UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

LEANDRO HENRIQUE ZUCOLOTTO COCCA

Efeitos fotofísicos em moléculas de Porfirina e Ftalocianina: uma relação
entre geometrias e substituintes

São Carlos
2017

Leandro Henrique Zucolotto Cocca

**Efeitos fotofísicos em moléculas de Porfirina e Ftalocianina: uma relação
entre geometrias e substituintes**

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
Opção: Física Biomolecular
Orientador: Prof. Dr. Leonardo De Boni

Versão Corrigida

(versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos
2017

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.

Cocca, Leandro Henrique Zucolotto
Efeitos fotofísicos em moléculas de Porfirina e
Ftalocianina: uma relação entre geometrias e substituintes
/ Leandro Henrique Zucolotto Cocca; orientador Leonardo
De Boni - versão corrigida -- São Carlos, 2017.
130 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em
Física Aplicada Biomolecular) -- Instituto de Física de São
Carlos, Universidade de São Paulo, 2017.

1. Porfirina. 2. Ftalocianina. 3. Espectroscopia óptica
linear e não linear. 4. Absorção de estados excitados. 5.
Técnicas ópticas não lineares. I. De Boni, Leonardo,
orient. II. Título.

Aos meus pais Vania e Milton, à minha irmã Letícia,
aos meus tios Mei e Zuco, pela amizade e incentivos,
aos meus avós,
à minha namorada Fernanda pelo carinho e incentivo,
ao meu orientador pela amizade e ensinamentos e
aos meus amigos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente ao meu orientador Leonardo De Boni (Tchê) pelos ensinamentos, conversas, discussões e acima de tudo pela amizade, dedicação e paciência.

Ao grupo de Fotônica e todos seus integrantes que de alguma forma contribuíram com conversas e ensinamentos para realização dessa Dissertação. Professor Cleber, Lino e Marcassa, aos pós doutorandos, mestrados e técnicos de laboratórios (André e Marcão) pela ajuda durante os experimentos. Em especial à Piá pela companhia nos laboratórios e amizade durante o curso de Mestrado, à Sabrina, Molíria e Kelly, pela ótima convivência.

À Fernanda pela compreensão, paciência, carinho e pela revisão dessa dissertação.

Aqui, agradeço especialmente e principalmente aos meus amigos e à Tia Celly, ambos pelos anos de amizade no CAASO, pelas conversas, pelas brincadeiras e por tudo que passamos nesses anos de graduação e mestrado. Aos amigos do IFSC pelo companheirismo, estudos e convivência. Em especial à Thazib, Fruta, Nardão, B2, Frodo, Coxinha, Verva, Ronaldo, Saga e Gladi, aos amigos de GAPERia, de CAASO, aos amigos das repúblicas (FOB, batucasa e rep zeppelin) e amigos do aloj, amigos de conversas e principalmente de aluguel e samba. Dentre eles à Pezão, Olindão, Duracell, Gelão, Tulião, Texas, Bob, Pião, Jazz, Bisca, Pig, Deds, Pedrinho, Ruth, Teta, Kentuck, Cainho, Babão, Fiel, Minnie, Pantera, Sereio, Shuma, Elídio, Robiro, Neide, fabi, PCsão, Zikinha, Chacrinha, Felipe, Maria, Pepê, Comodão, Ericlão Titã, Gê, Tuba, Lucas Fecchio, Luis, Dalua, Yoshe, os quais não poderia deixar de citar. Agradeço à eles e à todos os outros que não citei aqui.

Por fim, à BATERIA GAPERia, que me proporcionou boas e distintas experiências vividas durante a graduação e o mestrado.

Nobody wins unless everybody wins.

(Bruce Springsteen)

RESUMO

COCCA, L. H. Z. Efeitos fotofísicos em moléculas de Porfirina e Ftalocianina: uma relação entre geometrias e substituintes. 2017. 130 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

Nos últimos anos, materiais orgânicos tem ganhado grande interesse em áreas que envolvem espectroscopia óptica não linear. Isso se dá devido aos materiais possuírem consideráveis efeitos ópticos não lineares, apresentarem facilidade de síntese e possuírem propriedades fotofísicas e fotoquímicas que os tornam capazes de serem empregados em um vasto número de possíveis aplicações. Entre os materiais orgânicos, é possível destacar as Porfirinas e Ftalocianinas. A síntese desses materiais possibilita um grande número de classes ou grupos distintos, os quais podem ser distinguidos por suas estruturas periféricas e/ou íons metálicos que podem ser inseridos no interior dos macrociclos. Isso resulta em alterações das suas propriedades ópticas, ou seja, através de alterações das estruturas químicas das Porfirinas e Ftalocianinas é possível modelar suas propriedades ópticas, e assim, de acordo com essas propriedades, discriminar em quais aplicações podem ser empregados. Tais materiais, tendo em vista suas propriedades fotofísicas, podem ser empregados como fotossensibilizadores na terapia fotodinâmica, células solares, limitadores ópticos ou fotobactericidas entre outras mais. Sendo assim, nesta Dissertação de Mestrado é realizado uma caracterização espectroscópica linear e não linear desses materiais, para assim deterinar propriedades ópticas específicas que podem ser empregadas nas aplicações citadas. Para tal caracterização espectroscópica, foram empregadas técnicas de espectroscopia linear e não linear, dentre elas a técnica de Varredura-Z foi empregada em três configurações distintas (Varredura-Z por Pulso Único, por Trem de Pulsos e por Luz Branca Supercontínua) para determinação de absorções de estados excitados. Tempos de vida de fluorescência, tempos de decaimento radiativo e de conversão interna, seções de choque de absorção de estado singleto e tripleto (fundamental e excitado) e eficiências quânticas (fluorescência, conversão interna e converção para tripleto) foram os parâmetros determinados e, assim, através desses parâmetros, foi possível entender como alterações nas estruturas químicas (periféricas e íons metálicos) influenciam consideravelmente as propriedades de Porfirinas e Ftalocianinas.

Palavras-Chave: Porfirina. Ftalocianina. Espectroscopia óptica linear e não linear. Absorção de estados excitados. Técnicas ópticas não lineares.

ABSTRACT

COCCA, L. H. Z. Photophysical effects on Porphyrin and Phthalocyanine molecules: a relation between geometries and substituents. 2017. 130 p. Dissertation (Master of Science) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

In last years, organic materials have won great interest in areas involving non-linear optical spectroscopy. This is due to the fact that the materials have considerable non-linear optical effects, are easy to synthesize, and have photophysical and photochemical properties that make them capable of being used in a wide range of possible applications. Among the organic materials, it is possible to highlight Porphyrins and Phthalocyanines. The synthesis of these materials enables a large number of distinct classes or groups, which can be distinguished by their peripheral structures and / or metal ions that can be inserted into the macrocycles. It results in changes of its optical properties, that is, replacing the chemical structures of such Porphyrins and Phthalocyanines, it is possible to tune its optical properties, and thus, according to these properties, to discriminate in which applications they can be used. Such materials, in view of their photophysical properties, can be used as photosensitizers in photodynamic therapy, solar cells, optical limiters or photobactericides among others. Thus, in this Master's Dissertation, a linear and nonlinear spectroscopic characterization of these materials is carried out in order to determine specific optical properties that can be employed in the cited applications. For this spectroscopic characterization, linear and nonlinear spectroscopy techniques were employed, among them the Z-Scan technique was employed in three distinct configurations (Z-Scan by Single Pulse, by Pulse Train and by Supercontinuum White Light) for determination of absorptions of excited states. Fluorescence lifetimes, radiative decay and internal conversion times, single and triple triplet (fundamental and excited) and quantum efficiencies (fluorescence, internal conversion, and triplet formation) were the parameters determined, and with these parameters, it was possible to understand how changes in the chemical structures (peripheral and metallic ions) modify considerable the optical properties of Porphyrins and Phthalocyanines.

Keywords: Porphyrin. Phthalocyanine. Linear and nonlinear optical spectroscopy. Absorption of excited states. Non-linear optical techniques.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas químicas primárias de A) Ftalocianina e B) Porfirina.....	26
Figura 2 - Espectros de absorção para Porfirinas base livre e metaloporfirinas e para Ftalocianinas base livre e metaloftalocianinas.	30
Figura 3 - Curva característica de um limitador óptico, conforme a intensidade aumenta, a transmitância é diminuída.	32
Figura 4 - (a) Exemplo de um esquema experimental para construção de uma porta lógica. (b) Comportamento da transmitância de um material orgânico em função da intensidade do laser.	34
Figura 5 - Esquema do mecanismo de um fotosensibilizador.	35
Figura 6 - Ilustração da profundidade alcançada nas camadas de pele em função do espectro de luz incidente.	36
Figura 7 - Fluorescência de um e dois fótons. A cima (seta azul) fluorescência ao longo do caminho óptico feita através da excitação de um fóton em 405 nm, a baixo (seta vermelha) fluorescência em um pnto focal com excitação em 800 nm.	37
Figura 8 - Ilustração da estrutura (a) e mecanismo (b) de uma célula solar geral.....	39
Figura 9 - Conjunto A: Moléculas de ftalocianinas de zinco, B4, AB3 e ABAB, com diferentes estruturas periféricas.	40
Figura 10 - Conjunto B: moléculas de ftalocianina de alumínio e de zinco, com as mesmas estruturas periféricas.	41
Figura 11 - Conjunto C: moléculas de porfirina contendo íon de platina Pt na estrutura periférica.	42
Figura 12 - Expansão da polarização em séries de potências do campo elétrico e exemplos dos efeitos observados de acordo com cada ordem de polarização.....	47
Figura 13 - Diagrama de Jablonski representando os níveis de energia de uma molécula com estados singletos e tripletos, bem como os tempos de relaxação, τ , dos estados excitados para estados de menores energias e as respectivas seções de choque de absorção, σ	51
Figura 14 - Representação dos caminhos de decaimento através de fluorescência e fosforescência após absorção de energia por um material.	52
Figura 15 - a) Dinâmica populacional utilizando cinco níveis de energia e b) evolução temporal do coeficiente de absorção (linha vermelha) dentro de um pulso gaussiano com 100 ps de largura temporal (linha azul) e intensidade de saída (linha preta) modulada pelo coeficiente de absorção dinâmico.	57
Figura 16 - Ilustração do aparato experimental usado para a medida do tempo de vida de fluorescência.	64
Figura 17 - Em a) é paretentado o esquema simplificado do aparato experimental com os componentes básicos utilizados na técnica de Varredura-Z bem como o perfil de focalização para um feixe Gaussiano. Em b) são apresentadas as variações da raio ($w(z)$) e da intensidade ($I(z)$) para diferentes posições de varredura.	67
Figura 18 - Ilustração de uma varredura Z completa, indo de uma região de baixa intensidade ($z < 0$), a), se aproximando da região focal onde a intensidade já é suficiente para criar	

efeitos não lineares, b), e passando pela posição focal ($z = 0$), na qual a intensidade é máxima e o efeito não linear é máximo. D) e e), ilustram, para $z > 0$, a amostra após a passagem pelo foco, caracterizando regiões simétricas a ab) e a) respectivamente. Em f) é apresentada curvas experimentais (símbolos) características da Varredura-Z para o caso de absorção saturada reversa. As linhas sólidas representam os ajustes obtidos com equações de taxa. 70

Figura 19 - Trem de Pulsos gerado pelo laser Antares com pulsos de largura temporal em torno de 100 ps, separados por 13 ns cada um. 73

Figura 20 - Sistema experimental para Varredura-Z por Pulso Único e por Trem de pulsos. 74

Figura 21 - a) Processo rápido em que o pulso seguinte não é afetado pelo pulso anterior (tempo de relaxação do material muito mais rápido que a separação entre os pulsos). b) Processo acumulativo, ou seja, o pulso apresenta contribuição do pulso antecessor (tempo de relaxação do material mais lento ou da ordem da separação dos pulsos). 76

Figura 22 - Espectro típico do supercontínuo gerado em uma cubeta contendo água destilada. 78

Figura 23 - Ilustração do sistema experimental da técnica de varredura-Z por pulso luz branca supercontínuo. Além disso, é ilustrada a decomposição espectral do feixe de luz branca. 79

Figura 24 - Esquema ilustrativo do sistema experimental da técnica de Fluorescência por Trem de Pulsos. 82

Figura 25 - Conjunto A: Estrutura química das moléculas de Ftalocianina de zinco B4, AB3 e ABAB) com diferentes números de estruturas periféricas ligadas ao macrociclo. 86

Figura 26 - Espectro de absortividade molar (linha sólida) e fluorescência normalizada (linha preta pontilhada) para o Conjunto A. 86

Figura 27 - Decaimento da fluorescência em função do tempo (círculos) para o conjunto de moléculas de Ftalocianina (A). As linhas sólidas vermelhas representam o melhor ajuste obtido com uma função monoexponencial, dando um tempo característico τ_f 88

Figura 28 - Ajustes entre TN experimental (quadrados para B4, Círculos para AB3 e triângulos para ABAB) e a TN obtida com as equações de taxa para três níveis singletos de energia (linha preta) em diferentes potências médias do laser para o conjunto A. 91

Figura 29 - Espectro das seções de choque de absorção do estado excitado, σ_{1n} , (quadrados vermelhos) e do estado fundamental, σ_{01} , (linha preta) para o conjunto A. No interior de cada gráfico, é apresentado as razões entre σ_{1n} e σ_{01} . A linha preta horizontal determina as regiões onde a molécula possui AS (abaixo de 1) e ASR (acima de 1). 92

Figura 30 - Ajustes entre TN (quadrados pretos) e equações de taxa para cinco níveis de energia (linha preta) do conjunto A. 94

Figura 31 - Estruturas químicas das moléculas do Conjunto B, tetracarboxi ZnPc e tetracarboxi AlPc. 96

Figura 32 - Espectro de absortividade molar (linha contínua preta) e emissão de fluorescência (linha tracejada preta), do Conjunto B. 97

Figura 33 - Decaimento da fluorescência resolvida no tempo (círculos) para o conjunto de moléculas de Ftalocianina de Zinco e de Alumínio. As linhas sólidas vermelhas

representam o melhor ajuste obtido com uma função monoexponencial, dando um tempo característico τ_f .	98
Figura 34 - Ajustes entre TN experimental (quadrados para tetracarboxi ZnPc e círculos para tetracarboxi AlPc) e a TN obtida através da simulação por equações de taxa para três níveis singletos de energia (linha preta) para diferentes potências médias do laser para a molécula a) ZnPc e b) AlPc b).....	100
Figura 35 - Seções de choque de estado excitado, σ_{1n} (quadrados vermelhos) e de estado fundamental, σ_{01} (linhas preta), para o conjunto B. No interior de cada gráfico, é apresentado as razões entre σ_{1n} e σ_{01} . A linha preta horizontal determina as regiões onde a molécula possui AS (abaixo de 1) e ASR (acima de 1) O triângulo azul representa σ_{1n} obtida com a técnica de VZ de pulso único em 532 nm.	101
Figura 36 - Ajustes entre TN experimental (quadrados pretos) e TN simulada, obtida pela solução das equações de taxa para cinco níveis de energia, (linha preta) para as moléculas do conjunto B.	103
Figura 37 - Conjunto C: moléculas de Porfirina contendo íon de platina Pt na estrutura periférica.	106
Figura 38 - a) Espectro de absortividade molar (linha preta) e emissão de fluorescência (linha preta tracejada) e b) Bandas Qs, para as moléculas do conjunto C.	107
Figura 39 - Tempos de vida de fluorescência para o conjunto C.	108
Figura 40 - Ajustes entre TN experimental (quadrados para 3TPyP, círculos para 3PtTPyP e triângulos para 4PtTPyP) e a TN simulada através da resolução numérica das equações de taxa para três níveis singletos de energia (linha preta) para diferentes potências médias do laser para a molécula a) 3TPyP, b) 3PtTPyP e c) 4PtTPyP.	110
Figura 41 - Espectro das seções de choque de estado excitado, $\sigma_{1n}(\lambda)$, (círculos vermelhos), de estado fundamental, $\sigma_{01}(\lambda)$, (linhas pretas) e seção de choque do estado excitado $\sigma_{1n}(532\text{ nm})$, determinada através de Varredura-Z por Pulso único (triângulos azuis), para as moléculas do conjunto C. Nas figuras também são apresentadas as razões das seções de choque de absorção.	112
Figura 42 - Ajustes entre TN experimental (quadrados pretos) e a TN simulada através das equações de taxa para cinco níveis de energia (linha preta) para as três moléculas do conjunto C.	113
Figura 43 - Fluorescência normalizada experimental (quadrados para 3TPyP, círculos para 3PtTPyP e triângulos para a 4PtTPyP) e a fluorescência normalizada simulada com as equações de taxa para três níveis de energia (linhas vermelha) para as três moléculas do conjunto C.	114
Figura 44 - Taxas de decaimento e eficiências quânticas do conjunto A, B e C.	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Fórmula química e massa molecular para o conjunto A.	40
Tabela 2 - Fórmula química e massa molecular para o conjunto B.	41
Tabela 3 - Fórmula química e massa molecular para o conjunto C.	42
Tabela 4 - Tempo de vida de fluorescência, eficiência quântica de fluorescência e tempos de decaimento radiativo para o conjunto A.	89
Tabela 5 - Tempos de decaimento de conversão interna e eficiências quânticas conversão interna e tripletização para o conjunto A.	95
Tabela 6 - Tempos de relaxação e eficiências quânticas para o conjunto A.	95
Tabela 7 - Tempo de vida de fluorescência, e eficiência quântica de fluorescência e tempo de decaimento radiativo.	99
Tabela 8 - Tempos de decaimento de conversão interna e eficiências quânticas de conversão interna e tripletização para o conjunto B.	104
Tabela 9 - Tempos de relaxação e eficiências quânticas para o conjunto B.	105
Tabela 10 - Tempo de vida de fluorescência, eficiência quântica de fluorescência e tempo de vida radiativo para o conjunto C.	109
Tabela 11 - Tempo de cruzamento entre sistemas determinado por varredura-Z por trem de pulsos e por fluorescência por trem de pulsos para o conjunto C.	115
Tabela 12 - Tempo de decaimento de conversão interna e eficiências quânticas de conversão interna e de conversão para tripleto para o conjunto C.	116
Tabela 13 - Tempos de relaxação e eficiências quânticas para o conjunto C.	116

Sumário

Capítulo 1 Introdução.....	21
Capítulo 2 Introdução às moléculas de Porphirina e Ftalocianina.....	25
2.1 Porphirinas e Ftalocianinas	25
2.2 Aplicações para Porphirinas e Ftalocianinas	31
2.2.1 Limitadores Ópticos	31
2.2.2 Portas lógicas.....	32
2.2.3 Terapia Fotodinâmica.....	35
2.2.4 Células Solares.....	37
2.3 Classes de Porphirinas e Ftalocianinas estudadas	39
Capítulo 3 Fundamentos teóricos	45
3.1 Introdução	45
3.2 Óptica linear e não linear de origem eletrônica:	45
3.3 Não linearidades de origem populacional	47
3.3.1 Absorções de estado excitado: Absorção saturada e absorção saturada reversa.....	50
3.3.2 Equações de taxa.....	53
Capítulo 4 Técnicas experimentais.....	61
4.1 Introdução	61
4.2 Espectroscopia óptica linear	61
4.3 Espectroscopia óptica não linear	64
4.3.1 Varredura-Z	65
4.3.2 Fluorescência por trem de pulsos	81
Capítulo 5 Resultados e discussões.....	85
5.1 Introdução	85
5.2 Conjunto A: moléculas de Ftalocianina de Zinco	85
5.2.1 Conclusões do conjunto A.....	95
5.3 Conjunto B: Moléculas de Ftalocianina de Zinco e Alumínio	96
5.3.1 Conclusões do conjunto B	105
5.4 Conjunto C: Moléculas de Porphirina	105
5.4.1 Conclusões do conjunto C	116
Capítulo 6 Conclusões	119
REFERÊNCIAS.....	123

Capítulo 1 Introdução

A óptica é um ramo da física que estuda os fenômenos relacionados à luz, tais como absorções ou refrações. O principal interesse nessa área é devido à grande variedade de pesquisas que a envolvem, sejam elas pesquisas básicas ou aplicadas. Além disso, materiais que apresentam efeitos e propriedades ópticas dependentes da intensidade de luz têm recebido grande atenção nas últimas décadas devido à sua grande capacidade de emprego em diversas áreas como, por exemplo, na construção de dispositivos ópticos e/ou fotônicos. (1) Para o possível emprego desses materiais em dispositivos ópticos, é primordial caracterizar suas propriedades fotofísicas e, para isso, os mesmos devem ser submetidos à espectroscopia óptica linear e não linear.

Espectroscopia óptica trata da interação entre campos eletromagnéticos e a matéria que se deseja caracterizar e estudar. Devido ao surgimento do laser, o qual pode possuir elevada intensidade, originou-se um novo ramo chamado espectroscopia óptica não linear (2-4), ou em outras palavras, foi possível dividir a espectroscopia óptica em linear e não linear. Se o campo eletromagnético que interage com a matéria for pequeno, ou seja $\ll 10^8$ V/cm³ (campo inter atômico), é possível estudar os efeitos dessa interação pela espectroscopia óptica linear, nesse caso, a resposta da matéria age de forma linear ao campo aplicado, no entanto, quando há interação entre altos campos elétricos ($\sim 10^8$ V/cm³) e a matéria, a mesma não possui mais uma resposta linear ao campo aplicado, mas sim uma resposta não linear, e novos efeitos ópticos são observados, os quais interferem no próprio campo eletromagnético. O estudo desses novos efeitos é definido como espectroscopia óptica não linear, e é a principal ferramenta utilizada no presente trabalho.

O advento da espectroscopia óptica não linear é devido à necessidade de compreensão dos mecanismos que regem as interações dos campos ópticos com os materiais, do entendimento e distinção dos efeitos causados e, ainda, como dito, pela grande potencialidade de aplicações desses materiais que possuem propriedades ópticas não lineares, ou seja, dependentes da intensidade de luz incidente.

Devido ao vasto número de aplicações que são fundamentadas nos efeitos ópticos não lineares (5-8), diferentes classes de materiais que possuem propriedades ópticas não lineares têm sido cada vez mais analisados e estudados e em particular destacam-se os

materiais orgânicos. Os materiais orgânicos possuem grande interesse devido á facilidade de serem sintetizados e a grande diversidade de elaboração e modificação dos mesmos. Isso é devido ao advento da engenharia molecular, que possibilitou a manipulação desses materiais com baixo custo de elaboração, e possibilitou ainda uma melhora e consequentemente aumento dos efeitos ópticos não lineares induzidos, resultando em um melhor emprego desses compostos orgânicos em diversas aplicações.

Desde o surgimento do laser em meados de 1960 (9), materiais orgânicos tem sido estudados a fim de se entender como suas características e parâmetros intrínsecos contribuem para possíveis aplicações. Por apresentarem propriedades ópticas lineares e não lineares, a caracterização desses materiais pode ser realizada através de técnicas que envolvem conceitos de espectroscopia óptica linear e não linear. Um estudo unindo ambos os ramos de espectroscopia, possibilita a realização de uma caracterização mais completa das propriedades fotofísicas e fotoquímicas destes materiais orgânicos. Com essas informações a respeito das propriedades ópticas induzidas no material é possível especificar para quais aplicações determinado material orgânico pode ser empregado.

Dentre os materiais orgânicos que possuem propriedades inerentes à óptica não linear, é possível destacar as Ftalocianinas (10) e as Porfirinas (11), as quais são o tema de estudo deste trabalho de Mestrado. As propriedades ópticas das Porfirinas e Ftalocianinas tem sido caracterizadas extensivamente ao longo dos anos devido aos intensos efeitos ópticos não lineares que estes materiais apresentam. Porfirinas e Ftalocianinas são materiais orgânicos que podem ser classificados como organometálicos caso metais sejam adicionados à sua estrutura química. Além disso, possuem grande estabilidade térmica, são fáceis de processar e de fabricar, e possuem uma arquitetura de síntese flexível, o que garante um número grande de variedades possíveis. Por exemplo, podem conter íons metálicos no interior do macrociclo e estruturas periféricas distintas com ou sem metais. Tais modificações podem alterar significativamente suas propriedades fotofísicas e fotoquímicas (12-18) modificando por completo as propriedades ópticas, como por exemplo os espectros de absorção linear. Isso as torna adequadas para serem empregadas em determinadas aplicações, como por exemplo, na construção de limitadores ópticos (19-23), células solares (24-27), ou como fotossensibilizadores em PDT (28-31) e fotobactericidas (32-33), aplicações que serão discutidas e analisadas posteriormente.

Sendo assim, o objetivo principal desse trabalho é a determinação dos parâmetros fotofísicos e fotoquímicos de diferentes classes de Ftalocianinas e Porfirinas através do emprego de espectroscopia óptica linear e não linear. Um grupo contendo três Ftalocianinas de Zinco diferenciadas por suas estruturas periféricas (conjunto A) foi fornecida por Catherine Hirel (*Gebze Technical University, Turkey*), um grupo composto por uma Ftalocianina de Zinco e uma de Alumínio (conjunto B) foi fornecido por Pablo J. Gonçalves (Instituto de Ciências Biológicas, Universidade Federal de Goiás, Goiânia) e um grupo de Porfirinas diferenciadas por suas estruturas periféricas (conjunto C) foi fornecido por Bernardo A. Iglesias (Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS). Esses materiais são extremamente novos e os estudos de espectroscopia realizados nesse presente trabalho são inéditos para essas moléculas.

Nesse estudo espectroscópico, a espectroscopia óptica linear foi usada para a determinação das regiões de absorção e emissão desses materiais dissolvidos em solventes específicos. Essa análise mostrou como as propriedades ópticas do material no estado singlete fundamental dependem das modificações químicas de suas estruturas e interação com o solvente. Uma vez caracterizadas as propriedades ópticas lineares, técnicas ópticas não lineares foram empregadas para determinar as propriedades de absorção de luz quando as moléculas se encontravam em seus estados excitados de energia, e assim foi possível quantificar a dinâmica populacional nos estados singletos e tripletos envolvidos no efeito óptico não linear. Para isso, e para aumentar a confiabilidade do estudo espectroscópico, tempos de decaimento de fluorescência e eficiências quânticas de fluorescência foram obtidos paralelamente aos estudos ópticos não lineares e serviram como parâmetros importantes para a obtenção de taxas de decaimento como, por exemplo, tempos de conversão interna e tempos de cruzamentos intersistemas (tempo de conversão de singlete para triplete). Esses parâmetros são importantes para se modelar as populações nos estados de energia. A determinação da dinâmica correta fornece como resultado as seções de choque de absorção dos estados excitados, ou seja, o espectro de absorção de estado excitado. Por fim, após a completa caracterização espectroscópica desses compostos orgânicos, é possível saber a aplicação em que o mesmo pode ser empregado.

Como as Porfirinas e Ftalocianinas estudadas nesta dissertação apresentam distintas estruturas periféricas e, em alguns casos, apresentam íons metálicos, o presente estudo é

extremamente interessante do ponto de vista de engenharia molecular. Como as estruturas são, no geral, semelhantes, a menos desses grupos periférico e íons metálicos, pode ser visualizado o quão sensível são as propriedades fotofísicas quanto à modificação da estrutura química. Sendo assim, discriminar características estruturais que podem alterar fortemente os parâmetros fotofísicos torna a espectroscopia óptica uma ferramenta poderosa para determinar a funcionalidade do material orgânico. Por fim, de acordo com os parâmetros caracterizados é possível discriminar para quais aplicações tais materiais podem ser empregados.

A presente Dissertação de Mestrado está dividida da maneira como segue:

No capítulo 2 é apresentado uma introdução sobre os materiais estudados neste trabalho, suas principais características, mecanismos e possíveis aplicações. No capítulo 3, é apresentado uma introdução à óptica linear e óptica não linear, realizando uma breve descrição de suas origens eletrônicas e populacionais, que serão utilizadas nas técnicas envolvidas neste trabalho. Além disso, é detalhada as diferenças entre diferentes tipos de absorções que ocorrem nos estados excitados, classificadas como absorções saturadas e saturadas reversas. Uma descrição do modelo de equações de taxa é abordado, o qual é usado para descrever as populações eletrônicas nos diferentes estados de energia do material orgânico. No capítulo 4 é feito uma descrição das técnicas experimentais usadas neste trabalho e uma discriminação das três configurações da técnica de varredura-Z utilizada, chamadas Varredura-Z por Pulso Único, Varredura-Z por Trem de Pulsos e Varredura-Z por Luz Branca. Essas técnicas combinadas fornecem distintos parâmetros do material. O capítulo 5 é caracterizado por possuir todos os experimentos e resultados separados por cada classe de material analisado. O capítulo 6 apresenta as conclusões gerais do trabalho.

