acontece (e.g. relaxação térmica, vibracional, transferência entre sistemas, etc).

A tabela 4 sumariza os resultados para todas as amostras.

Tabela 4 – Tempo de fluorescência das amostras estudadas.

Amostra	$\tau_f(ns)$	Amostra	$\tau_f(ns)$
S8	13,16(5)	S12	10,16(3)
S1	12,64(2)	S11	-
S4	7,71(2)	S14	-
S7	4,63(2)	S16	14,36(4)
S10	13,43(5)	S17	12,48(6)
S13	13,42(4)	S15	11,39(3)
S3	12,51(6)	S18	14,79(9)
S5	12,43(7)	S2	12,02(5)
S9	11,54(6)	S19	3,11(12)
S6	11,54(6)	S21	2,899(14)
S20	11,44(6)		

Fonte: Elaborado pelo autor.

Não foi possível medir os tempos de fluorescência para as amostras *S11* e *S14*, pois a eficiência quântica dessas amostras é muito baixa (tabela 3) e o detector utilizado não teve sensibilidade suficiente para medir o sinal.

Constata-se que, para a maioria das amostras, o tempo de fluorescência está em torno de $12ns$ e, novamente, destacam-se as metaloporfirinas *S19* e *S21*, por apresentarem um decaimento extremamente rápido devido à influência do metal pesado na sua composição, e as amostras *S4* e *S7*, que também possuem um decaimento ligeiramente abaixo do que a maioria, o que pode ser uma consequência do grupo NO_2 . Porém, a amostra *S12* também possui esse radical e tem um tempo apenas levemente mais baixo do que a média das demais.

6.2.4 FLUORESCÊNCIA COM TREM DE PULSOS (FTP)

A partir daqui, começa-se a considerar a influência dos estados de energia de tripleto na dinâmica populacional do modelo para as moléculas de porfirinas. Ainda trata-se o sistema do ponto de vista da óptica linear, porém a novidade consiste em usar uma sequência de pulsos consecutivos com separação temporal menor, ou da ordem, do tempo de relaxação eletrônica das moléculas de porfirinas excitadas. Usar o trem de pulsos para popular o

primeiro estado excitado favorece a troca entre sistemas, pois ele propicia uma quantidade maior de elétrons nesse estado e, conseqüentemente, aumenta o número de elétrons que trocam de paridade da função de onda de spin. Quando os elétrons realizam a transferência entre sistemas, devido às características do estado de tripleto, a população da dinâmica entre estados de singleto sofre um decréscimo, o que influencia diretamente na intensidade de fluorescência produzida. A técnica *FTP* utiliza essa diminuição da fluorescência para avaliar a taxa de transferência entre sistemas (k_{isc}). (57)

De forma idêntica à medida de fluorescência resolvida no tempo, que coleta a fluorescência induzida perpendicularmente ao feixe de excitação, a técnica *FTP* usa todo o trem de pulsos produzidos pelo *ANTARES* para excitar a fluorescência da amostra e analisar o efeito acumulativo causado pela transferência de população entre sistemas ($S \rightarrow T$). Para levar em consideração os estados de tripleto e avaliar os seus efeitos na dinâmica populacional, resolve-se as equações de taxa de um sistema de três níveis de energia (figura 15) para k_{isc} . Considerando que a taxa de decaimento fluorescente já foi determinado, assim como a seção de choque de absorção do estado fundamental, como um parâmetro de entrada, resolve-se o sistema de equações de taxa com k_{isc} (equações 34) como único parâmetro livre. Sendo assim, as equações de taxa para esse novo sistema com três níveis de energia são:

$$\begin{aligned}\frac{dn_{S_0}(t)}{dt} &= -W_{10}^S n_{S_0}(t) + \underbrace{(k_f - k_{isc})}_{k_{ic} + k_{10}} n_{S_1}(t); \\ \frac{dn_{S_1}(t)}{dt} &= +W_{01}^S n_{S_0}(t) - k_f n_{S_1}(t); \\ \frac{dn_{T_1}(t)}{dt} &= +k_{isc} n_{S_1}(t).\end{aligned}\tag{34}$$

Como esperado, a transferência entre sistemas retira a população disponível da dinâmica $S_1 \rightarrow S_0$, que é responsável pela emissão de fluorescência, e como o tempo de fosforescência é muito mais longo do que o tempo de todo o trem de pulsos, ele pode ser desprezado. Para um pulso único no regime de intensidade linear a fluorescência induzida é proporcional à amplitude da excitação porque, dentro do pulso (100ps), a população que é transferida para o estado de tripleto (T_1) é insignificante e pode ser desconsiderada. Entretanto, quando se usa o trem de pulsos para excitar a amostra, esta não possui tempo suficiente para que toda a população retorne ao estado de equilíbrio. Como o tempo entre pulsos consecutivos do trem é de 13ns (figura 13), que é da mesma ordem de grandeza do que

o tempo de fluorescência (tabela 4), logo, nem todos os elétrons retornarão ao estado fundamental antes da chegada do pulso consecutivo. Esta sucessão de pulsos favorece o processo de troca entre sistemas porque, uma vez que há a mudança de paridade, o elétron fica no estado T_1 por um tempo mais longo do que toda extensão temporal do trem de pulsos ($\cong 500ns$). O tempo em que o elétron permanece no estado T_1 corresponde à taxa de fosforescência que, normalmente, é da ordem de microssegundos para porfirinas de bases livres. Então, a excitação por trem de pulsos induz a um acúmulo de população no estado de tripleto que, por sua vez, se reflete na quantidade de fluorescência produzida. A título de exemplo, o sinal de fluorescência e o sinal de excitação para a amostra *S21* em função do tempo são exibidos na figura 19.

Figura 19 - Sinal de fluorescência da amostra *S21* excitada pelo trem de pulsos.

Fonte: Elaborado pelo autor.

No figura 19, é possível ver que mesmo para a amostra *S21*, que tem um tempo de fluorescência curto ($\tau_f \approx 3ns$) comparado ao tempo entre os pulsos (figura 13), ou seja, uma dinâmica rápida entre $S_1 \rightarrow S_2$ (canto superior direito da figura 19). Porém, conforme transfere-se cada vez mais população para a o estado T_1 , é possível ver uma diminuição na proporção da intensidade de fluorescência pela de excitação a cada pulso. A razão da intensidade do pico de fluorescência ($Pico_{Fluo}$) pela intensidade do pico de excitação ($Pico_{Ex}$) é uma curva decrescente em função da quantidade de pulsos aplicados, como é visto na figura 20.

Figura 20 – Razão da intensidade da fluorescência pela do pulso de excitação para cada pulso do trem. São exibidos os dados de apenas algumas amostras.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A normalização nos dados na figura 20 tem o intuito de eliminar a dependência do sinal com a potência de excitação incidente na amostra e o erro foi obtido pelo desvio padrão correspondente a 10 medições de cada amostra nas mesmas condições experimentais.

O percentual de intensidade que cada amostra atinge no regime de saturação depende, de forma complexa, de todos os parâmetros espectroscópicos (σ_{01} e k_f), pois apesar de os dados para as amostras *S4* e *S13* serem quase sobrepostos, os seus parâmetros espectroscópicos são diferentes e não foram encontradas possíveis correlações com os radicais associados a elas.

A resolução numérica das equações 34, usando como parâmetros de entrada σ_{01}^2 e τ_f de cada amostra, simulam o sistema de três níveis com k_{isc} como único parâmetro livre. A figura 21 mostra um ajuste para os dados não normalizados da amostra *S21*, e o valor de τ_{isc} obtido para essa amostra.

Figura 21 – Obtenção do tempo de transferência entre sistemas modelando os dados experimentais da amostra S21 com as equações de taxa para um sistema de três bandas.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A tabela 5 exhibe os resultados obtidos para todas as amostras.

Tabela 5 – Tempo de troca entre sistemas das amostras estudadas.

