

# UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

FACULDADE DE FILOSOFIA, CIÊNCIAS E LETRAS DE RIBEIRÃO PRETO  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA APLICADA À MEDICINA E BIOLOGIA

## “Estudos das características fotofísicas da porfirina meso-tetrasulfonatofenil (TPPS<sub>4</sub>): efeitos da protonação e interação com micelas de CTAB”

PABLO JOSÉ GONÇALVES

Tese apresentada à  
Faculdade de Filosofia, Ciências e  
Letras de Ribeirão Preto da  
Universidade de São Paulo, como parte  
das exigências para obtenção do título  
de Doutor em Ciências. Área: Física  
Aplicada à Medicina e Biologia

Ribeirão Preto – SP  
2006

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**FACULDADE DE FILOSOFIA, CIÊNCIAS E LETRAS DE RIBEIRÃO PRETO**

**DEPARTAMENTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA APLICADA À MEDICINA E BIOLOGIA**

**“Estudos das características fotofísicas da porfirina meso-tetrasulfonatofenil (TPPS<sub>4</sub>): efeitos da protonação e interação com micelas de CTAB”**

**PABLO JOSÉ GONÇALVES**

**ORIENTAÇÃO: PROF. DR. IOURI BORISSEVITCH**

**CO-ORIENTAÇÃO: PROF. DR. SÉRGIO CARLOS ZILIO**

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para obtenção do título de Doutor em Ciências. Área: Física Aplicada à Medicina e Biologia

Ribeirão Preto – SP  
2006

*Esta tese é dedicada a meus pais José e Odete, minha irmã Priscila e a Elaine, todos que me apoiaram nesses anos.*

## *Agradecimentos*

*Ao prof. Iouri E. Borissevitch pela dedicação na orientação deste trabalho, pela confiança em mim depositada, pelas discussões e ensinamentos e pela amizade que se estabeleceu nesse período de convivência.*

*À profa. Galina pelo apoio e palavra amiga em todos os momentos.*

*Ao prof. Sérgio C. Zílio, pela co-orientação, pelas discussões, por ceder sua estrutura e recursos para realizar este trabalho.*

*Aos amigos Leonardo, Lucimara, Samuel e Newton, meus colaboradores, pelas discussões e pela participação direta no desenvolvimento deste trabalho.*

*Aos amigos do grupo de Fotobiofísica (USP-Ribeirão): Prof. Amando, Ana Paula, Cássia, Douglas, Ernando, Fábio, Luciana, Marcelo, Marina pela amizade e convivência neste período.*

*Aos amigos do grupo de Fotônica (USP-São Carlos): Cleber, Danielzinho, Joatan, Lino, Paulo Franzen, Ubaldo e Marcos.*

*Ao DFM, a USP e aos órgãos de fomento: Capes, CNPq e Fapesp.*

# Índice

resumo	1
abstract	3
Capítulo 1: Porfirina, uma visão geral	5
1.1. Introdução	6
1.2. Referências bibliográficas	13
Capítulo 2: Aspectos Teóricos	16
2.1. Introdução	17
2.2. Fotofísica de uma molécula típica	18
2.3. Fundamentos da óptica não linear	26
2.4. Processos não Paramétricos e a Dinâmica Populacional	27
2.5. Referências bibliográficas	32
Capítulo 3: Materiais e Métodos	35
3.1. Introdução	36
3.2. Material	36
3.2.1. A porfirina TPPS <sub>4</sub>	36
3.2.2. Surfactantes e Micelas	38
3.2.3. Interações entre porfirinas e surfactantes	40
3.3. Métodos – Princípios Básicos	42
3.3.1. Espectroscopia de Absorção Óptica	42
3.3.2. Fluorescência	44
3.3.3. Flash-Fotólise	46
3.4. Métodos experimentais não lineares	51
3.4.1. A técnica Varredura-Z	51
3.5. Referências bibliográficas	59

Capítulo 4: Efeito da protonação e da interação com micelas de CTAB nas características fotofísicas da porfirina TPPS <sub>4</sub> .	61
4.1. Introdução	62
4.2. Modelo adotado	63
4.3. Resultados obtidos por técnicas ópticas lineares	64
4.4. Resultados obtidos por técnicas ópticas não lineares	69
4.5. Discussão e conclusões	78
4.6. Referências Bibliográficas	83
Capítulo 5: Espectro do estado singlete excitado da porfirina TPPS <sub>4</sub> . Aplicação em limitação óptica em regime de sub-nanossegundos.	83
5.1. Introdução	84
5.2. O modelo empregado	84
5.3. Resultados obtidos utilizando um sistema OPA	85
5.3.1. Varredura-Z utilizando um sistema OPA	85
5.3.2. Detalhes experimentais	85
5.3.3. Resultados	87
5.4. Varredura-Z utilizando pulsos ultracurtos de luz branca	91
5.4.1. Geração de luz branca	92
5.4.2. Detalhes experimentais	94
5.4.3. Resultados	97
5.5. Conclusões	101
5.6. Referências Bibliográficas	102
Capítulo 6: Considerações Finais	104
6.1. Conclusões Finais	105
6.2. Perspectivas Futuras	108
Apêndice A: Processos Ópticos Paramétricos	110
Apêndice B: Aplicações.	119
Apêndice C: Produção bibliográfica durante o doutorado.	129

## Resumo

Neste trabalho, estudamos as características fotofísicas da porfirina meso-tetrasulfonatofenil (TPPS<sub>4</sub>) em sua forma protonada e não protonada. Foi obtido o conjunto completo dos parâmetros fotofísicos de estados excitados da TPPS<sub>4</sub> em solução aquosa e na presença de micelas do surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). Os parâmetros obtidos foram: seções de choque do estado fundamental e dos excitados singleto e tripleto, tempos de vida dos estados excitados singleto e tripleto, taxas de decaimento radiativo, da conversão interna e do cruzamento intersistemas e rendimentos quânticos da fluorescência e do estado tripleto. Foram empregadas as técnicas ópticas lineares espectroscópicas de absorção UV/Vis, de fluorescência estática e resolvida no tempo, flash-fotólise e uma técnica óptica não linear Varredura-Z. Comparando os dados obtidos com os da literatura confirmamos que a técnica Varredura-Z em todos os regimes utilizados é confiável e útil para estudo das características dos estados excitados. Foi observado que a protonação afeta todos os parâmetros obtidos: aumenta todas as taxas da decaimento da energia de excitação, diminuindo assim os tempos de vida dos estados excitados, aumenta o rendimento quântico da fluorescência e diminui o do estado tripleto.

Através de dois regimes da Varredura-Z: amplificação paramétrica (OPA) e de pulsos ultracurtos de luz branca (LB), foi obtido o espectro de absorção do estado singleto excitado na região de 460 a 800 nm. Foi observado que a forma da TPPS<sub>4</sub> protonada possui uma alta absorção do estado singleto excitado na região de 460 a 620 nm. Analisando os resultados obtidos podemos concluir que a TPPS<sub>4</sub> é um composto promissor para aplicação como limitador óptico na região espectral visível e como uma chave óptica, sendo que na forma não protonada ela será eficiente na escala de femto- a picossegundos, enquanto que na forma protonada na escala de femto- a nanossegundos.

Na presença de micelas de CTAB os parâmetros obtidos estão próximos dos valores encontrados para porfirina não protonada e completamente diferente

daqueles da forma protonada. Além disso, na aplicação da Varredura-Z em regime LB foi observado um efeito acumulativo, devido à dispersão temporal da luz branca (*chirp*). Este efeito é mais pronunciado para forma protonada, devido sua banda Q de absorção coincidir com a região de maior potência da luz branca.



## Abstract

In this work, we study photophysical characteristics of meso-tetrakis sulphonatophenyl porphyrin (TPPS<sub>4</sub>) in protonated and nonprotonated states. We obtained the whole set of photophysical parameters of TPPS<sub>4</sub> excited states in homogeneous aqueous solution and in the presence of micelles from cationic detergent cetyltrimethylammonium bromide (CTAB). The parameters obtained were: ground and excited singlet and triplet states cross sections; intersystem-crossing, internal conversion and radiative rate constants; singlet and triplet states life times and fluorescence and triplet state quantum yields. The techniques employed were linear optical ones: UV/Vis absorption and fluorescence spectroscopies, time-resolved fluorescence, flash-photolysis, and nonlinear Z-scan. We have confirmed, comparing obtained data with those from literature, that Z-scan in all its applied regimes is reliable and useful to study the excited state characteristics. It was observed that protonation affects all TPPS<sub>4</sub> photophysical parameters: increases all rate constants of the excited energy dissipation thus reducing the excited state lifetimes, increases the fluorescence quantum yield and reduces the triplet state quantum yield.

The singlet excited state absorption spectrum was obtained in the 460-800 nm region, with two Z-scan regimes: optical parametric amplification - OPA with 120-140 fs pulses and white light ultrashort pulses. It was observed that the protonated TPPS<sub>4</sub> form possesses intense absorption of its singlet excited state in the 460-620 nm region. Basing on the obtained data analysis we can conclude that TPPS<sub>4</sub> is promising for application as optical limiters in the visible spectral range and optical switching: in its nonprotonated form it can be effective in the range from femto- up to picoseconds while in its protonated form – in the range from femto- up to nanoseconds. In the presence of CTAB micelles the TPPS<sub>4</sub> parameters were close to those found for its nonprotonated state and completely different from the values for the protonated one. Besides, we observed an

accumulative effect due to white light time dispersion (*chirp*), which was more pronounced for the protonated state, since its Q absorption band coincided with white light high potency region.

# Capítulo 1

## Porfirinas, uma visão geral

*Neste capítulo apresentaremos uma introdução a este trabalho de doutorado, alguns aspectos gerais sobre as porfirinas, suas características interessantes e algumas de suas aplicações. Ao final será apresentado um breve resumo de cada capítulo desta tese.*

## 1.1. Introdução

As porfirinas pertencem a uma distinta classe de compostos macrocíclicos vastamente encontrada na natureza possuindo importantes funções no metabolismo de seres vivos e como sítios ativos em diversos processos biológicos como na ligação e transporte de oxigênio (mioglobina e hemoglobina), fotossíntese (clorofila) e transferência de elétrons (citocromo c) [1,2].

Devido a algumas de suas características específicas, as porfirinas são aplicadas em diversas áreas tecnológicas, biológicas e na medicina moderna. Dentre estas características, podemos destacar: intensa absorção óptica, alta estabilidade química e fotoquímica, ação catalítica, alta afinidade a se agregar o que leva a formação de estruturas do alto nível de organização, alta afinidade com estruturas biológicas, intensa atividade fotodinâmica, etc.

A base da estrutura das porfirinas (Fig. 1.1) é um anel macrocíclico que contém quatro anéis pirróis (A a D) ligados por pontes metil (5,10,15,20), também conhecidos como posições *meso*. Este tipo de estrutura permite alterações da estrutura da molécula através da introdução de íons metálicos, ou simplesmente prótons, no centro do anel e a ligação de diversos substituintes periféricos sem comprometer a estabilidade do anel central [3,4]. Estas modificações produzem alterações em suas propriedades possibilitando obter moléculas com características desejadas.

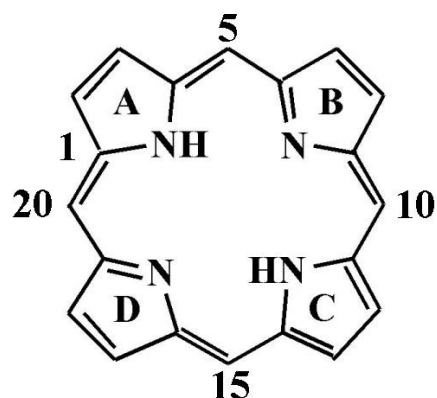


Fig. 1.1. Estrutura química do anel macrocíclico da porfirina.

A formação de complexos metálicos com porfirinas resulta em importantes funções de atividades biológicas específicas como, por exemplo [1,2]:

- o transporte do oxigênio no organismo pela hemoglobina, que é um complexo de uma porfirina com ferro;
- os complexos de porfirina com manganês são compostos responsáveis pelo processo da fotossíntese;
- o complexo da porfirina com o cobalto que forma a vitamina B<sub>12</sub>;
- as cores das penas em alguns pássaros são devido os complexos das porfirinas de cobre, etc.

Além disso, há inúmeras moléculas derivadas de porfirinas sintéticas que têm sido preparadas e estudadas para propósitos que abrangem desde a pesquisa básica às aplicações funcionais. Devido sua capacidade de ligar aos gases e de atuar como centro ativo em reações catalíticas, filmes baseados em porfirinas em superfícies de metais ou semicondutores têm sido empregados como sensores químicos e de gás e em materiais catalíticos, em particular em novos dispositivos

biomiméticos, como também inúmeras aplicações em outras áreas da química analítica [5].

Uma das características importantes que as porfirinas apresentam é a intensa absorção na região espectral visível. O espectro de absorção típico das porfirinas exibe uma intensa absorção próxima a 400 nm (região B ou banda de Soret) e ainda na região de 450 a 700 nm (região de bandas Q). As características do espectro de absorção das porfirinas se devem a uma extensa conjugação  $\pi$  em sua estrutura com transições eletrônicas  $\pi-\pi^*$ . Modificações na estrutura das porfirinas como a formação de complexo com metais, protonação dos átomos do nitrogênio do anel ou a substituição de grupos periféricos, podem causar sensíveis alterações no número, na intensidade e na posição das bandas de absorção. É característico, dos complexos metálicos de porfirinas, apresentarem duas bandas de absorção na região Q, enquanto que as porfirinas não metaladas (porfirinas de base livre) possuem quatro bandas nessa mesma região [1].

Sob a irradiação de alta intensidade, como lasers, as porfirinas apresentam características ópticas não lineares, como absorção e refração não linear [6,7]. Estudos prévios mostram que estes processos fazem das porfirinas composto de grande potencial para aplicações tecnológicas incluindo limitação óptica [8,9] e chaveamento óptico [10,11].

Características como a alta afinidade por tecidos tumorais, atividade fotodinâmica, alta estabilidade, absorção na região espectral da “janela terapêutica” (600 – 800 nm), onde os tecidos biológicos são relativamente

transparentes, torna as porfirinas como fotossensibilizadores comumente empregados na terapia fotodinâmica (PDT) [12].

Portanto, a possibilidade de manipular as propriedades físicas e químicas das porfirinas a nível molecular as tornam compostos extremamente promissores para diversas aplicações técnicas, biológicas e médicas e conseqüentemente as tornam objetos versáteis para pesquisas em diversas áreas do conhecimento.

Para que suas aplicações sejam mais efetivas e seu potencial melhor explorado, é importante conhecer o conjunto completo das características fotofísicas de porfirinas, tais como sessões do choque dos estados fundamentais e excitados, tempos de vida e rendimentos quânticos dos estados excitados e constantes elementares dos processos da dissipação da energia de excitação. Por exemplo, o conhecimento dessas características e suas dependências da estrutura da porfirina e das características do ambiente onde as porfirinas se encontram é necessário para sintetizar as porfirinas e construir sistemas mais eficientes para dispositivos da óptica não linear. Por outro lado, a eficácia das porfirinas em Terapia Fotodinâmica é atribuída à transferência de energia do estado tripleto da porfirina ao estado fundamental tripleto do oxigênio molecular. Então, seção de choque, rendimento quântico e tempo de vida do seu estado tripleto poderiam dar informações de grande valia para esta aplicação. Tal aplicação é um assunto que vem sendo estudado há vários anos por diversos grupos de pesquisa no mundo e, particularmente, é de grande interesse para o nosso grupo de pesquisa.

Em suas aplicações biológicas e médicas as porfirinas estarão em contato com diferentes estruturas celulares como membranas, proteínas, DNA e outros. Estas interações podem produzir vários efeitos, tais como, agregação, protonação ou desprotonação da porfirina ou mudanças nas características físico-químicas do microambiente onde a porfirina se encontra, produzindo assim mudanças em suas características fotofísicas e afetando sua eficácia nas aplicações. Em particular, a ligação com outras estruturas microorganizadas pode resultar em um engrandecimento de características não lineares das moléculas orgânicas. Um exemplo importante e ilustrativo deste efeito é encontrado na bacteriorhodopsina, que vem sendo estudada atualmente para aplicações em holografia [13,14], chaveamento óptico [15] e memória óptica 3D [16,17]. Esta molécula é formada pela interação do retinal com uma proteína chamada bacterioopsina [18]. Nesta interação o índice de refração não linear do retinal aumenta de seis ordens de grandeza [19,20] e a sua secção de choque da absorção de dois fótons torna-se uma das maiores encontradas na natureza [21]. Desta forma, é de fundamental importância analisar como estas interações irão influenciar nas características fotofísicas das porfirinas.

Baseando nestas razões, podemos acreditar que o estudo dos processos fotofísicos de porfirinas e o efeito nessas características das suas interações com os sistemas envolventes são de grande interesse científico, tendo também em vista suas possíveis aplicações práticas.

Dentre as porfirinas destacamos a meso-tetra sulfonatofenil (TPPS<sub>4</sub>) é uma porfirina sintética, solúvel em água, que apresenta várias características importantes como absorção e refração não linear [22-25], alto rendimento



quântico de formação do tripleto [26,27], o que a torna promissora para diversas aplicações.

O objetivo deste trabalho é o estudo das características fotofísicas da porfirina TPPS<sub>4</sub>, em solução aquosa e na presença de micelas de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), visando aplicações futuras tanto em dispositivos fotônicos quanto na medicina moderna.