Capítulo 2 Introdução às moléculas de Porfirina e Ftalocianina

2.1 Porfirinas e Ftalocianinas

Porfirinas e Ftalocianinas desempenham um importante papel na ciência devido às suas características de absorção e de emissão, as quais dependem das trocas de cargas realizadas entre os átomos das suas estruturas periféricas e aos importantes parâmetros fotofísicos e fotoquímicos resultantes da forma estrutural dos seus macrociclos e estruturas periféricas. (34) Esses compostos orgânicos são pigmentos que possuem coloração forte, Ftalocianinas possuem cores mais esverdeadas, enquanto Porfirinas possuem cores mais vermelhas ou roxas. Mesmo ambas as classes apresentarem uma estrutura química muito parecida, o número maior de átomos de Nitrogênios no anel Ftalocianínico determina propriedades ópticas muito distintas das Porfirinas. As Porfirinas podem ser encontradas com facilidade na natureza, por exemplo, é possível citar a Hematoporfirina, que é um tipo de Porfirina que contém um íon de ferro no interior do seu macrociclo. Essa molécula é encontrada nos glóbulos vermelhos do sangue e está relacionada às trocas gasosas. (35) Esses materiais podem ser sintetizados sem grandes dificuldades em laboratórios, o que resulta em um grande número de classes ou grupos desses materiais. A síntese desses materiais teve início em meados de 1930 (34) e, desde então, tem aumentado devido à vasta quantidade de diferentes tipos de estruturas que podem ser construídas, seja por diferenças em suas estruturas periféricas ou pela inserção de metais no interior do macrociclo.

A absorção de luz realizada por esses materiais é devida à presença de específicas ligações químicas. No presente caso, é muito comum observar ligações duplas entre carbonos nas estruturas químicas desses materiais. Ao material que apresenta esse tipo de ligação é dado o nome de cromóforo. Essa ligação corresponde à absorções em torno de 180 nm, contudo, na presença de sistemas π -conjugados, de diferentes tipos de estruturas periféricas e de íons metálicos, a absorção pode ser deslocada para maiores comprimentos de onda (o que diminui a energia de transição).

As estruturas básicas dessas moléculas apresentam um anel macrocíclico (ou anel porfírico no caso das Porfirinas e ftalocianínico para as Ftalocianinas). O anel porfírico ou macrociclo porfírico contém 22 elétrons- π e é constituído por quatro grupos pirrois ligados

entre si por átomos de carbono (34,36), enquanto que o macrociclo ftalocianínico possui apenas 18 elétrons- π . (5) A Figura 1 mostra as estruturas químicas básicas (primárias) dessas moléculas, as quais fazem parte dos compostos estudados neste trabalho. Em A) é possível observar a estrutura primária da molécula de Ftalocianina, e em B) a da molécula de Porfirina.

Figura 1 - Estruturas químicas primárias de A) Ftalocianina e B) Porfirina

Fonte: Elaborada pelo autor.

Em ambos os casos, M corresponde aos possíveis íons metálicos que podem ser inseridos no interior dos macrociclos, e R corresponde as possíveis estruturas periféricas inseridas ou ligadas ao macrociclo. As estruturas químicas destes materiais possuem conjugação- π longas (37-38), a qual é definida pela capacidade de possuir ligações simples e duplas alternadas. Essa alternância de ligações aumenta a deslocalização da função de onda do elétron, fazendo com que o mesmo seja capaz de se mover por toda cadeia molecular quando existe uma interação entre molécula e fonte de luz. Em outras palavras, esse tipo de ligações anternadas permite que a molécula seja facilmente polarizada pelo campo eletromagnético. Essa movimentação dos elétrons por esse comprimento de conjugação possibilita uma distribuição eletrônica altamente deformável que, por sua vez, resulta em uma polarizabilidade maior e consequentemente consideráveis efeito lineares e não linearidades ópticos. Essa polarizabilidade pode ser aumentada ainda mais quando existe a inserção do íon metálico no centro do macrociclo, causando uma transferências de elétrons do íon para a estruturas π -conjugadas do anel. (39) Essa característica é mais um dos motivos para estudo e caracterização desses materiais.

Porfirinas e Ftalocianinas apresentam dois tipos de bandas de absorção conhecidas como banda de Soret e bandas-Qs. Essas bandas se localizam na região de absorção compreendida entre o Ultravioleta e o infravermelho próximo, sendo, na maioria das vezes, localizada na janela do visível. As bandas de Soret e Qs surgem devido à transições entre orbitais HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*). Transições entre esses orbitais dão origem à dois estados excitados. A sobreposição desses orbitais divide esses estados em energia, um estado com maior energia e um com menor energia. O estado com maior energia origina a banda de Soret, e o menor as bandas Qs. (40)

As porfirinas apresentam uma intensa banda de Soret que se encontra na região de 400-500 nm (40) com um valor característico de absortividade molar de $10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. (34) A presença da banda de Soret é devida às intensas transições de elétrons do estado fundamental de energia (S_0) para o segundo estado excitado de energia (S_2) (40) e é atribuída unicamente a transições $\pi\pi^*$ do anel porfírico. As bandas Qs normalmente são observadas na região de 500-650 e, em porfirinas de base livre, são separadas em quatro bandas distintas. (40) A presença das bandas Qs é devida às fracas transições do nível fundamental de energia (S_0) para o primeiro nível excitado de energia (S_1) (40-41) e pode ser atribuída tanto às transições $\pi\pi^*$ do anel porfírico quanto às troca de cargas entre os orbitais do anel porfírico e os níveis d dos íons metálicos que podem ser inseridos no interior do macrociclo. (42) A banda Q é dividida em quatro bandas distintas em porfirinas de base livre devido à excitação de diferentes modos vibracionais. Sendo assim, duas bandas Qs são produzidas devido à transição eletrônicas do estado fundamental (S_0) para dois estados vibratórios do estado excitado (S_1), e são denotadas por Q (0,0) e Q (1,0). Contando com a presença apenas de Nitrogênio e Hidrogênio no interior do macrociclo, ou seja, quando não existe íon metálico no macrociclo, existe uma quebra de simetria na molécula e, com isso, as duas bandas Qs mencionadas são divididas em mais duas bandas Qs cada. Isso é resultado da quebra de simetria molecular, que faz com que os componentes das direções X e Y já não sejam degenerados, o que resulta em quatro bandas Qs, denominadas Q_x (0,0) Q_y (0,0) Q_x (1,0) Q_y (1,0). (42)

Como dito, Porfirinas podem conter um íon metálico no interior do seu macrociclo (42), a esse tipo de material é dado o nome de metaloporfirina. Essa inserção pode acarretar

mudanças significativas nas características de absorção, bem como nos parâmetros fotofísicos dessas moléculas. Um exemplo de mudança no espectro de absorção é a presença de apenas duas bandas Qs quando há inserção de um átomo ou íon no macrociclo. (34) Isso ocorre devido à inserção do íon metálico e assim, o mesmo aumenta a simetria molecular quando comparado com Porfirina de base livre. Assim, as duas bandas Qs para metaloporfirinas correspondem somente às transições eletrônicas do estado fundamental S_0 para dois níveis vibracionais do estado S_1 . Em outras palavras, contrariamente ao caso de Porfirina de base livre, as componentes das direções X e Y tornam-se degeneradas.

Porfirinas de base livre e Metaloporfirinas que possuem um íon metálico com camada externa fechada (d^0 ou d^{10} , metais do grupo IA, IIA, IIIA, IIB, IIIB, IVB, VB) possuem seus espectros de absorção e emissão determinados essencialmente pelos elétrons- π do macrociclo. Já no caso de metaloporfirinas que possuem em seus macrociclos íons metálicos de camada aberta (camadas d e f incompletas), existe uma interação entre os elétrons do macrociclo e os elétrons dos íons metálicos através de um acoplamento spin-orbita. Assim, a absorção e emissão são fortemente determinadas pelo íon metálico, o que resulta em alterações drásticas dos parâmetros fotofísicos e fotoquímicos. É importante salientar que variações nas estruturas periféricas ligadas ao macrociclo porfirínico causam leves mudanças nas características de intensidade e comprimentos de onda das bandas do espectro de absorção. No entanto, a inserção ou alterações de íons metálicos no interior do macrociclo causam grandes mudanças, sejam em intensidades e/ou em comprimentos de onda das bandas de absorção. (42)

Para Ftalocianinas o espectro de absorção é caracterizado por intensas bandas Qs na região do infravermelho próximo (600-700 nm) (10) e uma banda de Soret (300-400 nm). (10) A banda de Soret é devida às transições do primeiro estado fundamental (S_0) para o segundo estado excitado (S_2), já as bandas Qs para as Ftalocianinas são determinadas por intensas transições do estado fundamental (S_0) para o primeiro estado excitado (S_1). Isso é contrário às Porfirinas, nas quais as bandas Qs são determinadas por fracas transições entre esses estados. (43) Ftalocianinas também possuem absorptividade molar com um valor característico para essas bandas em torno de $10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Considerando o caso de Ftalocianinas de base livre, ou seja, Ftalocianinas que não possuem íon metálico no interior do macrociclo, o espectro de absorção apresenta a banda

Q dividida em duas bandas distintas. Contudo, quando um íon metálico é inserido no interior do macrociclo, ou seja, para as metalofthalocianinas, a banda Q torna-se apenas uma, pois a incorporação de um íon metálico dentro do macrociclo afeta o sistema de maneira a gerar maior simetria igualmente ao caso das Porfirinas. Aqui, é importante salientar que esse caso é válido somente enquanto o macrociclo ftalocianínico possuir simetria, ao contrário, se as estruturas periféricas que podem ser inseridas ou ligadas ao macrociclo quebrarem a simetria da molécula, a banda Q pode ser dividida novamente em duas bandas distintas. (5) De maneira geral, o espaçamento entre essas bandas Qs quando há inserção do íon metálico está diretamente ligado ao número atômico desse íon. (44)

As bandas de Soret e Qs podem sofrer deslocamentos nos comprimentos de onda no qual ocorrem. Existem vários fatores que causam isso. Um deles é devido às possíveis incorporações de íons metálicos no macrociclo. Conforme um íon metálico é incorporado ao macrociclo, ele conduz alterações na estrutura eletrônica do material. Em geral, Ftalocianinas que possuem metal de camada aberta no interior do macrociclo apresentam a banda de Soret deslocada para regiões mais azuis (comprimentos de onda menores) do espectro de absorção (*blue shift*). (44) Outro fator importante é a incorporação de estruturas periféricas ao macrociclo. De maneira geral, é possível dizer que estruturas que são receptoras de elétrons causam deslocamento das bandas Qs para regiões vermelhas (comprimentos de onda maiores), enquanto estruturas doadoras de elétrons não causam grandes alterações nessas bandas. Aqui é importante salientar que esses deslocamentos dependem de cada estrutura periférica em particular, isto é, de qual tipo de estrutura, do número de estruturas que podem ser ligadas ao macrociclo e das posições do macrociclo a que são ligadas. (44) Por fim, é importante enfatizar que as alterações das localizações das bandas-Qs desses compostos orgânicos são mais sensíveis do que alterações nas bandas de Soret. (45) A Figura 2 ilustra os espectros básicos para as Ftalocianinas e para as Porfirinas.

Figura 2 - Espectros de absorção para Porphirinas base livre e metaloporfirinas e para Ftalocianinas base livre e metaloftalocianinas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Essa classe de materiais orgânicos também apresenta absorções de estado excitado, que são também influenciadas pela estrutura química (modificação da estrutura), podendo apresentar absorções muito menores do que as que ocorrem no estado fundamental. Isso torna o material menos absorvedor de radiação (transparente) na respectiva faixa espectral a qual foi excitado. Esse efeito é conhecido por absorção saturada (AS). (46) O caso oposto também ocorre, podendo assim o material se tornar mais absorvedor de radiação. Esse efeito é conhecido como absorção saturada reversa (ASR). (46) Dependendo da janela espectral, um material pode apresentar ambos os efeitos, sendo assim, o mesmo pode apresentar múltiplas aplicações quanto à absorção/transmissão de luz. Essas são as características que regem os dispositivos limitadores de luz (46) ou absorvedores saturáveis amplamente usados em lasers (46) com modos travados.

Todas essas características estruturais mencionadas alteram os parâmetros fotofísicos e fotoquímicos desses compostos orgânicos e de acordo com a determinação dessas dependências e parâmetros, é possível discriminar para quais aplicações estas moléculas podem ser empregadas.

2.2 Aplicações para Porfirinas e Ftalocianinas

Ftalocianinas e Porfirinas podem ser empregadas em diversas aplicações, como na construção de limitadores ópticos (19-23) diodos ópticos (47-48), absorvedores saturáveis (46) e portas lógicas. (49) Além disso, essas moléculas ganharam atenção nas últimas décadas por serem utilizadas como fotossensibilizadores na terapia fotodinâmica (28-31) ou fotobactericidas (32-33) via absorção de um fóton ou via absorção de dois fótons. (50) A construção de células solares (24-27) revestidas com esse tipos de materiais orgânicos também vem sendo uma das áreas de pesquisa e aplicação que mais crescem nos últimos anos. Algumas dessas possíveis aplicações são descritas a seguir para clarificar a importância de cada parâmetro fotofísico na confecção dos dispositivos.

2.2.1 Limitadores Ópticos

Limitadores ópticos possuem como base, ou conceito de funcionamento, o mecanismo que envolve o efeito de ASR. AS e ASR são as formas de absorção de energia (menos ou mais provável de absorver luz). Sendo assim, luz proveniente de um laser por exemplo, será mais absorvida pelo material orgânico ou inorgânico a medida que a intensidade de luz for aumentando. A absorção saturada reversa é caracterizada pela capacidade do material absorver mais energia quando o mesmo está no estado excitado de energia. Em outras palavras, a seção de choque de absorção do estado excitado do material é maior que sua seção de choque de absorção do estado fundamental. Como a população do estado excitado depende da intensidade, o aumento dessa população torna o material mais escuro para a radiação. Na absorção saturada, o material absorve mais energia quando presente no estado de energia fundamental, sendo assim, sua seção de choque de absorção de estado fundamental é maior que sua seção de choque de absorção no estado excitado.

Dessa forma, para entendimento de como estes materiais podem ser empregados como limitadores ópticos, basta verificar qual tipo de absorção eles apresentam. Quando apresentam ASR, como dito, o material absorve mais quando se encontra em estados excitados, tornando-se menos transparente que o estado fundamental. Em outras palavras, conforme a intensidade de luz aplicada sobre o material é aumentada, a transmitância de luz tende a diminuir, limitando o efeito da intensidade transmitida pelo material não linear.

Esse conceito é ilustrado na Figura 3, e por isso podem ser empregados como limitadores ópticos de radiação. Quanto maior a capacidade de um material apresentar ASR, maior a possibilidade de emprego como limitador óptico. O fator que mede a capacidade das Porfirinas e das Ftalocianinas de serem empregadas como limitadores ópticos é a razão entre as seções de choque de absorção do estado excitado e fundamental. Quanto maior for essa razão, maior será a capacidade de emprego desses materiais como protetores ópticos para sensores ópticos. Uma vez que a radiação é limitada em transmissão, sensores podem ser protegidos de pulsos intensos os quais facilmente danificariam o dispositivo.

Figura 3 - Curva característica de um limitador óptico, conforme a intensidade aumenta, a transmissão é diminuída.

Fonte: Elaborada pelo autor.

2.2.2 Portas lógicas

Portas lógicas são elementos primitivos que utilizam aritmética básica para criação de circuitos eletrônicos complexos. Podem ser consideradas circuitos lógicos aqueles que possuem a capacidade de operar um ou mais sinais lógicos de entrada, para assim produzir apenas uma saída. Tal saída depende da função matemática implementada no circuito lógico. Esses tipos de circuitos lógicos são geralmente utilizados na construção de circuitos eletrônicos, pois sinais desse tipo de circuito apresentam presença de sinal (geralmente definido como 1) ou ausência de sinal (geralmente definido como 0). A construção dos circuitos eletrônicos pode ser realizada através da utilização de álgebra booleana. Essa álgebra utiliza valores lógicos (0 e 1) que são empregados como valores de entradas dessas portas. Existem vários tipos de portas lógicas, as mais simples e básicas são as AND, NOT e OR (51), cada uma dessas portas possuem tabelas verdades, ou seja, uma tabela com um ou mais valores de entrada, porém somente um valor de saída. Para que uma determinada

porta exista, é necessário que toda a tabela verdade seja completada com valores de entradas e saídas.

Diferentes tipos de materiais (orgânicos e inorgânicos) têm sido utilizados para a construção de portas lógicas ópticas (52) baseadas na mudança não linear da transmissão de luz. Em específico, Ftalocianinas e Porfirinas podem ser empregadas devido às formas que esses materiais absorvem energia (AS e ASR) proveniente de uma fonte laser. Sendo assim, a quantidade de luz que é absorvida ou transmitida pode ser utilizada para descrever possíveis entradas e saídas de portas lógicas. É possível construir uma porta lógica utilizando esses materiais, desde que as transições eletrônicas permitam alterações bruscas da absorção de luz durante o tempo de interação com o pulso laser, ou seja, que tais alterações sejam capazes de gerar um coeficiente de absorção dependente da população nos estados de energia (dependente do tempo), o qual é capaz de alterar de forma não linear a própria absorção do pulso que induz o efeito. Com esse coeficiente de absorção, é possível determinar como as intensidades aplicadas no material são alteradas e, assim, discretizar as transmitâncias provenientes desse material de acordo com cada intensidade.

Para ilustrar a construção de portas lógicas embasadas nas formas de absorção de Ftalocianinas e Porfirinas, basta considerar as intensidades de luz. As intensidades que resultam da interação entre o feixe laser e o material pode ser considerada como uma das entradas da porta lógica, e as intensidades de luz do feixe laser que não interagiram com o material, a outra entrada. Sendo assim, dependendo da forma que o material absorve essa luz, essas intensidades podem ser relacionadas com os valores 0 ou 1 nas entradas das portas. A saída para essas portas, considerando tais intensidades como entradas, pode ser obtida através da realização de uma divisão entre as intensidades que interagiram com o material (intensidades que possuem capacidade de causar efeitos populacionais no material, da ordem de GW/cm^2) e intensidades extremamente baixas (que não causam nenhum efeito populacional no material, da ordem de kW/cm^2). Isso resulta em uma transmitância dependente de forma não linear com a intensidade. A partir dessa transmitância não linear em função da intensidade do laser (I_{in}), é possível discriminar as regiões onde a saída possui valores 0 ou 1. Através disso, é possível construir distintas portas lógicas para diferentes regiões de transmitância, ou seja, para distintas intensidades de saída provenientes das interações como material. Um esquema desse exemplo é mostrado na Figura 4 a), sendo as

entradas representadas pela I_n (eixo X) e $I_{out-Pop}$ (que é dividida por uma intensidade extremamente baixa para obtenção de TN), e a saída por TN .

Figura 4 - (a) Exemplo de um esquema experimental para construção de uma porta lógica. (b) Comportamento da transmitância de um material orgânico em função da intensidade do laser.

Fonte: Elaborada pelo autor

A Figura 4 b) demonstra o comportamento da transmitância (adquirida através da divisão de $I_{out-Pop}$ por I_n) em função das intensidades de entrada. Através dessa curva é possível apontar em quais regiões estão presentes as entradas e saídas das portas. Para delimitação dos valores de entrada das portas lógicas (0 e 1) foram impostos dois limites, representados pelas linhas pretas tracejadas. A linha tracejada vertical delimita um dos valores de intensidades de entrada. No caso de intensidades menores que o valor determinado pela linha, a entrada é considerada 0 (baixa intensidade), no caso contrário, à direita 1 (alta intensidade). A linha tracejada horizontal é definida por uma porcentagem de I_{in} , sendo assim, acima são considerados entradas de valores 0 e abaixo entradas de valores 1. A saída para essas entradas é definida pela transmitância, em que, para altas transmitâncias foi considerado valor de saída 0 e para baixas valor de saída 1.

Apenas para exemplificar uma porta lógica, foi considerado a tabela verdade da porta AND, a qual possui duas entradas e uma saída (entradas 0 e 0 resultam em uma saída 0, entradas 0 e 1 resultam em uma saída 0, entradas 1 e 0 resultam em uma saída 0 e entradas 1 e 1 resultam em uma saída 1). Os quadrados verdes (Figura 4 b)) representam as regiões onde a porta AND pode ser caracterizada. As suas localizações são definidas de acordo com os limites impostos pelas linhas tracejadas (vertical e horizontal) e saídas determinadas pelas magnitudes de transmitância.

2.2.3 Terapia Fotodinâmica

A terapia Fotodinâmica (PDT, do inglês *Photodynamics therapy*) é uma forma de tratamento minimamente invasiva aprovada para o tratamento de tumores cancerígenos, degenerações maculares causadas ou relacionadas ao avanço da idade, psoríases e doenças infecciosas. (50) A PDT é realizada através do emprego de um fotossensibilizador, o qual é ativado por irradiação de luz compreendida na região do Uv-Vis (absorção de um fóton). Fotossensibilizadores apresentam como base de funcionamento a capacidade de apresentarem estados de energia tripleto acessíveis a partir da absorção de luz. A acessibilidade desses estados de energia é fortemente permitida em materiais orgânicos, como é o caso observado para Porfirinas e Ftalocianinas, moléculas orgânicas de estudo desta Dissertação. A capacidade de acessibilidade dos estados tripleto que esses materiais possuem vem da facilidade dos elétrons que estão no primeiro estado singleto excitado, devido à absorções de energia, modificarem suas funções de onda de estados singletos para estados tripleto. A terapia fotodinâmica bem como fotobactericidas faz uso dos fotossensibilizadores, os quais devem estar em estados tripleto de energia, para assim armazenarem energia por um tempo suficientemente longo que aumente a probabilidade de transferência de energia. Com isso, a energia armazenada é cedida para a forma molecular (tripleto) do oxigênio, excitando o mesmo e tornando-o oxigênio singleto, que corresponde à uma forma mais energética do oxigênio, mais reativa. Sendo assim, a forma singleto do oxigênio é a responsável por destruir ou causar danos às células cancerígenas no organismo ou bactérias. Esses danos são devidos à oxidação química das células. A Figura 5 ilustra o mecanismo de um fotossensibilizador, o qual apresenta estado tripleto com longo tempo de vida, responsável pelo armazenamento da energia absorvida da luz.

Figura 5 - Esquema do mecanismo de um fotossensibilizador.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A terapia fotodinâmica apresenta importantes vantagens sobre outros tipos de tratamento contra o câncer, por exemplo, apresenta baixos níveis de toxicidade aos tecidos que é aplicada. Contudo, apresenta também algumas limitações, das quais é possível citar o baixo nível de penetração nos tecidos pela luz que ativa o fotossensibilizador. A ativação desse fotossensibilizador é realizada geralmente por absorção de um fóton proveniente de irradiações que não estão compreendidas na janela óptica terapêutica (700-1000 nm). (50) As limitações advêm do fato da luz utilizada para excitar esses materiais não apresentar grande penetração no tecido devido à reflexões e espalhamentos sofridos (Figura 6). Por exemplo, o fotossensibilizador Photofrin, que é frequentemente utilizado com excitação por luz de 630 nm, apresenta apenas de 1-3 mm de penetração de seu efeito terapêutico. O emprego de luz nessa faixa de comprimento de onda é devido à forma estrutural que esses fotossensibilizadores apresentam, ou em outras palavras, das bandas de absorções dos mesmos.

Figura 6 - Ilustração da profundidade alcançada nas camadas de pele em função do espectro de luz incidente.

Fonte: BOLZE et al. (50)

Para contornar essas limitações, diferentes tipos de estruturas químicas de Ftalocianinas e Porfirinas têm sido cada vez mais modificadas e estudadas, pois essas alterações podem levar o espectro de absorção para regiões mais próximas da região terapêutica. Juntamente a isso, outras formas de excitação desses fotossensibilizadores tem sido cada vez mais utilizadas. Uma possível forma de excitação dos fotossensibilizadores que possibilita uma maior penetrabilidade da luz nos tecidos é a excitação por dois fótons (TP-PDT, do inglês *two photon photodynamics therapy*). (50) A excitação por dois fótons refere-se

à absorção simultânea de dois fótons de luz, ao invés de um único, para promover um elétron do estado fundamental ao estado excitado. Além disso, quando comparado à absorção de um fóton, a de dois fótons ocorre somente no foco do feixe laser (local de máxima densidade fotônica) em um restrito volume em torno de alguns μm^3 (Figura 7 a)). (50) Sendo assim, comprimentos de onda que compreendem a janela terapêutica podem ser empregados para realizar a absorção por dois fótons, e o desenvolvimento de materiais como Porfirinas e Ftalocianinas, ativáveis por absorção de dois fótons, podem ser sintetizados para aumentar a penetrabilidade e a profundidade e, por fim, melhorar a precisão espacial nesse tratamento.

Figura 7 - Fluorescência de um e dois fótons. A cima (seta azul) fluorescência ao longo do caminho óptico feita através da excitação de um fóton em 405 nm, a baixo (seta vermelha) fluorescência em um pnto focal com excitação em 800 nm.

Fonte: (a) BOLZE et al. (50); (b) Elaborada pelo autor.

A Figura 7 b) mostra o mecanismo de absorção utilizado em PDT para absorção através de um fóton, o qual utiliza uma energia $h\nu$ para transferir os elétrons do estado fundamental para o primeiro estado excitado, e para absorção por dois fótons, o qual utiliza $h\nu/2$ para transferir os elétrons do estado fundamental para um estado virtual, e mais $h\nu/2$ para assim atingir o primeiro estado excitado.

2.2.4 Células Solares

Células solares são baseadas na capacidade de transformação de energia luminosa proveniente do sol em energia elétrica através de um dispositivo fotovoltaico. O principal mecanismo conta com a capacidade de um material fotossensível, por exemplo, uma molécula orgânica, absorver energia luminosa do sol (para isso são utilizados materiais que possuem grande capacidade de absorção na região do UV-Vis), transferindo assim seus

elétrons para o estado excitado de energia (S_1), deixando buracos no estado fundamental de energia (S_0) (o conjunto de elétrons do estado excitado e buracos no estado fundamental é denominado exciton, que nada mais são do que portadores de cargas ligados através da lei de Coulomb). (27) Sendo assim, basta existir dissociação desses excitons para geração de elétrons livres, isso é realizado através da inserção de materiais aceitadores e doadores de elétrons na célula (Figura 8 a)). A absorção dos fótons, é realizada através de moléculas orgânicas, as quais revestem uma camada de um material semiconductor que possui grande mobilidade eletrônica, TiO_2 (material aceitador) por exemplo (27), nesta célula também há presença de um eletrólito redox (material doador), que é uma substância que quando dissociada ou ionizada gera íons positivos e negativos. Esse material é responsável pela reposição de elétrons no nível fundamental das moléculas orgânicas. A absorção de energia pelas moléculas orgânicas resulta na transferência dos elétrons para o primeiro nível de energia excitado, formando os excitons que devem difundir para regiões das interfaces entre o material aceitador e doador. Nessas regiões, o exciton é dissociado em elétrons e buracos, formando cargas livres. Os elétrons são transferidos ou colhidos para a banda de condução do TiO_2 , e os buracos pelo eletrodo oposto, dessa maneira são formadas as cargas livres que dão origem à corrente elétrica.

Porfirinas e Ftalocianinas podem ser empregadas na construção de células solares devido à grande capacidade de absorção na região do UV-vis. No entanto, as Ftalocianinas, por apresentarem intensa banda Q em regiões mais próximas do infravermelho, geralmente apresentam vantagens sobre as Porfirinas. (27) Basicamente a função desses materiais, considerando seu emprego em células solares, é a de absorver energia solar, o que resulta em uma transferência de elétrons para o primeiro estado excitado. A Figura 8 representa a estrutura de construção (a) e o mecanismo simplificado de funcionamento de uma célula solar (b), na qual um material fotossensível é usado para auxiliar a conversão de luz em energia elétrica.

Figura 8 - Ilustração da estrutura (a) e mecanismo (b) de uma célula solar geral.

Fonte: Elaborada pelo autor

2.3 Classes de Porfirinas e Ftalocianinas estudadas

Nessa seção será apresentada uma breve introdução sobre as classes de Porfirinas e Ftalocianinas que foram estudadas neste trabalho. Deu-se ênfase a três diferentes conjuntos de moléculas orgânicas descritas anteriormente. Dois conjuntos (A e B) englobam moléculas de Ftalocianina, e um conjunto (C) moléculas de Porfirina. Esses conjuntos são apresentados a seguir apenas para ilustrar algumas propriedades básicas delas. No entanto, no Capítulo 5, esses mesmos conjuntos serão descritos mais especificamente no contexto de suas características ópticas lineares e não lineares. Além disso, no Capítulo 5 são descritos todos experimentos e resultados provenientes dos mesmos (que envolvem espectroscopia óptica linear e não linear) aplicados à essas moléculas.

O conjunto A (53) engloba três moléculas de Ftalocianina de Zinco, as quais são distinguidas entre si pelo número de estruturas periféricas, como apresentadas na Figura 9. Essas moléculas são denominadas pela seguinte nomenclatura: 2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(hexylthio)phthalocyaninato)zinc, denominada de B4, (2,3,9,10,16,17 hexakis(hexylthio)phthalocyaninato)zinc, denominada de AB3 e por fim 2,3,16,17,tetrakis (hexylthio)phthalocyaninato)zinc, denominada ABAB. Todas essas moléculas apresentam um íon metálico no anel macrocíclico, no caso o Zinco, que apresenta camada fechada. Os grupos laterais adicionados ao macrociclo são idênticos, de forma que apenas as quantidades de tais grupos são alteradas.