Amostra	$\tau_{isc}(ns)$	Amostra	$\tau_{isc}(ns)$
S1	24,1(3)	S12	23,4(3)
S8	21,0(3)	S11	-
S4	20,6(2)	S14	-
S7	14,8(3)	S17	23,7(3)
S5	24,1(3)	S15	22,8(2)
S10	22,8(3)	S16	19,1(4)
S9	22,7(2)	S18	24,6(2)
S3	20,3(4)	S2	17,2(4)
S13	16,5(2)	S19	6,7(2)
S20	25,2(3)	S21	6,6(2)
S6	21,5(4)		

Fonte: Elaborado pelo autor.

No geral, o tempo de *ISC* se mostrou ser em média $22ns$. Porém, novamente há exceções como as amostras *S11* e *S14*, pois devido à baixa eficiência quântica não foi possível medir a sua fluorescência. Como discutido anteriormente, as metaloporfirinas (*S19* e *S21*)

apresentam uma dinâmica diferente das porfirinas de base livre e, devido ao alto acoplamento spin-órbita propiciado pelo metal em sua composição, a transferência entre sistemas é favorecida, culminando em tempos mais curtos ($\approx 6ns$) do que as amostras de base-livre. Outras amostras que se destacaram por terem tempos levemente inferiores às demais são S2, S7 e S13, as quais, com exceção da amostra S7 que possui um grupo NO_2 , seus radicais não se destacam como uma justificativa direta para esse resultado.

6.2.5 PARÂMETROS COMPLEMENTARES

Adicionalmente, determinados os parâmetros σ_{01} , Φ_f , τ_f e τ_{isc} , pode-se calcular o tempo de decaimento radioativo (k_{10}^s) pela equação 30 e o tempo de decaimento não-radioativo de conversão interna (k_{ci}^s) através da equação 9. Além disso, do mesmo modo que definiu-se a eficiência quântica de fluorescência (equação 31), pode-se definir a eficiência quântica de tripletização (ϕ_T) (58) e o seu valor pode ser estimado através da equação 35.

$$\phi_T = \phi_f \frac{k_{isc}}{k_{10}^s}. \quad (35)$$

Os resultados estão sumarizados na tabela 6.

Tabela 6 – Tempos de decaimento radioativo, de conversão interna e eficiência quântica de tripleto das amostras estudadas.

Amostra	$\tau_{10}^s \times 10(ns)$	$\tau_{ci}^s(ns)$	Φ_T	Amostra	$\tau_{10}^s \times 10(ns)$	$\tau_{ci}^s(ns)$	Φ_T
S1	23,5(2)	30(3)	0,52(7)	S11	-	-	-
S2	22,52(13)	48(3)	0,70(6)	S12	33,2(2)	19(1,4)	0,43(4)
S3	23,0(3)	38(4)	0,62(12)	S13	38,4(2)	88(5)	0,81(3)
S4	29,6(5)	13(2)	0,37(8)	S14	-	-	-
S5	21,6(2)	29(2)	0,52(6)	S15	32,0(4)	24(3)	0,50(8)
S6	44,2(8)	26(5)	0,54(15)	S16	37,5(3)	68(6)	0,75(8)
S7	34,1(5)	7,0(1,2)	0,31(7)	S17	31,0(4)	29(4)	0,53(9)
S8	35,4(4)	39(4)	0,63(12)	S18	38,4(2)	41(2)	0,60(4)
S9	15,55(6)	28(1,2)	0,51(3)	S19	9,5(9)	6,2(7)	0,46(6)
S10	24,52(9)	37(1,5)	0,59(3)	S20	66,6(8)	22(3)	0,45(7)
				S21	11,65(14)	5,4(8)	0,44(8)

Fonte: Elaborado pelo autor.

6.3 TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS NÃO-LINEARES

Das técnicas espectroscópicas não-lineares utilizou-se a Varredura-Z por pulso único (*ZPU*) e a Varredura-Z por trem de pulsos (*ZTP*), ambas baseadas na técnica de Varredura-Z desenvolvida por *Sheik-Bahae* e colaboradores (59-60) para a mensuração de não-linearidades ópticas. Desse modo, a técnica de *ZTP* é uma adaptação desenvolvida por *Misoguti* e colaboradores (61) para utilizar as características do trem de pulsos produzido pelo *ANTARES* para investigar efeitos populacionais dependentes da intensidade da excitação.

Devido à importância da técnica de Varredura-Z e à sua utilização neste estudo, será dissertada uma breve introdução a ela. Complementarmente, é descrito como a Varredura-Z foi utilizada para a caracterização do feixe de excitação e para medir os efeitos de absorção de estado excitado (*ESA*).

6.3.1 A TÉCNICA DE VARREDURA-Z

A Varredura Z (do inglês *Z-SCAN*) é uma técnica experimental que permite a avaliação do índice de refração e o coeficiente de absorção não-linear. Ela tem sido amplamente utilizada, principalmente devido à simplicidade e precisão em medidas do sinal e à magnitude dos parâmetros não-lineares. A sua simplicidade consiste no fato de ser uma técnica que necessita de apenas um feixe, ao contrário das outras que envolvem mais de um feixe e mais instrumentação. (59)

A técnica baseia-se no efeito de **auto-focalização**, também conhecido como efeito **Kerr-Óptico**. (4,35) Este efeito faz com que a amostra comporte-se como uma lente, focalizando o feixe incidente, ou seja, a amostra causa uma mudança de fase ao longo do plano transversal do feixe, tal como acontece em lentes cristalinas. A focalização causada pela não-linearidade refrativa pode ser positiva, assim como uma lente convergente, ou negativa, como uma lente divergente.

A técnica consiste em transladar a amostra ao longo de um feixe focalizado previamente por uma lente convergente, de tal forma que a intensidade luminosa que atravessa a amostra aumenta conforme a amostra se movimenta na direção do foco, e é nele que a intensidade de excitação é máxima sobre a amostra, assim como o efeito não-linear .

Prosseguindo o translado, a amostra afasta-se do foco e, por conseguinte, diminui a intensidade luminosa incidente sobre ela. Longe do foco, a intensidade luminosa deve ser aquela que produza apenas efeitos ópticos lineares, que podem ser usados como uma escala de referência.

Para medir uma não-linearidade refrativa, posiciona-se uma íris longe do foco e mede-se a transmitância da luz através dela em função da posição da amostra e em relação ao foco. Devido ao efeito não-linear, a amostra causa uma mudança na divergência do feixe conforme ela se move ao longo dele. Supondo que a amostra possua uma não-linearidade refrativa positiva ($n_2 > 0$), ela comporta-se como uma lente convergente. Então, antes do foco e dentro do regime não-linear, a amostra aumenta a divergência do feixe transmitido – diminuindo a transmitância, avaliada pelo detector (D), após a íris – e após o foco diminui a divergência – aumentando a transmitância através da íris (figura 22).

Figura 22 – Representação pictográfica de um arranjo de Varredura-Z para a medida de uma não-linearidade refrativa positiva.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para uma não-linearidade refrativa negativa ($n_2 < 0$) o caso é análogo, porém, a amostra seria representada por uma lente divergente e a variação da transmitância seria oposta. A figura 23 mostra o resultado de simulações teóricas para curvas de Varredura-Z com n_2 positivo e negativo. O resultado é normalizado pela transmitância linear.

Figura 23 - Curva de Varredura-Z refrativo, mostrando os casos de n_2 positivo e negativo e os parâmetros de interesse.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Somente com a variação da transmitância entre o pico e o vale da curva de Varredura-Z (ΔT_{PV}) já é possível avaliar a magnitude e o sinal da não-linearidade refrativa, pois quanto maior for o valor de n_2 , maior será essa variação. A distância pico-vale (Δz_{PV}) se relaciona com as características geométricas do feixe.