Através do estudo da dinâmica de estados excitados foram determinados os seguintes seus parâmetros fotofísicos: as seções de choque de absorção do estado fundamental e dos estados excitados, tempos de vida, rendimentos quânticos de fluorescência e da formação do estado tripleto, as taxas de decaimento radiativo, conversão interna e cruzamento intersistemas. Para isso, foram empregadas as técnicas espectroscópicas como a absorção óptica, fluorescência estática e resolvida no tempo, flash fotólise e a técnica de varredura-Z.

O trabalho de doutorado será apresentado em capítulos que serão detalhados a seguir. No capítulo 2 apresentaremos os aspectos teóricos envolvidos neste trabalho. Faremos um resumo dos processos fotofísicos envolvendo os estados excitados, a necessidade de empregar as técnicas ópticas não lineares e uma visão geral dos conceitos da óptica não linear relevantes ao trabalho. O capítulo 3 traz informações sobre o material e os métodos empregados. Neste capítulo iremos apresentar a porfirina TPPS<sub>4</sub>, as micelas de CTAB e as técnicas experimentais utilizadas.

Os resultados serão apresentados em dois capítulos: no capítulo 4 apresentaremos o estudo da dinâmica de estados excitados da porfirina TPPS<sub>4</sub> em seus estados protonado e não protonado, em solução aquosa e na presença de micelas de CTAB. Os parâmetros obtidos formam um completo conjunto de

parâmetros fotofísicos envolvidos na absorção e relaxação da porfirina. Estes dados trazem informações tanto para aplicações em fotônica quanto em PDT. No capítulo 5 estudaremos a absorção do estado singlete excitado em função de sua protonação, obtivemos um espectro de 460 a 800 nm empregando a técnica de Varredura-Z com pulsos de 120-140 fs e com um pulso de luz branca. Discutiremos sua aplicação como limitador óptico de pulsos ultra-curtos em regimes de femto até nanossegundos e os efeitos acumulativos encontrados na luz branca.

No capítulo 6 apresentaremos as conclusões deste trabalho e as perspectivas futuras. No apêndice A será apresentado um resumo dos processos ópticos paramétricos, no apêndice B algumas aplicações de conceitos como a dinâmica populacional empregada na limitação óptica e a Terapia Fotodinâmica, no apêndice C a produção bibliográfica e finalmente no apêndice D os artigos já publicados.

## 1.2. Referências

- [1]. K. Kalyanasundaram, *Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes*, Academic Press: London 1992.
- [2]. D. Voet, J.G. Voet, “Biochemistry”, John Wiley & Sons Inc. 2<sup>a</sup>. Ed., New York.
- [3]. G. de la Torre, P. Vasquez, F. Agulló-López, T. Torres, *Chem. Rev.* 104 (2004) 3723.
- [4]. D. Dini, M Hanack, HJ Egelhaaf, JC Sancho-Garcia, J Cornil, *J Phys Chem B* 109 (12) (2005) 5425.
- [5]. M. Biesaga, K. Pyrzyska, M. Trojanowicz, *Talanta*, 51, Issue (2000) 209.
- [6]. K. Kandasamy, K.D. Rao, R. Deshpande, P.N. Puntambekar, B.P. Singh, S.J. Shetty, T.S. Srivastava, *Appl. Phys. B* 64 (1997) 479.
- [7]. K. Kandasamy, P.N. Puntambekar, B.P. Singh, S.J. Shetty, T.S. Srivastava, *J. Nonlin. Opt. Phys. Mater.*, 6, (3) (2000) 361.
- [8]. M. Calvete, G. Y. Yang, M.Hanack, *Synth. Metals*, 141 (2004) 231.
- [9]. R. Lepkowicz, A. Kobaykov, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, *J. Opt. Soc. B* 19 (2002) 94.
- [10]. MP Oniel, MP Niemczyk, WA Svec, D Gosztola, GL Gaines, MR Wasilewski, *Science* 257 (5066): (1992) 63.
- [11]. Y Wakayama, K Ogawa, T Kubota, H Suzuki, T Kamikado, S Mashiko *Appl Phys Lett.* 85 (2): (2004) 329.

- [12]. TJ Dougherty, JE Kaufman, A Goldfarb, KR Weishaupt, D Boyle, A Mittleman; *Cancer Res.* 38, (1978) 2628.
- [13]. SR Kothapalli, PF Wu, CS Yelleswarapu, DVGLN Rao, *Appl Phys Lett* 85 (24) (2004) 5836.
- [14]. PF Wu, M Bhamidipati, M Coles, DVGLN Rao, *Chem Phys Lett* 400 (4-6) (2004) 506.
- [15]. PF Wu, DVGLN Rao, BR Kimball, M Nakashima, BS DeCristofano, *Appl Phys Lett* 81 (20): (2002) 3888.
- [16]. JA Stuart, DL Marcy, KJ Wise, RR Birge, *Synthetic Met* 127, (2002) 3.
- [17]. RR Birge, *Computer* 25 (11), (1992) 56.
- [18]. W Stoeckenius, RH Lozier, RA Bogomolni, *BBA*, 505, 215-278 (1979).
- [19]. AG Bezerra-Jr, ASL Gomes, CP de Melo, CB de Araújo, *Chem. Phys. Lett.* 276, (1997) 445.
- [20]. DVGLN Rao, FJ Aranda, Z Chen, JA Akkara, DL Kaplan, M Nakashima, *J. Nonlin. Opt. Phys.&Mater.*, 5 (1996) 331.
- [21]. RR Birge, PA Fleitz, AF Lawrence, MA Masthay, CF Zhang, *Mol Cryst Liq Cryst.* 189, (1990) 107.
- [21] E. Collini, C. Ferrante, R. Bozio: *J. Phys. Chem B* 109 (2005) 2.
- [23]. I.E. Borissevitch, N.Rakov, G.S.Maciel, C.B. de Araújo, *Appl. Opt.* 39 (2000) 4431.
- [24]. I.E. Borissevitch, A.G. Bezerra Jr., A.S.L. Gomes, R.E. Araujo, C.B. de Araújo, K.M.T. Oliveira, M. Trsic, *J. Porph. Phtalocyanines*, 5 (2001) 51.

- [25]. A.G. Bezerra Jr, I.E. Borissevitch, R.E. Araujo, A.S.L. Gomes, C.B. de Araújo, *Chem. Phys. Lett.* 318 (2000) 511.
- [26]. P. Kubat, J. Mosinger, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 96 (1996) 93.
- [27]. M. Lapes, J. Petera, M. Jirsa, J. Photochem. Photobiol. B: Biol. 36, (1996) 205.

## Capítulo 2

### Aspectos Teóricos

*Neste capítulo iremos discutir alguns aspectos teóricos relacionados com este trabalho. Inicialmente, apresentaremos os processos fotofísicos envolvidos em um composto orgânico como a porfirina, em seguida alguns fundamentos teóricos de Óptica não linear e finalmente o exemplo da dinâmica populacional e seus processos de absorção saturada e saturada reversa importantes para aplicações em limitação óptica, chaveamento óptico e Terapia Fotodinâmica.*

## 2.1. Introdução

Os avanços tecnológicos recentes levam à necessidade do desenvolvimento de dispositivos que apresentam alto desempenho como tempos de respostas ultracurtos, memórias de alta capacidade, rapidez em receber, armazenar, enviar e processar uma grande quantidade de informações. Estas características podem ser alcançadas em dispositivos que empregam fótons em lugar dos elétrons da tradicional eletrônica. A busca por materiais que apresentam características adequadas a estas aplicações vem sendo feita em uma nova área de pesquisa denominada fotônica.

Atualmente as moléculas orgânicas, com extensa conjugação  $\pi$ , vêm emergindo como materiais de grande potencialidade para futuras aplicações fotônicas [1,2]. Isto se deve às intensas não linearidades ópticas, flexibilidade de manipulação estrutural e baixo custo, dentre outros. Encontram-se interessantes trabalhos de pesquisas empregando estas moléculas para aplicações em memórias 3-D [3-5], chaveamento óptico ultra-rápido [6-9], limitação óptica [10-13], fototerapias [14-17], etc.

Para que a escolha dos materiais seja mais eficiente para uma dada aplicação é necessário conhecer o conjunto completo das características fotofísicas desses materiais. Para determinar tais características empregam-se técnicas espectroscópicas e alguns métodos ópticos não lineares. Diante disso, apresentaremos nesse capítulo conceitos relevantes para o desenvolvimento deste trabalho, como os princípios de fotofísica e óptica não linear.

## 2.2. Fotofísica de uma molécula típica

Os processos fotofísicos estão associados à absorção de radiação eletromagnética por uma molécula e à subsequente relaxação [18,19]. Estes processos são adequadamente explicados por um diagrama que mostra os níveis de energia da molécula e permitem analisar as transições envolvidas tanto nos processos de absorção quanto nos de relaxação.

Os fundamentos da fotofísica foram intensamente estudados e elaborados na década de quarenta do século passado, sendo que o principal passo para esclarecer tais processos foi apresentado pelo físico Alexander Jablonski [20]. Em seu modelo original, Jablonski trata dos processos de absorção e relaxação de uma molécula baseando-se em um diagrama de energia de estados eletrônicos moleculares. O modelo inicial era muito diferente do que conhecemos atualmente, entretanto a sua grande contribuição foi atribuir a presença de um estado metaestável, que mais tarde veio a ser reconhecido como um estado tripleto [21].

A forma atual do diagrama de Jablonski representa o estado fundamental de uma molécula e seus estados excitados singletos e tripletos, conforme representado na Fig. 2.1. Os nomes singlete e tripleto se justificam pela multiplicidade destes níveis que é dada através da expressão  $2S + 1$ , onde  $S$  é o número quântico de spin eletrônico total. Em um estado singlete a soma dos spins de todos os elétrons da molécula (spin total) é nulo ( $S = 0$ ), enquanto que em um estado tripleto encontram-se dois elétrons com os spins paralelos e  $S = 1$ .



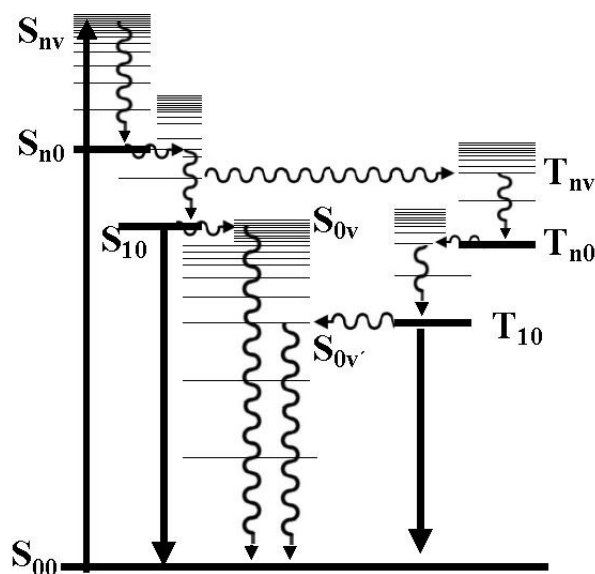


Fig. 2.1. diagrama de níveis de energia de uma molécula orgânica. Os estados singletos e tripletos estão representados por S e T, respectivamente. Modificado de [19].

No diagrama, os níveis de energia eletrônicos moleculares estão representados por linhas horizontais separadas verticalmente pela diferença de energia entre eles. A cada nível eletrônico estão associados níveis vibracionais (menores) e rotacionais (não mostrados), de maneira que os estados eletrônicos (n) e vibracionais (v) da molécula sejam indicados pelos índices subscritos como  $S_{nv}$  ou  $T_{nv}$  ( $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ ;  $v = 0, 1, 2, 3, \dots$ ). Conforme a distribuição estatística de Boltzmann, a temperatura ambiente, a grande maioria das moléculas se encontra nos níveis de menor energia vibracional  $S_{n0}$  e  $T_{n0}$ .

O estado caracterizado pela menor energia eletrônica possível ( $S_{0v}$ ), é denominado de estado fundamental e à temperatura ambiente o nível mais populado desse estado é  $S_{00}$ .

Os processos fotofísicos primários associados à absorção da luz por uma molécula e subsequente relaxação podem ser analisados da seguinte forma:

quando um fluxo de fótons incide no material, suas moléculas podem absorver energia e sofrer uma transição do estado fundamental para um estado excitado. A transição pode acontecer entre diferentes estados eletrônicos, vibracionais ou rotacionais da molécula produzindo em geral uma transição eletrônica-vibracional-rotacional. Na diagrama da Fig. 2.1 essas transições estão mostradas pelas setas retilíneas verticais, orientadas para cima.

A probabilidade da absorção de um fóton por um sistema quântico de dois níveis (1 e 2) é caracterizada pela seção de choque de absorção ( $\sigma_{12}$ ), definida como a taxa de absorção de energia por moléculas no nível 1 para o nível 2 pela intensidade da radiação incidente ( $I$ ) [22]:

$$\sigma_{12}(\nu) = \frac{h\nu W_{12}(\nu)}{I} \quad (2.01)$$

onde  $W_{12}(\nu)$  é a taxa de transição da absorção entre do estado 1 para o 2, que depende da frequência  $\nu$ , e  $h\nu$  é a energia da radiação incidente.

Os valores da seção de choque e coeficiente de absorção molar ( $\epsilon$ ) dependem da natureza de transição envolvida [19,23]. Transições entre os estados eletrônicos que possuem a mesma multiplicidade de spin  $S_m \rightarrow S_n$  ou  $T_m \rightarrow T_n$  ( $n > m$ ) são da ordem de  $10^{-20}$  -  $10^{-16}$  cm<sup>2</sup>. Enquanto que transições entre os estados de spin diferente são proibidas pelas regras da seleção ( $\Delta S = 0$ ) e por isso os valores característicos de  $\sigma$  para essas transições são aproximadamente de  $10^{-23}$ - $10^{-25}$  cm<sup>2</sup>. Para transições entre os estados vibracionais do mesmo estado eletrônico os valores característicos são aproximadamente de  $10^{-22}$  cm<sup>2</sup>.

Após a absorção da radiação, a molécula se encontra em um estado com excesso da energia e se ela não sofrer nenhuma reação ou “degradação”, irá encontrar alguma forma de perder esta energia e retornar ao estado fundamental  $S_{00}$ . Os processos de perda de energia entre dois estados eletrônicos podem ser: radiativos ou não radiativos. Os radiativos consistem na relaxação por emissão de radiação e são denominados de fluorescência e fosforescência, quando envolvem transições de  $S_{10} \rightarrow S_{0v}$  e  $T_{10} \rightarrow S_{0v}$ , respectivamente. Geralmente são caracterizados por uma taxa ( $k_r$ ) e estão representados pelas setas retilíneas orientadas para baixo, Fig. 2.1.

Os processos não radiativos que ocorrem entre estados eletrônicos de mesmo spin,  $S_n \rightarrow S_m$  ou  $T_n \rightarrow T_m$  ( $n > m$ ), são chamados de conversão interna (ci) e são caracterizados pela taxa  $k_{ci}$ . Aqueles que ocorrem entre os estados do spin diferente  $S_n \rightarrow T_m$  são denominados de cruzamento intersistemas (cis) e são caracterizados pela taxa  $k_{cis}$ . Devido à regra de seleção de spin, que proíbe transições entre estados de diferentes multiplicidades, geralmente  $k_{ci} \gg k_{cis}$ . Ambos os processos não radiativos ocorrem de forma isoenergética entre os estados vibracionais dos estados inicial e final e são representados pelas setas onduladas horizontais.

Em um estado eletrônico a relaxação ocorre entre os níveis vibracionais de maior ( $S_{nv}$  ou  $T_{nv}$ ) para os de menor energia finalizando no nível da energia menor possível ( $S_{n0}$  ou  $T_{n0}$ ). Este processo é denominado de relaxação vibracional e está ilustrado na figura como setas onduladas orientadas de cima

para baixo. Apresentam tempos característicos extremamente rápidos da ordem de femtossegundos a picossegundos. Alguns destes detalhes das transições serão omitidos em outras figuras deste trabalho por motivos de simplificação.

Desta forma, após uma absorção  $S_{00} \rightarrow S_{nv}$  (Fig.2.1), ocorrerá uma rápida relaxação vibracional não radiativa de  $S_{nv} \rightarrow S_{n0}$  seguida por uma conversão interna  $S_{n0} \rightarrow S_{1v}$ . Neste estado seguirá uma nova relaxação vibracional  $S_{1v} \rightarrow S_{10}$ . Em  $S_{10}$  as moléculas podem: i) relaxar de volta ao estado fundamental radiativamente, ou ii) não radiativamente sofrendo uma conversão interna  $S_{10} \rightarrow S_{0v}$  ou iii) não radiativamente sofrendo um cruzamento intersistemas  $S_{10} \rightarrow T_{nv}$ .