Figura 9 - Conjunto A: Moléculas de ftalocianinas de zinco, B4, AB3 e ABAB, com diferentes estruturas periféricas.

Fonte: COCCA et al. (53)

Para a realização dos experimentos, esse conjunto foi dissolvido em clorofórmio em uma concentração de aproximadamente 10^{-4} mol/L (B4 corresponde à uma concentração de $0,65 \times 10^{-17}$ moléculas/cm³, AB3 a $0,64 \times 10^{-17}$ moléculas/cm³ e ABAB a $0,67 \times 10^{-17}$ moléculas/cm³). As fórmulas químicas, bem como as massas moleculares dessas três moléculas são demonstradas na Tabela 1.

Tabela 1 - Fórmula química e massa molecular para o conjunto A.

	Nome	Fórmula química	Massa molecular
Conjunto A	B4	C ₈₀ H ₁₁₂ N ₈ S ₈ Zn ₁	1508 g/mol
	AB3	C ₆₈ H ₈₈ N ₈ S ₆ Zn ₁	1275 g/mol
	ABAB	C ₅₆ H ₆₄ N ₈ S ₄ Zn ₁	1042 g/mol

Fonte - Elaborada pelo autor.

O objetivo principal que envolve a análise desse conjunto é compreender como as distintas estruturas periféricas alteram os parâmetros fotofísicos desses materiais, tanto para o estado fundamental como estados excitados (singletos e tripletos). Além disso, também entender como as taxas de decaimento e o tempo de cruzamento intersistema são afetadas pelo aumento do número dos grupos laterais.

O conjunto B (54) compreende duas moléculas, também de Ftalocianina, porém desta vez, os grupos laterais são mantidos os mesmos entre as duas. Uma dessas Ftalocianinas apresenta o átomo de Zinco (camada fechada) ligado ao anel macrocíclico, e a outra um átomo de Alumínio (camada aberta), de maneira que agora os distintos íons metálicos são os discriminantes entre essas moléculas. São denominadas *Aluminum-*

2,9(10),16(17),23(24)-Tetracarboxy-Phthalocyanine, chamada nesse trabalho de tetracarboxi AlPc, e Zinc-2,9(10),16(17),23(24)-Tetracarboxy-Phthalocyanine, chamada de tetracarboxi ZnPc, veja a estrutura na Figura 10.

Figura 10 - Conjunto B: moléculas de ftalocianina de alumínio e de zinco, com as mesmas estruturas periféricas.

Fonte: COCCA et al. (54)

Esse conjunto foi dissolvido em DMSO numa concentração também de aproximadamente 10^{-4} mol/L ($0,57 \times 10^{-17}$ moléculas/cm³ para tetracarboxi ZnPc e $0,63 \times 10^{-17}$ moléculas/cm³ para a tetracarboxi AlPc). As fórmulas químicas e as massas moleculares são apresentadas na tabela 2.

Tabela 2 - Fórmula química e massa molecular para o conjunto B.

	Nome	Fórmula química	Massa molecular
<i>Conjunto B</i>	Tetracarboxi AlPc	$C_{36}H_{16}N_8O_8Cl_1Al_1$	727,57 g/mol
	Tetracarboxi ZnPc	$C_{36}H_{16}N_8O_8Zn_1$	753,67 g/mol

Fonte - Elaborada pelo autor.

O objetivo aqui é estudar o que distintos íons metálicos que foram inseridos no interior do macrociclo causam nos parâmetros ópticos desses materiais. O mais importante é comparar um íon metálico com camada fechada e outro de camada aberta e, assim, quantificar o que a doação de carga para o anel ftalocianínico implica nas absorções de estado excitado e nas taxas de decaimento.

O conjunto C denota três moléculas de Porfirina de base livre com distintas estruturas periféricas (Figura 8). Para essa classe, pretende-se observar o que ocorre com a alteração dos grupos laterais, aumento do número de átomos desses e da posição dos mesmos quanto ao anel macrocíclico. Sendo assim, se observa uma estrutura porfirínica

básica denotada de 3TPyP (*meso-tetra(pyridyl)porphyrin*), a qual apresenta 4 grupos piridil. As outras duas porfirinas, apresentam além dos 4 grupos piridil complexos contendo um íon de Platina. A diferença entre essas duas Porfirinas é a posição do Nitrogênio do grupo piridil, ou seja na posição *meta* e *para*. Essas porfirinas são identificadas aqui como *Pt(II)-porphyrin complexes* posição *meta* (3PtTPyP) e *para* (4PtTPyP).

Figura 11 - Conjunto C: moléculas de porfina contendo íon de platina Pt na estrutura periférica.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O conjunto C também foi dissolvido em DMSO em uma concentração de aproximadamente 10^{-4} mol/L ($2,64 \times 10^{-17}$ moléculas / cm^3 para 3TPyP, $2,45 \times 10^{-17}$ moléculas/ cm^3 para 3PtTPyP e $2,43 \times 10^{-17}$ moléculas/ cm^3 para 4PtTPyP). As fórmulas químicas e as massas moleculares são apresentadas na tabela 3.

Tabela 3 - Fórmula química e massa molecular para o conjunto C.

	Nome	Fórmula química	Massa molecular
Conjunto A	3TPyP	$\text{C}_{40}\text{H}_{26}\text{N}_8$	618,2280 g/mol
	3PTTPyP	$\text{C}_{80}\text{H}_{58}\text{Cl}_4\text{N}_{16}\text{P}_4\text{Pt}_4^{4+}$	2742,0921 g/mol
	4PTTPyP	$\text{C}_{80}\text{H}_{58}\text{Cl}_4\text{N}_{16}\text{P}_4\text{Pt}_4^{4+}$	2742,0921 g/mol

Fonte - Elaborada pelo autor.

O objetivo que compreende essas três moléculas é o de analisar a adição do complexo de Platina à estrutura básica e a posição desse complexo relativo às posições *meta* ou *para* do grupo piridil. A modificação da posição desses grupos altera a simetria da molécula, e assim é possível ver o quão importante é esse efeito nas propriedades ópticas e nas relaxações dos níveis de energia.

Em resumo, as propriedades ópticas e suas dependências com a mudança da estrutura química são os principais assuntos abordados nessa dissertação. O estudo e entendimento desses processos serão apresentados nos próximos capítulos, os quais darão um suporte teórico de como descrever os efeitos ópticos observados e associá-los à alteração das populações nos níveis de energia. Essa população, e o acúmulo dela nos estados excitados, é fortemente dependente da presença de íons metálico e de grupos laterais, bem como da posição desses últimos. A caracterização dos parâmetros fotofísicos de cada classe irá depender dos estados envolvidos, o que necessitará de um número elevado de técnicas espectroscópicas lineares e não lineares, as quais serão usadas de forma a se complementar e aumentar a confiabilidade dos resultados.

Capítulo 3 Fundamentos teóricos

3.1 Introdução

O surgimento da óptica não linear ocorreu posteriormente ao surgimento do laser, em 1960, com a demonstração de geração do segundo harmônico realizado por Franken et al. (9) Nesse experimento, com a utilização de um cristal de quartzo, foi possível detectar que tal cristal produzia luz com o dobro (374,1 nm, ultravioleta) da frequência da luz incidente (694,2 nm, vermelho) gerada por um laser de rubi, originando assim o que se denomina geração do segundo harmônico. Através do advento da óptica não linear, foi possível observar vários fenômenos, sendo esses relacionados à diferentes origens, como por exemplo, alinhamento molecular, distorções da nuvem eletrônica e efeitos que envolvem a mudança de população eletrônica de estados fundamentais e excitados. De modo geral, é possível dizer que a óptica não linear lida com a interação entre luz de alta intensidade e a matéria, o que causa alteração nas propriedades ópticas da mesma.

3.2 Óptica linear e não linear de origem eletrônica:

Os fenômenos que ocorrem no âmbito da óptica não linear possuem diferentes origens, alguns possuem origem térmica (55-58), outros origem eletrônica (59-60) ou populacional. (61) Neste trabalho, somente serão estudados e apresentados fenômenos que possuem efeitos populacionais, ou seja, efeitos em que a população nos estados excitados de energia dependem da intensidade do campo eletromagnético. Todos os fenômenos relacionados à interações entre luz e matéria, bem como refrações e absorções, que eram observados até meados do século XX, ocorriam no âmbito da óptica linear. A descrição teórica da óptica linear é baseada em um campo elétrico $\vec{E}$, com amplitude baixa, ou seja, muito menor do que os valores de campos inter atômicos (10^8 V/cm^3), que ao incidir em um material dielétrico, produz uma polarização induzida $\vec{P}$, relacionados da seguinte forma (62-63):

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} \quad (1)$$

em que $\chi^{(1)}$ é a susceptibilidade elétrica linear do material, correspondente à medida de quão facilmente esse material tem a capacidade de se polarizar após a incidência de um campo elétrico $\vec{E}$. ε_0 é a permissividade elétrica no vácuo. Nessa relação, a polarização $\vec{P}$ oscila com a mesma frequência do campo elétrico $\vec{E}$, o qual é o responsável pela sua origem, e de acordo com a equação (1), a polarização $\vec{P}$ varia linearmente com o campo elétrico $\vec{E}$.

Para campos elétricos que possuem amplitude da ordem de campos inter atômicos, ou seja, já no ambiente da óptica não linear, não é possível descrever por completo com a Equação 1 os novos efeitos ópticos induzidos na matéria. Nesse caso, a força eletromagnética passa a perturbar as cargas no meio de maneira não harmônica, o que dá origem aos efeitos ópticos não lineares, os quais são sentidos pelo próprio campo $\vec{E}$. Nesse caso, $\vec{P}$ deve ser reescrito para descrever os novos efeitos ópticos induzidos na matéria, e passa a ser:

$$\vec{P}(t) = \varepsilon_0(\vec{\chi}^{(1)} \cdot \vec{E} + \vec{\chi}^{(2)} : \vec{E}\vec{E} + \vec{\chi}^{(3)} :: \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots) \quad (2)$$

Assim, a polarização induzida é escrita relacionando-a com o campo elétrico em termos de uma série de potências do campo elétrico ($\vec{E}$). (59-60) O primeiro termo da equação da polarização descreve a polarização linear. Os demais termos correspondem às polarizações não lineares, sejam elas de segunda, terceira, ou ordens superiores. Normalmente, não linearidades de ordens maiores que três têm suas observações e estudos em muitos materiais dificultadas devido às altas intensidades necessárias para que esses efeitos sejam observáveis.

Para verificar que a equação da polarização contém termos ópticos não lineares (60), basta substituir uma onda plana, $E = E_0 \cos(\omega t + kz)$, na equação da expansão da polarização (2). Utilizando: $\cos^2(\omega t - kx) = 1/2 (1 + \cos(2\omega t - 2kx))$, e $\cos^3(\omega t - kx) = 1/4 (3 \cos(\omega t - kx) + \cos(3\omega t - 3kx))$, é possível observar que a polarização apresenta novos termos de frequência:

$$P = \varepsilon_0[\chi^1 E_0 \cos(\omega t - kx) + \frac{1}{2} \chi^2 E_0^2 (1 + \cos(2\omega t - 2kx)) + \frac{1}{4} \chi^3 E_0^3 (3 \frac{\cos(\omega t - kx)}{2} + \cos(3\omega t - 3kx))] \quad (3)$$

O termo de segunda ordem em $\vec{P}$, relacionado a $\chi^{(2)}$, origina um efeito no dobro da frequência do campo elétrico incidente, conhecido como geração de segundo harmônico (demonstrado por *Franken et al.* (9)), o qual é vastamente utilizado para gerar novas frequências (novos comprimentos de ondas) em osciladores e amplificadores ópticos paramétricos. (59-60) Já o termo de terceira ordem, que está relacionado com $\chi^{(3)}$, dá origem ao efeito de geração do terceiro harmônico e o efeito *kerr óptico*. (59,64-65) Alguns desses efeitos e suas ordens correspondentes são mostrados na Figura 12:

$$\vec{P} = \underbrace{\epsilon_0 \chi^{(1)} \cdot \vec{E}}_{\text{Óptica linear}} + \underbrace{\epsilon_0 \chi^{(2)} : \vec{E} \vec{E}}_{\text{Óptica não linear}} + \underbrace{\epsilon_0 \chi^{(3)} :: \vec{E} \vec{E} \vec{E}}_{\text{Óptica não linear}} + \dots$$

✓ Geração de 2º harmônico
 ✓ Soma de frequência
 ✓ Diferença de frequência

✓ Geração de 3º harmônico
 ✓ Efeito Kerr óptico
 ✓ Absorção de dois fótons

Figura 12 - Expansão da polarização em séries de potências do campo elétrico e exemplos dos efeitos observados de acordo com cada ordem de polarização.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para existir efeito de segunda ordem em materiais, é necessário que os mesmos não sejam centrossimétricos, já para existência de efeitos de terceira ordem os materiais estudados não precisam ter uma simetria específica. (59-60)

3.3 Não linearidades de origem populacional

Além dos efeitos não lineares de origem eletrônica, existem efeitos de origem populacional, ou seja, efeitos que dependem da mudança da população (número de elétrons ou portadores de carga) dos estados eletrônicos. Para um determinado material, a população dos diferentes estados de energia depende da intensidade de luz incidente, a qual é absorvida pelo material durante a interação com a própria luz. Nesse caso, os elétrons que estão no nível energético de mais baixa energia absorvem fótons do feixe de luz e são excitados para um nível de maior energia, denominado estado excitado. Como consequência, a luz é atenuada proporcionalmente ao número de fótons absorvido pelo material.

Quando a luz (campo óptico) é muito intensa, a origem da não linearidade está relacionada à diferença de susceptibilidade do estado de menor energia (fundamental) e do de maior energia acessado (excitado) e a população nesses estados. Aqui, χ_f representa a susceptibilidade elétrica de primeira ordem do estado fundamental, ou seja, das cargas elétricas que se encontram no estado fundamental. Ao absorver energia de um laser, algumas das cargas são transferidas de um estado fundamental para um estado excitado, e passam a possuir uma susceptibilidade elétrica de primeira ordem referente ao estado excitado, χ_{ex} . Portanto, a susceptibilidade elétrica total do material passa ser (considerando apenas dois níveis de energia):

$$\chi = n_f \chi_f^{(1)} + n_{ex} \chi_{ex}^{(1)} \quad (4)$$

na qual, $n_f = N_f/N_0$ e $n_{ex} = N_{ex}/N_0$ determinam as frações de população nos estados fundamental e excitado, respectivamente, com N_f sendo a população do estado fundamental e N_{ex} a população do estado excitado. $N_0 = N_f + N_{ex}$ é o número total de cargas disponíveis, normalmente em unidade de volume (por exemplo, moléculas/cm³). $n_{ex} + n_f = 1$ é a condição de conservação de população ou de cargas no sistema.

Considerando agora que o material apresenta população em estados diferentes, e que $n_{ex} + n_f = 1$, a susceptibilidade elétrica do material pode ser escrita como:

$$\chi^{(1)} = \chi_f^{(1)} + n_{ex}(\chi_{ex}^{(1)} - \chi_f^{(1)}) \quad (5)$$

e a polarização passa a ser (66):

$$\vec{P} = \varepsilon_0(\chi_f^{(1)} \vec{E} + n_{ex}(\chi_{ex}^{(1)} - \chi_f^{(1)}) \vec{E}) \quad (6)$$

A densidade de população dos estados em questão pode ser descrita através de equações de taxa, as quais governam o fluxo populacional entre os estados energéticos envolvidos no processo óptico. No caso de dois níveis de energia, a equação de taxa que

descreve a variação da população do estado excitado em função do tempo é dada por (66-67):

$$\frac{dn_{ex}(t)}{dt} = \frac{-n_{ex}(t)}{\tau} + (1 - n_{ex}(t)) \frac{\sigma(\omega)I(t)}{\hbar\omega} \quad (7)$$

sendo, $\sigma(\omega)$ (em cm^2) a seção de choque de absorção, $I(t)$ (em GW/cm^2) a intensidade do laser no tempo, ω (em rad/s) frequência de oscilação do campo elétrico, τ (em s) o tempo de relaxação do estado excitado em questão e $\hbar$ a constante de Plank/ 2π . Observando essa equação, fica claro que a população do estado excitado (n_{ex}) depende da intensidade da luz ($I(t)$) proveniente do laser. Porém, essa intensidade depende com o quadrado do campo elétrico (E), e, conseqüentemente, a polarização deixa de ser linear com o campo elétrico, tendo uma característica cúbica, similar ao efeito não linear em $\chi^{(3)}$.

Considerando materiais centrossimétricos, ou em outras palavras, materiais que possuem não linearidades pares iguais a zero (59-60), a polarização simplificada pode ser escrita como:

$$\vec{P} = \varepsilon_0(\vec{\chi}^{(1)}_f \cdot \vec{E} + \vec{\chi}^{(3)}_f : \vec{E}\vec{E}\vec{E} + n_{ex}(\chi^{(1)}_{ex} - \chi^{(1)}_f)\vec{E}) \quad (8)$$

a qual inclui além do efeito em $\chi^{(3)}$, o efeito não linear causado pelas populações em estados energéticos diferentes.

O fato da população dos estados depender da intensidade e, conseqüentemente, do tempo, fornece um coeficiente de absorção dinâmico para o material, em outras palavras, um coeficiente de absorção que é modificado no tempo conforme as populações dos estados são alteradas. Para o caso de dois níveis de energia, esse coeficiente de absorção, $\alpha(t)$ (cm^{-1}) pode ser descrito como (66):

$$\alpha(t) = N_0[n_f(t)\sigma_f + n_{ex}(t)\sigma_{ex}] \quad (9)$$

na qual σ_f e σ_{ex} representam as seções de choque de absorção da transição do estado fundamental para o primeiro estado excitado e do primeiro estado excitado para o segundo respectivamente.

Levando em conta o coeficiente de absorção na lei de Beer-Lambert: $dI(t)/dz = -I(t)\alpha(t)$, é possível determinar como a intensidade de luz do laser é atenuada após passar por um material de espessura L (cm):

$$I = I_0 e^{-N_0(n_f(t)\sigma_f + n_{ex}(t)\sigma_{ex})L} \quad (10)$$

sendo I_0 a intensidade incidente no material. Nota-se que a intensidade decai exponencialmente com a espessura do material, e depende dos valores de seção de choque de absorção dos estados e das frações de população dos mesmos.

3.3.1 Absorções de estado excitado: Absorção saturada e absorção saturada reversa

A incidência da luz (laser) em um material, causa no mesmo a sua excitação, e assim moléculas no estado fundamental, após absorverem a energia do laser, passam para um estado excitado mais energético. A partir desse estado excitado, moléculas podem continuar absorvendo, ou não, a energia do laser. Essa absorção de estado excitado (AEE), no entanto, pode ser tratada de duas maneiras distintas dependendo de como a seção de choque de absorção é em relação a da do estado fundamental, são elas conhecidas como absorção saturada (AS) e absorção saturada reversa (ASR). Para maior entendimento dessas absorções, AS e ASR, é empregado, aqui, um sistema de níveis de energia mais completo, o qual é empregado na descrição populacional de diferentes tipos de materiais, inclusive em Porfirinas e Ftalocianinas, moléculas que são o tema principal de estudo dessa dissertação de mestrado.

Conhecidos como diagrama de Jablonski (68), tais níveis de energia descrevem didaticamente a absorção de luz por uma molécula em função do tempo, e carregam informações de como, por exemplo, são as taxas de relaxação dos estados que ocorrem no sistema. Um exemplo desse diagrama de níveis de energia é apresentado na Figura 13, em que, agora, o estado singleto fundamental é representado pelo índice 0, o primeiro estado singleto excitado pelo índice 1 e estados singletos mais excitados pelo índice n , esses três, configurando um sistema quântico de singletos (S). Além disso, dois novos estado, com configurações quânticas de tripleto (T), foram adicionados. Esses representados por T_1 e T_n , referentes, respectivamente, ao tripleto fundamental e ao tripleto excitado.

Tal diagrama pode apresentar níveis de energia mais energéticos, porém, devido ao tempo de relaxação ser extremamente rápido (da ordem de centenas de femtossegundos) (53), os níveis S_n e T_n representam uma superposição desses níveis mais energéticos, tratando todos eles como um único nível (banda) mais excitado. Além disso, as populações excitadas para esses estados mais energéticos são extremamente pequenas, podendo assim serem negligenciadas. Sendo assim, nesse trabalho, os efeitos ópticos não lineares e populacionais que serão descritos podem ser bem demonstrados com o diagrama de Jablonski apresentado, o qual contém as transições de interesse para descrever a dinâmica populacional de Porfirinas e Ftalocianinas.

Figura 13 - Diagrama de Jablonski representando os níveis de energia de uma molécula com estados singletos e tripleto, bem como os tempos de relaxação, τ , dos estados excitados para estados de menores energias e as respectivas seções de choque de absorção, σ .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Nesse diagrama de níveis de energia, τ_{n1} é o tempo de decaimento do nível de energia singleto mais excitado (S_n) para o nível de energia singleto fundamental (S_1). τ_r representa o tempo de decaimento radiativo do estado S_1 para o estado singleto fundamental (S_0). τ_{ic} o tempo de conversão interna (processo de decaimento não radiativo) de S_1 para S_0 . τ_{isc} é o tempo de cruzamento entre sistemas, o qual descreve o fluxo de população do primeiro estado excitado, S_1 , para o estado tripleto fundamental (T_1). Essa troca intersistemas (singleto para tripleto) se dá de forma não radiativa devido as regras de seleção de dipolo elétrico não permitirem essa troca via absorção ou emissão de fótons. (69) Por fim, τ_f representa o tempo de vida de fluorescência, o qual será explicado posteriormente.

Na Figura 13, também são discriminadas as seções de choque de absorção do estado singleto fundamental (σ_{01}) para o primeiro estado singleto excitado (σ_{1n}), e do primeiro

estado singleto excitado para o estado mais excitados singleto n (σ_{1n}). O mesmo é observado entre os estados tripleto T_1 e T_n , representada por σ_t .

O processo de transferência de população nos estado de energia apresentados na Figura 13 segue a seguinte ordem: inicialmente, no caso sem luz ($t = 0$ s), todos os elétrons do sistemas são encontrados no estado singleto fundamental. Com a incidência de um feixe laser, o qual é absorvido pelo material, os elétrons no estado fundamental são excitados para níveis de maior energia, no caso, o primeiro estado singleto excitado. Uma vez nesse estado, tais elétrons podem ser transferidos para um estado ainda mais excitado desde que absorvam novamente fótons do feixe de luz, ou podem decair de forma radiativa e/ou não radiativa novamente ao estado fundamental. Elétrons excitados para o estado mais excitado retornam preferencialmente para o primeiro estado excitado de forma não radiativa, com tempos de vida extremamente rápidos, centenas de femtossegundos. (70) Considerando que haja troca entre sistemas (singleto para tripleto), existe também um possível fluxo de elétrons do estado S_1 para o tripleto fundamental (T_1). Uma vez que exista população no estado tripleto, essa pode ser excitada através da absorção de luz para um estado tripleto mais excitado (T_n), e decair de forma não radiativa novamente para o estado tripleto fundamental. Além disso, população no estado tripleto fundamental pode decair para o estado fundamental S_0 através de processos não radiativos e colisões, descrevendo um processo lento de emissão (da ordem de microssegundos), conhecido como fosforescência, pois essa relaxação do tripleto para o singleto não é permitida pela regra de seleção para dipolos elétricos. As diferentes origens da emissão de fluorescência e fosforescência são ilustradas na Figura 14.

Figura 14 - Representação dos caminhos de decaimento através de fluorescência e fosforescência após absorção de energia por um material.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A fluorescência que normalmente descreve o decaimento do primeiro estado excitado singleto para o estado fundamental singleto ocorre na ordem de frações a centenas de nanossegundos ($1 \text{ ns} = 10^{-9} \text{ s}$) (35,37,53-54). No caso da fosforescência, é necessário que haja previamente uma troca entre sistemas (singleto - tripleto) e, assim, os elétrons no estado tripleto fundamental decaem para o estado singleto fundamental com tempos característico que vão desde microssegundos a milissegundos, podendo em alguns casos atingir até ordens de segundos (37), dependendo do material em questão. Neste trabalho, os tempos de vida do estado tripleto fundamental, ou seja, o tempo que descreve o decaimento da população desse estado para o estado singleto fundamental, é considerado muito longo, pois Porfirinas e Ftalocianinas apresentam um tempo longo da ordem de microssegundos para esse decaimento. (71) Com isso, o mecanismo de fosforescência não é levado em conta neste trabalho pois sua dinâmica é muito mais lenta se comparada a largura temporal dos lasers usados no presente estudo.

3.3.2 Equações de taxa

Os processos de absorção e relaxação descritos na seção anterior, e que descrevem o fluxo de população entre os estados apresentados no diagrama de Jablonski, podem ser descritos através de equações de taxa. (66,72) Essas, são sistemas de equações diferenciais acopladas que representam a evolução temporal das populações em seus distintos estados de energia, dependentes de parâmetros intrínsecos do material, como seções de choque de absorção e dos decaimentos (relaxações) entre os níveis energia. Neste trabalho, será considerado dois sistemas principais de equações de taxa, um que envolve apenas três níveis de energia singletos, o qual será usado apenas para descrever processos entre estados singletos em que ainda não exista uma transferência de população significativa para o tripleto. Ou seja, esse sistema será usado quando pulsos curtos de laser excitarem a amostra. Outro sistema será com cinco níveis de energia, usado especialmente para descrever os efeitos devido a população nos estados tripletos.

Considerando apenas os três níveis de energia singleto, as seguintes equações de taxa, necessárias para descrever o fluxo de elétrons entre os três estados em função do tempo, são:

$$\begin{aligned}
\frac{dn_{s0}(t)}{dt} &= K_{ic}^S n_{s1}(t) + K_r^S n_{s1}(t) - W_{01}^S n_{s0}(t) \\
\frac{dn_{s1}(t)}{dt} &= W_{01}^S n_{s0}(t) + K_{n1}^S n_{sn}(t) - (K_r^S + K_{ic}^S) n_{s1}(t) - W_{1n}^S n_{s1}(t) \\
\frac{dn_{sn}(t)}{dt} &= W_{1n}^S n_{s1}(t) - K_{n1}^S n_{sn}(t)
\end{aligned} \tag{11}$$

em que $W_{mn}^{S,T} = I(t)\sigma_{nm}/h\nu$ corresponde à taxa de transição (probabilidade) entre os níveis energéticos m e n (73), dependente da seção de choque de absorção entre ambos os estados m e n e dependente da distribuição de intensidade no tempo, $I(t)$. $K_j = 1/\tau_j$ representa as taxas de decaimento dos estados em que τ_j são os tempos de relaxação de um estado de maior energia para um estado de menor energia. Aqui, os índices S e T representam os estados singletos ou tripletos respectivamente possíveis, ou seja, essa taxa de transição apresenta a mesma forma entre transições de estados tripleto, os quais serão discutidos a seguir.

Na maioria dos sistemas representados pelo diagrama de Jablonski (veja Figura 13), o tempo de fluorescência é composto pelos tempos de vida radiativo (τ_r), não radiativo (τ_{ic}) e de cruzamento intersistemas (τ_{isc}). A análise individual desses tempos mostra qual a relaxação (caminho) mais provável de ocorrer para uma população que se encontra no estado S_1 . Sendo assim, o tempo de vida de fluorescência trás informações dos diferentes caminhos possíveis de desativação do primeiro estado excitado, e é descrito pela seguinte equação:

$$\frac{1}{\tau_f} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{ic}} + \frac{1}{\tau_{isc}} \tag{12}$$

A obtenção individual de cada um dos tempos que compõem o tempo de fluorescência são importantes para classificar em qual aplicação o material pode ser, ou não, utilizado. Por exemplo, para compostos fotossensíveis usados na terapia fotodinâmica, é importante que o tempo de cruzamento intersistemas seja o mais rápido possível, e os demais tempo de decaimento sejam mais lentos. Isso assegura uma maior transferência de moléculas para níveis tripletos. Outro exemplo é o uso de materiais para limitadores ópticos.

Nesse caso, a permanência de moléculas no primeiro estado excitado por um longo tempo é muito importante para o funcionamento do mesmo.