O modelo teórico formulado por *Sheik-Bahae* e colaboradores para o ajuste da curva de Varredura-Z considera que o feixe incidente tenha um perfil de intensidade transversal gaussiano, que corresponde ao modo TEM_{00} de uma cavidade laser. Logo, equivale a dizer que o campo elétrico de um feixe focalizado, propagando-se na direção z , tem a seguinte expressão (35,40):

$$E(z, r, t) = E_0(t) \frac{w_0}{w(z)} \exp\left(-\frac{r^2}{w(z)} - \frac{ikr^2}{2R(z)}\right) e^{-i\phi(z,t)}, \quad (36)$$

tal que $w^2(z) = w_0(1 + z^2/z_0^2)$ é o diâmetro do feixe em z , z_0 é o comprimento de Rayleigh, r é a distância radial do plano transversal do feixe, $R(z) = z(1 + z^2/z_0^2)$ é o raio de curvatura da frente de onda em z , k é o módulo do vetor de onda, $E_0(t)$ é a amplitude do campo elétrico no foco e $\phi(z, t)$ é a fase.

O efeito não-linear refrativo causa uma variação na fase do campo elétrico ($\Delta\phi$), dada por:

$$\Delta\phi(z, r, t) = \Delta\phi_0(r, t) \exp\left(-\frac{2r^2}{w^2(z)}\right), \quad (37)$$

com

$$\Delta\phi_0(z, t) = \frac{\Delta\Phi_0(t)}{1 + z^2/z_0^2}, \quad (38)$$

sendo $\Delta\phi_0$ a variação de fase no eixo de simetria do feixe ($r = 0$) e $\Delta\Phi_0$ é a variação da fase no foco do feixe. Adicionalmente, tem-se que:

$$\Delta\Phi_0(t) = k\Delta n_0(t)L_{ef}, \quad (39)$$

com:

$$L_{ef} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha, \quad (40)$$

sendo que L_{ef} é o comprimento efetivo da amostra (caminho óptico), L é o comprimento físico da amostra, α é o coeficiente de absorção linear da amostra e $\Delta n_0 = n_2 I(z = 0, t)$ é a variação no índice de refração que depende do tipo de não-linearidade refrativa induzida.

Agora, o campo elétrico complexo que sai da amostra ($E_{saída}$) possui uma distorção de fase:

$$E_{saída}(r, z, t) = E(r, z, t)e^{-\alpha L/2}e^{i\Delta\phi(z, r, t)}. \quad (41)$$

Finalmente, a expressão para a transmitância instantânea normalizada da amostra através da íris pode ser escrita como (59):

$$T(z, t) = \frac{\int_0^{r_a} |E_a(\Delta\Phi_0, r, z, t)|^2 r dr}{S \int_0^\infty |E_a(0, r, z, t)|^2 r dr}, \quad (42)$$

tal que r_a é o raio de abertura da íris, $S = 1 - \exp(-2r_a^2/w_a^2)$, sendo w_a o raio do feixe na posição da íris e E_a é o campo elétrico na íris, que pode ser obtido através de uma transformação de Hankel e utilizando o princípio de Huygen, para o campo óptico distante de $E_{saída}$.

Em condições de amostra fina ($L \ll z_0$), uma pequena abertura da íris ($S \cong 0$) e uma variação de fase pequena ($|\Delta\Phi_0| < \pi$), tem-se que:

$$T(z, t) \cong 0,406|\Delta\Phi_0|, \quad (43)$$

e, independentemente dessas condições, vale:

$$\Delta Z_{PV} \cong 1,7z_0. \quad (44)$$

Pelo mesmo princípio, a técnica de Varredura-Z é capaz de avaliar os efeitos não-lineares da absorção (51) com uma simples mudança no arranjo da figura 22, substituindo a íris por uma lente convergente e focalizando toda a luz transmitida no detector. Portanto, mede-se a transmitância enquanto a amostra realiza uma varredura em torno do foco e a normaliza pela transmitância linear. Novamente, a origem da não-linearidade da absorção depende do tipo de não-linearidade que a amostra apresenta. A seguir, a figura 24 mostra o resultado de uma simulação de Varredura-Z absorptiva, considerando o modelo proposto.

Figura 24 – Curva de Varredura -Z absorptivo, exemplificando o efeito de uma não-linearidade populacional.

Fonte: Elaborado pelo autor.

6.3.2 CARACTERIZAÇÃO DO FEIXE DE EXCITAÇÃO

O feixe de excitação, ao sair colimado do ANTARES, é ampliado por um telescópio e, então, passa por outra lente convergente para ser focalizado na região em que a amostra realizará a varredura-Z. Como se trata de um feixe de modo TEM_{00} focalizado, tendo um perfil transversal de intensidade descrito por uma curva gaussiana, faz-se necessário a sua caracterização para que, em qualquer posição após a focalização, a sua intensidade seja determinada. Com esse objetivo, uma medida de ZPU refrativa foi realizada em uma amostra de Dissulfeto de Carbono (CS_2), cujos efeitos não-lineares de origem orientacional (predominante quando o CS_2 é excitado com pulsos de pico segundos) já foram estudados extensivamente (59). O resultado é exibido na figura 25.

Figura 25 – Medida de Varredura-Z de uma amostra de CS_2 .

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com a medida de Varredura-Z da amostra de CS_2 determina-se o comprimento de Rayleigh do feixe gaussiano através da equação 44 ($z_0 \approx 0,115cm$). (35) Consequentemente, a cintura do feixe é determinada pela equação 45.

$$w_0 = \sqrt{\frac{\lambda_0 z_0}{\pi}} \approx 14\mu m. \quad (45)$$

Desse modo, caracterizados o comprimento de Rayleigh e a cintura do feixe no foco da lente (w_0), calcula-se a intensidade do feixe gaussiano de excitação em qualquer ponto ao longo da translação da amostra no eixo Z (equação 25).

6.3.3 VARREDURA-Z POR PULSO ÚNICO (ZPU)

Para analisar os efeitos *ESA* nas amostras (*Si*), submeteram-as à técnica *ZPU*. Esta técnica consiste em realizar uma Varredura-Z absorptiva na amostra, utilizando como feixe de excitação um pulso único extraído do trem de pulsos produzidos pelo *ANTARES*. (51) Logo, é necessário avaliar a dependência do sinal de absorção não-linear com a intensidade do feixe de excitação. O procedimento experimental é descrito a seguir.

Realizaram-se medidas de Varredura-Z de absorção nas amostras (62) variando a potência do feixe de excitação. Os resultados para a amostra *S10* é exibido na figura 26. Nele, cada ponto representa uma média de 50 medidas e as linhas são apenas guias visuais para realçar as medidas de cada potência.

Figura 26 – Varredura-Z absorptivo para a amostra S10 em função da potência do feixe de excitação.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Como é o caso de todas as amostras, a amostra *S10* apresenta o efeito de absorção de estado excitado (*ESA*) negativo, ou seja, na região próxima ao foco a intensidade é suficiente para que a população no estado S_1 seja comparável à população no estado S_0 . Assim, os

efeitos de absorção daquela banda comecem a ser significativos para a descrição da dinâmica total da molécula. Apenas sabendo que o efeito *ESA* é negativo, conclui-se e que a seção de choque de absorção do estado excitado é maior do que a do estado fundamental ($\sigma_{12} > \sigma_{01}$), pois a transmitância do feixe pela amostra decresce na região focal. Este efeito pode ser modelado por um sistema com três níveis de energia (figura 27).

Figura 27 – Diagrama de Jablonski com três níveis de energia.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na figura 26, a dependência da transmitância normalizada com a potência mostra que há uma saturação do efeito de *ESA* com o aumento da potência do laser. A saturação ocorre quando a população no estado S_1 diminui até o limite em que ela se iguale a população do estado S_2 , pois, a partir daí, não é possível promover uma inversão de população entre esses estados. Para a dinâmica ilustrada na figura 27, a taxa de decaimento k_{21}^s é considerada como instantânea, pois o tempo de vida médio do estado S_2 é muito mais rápido do que a duração do pulso de excitação ($\cong 10^{-12} s$).