A relaxação do estado excitado  $S_{10}$  será governada por um decaimento, que leva em consideração todos os processos descritos previamente, que nos permite escrever a taxa de decaimento do estado singleto como a soma de todos estes processos da seguinte forma:

$$\frac{dn_{S_1}}{dt} = -(k_r + k_{nr} + k_{cis})n_{S_1} \quad (2.02)$$

considerando que a soma de todas estas taxas é a taxa do decaimento do estado  $S_{10}$ , podemos reescrever esta equação como:

$$\frac{dn_{S_1}}{dt} = -k_{S_1} n_{S_1} = -\frac{n_{S_1}}{\tau_{S_1}} \quad (2.03)$$

onde  $n_{s_1}$  é o número de partículas excitadas em um dado instante de tempo  $t$  após a excitação (absorção) e  $\tau_{s_1}$  é o tempo de vida do estado  $S_{10}$ . Lembrando que  $n_{s_1}(t) = n_{s_1}^0$ , em  $t = 0$ , a integração desta equação fica:

$$n_{s_1}(t) = n_{s_1}^0 e^{-t/\tau_{s_1}} \quad (2.04)$$

Como consequência, têm-se um decaimento exponencial da população do estado  $S_{10}$ . O tempo de vida também pode ser considerado o tempo médio que uma molécula permanece no estado excitado e pode ser medido através de técnicas resolvidas no tempo.

O tempo  $\tau_{s_1}$  pode ser medido, por exemplo, através do decaimento da intensidade da fluorescência da amostra em função do tempo, portanto é comum chamar  $\tau_{s_1}$  de “tempo de vida da fluorescência” ( $\tau_f$ ). Para moléculas orgânicas em soluções líquidas o tempo de vida  $\tau_{s_1}$  é tipicamente da ordem de alguns nanossegundos.

De maneira análoga aos estados singletos, teremos os decaimentos tripletos  $T_{nv} \rightarrow T_{n0}$ ,  $T_{n0} \rightarrow T_{1v}$  e  $T_{1v} \rightarrow T_{10}$ . O decaimento final  $T_{10} \rightarrow S_{0n}$  pode ser radiativo (fosforescência) ou não radiativo através do cruzamento intersistemas. Devido ao fator de restrição de spin os tempos de vida típicos do estado tripleto  $T_1$  ( $\tau_{T_1}$ ) para moléculas orgânicas em sistemas líquidos são da ordem de micro- a milissegundos.

Um outro parâmetro importante é a eficiência de uma amostra emitir fluorescência, também denominado por rendimento quântico da fluorescência

( $\Phi_{fl}$ ). O rendimento quântico da fluorescência é definido como a razão entre o número de fótons emitidos pelo número total de fótons absorvidos pelo material. Uma vez considerados os processos não radiativos que competem com a fluorescência, podem ser definidos como a fração que representa a relaxação através da fluorescência:

$$\Phi_{fl} = \frac{k_r}{k_r + k_{ci} + k_{cis}} \quad (2.05)$$

O rendimento quântico também pode ser expresso através do tempo de vida de fluorescência da seguinte maneira:

$$\Phi_{fl} = \frac{\tau_{S_1}}{\tau_r} \quad (2.06)$$

em que  $1/\tau_r = k_r$  é a taxa de despopulação do estado  $S_1$  pela fluorescência (taxa radiativa).

*Por outro lado, podemos ainda ter a relação:*

$$\Phi_{fl} = \frac{I_{fl}}{I_{abs}} \quad (2.07)$$

em que  $I_{fl}$  é a intensidade total da fluorescência, que pode ser calculada como a integral do espectro de fluorescência e  $I_{abs}$  é a intensidade de luz absorvida pela amostra no comprimento de onda de bombeio.

A eficiência da formação de estado tripleto  $T_1$  é a razão entre a taxa de cruzamento intersistemas pela soma de todas as taxas de todos os processos que despopulam o estado  $S_1$ :

$$\Phi_T = \frac{k_{cis}}{k_r + k_{ci} + k_{cis}} \quad (2.08)$$

ou ainda em termos dos tempos de vida:

$$\Phi_T = \frac{\tau_{S_1}}{\tau_{cis}} \quad (2.09)$$

Absorvendo os fótons nos estados excitados  $S_{10}$  e  $T_{10}$ , a molécula pode ser promovida aos estados de energias mais elevadas  $S_{nv}$  ou  $T_{nv}$ , respectivamente. Estes estados mais elevados irão relaxar aos estados iniciais  $S_{10}$  e  $T_{10}$ , como descritos previamente. Tripletos mais elevados também podem ser populados pelo cruzamento intersistemas de estados singletos mais elevados, caso os valores das taxas forem competitivas para a conversão interna e o cruzamento intersistemas nos estados superiores.

Para analisarmos a absorção óptica de estados excitados podemos utilizar técnicas *pump-probe* (como a flash fotólise), que emprega dois pulsos defasados por um intervalo de tempo. Outra possibilidade é utilizar técnicas que empregam feixes de laser de altas intensidades (como a varredura-Z). Neste último, quando o campo eletromagnético é suficientemente intenso, podem surgir efeitos ópticos não lineares que dependem da intensidade da luz. Desta forma, podem surgir efeitos de índice de refração não linear, absorção multifotônica, absorção pelos estados excitados, espalhamento não linear, [24,25] etc. Aplicações destes efeitos se estendem em permitir controlar a luz com a própria luz, geração de novas frequências de radiação, chaveá-la, ou alterar suas características de transmissão através de um meio.

## 2.3. Fundamentos da Óptica não Linear

De uma forma geral, a óptica não linear estuda os efeitos ópticos gerados em um material que dependem não linearmente da intensidade do campo eletromagnético incidente [24,25]. Esses fenômenos se manifestam somente quando a intensidade da luz incidente é muito alta e, por esta razão, o início das pesquisas no campo da óptica não linear (Franken *et. al.*, 1961 [26]) é tomada pouco depois da demonstração do primeiro laser por Maiman, Basov e Prokhorov em 1960 [27,28].

Os efeitos ópticos não lineares podem ser separados em duas classes: paramétricos e não paramétricos [10]. Os paramétricos são não ressonantes, se manifestam somente na interação da molécula com o campo eletromagnético incidente e devem obedecer as condições seletivas de casamento de fase. Tais processos são importantes em sistemas que empregam a geração de novas frequências como harmônicos, amplificação paramétrica, soma e diferença de frequências. A teoria básica desses processos está apresentada no Apêndice A.

Os processos não paramétricos são ressonantes, devido à absorção da luz pelos estados excitados, e por isso descrevem as mudanças induzidas nas populações dos níveis excitados da molécula (efeitos populacionais), devido a excitação da amostra através de um intenso fluxo dos fótons. Geralmente, os tempos de resposta desses processos são maiores que os processos não ressonantes, pois dependem dos tempos de vida dos estados excitados envolvidos. Para descrever tais fenômenos utiliza-se um modelo baseando em



um conjunto de equações de taxas que descrevem a dinâmica populacional [29,30]. O nosso trabalho focaliza-se nos processos não-paramétricos envolvendo fenômenos populacionais, que serão abordados com maiores detalhes na próxima seção.

## 2.4. Processos não-Paramétricos e a Dinâmica Populacional

Os efeitos não lineares ressonantes ocorrem quando a frequência de radiação se aproxima da ressonância do material, ou seja, nas bandas de absorção e nas regiões próximas a elas e estão relacionados à dinâmica das populações da molécula nos níveis de energia fundamental e excitados. Estes efeitos são baseados na absorção seqüencial de dois fótons, que podem ser explicados através dos conceitos fotofísicos discutidos previamente e com auxílio de um diagrama de níveis de energia como apresentado na Fig. 2.2.

Quando um campo eletromagnético for suficientemente intenso e no comprimento de onda adequado, parte das moléculas (população) que se encontram no estado fundamental  $S_0$  irá passar para o estado excitado  $S_1$  absorvendo um fóton, com a probabilidade de absorção dada pela seção de choque  $\sigma_0$ . Se o tempo de vida neste estado ( $\tau_{10}$ ), for suficientemente longo, esta molécula poderá absorver um segundo fóton passando do primeiro estado excitado  $S_1$  para outro estado excitado qualquer, neste exemplo o estado excitado

$S_2$ , com uma seção de choque  $\sigma_s$ . Esta absorção sequencial de dois fótons, intermediada por um estado excitado, é conhecida como absorção de estados excitados (AEE). Geralmente o tempo de vida ( $\tau_{21}$ ) do estado  $S_2$  é extremamente curto, por isso a população deste estado normalmente pode ser desprezada, visto que essa não é significativamente acumulada nesse nível.

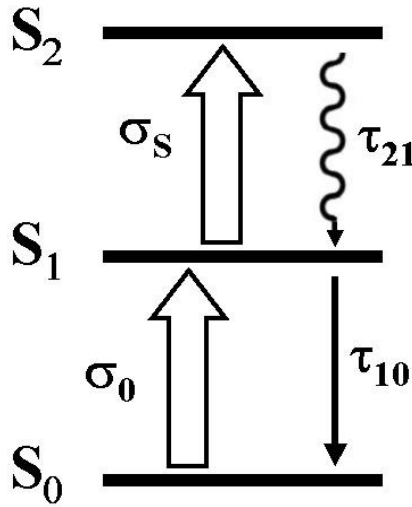


Fig. 2.2. Diagrama representando três níveis de energia de uma molécula: o estado fundamental  $S_0$ , o primeiro estado singleto excitado  $S_1$  e o segundo estado singleto excitado  $S_2$ . Os tempos de vida são dados por  $\tau_{10}$  e  $\tau_{21}$ .

Então, depois da primeira excitação a chegada de novos fótons poderá encontrar uma distribuição da população entre os estados excitados e fundamental. Portanto, deve-se agora considerar as contribuições de cada estado individualmente com suas respectivas populações e probabilidades de absorção, representadas pelas seções de choque de absorção. Desta forma, a seção de choque efetiva de absorção ( $\sigma_{ef}$ ) deste material é descrita por:

$$\sigma_{ef} = n_0 \sigma_0 + n_1 \sigma_s = \sigma_0 + n_1 (\sigma_s - \sigma_0) \quad (2.10)$$

onde  $n_0$  e  $n_1$  são as frações populacionais de moléculas nos estados fundamental e excitado, respectivamente. Normalmente é adotada a normalização de que a soma das populações é igual à unidade, ou seja,  $n_0 + n_1 = 1$ .

Considerando agora a seção de choque efetiva ( $\sigma_{ef}$ ), temos que inicialmente  $\sigma_{ef}$  recebe apenas a contribuição da seção de choque do estado fundamental ( $\sigma_0$ ), pois a população do estado excitado é praticamente nula ( $n_1 \approx 0$ ). Sob irradiação e redistribuição populacional,  $\sigma_{ef}$  passa a receber contribuição da seção de choque do primeiro estado excitado ( $\sigma_s$ ). Se nesta nova configuração  $\sigma_s > \sigma_0$ , teremos uma maior absorção ( $\sigma_{ef} > \sigma_0$ ), devido a absorção do estado excitado, e conseqüentemente, haverá um aumento da absorção efetiva do material, provocando assim uma redução na sua transmitância. Temos então o efeito de absorção saturada reversa (ASR), Fig. 2.3. Por outro lado, se  $\sigma_s < \sigma_0$ , ocorre o aumento da transmitância do material até atingir a saturação, neste caso dizemos haver uma saturação da absorção ou absorção saturada (AS). A eficiência da geração deste efeito é maior quanto maior for a eficiência do sistema em esvaziar (despopular) o estado fundamental e popular o estado excitado.

Uma importante aplicação destes conceitos se faz presente em limitadores ópticos que se baseiam em ASR e apresentam absorção linear a baixas intensidades de radiação incidente, e uma considerável redução em sua transmitância acima de um certo limite [10-13]. Em nível molecular podemos

pensar que sob altas intensidades de radiação as moléculas encontram-se principalmente nos estados excitados e com a consequência a transmitância será reduzida.

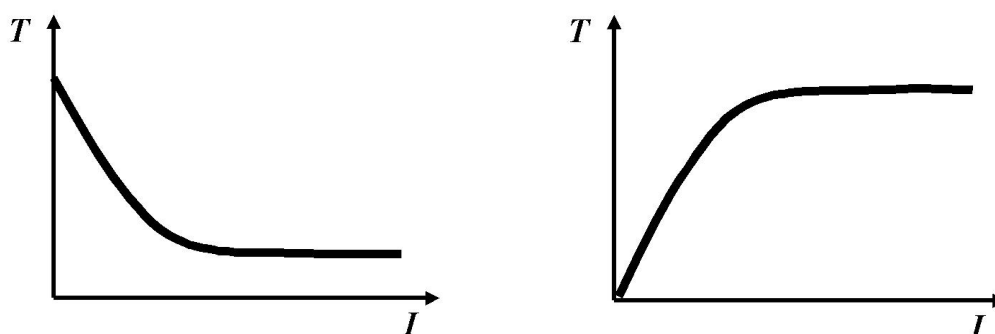


Fig. 2.3. Diagrama esquemática mostrando a dependência da transmitância ( $T$ ) com a intensidade ( $I$ ) de radiação nos processos de ASR (à esquerda) e AS (à direita).

O processo de ASR ainda pode se apresentar quando o processo de cruzamento entre sistemas de um estado singleto excitado para um estado tripleto é eficiente. Materiais que exibem este mecanismo vem atraindo grande interesse devido à possibilidade de uso em dispositivos de limitação óptica em regimes temporais de nano- a microssegundos [31,32].

Considerando que as espécies excitadas são produzidas através da absorção de um fóton como uma taxa de transição  $W_{up} = \sigma I/h\nu$  e que o estado excitado é caracterizado por um tempo de relaxação  $\tau$ , a fração  $n$  de moléculas neste estado excitado pode ser descrita através da seguinte equação de taxas [33]:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau} + (1-n)W_{up} \quad (2.11)$$

onde  $(1-n)$  é a fração de moléculas que permanecem no estado fundamental. A solução dessa equação é dada por:

$$n(t) = \frac{\sigma(\omega)}{h\nu} e^{-t/\tau} \int_{-\infty}^t I(t') e^{t'/\tau} dt' \quad (2.12)$$

Dentro do integrando, há a intensidade da luz  $I$  e  $\tau'$  que é definido como

$$\tau' = \tau / (1 + I/I_{\text{sat}}) \quad (2.13)$$

sendo  $I_{\text{sat}} = h\nu/\sigma\tau$  a intensidade de saturação do meio.

Desta forma, as equações de taxas que descrevem a evolução temporal serão similares à eq. (2.11) para cada estado quântico. Para um caso particular, como o sistema apresentado na figura 2.2., o conjunto de equações de taxas deste sistema pode ser numericamente resolvido, permitindo a determinação da dinâmica da população  $n_i(t)$ . Assim, evolução temporal da absorção deve conter a contribuição do estado fundamental, do estado excitado e suas respectivas frações populacionais. Então, temos as equações de diferenciais acopladas:

$$\frac{dn_0(t)}{dt} = -n_0(t)W_{01} + \frac{n_1(t)}{\tau_{10}} \quad (2.14)$$

$$\frac{dn_1(t)}{dt} = -n_1(t)W_{12} + n_0(t)W_{01} - \frac{n_1(t)}{\tau_{10}} + \frac{n_2(t)}{\tau_{21}} \quad (2.15)$$

$$\frac{dn_2(t)}{dt} = +n_1(t)W_{12} - \frac{n_2(t)}{\tau_{21}} \quad (2.16)$$

sendo  $W_{ij} = \sigma_{ij}I/h\nu$  a taxa de transição entre os estado  $i$  e  $j$ , que dependem da seção de choque de absorção dos mesmos. Os tempos de relaxação entre esses estados são descritos pelas quantidades  $\tau_{10}$  e  $\tau_{21}$ . Desta forma, o coeficiente de

absorção ( $\alpha = N\sigma$ ) terá contribuição do estado fundamental e do estado excitado e pode ser escrito por:

$$\alpha(t) = N(n_0(t)\sigma_0 + n_1(t)\sigma_s) \quad (2.17)$$

sendo  $n_0$  e  $n_1$  são as frações populacionais nos estados fundamental e excitado e  $\sigma_0$  e  $\sigma_s$  suas seções de choque respectivas. A partir de um ajuste dos resultados experimentais com a solução numérica do sistema de taxas apresentado, pode-se determinar as seções de choque dos estados excitados.

A dinâmica de estados excitados encontra importantes aplicações, no apêndice B apresentaremos um apanhado geral sobre as aplicações em limitação óptica e Terapia Fotodinâmica.

## 2.7. Bibliografia

- [1]. G.de la Torre, P.Vasquez, F.Agulló-López, T.Torres, *Chem. Rev.* 104 (2004) 3723.
- [2]. G. Lemerrier, J.C. Mulatier, C. Martineau, R. Anémian, C. Andraud, I. Wang, O. Sthefan, N. Amari, P. Baldeck, *C.R. Chimie* 8 (2005) 1308.
- [3]. D.A. Parthenopoulos, P.M. Rentzepis, *Science* 245 (1989) 843.
- [4]. R.R. Birge, *Computer* 25 (11), (1992) 56-67.
- [5]. J.A.Stuart, D.L.Marcy, K.J. Wise, R.R.Birge, *Synth. Met.* 127 (2002) 3.
- [6]. P. Toliver, R. J. Runser, Ivan Glesc, P. Prucnal, *Opt. Commun.* 175 (2000) 365.
- [7]. C. P. Singh, S. Roy, *Curr. Appl. Phys.* 3 (2003) 163.
- [8]. M.O. Liu, C.Tai, A. T. Hu, Tai-Huei Wei, *J. Orgomet. Chem.* 689 (2004) 2138.