A evolução temporal para o coeficiente de absorção já foi apresentado anteriormente na equação 9, mas agora, considerando os índices que descrevem o sistema de três níveis de energia singletos do diagrama de Jablonski, é dada por:

$$\alpha(t, \lambda) = N[n_{S0}(t)\sigma_{01}(\lambda) + n_{S1}(t)\sigma_{1n}(\lambda)] \quad (13)$$

Considerando agora o sistema completo de cinco níveis de energia, ou seja, quando há população sendo transferida para estados de energia tripleto, as equações de taxa são:

$$\begin{aligned} \frac{dn_{S0}(t)}{dt} &= K_{ic}^S n_{S1}(t) + K_r^S n_{S1}(t) - W_{01}^S n_{S0}(t) \\ \frac{dn_{S1}(t)}{dt} &= W_{01}^S n_{S0}(t) + K_{1n}^S n_{Sn}(t) - (K_r^S + K_{ic}^S + K_{isc}) n_{S1}(t) - W_{1n}^S n_{S1}(t) \\ \frac{dn_{Sn}(t)}{dt} &= W_{1n}^S n_{S1}(t) - K_{n1}^S n_{Sn}(t) \\ \frac{dn_{T1}(t)}{dt} &= K_{isc} n_{S1}(t) + K_{n1}^T n_{Tn}(t) - W_{1n}^T n_{T1}(t) \\ \frac{dn_{Tn}(t)}{dt} &= W_{1n}^T n_{T1}(t) - K_{n1}^T n_{Tn}(t) \end{aligned} \quad (14)$$

A evolução temporal do coeficiente de absorção dinâmico, para o caso de cinco níveis de energia, deve levar em conta a absorção de luz pelo sistema tripleto também, essa representada pela seção de choque de absorção σ_t . Sendo assim, o coeficiente de absorção pode ser escrito como:

$$\alpha(t, \lambda) = N[n_{S0}(t)\sigma_{01}(\lambda) + n_{S1}(t)\sigma_{1n}(\lambda) + n_{T1}(t)\sigma_t(\lambda)] \quad (15)$$

No caso de um material apresentar uma absorção de estado excitado representada por um efeito de absorção saturada, o mesmo irá apresentar uma seção de choque de absorção no estado fundamental (σ_{01}) maior que a do estado excitado (σ_{1n}), ou seja, $\sigma_{01} > \sigma_{1n}$. Nesse caso, o material pode apresentar uma transparência induzida, ou seja, um aumento da transmissão de luz quando comparado com o mesmo em seu estado fundamental. O caso contrário também é observado em muitos materiais, a absorção

saturada reversa é descrita quando o material apresenta uma seção de choque de absorção no estado excitado (σ_{1n}) maior da do estado fundamental (σ_{01}), ou seja, $\sigma_{1n} > \sigma_{01}$, que pode ser entendido como quando o material em questão apresenta maior capacidade de absorver quando o mesmo encontra-se em seu estado excitado.

Para melhor entendimento da evolução temporal do coeficiente de absorção, e da dinâmica populacional, considerando o efeito da absorção saturada e saturada reversa, foi realizada uma simulação das equações de taxa para cinco níveis de energia (equações 14) e um pulso gaussiano com intensidade de 10 GW/cm^2 com aproximadamente 100 ps de largura à meia altura e comprimento de onda de 565 nm. Nessa simulação, foi considerado uma seção de choque de absorção do estado singleto excitado (σ_{1n}) vinte vezes maior que a do estado fundamental, caracterizando um efeito de absorção saturada reversa. Para a seção de choque do primeiro estado excitado tripleto (σ_t) foi considerado valor igual à zero, a qual configura uma absorção saturada, ou aumento significativo da transmitância da luz pelo material hipotético. Além disso, foi considerado 600 ps para o tempo de fluorescência, 300 fs para o tempo de decaimento do estado mais excitado para o primeiro estado excitado, τ_{1n} , e 20 ps para o tempo de cruzamento entre sistemas (τ_{isc}).

A figura 15 mostra a simulação realizada com as equações de taxa apresentadas na Eq. 14. Em a) é possível observar como as populações dos níveis de energia variam de acordo com o tempo do pulso. É fácil observar quem conforme a população do estado fundamental (n_0) diminui, as populações dos estados excitados (n_1 e n_2) aumentam. No entanto, devido aos tempos de relaxação do estado mais excitado, e do tempo de cruzamento intersistemas serem rápidos se comparados ao tempo de fluorescência, essas populações decrescem rapidamente. Isso se deve ao fato de que a população é transferida para o estado tripleto (n_{T1}). A transferência de população para o estado tripleto cresce mais, atingindo uma saturação rapidamente. Isso é devido ao pulso utilizado ser de alta intensidade e ao tempo de cruzamento intersistemas ser rápido.

Figura 15 - a) Dinâmica populacional utilizando cinco níveis de energia e b) evolução temporal do coeficiente de absorção (linha vermelha) dentro de um pulso gaussiano com 100 ps de largura temporal (linha azul) e intensidade de saída (linha preta) modulada pelo coeficiente de absorção dinâmico.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Devido ao τ_{isc} ser rápido (20 ps), a população do estado S_1 é rapidamente transferida para o primeiro estado de energia do tripleto (T_1), esvaziando assim os estado singletos. Com essa dinâmica populacional, observa-se a evolução temporal do coeficiente de absorção (Figura 15 b), $\alpha(t)$ (linha vermelha), conforme o pulso gaussiano de 100 ps interage com a amostra hipotética. Nota-se que até aproximadamente 100 ps há um aumento significativo no coeficiente de absorção, de 2 cm^{-1} para 10 cm^{-1} , e logo depois um alto decaimento do mesmo, o qual tende a zero. O aumento é devido à população transferida inicialmente do estado fundamental para o primeiro estado excitado S_1 e, consequentemente, da absorção desses portadores de S_1 para S_n mediada pela seção de choque σ_{1n} , a qual é vinte vezes maior que σ_{01} . Assim, a probabilidade de absorção de luz pelos elétrons que se deslocaram do estado fundamental (S_0) para S_1 aumenta 20 vezes, causando um aumento do coeficiente de absorção. Após aproximadamente 100 ps, o coeficiente de absorção começa a diminuir, tendendo a zero. Isso se deve à rápida transferência de população para o estado tripleto (T_1), a população permanece nesse estado por um tempo muito longo, pois o tempo de fosforescência é longo comparado com o tempo de interação com o pulso (não permitindo que a população retorne para o estado fundamental). Uma vez que os elétrons foram transferidos para esse estado tripleto, esses param de absorver luz, pois a seção de choque σ_t desse estado foi considerada nula no modelo hipotético (não permitindo que a população desse estado seja transferida para estados mais excitados de energia), o que causa a queda do coeficiente de absorção ($\alpha(t)$). Também é possível observar que o pulso de saída (I_{saida}) sofre uma modificação do seu perfil temporal de intensidade quando comparado ao pulso

de entrada (I_{entrada}). Isso é devido à forma que o material absorve e à variação do coeficiente de absorção no tempo ($\alpha(t)$). É importante salientar aqui que o efeito drástico da queda de intensidade do pulso de saída ($I_{\text{saída}}$) é a base para construção de limitadores ópticos e que um efeito do aumento da transmitância de luz, acima do nível da transmitância linear, é a base para a construção de absorvedores saturáveis. Outro ponto importante que se observa no pulso de saída, e que é empregado em absorvedores saturáveis, é a diminuição temporal do pulso.

Entre algumas aplicações que esses diferentes tipos de absorções apresentam, se destacam o desenvolvimento de dispositivos para lasers com modos travados (mode-locked) com absorvedores saturáveis (74), os quais possibilitam o estreitamento temporal do pulso. Esse efeito é possível para o caso de um efeito de absorção saturada. No caso de absorção saturada reversa, é possível citar a construção de dispositivos limitadores ópticos, muito utilizados como meio de proteção de radiação muito intensa (61), e ainda como dispositivos de proteção contra pulsos ultra-intensos com diferentes regimes temporais. (75) Esses efeitos, que podem ocorrer nos estados excitados singletos ou tripleto, são uma das principais vertentes desse trabalho de mestrado, o qual tem como um dos intuitos discriminar possíveis materiais, os quais apresentam esses efeitos ópticos não lineares populacionais.

Em resumo, este capítulo apresenta a teoria que será usada para modelar os efeitos ópticos não lineares em moléculas de Porfirina e Ftalocianinas. A compreensão de como essas moléculas agem em seus estados excitados frente a luz é importante para a aplicação das mesmas em dispositivos ópticos e fotônicos. Além disso, por exemplo, no caso a Fototerapia Dinâmica contra o câncer, a evidência da existência de estados tripleto e da eficiência quântica de moléculas transferidas para esses estados, é quantificado de maneira precisa quanto ferramentas de óptica não linear são empregados. Com isso, essas quantidades podem ser observadas e suas dependências em relação às alterações na estrutura química, e na interação do material com diferentes meios pode ser modelada.

No próximo capítulo, as técnicas espectroscópicas de óptica não linear serão descritas. Em especial, a técnica de Varredura-Z será muito usada para o estudo dos materiais citados neste trabalho. Sendo assim, todos os processos ópticos não lineares medidos através da técnica de Varredura-Z, e suas variantes, serão fundamentados em

processos ópticos não lineares populacionais, e a descrição desses processos será baseada nas equações de taxa. Nenhum efeito óptico não linear relacionado a $\chi^{(3)}$ foi estudado nesta Dissertação de Mestrado, pois os efeitos ressonantes (populacionais) tendem a ser muitas ordens de grandeza superiores.

Capítulo 4 Técnicas experimentais

4.1 Introdução

Neste capítulo, são apresentadas as técnicas experimentais utilizadas para a caracterização das propriedades fotofísicas dos materiais. Essas técnicas envolvem conceitos de espectroscopia óptica linear e não linear, de forma que, assim, seja possível realizar uma inteira caracterização fotofísica das moléculas porfirínicas e ftalocianínicas.

4.2 Espectroscopia óptica linear

Os primeiros parâmetros ópticos para as amostras estudadas nesta dissertação foram obtidos através de espectroscopia óptica linear. Inicialmente, para a determinação das bandas de energia dos compostos dissolvidos em específicos solventes (citados no Capítulo 2 e 5), foi usado um espectrofotômetro SHIMADSZU UV-1800. Os espectros de absorção das amostras (Absorbância (A)) foram medidos na janela compreendida entre 190 nm até 1100 nm. Todas as amostras foram dissolvidas em solventes transparentes e em temperatura ambiente. Para a medição, foram usadas cubetas de sílica fundida de 1 mm de caminho óptico.

Esses espectros são fundamentais para se determinar a seção de choque de absorção (ou absortividade molar) do estado fundamental singleto, e a sua medição é extremamente precisa, com erros associados que podem ser desprezados. Essas quantidades intrínsecas de cada molécula podem ser obtidas com o coeficiente de absorção linear. A seção de choque de absorção do estado fundamental singleto é dada por: $\sigma_{01}(\lambda) = \alpha/N$, em que N é a concentração do material, geralmente dada em moléculas/cm³. α , expresso em cm⁻¹, representa o coeficiente de absorção do material ($\alpha = A \ln(10)/L$), sendo L o caminho óptico, no caso o comprimento da cubeta usada. Em outras palavras, através da espectroscopia de absorção, é possível determinar um dos parâmetros do material ($\sigma_{01}(\lambda)$) que será usado como parâmetro de entrada para o modelamento através de equações de taxa.

Para se obter o espectro de emissão fluorescente das amostras, um fluorímetro HITACHI F7000 foi empregado. As amostras foram diluídas para garantir uma mínima reabsorção da emissão, e assim fornecer o espectro de fluorescência mais real possível. Nessas medidas foram usadas cubetas de sílica fundida de 1 cm de caminho óptico. Dos espectros de fluorescência, é possível localizar a região em que as amostras emitem e as estruturas (possíveis bandas) que podem existir no espectro de fluorescência. Uma vez conhecida a região de emissão, parâmetros como eficiência quântica de fluorescência e tempo de vida de fluorescência podem ser determinados.

A eficiência quântica de fluorescência, ou seja, o quão eficiente os elétrons de um material decaem do primeiro estado excitado singlete de energia para o estado fundamental emitindo radiação eletromagnética, pode ser determinada usando o mesmo fluorímetro citado anteriormente. O método de medida é referenciado, ou seja, necessita de uma amostra com eficiência quântica conhecida, aqui chamada de ϕ_f^{ref} . Desse ponto em diante, *ref* será usado para indicar a referência. Uma vez conhecida a eficiência quântica da amostra de referência, o espectro de emissão de ambos os compostos, descritos por $F(\lambda)$, devem ser obtidos nas mesmas condições experimentais de geometria e sensibilidade do equipamento. Os índices de refração dos solventes usados, n , devem ser conhecidos. Sendo assim, a eficiência quântica de fluorescência é determinada pela seguinte expressão (53-54):

$$\phi_f = \phi_f^{ref} \times \frac{\int_{\lambda_0}^{\lambda_f} F(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_0}^{\lambda_f} F_{ref}(\lambda) d\lambda} \times \frac{f_{ref}}{f} \times \frac{n^2}{n_{ref}^2} \quad (16)$$

em que, f é a quantidade de luz que o material absorve no comprimento de onda de excitação (λ_{ex}) e é obtido com a seguinte equação: $f = 1 - 10^{-A(\lambda_{ex})}$. É importante realçar aqui que para a utilização dessa equação, o espectro do material de referência e do material analisado devem ser semelhantes e, ainda, deve-se evitar que haja uma reabsorção da fluorescência muito grande, ou seja, manter as concentrações dos compostos extremamente baixas (da ordem de micromolar).

Os valores de eficiência quântica de fluorescência variam entre 1 a 0 (100% ou 0%) e indicam se o caminho de decaimento por emissão radiativa (canal radiativo) é favorável, ou não, ao material. Uma medida precisa desse valor ajuda na determinação de outro

parâmetro importante para as equações de taxa, o qual é o tempo de decaimento radiativo $\tau_r = \tau_f / \phi_f$, sendo τ_f o tempo de vida de fluorescência.

Para medidas do tempo de vida da fluorescência (τ_f), ou Fluorescência Resolvida no Tempo, dois lasers pulsados foram empregados. Para o caso das Porfirinas, foi usado um laser Antares Nd:YAG *Q-Switched* e *modelocked* dobrado em frequência operando em 532 nm, a uma taxa de repetição de 100 Hz com largura temporal do pulso de 100 ps. Para o caso das Ftalocianinas, um laser Clark Ti:safira com largura temporal de 150 fs no comprimento de onda de 775 nm, e taxa de repetição de 1 kHz, foi usado para bombear um amplificador paramétrico (TOPAS-Quantronix). Com isso, foi escolhido o comprimento de onda de 650 nm, na mesma taxa de repetição e largura temporal do pulso de 120 fs. Esses lasers foram usados para excitar os compostos durante um tempo extremamente curto, muito mais curto do que o tempo de emissão, e assim minimizar a influência temporal do laser de excitação na resposta temporal da fluorescência.

Nesse caso, para a medida do tempo de vida da fluorescência, os lasers escolhidos são usados apenas para excitar os elétrons dos compostos orgânicos para o primeiro estado singlete excitado (S_1). O fato dos lasers serem pulsados, faz com que a excitação ocorra apenas durante a largura temporal do pulso, e que se repita com uma frequência determinada pela taxa de repetição do laser. Sendo assim, logo após a excitação (extremamente rápida), os elétrons tendem a decair emitindo radiação ao longo do tempo. Esse decaimento da fluorescência apresenta um tempo de vida característico para o nível, o qual depende da estrutura química do material e da interação com o meio (solvente). Como a frequência dos lasers é de no máximo 1 kHz, não existe nenhum sinal de fluorescência acumulado entre pulsos consecutivos.

Tal determinação se dá através da coleta do sinal de fluorescência, feita perpendicularmente ao feixe de excitação, como ilustra a Figura 16. Para o caso do aparato experimental de Fluorescência Resolvida no Tempo, encontrado no Grupo de Fotônica, a coleta é feita por uma fibra óptica que possui um núcleo de aproximadamente 1 mm de diâmetro. A fluorescência é direcionada pela fibra para um detector de Silício de 1 mm² de área, o qual apresenta um tempo de resposta de 0,7 ns. O sinal elétrico produzido pelo detector é aquisicionado e feito médias em um Osciloscópio de 1,2 GHz (Quantronix). Uma vez medida a resposta temporal, a curva característica é salva e analisada em um

computador. Para o presente caso, todas as fluorescências resolvidas no tempo apresentaram uma única resposta temporal para o tempo de vida da fluorescência (τ_f), indicando que o decaimento era monoexponencial. Sendo assim, esse decaimento pode ser ajustado pela seguinte função: $I(t) = I_0 e^{-t/\tau_f}$, em que $I(t)$ é a intensidade de fluorescência em função do tempo, I_0 é a intensidade da fluorescência no tempo zero e t indica o tempo.

Figura 16 - Ilustração do aparato experimental usado para a medida do tempo de vida de fluorescência.

Fonte: Elaborada pelo autor

Os valores de tempo de vida de fluorescência são obtidos de forma bem precisa visto que é possível controlar a intensidade de excitação do laser, aumentando ou diminuindo a emissão fluorescente. O erro experimental pode ser considerado menor que 5%, os quais ocorrem devido a flutuações na intensidade do laser e a ruídos eletrônicos ocasionados pelo cabo coaxial e conexões. É importante deixar claro aqui, que a resposta eletrônica do detector sem a fluorescência foi considerada para uma melhor determinação dos tempos de vida de fluorescência. Sendo assim, a determinação desse parâmetro será importante para a quantificação dos outros tempos de relaxação, como τ_r , τ_{ic} e τ_{isc} , relacionado entre si pela seguinte expressão: $1/\tau_f = 1/\tau_r + 1/\tau_{ic} + 1/\tau_{isc}$.

4.3 Espectroscopia óptica não linear

A técnica de Varredura-Z foi empregada em três configurações distintas, sendo elas: Varredura-Z com Pulso Único (65,76), com Trem de Pulsos (77-79) e com Pulsos de Luz Branca Supercontínua. (80-83) Além dessas três técnicas, a Fluorescência Resolvida por Trem de Pulsos (84) também foi usada para aumentar a confiabilidade na determinação do tempo de cruzamento intersistemas, τ_{isc} . Com essas técnicas, foram possíveis a obtenção dos

parâmetros fotofísicos e ópticos referentes aos estados excitados dos compostos estudados nesta dissertação, e assim classificar a possível aplicação dos mesmos.

A seguir serão apresentadas as técnicas, bem como uma descrição fiel dos componentes essenciais para o funcionamento das mesmas. Além disso, será referenciado o que cada técnica experimental fornece como característica fotofísica a respeito do material estudado.

4.3.1 Varredura-Z

A técnica de Varredura-Z (VZ), foi proposta por *Sheik-bahae et. al*, em 1989. (65,76) A sua implementação e a coleta de dados são realizadas de maneira simples, e apresentam resultados bastante satisfatórios no que se refere à espectroscopia não linear. Devido a isso, a utilização dessa técnica é muito recorrente no meio que envolve a caracterização das propriedades ópticas não lineares, como por exemplo, índice de refração não linear e absorção de dois ou três fótons (85-86) de materiais orgânicos e inorgânicos.

Basicamente, a VZ consiste em transladar o material o qual se deseja determinar os parâmetros ópticos não lineares (índice de refração não linear e seções de choque de absorção de estados excitados, por exemplo) ao longo de um feixe laser focalizado e, assim, coletar a transmitância do feixe após a passagem pelo material. Como o feixe laser é focalizado, existe uma região de máxima intensidade, que se localiza na região focal. Nessa região ocorre o máximo dos efeitos ópticos não lineares, e nas regiões distantes ao foco, existem apenas os efeitos ópticos lineares, pois a intensidade é mínima. A técnica de VZ permite a medição da absorção de luz (absorção de estados excitados (53-54), dois (85), três (86) fótons) e determinação do índice de refração não linear. (87) Além disso, devido à existência de lasers com pulsos ultracurtos e de alta potência que permitem a geração de vários comprimentos de onda através do uso de amplificadores paramétricos (OPA's) (88), é possível realizar uma análise completa (espectroscópica) de como tais comprimentos de onda (diferentes frequências da luz) agem ou interferem na absorção ou refração dos materiais.

Em específico neste trabalho, a técnica de VZ foi utilizada para a verificação de efeitos populacionais (absorção de estados excitados) que ocorrem quando os materiais,

neste caso moléculas de Porphirina e Ftalocianina, absorvem energia proveniente de uma fonte laser. Em outras palavras, a VZ foi empregada a fim de determinar os parâmetros ópticos não lineares de origem populacional, como por exemplo, seções de choque de absorção de estados excitados e indiretamente os tempos de relaxação.

4.3.1.1 O aparato experimental da Varredura-Z

Como dito, a VZ consiste em uma translação do material ao longo de um feixe laser (pulsado ou não) gaussiano previamente focalizado. Tal focalização determina um perfil de intensidade que é sentida pelo material de acordo com a sua posição z em relação ao foco. Nessa técnica, a transmitância do feixe através do material estudado é coletada para cada posição z (em função da posição Z), e mudanças nessa transmitância carregam informações sobre os efeitos populacionais induzidos pela luz. Afim de determinar somente os efeitos ópticos não lineares, a transmitância coletada para cada posição z é normalizada pela transmitância medida longe do foco, ou seja, a transmitância que apresenta somente os efeitos lineares. Desse modo, $TN = T_z/T_\infty$, a qual passa a ser denominada de Transmitância Normalizada, TN . Após a coleta da transmitância normalizada, em função da posição z do material em relação ao foco, a técnica de VZ oferece uma curva típica. Através dessa curva, é possível dizer imediatamente se o material analisado possui absorção saturada (AS) ou saturada reversa (ASR). A descrição dessas curvas típicas para AS e ASR é realizada na seção seguinte. Como neste trabalho foram apenas estudados os efeitos ópticos não lineares relacionados a absorção de estados excitados, será apenas apresentada a configuração da VZ com fenda aberta (89), a qual não é sensível a efeitos ópticos não lineares de refração. Sendo assim, a descrição da técnica de VZ para o caso refrativo não foi abordada nesta Dissertação.

Um esquema simplificado do aparato experimental de VZ com fenda aberta é apresentado na Figura 17 a), a qual apresenta os componentes ópticos essenciais utilizados para uma medida de VZ. Nessa figura, também é ilustrado o perfil de focalização para um feixe Gaussiano. A Figura 17 b) ilustra a variação do raio do feixe função da posição z de varredura em relação ao foco, sendo mínima na posição focal, $z = 0$ cm. A variação da

intensidade do feixe em relação à posição z da varredura também é apresentada, sendo essa máxima na região focal.

Na figura 17 a), são ilustrados pulsos Gaussianos descritos por uma distribuição temporal e espacial $I(r,t)$. (90) O feixe pulsado proveniente do laser é focalizado por uma lente convergente, criando uma região espacial com diferentes intensidades, essa é simétrica em relação a posição focal. Nessa região é onde ocorre a translação do material em relação ao feixe focalizado, o qual terá efeitos ópticos induzidos proporcionais ao perfil de intensidade (Figura 17 b)). Uma segunda lente convergente é inserida entre a amostra e o detector para a realização da coleta de toda a luz transmitida pela amostra (informação). Sendo assim, a mudança no valor da intensidade da luz transmitida pela amostra para cada posição z da varredura será adquirida pelo detector e, ao final de uma varredura completa, uma curva típica de TN é obtida. Essas curvas serão ilustradas e explicadas melhor na próxima seção.

Figura 17 - Em a) é apresentada o esquema simplificado do aparato experimental com os componentes básicos utilizados na técnica de Varredura-Z bem como o perfil de focalização para um feixe Gaussiano. Em b) são apresentadas as variações da raio ($w(z)$) e da intensidade ($I(z)$) para diferentes posições de varredura.

Fonte: Elaborada pelo autor.

É importante salientar que em uma medida de varredura-Z podem existir dois tipos distintos de montagem, uma através da inserção de uma lente convergente antes do detector e outra através de uma iris também antes do detector. Esses dois tipos de montagem servem para discriminar efeitos absorptivos e refrativos respectivamente, contudo, nesta Dissertação de Mestrado, o processo refrativo não foi caracterizado, pois para baixas concentrações dos compostos orgânicos, os efeitos refrativos não lineares são ocasionados pelo solvente.

A Figura 17 b) mostra como é a variação da raio ($w(z)$) do feixe laser gaussiano em função da posição z em que o material se encontra. Esse perfil de raio, simétrico em relação ao foco, induz um perfil de intensidade ($I(z)$) também simétrico em torno da posição focal ($Z = 0$). É possível notar que, conforme o material se aproxima do ponto focal, o $w(z)$ do feixe diminui até atingir o valor de w_0 , ou seja, o mínimo raio para o feixe gaussiano focalizado. Como o raio do feixe diminui, para uma mesma potência do laser, a densidade de fótons por unidade de área aumenta, criando um perfil de $I(z)$ com valor máximo localizado na região do foco. Assim, é possível dizer que conforme o $w(z)$ decresce, $I(z)$ cresce. As curvas de $I(z)$ e $w(z)$ são devidas à focalização do feixe laser gaussiano por uma lente convergente.

Baseando-se nesse perfil de raio, logo de intensidade, é esperado que as curvas de Transmitância Normalizada para o caso da absorção não linear sejam simétricas também em relação ao foco da lente convergente. Isso pode ser entendido apenas pelo fato de que a configuração de VZ de fenda aberta analisa apenas a contagem de fótons em função da posição da amostra em relação a região focal. Além disso, pelo fato de toda luz transmitida através da amostra ser coletada pelo detector, variações da fase do campo elétrico do laser (auto modulação de fase) não são registradas.

Na próxima seção, serão analisados os casos de absorção não linear possíveis de serem medidos com a técnica de VZ. Será feita uma abordagem diferente da usada por *Sheik-Bahae*, a qual não usa uma expressão analítica para descrever a absorção não linear.

4.3.1.2 O caso absoritivo

O caso absoritivo da VZ foi utilizado para determinação dos parâmetros relacionados aos estados excitados das moléculas de Porfirina e Ftalocianina (seções de choque de absorção e tempo de cruzamento entre sistemas, de singleto para tripleto). Como já mencionado, não foi utilizada uma expressão analítica para descrever a absorção não linear (como utilizada por *Sheik-bahae*), porém, aqui foi empregado equações de taxa para descrever a variação da transmitância para cada posição z da amostra durante a varredura. Ou seja, a descrição da evolução das populações nos estados de energia do composto que ocorre quando o material absorve a energia do feixe laser. Dessa forma, para a determinação dos parâmetros ópticos não lineares, realiza-se um ajuste entre a TN experimental e as soluções numéricas das equações de taxa que reproduzem a TN experimental (correspondente ao parâmetro teórico). Isso é realizado através de um programa em LabView, que utiliza como parâmetros de entrada as características dos materiais previamente determinadas por espectroscopia óptica linear (concentrações, tempo de vida de fluorescência e seção de choque de absorção do estado fundamental) e do laser utilizado (comprimento de onda, potência, w_0 , taxa de repetição e largura temporal do pulso) para solução dessas equações de taxa.

Através da curva característica de VZ de absorção (TN em função da posição z do material), é possível determinar se a absorção que ocorre no material é AS ou ASR (Capítulo 3, Absorções de estado excitado). (89,91-92) Por exemplo, na Figura 18 f), é possível observar medidas experimentais da variação da transmitância normalizada em função da posição z do material (símbolos), a qual tem seu mínimo na posição focal. Também, é possível notar que a mesma é simétrica em relação ao foco. Para entender como tal transmitância normalizada é obtida, como mencionado, realiza-se primeiramente uma aquisição do feixe transmitido através da amostra quando essa se encontra muito longe em relação a posição do foco, caracterizando, assim, uma baixa intensidade e efeito óptico linear apenas (veja Figura 18 a)). Essa aquisição inicial será a referência dos efeitos ópticos lineares para a técnica de VZ, e as demais intensidades transmitidas pela amostras para outras posições z da varredura serão normalizadas por essa. Por exemplo, conforme a amostra é transladada em direção ao foco (Fig. 18 b)), essa se aproxima de uma região de mais alta intensidade, e efeitos de absorção de estados excitado começarão a ser notados

pelo detector, como ilustrado pela cor menos intensa do verde. Na posição focal (Fig. 18 c)) é onde ocorre a máxima intensidade e, conseqüentemente, a maior magnitude do efeito óptico não linear. Como ilustrado na Fig 18 c), uma mudança na tonalidade da cor verde menos intensa, representa uma diminuição no número de fótons transmitidos pela amostra.

Figura 18 - Ilustração de uma varredura Z completa, indo de uma região de baixa intensidade ($z < 0$), a), se aproximando da região focal onde a intensidade já é suficiente para criar efeitos não lineares, b), e passando pela posição focal ($z = 0$), na qual a intensidade é máxima e o efeito não linear é máximo. D) e e), ilustram, para $z > 0$, a amostra após a passagem pelo foco, caracterizando regiões simétricas a ab) e a) respectivamente. Em f) é apresentada curvas experimentais (símbolos) características da Varredura-Z para o caso de absorção saturada reversa. As linhas sólidas representam os ajustes obtidos com equações de taxa.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Considerando um material que apresenta ASR, ou seja, que possui $\sigma_{1n} > \sigma_{01}$, é possível notar através da Figura 18 f) que, quando o material está longe do foco, a transmitância normalizada é 1, ou seja, apenas os efeitos lineares estão presentes. Conforme o material se aproxima do foco (Figura 18 b)), existe um decréscimo da *TN*, sendo assim, o material passa a absorver mais energia do laser, isso é devido ao aumento de intensidade, que promove um aumento da população em estados mais excitados com seção de choque de absorção maior que a do estado fundamental. Quando o material está no

ponto focal (máximo efeito não linear), a absorção é máxima, e a TN mínima, devido à alta intensidade, assim o material se torna “escuro” (mais absorvedor). Após a passagem pelo foco, a TN tende a voltar a 1, pois a intensidade decresce novamente. Por fim, quando o material está longe do foco, para $z > 0$, a TN é novamente 1 devido a baixa intensidade e apenas a presença de efeitos lineares. Para o caso de AS, $\sigma_{01} > \sigma_{1n}$, ocorre o oposto, ou seja, a transmitância é mínima para regiões situadas longe do foco. A TN atinge seu máximo conforme o material se aproxima da região focal, local em que o material se torna menos absorvedor (mais transparente), denotando que a absorção é mínima nessa região (região de maior efeito não linear), sendo assim, o material é capaz de absorver menos energia quando existe aumento de intensidade. A curva característica de um efeito de SA é o oposto da curva apresentada na Fig. 18 f).