Então, modelando os dados obtidos com a técnica de Varredura-Z, para uma dada potência, usando as equações de taxa (equações 46) e os parâmetros espectroscópicos já obtidos com as técnicas lineares, apenas resta como parâmetro espectroscópico livre o valor da seção de choque do estado singlete excitado (σ_{12}). Nesse caso, usou-se sempre a curva de *ESA* com mais baixa potência, evitando-se a possibilidade de ocorrerem efeitos não-lineares de origem térmica, além de que, a baixas potências, o comprimento de Varredura-Z necessário para uma linha de base de transmitância linear é menor. A seguir são exibidas as equações de taxa utilizadas para modelar esta dinâmica populacional.

$$\begin{aligned}
\frac{dn_{S_0}(t)}{dt} &= -W_{10}^s n_{S_0}(t) + (k_{ic} + k_{10})n_{S_1}(t); \\
\frac{dn_{S_1}(t)}{dt} &= W_{01}^s n_{S_0}(t) - W_{12}^s n_{S_1}(t) + k_{21}n_{S_2}(t) - k_f n_{S_1}(t); \\
\frac{dn_{S_2}(t)}{dt} &= W_{12}^s n_{S_1}(t) - k_{21}n_{S_2}(t).
\end{aligned} \tag{46}$$

A figura 28 mostra os dados experimentais do *ZPU* para a amostra *S10* (pontos) junto com a solução numérica das equações de taxa para este sistema (curva sólida).

Figura 28 – Varredura-Z absorptivo da amostra *S10* junto com o ajuste do parâmetro σ_{12} .

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com um procedimento idêntico, obteve-se a seção de choque de absorção de estado singleto excitado para todo o conjunto de amostras. Os resultados são exibidos na tabela 7.

Tabela 7 – Seção de choque de transição $S_1 \rightarrow S_2$ em 532nm.

Amostra	$\sigma_{12}^s(10^{-17}cm^2)$	Amostra	$\sigma_{12}^s(10^{-17}cm^2)$
S1	3,7(2)	S12	3,1(3)
S4	3,1(2)	S11	-
S7	2,0(2)	S14	-
S8	1,8(2)	S15	2,9(3)
S9	3,6(3)	S17	2,6(2)
S5	3,5(3)	S16	2,0(2)
S3	2,7(3)	S18	2,1(2)
S10	2,6(2)	S2	2,0(2)
S13	2,2(2)	S19	3,6(3)
S6	4,1(2)	S21	3,5(2)
S20	4,0(2)		

Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se, que para todas as amostras apresentaram $\sigma_{12} > \sigma_{01}$, salvo as amostras *S11* e *S14* já que não foi possível determinar o valor de σ_{12} , em consequência da baixa eficiência quântica de fluorescência. Futuramente, medidas usando a técnica de excitação e prova (do inglês, *pumping-probe*) serão suficientes para a determinação dos tempos de decaimento dessas amostras.

Diferentemente dos parâmetros espectroscópicos determinados previamente, não é possível relacionar diretamente a seção de choque de transição σ_{12} com os radicais de cada molécula, pois esse parâmetro se relaciona com os outros de forma mais complexa. No entanto, a razão entre σ_{12} e σ_{01} é um fator importante quando moléculas são usadas em limitadores ópticos. Nesse caso, as amostras que apresentam a maior razão são as metaloporfirinas *S19* e *S21* cujos valores de σ_{12}/σ_{01} são respectivamente 3,7(6) e 2,5(4), o que demonstra que elas são as melhores candidatas a esse tipo de aplicação. No outro extremo, tem-se a amostra *S20*, com a razão próxima de 1. O capítulo 7, que trata de algumas aplicações da molécula de porfirina, trará mais informações a respeito da razão entre as seções de choque.

6.3.4 VARREDURA-Z POR TREM DE PULSOS (ZTP)

A técnica *ZTP* é análoga à técnica *ZPU*, porém esta realiza-se uma varredura em *Z* ao longo de um feixe focalizado, coletando-se toda a luz transmitida através da amostra (Varredura-Z absoritivo) utilizando todo o pulso do *ANTARES* (52). Como é de praxe, o trem de pulsos é utilizado para avaliar os efeitos acumulativos, nesse caso para avaliar a seção de choque de absorção entre os níveis de tripleto das moléculas de porfirina. (63)

À medida que o trem de pulsos interage com a amostra na região focal, os pulsos do trem provocam um efeito de *ESA* devido à acumulação de população no estado T_1 . A acumulação de população em T_1 aumenta os efeitos causados pela absorção de elétrons para o estado T_2 . Para fazer a avaliação da seção de choque de transição entre os dois estados tripleto excitados de mais baixa energia (σ_{21}^T) a técnica *ZTP* mede a transmitância da amostra em dois tempos. Primeiro, posiciona-se a amostra no regime de intensidade linear do feixe de excitação (no caso distante, aproximadamente, 3cm do foco, para a potência utilizada) e, nessa posição a transmitância é proporcional ao sinal de excitação, seguindo a envoltória do trem de pulsos ao longo do tempo (figura 29), sofrendo apenas um decréscimo em amplitude causado pela absorção linear. Num segundo momento, translada-se a amostra até o máximo de intensidade (foco) e, novamente, é adquirida a transmitância em função do tempo. Por fim, compara-se a transmitância da amostra excitada pelo trem de pulsos no regime linear com aquele correspondente ao não-linear. Deve-se utilizar uma potência adequada para o feixe de excitação, pois o feixe pode alcançar intensidades que provocam absorções de estados excitados de maior energia ou que geram efeitos não-lineares de diferentes origens. A figura 29 mostra o sinal do trem de pulsos que passa através da amostra, longe da região focal e nela.

Figura 29 – Transmissão do trem de pulsos longe e no foco do feixe de excitação, para a amostra *SiO*.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se que não há uma diferença acentuada entre a intensidade dos primeiros pulsos, menos energéticos (de menor intensidade), quando se compara com aqueles correspondentes ao trem de pulsos no regime linear com o não-linear. Isso se deve ao fato de que, nem o efeito de transferência entre sistemas, nem o efeito de *ESA*, são pronunciados nos pulsos iniciais. Porém, quando a amostra está no foco do feixe, há uma diminuição da transmissão do feixe à medida que o número de pulsos incidentes aumenta. Essa diminuição de intensidade, com relação à transmitância linear quando a amostra se encontra no foco, é causada por efeitos de *ESA* nos pulsos mais energéticos.

De forma análoga à técnica *FTP*, calcula-se a razão entre a intensidade da transmitância de um determinado pulso no foco com o seu correspondente no regime linear. O resultado para algumas amostras é exibido na figura 30. O erro das medidas foi estimado através do desvio padrão de um conjunto de 50 medidas.

Figura 30 – Razão entre as intensidades de cada pulso do trem de pulsos na posição do foco e longe do foco. São exibidos os dados de apenas algumas amostras.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os dados exibidos na figura 30 demonstram que ocorre uma saturação na proporção entre a intensidade de pico dos pulsos no foco e longe dele. Como esperado, a razão entre os primeiros pulsos é unitária porque a intensidade é baixa e não há efeitos acumulativos. A amplitude de saturação que cada amostra apresenta na técnica *ZTP* está relacionada com σ_{21}^T . É perceptível que, quanto maior for σ_{21}^T , mais rápido se manifestam os efeitos acumulativos e mais brevemente a razão $Pico_{Foco}/Pico_{Longe}$ alcançará a saturação.

Um diagrama Jablonski contendo cinco níveis de energia (figura 31) é necessário para modelar todos os efeitos de *ESA* e acumulativos apresentados pelas amostras quando submetidas à técnica *ZTP*.