- [9]. C. Loppacher, M. Guggisberg, O. Pfeiffer, E. Meyer, M. Bammerlin, R. Lüthi, R Schlittler, JK Gimzewski, H Tang, C Joachim; *Phys. Rev. Lett.* 90, (2003) 066107-1.
- [10]. G.de la Torre, P.Vasquez, F.Agulló-López, T.Torres, *J. Mater. Chem.* 8 (1988) 1671.
- [11]. D.N. Rao, *Opt. Mater*, 21 (2002) 45.
- [12]. M. Calvete, G. Y. Yang, M.Hanack, *Synth. Metals*, 141 (2004) 231.
- [13]. D. Dini, M Hanack, HJ Egelhaaf, JC Sancho-Garcia, J Cornil, *J Phys Chem B* 109 (12) (2005) 5425.
- [14]. T.J.Dougherty, *Photochem. Photobiol.* 45 (1987) 879.
- [15]. J. Liu, Y.W. Zhao, J.Q. Zhao, A.D. Xia, L.J. Jiang, S. Wu, L. Ma, Y.Q. Dong, Y.H. Gu, *J. Photochem. Photobiol.Biol.: B* 68 (2002)156.
- [16]. E.S. Nyman, P,H. Hynninen, *J. Photochem. Photobiol. B* 73 (2004) 1.
- [17]. K. Lang, J. Mosinger, D.M. Wagnerová, *Coord. Chem. Rev.*, 248 (2004) 321.
- [18]. N.J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*; Benjamin:Menlo Park (1978).
- [19]. M. Klessinger and J. Michl, *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*; VCH Publishers, Inc. New York (1995).
- [20]. A. Jablonski , *Nature* 131 (1933) 839.
- [21].G.N.Lewis, M. Kasha, *J. Am. Soc.* 66 (1944) 2100.
- [22]. P.W. Milonni and J.H. Eberly, *Lasers*, John Wiley and Sons, Inc (1988).
- [23]. J.G. Calvert, J.N. Pitts Jr., *Photochemistry*, John Wiley & Sons, Inc. New York, 1966.
- [24]. R.W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Academic Press, San Diego, 1992.

- [25]. Y.R. Shen, *The principles of Nonlinear Optics*, John Wiley & Sons, New York (1984).
- [26]. P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett*, **7** (1961) 118.
- [27]. T.H. Maiman, *Nature* **187** (1960) 493.
- [28]. a) N.G. Basov, A.M. Prokhorov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **27** (1954) 431, *em russo*;  
b) N. G. Basov and A. M. Prokhorov, *Soviet Phys. JETP English Transl.*, **27**(1954) 431.
- [29]. C.R. Giuliano and L.D. Hess, *IEEE J. Quantum Electron.* QE-3 (1967) 358.
- [30]. W. Blau, H. Byrne, W.M. Dennis, J.M. Kelly, *Opt. Comm.* **56** (1985) 25.
- [31] N.M. Barbosa Neto, L. De Boni, J.J. Rodrigues Jr., L. Misoguti, C.R. Mendonça, L.R. Dinelli, A.A. Batista, S.C. Zílio: *J. Porphyr. Phthalocya.* **7** (2003) 452.
- [32] N.M. Barbosa Neto, L. De Boni, C.R. Mendonça, L. Misoguti, S.L. Queiroz, L.R. Dinelli, A.A. Batista, S.C. Zílio: *accepted for publication in Journal of Physical Chemistry B*.
- [33]. Y. Pang, M. Samoc, P. N. Prasad, *J. Chem. Phys.* **94** (1991) 5282.



## Capítulo 3

### Material e Métodos

*Neste capítulo iremos apresentar os materiais empregados em nosso trabalho, bem como as técnicas experimentais empregadas. As técnicas compreendem aquelas que forneceram resultados não lineares e outras técnicas ditas convencionais.*

## 3.1. Introdução

Neste trabalho temos como objetos de estudo a porfirina meso-tetra sulfonatofenil (TPPS<sub>4</sub>) e sua interação com micelas formadas pelo surfactante catiônico brometo cetiltrimetil amônio (CTAB). Foram empregadas as técnicas espectroscópicas de absorção óptica UV/Vis, emissão fluorescente estática e resolvida no tempo, Flash-fotólise e Varredura-Z.

## 3.2. Material

### 3.2.1. A porfirina TPPS<sub>4</sub>

A porfirina meso-tetra sulfonatofenil (TPPS<sub>4</sub>) é uma porfirina sintética que possui uma alta solubilidade em água, alta estabilidade química e fotoquímica, absorção óptica relativamente alta em janela terapêutica ( $\sigma \cong 10^{-16} \text{ cm}^2$ ) [1], alto rendimento quântico do estado tripleto ( $\Phi_T = 0,76$  em sua forma deprotonada [1,2]) e, conseqüentemente, alto rendimento quântico da formação do oxigênio singleto ( $\Phi_S = 0,6$  [3]). Quando administrada sistematicamente, em pacientes para tratamento de neoplasias, produz uma alta concentração em tecidos tumorais e uma elevada razão entre suas concentrações no tumor e em tecidos normais, características que superam quaisquer outras porfirinas administradas em doses equivalentes [4]. Devido a essas suas características a TPPS<sub>4</sub> pode ser considerada como um composto promissor para aplicações em PDT.

Pesquisas clínicas desenvolvidas no *Institute for Radiation Oncology*, em Praga na República Tcheca, demonstram resultados satisfatórios de seu uso em PDT [5] e indicam a necessidade de estudos mais aprofundados nesse campo para demonstrar sua viabilidade para essa aplicação.

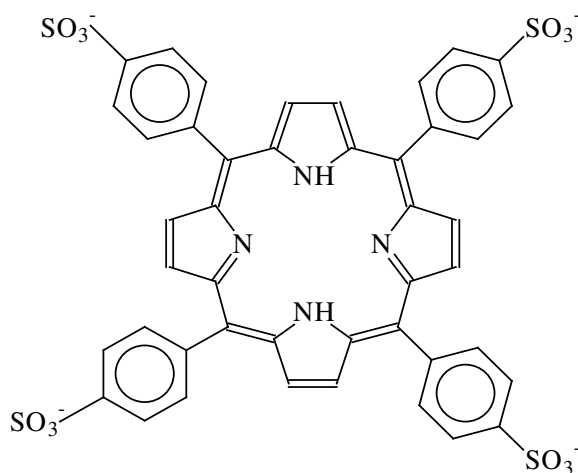


Fig. 3.1. Estrutura molecular da TPPS<sub>4</sub>.

Além das aplicações em PDT, a TPPS<sub>4</sub> mostrou algumas características ópticas não lineares tanto em soluções homogêneas quanto na sua interação com albumina [6,7], o que a torna um composto com boas perspectivas para aplicações como limitador óptico ou chave óptica.

Devido à existência de grupos colaterais negativos a TPPS<sub>4</sub> possui uma carga líquida  $-4$  em solução aquosa com  $\text{pH} > 5,2$ , Fig.3.1. A presença dos átomos de nitrogênio em sua estrutura a TPPS<sub>4</sub> permite sua protonação em meios ácidos ( $\text{pH} < 5,0$ ) sendo caracterizado por dois valores de  $\text{pK}$  próximos a  $\text{pH} 5,2$ . Por isso, em soluções com  $\text{pH} < 5,2$  a porfirina TPPS<sub>4</sub> possui uma carga líquida  $-2$ . A protonação muda dramaticamente suas características energéticas e

conseqüentemente seus espectros de absorção [8]. Entretanto, seu efeito em outras de suas características fotofísicas não foi ainda estudado.

A porfirina TPPS<sub>4</sub> foi adquirida da empresa *Porphyrin Products Inc.* e dissolvida em água obtida com o sistema Milli-Q sendo sua concentração monitorada espectrofotometricamente. As mudanças de pH foram realizadas através da adição de alíquotas das soluções estoque de HCl e de NaOH.

### 3.2.2. Surfactantes e Micelas

Surfactantes são moléculas anfifílicas com a capacidade de auto-agregarem formando agregados de alto nível da organização estrutural denominados de micelas, como resposta direta ao efeito hidrofóbico [9].

Surfactantes iônicos são caracterizados por possuir um grupo polar carregado e com caráter hidrofílico, e uma cadeia hidrocarbônica hidrofóbica. Estes grupos são comumente denominados por cabeça e cauda, respectivamente. Em concentrações baixas é possível obter uma solução homogênea com moléculas de surfactantes, onde suas moléculas são separadas.

O aumento da concentração de surfactantes resulta em formação de várias formas dos agregados dos surfactantes com a estrutura espacial não definida, denominados “pré-agregados”, que ficam em equilíbrio dinâmico entre si e com a forma monomérica do surfactante. Quando uma concentração denominada “concentração micelar crítica” (cmc) é atingida aparecem os agregados termodinamicamente estáveis, com a estrutura espacial definida próxima à esférica, chamados “micelas”.

A formação de micelas é um processo espontâneo e altamente cooperativo que ocorre como resposta às interações desfavoráveis entre a cadeia hidrofóbica do surfactante e a água. Uma característica importante da estrutura da micela é um número médio de moléculas de surfactantes (número de agregação) que formam a micela e dependem do tamanho da molécula do surfactante, principalmente do comprimento da cadeia hidrocarbônica.

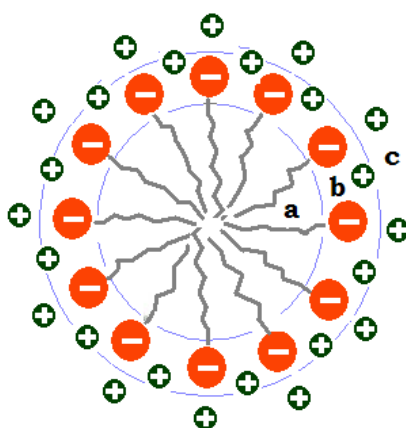


Fig. 3.2. Representação esquemática da estrutura micelar indicando as diferentes regiões que a compõe.

Na estrutura de qualquer micela, podemos definir três regiões distintas:

1. região interna da micela (a), formada pelas caldas hidrofóbicas e caracterizada por uma constante dielétrica de 2-5;
2. região externa (b), formada pelas cabeças polares do surfactante e caracterizada pela constante dielétrica de 5-15;
3. região de água estruturada (c), formada próxima a superfície da micela, caracterizada pela um gradiente do constante dielétrica de 5-15 até 81 na distância de 10-100 Å, chamada de “camada de Gouy-Chapman”.

A adição um sal dentro da solução do surfactante induz um aumento na força iônica, causando uma redução na repulsão eletrostática entre as cabeças das moléculas de surfactante devido à blindagem das cargas. Geralmente isso resulta em diminuição do valor de cmc.

### 3.2.3. Interações entre porfirinas e surfactantes

Dentre os diversos motivos que estimulam o estudo da interação entre micelas e porfirinas, destacamos dois deles:

1. As micelas são amplamente usadas como modelos de membrana biológica [10-13]. Além disso, diversos autores mostram que a presença de regiões polares e hidrofóbicas na estrutura da micela permite usá-las no estudo de afinidade e localização de moléculas às regiões de uma membrana, caracterizadas por diferentes constantes dielétricas [9,14-15]. Desta forma, estudos dos efeitos da interação das porfirinas com micelas nas suas características fotofísicas podem fornecer informações sobre seu comportamento devido às interações com membranas biológicas, que são importantes para suas aplicações médicas.
2. O efeito das micelas nas características fotofísicas das porfirinas pode afetar assim suas características ópticas não lineares. Isso pode ser importante para suas aplicações na área da óptica não linear.

Um dos efeitos típicos da interação de porfirinas com os surfactantes é sua agregação, que afeta dramaticamente as características fotofísicas de porfirinas. Muitas das porfirinas iônicas solúveis em água interagem com moléculas de surfactante levando à formação de estruturas estáveis de complexos porfirina-surfactante, incluindo novas estruturas como os agregados H e J. A cinética de formação destas estruturas depende do tipo de surfactante e ainda da concentração relativa entre a porfirina e o surfactante. Pode-se dizer que em diferentes razões de concentrações  $[TPPS_4]/[CTAB]$ , pode-se ter a formação de agregados J ou H da porfirina e sua desprotonação [16].

Neste trabalho utilizamos micelas do surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), Fig.3.3. As interações do CTAB com a porfirina  $TPPS_4$  já são bem conhecidas na literatura. Neste trabalho, a concentração de CTAB empregada foi tal que sempre teremos a porfirina ligada ao CTAB na forma somente monomérica.

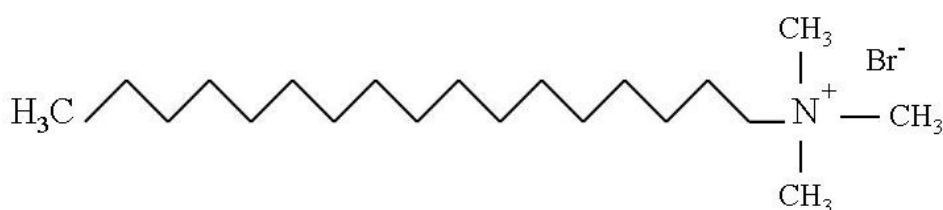


Fig. 3.3. Estrutura molecular do CTAB.

O surfactante CTAB foi obtido da *Sigma Co.* e utilizado como adquirido, sem novas purificações, sempre na concentração de 4,8 mM, maior que a concentração micelar crítica ( $\text{cmc} = 1,0 \text{ mM}$ ). Os experimentos foram realizados nos pH 7,0 e 4,0 a temperatura ambiente próxima a 25°C.

### 3.3. Métodos – Princípios Básicos

#### 3.3.1. Espectroscopia de Absorção Óptica

Quando um feixe de luz monocromático de intensidade  $I$  (potência média por unidade de área, perpendicular a direção de propagação) passa através de uma amostra isotrópica absorvedora, sua intensidade é atenuada pela absorção da radiação luminosa. A redução da intensidade  $dI$  é proporcional a intensidade incidente  $I$  e à espessura  $dx$  da amostra absorvedora, que estão relacionados através da lei de Beer:

$$dI = -\alpha I dx \quad (3.01)$$

onde  $\alpha = \alpha(\nu)$  é o coeficiente de absorção característico do meio absorvedor (em unidades  $\text{cm}^{-1}$ ) e depende da frequência  $\nu$  da radiação incidente.

Integrando sobre toda a espessura (caminho óptico)  $l$  da amostra e tomando  $I = I_0$ , em  $x = 0$ , teremos:

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -\int_0^l \alpha dx \quad (3.02)$$

ou ainda:



$$I = I_0 e^{-\alpha l} \quad (3.03)$$

onde o coeficiente de absorção se refere a um meio constituído por  $N$  absorvedores por centímetro cúbico (com unidades  $\text{cm}^{-3}$ ) com uma seção de choque de absorção  $\sigma$  ( $\text{cm}^2$ ) de cada um deles. Desta forma, o coeficiente de absorção será  $\alpha = \sigma N$  e podemos reescrever:

$$I = I_0 e^{-\sigma N l} \quad (3.04)$$

Entretanto, entre os espectroscopistas utiliza-se a Lei de Beer-Lambert que é dada por:

$$I = I_0 10^{-\epsilon C l} \quad (3.05)$$

onde  $C$  é a concentração molar (M) do meio absorvedor,  $l$  o caminho óptico (cm) e  $\epsilon$  o coeficiente de absorção molar ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) do absorvedor, que depende da frequência da radiação. O produto adimensional  $A = \epsilon C l$ , é chamado de absorbância e razão  $I/I_0$  é chamada de transmitância.

Desta forma, a seção de choque ( $\sigma$ ) das moléculas do material pode estar relacionada à absorbância e ao número de moléculas  $N$ , da seguinte maneira:

$$\sigma = \frac{A}{0,434 N l} \quad (3.06)$$

Ou ainda em termos do coeficiente de absorção molar:

$$\sigma = \frac{\epsilon C l}{0,434 N l} \quad (3.07)$$

Considerando que o número de moléculas por  $\text{cm}^3$  é igual a:

$$N = \frac{CN_0}{1000} \quad (3.08)$$

onde  $N_0$  é o número de Avogadro, e assim teremos a relação entre a seção de choque e o coeficiente de absorção molar dada por:

$$\sigma = 3,8 \times 10^{-21} \epsilon \quad (3.09)$$

Verifica-se facilmente que a unidade do coeficiente de absorção molar  $M^{-1}cm^{-1}$  é equivalente a  $cm^2$  da seção de choque. Portanto, a seção de choque de absorção do estado fundamental é facilmente obtida ao realizarmos o espectro de absorção de uma amostra. Em nosso caso, para obter os espectros de absorção UV/Vis, utilizamos um espectrofotômetro Beckman DU 640.

### 3.3.2. Fluorescência

Informações sobre as características da fluorescência de uma amostra podem ser obtidas de duas formas, uma estática através da obtenção dos espectros de emissão e de excitação e outra resolvida no tempo, onde determinamos o tempo de vida do estado excitado  $S_1$ .

Os espectros de fluorescência foram medidos com o fluorímetro Hitachi FL4500, enquanto que os experimentos de fluorescência com resolução temporal foram realizados empregando um sistema baseado no método de correlação temporal de fótons únicos (*time-correlated single photon counting* - TCSPC). Esta técnica baseia-se na correlação temporal entre os fótons de excitação e os fótons emitidos pela amostra e pode ser descrito da seguinte maneira: o pulso que

excitará a amostra também será responsável por disparar uma rampa de tensão, que terá como seu final a chegada de um fóton da fluorescência da amostra. Um conversor tempo-amplitude (*time to amplitude converter* – TAC) gera uma tensão, cuja amplitude é linearmente proporcional ao intervalo de tempo entre o instante inicial e a parada da rampa de tensão. O valor da amplitude de tensão é então convertida em um canal temporal por um analisador multi-canal (*multi channel analyser* – MCA). O evento é acumulado na forma de um histograma de contagens de fótons por número de canal (tempo) sobre um grande número de eventos de excitação. O histograma representa o decaimento do estado excitado com uma função da resposta do instrumento. De uma forma geral, a TCSPC mede uma curva de decaimento da fluorescência de um *ensemble* de moléculas relacionada ao seu tempo de vida médio.