Uma vez descrito o que ocorre com a transmitância da amostra em função de z (experimentalmente), para a ASR e AS, é possível entender o que a simulação por equações de taxa irá fornecer para cada posição z simulada. Sendo assim, as equações de taxa correspondentes à dinâmica populacional nos níveis de energia são solucionadas para cada posição z correspondente à translação do material na região de focalização. É importante salientar que as posições z são as responsáveis pela geração de distintas intensidades (devido à focalização do feixe). Através da solução das equações de taxa, é possível obter o coeficiente de absorção dinâmico ($\alpha(t, \lambda)$). Esse coeficiente de absorção dinâmico possui a capacidade de modular as intensidades de saída (intensidades que ocorrem após a interação entre feixe e o material). Isso é realizado através da Lei de Beer-Lambert ($I = I_0 e^{-\alpha(t, \lambda)L}$). Sendo assim, a partir de tal coeficiente de absorção, é fácil determinar as intensidades correspondentes à cada posição z da translação, em outras palavras, através da obtenção do coeficiente de absorção dinâmico, é possível determinar a transmitância da amostra de acordo com cada posição z . Uma transmitância obtida em uma posição z longe do foco, posição em que existe somente efeitos lineares, é utilizada para normalizar as outras transmitâncias, obtidas em regiões mais próximas do foco (regiões em que os efeitos não lineares são mais pronunciados), dessa forma, obtêm-se a transmitância normalizada teórica em função de cada posição z .

Para se obter a solução das equações de taxa com uma precisão consideravelmente alta, o pulso Gaussiano, por exemplo de 100 ps, é dividido temporalmente em várias partes

(da ordem 0.1 ps) e, para cada parte, as equações de taxa são resolvidas. Dessa forma é possível considerar o resultado obtido de uma parte como condição inicial da parte posterior. Isso descreve de forma mais eficiente, e suave, o efeito acumulativo no coeficiente de absorção dinâmico. Se essa divisão não fosse considerada, a mudança da população nos estados seria abrupta e, assim, o coeficiente de absorção também mudaria de forma abrupta, não descrevendo corretamente a quantidade de luz absorvida pelo material durante a interação com o pulso do laser.

Além desse algoritmo em dividir o pulso, a análise feita neste trabalho também leva em conta uma divisão no tamanho da amostra (cubeta). Isso é importante pois, ao longo do comprimento da amostra (L), a intensidade é atenuada exponencialmente (Lei de Beer-Lambert), de forma que essa divisão possibilita uma maior sensibilidade à obtenção dos parâmetros experimentais. Essa análise é bem sensível se a variação do valor das seções de choque de absorção entre os estados forem altas. Da mesma forma que da temporal, se a divisão da amostra não for feita, a intensidade de saída sofrerá uma mudança abrupta, não condizente com uma atenuação exponencial suave.

Em resumo, a simulação é realizada pela solução numérica de equações de taxa. Primeiramente o pulso é dividido temporalmente e, para cada divisão, obtêm-se uma dada solução para a população dos estados, sendo que essa é considerada na divisão temporal seguinte, repetindo até finalizar o pulso. Isso resulta que a absorção de luz no tempo durante o pulso será diferente em cada divisão. Com a divisão da amostra em partes menores, o procedimento temporal é feito repetidamente para cada parte. Em outras palavras, a intensidade que sai da primeira divisão da amostra, entra como intensidade de entrada da próxima divisão, e assim por diante, até finalizar a amostra. Tudo isso ocorre para cada posição z em que a amostra foi transladada, resultando uma transmitância normalizada para cada posição z . É importante deixar claro que a resolução desse algoritmo foi empregada nas técnicas de Varredura-Z por Pulso único, por Luz Branca e por Trem de Pulsos. Um algoritmo similar foi empregado na técnica de Fluorescência por Trem de pulsos.

A seguir, são apresentados os sistemas experimentais da técnica de Varredura-Z em suas suas três configurações distintas, todas utilizadas para determinar os parâmetros fotofísicos das Porfirinas e Ftalocianinas estudadas neste trabalho.

4.3.1.4 Sistema experimental utilizado na Varredura-Z por pulso único

Para a determinação das absorção de estado excitado dos materiais referente ao estado singlete excitado, neste caso a seção de choque de absorção do primeiro estado singlete excitado (σ_{1n}), foi utilizado o segundo harmônico (532 nm) de um laser Antares-Coherent (93), Nd:YAG que opera no fundamental em 1064 nm (infravermelho), com uma potência de aproximadamente 22 W em modo CW. Esse laser opera simultaneamente com um sistema de modos travados (*mode-locked*) e um sistema de amplificação *Q-switched*, ambos intracavidade. (72, 94-95) Essa configuração proporciona uma envoltória *Q-switched* de aproximadamente 300 ns, composta por aproximadamente 30 pulsos (*mode-locked*), cada um com largura temporal de aproximadamente 100 ps. Devido ao tempo de vôo da cavidade, o sistema de modos travados proporciona uma separação de 13 ns entre cada um dos pulsos. A potência média varia entre 15 a 30 mW e a taxa de repetição é comandada pelo *Q-switched* entre 3 e 800 Hz. Tal configuração de saída do laser é denominada de Trem de Pulsos. (96-97) A Figura 19 representa a envoltória Q-Switched composta pelos pulsos devido ao mode-locked.

Figura 19 -Trem de Pulsos gerado pelo laser Antares com pulsos de largura temporal em torno de 100 ps, separados por 13 ns cada um.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para o emprego da Varredura-Z por Pulso Único, é necessário previamente a seleção de apenas um pulso do trem de pulsos, no caso o pulso central mais intenso. Para isso foi utilizada uma célula *Pockels* (97), juntamente com um polarizador de calcita com o eixo óptico a 90° em relação a polarização vertical do laser. Essa configuração, com a célula *Pockels* desligada, não permite passagem de luz para a linha de Varredura-Z. Com a aplicação de alta tensão (0 a 3000 Volts) na célula *Pockels*, mais um gerador de tempo, é

possível permitir a passagem de um único pulso dos que compõem o trem de pulsos e, assim, direcionar para a linha de VZ.

Após a seleção do pulso, o feixe chega à uma lente convergente com distância focal de 12 cm, a qual fornece um raio para o feixe de 25 μm no foco. A lente é utilizada para gerar a região com diferentes intensidades (gradiente de intensidades). Após essa lente, na região de focalização é onde ocorre o local de translação da amostra. Posteriormente a essa região de translação, o feixe atinge uma nova lente convergente que possui distância focal de 15 cm. Essa lente é utilizada para focalizar toda a luz (informação) transmitida pela amostra em um detector de Silício de área grande com tempo de resposta de alguns microssegundos (Thorlabs). O sinal registrado pelo detector é transferido para um amplificador Lock-in (*lock-in amplifier*, modelo 5209, EGG) chaveado pela repetição do laser. O sinal é amplificado pelo lock-in e adquirido por uma placa de aquisição e, assim, registrada em um computador, o qual possui um programa em LabView. Esse programa também comanda o traslado do material na região focal, de forma que ele é realizado através de um motor de passos que possui passos de 0.015 cm. Esse sistema está demonstrado na Figura 20.

Figura 20 - Sistema experimental para Varredura-Z por Pulso Único e por Trem de pulsos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Considerando o emprego da varredura-Z por Pulso Único, é possível desprezar os níveis de energia do estado tripleto durante a ação de um único pulso de 100 ps, pois o tempo de troca entre sistemas (τ_{isc}), para os materiais estudados neste trabalho, é da ordem de ns (10^{-9} s). (98) Com um tempo do pulso de aproximadamente 100 ps, não há tempo suficiente para que a população transferida para os estados singlete excitados seja

deslocada para o estado tripleto. Portanto, alterações na intensidade da luz transmitida através da amostra são apenas devido às absorções dos estados singletos excitados. Sendo assim, são considerados somente três níveis de energia do estado singleto para descrição da dinâmica populacional. Foram empregadas três equações de taxa (Eq. 11) para a descrição da dinâmica populacional que ocorre nesses três níveis de energia, o emprego dessas equações permite a determinação precisa da seção de choque de absorção do primeiro estado singleto excitado (σ_{1n}). Sendo esse parâmetro o único fornecido pela resolução das equações de taxa.

Para tal determinação, é realizado um ajuste entre a solução numérica das equações de taxa para três níveis de energia e a transmitância normalizada coletada, tal ajuste é realizado por um programa em LabView. Para realização do ajuste, foi considerado como parâmetros de entrada para a resolução das equações de taxa as características dos materiais previamente determinadas (σ_{01} , τ_f e concentração em moléculas/cm³) e as características do laser utilizado para coleta da transmitância normalizada (potência média, comprimento de onda de 532 nm, largura temporal do pulso de 100 ps, raio do feixe na posição focal aproximadamente 25 μ m e taxa de repetição de 100 Hz).

4.3.1.5 Sistema experimental utilizado na varredura-Z por Trem de Pulsos

O sistema experimental para a varredura-Z por Trem de Pulsos (77-79) é baseado no esquema apresentado na Figura 20. Na verdade, o aparato experimental é praticamente o mesmo, as diferenças entre elas se dão pelo desligamento da célula Pockels e rotação do polarizador, o que resulta na utilização total do trem de pulsos (aproximadamente 30 pulsos de 100 ps, separados por 13 ns, Figura 19). Nesse caso, devido a esse trem de pulsos precisar ser resolvido temporalmente, o lock-in não é utilizado, e o detector de área grande é substituído por um detector de Silício com tempo de resposta mínima de aproximadamente 2 ns, tempo inferior ao tempo entre a separação de dois pulsos consecutivos. Da mesma forma que a varredura-Z por Pulso Único, o material é transladado em torno da região focal, originada por uma lente de 12 cm de distância focal, e a transmitância resultante dessa translação é adquirida totalmente utilizando outra lente convergente de 15 cm de distância focal. A transmitância proveniente da translação do material em torno da região

focal é coletada pelo detector de 2 ns de resolução temporal, tal transmitância também é dividida por uma transmitância longe do foco, a fim de se eliminar os efeitos lineares, e assim se obter TN . Os dados colhidos pelo detector são transmitidos à um osciloscópio de 1,2 GHz (Quantronix), essa aquisição é feita por um programa em LabView, o qual também comanda a translação do material em torno da região focal. No final de uma VZ por Trem de Pulsos, se obtêm uma curva típica de varredura-z de absorção para cada um dos pulsos da envoltória.

Essa técnica é capaz de diferenciar processos acumulativos ou lentos, de processos instatâneos ou rápidos (53-54,66,78-79,99), que podem ocorrer em materiais orgânicos. Um processo rápido pode ser verificado quando o tempo de relaxação entre os níveis energéticos é bem menor que a separação dos pulsos do trem de pulsos. Sendo assim, após a interação entre o material e um pulso, há tempo suficiente para que a população, que foi excitada, volte a seu estado fundamental antes da chegada do próximo pulso. Nesse caso a envoltória do trem de pulsos não sofre alterações do perfil, apenas de intensidade (Figura 21 a)). Contrariamente, para o caso de um material que possui um tempo de relaxação da ordem, ou maior, que a separação dos pulsos do trem de pulsos, não existe tempo suficiente para que toda a população retorne para os estados de menor energia antes da chegada do próximo pulso. Sendo assim, esse pulso encontra uma população acumulada em diferentes níveis de energia, causada pelo seu antecessor, o que caracteriza o efeito acumulativo. Nesse caso, a envoltória do trem de pulsos apresenta uma mudança, além da intensidade, na sua forma, pois cada pulso carrega uma contribuição temporal do anterior. Essa contribuição acumulativa é ilustrada na Figura 21 b)).

Figura 21 - a) Processo rápido em que o pulso seguinte não é afetado pelo pulso anterior (tempo de relaxação do material muito mais rápido que a separação entre os pulsos). b) Processo acumulativo, ou seja, o pulso apresenta contribuição do pulso antecessor (tempo de relaxação do material mais lento ou da ordem da separação dos pulsos).

Se existir a presença de uma dinâmica lenta, ou na escala temporal da envoltória Q-switched, esse efeito acumulativo será medido pelo trem de pulsos. Em outras palavras, conforme os elétrons são transferidos para um nível tripleto pela interação de um pulso com o material, o próximo pulso do trem de pulsos, além de transferir elétrons para o nível tripleto, é capaz de perceber as alterações causadas pelo seu pulso antecessor. Dessa forma, é necessário o emprego de cinco níveis de energia, três níveis para os estados singletos e dois níveis para os estados tripletos, para a descrição da dinâmica populacional completa. Lembrando aqui, que os parâmetros dos níveis singletos já são bem conhecidos graças a técnica de VZ com Pulso Único. Como agora é possível medir se existe população nos estados tripletos de energia, através da utilização de equações de taxa para cinco níveis de energia, é possível determinar o tempo de cruzamento entre sistemas (τ_{isc}) e a seção de choque de absorção do estado tripleto (σ_t). Para isso, novamente é realizado um ajuste entre a TN obtida experimentalmente e a resolução numérica de equações de taxa (Eq. 14), os parâmetros de entrada para resolução das equações de taxa são novamente as características do laser e as dos materiais já citadas (com adição da σ_{1n} determinada através de varredura-Z por Pulso Único), sendo assim, a seção de choque de absorção do estado tripleto (σ_t), e o tempo de troca entre sistemas (τ_{isc}) são os parâmetros a serem determinados através desse ajuste. Esses parâmetros são independente entre si, o que deixa o ajuste de ambos independentes.

Uma vez determinado o τ_{isc} , é possível determinar o tempo de conversão interna (τ_{ic}) das moléculas orgânicas através de $1/\tau_f = 1/\tau_r + 1/\tau_{ic} + 1/\tau_{isc}$, visto que os demais tempos característicos já foram obtidos pelas outras técnicas. Sendo assim, usando as técnicas descritas até aqui, se obtêm todas as taxas de relaxação a partir do primeiro estado singleto excitado.

4.3.1.6 Varredura-Z por luz branca

A Varredura-Z com pulsos Luz Branca Supercontínua (80-83) é baseada, em primeiro lugar, na geração de um pulso de luz Supercontínua (66) (Figura 22) que abrange o intervalo de comprimentos de onda de 450 nm até 800 nm, aproximadamente. Portanto, esse pulso

pode permitir a determinação de um espectro do estado singlete excitado $\sigma_{1n}(\lambda)$, através de apenas uma varredura-Z.

A luz branca é gerada (veja Figura 21) em materiais transparentes expostos a altos campos elétricos provenientes dos lasers de femtossegundos, e pode ser descrita principalmente pelo efeito de auto modulação de fase. (66) Quando o pulso de luz branca atravessa meios ópticos, como por exemplo o material em que foi gerado, lentes, filtros entre outros, sofre uma dispersão positiva da velocidade. Isso ocorre pois, como a luz branca é composta por vários comprimentos de onda que atravessam esses meios, existe uma dispersão de velocidade para cada comprimento de onda (comprimentos de onda mais curtos sentem índices de refração maiores). Sendo assim, a velocidade de propagação para esses comprimentos de onda diminui, o que resulta em um alargamento temporal do pulso de luz branca, em outras palavras, isso resulta em componentes espectrais defasadas no tempo (*chirp*). Logo, para se realizar uma medida de varredura-Z por luz branca, é essencial conhecer tal dispersão temporal.

Figura 22 - Espectro típico do supercontínuo gerado em uma cubeta contendo água destilada.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 23 é ilustrado o aparato experimental da técnica de VZ com Pulsos de Luz Branca. Sendo assim, para realizar a varredura-Z com Luz Branca foi utilizado um laser Ti:Safira (Clark-MXR) com pulsos de largura temporal de 150 fs e taxa de repetição de 1 KHz em 775 nm e com 0.6 mJ de energia. Esse pulso (775 nm) passa por um amplificador paramétrico, OPA (TOPAS-Quantronix), o qual origina o comprimento de onda de 1100 nm. O pulso de luz branca é gerado quando o pulso proveniente do OPA (1100 nm) é focalizado em uma cubeta de 3 cm de comprimento contendo água destilada. O pulso de luz branca gerado é espacialmente colimado por uma segunda lente convergente acromática. Após

essa lente, o 1100 nm é bloqueado por um filtro óptico (filtro IV), a luz branca gerada também é filtrada e comprimentos de onda maiores que 800 nm são removidos do espectro. Em seguida, a luz branca é focalizada por uma lente convergente acromática (com distância focal de 8 cm), gerando a região de focalização da técnica de VZ, na qual a translação do material será feita. Após a região de translação, emprega-se outra lente convergente de 15 cm de distância focal, essa garante que toda luz (informação) chegue em um espectrômetro com resolução de aproximadamente de 1 nm (USB 2000, Ocean Optics), o qual realiza a coleta espectral de dados. Essa coleta é comandada por um computador através de um programa de aquisição de dados em LabView e, tal programa, além de fazer a coleta de dados, também comanda o translado da amostra na região focal.

Figura 23 - Ilustração do sistema experimental da técnica de varredura-Z por pulso luz branca supercontínua. Além disso, é ilustrada a decomposição espectral do feixe de luz branca.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Devido ao alargamento temporal do pulso e às componentes espectrais defasadas no tempo, nessa técnica também existe um efeito acumulativo populacional nos estados de energia. Tal efeito é gerado, e sentido, devido ao instante que os diferentes comprimentos de onda que compõe a luz branca interagem com o material. Para exemplificar esse efeito acumulativo, basta considerar a parte vermelha da luz branca chegando primeiro no material (dispersão positiva), essa parte vermelha, caso esteja em ressonância com o material, excita os elétrons para níveis de energia singletos excitados. Após essa primeira interação, chega um novo comprimento de onda na amostra, laranja por exemplo, esse comprimento de onda é capaz de perceber as alterações da população causadas pela parte vermelha e também excitar os elétrons para níveis superiores de energia. Portanto, o efeito

de transferência de elétrons para maiores níveis de energia da parte azul da luz branca, depende dos outros comprimentos de onda que já tinham realizado uma interação com o material e transferido elétrons para níveis superiores de energia, o que caracteriza o efeito acumulativo.

Da mesma maneira que a Varredura-Z por Pulso Único e por Trem de Pulsos, a Varredura-Z por Luz Branca é baseada na coleta da transmitância enquanto um material é deslocado por uma região de focalização, a qual determina um perfil de diferentes intensidades. Essa coleta é realizada para cada comprimento de onda que compõe o supercontínuo, em função da cada posição z que o material é transladado. Após a coleta dessa transmitância, cada comprimento de onda é analisado separadamente e, assim, é possível adquirir as suas assinaturas Z_s ou curvas características de VZ de absorção, tais curvas são normalizadas pela transmitância linear referente ao seu comprimento de onda medida no começo da varredura, ou seja, longe do foco, dessa forma é possível obter a TN para cada comprimento de onda.

Após a coleta das curvas típicas de VZ, os dados são tratados em um programa em LabView. Nesse programa, primeiramente, o perfil temporal do pulso de luz branca é construído dividindo-se o espectro em regiões de 10 em 10 nm, e associando a cada região uma distribuição temporal gaussiana de aproximadamente 120 fs (largura completa a meia altura). Essa construção é baseada na medida total do *chirp*, o qual é de aproximadamente 4.5 ps (66,80-83,100-101) na região da varredura em que a amostra se encontra. Uma vez construído o pulso temporalmente, e considerando a dispersão positiva, ou seja, a parte vermelha do pulso chegando primeiro na amostra e a parte azul por último, as equações de taxa para três níveis singletos de energia podem ser resolvidas (novamente aqui, os níveis tripletos são desconsiderados, pois o *chirp* total (4.5 ps) do pulso de luz branca é muito mais curto que o tempo de troca entre sistemas, para os materiais em questão). O algoritmo é o mesmo já descrito anteriormente para as técnicas de VZ, mas para essa técnica são solucionadas numericamente as equações de taxa para cada parte espectral que compõem o espectro contruído de luz branca. Em outras palavras, a primeira gaussiana temporal que descreve a parte vermelha do pulso, será usada como parâmetro de entrada na equações de taxa, e a evolução populacional devido a essa gaussiana será usada como condição inicial da próxima gaussiana (10 nm mais para o azul), e assim sucessivamente até a completa

interação do pulso de luz branca. O efeito acumulativo de cada divisão temporal é sentido pelas divisões posteriores. Como parâmetro de saída, é possível obter o espectro do estado singleto excitado. É importante deixar claro aqui, que o efeito acumulativo (dinâmica populacional nos estados de energia) deve fornecer um valor de seção de choque igual ao obtido com a técnica de VZ em 532 nm. (53-54,99-101)

4.3.2 Fluorescência por trem de pulsos

A determinação do tempo de cruzamento entre sistemas (τ_{isc}) também pode ser realizada através da técnica de Fluorescência por Trem de Pulsos. (84,99,102-103) Ao contrário da varredura-Z, a Fluorescência por Trem de Pulsos não analisa a transmitância do material quando transladado em uma região focal, mas sim como a fluorescência emitida pela amostra se comporta quando há interação entre material e uma sequência de pulsos lasers.

Novamente, o laser Antares Nd:YAG *Q-switched mode-locked* é empregado para excitar a amostra com a envoltória de trem de pulsos completa. Primeiramente, o laser é focalizado, e o composto a ser estudado é posicionado em uma determinada região de alta intensidade, mas fora da região focal. A fluorescência emitida pelo composto é coletada perpendicularmente ao feixe de excitação com utilização de um fibra óptica de 1 mm de núcleo (mesma fibra utilizada na técnica de Fluorescência resolvida no tempo) e um filtro óptico para bloquear a luz do laser em 532 nm. O filtro tem por objetivo eliminar qualquer efeito do feixe de excitação, e a fibra óptica de direcionar a informação coletada até um detector de 1.5 ns de resolução temporal, o qual tem seu sinal elétrico direcionado para um osciloscópio de 1,2 GHz (Quantronix), como mostra a Figura 24. Tanto o experimento, quanto a coleta e médias feitas no osciloscópio, são comandados por um programa em LabView. Uma ilustração do esquema experimental é apresentado na Figura 24.

Figura 24 - Esquema ilustrativo do sistema experimental da técnica de Fluorescência por Trem de Pulsos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como mencionado, é possível determinar τ_{isc} devido à variação do perfil da fluorescência induzida para cada pulso do trem de pulsos. Em outras palavras, a intensidade da emissão de fluorescência deveria ser proporcional à intensidade de luz de cada pulso do trem de pulsos. Mas no caso de estados que não emitem fluorescência e acumulam elétrons por um tempo muito longo, a fluorescência deixa de ser proporcional. Isso é o caso de estados tripleto. A excitação da amostra pela técnica de Fluorescência por Trem de Pulsos ocorre de forma similar ao que foi descrito na técnica de VZ por Trem de Pulsos e, se ocorrer o acúmulo de moléculas no estado tripleto, estas não irão mais fluorescer. Sendo assim, a coleta da fluorescência induzida por cada pulso do trem de pulsos apresentará uma queda na intensidade proporcional à população transferida para tripleto.

A dinâmica populacional ocorre da mesma forma à descrita anteriormente na técnica de VZ com trem de pulsos, ou seja, os elétrons que foram excitados aos níveis de energia singleto excitado podem, em parte, retornar para o estado singleto fundamental emitindo radiação (fluorescência) e outra parte sofrer uma troca entre sistemas, indo do singleto para o tripleto, com um τ_{isc} característico. As moléculas transferidas para o estado tripleto ficam acumuladas por um tempo determinado pelo tempo de fosforescência do material (da ordem de microssegundos) e deixam de fluorescer. Cada pulso do trem de pulsos irá induzir uma transferência de moléculas para tripleto proporcional à população remanescente no estado fundamental.

A fluorescência coletada é normalizada por um detector de referência (feixe desviado por um divisor de feixes), o qual coleta o perfil de intensidade do laser. Novamente,

empregam-se equações de taxa para verificar como a dinâmica populacional ocorre. Nesse caso, são considerados somente três níveis de energia (estado singleto fundamental, primeiro estado singleto excitado e primeiro estado tripleto fundamental), pois as populações dos estados S_n e T_n decaem em tempos extremamente rápidos, não afetando o sinal de fluorescência. É possível realizar um ajuste entre fluorescência normalizada e a solução numérica das equações de taxa para esses três níveis (Eq. 17) e, assim, considerando as características dos materiais e do laser (já mencionadas) como parâmetros de entrada, o único parâmetro a ser ajustado é o τ_{isc} . É importante deixar claro que a fluorescência é proporcional à população do primeiro estado singleto excitado, ou seja, será proporcional ao número de moléculas nesse estado de energia.

$$\begin{aligned}\frac{dn_{S0}(t)}{dt} &= K_{ic}^S n_{S1}(t) + K_r^S n_{S1}(t) + K_{n1}^T n_{T1} - W_{01}^S n_{S0}(t) \\ \frac{dn_{S1}(t)}{dt} &= W_{01}^S n_{S0}(t) - (K_r^S + K_{ic}^S + K_{isc}) n_{S1}(t) \\ \frac{dn_{T1}(t)}{dt} &= K_{isc} n_{S1}(t) - K_{n1}^T n_{T1}\end{aligned}\tag{17}$$

Nessas equações, $W_{mn}^S = I(t)\sigma_{nm}/h\nu$ é a taxa de probabilidade da transição entre os níveis energéticos, $K_j = 1/\tau_j$ as taxas de decaimento dos estados e os τ_j os tempos de relaxação de um estado de maior energia para um estado de menor energia.

Em resumo, este capítulo apresentou as técnicas experimentais utilizadas para se obter os parâmetros fotofísicos das Porfirinas e Ftalocianinas estudadas nessa Dissertação de Mestrado. Muitas dessas técnicas foram desenvolvidas no Grupo de Fotônica do IFSC e já foram amplamente testadas por um longo tempo, portanto a confiabilidade das mesmas pode ser considerada alta devido ao grande número de publicações envolvendo as técnicas.

No próximo capítulo, serão apresentados os resultados obtidos com a composição dessas técnicas espectroscópicas lineares e não lineares, e será possível observar como a alteração da estrutura química das moléculas afeta significativamente os parâmetros fotofísicos.

Capítulo 5 Resultados e discussões

5.1 Introdução

Este capítulo apresenta os resultados e as discussões da caracterização óptica linear e não linear das moléculas de Porphirina e Ftalocianina submetidas às técnicas apresentadas no capítulo anterior. A técnica de varredura-Z convencional, ou Varredura-Z por Pulso Único, foi utilizada para a determinação de absorções de estados excitados e seções de choque de estado singlete excitado (σ_{1n} (532 nm)). Já a técnica de Varredura-Z por Trem de Pulsos, foi empregada para determinação dos tempos de trocas intersistemas (τ_{isc}) e seções de choque de estado tripleto excitado (σ_t (532 nm)). Por fim, também foi empregada a técnica de Varredura-Z com pulsos de Luz Branca supercontínua, a qual resulta em um (aproximadamente 400 até 750 nm) espectro mais amplo para as seções de choque de estado singlete excitado ($\sigma_{1n}(\lambda)$). Essas técnicas foram aplicadas à três conjuntos de materiais orgânicos que compreendem Ftalocianinas e Porphirinas.

É importante salientar, aqui, que este capítulo está dividido em seções que compreendem cada conjunto dos materiais estudados, e que cada seção possui uma conclusão prévia sobre cada conjunto. No total foram estudados três conjuntos de materiais orgânicos (A, B e C), já descritos previamente no Capítulo 2. Dois desses (A e B) referentes à Ftalocianinas e um à Porphirina (C).

5.2 Conjunto A: moléculas de Ftalocianina de Zinco

O conjunto A contém três moléculas de Ftalocianina de Zinco (ZnPc) (53), tais moléculas são distinguidas entre si pela quantidade de estruturas periféricas ligadas ao macrociclo, são denominadas por B4, AB3 e ABAB. O principal objetivo aqui, foi o de entender como a quantidade dessas estruturas periféricas altera as propriedades ópticas dessas moléculas. As estruturas químicas de cada molécula são mostradas na Figura 25, com a sua denominação.

Figura 25 - Conjunto A: Estrutura química das moléculas de Ftalocianina de zinco B4, AB3 e ABAB) com diferentes números de estruturas periféricas ligadas ao macrociclo.