Figura 31 – Diagrama de Jablonski com cinco níveis de energia.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Consequentemente, as equações de taxa para o sistema de cinco níveis são:

$$\begin{aligned}
 \frac{dn_{S_0}(t)}{dt} &= -W_{10}^s n_{S_0}(t) + (k_{ic} + k_{10}^s) n_{S_1}(t); \\
 \frac{dn_{S_1}(t)}{dt} &= W_{01}^s n_{S_0}(t) - W_{12}^s n_{S_1}(t) - k_f n_{S_1}(t) + k_{21}^s n_{S_2}(t); \\
 \frac{dn_{S_2}(t)}{dt} &= W_{12}^s n_{S_1}(t) - k_{21}^s n_{S_2}(t); \\
 \frac{dn_{T_1}(t)}{dt} &= -W_{12}^T n_{T_1}(t) + k_{isc} n_{S_1}(t) + k_{21}^T n_{T_2}(t); \\
 \frac{dn_{T_2}(t)}{dt} &= +W_{12}^T n_{T_1}(t) - k_{21}^T n_{T_2}(t).
 \end{aligned} \tag{47}$$

Resolvendo as equações 47 utilizando-se os parâmetros espectroscópicos obtidos pelas outras técnicas, o parâmetro livre a ser ajustado é a seção de choque de transição entre os níveis T_1 e T_2 . A figura 32 exibe o ajuste para a amostra *S10*.

Figura 32 – Obtenção da sessão de choque entre bandas de tripleto modelando os dados experimentais com as equações de taxa para um sistema de cinco bandas.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A tabela 8 exibe os resultados obtidos para σ_{12}^T de todas as amostras estudadas.

Tabela 8 – Seção de choque de transição $T_1 \rightarrow T_2$ em 532nm.

Amostra	$\sigma_{12}^T (10^{-17} \text{ cm}^2)$	Amostra	$\sigma_{12}^T (10^{-17} \text{ cm}^2)$
S1	3,2(2)	S12	2,9(2)
S4	2,40(14)	S11	-
S8	1,7(2)	S14	-
S7	1,62(13)	S15	2,4(2)
S9	2,87(14)	S17	1,9(2)
S5	2,7(2)	S16	1,6(2)
S3	2,28(13)	S18	2,02(13)
S10	2,2(2)	S2	1,82(12)
S13	1,88(12)	S19	2,68(13)
S6	3,9(2)	S21	2,5(14)
S20	3,36(14)		

Fonte: Elaborado pelo autor.

Comparando as tabela 2, 7 e 8, observa-se, em todas as amostras estudadas apresentam o seguinte comportamento:

$$\sigma_{12}^S > \sigma_{12}^T > \sigma_{01}^S.$$

Os casos extremos dessa desigualdade já são conhecidos, pois é a causa do efeito de *ESA* negativo. Porém, o fato de que o parâmetro σ_{12}^T sempre se encontra entre os valores dessa desigualdade, provavelmente, é um indicativo de que as distâncias entre os níveis de energia, e a sua distribuição vibracional, não se alteram significativamente quando as moléculas se encontram nos seus estados excitados. Em geral, o parâmetro σ_{12}^S é maior em 20% do que σ_{12}^T , sendo que a sua maior diferença se apresenta na amostra *S21*, na qual esse valor chega a 40%.

*Epicuro – o mitigador de almas – teve uma opulência
que se resumia a um pequeno jardim de figos, queijos e alguns amigos.*

Quem, hoje em dia, pode declara-se rico com tão “pouco”?

7 APLICAÇÕES

São ubíquas as aplicações das moléculas de porfirina e, apenas para dar alguns exemplos de suas aplicações na tecnologia e de como as suas propriedades são pertinentes à essas aplicações, serão apresentadas, brevemente, as principais vantagens do uso das porfirinas como limitadores ópticos e na terapia fotodinâmica (PDT).

7.1 LIMITAÇÃO ÓPTICA

A limitação óptica é o processo que inibe um potencial dano óptico causado em um material devido a radiações de alta intensidade, ao mesmo tempo que permite uma eficiente transmissão dessa radiação em regimes de mais baixa intensidade. Assim, um bom limitador óptico tem uma transmitância linear até um limiar de intensidade, a partir do qual a transmitância permanece constante. Nesse contexto, um material adequado para esse fim deve ter alta dissipação óptica não-linear, ou seja, uma dissipação que depende da intensidade da radiação incidente, uma resposta rápida à excitação e uma ampla faixa espectral. Então, devido às suas propriedades e também à versatilidade em sintonizar as suas propriedades através da incorporação de radicais, as porfirinas se tornam excelentes candidatas a essa aplicação, o que é garantido pelos avanços nas metodologias de sua síntese e o crescente conhecimento a respeito das características moleculares que governam esses processos.

Por apresentarem efeitos de *ESA* negativo, i.e. diminuição da transmitância com o aumento da intensidade do feixe de excitação, as porfirinas estudadas se tornam candidatas a limitadores ópticos. O parâmetro frequentemente utilizado para classificar a potencialidade das porfirinas para esta aplicação é a razão entre as seções de choque de estado excitado e fundamental, podendo ser o estado excitado de singlete ou tripleto. As duas razões diferenciam amostras que são adequadas para pulsos curtos ($\sigma_{12}^S/\sigma_{01}^S$) por ser uma dinâmica rápida (*ns*) e longos ($\sigma_{12}^T/\sigma_{01}^S$) por ser uma dinâmica mais lenta ($> \mu s$). A tabela 9 exhibe os valores das razões das seções de choque para cada uma das amostras S em 532nm.

Tabela 9 - Razões entre as seções de choque de estado excitado e estado fundamental, para a excitação em 532nm.

Amostra	$\sigma_{12}^S/\sigma_{01}^S$	$\sigma_{12}^T/\sigma_{01}^S$	Amostra	$\sigma_{12}^S/\sigma_{01}^S$	$\sigma_{12}^T/\sigma_{01}^S$
S1	1,7(2)	1,4(2)	S12	1,3(2)	1,27(14)
S7	1,7(4)	1,4(4)	S14	-	-
S4	1,4(3)	1,11(9)	S14	-	-
S8	1,2(2)	1,1(2)	S17	2,0(3)	1,5(3)
S5	1,9(3)	1,5(2)	S16	1,8(4)	1,5(3)
S13	1,8(3)	1,5(2)	S15	1,4(2)	1,2(2)
S3	1,7(3)	1,4(2)	S2	1,7(3)	1,5(3)
S9	1,7(3)	1,4(2)	S18	1,4(2)	1,34(14)
S10	1,6(2)	1,4(2)	S19	3,8(6)	2,8(4)
S6	1,2(2)	1,19(9)	S21	2,5(4)	1,8(3)
S20	1,14(9)	0,96(7)			

Fonte: Elaborado pelo autor.

A tabela 9 mostra que, dentro do erro experimental, não há nenhuma amostra que se sobressaia às outras considerando-se os parâmetros utilizados, com exceção das metaloporfirinas S19 e S20, cujas propriedades são conhecidamente superiores às porfirinas de base livre para esse propósito. Também não há notoriedade das amostras estudadas, pois, mesmo nos casos das metaloporfirinas, outras amostras contendo diferentes metais na sua composição mostram-se superiores, como, por exemplo, as metaloporfirinas com chumbo, em que $\sigma_{12}^S/\sigma_{01}^S = 30$ e $\sigma_{12}^T/\sigma_{01}^S = 330$ (11). Contudo é preciso lembrar que estes valores são válidos para a excitação em 532nm, portanto a eficiência dessas moléculas como limitadores ópticos pode se mostrar promissora em outros comprimentos de onda de excitação, onde seria necessário caracterizar também o espectro de estado excitado dessas moléculas para avaliá-las por completo.