Uma grande vantagem na utilização deste método é a possibilidade de medir emissões de fluorescência (ou fosforescência) de intensidades extremamente baixas.

A fonte de excitação foi um laser Ti:safira Tsunami 3950 da *Spectra Physics*, bombeado por um laser de estado sólido Millenia X também da *Spectra Physics*. Os pulsos apresentam largura temporal de 5 ps e foram aplicados a uma taxa de repetição de 8 MHz. O laser passa por um cristal de LBO (dobrador de frequências) que gera um feixe a 465 nm e em seguida é direcionado para a amostra. Os fótons provenientes da emissão são detectados por um espectrofotômetro da Edinburgh F900, com uma configuração em formato de L.

O comprimento de onda foi selecionado por um monocromador. A largura de meia altura da função de resposta do instrumento foi tipicamente de 60 ps. Medidas de decaimento da fluorescência foram realizadas usando uma resolução temporal de 24 ps por canal.

Um software da *Edinburgh Instruments* foi empregado para analisar as curvas individuais de decaimento. A adequação do ajuste do decaimento foi analisada pela inspeção das curvas de peso residual (autocorrelação residual) e por parâmetros estatísticos como o chi-quadrado.

### 3.3.3. Flash – fotólise

O tempo de vida do estado tripleto foi monitorado com a técnica de *flash-fotólise*. Esta técnica foi introduzida em 1949 pelos ingleses George Porter e Ronald G.W. Norrish, ao estudarem reações rápidas [17]. A flash-fotólise é um método útil para estudo dos espectros de absorção de espécies transientes, de estados excitados e a dinâmica da sua transformação.

Esta técnica utiliza o princípio de bombeio da amostra (*pump-probe*) através de um intenso e curto pulso de radiação óptica, com frequência na qual a amostra absorva, o sistema é perturbado promovendo um grande número de moléculas para um estado excitado, que pode emitir fluorescência, reagir ou dissipar a energia na forma de calor. Uma luz contínua de análise incidindo sobre a amostra, irá monitorar e analisar as mudanças na absorção enquanto as moléculas ainda se encontram no estado transiente. Desta forma, o princípio básico desta

técnica consiste em monitorar a dependência temporal da absorção óptica do sistema. A técnica permite determinar espectros, tempos de vida, rendimentos quânticos, níveis de energia e outras características de produtos com curtos tempos de vida induzidos pela luz.

As características mais importantes do equipamento de flash-fotólise são: o tempo de duração do pulso ( $\tau_p$ ), sua energia e as regiões espectrais de excitação e da análise. Para as soluções líquidas homogêneas os valores de  $\tau_p$  mais comuns estão na região de  $10^{-3}$  até  $10^{-9}$ s, pois esses valores caracterizam os tempos de vida de estados excitados eletrônicos mais baixos ( $S_1$  e  $T_1$ ), fotoisômeros, radicais livres, etc. Porém, esse tempo pode ser alterado quando, por exemplo, ocorre a formação de um complexo entre o composto sob estudo e um sistema microheterogêneo. Esta situação é comum para fotossensibilizadores em soluções de polímeros (líquidas e sólidas) e especialmente para sistemas biológicos.

O tempo de vida relativamente longo do estado tripleto  $T_1$  aumenta a probabilidade de sua reação com outros componentes do sistema se comparado com o estado  $S_1$ . A Fig. 3.4 mostra através de um diagrama como ocorre a absorção  $T_1 \rightarrow T_n$ .

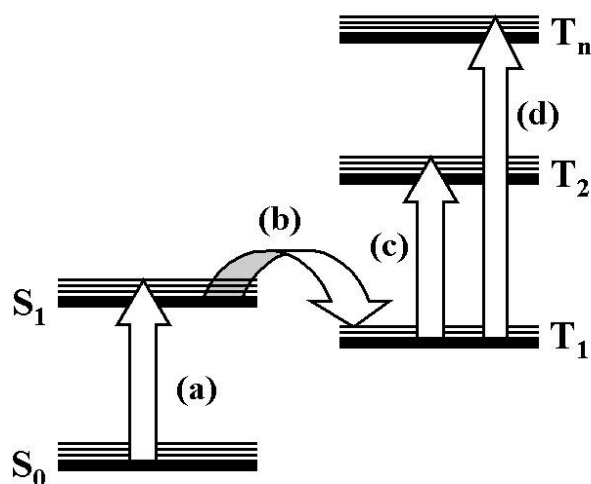


Fig. 3.4: Diagrama de estado mostrando o caminho que leva à absorção tripleto-tripletto (T-T). A absorção (a) é seguida por cruzamento intersistemas (b) para popular  $T_1$ . Em seguida, após a absorção de um fóton, podem ocorrer as transições  $T_1 \rightarrow T_2$  (c) e  $T_1 \rightarrow T_n$  (d).

Uma vez que o espectro de absorção de um transiente, por exemplo, do estado tripleto, é estabelecido, a cinética de decaimento de  $T_1$  pode ser obtida através das medidas de absorção. A determinação da variação da absorção no comprimento de onda de análise pode ser estudada na forma representada na Fig. 3.5: quando a luz de intensidade  $I_0$  incide sobre uma amostra, parte desta intensidade é absorvida ( $A_1$ ) e uma intensidade  $I_1$  é transmitida pela amostra. Na presença do pulso de excitação será observada uma alteração na absorção ( $A_2$ ) com a intensidade transmitida  $I_2$ . As intensidades e absorções estão relacionadas conforme as equações 3.10.

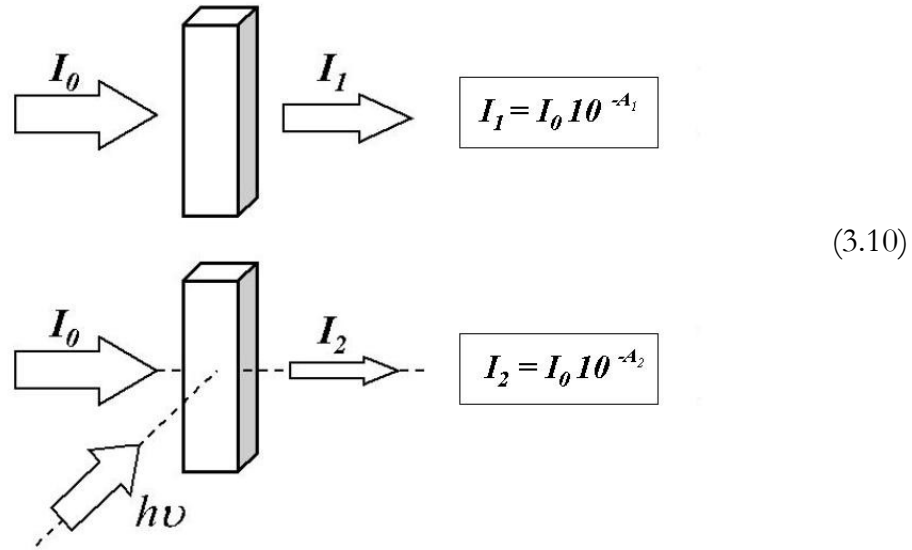


Fig. 3.5: Representação esquemática da determinação da variação da absorção.

Deste modo, podemos escrever,

$$\frac{I_2}{I_1} = 10^{-(A_2 - A_1)} = 10^{-\Delta A} \quad (3.11)$$

Se apresentarmos  $I_2$  como  $I_1 - \Delta I$  podemos escrever:

$$\frac{I_1}{I_1 - \Delta I} = 10^{\Delta A} \quad (3.12)$$

$$\Delta A = \log \frac{I_1}{I_1 - \Delta I} \quad (3.13)$$

$\Delta A$  pode ser relacionada com a concentração da porfirina da seguinte

forma:

$$A_1 = \epsilon_{SS} C_0 \quad (3.14)$$

$$A_2 = \epsilon_{SS} (C_0 - C_T) + \epsilon_{TT} C_T = \epsilon_{SS} C_0 + (\epsilon_{TT} - \epsilon_{SS}) C_T \quad (3.15)$$

$$\Delta A = A_2 - A_1 = (\epsilon_{TT} - \epsilon_{SS}) C_T = \text{const} \times C_T \quad (3.16)$$

$$C_T = C_T(t)$$

$$\Delta A = \text{const} \times C_T(t) \quad (3.17)$$

em que  $\mathcal{E}_{S-S}$  e  $\mathcal{E}_{T-T}$  são os coeficientes de absorção molar singleto-singlete e tripleto-triplete, respectivamente;  $C_0$  é a concentração inicial de moléculas no estado fundamental e  $C_T$  é a concentração de moléculas no estado excitado tripleto.

A representação esquemática do aparelho de flash-fotólise, com análise através do registro de absorção óptica, é apresentada na Fig. 3.6:

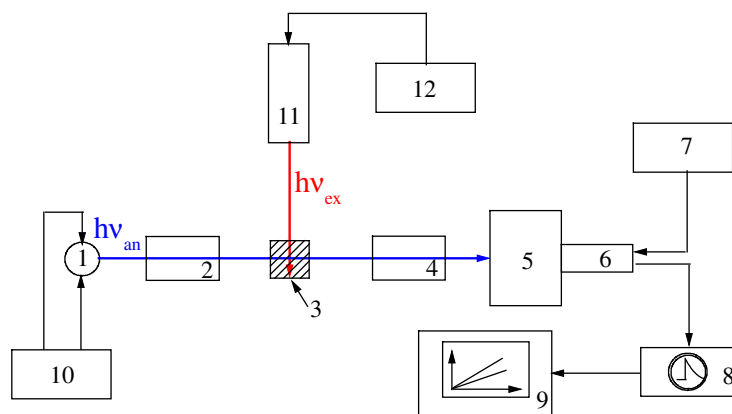


Fig. 3.6) (1). Fonte de luz de análise (lâmpada ou laser); (2) e (4) Sistemas ópticos; (3) Amostra; (5) Monocromador; (6) Fotomultiplicadora; (7) Fonte de alta tensão; (8) Registrador (Osciloscópio digital); (9) Analisador (Computador); (10) Fonte de corrente; (11) Fonte de pulsos de luz de excitação (Laser); (12) Fonte da potência para pulsos de excitação.

As medidas foram realizadas em um cubeta padrão de quartzo de 1 cm. Os estados excitados TPPS<sub>4</sub> foram produzidos por pulsos de 10 ns do terceiro harmônico (355 nm) do sistema do laser SL400 *Spectron* de Nd:YAG. Os perfis de decaimento da absorção do estado tripleto foram monitorados através do decaimento de sua emissão ( $\lambda_{\text{em}} = 470$  nm) usando um sistema padrão da aquisição. Para evitar a supressão do tripleto pelo oxigênio molecular, as amostras



foram desoxigenadas através do borbulhamento de nitrogênio na solução durante 30 minutos e para uma devida comparação alguns deles foram desoxigenadas com uma bomba a vácuo.

### **3.4. Métodos experimentais não lineares**

Os parâmetros fotofísicos dos estados excitados (seções de choque dos estados excitados, constantes das taxa de cruzamento intersistemas e rendimentos quânticos do tripleto) foram obtidos monitorando a absorção não linear através da técnica varredura-Z de diafragma aberta.

#### **3.4.1. A Técnica Varredura-Z**

Processos ópticos não lineares ressonantes são observados em elevados níveis de intensidade de radiação [18,19]. Conseqüentemente, para obter uma caracterização dos parâmetros envolvendo estados excitados, as técnicas adequadas são as não lineares, como a técnica de varredura-Z e técnica de varredura-Z com trem de pulsos.

A técnica de Varredura-Z (VZ) foi proposta inicialmente por Sheik-Bahae e colaboradores [20,21] e destaca-se por sua simplicidade experimental, podendo ser utilizada para medidas de processos não lineares de refração e de absorção, simultaneamente.

Na presença de campos eletromagnéticos de altas intensidades o índice de refração  $n$  e o coeficiente de absorção  $\alpha$  se tornam dependentes da intensidade da radiação incidente  $I$  e podem ser escritos da seguinte forma [18,21]:

$$n(I) = n_0 + n_2 I \quad (3.18)$$

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \alpha_2 I \quad (3.19)$$

sendo  $n_0$  é o índice de refração linear,  $n_2$  o índice de refração não linear,  $\alpha_0$  o coeficiente de absorção linear e  $\alpha_2$  o coeficiente de absorção não linear. Note que o índice de refração e o coeficiente de absorção terão contribuição de seus coeficientes não lineares somente sob altas intensidade de radiação incidente. A dependência com a intensidade pode provocar efeitos refrativos de autofocalização/autodesfocalização e de absorção multifotônica e de estados excitados.

Experimentalmente, esta técnica consiste em deslocar a amostra ao longo do eixo de propagação de um feixe de laser focalizado (direção- $Z$ ), enquanto se mede a variação da intensidade transmitida. Quando a amostra translada longe do foco, a intensidade do laser não é suficiente para produzir efeitos não lineares e o detector registra um sinal cujo valor é independente da posição  $z$ . Esse sinal equivale à transmitância linear da amostra, que serve como referência para o cálculo da transmitância normalizada para os demais pontos. Quando a translação leva a amostra para regiões próximas ao foco, a intensidade torna-se suficientemente

intensa para produzir efeitos não lineares, que podem ser o índice de refração não linear e/ou a absorção não linear.

Para o índice de refração não linear, a variação da intensidade da luz é provocada pela distorção sofrida pela frente de onda devida aos efeitos de autofocalização (quando  $n_2 > 0$ ) ou autodesfocalização ( $n_2 < 0$ ) do feixe ao atravessar a amostra (Efeito Kerr Óptico).

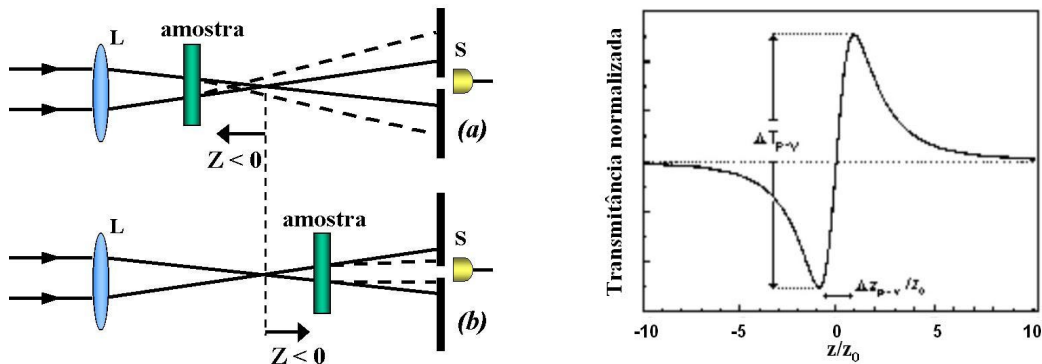


Fig. 3.7: à esquerda: representação esquemática da distorção espacial do feixe para uma amostra com  $n_2 > 0$ . Durante uma medida de VZ o efeito de autofocalização reduz a intensidade que atinge o detector quando a amostra está antes do foco (a) e aumentada sua intensidade depois do foco (b), resultando na configuração vale-pico como vemos na curva típica à direita.

A variação da intensidade poderá ser verificada empregando-se uma íris S (ou diafragma) antes do detector que limitará a intensidade que o atinge. Essa variação é uma medida direta da redistribuição de intensidade induzida pela não linearidade em função da posição da amostra. Um mínimo (vale) de intensidade registrado, seguido por um máximo (pico), é típico de uma não linearidade refrativa positiva. Para não linearidades negativas a configuração pico-vale é invertida. Essa característica é um dos grandes méritos da técnica VZ, pois o sinal da não linearidade é imediatamente identificado. A intensidade é então normalizada por uma medida quando a amostra ainda se encontra longe do foco, apenas com o

efeito linear. A figura 3.7 mostra a representação esquemática da medição do índice de refração não linear de um material com  $n_2 > 0$  e o efeito de autofocalização do feixe laser.

No caso de absorção não linear, a variação da intensidade transmitida será devido aos processos de absorção multifotônica ou de estados excitados (AS ou ASR). Para essa medida, coloca-se uma lente em frente ao detector para que toda a luz seja coletada, evitando que distorções da frente de onda sejam detectadas, e assim toda a mudança na intensidade da luz seja devido a processos de absorção de luz, Figura 3.8. Para os casos de absorção multifotônica e ASR, o que se observa é uma diminuição na transmissão da amostra gerando um vale na curva de transmitância normalizada, enquanto para o caso da AS um pico é observado devido ao aumento da transmissão pela amostra.