Fonte: COCCA et. Al. (53)

Essas três moléculas apresentam o mesmo íon metálico central, Zinco (Zn), porém a quantidade do número de estruturas periféricas são diferentes (estruturas periféricas com mesma estrutura química). A molécula B4 apresenta quatro estruturas laterais ligadas ao macrociclo. A molécula AB3 possui três estruturas laterais ligadas ao macrociclo, e, por fim, a molécula ABAB apresenta apenas duas estruturas laterais alternadas. Tais moléculas apresentam suas estruturas periféricas ligadas ao macrociclo através de um átomo de Enxofre (S).

Primeiramente foram realizados experimentos de espectroscopia óptica linear, absorção e fluorescência. O conjunto A foi dissolvido em clorofórmio (CHCl_3). Para determinação do espectro de absortividade molar, utilizou-se concentração de aproximadamente 10^{-4} mol/l, já para o espectro de emissão de fluorescência uma concentração de 10^{-6} mol/l. Tais espectros de são apresentados na Figura 26.

Figura 26 - Espectro de absortividade molar (linha sólida) e fluorescência normalizada (linha preta pontilhada) para o Conjunto A.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O espectro apresentado na Figura 26 caracteriza as absorções lineares (linha sólida) para as moléculas de Ftalocianina de Zn (B4, AB3 e ABAB), dessa forma, é possível observar as bandas de Soret e Qs de absorção na região do visível. Todas as moléculas apresentam máxima banda de Soret próximo a 350 nm, é possível notar um pequeno deslocamento para o azul com a diminuição do número de grupos laterais. Isso também é observado para as bandas Qs, no caso a molécula B4 apresenta banda Q em aproximadamente 709 nm, a molécula AB3 em 696 nm, e por fim a molécula ABAB em 695 nm. É importante salientar que as bandas de Soret, para as três moléculas, apresentam absorvidade molar em torno de $0,50 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, ou seja, não apresentam alterações significativas na amplitude conforme a quantidade de estruturas periféricas é alterada. Contudo, as bandas Qs apresentam significativa variação na absorvidade molar, ou seja, é possível notar um aumento da magnitude com a quantidade de estruturas periféricas em cada molécula. A molécula B4 apresenta absorvidade molar em torno de $1,75 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para sua banda Q, a molécula AB3 em torno de $1,3 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e a molécula ABAB em torno de $1,2 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Dessa forma, é possível dizer que, quanto menor for o número de estruturas periféricas ligadas ao macrociclo, menor será a absorvidade molar nas bandas Qs. Outro ponto importante é a quantidade de átomos de enxofre. Esse átomo, na configuração que se encontram nas moléculas, tem caráter eletronegativo, ou seja, uma maior capacidade de receber elétrons. Sendo assim, as estruturas periféricas são receptoras de carga, o que justifica o deslocamento para o vermelho com o aumento do número de Enxofres. Além disso, esse fato aumenta a deslocalização das cargas no anel, aumentando assim o momento de dipolo elétrico, o que justifica um aumento na magnitude da absorvidade molar, também conforme a quantidade de Enxofres.

Além do espectro de absorvidade molar, a Figura 26 mostra os espectros de emissão de fluorescência (linha tracejada), cujo comprimento de onda de excitação foi 630 nm para essas três moléculas. Espectros semelhantes em banda e posição foram obtidos com outros comprimentos de excitação, o que confirma que a emissão é proveniente do primeiro estado singlete excitado, fato descrito pela regra de Kasha. (104) A molécula B4 possui emissão centrada em 726 nm, a AB3 em 712 nm e a ABAB em 711 nm, seguindo um deslocamento para o azul com a diminuição dos grupos periféricos.

A partir do espectro de absorção no Uv-Vis, foram determinadas as seções de choque de absorção do estado fundamental ($\sigma_{01}(532 \text{ nm})$), através da lei de Beer-Lambert, já descrita no Capítulo 4. Os valores são, em 10^{-17} cm^2 , 1,12 para B4, 0,75 para AB3 e 0,48 para ABAB. (53) Essas seções de choque de absorção serão os parâmetros de entrada para descrever os efeitos na TN medidos com as técnica de VZ.

Como a posição da emissão fluorescente é conhecida, utilizou-se a técnica de Fluorescência Resolvida no tempo, já descrita no capítulo anterior, para determinar os tempos de vida de fluorescência (τ_f), isto é, o tempo de decaimento característico do estado singleto excitado para o estado singleto fundamental. Esses tempos de vida de fluorescência (τ_f) foram obtidos através de um ajuste (linha sólida vermelha) entre a fluorescência coletada experimentalmente (círculos) e uma expressão exponencial de decaimento, tais ajustes são mostrados na Figura 27. Considerando o erro experimental, o tempo de vida de fluorescência (τ_f) para as moléculas B4, AB3 e ABAB são muito próximos, o que indica que as diferentes estruturas periféricas aparentemente não alteram o tempo total de fluorescência, mas isso não indica que os diferentes caminhos de decaimento não são influenciados.

Figura 27 - Decaimento da fluorescência em função do tempo (círculos) para o conjunto de moléculas de Ftalocianina (A). As linhas sólidas vermelhas representam o melhor ajuste obtido com uma função monoexponencial, dando um tempo característico τ_f .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Baseando-se no fato do tempo de vida da fluorescência ser praticamente o mesmo, a determinação da eficiência quântica de fluorescência (ϕ_f), através da Equação 16, será fundamental para descrever o caminho preferencial de relaxação do primeiro estado

singleto excitado. Para o conjunto A foi utilizado $\phi_f^{ref} = 0,13$ (105), que corresponde à eficiência quântica da molécula B4 dissolvida em tetraidrofurano (THF), o qual possui índice de refração de 1.4040. O comprimento de onda de excitação utilizado foi 630 nm. É importante salientar que as moléculas do conjunto A foram dissolvidas em clorofórmio, o qual possui índice de refração de 1.442. Após a coleta do espectro de fluorescência para as amostras e a referência na mesma geometria de detecção, foi realizado a integral do espectro total de emissão ($\int_{\lambda_0}^{\lambda_f} F(\lambda) d\lambda$) tanto para a molécula de referência quanto para as moléculas analisadas. Além disso, foi possível determinar a quantidade de luz absorvida para o comprimento de onda de excitação ($f = 1 - 10^{-A(\lambda_{ex})}$), para enfim, determinar as eficiências quânticas de fluorescência. Por fim, através das ϕ_f e dos τ_f , determina-se o tempo de decaimento radiativo ($\Phi_f = \frac{\tau_f}{\tau_r}$). Todos esses valores são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Tempo de vida de fluorescência, eficiência quântica de fluorescência e tempos de decaimento radiativo para o conjunto A.

	Nome	τ_f (ns)	ϕ_f (%)	τ_r (ns)
<i>Conjunto A</i>	B4	$3,1 \pm 0,2$	9,6	$32,3 \pm 0,5$
	AB3	$3,2 \pm 0,1$	18,1	$17,7 \pm 0,3$
	ABAB	$3,0 \pm 0,1$	20,7	$14,5 \pm 0,2$

Fonte: Elaborada pelo autor.

De acordo com os valores de ϕ_f apresentados na Tabela 4, fica claro que o aumento da quantidade de estruturas periféricas contribui para uma diminuição do ϕ_f . Isso é devido ao aumento da taxa de decaimento não radiativo ou da taxa de cruzamento intersistemas. Grupos laterais longos tendem a aumentar a taxa de decaimentos não radiativos (conversão interna), esse efeito é conhecido como “*loose bolt*” (parafuso solto) (53). Tal efeito pode ser observado em cadeias longas com ligações C-H, e nada mais é do que um aumento vibracional dessas cadeias longas. Sendo assim, isso favorece decaimentos por conversão interna (não radiativo). Dessa forma, uma maior quantidade de estruturas periféricas com ligações C-H contribui para aumentar as taxas de decaimento não-radiativo, o que resulta em uma diminuição do ϕ_f e, conseqüentemente, um aumento do tempo de decaimento

radiativo do primeiro estado excitado. A determinação de qual canal de desativação do primeiro estado excitado é o principal objetivo, essa será realizada com a ajuda dos experimentos de óptica não linear. Com isso, será possível determinar o tempo de cruzamento intersistemas e o de conversão interna.

Primeiramente, foi empregada a técnica de Varredura-Z por Pulso Único para a determinação da dinâmica populacional nos estados singletos. Com isso determinou-se a seção de choque de absorção do estado singleto excitado em 532 nm. Igualmente aos experimentos de óptica linear, as soluções dos materiais foram preparadas em uma concentração de 10^{-4} mol/l, mais precisamente, as concentrações utilizadas para esses experimentos em torno de 0.65×10^{17} moléculas/cm³.

Conforme descrito no Capítulo 4, a *TN* foi monitorada em função da posição *z* do material em torno de uma região focal. Novamente, é importante salientar que, no caso da Varredura-Z por Pulso Único, é possível desconsiderar os níveis tripleto de energia, isso é devido ao pulso ter 100 ps de duração temporal e o tempo da troca entre sistemas, singleto para tripleto, ocorrer em ordens de ns para essas classes de moléculas. Assim, sabendo que a duração temporal do pulso é muito menor que o tempo de cruzamento entre sistemas, não há tempo suficiente para que haja transferência dos elétrons para os níveis de energia dos estados tripletos. Dessa forma, considerou-se as equações de taxa de somente com três níveis de energia singletos para a descrição populacional.

A Figura 28 apresenta os ajustes (linhas sólidas) da *TN* experimental obtidos com as equações de taxa para diferentes potências do laser. Os parâmetros ópticos lineares, já determinados previamente, juntamente com as características do laser utilizado, serviram como parâmetros de entrada para a determinação de σ_{1n} , sendo esse o único parâmetro ajustável. É importante deixar claro que as diferentes potências usadas serviram para determinar o desvio padrão de σ_{1n} , o qual foi considerado pequeno.

Figura 28 – Ajustes entre TN experimental (quadrados para B4, Círculos para AB3 e triângulos para ABAB) e a TN obtida com as equações de taxa para três níveis singletos de energia (linha preta) em diferentes potências médias do laser para o conjunto A.

Fonte: Elaborada pelo autor.

De acordo com os ajustes, foi possível determinar que a molécula B4 apresenta $\sigma_{1n} = (3,1 \pm 0,4) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$, o que corresponde a 2,8 vezes a seção de choque do estado fundamental (σ_{01}), a molécula AB3 apresenta $\sigma_{1n} = (2,4 \pm 0,2) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$, sendo 3,2 vezes maior que σ_{01} , e, por fim, a molécula ABAB possui $\sigma_{1n} = (1,9 \pm 0,4) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$, sendo cerca de 4 vezes maior que σ_{01} . Através dos valores das seções de choque de absorção, é possível notar que, conforme a quantidade de estruturas periféricas é diminuída, há uma diminuição no valor da mesma, seguindo o mesmo efeito observado para o estado singlete fundamental. Entretanto, existe um aumento na razão σ_{1n}/σ_{01} conforme o número de estruturas periféricas é diminuído. Isso pode ser uma consequência do deslocamento espectral das bandas no estado fundamental e excitado.

Uma maneira de se observar como é o espectro das seções de choque de absorção no estado excitado, ou como é o espectro entre as razões das seções de choque de absorção, é através de uma medida espectral de $\sigma_{1n}(\lambda)$. Isso foi feito empregando-se a técnica de Varredura-Z por Luz Branca. Os espectros obtidos com essa técnica são

apresentados na Figura 29 para as três diferentes Ftalocianinas. Espectros similares foram observados em outras Ftalocianinas. (53,104,106)

Figura 29 – Espectro das seções de choque de absorção do estado excitado, σ_{1n} , (quadrados vermelhos) e do estado fundamental, σ_{01} , (linha preta) para o conjunto A. No interior de cada gráfico, é apresentado as razões entre σ_{1n} e σ_{01} . A linha preta horizontal determina as regiões onde a molécula possui AS (abaixo de 1) e ASR (acima de 1).

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 29 representa o espectro da $\sigma_{1n}(\lambda)$ (quadrados vermelhos) obtidos com a resolução de equações de taxa para três níveis singletos. Na Figura, também foi apresentado a $\sigma_{1n}(532 \text{ nm})$ determinada através da varredura-Z por pulso único (triângulo azul), a qual mostra uma ótima concordância entre as duas técnicas de VZ. A linha em preto é o espectro das $\sigma_{01}(\lambda)$, e dentro de cada gráfico, é possível observar a razão σ_{1n}/σ_{01} , que mostra para quais comprimentos de ondas essas moléculas apresentam absorção saturada (AS), região em cinza, e absorção saturada reversa (ASR), região em branco.

No gráfico das razões, é possível notar que, o valor máximo desta, se encontra mais próximo a 530 nm para a molécula ABAB, o que justifica a maior razão obtida para 532 nm. Para as outras, o espectro da razão é deslocado levemente para o vermelho, estando de

acordo com o observado para o espectro do estado fundamental. Além disso, os espectro de $\sigma_{1n}(\lambda)$ trazem importantes informações sobre efeitos de aumento ou diminuição da transmitância nessas amostras. Por exemplo, para a molécula B4, nota-se que a seção de choque de absorção é nula para o estado excitado em comprimentos de onda maiores que 690 nm, caracterizando um efeito de absorção saturada. De 690 nm até aproximadamente 600 nm, a molécula B4 apresenta um valor não nulo para σ_{1n} , mas ainda menor do que σ_{01} , caracterizando um efeito de AS ($\sigma_{01} > \sigma_{1n}$) menos intenso. Por fim, entre 600 e 480 nm, a molécula B4 apresenta uma inversão do efeito, tornando-se mais absorvedora (ASR). No caso das outras duas Ftalocianinas, o mesmo comportamento foi observado, havendo uma inversão do efeito de SA para ASR em comprimentos de onda mais curtos que 600 nm. Com isso, pode-se observar que o conjunto A pode ser empregado tanto para limitação óptica quanto para absorvedor saturável, desde que a região espectral seja escolhida de acordo.

Uma vez caracterizado os parâmetros dos estados singletos para o conjunto A, é possível determinar a existência, ou não, de estados tripleto e, assim, obter informações importantes para futuras aplicações. Por exemplo, a determinação do tempo de cruzamento entre sistemas (τ_{isc}) é importante para aplicações em PDT, e a seção de choque de absorção do estado tripleto para aplicações em limitadores ópticos com um tempo de ação muito maior que o do estado singlete. Para isso, foi empregada a técnica de Varredura-Z por Trem de Pulsos. Curvas experimentais típicas de transmitância normalizada (quadrados pretos) são apresentadas na Figura 30.

A Figura 30 mostra como a TN varia conforme o número do pulso do trem de pulsos aumenta (aumento do tempo). Nessa curva, nota-se uma diminuição na TN até que a mesma alcance uma região de saturação. Além disso, a TN não segue a distribuição de intensidade do trem de pulsos, ou seja, não é simétrica. Isso é um indicativo que existe um efeito acumulativo lento induzido por um pulso e sentido pelo pulso posterior.

Para descrever esse efeito acumulativo na TN , foi usada as equações de taxa contendo cinco níveis de energia. Os ajustes (linha preta) são apresentados para as três diferentes Ftalocianinas para uma única potência média do laser. Medidas com outras potências e seus respectivos ajustes foram feitos para determinar os desvios padrões do τ_{isc} e σ_t .

Figura 30 – Ajustes entre TN (quadrados pretos) e equações de taxa para cinco níveis de energia (linha preta) do conjunto A.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Dos ajustes foi possível obter para a molécula B4, $\sigma_t = (3,4 \pm 0,4) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$, o que corresponde a 3 vezes a seção de choque do estado fundamental (σ_{01}). Já a molécula AB3 apresenta $\sigma_t = (2,7 \pm 0,3) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$, sendo também 3.6 vezes maior que σ_{01} . Por fim, a molécula ABAB possui $\sigma_t = (2,2 \pm 0,1) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$, sendo cerca de 4,5 vezes maior que σ_{01} . Assim sendo, conforme o número de estruturas periféricas é diminuído, existe um aumento entre as razões das seções de choque de absorção do estado excitado tripleto e singleto fundamental, mantendo a mesma ordem observada entre o singleto excitado e singleto fundamental.

Outro parâmetro de ajuste obtido com essa medida é o tempo de cruzamento entre sistemas, os quais foram os seguintes: $(16,5 \pm 0,5) \text{ ns}$ para B4, $(15,1 \pm 0,6) \text{ ns}$ para AB3 e $(9,4 \pm 0,5) \text{ ns}$ para ABAB. A diminuição do número de estruturas periféricas favorece o cruzamento entre sistemas. Isso vai de acordo com o que foi descrito anteriormente com o efeito *loose bolt*, ou seja, o aumento do número de estruturas periféricas tornariam a relaxação por conversão interna o caminho preferencial, diminuindo assim a taxa dos outros processos. Em outras palavras, aumentando os outros tempos de relaxação (τ_r e τ_{isc}). Utilizando os parâmetros previamente determinados através de espectroscopia linear e não linear, também foi possível realizar a determinação do tempo de conversão interna dado por: $\frac{1}{\tau_f} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{ic}} + \frac{1}{\tau_{isc}}$, e por fim das eficiências quântica de conversão para tripleto

($\Phi_T = \frac{\tau_f}{\tau_{isc}}$) e de conversão interna ($\Phi_{ic} = 1 - (\Phi_T + \Phi_f)$). Todos esses parâmetros são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Tempos de decaimento de conversão interna e eficiências quânticas conversão interna e tripletização para o conjunto A.

	Nome	τ_{ic} (ns)	Φ_{ic} (%)	Φ_T (%)
Conjunto A	B4	$4,4 \pm 0,2$	71,7	19
	AB3	$5,3 \pm 0,1$	60,8	21
	ABAB	$6,5 \pm 0,3$	47,4	32

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como ABAB possui menor τ_{isc} , ela apresenta maior eficiência quântica de conversão para tripleto, seguida por AB3 e B4. A variação das Φ_T pode ser explicada tendo em vista o número de estruturas periféricas, quanto maior essa quantidade, menor a Φ_T . Já a eficiência quântica de conversão interna é maior para a B4, seguida por AB3 e ABAB.

5.2.1 Conclusões do conjunto A

Nesse primeiro conjunto, foram avaliadas as influências que a inserção de diferentes quantidades de estruturas periféricas causam nos parâmetros fotofísicos das moléculas. Quanto maior é essa a quantidade, maior é o deslocamento das bandas de absorção para a parte vermelha do espectro. Além disso, quanto menor essa quantidade, mais provável que a molécula decaia do primeiro estado singlete excitados não radiativamente.

A tabela 6 mostra todos os valores de tempos de relaxação e eficiências quânticas determinados.

Tabela 6 - Tempos de relaxação e eficiências quânticas para o conjunto A.

	Nome	τ_f (ns)	τ_r (ns)	τ_{ic} (ns)	τ_{isc} (ns)	Φ_f (%)	Φ_{ic} (%)	Φ_T (%)
Conjunto A	B4	$3,1 \pm 0,2$	$32,3 \pm 0,5$	$4,4 \pm 0,2$	$16,5 \pm 0,5$	9,6	71,7	19
	AB3	$3,2 \pm 0,1$	$17,7 \pm 0,3$	$5,3 \pm 0,1$	$15,1 \pm 0,6$	18,1	60,8	21
	ABAB	$3,0 \pm 0,1$	$14,5 \pm 0,2$	$6,5 \pm 0,3$	$9,4 \pm 0,5$	20,7	47,4	32

Fonte: Elaborada pelo autor.

As estruturas periféricas não alteram significativamente o τ_f para essas Ftalocianinas. O τ_r para molécula B4 é o mais longo (seguida pela AB3 e ABAB), logo, B4 decai preferencialmente por processos de conversão interna (menor τ_{ic}), também seguida por AB3 e ABAB. ABAB, que possui menor quantidade de estruturas periféricas, decai preferencialmente de forma radiativa (maior Φ_f e menor τ_r) e por cruzamento intersistemas, seguida pela AB3 e B4. O τ_{isc} é diminuído para a molécula ABAB. Em resumo, conforme o número de estruturas periféricas diminui, o tempo radiativo (τ_r) e troca entre sistemas (τ_{isc}) se tornam um pouco mais preferenciais mas, mesmo assim, o decaimento por conversão interna é o mais significativo para as três moléculas. Por fim, como a molécula ABAB apresenta maior Φ_t e maiores razões entre as seções de choque do estado excitado e fundamental, ela tem capacidade para ser empregada como limitador óptico ou fotossensibilizador.

5.3 Conjunto B: Moléculas de Ftalocianina de Zinco e Alumínio

O conjunto B apresenta duas moléculas de Ftalocianina com mesmas estruturas periféricas, de modo que, agora, elas são distinguidas por diferentes íons no interior do macrociclo. A molécula que possui Alumínio (Al) no macrociclo é denominada tetracarboxi AlPc, e a molécula que apresenta Zinco (Zn) como íon central é denominada tetracarboxi ZnPc. O principal objetivo aqui, é compreender como diferentes íons metálicos alteram as propriedades ópticas dessas moléculas.

Figura 31 – Estruturas químicas das moléculas do Conjunto B, tetracarboxi ZnPc e tetracarboxi AlPc.

Fonte: COCCA et al. (54).

O conjunto B foi dissolvido em dimetilsulfóxido (DMSO), em uma concentração de 10^{-4} mol/l para determinação do espectro de absorvidade molar e 10^{-6} mol/l para a

determinação espectro de emissão de fluorescência. Os espectros de absortividade molar e de emissão de fluorescência são apresentados na Figura 32. Como é possível observar, ambas as moléculas apresentam bandas de Soret em 350 nm e, essas bandas, são menos intensas que as banda Qs. A molécula tetracarboxi ZnPc possui uma absortividade molar de 1.5 vezes menor que a AlPc na banda de Soret. O mesmo comportamento é observado para a Banda Q, em torno de 1.4 vezes menor. Dessa forma, é possível dizer que o íon Al contribui para maiores valores de absortividade molar devido ao mesmo possuir camada eletrônica aberta e doar carga para o anel macrocíclico. (42)

A banda Q e emissão de fluorescência da tetracarboxi ZnPc se encontram em comprimentos de onda menores, 682 nm e 699 nm, respectivamente, quando comparada à tetracarboxi AlPc, 693 e 707 nm, respectivamente. As seções de choque de absorção ($\sigma_{01}(532\text{ nm})$), determinadas através da Lei de Beer-Lambert, resultaram em $0,22 \times 10^{-17}\text{ cm}^2$ para a ZnPc e $0,71 \times 10^{-17}\text{ cm}^2$ para a tetracarboxi AlPc, mostrando que em 532 nm a AlPc apresenta uma maior probabilidade de transição para o primeiro estado excitado.

Figura 32 - Espectro de absortividade molar (linha contínua preta) e emissão de fluorescência (linha tracejada preta), do Conjunto B.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Partindo agora para a determinação do tempo de vida de fluorescência (τ_f), foi empregado a técnica de Fluorescência resolvida no tempo. Foi utilizado um comprimento de onda de 650 nm para excitar as moléculas para o primeiro estado singlete excitado. Após essa excitação, a curva de fluorescência foi coletada e ajustada para uma função

monoexponencial. A curva de fluorescência resolvida no tempo (círculos) e os ajustes exponenciais (linha) são apresentados na Figura 33.

Figura 33 - Decaimento da fluorescência resolvida no tempo (círculos) para o conjunto de moléculas de Ftalocianina de Zinco e de Alumínio. As linhas sólidas vermelhas representam o melhor ajuste obtido com uma função monoexponencial, dando um tempo característico τ_f .

Fonte: Elaborada pelo autor.

De acordo com a Figura 33, nota-se que o tempo de fluorescência (τ_f) para tetracarboxi AlPc é praticamente o dobro do τ_f da tetracarboxi ZnPc. Dessa forma, sabendo que essas duas moléculas possuem a mesma estrutura periférica, conclui-se que os íons metálicos alteram significativamente os tempos de vida de fluorescência. A relação entre o tempo de vida de fluorescência e a massa do íon ligado a parte central do macrociclo já é conhecida, a qual descreve que o tempo de vida de fluorescência tende a diminuir com o aumento da massa do íon. (106)

Para discriminar quais são as formas (radiativa e não radiativa) mais prováveis de relaxação do primeiro estado singleto excitado para o estado fundamental dessas moléculas, foram determinadas a eficiência quântica de fluorescência (ϕ_f) e o tempo de decaimento radiativo (τ_r). Para a determinação de ϕ_f , foi utilizada a Equação 16, em que $\phi_f^{ref} = 0,13$ (105), que corresponde à eficiência quântica da molécula B4 do conjunto A, essa dissolvida em tetraidrofurano (THF), o qual possui índice de refração igual à 1.4040. As moléculas do conjunto B foram dissolvidas em dimetilsulfóxido (DMSO, que possui índice de refração igual à 1.479), e o comprimento de onda de excitação utilizado foi de 630 nm. Por fim, através dos valores de ϕ_f e de τ_f , obtêm-se o τ_r , dado por: $\Phi_f = \frac{\tau_f}{\tau_r}$. Os valores de todos esses parâmetros são demonstrados da Tabela 7.

Tabela 7 - Tempo de vida de fluorescência, e eficiência quântica de fluorescência e tempo de decaimento radiativo.

	Nome	τ_f (ns)	ϕ_f (%)	τ_r (ns)
Conjunto B	Tetracarboxi Zn	$2,8 \pm 0,1$	12,5	22,4
	Tetracarboxi Al	$5,6 \pm 0,2$	3,5	160

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Tabela 7, observa-se que a molécula tetracarboxi ZnPc possui maior eficiência quântica de fluorescência (ϕ_f) e menor tempo de decaimento radiativo (τ_r). Sendo assim, tal molécula apresenta um decaimento pela via radiativa mais significativo que no caso da AlPc. Já a molécula tetracarboxi AlPc, possui elevado τ_r (cerca de 7 vezes o τ_r da molécula tetracarboxi ZnPc), indicando que o processo de conversão interna pode ser o decaimento preferencial para essa molécula. Novamente, isso pode ser explicado tendo em vista que o átomo de Zn é um átomo mais pesado que o de Al, dessa forma, conforme o átomo é mais pesado, menor será o tempo de vida de fluorescência e também maior será a eficiência quântica de tripletização (ϕ_{isc}). (106) Com essa afirmação, espera-se que a ZnPc apresente uma eficiência quântica maior de conversão para tripleto do que a AlPc, isso, devido à ZnPc apresentar maior acoplamento Spin-órbita que AlPc.

Para determinação das seções de choque de absorção dos estados excitados (singleto e tripleto) e tempo de troca entre sistemas, foram utilizadas as técnicas de varredura-Z por Pulso Único, Luz Branca e Trem de Pulsos. Para realização dessas medidas pelas técnicas citadas, os materiais foram dissolvidos em concentrações de aproximadamente 0.60×10^{17} moléculas/cm³.

Primeiramente, para a determinação da seção de choque de absorção do estado singleto excitado em 532 nm ($\sigma_{1n}(532 \text{ nm})$), foi empregada a Varredura-Z por Pulso Único. A transmitância normalizada, TN , em função da posição z do material e obtida experimentalmente, foi ajustada com as soluções das equações de taxa para três níveis singletos de energia (o que resulta em uma TN teórica). Considerando as características dos materiais e as do laser (já conhecidas) como parâmetros de entrada, o único parâmetro ajustável à solução das equações de taxa é a σ_{1n} , a qual é obtida dessa forma. A figura 34 mostra as TN obtidas através das equações de taxa numericamente resolvidas (linhas pretas) ajustadas à TN experimental (quadrados) para a molécula de tetracarboxi ZnPc e

(circunferências) para tetracarboxi AlPc. Essas medidas foram feitas em diferentes potências do laser para se obter o desvio padrão para σ_{1n} , a qual apresentou um valor pequeno.

Figura 34 - Ajustes entre TN experimental (quadrados para tetracarboxi ZnPc e círculos para tetracarboxi AlPc) e a TN obtida através da simulação por equações de taxa para três níveis singletos de energia (linha preta) para diferentes potências médias do laser para a molécula a) ZnPc e b) AlPc b).

Fonte: Elaborada pelo autor.

As seções de choque de absorção obtidas foram $\sigma_{1n} = (1,3 \pm 0,1) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$, para ZnPc, sendo essa 5,9 vezes maior que σ_{01} , e $\sigma_{1n} = (2,0 \pm 0,2) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ para tetracarboxi AlPc, sendo essa 2,8 vezes maior que σ_{01} . Assim, a razão σ_{1n}/σ_{01} para a molécula tetracarboxi ZnPc é maior que para a tetracarboxi AlPc. Pelos valores dessas seções de choque de estado excitado, fica claro observar aqui, que o mesmo padrão observado para as seções de choque do estado fundamental é mantido, ou seja, a seção de choque de estado excitado também é maior para a molécula tetracarboxi AlPc em 532 nm ($\sigma_{01}(532 \text{ nm})$ e $\sigma_{1n}(532 \text{ nm})$). Entretanto, o valor maior para a razão entre as seções de choque de absorção pode ser entendido pela estrutura espectral das bandas Qs. As bandas Qs para o caso da AlPc estão mais distribuídas espectralmente, apresentando uma maior superposição entre a banda de Soret e as Qs na região em torno de 500 nm. Conclui-se que a ZnPc apresenta um poder maior de limitação óptica para esse comprimento de onda.