7.2 TERAPIA FOTODINÂMICA

Terapia Fotodinâmica (*PDT* do inglês, *Photodynamic Therapy*) é um tratamento clínico que tem sido usado no tratamento de câncer (64-65), doenças dermatológicas (66), oftalmológicas (67), entre outras aplicações. Essa terapia consiste, basicamente, no emprego de luz visível, inofensiva para os tecidos biológicos, para estimular a produção de radicais

livres, que são altamente prejudiciais para as células, de modo que estes venham a interagir com células defeituosas causando-lhes a morte. No entanto, a produção de radicais livres dentro do organismo do paciente é realizada através de um fotossensibilizador que, ao absorver a luz de excitação, torna-se reativo e estimula a produção do composto prejudicial à célula defeituosa. E é aqui que agem as porfirinas, pois elas são cromóforos que podem ser inertes ao organismo do hospedeiro. Quando elétrons ocupam estados excitados das moléculas de porfirinas, estas podem reagir com espécies de oxigênio molecular transferindo elétrons e criando radicais livres. (68) No seu estado tripleto fundamental (estado de tripleto de mais baixa energia), o oxigênio molecular é inerte ao organismo, sendo até necessário para o seu funcionamento, porém no seu estado excitado de singleto ele torna-se extremamente prejudicial ao organismo.

Os parâmetros espectroscópicos utilizados para caracterizar a eficiência da molécula de porfirina para o *PDT* são: o tempo de transferência entre sistemas (τ_{isc}) que está diretamente relacionado com a eficiência quântica de tripletização (Φ_T), o tempo de vida do estado de tripleto excitado ($\tau_{10}^T = 1/k_{10}^T$) e a sua eficiência quântica de produção de oxigênio molecular (Φ_Δ). (69) Como estado de tripleto possui um tempo de vida longo, a probabilidade de que a molécula de porfirina interaja o oxigênio molecular aumenta, quando comparada a interação com o estado singleto excitado. Logo, as porfirinas, ou os fotossensibilizadores, em geral, precisam possuir um conjunto complexo e interligado de características para que possam tornar-se candidatas à aplicação em *PDT*.

Neste estudo, apenas os dois primeiros dos parâmetros citados no paragrafo anterior foram quantificados para o conjunto de porfirinas S. A tabela 10 resgata os valores obtidos para Φ_T .

Tabela 10 – Reapresentação dos valores obtidos para a eficiência quântica de tripletização, para a excitação em 532nm.

Amostra	Φ_T	Amostra	Φ_T
S8	0,63(12)	S12	0,43(4)
S1	0,52(7)	S14	-
S4	0,37(8)	S14	-
S7	0,31(7)	S16	0,75(8)
S13	0,81(3)	S17	0,53(9)
S3	0,62(12)	S15	0,50(8)
S10	0,59(3)	S2	0,70(6)
S5	0,52(6)	S18	0,60(4)
S9	0,51(3)	S19	0,46(6)
S6	0,54(15)	S21	0,44(8)
S20	0,45(7)		

Fonte: Elaborado pelo autor.

Considerando apenas a eficiência quântica de tripletização como parâmetro para avaliar as amostras à aplicação em *PDT*, pode-se dizer que as amostras *S2*, *S13* e *S16* são as possíveis candidatas a essa aplicação, pois elas são as que apresentam os maiores valores de Φ_T . As porfirinas utilizadas atualmente nos tratamentos possuem uma eficiência quântica de tripletização maior do que 0,8. Mas vale ressaltar que outros parâmetros precisam ser mensurados para que, enfim, essas amostras sejam utilizadas. Por último, vale chamar a atenção para o fato de que, apesar das metaloporfirinas terem se mostrado superiores para a aplicação em limitadores ópticos, aqui elas estão entre as piores colocações como candidatas a aplicação em *PDT*.

“Entre as mais elevadas atitudes humanas — o silêncio está.

Caminho para a distinção, o silêncio fortalece. Um dia, convidarei amigos para silenciar.

Quem suportará o silêncio? Apenas aquele que suportar a si mesmo”.

EPÍLOGO

Com base no modelo de um diagrama de Jablonski com cinco níveis de energia e das técnicas espectroscópicas lineares e não-lineares utilizadas, caracterizou-se os vários parâmetros espectroscópicos que definem a dinâmica populacional entre os níveis de energia eletrônicos das amostras e, a partir dos parâmetros obtidos, foram feitas as análises das propriedades das amostras.

Analizou-se a influência que conjuntos de radicais acoplados às moléculas de porfirina tiveram sobre alguns parâmetros espectroscópicos das amostras, por exemplo: o efeito que tiveram sobre as propriedades de fluorescência, fosforescência, absorção de estado excitado e de troca de paridade, que são os mais relevantes nas aplicações desse cromóforo. As amostras *S11* e *S14* foram as que tiveram os seus espectros de absorção modificados significativamente devido à presença de ligações contendo átomos de nitrogênio (NH_2 e N-C). Tais modificações causaram uma redução na absorção das moléculas em 532nm, a ponto de influenciarem a emissão de fluorescência, o que impossibilitou que outros parâmetros fossem avaliados. Adicionalmente, constatamos o quão drásticas são as mudanças nos parâmetros espectroscópicos quando um metal é adicionado ao sítio central da estrutura das moléculas de porfirina, mudanças essas que são cruciais na escolha entre as variedades desta molécula. Em contraposição, mudanças mais sutis também ocorrem, como é o caso do subconjunto de amostras *S3*, *S5*, *S9*, *S10* e *S13* que, apesar de apresentarem radicais, simetrias e espectros de absorbância e fluorescências semelhantes entre elas, possuem diferenças ligeiramente acentuadas nas suas taxas de decaimento radioativo e de conversão interna. Então, embora elas apresentem características macroscópicas semelhantes (e.g. comprimento de onda e tempo de fluorescência) o modo como a sua dinâmica populacional age são distintos, fato que pode torná-las mais propícias a alguma aplicação ou revelar algum aspecto importante sobre o seu acoplamento com os radicais que as diferenciam.

Duas aplicações para as moléculas de porfirina foram citadas: o seu uso em limitadores ópticos e na terapia fotodinâmica. Investigando as literaturas, constatou-se que

nenhuma das vinte e uma amostras analisadas se mostrou excepcional para essas aplicações, de modo que as suas propriedades estão dentro, ou até abaixo, das utilizadas correntemente para estas aplicações. Contudo, é interessante notar que amostras que são potencialmente candidatas a uma das aplicações não o são para a outra, evidenciando que as amostras analisadas neste trabalho podem ser utilizadas em outras aplicações.

A riqueza deste trabalho consiste no potencial que as técnicas espectroscópicas apresentadas possuem, uma vez que não exigem complexidades em demasia e fornecem um conjunto completo de parâmetros espectroscópicos que permite a avaliação das propriedades de materiais compostos de moléculas de porfirinas, ou cromóforos em geral, para as suas possíveis aplicações. Dentre as técnicas experimentais utilizadas destacam-se a FTP e ZTP que permitem a avaliação dos estados de tripleto das amostras.

Perspectivas futuras para este trabalho podem ser a análise espectroscópica dos parâmetros não-lineares em comprimentos de onda diferentes de 532nm e também para uma espectroscopia não-linear mais ampla, a utilização de um amplificador óptico paramétrico para selecionar entre vários comprimentos de onda, ou uma espectroscopia com o feixe de excitação de luz branca, que pode ser produzido através de processos de auto modulação de fase.