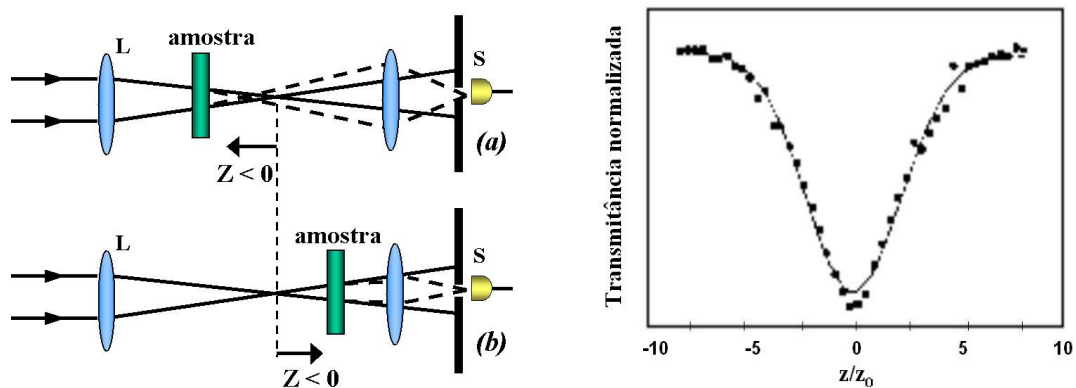


Fig. 3.8: *à esquerda*: representação esquemática da medição da absorção não linear, detalhe para a lente colocada antes do detector; *à direita*: Curva típica da absorção não linear dos processos multifotônicos e de ASR.

A técnica de Varredura-Z pode ser empregada em dois regimes: Varredura-Z com pulso único (VZ) e a Varredura-Z com trem de Pulsos (VZTP), que é uma extensão da VZ desenvolvida no grupo de Fotônica do Instituto de Física de São

Carlos [22] e destina-se ao estudo de moléculas orgânicas através da dinâmica de absorção de estados excitados.

A combinação de medidas, com pulso único e com o envelope completo, pode ser empregada para investigar a evolução temporal das não linearidades ópticas de um material. A técnica VZTP torna-se importante para processos de absorção de estados excitados devido ao tempo de duração de cada pulso e da separação temporal entre eles. Essas características permitem observar a transferência de população entre os estados durante a passagem do envelope.

A aplicação da técnica VZTP nos dois regimes pode ser brevemente descrita da seguinte maneira:

1º.) Pulso Único: quando um intenso pulso único com frequência ressonante incide sobre a amostra ocorre a transição  $S_0 \rightarrow S_1$ , com uma seção de choque  $\sigma_0$ . Durante o tempo de ação do pulso ( $\sim 70$  ps) a população criada em  $S_1$  não terá tempo suficiente para relaxar ( $\tau_{S_1} \sim 10$  ns) e com isso poderá ocorrer uma outra transição envolvendo estados excitados  $S_1 \rightarrow S_n$ , caracterizada pela seção de choque  $\sigma_s$ .

2º.) Pulso Completo: quando um pulso do envelope excita a molécula, ocorrem os processos de absorção e relaxação com a dinâmica previamente descrita. Como o tempo de vida de  $S_1$  é da ordem de nanossegundos, durante o intervalo entre os pulsos, que é da mesma ordem, uma parte população transferida para  $S_1$  irá relaxar formando uma população apreciável em  $T_1$ . Por

isso, após um breve intervalo de tempo quando ocorrer a chegada do pulso seguinte do envelope, este encontrará uma redistribuição populacional entre os estados  $S_0$ ,  $S_1$  e  $T_1$ . Desta forma, durante o tempo de ação deste segundo pulso poderemos ter os processos de absorção  $S_0 \rightarrow S_1$ ,  $S_1 \rightarrow S_n$  e  $T_1 \rightarrow T_n$ , competindo com suas taxas de relaxação de  $S_1$  e  $T_1$ . Como o tempo de vida característico do estado  $T_1$  é maior que microssegundos, o estado  $T_1$  terá uma população acumulada continuamente com a chegada dos pulsos seguintes do envelope. Uma vez que já tenhamos determinado as seções de choque das transições  $S_0 \rightarrow S_1$  e  $S_1 \rightarrow S_n$ , podemos obter a seção de choque absorção  $\sigma_T$  da transição  $T_1 \rightarrow T_n$ . O ajuste da curva obtida irá fornecer tanto  $\sigma_T$  quanto a taxa de criação do estado tripleto ( $1/\tau_{cis}$ ), e por sua vez, o rendimento quântico de formação do tripleto ( $\Phi_T = \tau_{s_1} / \tau_{cis}$ ).

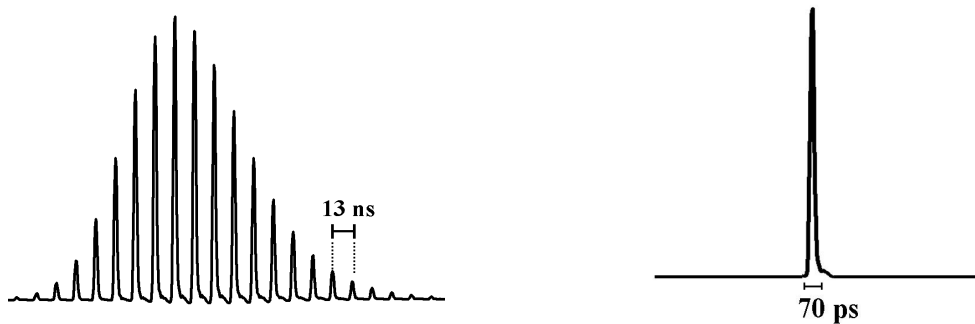


Fig.-3.9: *à esquerda*: saída característica do laser Nd:YAG: envelope contendo  $\sim 20$  pulsos com separação de 13 ns entre eles. *À direita*: um pulso único (70 – 100ps) selecionado do envelope com o auxílio de uma chave rápida.

A técnica emprega um laser de Nd:YAG (Q-switched/mode-locking) atuando em segundo harmônico a 532 nm em modo  $TEM_{00}$ . A saída deste laser é constituída por um envelope (trem de pulsos) de aproximadamente 20 pulsos de

70-100 ps de largura, separados por 13 ns, Fig. 3.9. Com o auxílio de uma chave rápida Pockels (efeito eletro-óptico), pode-se selecionar e isolar um único pulso do envelope do *Q-switched*. Em seguida o feixe passa por dois polarizadores, que permitem ajustar a potência desejada, e então é focalizado por uma lente convergente. O sinal da transmitância é capturado por um detector rápido PIN e digitalizado por um osciloscópio. Um *software* elaborado em *Labview* controla o deslocamento da amostra e coleta os dados obtidos. Um esquema geral da montagem experimental é mostrado na Fig.3.10.

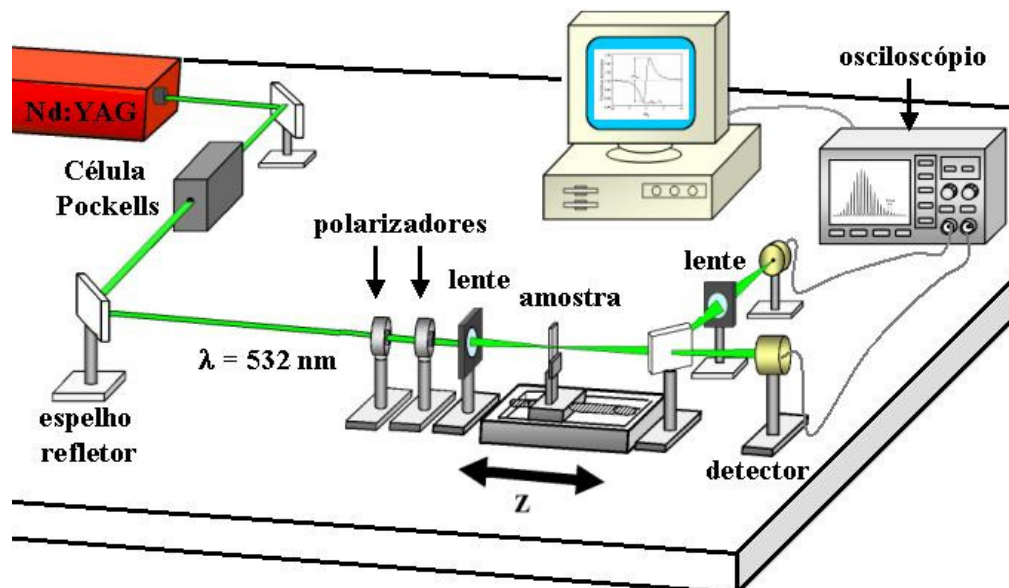


Fig. 3.10: Montagem experimental da técnica Varredura-Z.

Para ambos os regimes, o feixe dos pulsos foi focalizado por uma lente convergente de distância focal de 12 cm em uma cubeta de quartzo, tendo por resultado uma cintura do feixe (*spot size*) de  $\sim 40 \mu\text{m}$  no plano focal. Nós empregamos uma taxa de repetição de 10 Hz para evitar não linearidades

térmicas acumulativas. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente e são as médias de três experiências independentes em concentrações diferentes.

A análise dos dados obtidos pela técnica VZTP é realizada em conjunto com os de absorção UV/Vis e fluorescência resolvida no tempo, que fornecerão os parâmetros iniciais  $\sigma_0$ ,  $\tau_T$  e  $\tau_{S_1}$ , respectivamente.

Os experimentos de Varredura-Z com trem de pulsos são realizados da seguinte maneira: quando a amostra está longe do plano focal, em uma posição onde não ocorre qualquer efeito não linear, uma série de trens de pulsos (envelope completo) é adquirida e a média é memorizada como um padrão de referência. Em seguida, a amostra é então deslocada realizando uma varredura ao longo do feixe de laser até o plano focal, onde diversos outros trens de pulsos são adquiridos e uma média é novamente obtida. Estes últimos são normalizados em relação à referência inicial produzindo um conjunto de pontos para cada pulso do envelope completo.



### 3.5. Referências bibliográficas

- [1]. K. Kalyanasundaram, *Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes*; Academic Press: London 1992.
- [2] P. Kubat, J. Mosinger, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 96 (1996) 93.
- [3] Wilkinson F., Helman W.P., Ross A.B., *J. Phys. Chem. Ref. Data* 22 (1993) 113.
- [4]. J.W. Winkelman, *Adv. Exp. Med. and Biol.* 193 (1985) 91.
- [5]. M. Lapes, J. Petera, M. Jirsa, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* 36 (1996) 205.
- [6] E. Collini, C. Ferrante, R. Bozio: *J. Phys. Chem B* 109 (2005) 2.
- [7]. I.E. Borissevitch, N.Rakov, G.S.Maciél, C.B. de Araújo, *Appl. Opt.* 39 (2000) 4431.
- [8]. L. P. F. Aggarwal, I. E. Borissevitch, *Spectrochim. Acta, A* 63 (2006) 227.
- [11]. C. Tanford, *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*, 2nd Edn., Wiley, New York (1980).
- [9]. S.C.M. Gandini, V.E. Yushmanov, I.E. Borissevitch, M. Tabak, *Langmuir*, 15 (1999) 6233.
- [10] I.E. Borissevitch, C.P.F. Borges, V.E. Yushmanov, M. Tabak, *Biochim. Biophys. Acta* 1238 (1995) 57.
- [11] I.E. Borissevitch, C.P.F. Borges, G.P. Borissevitch, V.E. Yushmanov, S.R.W. Louro, M. Tabak, *Z. Naturforsch* 51c (1996) 578.
- [12] G. Streckyte, R.J. Rotomskis, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* 18 (1993) 259.

- [13] K.L. Mittal, B. Lindman, *Surfactants in Solution*, Vol.1-3, Plenum Press, New York (1984).
- [14] V. Degiorgio, M. Corti, *Physics of Amphiphiles, Micelles, Vesicles and Microemulsions*, North Holland, Amsterdam (1985).
- [15] R. Zana, *Surfactant Solutions: New Methods of Investigation*, Marcel Dekker, New York (1986).
- [16] L.P.F. Aggarwal, P.J. Gonçalves, IE Borissevitch, “Dynamics of TPPS<sub>4</sub> aggregation in the presence of cationic micelles” *in preparation*.
- [17]. G. Porter, R.G.W. Norrish, *Nature* 164, (1949) 658.
- [18]. R.W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Academic Press, San Diego (1992).
- [19]. Y.R. Shen, *The principles of Nonlinear Optics*, John Wiley & Sons, New York (1984).
- [20]. M. Sheik-bahae, A.A. Said, E.W. Van Stryland, *Op. Lett.* 14 (1989) 955.
- [21]. M. Sheik-bahae, A.A. Said, T.H. Wei, D.J. Hagan, E.W. Van Stryland, *IEEE J. Quant.Electron.* 26 (1990) 760.
- [22]. L. Misoguti, C.R. Mendonça, S.C. Zílio, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 1531

## Capítulo 4

### **Efeitos da protonação e da interação com micelas de CTAB nas características fotofísicas da porfirina TPPS<sub>4</sub>.**

*O conjunto completo de todos os parâmetros fotofísicas da porfirina TPPS<sub>4</sub> nos seus estados protonados e não protonados foram investigados em solução aquosa e na presença de micelas catiónicas de CTAB. Os parâmetros obtidos foram: as taxas de relaxação radiativa, de cruzamento intersistemas e conversão interna; os rendimentos quânticos e os tempos de vidas de estados singleto e tripleto, o rendimento quântico da conversão interna e as seções de choque dos estados fundamental, excitados singleto e tripleto. Observou-se que apesar da protonação mudar todas estas características, seus valores para TPPS<sub>4</sub> na presença de micelas de CTAB em ambos pHs estão próximos dos valores encontrados na porfirina não protonada. Este resultado é explicado devido ao fato de que ao se ligar às micelas, a TPPS<sub>4</sub> se torna não protonada em ambos pHs. Comparando os resultados obtidos com os dados da literatura foi verificado que a técnica de Varredura-Z é valiosa para a obtenção de características fotofísicas dos compostos, parâmetros fundamentais para diversas aplicações.*

## 4.1. Introdução

A eficácia de uma molécula tanto em dispositivos fotônicos quanto em PDT depende diretamente de suas características fotofísicas dos estados excitados, tais como seções de choque de absorção, tempos de vida e rendimentos quânticos [1-4]. Esses por sua vez, dependem das características do meio envolvente: pH, força iônica, interação com outras moléculas, etc [5-7]. Para aplicar estes materiais em fotônica e na medicina moderna, de maneira mais eficaz, é necessário ter o conhecimento de todo o comportamento fotofísico desta molécula e sua dependência com as condições externas.

O presente capítulo relata o estudo das características fotofísicas da TPPS<sub>4</sub> nos seus estados não protonado e biprotonado em solução aquosa e na presença de micelas catiônicas de CTAB. Foram obtidas as seções de choque dos estados fundamental e excitados singleto e tripleto, as constantes de velocidade dos processos de cruzamento intersistemas, de conversão interna e emissão radiativa, os rendimentos quânticos e os tempos de vida dos estados singleto e tripleto e o rendimento quânticos da conversão interna em soluções aquosa sendo comparados com aqueles nos meio micelar. Apesar do fato de que algumas destas características já terem sido determinadas previamente [8-12] acreditamos que para aplicação, de forma mais eficaz, é necessário conhecer o comportamento de conjunto completo das suas características fotofísicas em função das condições externas.

## 4.2. Modelo adotado

Considerando que os tempos de vida dos estados excitados de maior ordem são extremamente rápidos, empregaremos, para analisar os dados experimentais, o diagrama de cinco níveis de energia (Fig. 4.1), que incluem: o estado singlete fundamental ( $S_0$ ), dois nível singletos excitados ( $S_1$  e  $S_2$ ) e dois níveis tripleto ( $T_1$  e  $T_2$ ). Na figura, destacamos os principais parâmetros fotofísicos envolvidos: seções de choque do estado fundamental ( $\sigma_0$ ), singlete excitado ( $\sigma_s$ ) e tripleto ( $\sigma_T$ ); e taxas de decaimentos radiativos ( $k_r$ ), conversão interna ( $k_{ci}$ ) e cruzamento intersistemas ( $k_{cis}$ ).

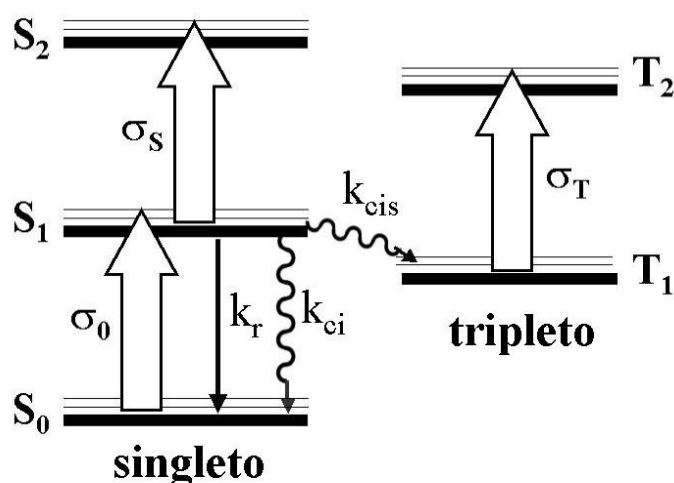


Fig. 4.1. Diagrama de cinco níveis de energia.