Para ver se esse aumento da razão da seção de choque de absorção se mantém espectralmente entre as duas Ftalocianinas, a determinação dos espectros da seção de choque de absorção do estado singleto excitado ($\sigma_{1n}(\lambda)$), em um intervalo compreendido entre 450 e 800 nm, foi obtido através da técnica de VZ por luz branca. Tais espectros foram calculados através de um ajuste com equações de taxa para três níveis singletos de energia e a TN obtida experimentalmente. Como parâmetros de entrada para a resolução das equações de taxa, novamente são consideradas as características dos materiais e as do pulso

de luz branca supercontínua já conhecidas. É importante salientar que a *TN* foi obtida experimentalmente para cada comprimento de onda que compõe o espectro de luz branca, em função de cada posição *z* do material em relação a região focal. Dessa forma, os espectros de seção de choque de absorção obtidos através do ajuste são mostrados na Figura 35.

Figura 35 - Seções de choque de estado excitado, σ_{1n} (quadrados vermelhos) e de estado fundamental, σ_{01} (linhas preta), para o conjunto B. No interior de cada gráfico, é apresentada as razões entre σ_{1n} e σ_{01} . A linha preta horizontal determina as regiões onde a molécula possui AS (abaixo de 1) e ASR (acima de 1) O triângulo azul representa σ_{1n} obtida com a técnica de VZ de pulso único em 532 nm.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 35 apresenta o espectro de $\sigma_{1n}(\lambda)$ (quadrados vermelhos), o espectro de $\sigma_{01}(\lambda)$ (linha preta) e a $\sigma_{1n}(532 \text{ nm})$, essa última determinado pela VZ por pulso único (triângulos azuis). Nota-se uma ótima correspondência com $\sigma_{1n}(532 \text{ nm})$ obtida pela VZ por Luz Branca supercontínua. No interior de cada gráfico, é mostrado as regiões onde as moléculas possuem AS e ASR, ou seja, as regiões em que a razão σ_{1n}/σ_{01} é maior ou menor que 1. A razão das seções de choque de absorção apresenta um valor máximo de aproximadamente 7.6 vezes para a ZnPc e próximo a quatro para a AlPc, mostrando que a tendência do aumento da razão é mantido espectralmente.

Analisando o espectro de $\sigma_{1n}(\lambda)$ da molécula tetracarboxi ZnPc (Figura 35 a)), é possível dizer que, a partir do estado singleto excitado, a mesma deixa de absorver luz para comprimentos de onda maiores que 620 nm, caracterizando uma absorção saturada. De 620 nm até 590 nm, aproximadamente, tal molécula possui SA menos intensa, devido a seção de choque de estado excitado não ser mais próxima a zero (absorve menos energia quando

presente em seu estado excitado). De 590 nm até 480 nm, existe uma inversão do efeito de absorção, exibindo assim um efeito de RSA (absorve mais energia quando presente em seu estado excitado). Considerando, agora, o espectro de $\sigma_{1n}(\lambda)$ da molécula tetracarboxi AlPc (Figura 35 b)), é possível dizer que a mesma apresenta uma tendência similar a da ZnPC, sendo apenas deslocada espectralmente. Por exemplo, seção de choque de absorção de estado excitado aproximadamente nula para comprimentos de onda mais longos que 680 nm, descrevendo uma SA. De 680 nm até 580 nm, aproximadamente, uma SA menos intensa (absorve menos energia quando presente em seu estado excitado), e uma inversão do efeito de SA para RSA de 580 nm até 450 nm (absorve mais energia quando presente em seu estado excitado).

Os efeitos espectrais observados para ambas as Ftalocianinas são similares às observadas no conjunto A, em que é possível ver uma região óptica propícia para aplicação em limitadores ópticos e outra região para absorvedores saturáveis. O fato da tetracarboxi ZnPc apresentar uma razão de seção de choque maior entre as quatro Ftalocianinas, torna preferencial para uma limitação óptica.

Uma vez terminada as análises que compreendem os parâmetros dos estados de energia singleto, agora é possível investigar os parâmetros correspondentes aos estados tripleto, a seção de choque de absorção do estado triplete (σ_t) e o tempo de cruzamento entre sistemas (τ_{isc}).

Para a determinação do tempo de cruzamento entre sistemas (τ_{isc}) e as seções de choque do nível triplete (σ_t), foi empregado a Varredura-Z por Trem de Pulsos. Aqui, a TN , obtida experimentalmente, foi ajustada às soluções das equações de taxa para cinco níveis de energia, três do estado singleto e dois do estado triplete. Novamente, as características do laser e dos materiais com adição da $\sigma_{1n}(532\text{ nm})$, essa determinada pela Varredura-Z por Pulso Único, foram consideradas como parâmetros de entrada para a resolução das equações de taxa. Além disso, foram feitas medidas em diferentes potências médias do laser, para assim obter um desvio padrão para ambas as quantidades fornecida pela VZ de Trem de Pulsos.

A Figura 36 mostra TN experimental (quadrados pretos) em função do número do pulso do trem de pulsos (em função do tempo) ajustada à solução das equações de taxa para cinco níveis de energia (linha preta). É notável que existe uma queda de TN conforme o

número do pulso aumenta. Isso é devido ao efeito acumulativo da população deslocada para o estado tripleto, induzido no material pelos pulsos do trem de pulsos. Assim, através da descrição populacional realizada pelas equações de taxa para cinco níveis de energia, é possível a determinação da seção de choque de absorção do estado tripleto (σ_t) e o tempo de cruzamento entre sistemas (τ_{isc}).

Figura 36 – Ajustes entre TN experimental (quadrados pretos) e TN simulada, obtida pela solução das equações de taxa para cinco níveis de energia, (linha preta) para as moléculas do conjunto B.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Através dos ajustes, a molécula tetracarboxi ZnPc apresentou $\sigma_t = (1,4 \pm 0,2) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$, ou seja, 6,4 vezes maior que sua seção de choque de absorção de estado fundamental. Já a molécula tetracarboxi AlPc apresentou $\sigma_t = (1,3 \pm 0,3) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$, 1,8 vezes maior que sua seção de choque de absorção de estado fundamental. As seções de choque de absorção do estado tripleto (σ_t), para as duas moléculas, são próximas, no entanto, a razão entre as seções de choque de absorção do estado tripleto e a seção de choque de absorção do estado fundamental, σ_t/σ_{01} , para a tetracarboxi ZnPc, é cerca de 3 vezes maior que a para a tetracarboxi AlPc, mantendo a mesma tendência observada para o singleto.

O tempo de cruzamento entre sistemas para tetracarboxi ZnPc é de $(4,5 \pm 0,3) \text{ ns}$, enquanto para tetracarboxi AlPc é $(26,0 \pm 3,05) \text{ ns}$. O τ_{isc} para a molécula tetracarboxi ZnPc é cerca de 7 vezes mais curto que o da molécula tetracarboxi AlPc. Isso pode ser entendido por causa do átomo de Zn ser mais pesado que o Al, sendo assim, conforme mais pesado é o átomo, mais eficiente vai ser a taxa de tripletização (Φ_T) e, consequentemente menor o τ_{isc} .

Tal fato pode ser explicado tendo em vista o acoplamento Spin-órbita, que é descrito por uma interação entre o momento magnético do Spin do elétron e a órbita descrita pelo elétron em torno de seu núcleo. Tal interação é favorecida conforme exista aumento de massa, sendo assim, a molécula tetracarboxi ZnPc (pelo fato do Zn ser mais massivo que o Al) possui menor τ_{isc} , quando comparada com a tetracarboxi AlPc e, da mesma forma, possuirá maior conversão para tripleto. (106) Dessa forma, é possível dizer que os distintos íons metálicos não alteraram significativamente as σ_t , porém, alteram drasticamente o tempo de cruzamento entre sistemas, favorecendo um aumento da taxa de conversão singlete para tripleto no caso da ZnPc.

Por fim, tendo em vista todos os outros parâmetros anteriores, foi possível determinar o tempo de conversão interna (τ_{ic}), a eficiência quântica de conversão interna (Φ_{ic}) e a eficiência quântica de conversão para tripleto (Φ_T), os quais são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8 - Tempos de decaimento de conversão interna e eficiências quânticas de conversão interna e tripletização para o conjunto B.

	Nome	τ_{ic} (ns)	Φ_{ic} (%)	Φ_T (%)
Conjunto B	Tetracarboxi ZnPc	11,0	25	$62,2 \pm 0,5$
	Tetracarboxi AlPc	7,5	75	$22,0 \pm 0,5$

Fonte: Elaborada pelo autor.

Observa-se que a eficiência quântica de conversão para tripleto (Φ_T) da tetracarboxi ZnPc é maior que a tetracarboxi AlPc, isso se deve à tetracarboxi ZnPc possuir menor τ_{isc} que a molécula tetracarboxi AlPc. A eficiência quântica de conversão interna (Φ_{ic}) para a molécula tetracarboxi AlPc é cerca de três vezes maior do que a da tetracarboxi ZnPc, isso se deve à molécula tetracarboxi AlPc decair preferencialmente por conversão interna. Isso, como já mencionado, devido à maior capacidade de relaxamento através de processos vibracionais (menor rigidez molecular), causado pela menor massa do Al, quando comparado ao Zn.

5.3.1 Conclusões do conjunto B

Baseado nos resultados, é possível dizer que a inserção de distintos íons metálicos no macrociclo ftalocianínico altera os parâmetros ópticos das moléculas. O íon Al é responsável pelo deslocamento, tanto da banda Q, como da emissão de fluorescência, para comprimentos de onda mais longos. A Tabela 9 recupera todos os tempos de relaxamento bem como as eficiências quânticas das moléculas do conjunto B.

Tabela 9 - Tempos de relaxação e eficiências quânticas para o conjunto B.

	Nome	τ_f (ns)	τ_r (ns)	τ_{ic} (ns)	τ_{isc} (ns)	Φ_f (%)	Φ_{ic} (%)	Φ_T (%)
<i>Conjunto B</i>	Tetracarboxi ZnPc	2,8 ± 0,1	22,4	11,0	4,5 ± 0,3	12,5	25	62,2 ± 0,5
	Tetracarboxi AlPc	5,6 ± 0,2	160	7,5	26,0 ± 3,05	3,5	75	22 ± 0,5

Fonte: Elaborada pelo autor.

Entre as duas Tetracarboxi, a ZnPc apresenta um decaimento preferencial pela via radiativa, isso é devido ao seu curto tempo de decaimento radiativo (τ_r) e às altas eficiências quânticas de fluorescência (Φ_f). Mas o caminho principal de desativação do primeiro estado singleto excitado para a ZnPc é a conversão entre sistemas. A molécula tetracarboxi AlPc decai preferencialmente pela via não radiativa (conversão interna), isso deve-se ao pequeno tempo de conversão interna (τ_{ic}) e à alta eficiência quântica de conversão interna (Φ_{ic}).

A eficiência quântica de tripletização (Φ_t) para a molécula tetracarboxi ZnPc é cerca de 3 vezes maior que tetracarboxi AlPc, isso é devido ao baixo tempo de cruzamento entre sistemas (τ_{isc}) que a tetracarboxi ZnPc apresenta, sendo assim, existe a possibilidade dessa molécula ser empregada como fotossensibilizador em PDT ou fotobactericida. Os efeitos observados nessa classe de Ftalocianinas estão em concordância com outras classes de Ftalocianinas. (53-54,105)

5.4 Conjunto C: Moléculas de Porfirina

O terceiro conjunto (conjunto C) possui três moléculas de Porfirina de base livre. Essas três moléculas apresentam quatro estruturas piridil ligadas aos seus macrociclos. Além dessas estruturas piridil, em duas moléculas (3PtTPyP e 4PtTPyP) foram adicionados complexos de Platina, estruturas conjugadas ligadas por um íon Pt. O átomo de Pt desse

complexo é ligado ao Nitrogênio da estrutura piridil. Essas duas moléculas são diferenciadas entre si pela posição em que o Nitrogênio se encontra na estrutura piridílica ligada ao macrociclo. Posição *para* na molécula 4PtTPyP e *meta* na molécula 3PtTPyP. A terceira molécula, denominada 3TPyP, possui apenas a estrutura piridil ligada ao seu macrociclo, ou seja, não possui mais nenhuma estrutura periférica ligada ao Nitrogênio do grupo piridil. O objetivo aqui, é compreender como a inserção das estruturas periféricas contendo um átomo pesado (Pt), bem como a simetria da mesma em relação ao piridil, alteram os parâmetros ópticos das moléculas. As estruturas químicas são apresentadas na Figura 37.

Figura 37 - Conjunto C: moléculas de Porfirina contendo íon de platina Pt na estrutura periférica.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O conjunto C foi dissolvido em dimetilsulfóxido (DMSO) com concentração de 10^{-4} mol/l para determinação do espectro de absorvidade molar e 10^{-6} mol/l para o espectro de emissão de fluorescência, tais espectros são apresentados na Figura 38 a). Através da Figura 38, é possível observar que as bandas de Soret estão situadas em 419 nm para as moléculas 3TPyP e 3PtTPyP, e em 421 nm para a 4PtTPyP. Além da banda de Soret, essas três moléculas apresentam quatro bandas Qs situadas em: 644, 589, 549 e 513 nm para a molécula 3TPyP, em 644, 590, 550 e 515 nm para 3PtTPyP e em 643, 588, 548 e 512 para 4PtTPyP. Essas três moléculas apresentam máxima emissão de fluorescência (para um comprimento de onda de excitação de 510 nm) em 650 nm. O mesmo espectro de emissão de fluorescência é observado quando outros comprimentos de excitação são usados.

Figura 38 – a) Espectro de absortividade molar (linha preta) e emissão de fluorescência (linha preta tracejada) e b) Bandas Qs, para as moléculas do conjunto C.

Fonte: Elaborada pelo autor.

De acordo com a Figura 38 e, considerando apenas a banda de Soret, é possível dizer que a inserção do grupo que contém Platina aumenta a absortividade molar, no entanto, a posição do Nitrogênio do grupo piridil, quando alterada de *meta* (3PtTPyP) para *para* (4PtTPyP), não é capaz de alterar tal parâmetro consideravelmente. Considerando agora as bandas Qs, é notável que, tanto a inserção do grupo que contém o íon Pt, quanto as distintas posições do Nitrogênio do grupo piridil alteram a absortividade molar, sendo esta menor para a molécula 3TPyP, aumentando 1,3 vezes para a 3PtTPyP e 2,3 vezes para a 4PtTPyP.

Isso é devido às bandas Qs serem mais sensíveis aos diferentes substituintes ou estruturas periféricas ligadas ao macrociclo. (107) Nas porfirinas de base livre, ao contrário das Ftalcianinas, as bandas Q são fracas, porque as transições são proibidas por pseudoparidade. (107) No entanto, a intensidade dessas bandas pode ser aumentada através da quebra dessa pseudoparidade, isso, modificando a estrutura básica da molécula através da inserção de estruturas periféricas ao macrociclo, como é o caso da 3PtTPyP e

4PtTPyP. Através do espectro de absorção e utilizando a Lei de Beer-Lambert, as seções de choque do estado fundamental ($\sigma_{01}(\lambda)$) foram determinadas e a molécula 3TPyP apresenta $\sigma_{01}(532\text{ nm}) = 1,2 \times 10^{-17}\text{ cm}^2$. Já a molécula 3PtTPyP apresenta $\sigma_{01}(532\text{ nm}) = 1,8 \times 10^{-17}\text{ cm}^2$ e a molécula 4PtTPyP $\sigma_{01}(532\text{ nm}) = 3,8 \times 10^{-17}\text{ cm}^2$. Com isso, nota-se que a seção de choque de absorção do estado fundamental é significativamente maior para a 4PtTPyP.

A determinação dos tempos de fluorescência foi realizada através de um ajuste exponencial das fluorescências, coletadas experimentalmente através da técnica de Fluorescência resolvida no tempo. Tais ajustes são mostrados na Figura 39. Para o caso das porfirinas, o comprimento de onda usado na excitação foi o de 532 nm com a largura temporal do pulso de 100 ps. Os ajustes com a função monoexponencial forneceram tempos de vida de 11,8 ns para a 3TPyP, 8,1 ns para a 3PtTPyP e 1,0 ns para a 4PtTPyP. Nota-se que a adição do complexo contendo Platina altera os tempos de vida de fluorescência, deixando os mesmos mais rápidos. Além disso, a mudança da posição do Nitrogênio de *meta* para *para* modifica drasticamente esse tempo, reduzindo o mesmo em um fator de 8 vezes.

Figura 39 - Tempos de vida de fluorescência para o conjunto C.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para a determinação da eficiência quântica de fluorescência para as moléculas do conjunto C, foi utilizado $\phi_f^{ref} = 0,08$, que corresponde à eficiência quântica da Hematoporfirina. (102) Nesse caso, ambas as moléculas, referência e as analisadas, foram dissolvidas no mesmo solvente DMSO ($n = 1.479$) e excitadas com 510 nm como comprimento de excitação. Além disso, tendo em vista o tempo de fluorescência (τ_f) e a eficiência quântica de fluorescência (ϕ_f), foi possível determinar o tempo de decaimento

radiativo (τ_r). Todos esses parâmetros são mostrados na Tabela 10. O τ_f e a Φ_f são altamente influenciados pela presença das estruturas periféricas, as quais possuem um íon metálico de Platina (Pt). Além disso, tais parâmetros também são influenciados pelas posições do Nitrogênio do grupo piridil, ao qual são ligadas essas estruturas periféricas.

Tabela 10 - Tempo de vida de fluorescência, eficiência quântica de fluorescência e tempo de vida radiativo para o conjunto C.

	Nome	τ_f (ns)	Φ_f (%)	τ_r (ns)
<i>Conjunto C</i>	3TPyP	$11,8 \pm 0,1$	2,4	492,5
	3PtTPyP	$8,1 \pm 0,1$	1,6	508,1
	4PtTPyP	$1,0 \pm 0,1$	0,4	233

Fonte: Elaborada pelo autor.

A presença das estruturas periféricas nas moléculas 3PtTPyP e 4PtTPyP diminui consideravelmente as eficiências quânticas (Φ_f) se comparada à Φ_f da molécula 3TPyP, que não possui tais estruturas periféricas. As estruturas, que contêm o íon Pt ligados ao Nitrogênio dos grupos piridil (3PtTPyP e 4PtTPyP), promovem uma redução do rendimento quântico de fluorescência e no tempo de vida de fluorescência. Isso é devido à presença desses grupos aumentarem a extensão da conjugação- π no estado excitado em comparação com o estado fundamental. Isso, devido à Platina possuir forte caráter doador de elétrons, resultando em uma diminuição de eficiência quântica de fluorescência e tempo de vida de fluorescência. (103,108) Ao mesmo tempo, no caso de 4PtTPyP, em comparação com 3PtTPyP, observa-se uma considerável diminuição no rendimento quântico e no tempo de vida de fluorescência. Isso é devido ao fato da modificação das posições do Nitrogênio nos grupos de piridil aumentarem a assimetria de carga, causando uma delocalização de elétrons, que é mais fraca nas porfirinas 4PtTPyP, isso favorece as taxas de decaimento não radiativas e diminui o canal radiativo, ou em outras palavras, é possível dizer que a posição *para* do Nitrogênio do grupo piridil favorece os canais radiativos, enquanto a posição *meta* favorece os canais não radiativos, sendo assim, espera-se que a molécula 3PtTPyP apresente maior conversão para tripleto, pois tal transição é devida à processos não radiativos.

É importante salientar aqui, que o tempo de vida de fluorescência é composto por todas as taxas possíveis de desativação (τ_{ic} , τ_{isc} e τ_r) do primeiro estado excitado, assim, τ_f

e é definido como $1/\tau_f = 1/\tau_r + 1/\tau_{ic} + 1/\tau_{isc}$ e, ainda, as taxas de decaimento paracada desativação é: $k_i = \frac{1}{\tau_i}$. Dessa forma, uma diminuição no tempo de vida de fluorescência pode significar que a taxa de decaimento radiativo decai e, conseqüentemente, as taxas de decaimento não radiativo aumentem.

Para se ter certeza dessa afirmação, experimentos de óptica não linear foram realizados utilizando concentrações de aproximadamente $2,5 \times 10^{17}$ moléculas/cm³. Primeiramente, foram determinados os parâmetros ópticos relativos ao estado singlete excitado. Novamente, pela Varredura-Z por Pulso Único, foi determinada a seção de choque de absorção do estado singlete excitado, $\sigma_{1n}(532 \text{ nm})$. Isso foi feito através do ajuste entre as equações de taxa, considerando três níveis singletos de energia, e a transmitância normalizada obtida experimentalmente. Os ajustes são apresentados na Figura 40. Os ajustes foram feitos para diferentes potências do laser com o objetivo de se determinar o desvio padrão desse parâmetro, o qual mostrou-se pequeno.

Figura 40 - Ajustes entre TN experimental (quadrados para 3TPyP, círculos para 3PtTPyP e triângulos para 4PtTPyP) e a TN simulada através da resolução numérica das equações de taxa para três níveis singletos de energia (linha preta) para diferentes potências médias do laser para a molécula a) 3TPyP, b) 3PtTPyP e c) 4PtTPyP.

Fonte: Elaborada pelo autor.

De acordo com os ajustes, que correspondem à linha preta na Figura 40, as seções de choque de absorção do estado singleto excitado resultaram em: $\sigma_{1n} = (1,4 \pm 0,1) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$, 1,1 vezes maior que σ_{01} para 3TPyP, $\sigma_{1n} = (2,1 \pm 0,1) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$, 1,2 vezes maior que σ_{01} para a molécula 3PtTPyP e $\sigma_{1n} = (4,5 \pm 0,1) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$, 1,2 vezes maior que σ_{01} para molécula 4PtTPyP. Dessa maneira, para as três moléculas, não existe grande diferença entre as seções de choque de absorção do estado excitado e fundamental, o que faz com que essas moléculas não tenham utilidade para limitadores ópticos ou absorvedores saturáveis em 532 nm. Dessa forma, o mesmo padrão de aumento observado para as seções de choque de absorção do estado fundamental é observado nas seções de choque de absorção para o estado excitado.

Uma análise mais completa do comportamento das seções de choque de absorção do estado singleto excitado pode ser obtida através da técnica de VZ com Pulsos de Luz Branca supercontínua. Essa fornece o espectro de $\sigma_{1n}(\lambda)$, os quais são apresentados na Figura 41. É possível observar duas bandas de absorção no espectro de estado excitado para 3TPyP (Figura 41 a)), 3PtTPyP (Figura 41 b)) e para 4PtTPyP (Figura 41 c)) (linhas e círculos vermelhos). Essas bandas estão praticamente localizadas em 515 nm e 550 nm para as três amostras. Próximo a 480 nm, parece existir o começo de uma terceira banda de absorção do estado excitado, mas essa afirmação não pode ser confirmada devido a falta de informação para comprimentos de onda menores que 480 nm.

Aparentemente, as bandas do estado excitados não apresentam um deslocamento espectral significativo entre as porfirinas, reproduzindo o que ocorre com o espectro no estado fundamental. Entretanto, a amplitude da seção de choque de absorção segue a mesma tendência da do estado fundamental, ou seja, um aumento com a adição dos complexos de Pt e com a posição dos mesmos. Além disso, os espectros de σ_{1n}/σ_{01} (dentro das figuras) denotam as regiões espectrais onde essas moléculas apresentam SA e RSA. O efeito de RSA é pouco significativo para essas Porfirinas na maior parte do espectro, apresentando apenas um valor considerável em torno de 480 nm. Já o efeito de SA ocorre para comprimentos de onda maiores que 570 nm. Estudos em outras classes de Porfirinas de base livre em pH neutro, através da técnica de VZ por pulso único e por Pulsos de Luz Branca supercontínua, mostram concordância com os resultados obtidos para as Porfirinas apresentadas neste trabalho. (102-103)

Figura 41 – Espectro das seções de choque de estado excitado, $\sigma_{1n}(\lambda)$, (círculos vermelhos), de estado fundamental, $\sigma_{01}(\lambda)$, (linhas pretas) e seção de choque do estado excitado $\sigma_{1n}(532\text{ nm})$, determinada através de Varredura-Z por Pulso único (triângulos azuis), para as moléculas do conjunto C. Nas figuras também são apresentadas as razões das seções de choque de absorção.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para a determinação dos parâmetros relativos ao estado tripleto, a varredura-Z por Trem de Pulsos foi empregada. Sendo assim, determinou-se os tempos de cruzamento entre sistemas (τ_{isc}) e as seções de choque de absorção do estado tripleto (σ_t) no comprimento de onda de 532 nm. Da mesma forma que descrito anteriormente, a TN experimental foi ajustada às soluções das equações de taxa considerando cinco níveis de energia. É importante salientar, que as características do laser e dos materiais foram consideradas como parâmetro de entrada para a resolução das equações de taxa, e diferentes potências médias foram empregadas para a determinação do desvio padrão dessas quantidades.

Figura 42 – Ajustes entre TN experimental (quadrados pretos) e a TN simulada através das equações de taxa para cinco níveis de energia (linha preta) para as três moléculas do conjunto C.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A molécula 3TPyP possui seção de choque de absorção para o estado tripleto $\sigma_t = (1,7 \pm 0,2) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ (1,4 vezes maior que a seção de choque de absorção do estado singleto fundamental), a molécula 3PtTPyP possui $\sigma_t = (2,5 \pm 0,2) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ (também 1,4 vezes maior que a seção de choque de absorção do estado singleto fundamental) e a molécula 4PtTPyP possui $\sigma_t = (6,1 \pm 0,1) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ (1,6 vezes maior que a seção de choque de absorção do estado singleto fundamental). Dessa forma, as estruturas periféricas e as posições do Nitrogênio ao qual são ligadas tais estruturas não alteram a razão σ_t/σ_{01} significativamente, como também é observado para o singleto excitado.

Além da seção de choque de absorção do estado tripleto, também foram determinados os tempos de cruzamento entre sistemas, sendo para a 3TPyP $(30,0 \pm 1,0) \text{ ns}$, para a 3PtTPyP $(18,3 \pm 0,7) \text{ ns}$ e 4PtTPyP $(7,0 \pm 1,0) \text{ ns}$. Assim, a inserção das estruturas periféricas que contém o átomo de Platina causam uma diminuição do τ_{ISC} . Além disso, a posição em que o Nitrogênio se localiza na estrutura piridílica, a qual é ligada o complexo de Platina, também altera o tempo de cruzamento entre sistemas (τ_{ISC}). Na posição *para* (4PtTPyP) o tempo de cruzamento entre sistemas é mais lento que na posição *meta* (3PtTPyP).

Afim de verificar o tempo de cruzamento entre sistemas (τ_{ISC}), obtido pela Varredura Z por Trem de Pulsos, foi aplicada a técnica de fluorescência por Trem de Pulsos para o

conjunto C. Isso foi possível pois para as moléculas de Porfirina a excitação é mais eficiente em 532 nm do que no caso das moléculas de Ftalocianina dos conjuntos A e B. Essa técnica utiliza o monitoramento da fluorescência para a determinação dos tempos de cruzamento entre sistemas, sendo esse o único parâmetro de ajuste (como visto no Capítulo 4). Foram coletadas as fluorescências derivadas de cada pulso do trem de pulsos, contendo cada uma seu efeito acumulativo e as equações de taxa simplificadas para três níveis de energia, dois singletos e um tripleto (17) foram resolvidas numericamente a fim de se ajustar as fluorescências normalizadas experimentais e as obtidas com a solução numérica destas equações de taxa. Os resultados experimentais e as respectivas simulações são mostradas na Figura 43 para cada uma das Porfirinas. O desvio padrão foi obtido através de medidas com diferentes potências médias do laser.

Figura 43 - Fluorescência normalizada experimental (quadrados para 3TPyP, círculos para 3PtTPyP e triângulos para a 4PtTPyP) e a fluorescência normalizada simulada com as equações de taxa para três níveis de energia (linhas vermelha) para as três moléculas do conjunto C.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 43 a fluorescência normalizada a 1 indica que efeitos acumulativos relativos aos estados tripletos ainda não estão sendo significativos. Conforme o tempo passa, a fluorescência normalizada diminui seu valor, isso é um indicativo que moléculas transferidas para o estado tripleto deixam de fluorescer e permanecem neste estado por um tempo de vida longo (fosforescência). Essa transferência de população depende apenas do tempo de cruzamento entre os sistemas. Sendo assim, os melhores ajustes entre a fluorescência normalizada experimental e a fornecida pela solução das equações de taxa, fornecem o

tempo de cruzamento entre sistemas. Não há necessidade de levar em conta as absorções de estado excitados, pois o que é monitorado é a fluorescência e não a luz transmitida pela amostra. A Tabela 11 apresenta os valores do τ_{isc} determinados através da Varredura-Z por Trem de Pulsos e Por Fluorescência por Trem de Pulsos.

Tabela 11 - Tempo de cruzamento entre sistemas determinado por varredura-Z por trem de pulsos e por fluorescência por trem de pulsos para o conjunto C.

	Nome	τ_{isc} (ns) por V-ZTP	τ_{isc} (ns) por FTP
<i>Conjunto C</i>	3TPyP	$30,0 \pm 1,0$	$34,3 \pm 0,7$
	3PtTPyP	$18,3 \pm 0,7$	$18,4 \pm 0,1$
	4PtTPyP	$7,0 \pm 1,0$	$7,0 \pm 0,1$

Fonte: Elaborado pelo autor.