REFERÊNCIAS

- 1 ATKINS, P. W. **Physical chemistry**. 6th ed. Oxford: Oxford University Pres, 1998.
- 2 BALL, D. W. **Physical chemistry**. Pacific Grove: Thomson - Brooks/Cole, 2011.
- 3 VAUTHEY, E. Introduction to nonlinear optical spectroscopic techniques for investigating ultrafast processes, 2006. Disponível em:
<<http://www.mitr.p.lodz.pl/evu/lectures/Vauthey.pdf>>. Acesso em: 05 fev. 2015.
- 4 BOYD, R. W. **Nonlinear optics**. 3rd ed. Burlington: Academic press, 2008.
- 5 DEMTRÖDER, W. **Atoms, molecules and photons**. 2nd ed. Berlin: Springer, 2010.
- 6 KADISH, K. M.; SMITH, K. M.; GUILARD, R. **The porphyrin handbook**. San Diego: Academic, 2000. v.1.
- 7 MILGROM, L. R. **The colours of life**. Oxford: Oxford University Press, p. 256, 1997.
- 8 MELONEY, C. et al. Picosecond optical phase conjugation using conjugated organic molecules. **Chemistry Letters**, v. 121, n. 1, p. 21-39, 1988.
- 9 SAKAGUCHI, T. et al. Third-order nonlinear optical susceptibilities of solutions of some mesogenic metallotetraphenylporphyrins by nanosecond degenerate four-wave mixing method. **Chemical Letters**, v. 21, n. 2, p. 281-284, 1992.
- 10 RAO, D. V. G. L. N. et al. Third-order nonlinear optical interactions of some benzporphyrins. **Applied Physics Letters**, v. 58, n. 12, p. 1241-1243, 1991.
- 11 SENGE, M. O. et al. Nonlinear optical properties of porphyrins. **Advanced Materials**, v. 19, n. 19, p. 2737-2774, 2007.
- 12 BLAU, W. et al. Reverse saturable absorption in tetraphenylporphyrins. **Optics Communications**, v. 56, n. 1, p. 25-29, 1985.
- 13 GIOVANNETTI. **INTECH**. 2012. doi: 10.5772/38797. Disponível em:
<<http://www.intechopen.com/books/macro-to-nano-spectroscopy/the-use-of-spectrophotometry-uv-vis-for-the-study-of-porphyrins>>. Acesso em: 30 jan. 2015.
- 14 GOURTERMAN, M. Study of the Effect of Substitution on the Absorption Spectra of Porphyrins. **Journal of Chemical Physics**, v. 30, p. 1139, 1959.
- 15 LAKOWICZ, J. T. **Principles of fluorescence spectroscopy**. 3rd ed. New York: Springer, 2006.
- 16 ZAWADZKA, M. et al. Modeling of nonlinear absorption of 5,10-A2B2 porphyrins in the nanosecond regime. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 117, n. 1, p. 15-26, 2013.
- 17 ZAWADZKA, M. et al. Nonlinear absorption properties of 5,10-A2B2 porphyrins - correlation of molecular structure with the nonlinear responses. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v.12, n. 6, p. 966-1007, 2013.

- 18 ZAWADZKA, M. et al. Solvent effect on the nonlinear absorption of 5, 10-A2B2 meso substituted porphyrins. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 12, n. 10, p. 1811-1823, 2013.
- 19 OHMO, O.; K., Y.; KOBAYASHI, H. J-aggregate formation of a water-soluble porphyrin in acidic aqueous media. **Journal of Chemical Physics**, v. 99, p. 4128, 1993. doi: 10.1063/1.466109.
- 20 CZIKKLELY, V.; FORSTERLING, H. D.; KUHN, H. Extended dipole model for aggregates of dye molecules. **Chemical Physics Letters**, v. 6, n. 3, p. 207-210, 1970.
- 21 LIU, Z.-B. et al. Nonlinear absorption and nonlinear refraction of self-assembled porphyrins. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 31, p. 15140-15145, 2006.
- 22 HASOBE, T. et al. Nanostructured assembly of porphyrin clusters for light energy conversion. **Journal of Material Chemistry**, v. 13, p. 2515-2520, 2003. doi: 10.1039/B306871D.
- 23 FUJII, Y. et al. pH-dependent reversible transformation of TPPS4 anchored on mesoporous TiO₂ film between monomers and J-aggregates. **Chemical Communications**, n. 24, p. 3065-3067, 2005. doi: 10.1039/B502991K.
- 24 SENGE, M. O. et al. 5,15-A2B2- and 5,15-A2BC-type Porphyrins with donor and acceptor groups for use in nonlinear optics and photodynamic therapy. **European Journal of Organic Chemistry**, n. 29, p. 5797–5816, 2011. DOI: 10.1002/ejoc.201100641
- 25 WIEHE, A. et al. Lead structures for applications in photodynamic therapy. part 1: synthesis and variation of m-THPC (Temoporfin) related amphiphilic A2BC-type porphyrins. **Tetrahedron**, v. 61, n. 23, p. 5535-5564, 2005.
- 26 ZAWADZKA, M. et al. Correlation studies on structurally diverse porphyrin monomers, dimers and trimers and their nonlinear optical responses. **Chemical Physics Letters**, v. 477, n. 4-6, p. 330-335, 2009.
- 27 GRAVIE, J. et al. Improvement of meta-tetra(Hydroxyphenyl)chlorin-Like photosensitizer selectivity with folate-based targeted delivery. synthesis and in vivo delivery studies. **Journal of Medicinal Chemistry**, v. 51, n. 13, p. 3867-3877, 2008.
- 28 SENGE, M. O. et al. Synthesis of meso-substituted ABCD-type porphyrins by functionalization reactions. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2010, n. 2, p. 237-258, 2010.
- 29 WIEHE, A. et al. Hydrophilicity vs hydrophobicity—varying the amphiphilic structure of porphyrins related to the photosensitizer m-THPC. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, v. 5, n. 10, p. 758-761, 2001.
- 30 NOTARAS, E. G. A. et al. A2B2-type push–pullporphyrins as reverse saturable and saturable absorbers. **Chemical Communications**, p. 2166-2168, 2007. doi: 10.1039/b618996b
- 31 SENGE, M. O. et al. 5,10-A2B2-type meso-substituted porphyrins—a unique class of porphyrins with a realigned dipole moment. **Chemistry - a european journal**, v. 17, n. 48, p. 13562-13573, 2011.

- 32 SENGE, M. O.; FENG, X. Synthesis of directly meso-meso linked bisporphyrins using organolithium reagents. **Tetrahedron Letters**, 40, n. 22, 1999. 4165-4168.
- 33 RYAN, A. et al. Porphyrin Dimers and Arrays. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2011, n. 29, p. 5817-5844, 2011.
- 34 HILBORN, R. C. Einstein coefficients, cross sections, f values, dipole moments, and all that. **American Journal of Physics**, v. 50, n. 5, p. 982-986, 1982.
- 35 SALEH, B. E. A.; TEICH, M. C. **Fundamentals of photonics**. 2nd. ed. Hoboken, N.J: John Wiley & Sons, 2007.
- 36 NALWA, H. S.; MIYATA, S. **Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers**. Boca Raton, Fla: CRC Press, 1997.
- 37 GRIFFITHS, D. J. **Introduction to electrodynamics**. 3rd. ed. Boston: Pearson, 2013.
- 38 JACKSON, J. D. **Electrodynamics**. 3rd. ed. New York: John Wiley & Sons, 1998.
- 39 KERR, J. A new relation between electricity and light: dielectrified media birefringent. **Philosophical Magazine**, v. 50, n. 333, p. 337-348, 1875.
- 40 POWERS, P. E. **Fundamentals of nonlinear optics**. Boca Raton: CRC Press, 2011.
- 41 CHEMLA, D. S.; ZYSS, J. **Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals**.: Academic, v. I e II, 1987.
- 42 ASSANTO, G. et al. Theory of pulsed excitation of nonlinear distributed prism couplers. **Journal of Optical Society of America B**, v.5, n. 2, p. 432-442, 1988.
- 43 GIBBS, H. M. **Optical Bistability: Controlling Light with Light**. Orlando, FL: Academic Press, 1985.
- 44 GRIFFITHS, D. J. **Introduction to quantum mechanics**. 2nd. ed. Upper Saddle River, NJ: Pearson Prentice, 2005.
- 45 MCEWAN, K. J. et al. The nonlinear optical characterization of meso-substituted porphyrin dyes. **Journal of Nonlinear Optical. Physics and Materials**, v. 9, n. 4, p. 451-468, 2000.
- 46 GIULIANO, C. R.; HESS, L. D. Nonlinear absorption of light: Optical saturation of electronic transition in organic molecules with high intensity laser radiation. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, v. 12, n. 9, p. 358-367, 1967.
- 47 HERCHER, M. An analysis of saturable absorbers. **Applied Optics**, v. 6, n. 5, p. 947-954, 1967.
- 48 SHIRK, J. S. Protecting the war fighter's vision in a laser-rich. battlefield environment. **Optics and Photonics News**, p. 19, April 2000.
- 49 HAGAN, D. J. et al. Self-protecting semiconductor optical limiters. **Optics Letters**, v. 13, n. 4, p. 315-317, 1988.