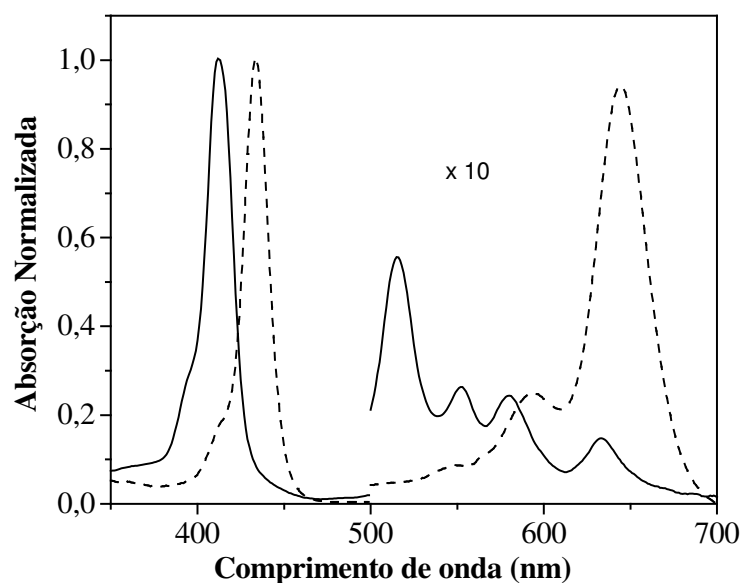
Baseando no fato que na região espectral, onde a TPPS<sub>4</sub> possui a absorção (condição ressonante), a absorção do estado excitado (absorção saturada) prevalece, em comparação à absorção simultânea de dois fótons (ADF) [13,14], nós consideramos que os efeitos não lineares observados são devidos apenas a

absorção seqüencial de fótons pelo estado fundamental e pelos estados excitados e negligenciamos todos os processo de ADF. Consideramos ainda que à temperatura ambiente a molécula TPPS<sub>4</sub> se encontra no nível vibracional mais baixo do estado S<sub>0</sub>, na excitação apenas os níveis vibracionais mais baixos dos estados S<sub>1</sub> e T<sub>1</sub> estão ocupados e as populações dos estados excitados vibracionais e eletrônicos mais elevados são insignificantes devido a seus rápidos tempos de vida em comparação à duração do pulso da excitação [9].

### 4.3. Resultados obtidos por técnicas ópticas lineares

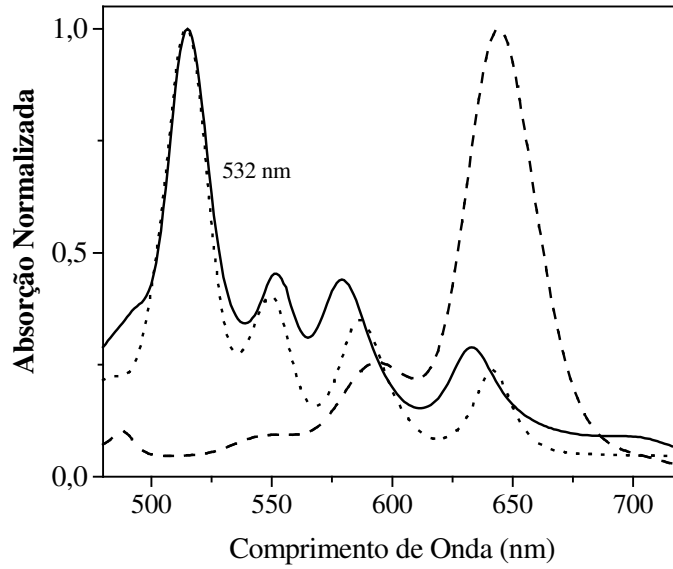
Através dos métodos lineares nós determinamos as sessões de choque do estado S<sub>0</sub> ( $\sigma_0$ ), os rendimentos quânticos de fluorescência ( $\Phi_f$ ) e os tempos de vida dos estados S<sub>1</sub> ( $\tau_s$ ) e T<sub>1</sub> ( $\tau_T$ ) da TPPS<sub>4</sub> protonada e não protonada na presença e na ausência de micelas do CTAB.

A Figura 4.2. mostra o espectro de absorção da TPPS<sub>4</sub> em seus estados de protonação nos pHs 4,0 e 7,0. Os resultados são apresentados em uma escala normalizada para conveniente comparação. A amostra de porfírina desprotonada (pH 7,0) em soluções aquosas apresenta quatro bandas Q localizadas em 515, em 550, em 578 e em 633 nm, como mostrado pela linha contínua na parte expandida da curva na Fig. 4.2. A banda mais intensa, conhecida como banda de Soret, tem seu máximo próximo a 413 nm.



**Fig. 4.2.** Espectro absorção linear normalizado da TPPS<sub>4</sub> em pH 4,0 (linha pontilhada) e 7,0 (linha contínua).

Devido à protonação, o espectro de absorção na região visível sofre alterações e é caracterizado por dois máximos em 644 e 593 nm com a banda de Soret se deslocando para 434 nm, como visto na linha tracejada na curva expandida. Estas bandas são atribuídas à forma bi-protonado da TPPS<sub>4</sub>. Quando a porfirina protonada é colocada na presença de micelas de CTAB, o espectro de absorção é muito similar ao espectro do pH 7,0 característico da forma desprotonada. Isso deve ao fato de que a ligação com micelas induz o deslocamento de seu pK, de 5,0 para 2,5 [15] produzindo a desprotonação da TPPS<sub>4</sub> em pH = 4,0. Enquanto que a forma desprotonada praticamente não sofre alterações do espectro de absorção na presença de micelas. Estes espectros estão apresentados na Fig. 4.3.



**Fig. 4.3.** Espectro de absorção da TPPS<sub>4</sub> protonada (----) e desprotonada (.....), na presença de micelas de CTAB em comparação com a forma desprotonada (—) em solução aquosa.

Os valores da seção de choque do estado fundamental ( $\sigma_0$ ) em  $\lambda = 532$  nm, segundo harmônico do laser Nd:YAG aplicado para excitar as amostras, foram calculadas diretamente dos espectros de absorção pela equação (3.06).

Os rendimentos quânticos da fluorescência  $\Phi_{fl}$  foram determinados pelo método de comparação com um padrão, que foi a porfirina meso-tetrakis(4-Nmethyl-pyridiniumyl) (TMPyP) em sua forma base livre em uma solução aquosa em pH 6.8 ( $\Phi_{fl0} = 0.05 \pm 0.01$ ) [16]. O  $\Phi_{fl}$  foi calculado de acordo com a equação:

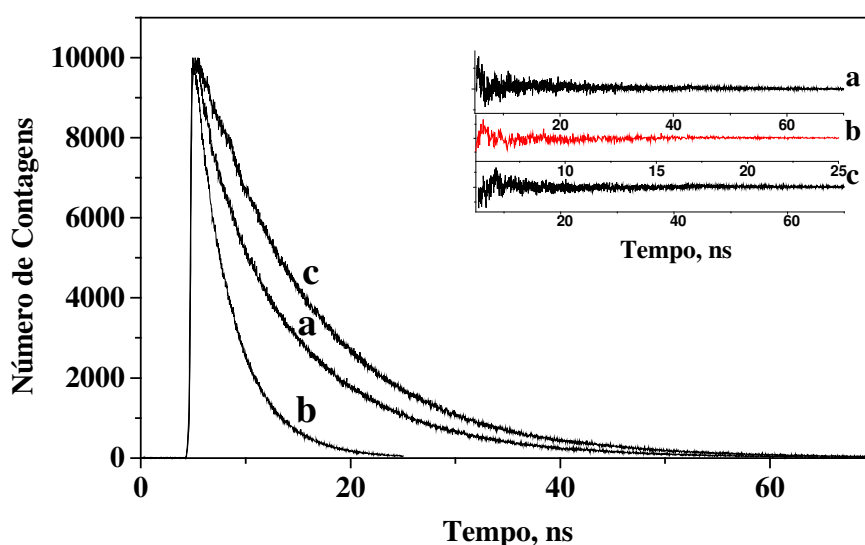
$$\Phi_{fl} = \Phi_{fl0} \frac{I_{fl}}{I_{fl0}} \frac{A_0}{A} \quad (4.01)$$

onde, o  $\Phi_{fl}$  é o rendimento quântico da TPPS<sub>4</sub>,  $I_{fl}$  e  $I_{fl0}$  são as integrais das intensidades de fluorescência da TPPS<sub>4</sub> e TMPyP na região espectral de 600 a 800



nm induzidos pela excitação em 580 nm ( $\lambda_{\text{ex}}$ ).  $A$  e  $A_0$  são as absorbâncias da TPPS<sub>4</sub> e da TMPyP no  $\lambda_{\text{ex}}$ , respectivamente.

As curvas de decaimento da fluorescência (Fig. 4.4) foram obtidas usando o método de contagens de fótons únicos correlacionados temporalmente, com excitação 436 nm e emissão 672 nm. Os perfis das curvas foram monoexponenciais para todas as condições experimentais utilizadas.



**Fig. 4.4.** Perfil de decaimento da fluorescência da [TPPS<sub>4</sub>] = 10  $\mu$ M, excitada em 532 nm e monitorada em 671 nm; em solução homogênea nos pHs 7,0 (a) e 4,0 (b) e ainda na presença de [CTAB] = 4,8 mM no pH 4,0 (c);

**Quadro interno:** Resíduos do ajuste monoexponencial do perfil de decaimento.

Os tempos de vida do estado excitado  $S_1$  ( $\tau_s$ ) foram calculados pelo ajuste de curvas:

$$I = I_0 \exp(-t/\tau_s) \quad (4.02)$$

em que  $I_0$  e  $I$  são as intensidades da fluorescência imediatamente depois da excitação e no instante  $t$  após a excitação, respectivamente.

As curvas de decaimento da absorção tripleto - tripleto (Fig. 4.5) foram obtidos usando a técnica flash-fotólise com excitação em 355 nm e monitoradas em 470 nm. Similarmente à fluorescência o perfil monoexponential do decaimento da absorção tripleto - tripleto foi observado sob todas as condições experimentais. Isto demonstra que a contribuição dos processos de supressão bimolecular entre tripletos, tais como a aniquilação T-T, é desprezível sob as circunstâncias usadas. Os tempos de vida do estado  $T_1$  ( $\tau_T$ ) foi calculado pelo ajuste das curvas

$$A = A_0 \exp (-t/\tau_T) \quad (4.03)$$

em que  $A_0$  e  $A$  são as absorbâncias da solução imediatamente depois da excitação e no instante  $t$  após a excitação, respectivamente.

As curvas da Fig. 4.5 mostram o decaimento da absorção do estado tripleto da porfirina protonada em solução aquosa (a) e na presença de micelas (b). As curvas obtidas para as amostras desprotonadas em solução aquosa e na presença de micelas são similares (mesmo  $\tau_T$ ) à curva da amostra protonada na presença de micelas é omitido da figura.

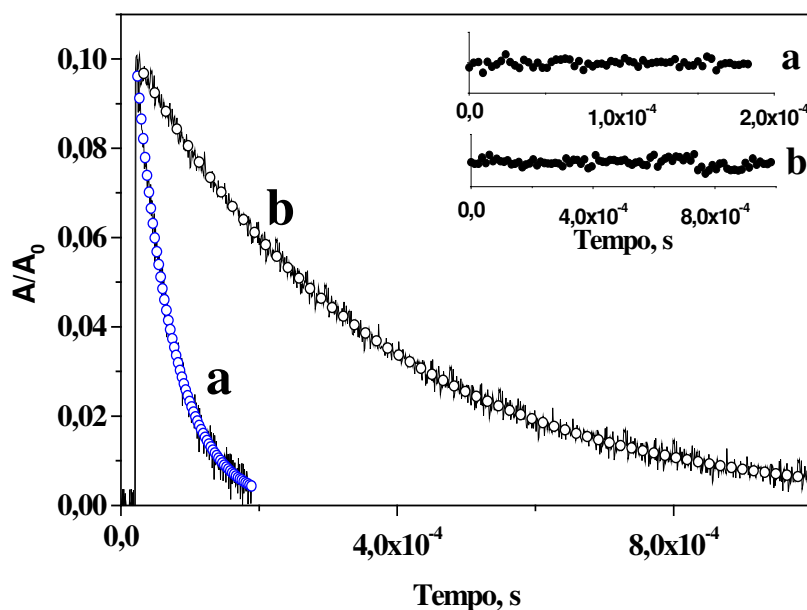


Fig. 4.5. Perfil de decaimento normalizado do estado tripleto da [TPPS<sub>4</sub>] = 10 μM, monitorada em 470 nm; em solução homogênea no pH 4,0 (a) e na presença de [CTAB] = 4,8 mM no pH 4,0 (b);

**Quadro interno:** Resíduos do ajuste monoexponencial do perfil de decaimento.

## 4.4. Resultados obtidos por técnicas ópticas não lineares

Processos ópticos não lineares podem ser observados somente em elevados níveis de irradiação, sendo que sua eficiência aumenta com a intensidade do feixe. Conseqüentemente, para avaliar estes parâmetros fotofísicos dos estados excitados é necessário empregar técnicas especiais como a varredura-Z e a varredura-Z com trem de pulsos. Para obter as seções de choque  $\sigma_S$  e  $\sigma_T$ , o rendimento quântico do estado do tripleto  $\Phi_T$ , e as constantes de velocidades de conversão interna  $k_{ci}$  e as de cruzamento intersistemas  $k_{cis}$ .

O tempo de vida do estado S<sub>1</sub> para porfirinas base livre é de aproximadamente dez nanossegundos, enquanto que o tempo de cruzamento

intersistemas é esperado ser da mesma ordem ou maior [17,18]. Uma vez que um único pulso tem a duração de apenas 70 picossegundos, na sua duração as moléculas podem ser excitadas do estado fundamental  $S_0$  para  $S_1$  e ainda poderão ser novamente excitadas do primeiro estado singleto excitado  $S_1$  para outro estado singleto excitado  $S_n$ . Uma vez que a duração do pulso é muito menor que o tempo de cruzamento de sistema entre  $S_1$  e  $T_1$ , pode-se desconsiderar a formação de uma população no estado tripleto ( $T_1$ ). Assim, a saturação da transmitância normalizada em função da irradiância do pulso pode ser analisada considerando apenas o lado esquerdo do diagrama apresentado na Fig. 4.01, com o diagrama sendo simplificado para um sistema de três níveis. Além disso, temos que os tempos de vida dos estados  $S_n$  são extremamente rápidos, o que nos permite escrever a equação da taxa 2.11 usada para descrever a fração de moléculas restantes no estado fundamental como:

$$\frac{dn_{s_0}}{dt} = -W_{01}n_{s_0} \quad (4.04)$$

onde  $W_{01} = \sigma_g I / h\nu$ , é a taxa de absorção por um fóton a partir de  $S_0$  e  $n_{s_0}$  é a fração da população no estado fundamental e como o tempo do pulso é muito menor que o tempo de vida do estado  $S_1$ , não há processos de relaxação, o que leva a desconsiderar o primeiro termo da equação (2.11).

Sendo que a população do estado singleto excitado superior  $S_n$  foi negligenciada, temos  $n_{s_0} + n_{s_1} = 1$ , onde  $n_{s_1}$  é a fração da população do primeiro estado singleto excitado  $S_1$ . Uma vez que  $\sigma_0$  já foi previamente determinado

através da absorção linear em 532 nm, a equação (4.04) pode facilmente ser integrada usando a condição inicial  $n_{s_0}(-\infty) = 1$ , tendo por resultado:

$$n_{s_0} = \exp\left\{\frac{-\sigma_0 F(t)}{h\nu}\right\} \quad (4.05)$$

onde  $F(t) = \int_{-\infty}^t I(t)dt$  é a fluência de incidência na amostra de  $-\infty$  a  $t$ .

Para este tipo de sistema ressonante a dependência temporal do coeficiente de absorção (2.17) durante o pulso de excitação é dada por:

$$\alpha(t) = N(n_{s_0}(t)\sigma_0 + n_{s_1}(t)\sigma_s) = \alpha_0 \left\{ 1 + n_{s_1}(t) \left( \frac{\sigma_s}{\sigma_0} - 1 \right) \right\} \quad (4.06)$$

onde  $\sigma_s$  é a seção de choque de absorção do estado singleto excitado e  $n_{s_0} = 1 - n_{s_1}$ . A equação da lei de Beer que governa a variação da intensidade  $I$ , ao longo da profundidade da penetração,  $z$ , pode ser escrita como:

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha(t)I(t) = -\alpha_0 \left\{ 1 + \left( \frac{\sigma_s}{\sigma_0} - 1 \right) \left( 1 - \exp\left\{ -\frac{\sigma_0 F(t)}{h\nu} \right\} \right) \right\} I(t) \quad (4.07)$$

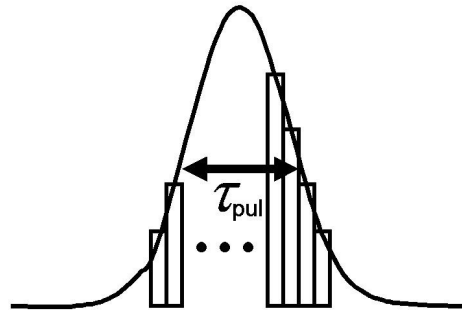
Considerando que o pulso do laser apresenta um perfil gaussiano com modo TEM<sub>00</sub>, uma cintura do feixe  $w_0$  e um perfil temporal de duração  $\tau$  (largura a  $1/e^2$  da altura total) propagando-se no eixo  $z$ . Desta forma, a intensidade  $I$  em função  $z$ ,  $r$ , e  $t$ , pode ser escrita como:

$$I(z, r, t) = I_{00} \frac{w_0^2}{w^2(z)} \exp\left\{ -\left[ \frac{2r^2}{w^2(z)} \right] \right\} \exp\left[ -\left( \frac{t}{\tau} \right)^2 \right] \quad (4.08)$$

sendo  $w(z)=w_0[1+(z/z_0)^2]^{1/2}$  é a cintura do feixe em  $z$ ,  $z_0 = \pi w_0^2/\lambda$  é o comprimento de difração do feixe,  $w_0$  é a cintura do feixe no foco,  $I_{00}$  é a intensidade no foco e pode ser calculada por:

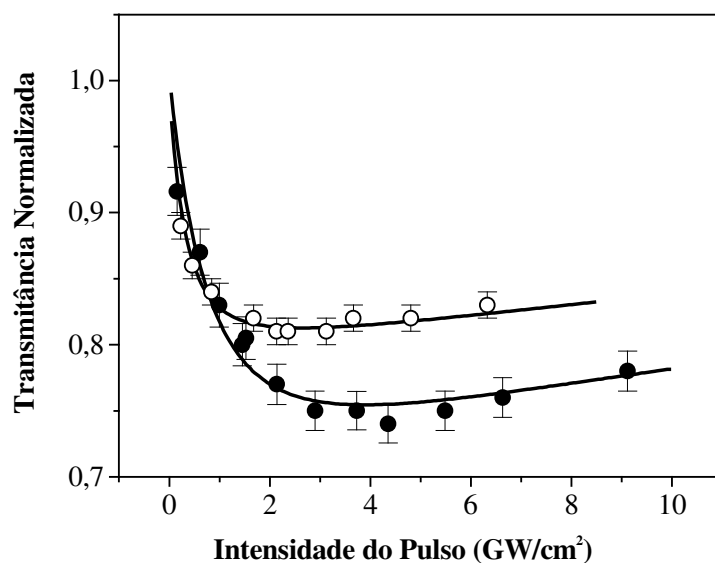
$$I_{00} = \frac{2E}{\pi^{3/2} w_0^2 \tau} \quad (4.09)$$

sendo  $E$  é a energia do pulso e  $\tau$  a largura temporal do pulso. Conhecendo a distribuição temporal da intensidade, representada esquematicamente na Fig. 4.6, é possível dividi-la em partes e introduzir cada uma delas individualmente nas equações de taxa que descrevem o material não linear. Sendo assim, a parte seguinte é influenciada pela alteração das condições iniciais devida à parte anterior.