Através da tabela 10 é possível observar que, considerando o erro experimental, a molécula 3TPyP possui um desvio de 12,5% no τ_{isc} , considerando a determinação por varredura-Z por Trem de Pulsos (V-ZTP) e por fluorescência por Trem de Pulsos (FTP), já para as moléculas 3PtTPyP e 4PtTPyP o τ_{isc} calculado por V-ZPT e por FTP, considerando o erro experimental, possui o mesmo valor.

Por fim, também foram determinados o tempo de decaimento por conversão interna (τ_{ic}), a eficiência quântica de conversão para tripleto (Φ_T) e a eficiência quântica de conversão interna (Φ_{ic}), apresentados na Tabela 12. O aumento da taxa de conversão interna para 4PtTPyP (85%) pode ser entendido pelo efeito do átomo pesado (Pt) que diminui o canal radiativo e aumenta os processos não radioativos. Consequentemente, o tempo de conversão interna é diminuído. Além disso, considerando as moléculas que possuem tais estruturas periféricas, a posição *para* do Nitrogênio da molécula 4PtTPyP, em relação à posição *meta* da 3PtTPyP, favorece decaimentos de conversão interna (maior Φ_{ic}), enquanto a posição *meta* do Nitrogênio da 3PtTPyP desfavorece tais decaimentos. Por fim, a molécula 3PtTPyP apresenta maior Φ_T , podendo ser usada para PDT.

Tabela 12 - Tempo de decaimento de conversão interna e eficiências quânticas de conversão interna e de conversão para tripleto para o conjunto C.

	Nome	τ_{ic} (ns)	Φ_{ic} (%)	Φ_T (%)
Conjunto C	3TPyP	20,8	60,0	39,4
	3PtTPyP	15,1	54,4	44,4
	4PtTPyP	1,2	85,3	14,2

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.4.1 Conclusões do conjunto C

A inserção, bem como a simetria molecular, causado pelas estruturas periféricas ligadas ao macrociclo, causou grandes alterações nos parâmetros ópticos das moléculas de Porfirina, principalmente na amplitude das seções de choque de absorção na região das bandas Qs. Em relação aos tempos de relaxação e eficiências quânticas desses processos, a Tabela 13 recupera esses valores de forma a apresentar as taxas de forma a se complementarem.

Tabela 13 - Tempos de relaxação e eficiências quânticas para o conjunto C

	Nome	τ_f (ns)	τ_r (ns)	τ_{ic} (ns)	τ_{isc} (ns)	Φ_f (%)	Φ_{ic} (%)	Φ_t (%)
Conjunto C	3TPyP	11,8 ± 0,1	492,5	20,8	30,0 ± 1,0	2,4	60,0	39,4
	3PtTPyP	8,1 ± 0,1	508,1	15,1	18,3 ± 0,7	1,6	54,4	44,4
	4PtTPyP	1,0 ± 0,1	233	1,2	7,0 ± 1,0	0,4	85,3	14,2

Fonte: Elaborada pelo autor.

A porfirina 3PtTPyP possui a eficiência quântica de conversão para tripleto um pouco maior que 3TPyP, isso é devido à posição *meta* do Nitrogênio do grupo piridil favorecer o canal não radiativo (troca entre sistemas). No caso da molécula 4PtTPyP, existe considerável diminuição na eficiência quântica de conversão para tripleto se comparada também à 3TPyP e 3PtTPyP, isso devido à posição *para* do Nitrogênio do grupo piridil favorecer os canais radiativos (4PtTPyP possui curtos τ_f e τ_r). Na 4PtTPyP, o principal decaimento do estado singleto excitado para o estado singleto fundamental é através da conversão interna (Φ_{ic} = 85%), esse é devido à presença do íon pesado Pt e à baixa eficiência quântica de conversão

para tripleto. No entanto, o decaimento via não radiativa é o principal mecanismo de desativação para as três moléculas (3TPyP com $\Phi_{ic} = 60\%$ e 3PtTPyP com $\Phi_{ic}=54,4\%$).

Capítulo 6 Conclusões

Neste trabalho foram determinados diferentes parâmetros fotofísicos de duas classes importantes de materiais orgânicos, as Ftalocianinas e as Porfirinas. Dentre as moléculas de Ftalocianinas foram caracterizados dois conjuntos de moléculas (conjunto A e B), e dentre as moléculas de Porfirina foi caracterizado apenas um conjunto (conjunto C). Através dessa caracterização espectroscópica, foi possível entender e analisar como as estruturas ou íons metálicos alteram ou influenciam os parâmetros fotofísicos dos materiais analisados e, de acordo com isso, tentar discriminar para qual possíveis aplicações esses materiais podem ser empregados.

Técnicas de espectroscopia óptica linear e não linear foram empregadas para determinação das características intrínsecas de cada material. Seções de choque de absorção para o estado fundamental e estados excitados, tanto singlete como tripleto, tempo de vida de fluorescência, tempo de decaimento radiativo, tempo de decaimento por conversão interna, tempo de cruzamento entre sistemas (singlete-triplete), eficiência quântica de fluorescência, eficiência quântica de conversão interna e eficiência quântica de conversão para tripleto foram os parâmetros determinados através das técnicas espectroscópicas.

A figura 44 mostra as taxas de conversão ($K_j = 1/\tau_j$) bem como as eficiências quânticas determinadas para os três conjuntos. No caso do conjunto A, é possível notar a presença do efeito *Loose bolt*. Tal efeito favorece as taxas de decaimento via não radiativa, resultando em um aumento de K_{ic} e uma diminuição de K_r , esse efeito ocorre em maior intensidade na molécula B4 (maior quantidade de estruturas periféricas) que possui maior eficiência quântica de conversão interna, ocorre posteriormente na AB3 e por fim na ABAB. É importante dizer que a molécula ABAB apresenta maiores razões entre as seções de choque de absorção entre os estados excitados (S_1 e T_1) e fundamental (S_0), sendo assim, tal molécula, possui capacidade de ser empregada como limitador óptico. Além disso, tal molécula possui maior eficiência quântica de conversão para tripleto, dessa forma, também possui capacidade de ser empregada como fotossensibilizador em PDT ou PDI.

Figura 44 - Taxas de decaimento e eficiências quânticas dos conjuntos A, B e C.

No caso do Conjunto B é notável que a inserção de diferentes íons metálicos no interior do macrociclo ftalocianínico alteram consideravelmente as taxas de decaimento. Comparando os íons de Zn e Al nota-se que a inserção do íon de Al favorece os decaimentos via não radiativas (o que resulta em consideráveis K_{ic} e pequenas K_r), no caso da inserção do íon Zn é possível dizer que existe favorecimento de K_r e, além disso, devido ao Zn ser mais pesado que o Al, a taxa de conversão para tripleto na molécula tetracarboxi ZnPc é maior que na tetracarboxi AlPc, dessa forma, o emprego da ZnPc em PDT ou PDI pode ser considerado, além disso, tal molécula apresenta as maiores razões entre as seções de choque de absorção entre o estado excitado e fundamental, o que torna possível seu emprego como limitador óptico.

Considerando as moléculas do conjunto C, nota-se que a inserção do grupo periférico que contém um átomo de Pt que é ligado ao Nitrogênio o grupo piridil favorece o decaimento das moléculas via conversão interna, dessa forma todas moléculas possuem decaimento preferencial via não radiativa, além disso, é notável que a posição do nitrogênio do grupo piridil, ao qual são ligados os grupos que contém Pt, altera os tempos de decaimento, sendo que a posição *para* (4PtTPyP) favorece fracamente decaimentos via radiativas (maior K_r , $0,00429 \text{ ns}^{-1}$) e a posição *meta* favorece decaimentos vias não radiativas. Além disso é possível notar que a molécula 3PtTPyP possui maior eficiência quântica de conversão para tripleto e assim, possui capacidade para ser empregada como fotossensibilizador. Por fim, devido as razões das seções de choque entre os estados excitados e fundamentais não serem muito pronunciáveis, é possível dizer que esse conjunto não seria tão bem empregado na construção de limitadores ópticos, no entanto, considerando que na maior parte do espectro do estado excitado (Figura 41) existe a presença de AS, tais moléculas possuem capacidade de serem empregadas como absorvedores saturáveis.

A análise desses parâmetros, para cada conjunto de moléculas, mostrou como as propriedades ópticas e os tempos de relaxamento dos estados são sensíveis à alteração das estruturas químicas. A adição de grupos laterais e/ou íons metálicos influencia fortemente a dinâmica dos estados excitados. As análises, bem como os resultados referentes ao conjunto A e Conjunto B, foram publicados em revistas científicas. (53-54) As análises e os resultados referentes ao conjunto C ainda estão em fase de submissão.

É importante destacar aqui que as moléculas do conjunto B, a tetracarboxi ZnPc e tetracarboxi AlPc, podem ser empregadas em inativação fotodinâmica (PDI, do inglês *photodynamic inactivation*) do herpesvírus bovino tipo 1. (54) Essa investigação foi realizada em conjunto com o professor Pablo Gonçalves, da Universidade Federal de Goiás. PDI envolve os mesmos conceitos utilizados nos fotossensibilizadores na terapia fotodinâmica, ou seja, utiliza um material que possui alta taxa de conversão para o estado tripleto para transformar o Oxigênio molecular (tripleto) em sua forma mais energética (singleto), esse Oxigênio, por oxidação, pode causar danos ao vírus e, assim, inativá-los fotodinamicamente. Os resultados, quando comparando essas duas moléculas, mostram que a molécula Tetracarboxi ZnPc apresenta maior eficiência na inativação fotodinâmica de tal vírus, isso pode ser atribuído às suas maiores eficiências quânticas de fluorescência e conversão para o estado tripleto.

Para finalizar, também é importante dizer aqui, que outros dois materiais orgânicos foram caracterizados espectroscopicamente, são eles a Protoporfirina XI (102) e o Corrol. (99) Essas duas moléculas foram submetidas às técnicas que envolvem espectroscopia óptica linear e não linear. As técnicas de Varredura-Z e Varredura-Z por Luz Branca foram empregadas para obtenção dos parâmetros ópticos não lineares referentes ao estado singleto, e a técnica de Fluorescência por Trem de Pulsos para a determinação dos parâmetros do estado tripleto.

REFERÊNCIAS

- 1 LOPPACHER, C. et al. Direct determination of the energy required to operate a single molecule switch. **Physics Review Letters**. v.90, n.6, p. 066107-1-066107-3, 2003.
- 2 HECHT, E. **Optics**. 2nd ed. New York: Addison-Wesley Inc., 1987.
- 3 BORN, M.; WOLF, E. **Principles of optics**. 6th ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1970.
- 4 GIORDMAINE, J. A. Nonlinear optics. **Physics Today**, v. 21, n. 1, p. 39-44, 1969.
- 5 CLAESSENS, C.G.; HAHN, U.; TORRES, T. Phthalocyanines: from outstanding electronic properties to emerging applications. **Chemical Record**, v. 8, n. 2, p. 75-97, 2008.
- 6 GARCIA, J. et al. Phthalocyanines and related compounds: subunits for the preparation of molecular materials. **Turkish Journal of Chemistry**, v. 22, p. 23-31, 1998.
- 7 GREGORY, P. Industrial applications of phthalocyanines. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, v. 4, n. 4 p. 432-437, 2000.
- 8 SPIKES, J. D. Phthalocyanines; as photosensitizers in biological-systems and for the photodynamic therapy of tumors. **Photochemistry and Photobiology**. v. 43, n. 6, p. 691–699, 1986.
- 9 FRANKEN, P. A. et al. Generation of optical harmonics. **Physical Review Letters**, v. 7, n. 4, p. 118-120, 1961.
- 10 LEZNOFF, C.C.; LEVER, A. B. P. **Phthalocyanines, properties and applications**. New York: Weinheim: Wiley-VCH, 1989.
- 11 KADISH, K. M.; SMITH, K. M.; GUILARD, R. **The porphyrin handbook**. New York: Academic Press, 2000.
- 12 NEMYKIN, V.N. et al. Synthetic approaches to asymmetric phthalocyanines and their analogues. **ARKIVOC**, v. 2014, n. 1, p. 142–204, 2014.
- 13 LUKYANETS, E. A.; NEMYKIN, V. N. The key role of peripheral substituents in the chemistry of phthalocyanines and their analogs. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, v. 14, n. 1, p. 1–40, 2010.
- 14 NEMYKIN, V. N.; LUKYANETS, E. A. Synthesis of substituted phthalocyanines. **ARKIVOC**, v. 2010, n. 1, p. 136–208, 2010.
- 15 MELONEY, C. et al. Picosecond optical phase conjugation using conjugated organic molecules. **Chemistry Letters**, v. 121, n. 1, p. 21-39, 1988.

- 16 SAKAGUCHI, T. et al. Third-order nonlinear optical susceptibilities of solutions of some mesogenic metalotetraphenylporphyrins by nanosecond degenerate four-wave mixing method. **Chemical Letters**, v. 21, n. 2, p. 281-284, 1992.
- 17 RAO, D. V. G. L. N. et al. Third-order nonlinear optical interactions of some benzoporphyrins. **Applied Physics Letters**, v. 58, n. 12, p. 1241-1243, 1991.
- 18 SENGE, M. O. et al. Nonlinear optical properties of porphyrins. **Advanced Materials**, v. 19, n. 19, p. 2737-2774, 2007.
- 19 CALVETE, M.; YANG, C. Y.; HANACK, M. Porphyrins and phthalocyanines as materials for optical limiting. **Synthetic Metals**, v. 141, n. 3, p. 231-243, 2004.
- 20 BARBOSA, N. M. et al. Excited state absorption of porphyrin molecules for pico and femtosecond optical limiting application. **Journal of Applied Physics**, v. 99, n. 12, p. 123103-1-123103-4, 2006.
- 21 XU, Y.F. et al. Graphene hybrid material covalently functionalized with porphyrin: synthesis and optical limiting property. **Advanced Materials**, v. 21, n. 12, p. 1275-1279, 2009.
- 22 SINGH, C.P. et al. All-optical switching characteristics of metalloporphyrins. **Optics Communications**, v. 245, n. 1-6, p. 407-414, 2005.
- 23 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.
- 24 WOHRLE, D. et al. The combination of phthalocyanines and polymers for electrochemically induced processes. **Journal of Macromolecular Science A**, v. 27, n. 9-11, p. 1239-1259, 1990.
- 25 DANZIGER, J. et al. Heterojunctions formed from phthalocyanines and perylene thin films: photoelectrochemical characterization. **Chemistry of Materials**, v. 3, n. 5, p. 821-829, 1991.
- 26 HAGAN, D. J. et al. Self-protecting semiconductor optical limiters. **Optics Letters**, v. 13, n. 4, p. 315-317, 1988.
- 27 DÍAZ, M. M. V; DE LA TORRE, G.; TORRES, T. Lighting porphyrins and phthalocyanines for molecular photovoltaics. **Chemical Communications**, v. 46, n. 38, p. 7090-7108, 2010.
- 28 DOUGHERTY, T. J. et al. Photoradiation therapy for the treatment of malignant tumors. **Cancer Research**, v. 38, n. 8, p. 2628-2635, 1978.
- 29 SPIKES, J. D. J. Chlorins as photosensitizers in biology and medicine. **Journal of Photochemistry and Photobiology B**, v. 6, n. 3, p. 259-264, 1990.

- 30 BLACK, H. S.; MATHEWSROTH, M. M. Protective role of butylated hydroxytoluene and certain carotenoids in photocarcinogenesis. **Photochemistry and Photobiology**, v. 53, n. 5, p.707-716, 1991.
- 31 ROSENTHAL, I. Phthalocyanines as Photodynamic sensitizers. **Photochemistry and Photobiology**, v, 53, n. 6, p. 859-870, 1991.
- 32 MEISEL, P.; KOCHER, T. Photodynamic therapy for periodontal diseases: state of the art. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: bioly**, v. 79, n. 2, p. 159-170, 2005.
- 33 MAISH, T. et al. Antibacterial photodynamic therapy in dermatology. **Photochemical and Photobiological Sciences**, v. 3, n. 10, p. 907-917, 2004.
- 34 GIOVANNETTI, R. The use of spectrophotometry UV-Vis for the study of porphyrins. In: UDDIN, J. (Ed.). **Macro to nano spectroscopy**. Croacia: InTech, 2012.
- 35 SOUZA, T. G. B. **Caracterização espectroscópica da dinâmica populacional em moléculas de Porfirina**. 2015. 113 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.
- 36 GURINOVICH, G.P. et al. The spectroscopy of the porphyrins. **Soviet Physics Uspekhi**, v.6, p. 67-105, 1963. doi: 10.1070/PU1963v006n01ABEH003494.
- 37 ATKINS, P.W. **Physical chemistry**. 6th ed. Oxford: Oxford University Pres, 1998.
- 38 DE LA TORRE, G. et al. Role of structural factors in the nonlinear optical properties of phthalocyanines and related compounds. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 9, p. 3723–3750, 2004.
- 39 MELENOY, C. et al. Picosecond optical phase conjugation using conjugated organic molecules. **Chemistry Letters** v.121, n.1, p. 21-39, 1988.
- 40 GOUTERMAN, M. **The porphyrins**. 3rd ed. New York: Academic Press, 1978.
- 41 UTTAMLAL, M.; SMITH, A.S.H. The excitation wavelength dependent fluorescence of porphyrins. **Chemical Physics Letters**, v. 454, n.4, p. 223-228, 2008.
- 42 BARBOSA NETO, N.M. **Estudo e desenvolvimento de limitadores ópticos**. 2004. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.
- 43 GAN, Q. et al. Photophysical properties and optical limiting property of a soluble chloroaluminumphthalocyanine. **Optics Express**, v. 13, n. 14, p. 5424-5433, 2005
- 44 KUMAR, G. A. et al. Optical absorption and emission spectral studies of phthalocyanine molecules in DMF. **Porphyrins Phthalocyanines**, v.5, p. 456–459, 2001. doi: 10.1002/jpp.339.

- 45 DAYER, M. R.; MOOSAVI-MOVAHEDI, A. A.; DAYER, M. S. Band assignment in hemoglobin porphyrin ring spectrum: using four-orbital model of Gouterman. **Protein & Peptide Letters**, v. 17, n. 4, p. 473-479, 2010.
- 46 GARMIRE, E.M.; YARIV, A. Laser mode-Locking with saturable absorbers. **Journal of Quantum Electronics**, v. 3, n. 6, p. 222-226, 1997.
- 47 APLET, L J.; CARSON, J. W. A Faraday effect optical isolator. **Applied Optics**, v. 3, n. 4, p. 544-545, 1964.
- 48 FENG. L. et al. Non-reciprocal light propagation in a silicon photonic circuit, **Science**, v. 333, n. 6043, p. 729-733, 2011.
- 49 SHANNON, C. E. A symbolic analysis of relay and switching circuits. **Electrical Engineering**, v. 57, n. 12, p. 713–723, 1938.
- 50 BOLZE, F. et al. Molecular photosensitisers for two-photon photodynamic therapy. **Chemical Communications**, v. 53, n. 96, p. 12857-12877, 2017.
- 51 JAEGUER, R.C.; BLALOCK, T.N., **Microelectronic circuit design**. 4th ed. New York: McGraw-Hill, 1997.
- 52 SINGH, C. P.; BINDRA, K. S. Saturation and reverse saturable absorption in semiconductor doped glass and its application to parallel logic gates. **Optical and Quantum Electronics**, v. 47, n. 10, p. 3313–3321, 2015.
- 53 COCCA, L. H. Z. et al. Mechanism of the Zn(II)phthalocyanines' photochemical reactions depending on the number of substituents and geometry. **Molecules**, v. 21, n. 5, p. 635-651, 2016.
- 54 COCCA, L. H. Z. et al. Tetracarboxy-phthalocyanines: from excited state dynamics to photodynamic inactivation against Bovine herpesvirus type 1. **Journal of Photochemistry & Photobiology B: biology**, v. 175, n. 1, p. 1–8, 2017.
- 55 BALDWIN, G. C. **An introduction to nonlinear optics**. New York: Plenum Press, 1971.
- 56 AUSTON, D. H. **Topics in applied physics ultrashort light pulses: picosecond techniques and applications**. New York: Springer-Verlag, 1977.
- 57 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.
- 58 GIBBS, H. M. **Optical bistability: controlling light with light**. Orlando, FL: Academic Press, 1985.

- 59 PRASSAD, P. N.; WILLIAMS, D. J.; **Introdction to nonlinear optical effects in molecules and polymers**. New York: Wiley & Sons Inc., 1991.
- 60 FOWLES, G. R. **Introduction to modern optics**. New York: Holt, Rinehart, 1989.
- 61 NAWA, H. S.; MIYATA, S. **Nonlinear optics of organic molecules and polymers**. Boca Raton, Fla: CRC Press, 1997.
- 62 SHEN, Y. R. **The principles of nonlinear optics**. New York: John Wiley & Sons Inc., 1984.
- 63 BOYD, R.W. **Nonlinear optics**. 3rd ed. Burlington: Academic Press 2008.
- 64 KERR, J. A new relation between electricity and light: dielectrified media birefringent. **Philosophical Magazine**, v. 50, n. 333, p. 337-348, 1875.
- 65 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.
- 66 DE BONI, L. **Não linearidades em azocompostos**. 2004. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.
- 67 PANG, Y.; SAMOC, M.; PRASSAD, P N. Third-order nonlinearity and two-photon-induced molecular dynamics: femtosecond time-resolved transient absorption, Kerr gate, and degenerate four-wave mixing studies in poly (*p*-phenylene vinylene)/sol-gel silica film. **Journal of Chemical Physics**, v. 94, n. 8, p. 5282, 1991.
- 68 JABLONSKI, A. Efficiency of anti-stokes fluorescence in dyes. **Nature**, v. 131, p. 839-840, 1933. doi:10.1038/131839b0.
- 69 DEICHM, V. A. F. **Comportamento de íons Eu(III) ligados a poli(bipiridil-ALT-1,4dihexiloxibenzeno) DILL, e em misturas com poli(vinilcarbazol)**. 2005. Dissertação (Mestrado) - Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.
- 70 VIVAS, M. G. et al. Investigation of ground and excited state photophysical properties of gadolinium phthalocyanine. **Dyes and Pigments**, v. 101, p. 338-343, 2014. doi.org/10.1016/j.dyepig.2013.10.026.
- 71 GOUTERMAN, M.; KHALIL, G.E. Porphyrin free base phosohorescence. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 53, n. 1, p. 88-100, 1974.
- 72 SALEH, B. E. A.; TEICH, M. C. **Fundamentals of photonics**. 2nd ed. Hoboken, N.J: John Wiley & Sons, 2007.
- 73 HILBORN, R. C. Einstein coefficients, cross sections values, dipole moments, and all that. **American Journal of Physics**, v. 50, n. 5, p. 982-986, 1982.

- 74 BUSCH, G. E. et al. Photobleaching and recovery times of the mode-locking dye DODCl. **Chemical Physics Letters**, v. 33, n. 3, p. 412-416, 1975.
- 75 BARBOSA NETO. N. M. et al. Optical limiting of ultrashort pulses by carbon black suspension **Applied Physics B**, v. 78, n. 1, p. 1-3, 2004.
- 76 SHEIKE-BAHAE, M.; SAID, A. A.; STRYLAND, W. V. High-sensitivity, single-beam n_2 measurements. **Optics Letters**, v. 14, n. 17, p. 995-957, 1989.
- 77 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
- 78 MENDONÇA, C. R.; MISOGUTI, L.; ZILIO, S. C. Z-scan measurements with Fourier analysis in ion-doped solids. **Applied Physics Letters**, v. 71, n. 15, p. 2094-2096, 1997.
- 79 MENDONÇA, C. R. **Dinâmica de não linearidades ópticas em macromoléculas e oligômeros**. 2000. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.
- 80 DE BONI, L. et al. Z-scan measurements using femtosecond continuum generation. **Optics Express**. V. 12, n. 17, p. 3921-3927, 2004.
- 81 De BONI, L. et al. Excited state absorption spectrum of chlorophyll obtained with white-light continuum. **Journal of Chemical Physics**, v. 126, n. 3, p. 165102-165105, 2007.
- 82 OLIVEIRA, S.L. et al. Two-photon absorption cross-section spectrum of a π -conjugated polymer obtained using the white-light continuum Z-scan technique. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 2, p. 21911-21913, 2006.
- 83 DE BONI, L. et al. Nonlinear absorption spectrum of ytterbium bis-phthalocyanine solution measured by white-light continuum Z-scan technique. **Chemical Physics Letters**, v.419, n. 4, p. 417-420, 2006.
- 84 DE BONI, L. et al. Pulse train fluorescence technique for measuring triplet state dynamics, **Optics Express** v.19, n. 11, p.10813-10823, 2011.
- 85 DE BONI, L. et al. Two-photon absorption spectrum in diazoaromatic compounds. **Chemical Physics Letters**, v. 463, n.4, p. 360-363, 2008.
- 86 DE BONI, L. et al. Characterization of two and three-photon absorption of polyfluorene derivatives. **Journal of Polymer Science**, v. 52, n. 11. p. 747-754, 2014.
- 87 BARROS, G. et al. Nonlinear refractive index of RECOB (RE = Gd and La) crystals. **Applied Physics B**, v. 94, n. 2, p. 94-221, 2009.

- 88 WANG, C. C.; RACETTE, G. W. Measurement of Parametric gain accompanying optical difference frequency generation. **Applied Physics Letters**, v. 6, n. 8, p. 169-171, 1965.
- 89 MCEWAN, K. J. et al. The nonlinear optical characterization of meso-substituted porphyrin dyes. **Journal of Nonlinear Optical**, v. 9, n. 4, p. 451-468, 2000.
- 90 WANGNESS, R. K. **Electromagnetic fields**. 2nd ed. New York: John Wiley and sons, 1986.
- 91 YARIV, A. **Quantum electronics**. 3rd ed. New York: John Wiley and sons, 1986.
- 92 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.
- 93 HERCHER, M. An analysis of saturable absorbers. **Applied Optics**, v. 6, n. 5, p. 947-954, 1967.
- 94 WEI, T. H. et al. Direct measurement of nonlinear absorption and refraction in solutions of phthalocyanines. **Applied Physics B**, v. 54, n. 1, p. 46-51, 1992.
- 95 SAMOC, M. et al. Real and imaginary components of the third-order nonlinearity of polyaniline dodecylbenzenesulfonic salt. **Optics Letters**, v. 20, n. 24, p. 2478-2480, 1995.
- 96 PETROV, D. V. et al. Nonlinear-optical properties of a poly(vinyl alcohol)-polyaniline interpenetrating polymer network. **Optics Letters**, v. 20, n. 6, p. 554-556, 1995.
- 97 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.
- 98 BASKIN, S.J.; YU, H.Z.; ZEWAİL, A.H. Ultrafast dynamics of porphyrins in the condensed phase: I. free base Tetraphenylporphyrin. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 106, n. 45, p. 9837-9844. 2002.
- 99 PIVETTA, R. C. et al. Synthesis, photophysical properties and spectroelectrochemical characterization of 10-(4-methyl-bipyridyl)-5,15-(pentafluorophenyl) corrole. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry**, v. 332, p. 306-315, 2017. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.09.008>.
- 100 DE BONI, L. et al. Z-scan measurements using femtosecond continuum generation. **Optics Express**, v. 12, n. 17, p. 3921-3927, 2004.
- 101 DE BONI, L.; GAFFO, L.; MENDONÇA, C.R. Resonant nonlinear absorption in Zn-Phthalocyanines. **Journal of Chemistry A**, v. 112, n. 30, p. 6803-6807, 2008.

102 GOTARDO, F. et al. Investigating the intersystem crossing rate and triplet quantum yield of Protoporphyrin IX by means of pulse train fluorescence technique. **Chemical Physics Letters**, v. 674, p. 48–57, 2017. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.02.055>.

103 DE SOUZA, T.G.B. et al. Studying the intersystem crossing rate and triplet quantum yield of meso-substituted porphyrins by means of pulse train fluorescence technique. **Porphyrins Phthalocyanines**, v 20, n. 1, p. 282-291, 2016.

104 LAKOWICZ, J. T. **Principles of fluorescence spectroscopy**. 3rd ed. New York: Springer, 2006.

105 TOPAL, S. Z. et al. Modulation of the electronic and spectroscopic properties of Zn phthalocyanines by their substitution pattern. **Dalton Transactions**, v. 43, n. 18, p. 6897-6908, 2014.

106 MANSOUR, J. W. K. Enhanced reverse saturable absorption and optical limiters in heavy atom substituents in phthalocyanines. **Optics Letters**, v. 19, n. 9, p. 625-627, 1994

107 HASHIMOTO, T. et al. Theoretical study of the Q and B bands of free-base, magnesium, and zinc porphyrins, and their derivatives. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 103, n. 12, p 1894–1904, 1999

108 FONDA, H. N. et al. Spectroscopic, photophysical, and redox properties of some meso-substituted freebase porphyrins. **Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 27, p. 7024–7033, 1993.