- 50 LIU, M. O. et al. Reverse saturable absorption of lanthanide bisphthalocyanines and their application for optical switches. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 689, n. 12, p. 2138-2143, 2004.
- 51 WEI, T. H. et al. Direct Measurement of Nonlinear Absorption and Refraction in solutions of Phthalocyanines. **Applied Physics B**, v. 54, p. 46-51, 1992.
- 52 MENDONÇA, C. R. et al. Characterization of dynamic optical nonlinearities in ytterbium bis-phthalocyanine solution. **Chemical Physics Letters**, v. 323, n. 3-4, p. 300-304, 2000.
- 53 CHENG, Y. et al. Analysis of passively Q-switched lasers with simultaneous modelocking. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, v. 38, n. 3, p. 312-317, 2002.
- 54 GOLDSTEIN, R. Pockels Cell Primer. Disponível em: <<http://www.lasermetrics.com/pdf/pcp.pdf>>. Acesso em: 9 fev. 2015.
- 55 BROUWER, A. M. Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution. **Pure and Applied Chemistry**, v. 83, n. 12, p. 2213-2228, 2011.
- 56 BONI, L. D.; TORO, C.; HERNANDEZ, F. E. Excited state absorption study in hematoporphyrin IX. **Journal of Fluorescence**, v. 20, n. 1, p. 197-202, 2010.
- 57 BONI, L. et al. Pulse train fluorescence technique for measuring triplet state dynamics. **Optics Express**, v. 19, n. 11, p. 10813-10823, 2011.
- 58 REINDL, S.; PENZKOFER, A. Triplet quantum yield determination by picosecond laser double-pulse fluorescence excitation. **Chemical Physics**, v. 213, n. 1-3, p. 429-438, 1996.
- 59 SHEIK-BAHAE, M. et al. Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam. **Journal of Quantum Electronics**, v. 26, n. 4, p. 760-769, 1990.
- 60 VAN STRYLAND, E. W. et al. Characterization of nonlinear optical absorption and refraction. **Progress in Crystal Growth Characterization of Materials**, v. 27, n. 3-4, p. 279-311, 1993.
- 61 MISOGUTI, L.; MENDONÇA, C. R.; ZILIO, E. S. C. Characterization of dynamic optical nonlinearities with pulse trains. **Applied Physics Letters**, v. 74, n. 11, p. 1531-1533, 1999.
- 62 BARBOSA NETO, N. M. et al. Dynamic saturable optical nonlinearities in free base tetrapyrrolylporphyrin. **Journal of Porphyrin and Phthalocyanines**, v. 7, n. 6, p. 452-456, 2003.
- 63 GONÇALVES, P. J. et al. Excited state dynamics of meso-tetra(sulphonatophenyl) metalloporphyrins. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, n. 29, p. 6522-6526, 2008.
- 64 BONNETT, R. Photosensitizers of the porphyrin and phthalocyanine series for photodynamic therapy. **Chemical Society Reviews**, v. 19, n. 24, p. 19-33, 1995.
- 65 OCHSNER, M. Photophysical and photobiological processes in the photodynamic therapy of tumours. **Photochemistry and Photobiology B**, v. 39, n. 1, p. 1-18, 1997.
- 66 MCCULLOUGH, J. et al. Development of a topical hematoporphyrin derivative formulation; Characterization of photosensitization effects in vivo. **Journal of Investigative Dermatology**, v. 81, n. 6, p. 528-532, 1983.

67 STANESCU, D.; WATTENBERG, S.; COHEN, S. Y. Photodynamic therapy for choroidal neovascularization secondary to choroidal nevus. **American Journal of Ophthalmology**, v. 136, n. 3, p. 575–576, 2003.

68 SWAVEY, S.; TRAN, M. Porphyrin and phthalocyanine photosensitizers as PDT agents: A new modality for the treatment of melanoma, 2013. Disponivel em: <<http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/42748.pdf>>. Acesso em: 10 fev. 2015.

69 DEROSA, M. C.; CRUTCHLEY, R. J. Photosensitized singlet oxygen and its applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 233-234, n. 1-2, p. 351-371, 2002.

70 HECHT, E. **Optics**. Reading: Addison-Wesley, 2002.

71 FRANKEN, P. A. et al. Generation of optical harmonics. **Physical Review Letters**, v. 7, n. 118, p. 118-119, 1961.

72 JABLONSKI, A. Efficiency of anti-stokes fluorescence in dyes. **Nature**, v. 131, p. 839-840, 1933.

APÊNDICE – NOMECLATURA QUÍMICA DAS AMOSTRAS

- S1:** 5-Hexyl-10,20-bis(4-methoxycarbonylphenyl)-15-(3,4,5-trimethoxyphenyl)porphyrin
- S2:** 5,10-Dihexyl-15-(4-methoxyphenyl)porphyrin
- S3:** 5,15-Bis(4-cyanophenyl)-10,20-bis(3-methoxyphenyl)porphyrin
- S4:** 5-Hexyl-10,20-bis(3-nitrophenyl)-15-(3,4,5-trimethoxyphenyl)porphyrin
- S5:** 5-(4-Methoxycarbonylphenyl)-10,15,20-tris(3-methoxyphenyl)porphyrin
- S6:** 5-Butyl-10,20-bis(3-methoxyphenyl)-15-(phenylethynyl)porphyrin
- S7:** 5-Hexyl-10-(3-nitrophenyl)-15-(3,4,5-trimethoxyphenyl)porphyrin
- S8:** 5-Pentyl-15-(2,4,6-trimethoxyphenyl)porphyrin
- S9:** 5,15-bis(4-methoxycarbonylphenyl)-10,20-bis(3-methoxyphenyl)porphyrin
- S10:** 5-Butyl-10,20-bis(3-methoxyphenyl)-15-(4-cyanophenyl)porphyrin
- S11:** 5-(4-Aminophenyl)-10,20-bis(3-methoxyphenyl)porphyrin
- S12:** 5,10-Bis(4-methylphenyl)-15,20-bis(4-nitrophenyl)porphyrin
- S13:** 5-Hexyl-10,15,20-tris(3-methoxyphenyl)porphyrin
- S14:** 5,10-Bis(4-(*N,N*-dimethylamino)phenyl)-15,20-bis(3-methoxyphenyl)porphyrin
- S15:** 5,10-Dihexyl-15,20-bis(4-methylphenyl)porphyrin
- S16:** 5-Butyl-10,20-bis(3-methoxyphenyl)porphyrin
- S17:** 5-Butyl-10,20-diphenylporphyrin
- S18:** 5-Hexyl-15-(4-methoxyphenyl)porphyrin
- S19:** [5-Butyl-10,20-bis(4-methylphenyl)-15-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']dioxaborolan-2'-yl)porphyrinato]zinc(II)
- S20:** 5,10,15-Triphenyl-20-(trimethylsilylethynyl)porphyrin
- S21:** [5-(4-ethynylphenyl)-15,20-diphenyl-porphyrinato]zinc(II)