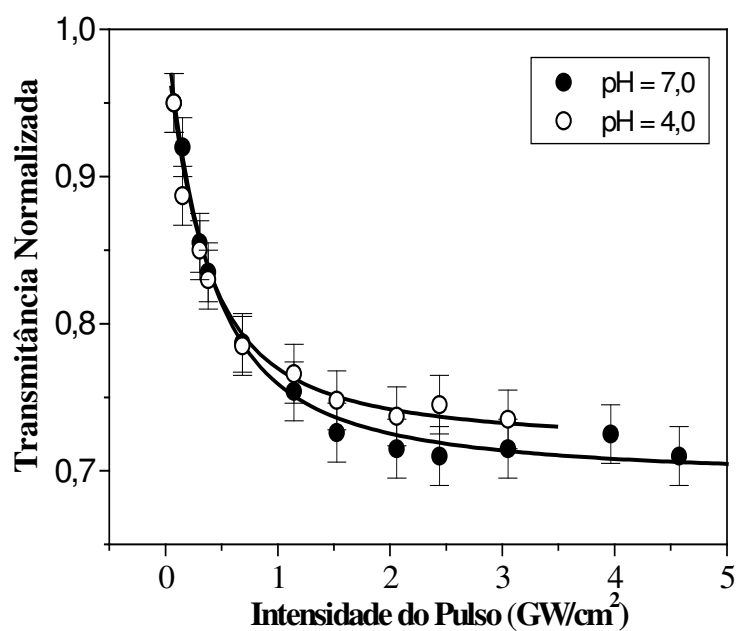


**Fig. 4.6:** Distribuição temporal da intensidade de um pulso gaussiano de largura  $\tau_{pul}$  e a representação das divisões do pulso a ser utilizado na equação de taxas.

Os gráficos obtidos para as porfirinas em solução aquosa e na presença de micelas estão nas Fig. 4.7 e 4.8, respectivamente.



**Fig. 4.7.** Transmitância normalizada em função da intensidade do pulso para TPPS<sub>4</sub> para pH 7.0 (círculos contínuos) e pH 4.0 (círculos abertos). As curvas contínuas são os melhores ajustes obtidos com a solução numérica.



**Fig. 4.8.** Transmitância normalizada da TPPS<sub>4</sub> na presença de micelas de CTAB em função da intensidade do pulso. As linhas sólidas são os ajustes obtidos com o procedimento descrito no texto.

Em nossos experimentos de varredura-Z o sistema de detecção mede a fluência do pulso, sendo que a fluência é definida como  $F = \int_{-\infty}^t I(t') dt'$ , integramos numericamente a equação (4.07) sobre toda a largura do pulso (em  $t$  de  $-\infty$  a  $+\infty$ ), tem-se:

$$\frac{dF}{dz'} = -\alpha_0 \left\{ F + \left( \frac{\sigma_s}{\sigma_0} - 1 \right) \left( F + \frac{h\nu}{\sigma_0} \left[ \exp \left\{ -\frac{\sigma_0 F}{h\nu} \right\} - 1 \right] \right) \right\} \quad (4.10)$$

Para encontrar a energia que atinge o detector após um único pulso integramos numericamente a equação (4.10) sobre a espessura da amostra, de  $0$  a  $L$ . Considerando o perfil transversal do feixe gaussiano devemos integrar  $F$  sobre a seção transversal do laser de  $r = 0$  a  $\infty$ , e assim obtemos a energia transmitida. O resultado é então normalizado pela energia transmitida linearmente,  $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \exp(-\alpha_0 L)$ , que nos dá a transmitância normalizada e é usada para ajustar os dados nas Figs. 4.7 e 4.8, mostrado pelas linhas contínuas. Este procedimento fornece o único parâmetro ajustável a seção de choque do singleto excitado  $\sigma_s$ . Para obter o espectro da sessão do choque,  $\sigma(\lambda)$ , temos que variar o comprimento de onda da excitação. Este estudo será apresentado detalhadamente no capítulo 5. Entretanto, no presente capítulo apresentamos os valores das sessões de choque obtidas somente em um único comprimento de onda 532 nm, que é o mais empregado em várias aplicações.

A aplicação do envelope completo (*Q-switched/mode-locked*) nos permite analisar as características do estado  $T_1$ , devido à formação acumulativa de uma



população nesse estado. Para esta análise devemos utilizar completamente o diagrama de cinco níveis (Fig. 4.01), que pode ser entendida da seguinte maneira:

Quando um pulso do trem promove a molécula ao nível excitado  $S_1$ , ela pode retornar radiativamente ao estado fundamental, ou sofrer um cruzamento intersistemas ao estado tripleto  $T_1$ . A chegada do pulso seguinte (13 ns após) encontra moléculas nos estados  $S_0$ ,  $S_1$  e  $T_1$ . Por isso as transições  $S_1 \rightarrow S_n$  e  $T_1 \rightarrow T_n$  contribuem com a não linearidade óptica com a chegada do pulso seguinte. Nós supomos que o tempo de vida dos estados  $S_n$  e de  $T_n$  são demasiadamente curtos que suas populações devem ser desconsideradas, e que o tempo de vida do estado  $T_1$  é suficientemente longo tal que o decaimento de  $T_1$  também seja ignorado durante a propagação do envelope completo. Com estas considerações, a equação de taxa (2.11) usada para descrever as frações de moléculas em cada estado pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{dn_{S_0}}{dt} = -W_{01}n_{S_1} + \left( \frac{1}{\tau_{S_1}} - \frac{1}{\tau_{cis}} \right) \quad (4.11a)$$

$$\frac{dn_{S_1}}{dt} = W_{01}n_{S_1} - \frac{n_{S_1}}{\tau_{S_1}} \quad (4.11b)$$

$$\frac{dn_{T_1}}{dt} = \frac{n_{S_1}}{\tau_{cis}} \quad (4.11c)$$

sendo  $\tau_{S_1}$  é o tempo de vida do estado  $S_1$  ( $\tau_{S_1}^{-1} = \tau_{10}^{-1} + \tau_{cis}^{-1}$ ),  $\tau_{10}^{-1}$  contém os termos de relaxação radiativo e da conversão interna de  $S_1 \rightarrow S_0$  ( $\tau_{10}^{-1} = \tau_r^{-1} + \tau_{ci}^{-1}$ ) e  $\tau_{isc}$  é o tempo de cruzamento intersistemas. Nós temos também a condição

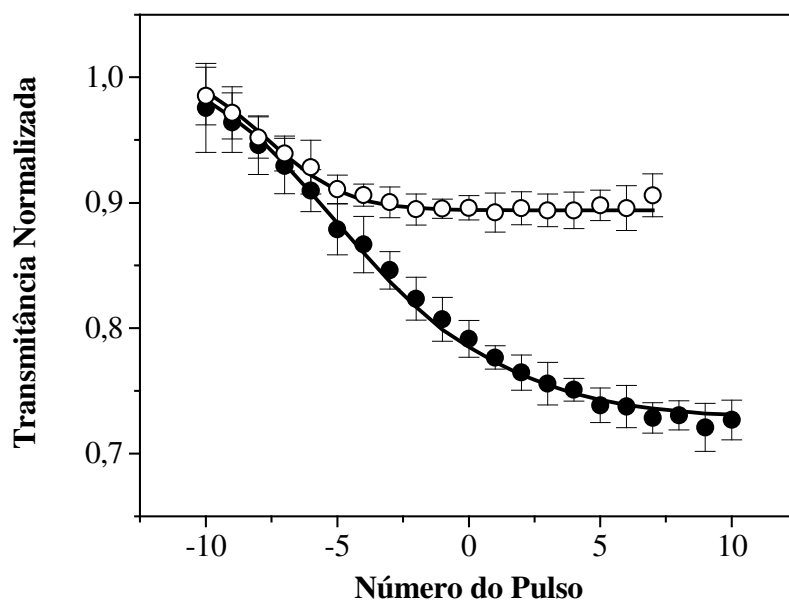
de normalização:  $n_{s_0} + n_{s_1} + n_{T_1} = 1$ . Quando um pulso de  $\sim 70$  ps (*mode-locked*) está presente na amostra, as equações (4.11a) – (4.11c) são resolvidas, produzindo novos valores para a população. No intervalo entre pulsos, a amostra não está sendo irradiada ( $W_{01}=0$ ) e somente os termos de relaxação são considerados. Assim ao longo do envelope completo do Q-switch, as populações devem ser mapeadas tendo as considerações acima. Este procedimento fornece a evolução temporal da população necessária para determinar os parâmetros dos estados excitados. As condições iniciais empregadas para os devidos ajustes foram:

$$n_{s_0}(-\infty) = 1, n_{s_1}(-\infty) = 0, n_{T_1}(-\infty) = 0 \quad (4.12)$$

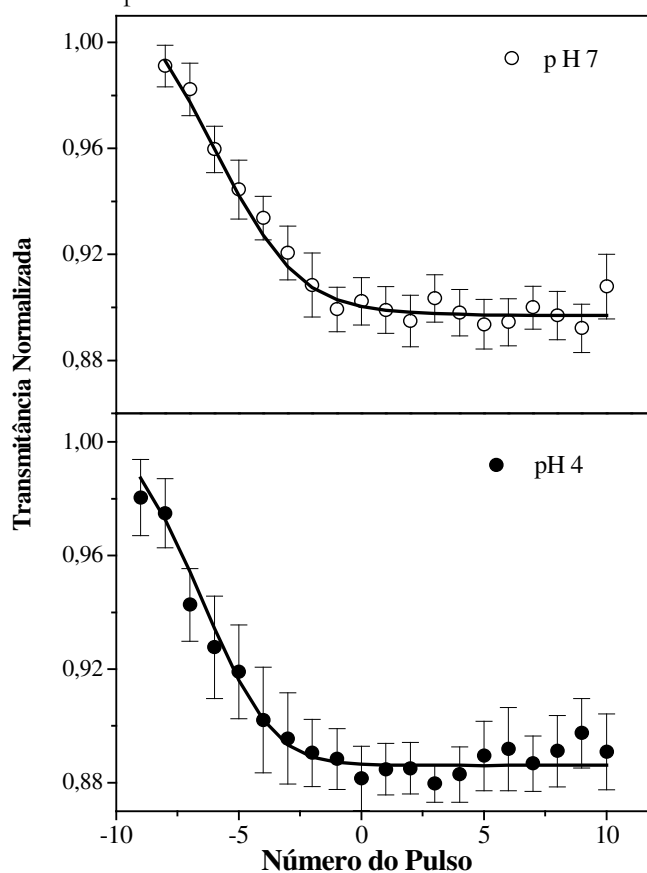
Levando também em conta o estado tripleto da Fig. 4.1, a evolução da transmitância é encontrada e representada pela equação abaixo:

$$\alpha = N(n_{s_0}\sigma_0 + n_{s_1}\sigma_s + n_{T_1}\sigma_T) \quad (4.13)$$

Os valores do tempo de cruzamento intersistemas e da seção de choque do estado tripleto foram obtidos através dos melhores ajustes dos dados da VZTP, resolvendo numericamente equações (4.11) e (4.13) e normalizando o resultado pela energia linearmente transmitida. Os dados obtidos pela técnica VZTP em solução aquosa homogênea e na presença de CTAB e o ajuste teórico estão apresentados nas Fig. 4.9 e 4.10, respectivamente.



**Fig. 4.9.** Transmitância normalizada ao longo do envelope completo do *Q-switch* para TPPS<sub>4</sub> em pH 4,0 (círculos contínuos) e em pH 7,0 (círculos abertos). O pulso o mais intenso do trem é arbitrariamente denominado por "0".



**Fig. 4.10.** Medidas de Varredura-Z com trem de pulsos para a TPPS<sub>4</sub> na presença de micelas de CTAB. O pulso mais intenso do envelope foi aleatoriamente denominado por '0'.

Assim, experimentalmente foram determinados os valores  $\sigma_0$ ,  $\sigma_S$ ,  $\sigma_T$ ,  $\tau_{S_1}$ ,  $\tau_{cis}$ ,  $\tau_T$ ,  $\Phi_{fl}$  e  $\Phi_T$ . Usando esses resultados calculamos a taxa  $k_r$  como:

$$k_r = k_{cis} \frac{\Phi_{fl}}{\Phi_T} \quad (4.14)$$

e considerando que:

$$\frac{1}{\tau_{S_1}} = k_r + k_{ic} + k_{cis} \quad (4.15)$$

obtemos:

$$k_{ci} = \frac{1}{\tau_{S_1}} - k_r - k_{cis} \quad (4.16)$$

e os rendimentos quânticos de interconversão foram calculados pela relação:

$$\Phi_{ci} = 1 - (\Phi_{fl} + \Phi_T) \quad (4.17)$$

## 4.5. Discussão e Conclusões

Todos os parâmetros obtidos tanto do experimento quanto aqueles calculados estão apresentadas na tabela 4.1. Alguns deles já foram determinados anteriormente [8-12] e nossos resultados mostram uma boa concordância.

A comparação dos valores obtidos nos pHs 4,0 e 7,0 demonstram que a protonação afeta praticamente todas as características estudadas. Assim em 532 nm, a protonação reduz  $\sigma_0$  e aumenta  $\sigma_S$  e  $\sigma_T$ . Assim como, induz um aumento de mais de 6 vezes para  $k_r$ , um ligeiro aumento do  $k_{cis}$  e um considerável aumento

de  $k_{ic}$  ( $\approx 11$  vezes), que para a TPPS<sub>4</sub> protonada faz o  $\Phi_{ci}$  comparável com  $\Phi_{fl}$  e  $\Phi_T$ . O aumento de todas as taxas de dissipação da energia do estado S<sub>1</sub> reduz 2,5 vezes seu tempo de vida  $\tau_S$ . Com tudo isso, o aumento do  $k_r$  induz um aumento de apenas duas vezes do  $\Phi_{fl}$ .

O  $\Phi_T$  sofre uma redução pela metade e deve ser explicado pelo acréscimo das taxas  $k_r$  e  $k_{ci}$ , que compensam o aumento do  $k_{cis}$ . O aumento do  $k_{cis}$  concorda com a redução do  $\tau_T$ , ambos demonstram o acréscimo das taxas do cruzamento intersistemas devido à protonação.

Os valores de todos os parâmetros na presença de micelas do CTAB em ambos os pHs são próximos daqueles em pH 7,0 em soluções aquosa e completamente diferente daqueles em pH 4,0. Este resultado está de acordo com a observação de que a interação com micelas de CTAB desloca o ponto do  $pK_a$  da TPPS<sub>4</sub> de 5,0 para 2,5. No caso da pH 4,0, as moléculas da TPPS<sub>4</sub>, ligadas a micelas, aparecem não protonadas [15]. Além disso, podemos concluir que para a TPPS<sub>4</sub> não protonada a mudança do ambiente, da solução aquosa ao meio micelar, afeta fracamente suas características.

**Tabela 4.1** – Parâmetros obtidos: valores de seção de choque do: estado fundamental ( $\sigma_0$ ), singleto excitado ( $\sigma_S$ ) e tripleto excitado ( $\sigma_T$ ) em 532 nm, tempo de vida de  $S_1$  e  $T_1$  ( $\tau_S$  e  $\tau_T$ ), rendimentos quânticos da fluorescência ( $\Phi_{fl}$ ), do tripleto ( $\Phi_T$ ) e de conversão interna ( $\Phi_{ic}$ ) e as taxas de cruzamento intersistemas ( $k_{cis}$ ), radiativa ( $k_r$ ) e conversão interna ( $k_{ci}$ ) da TPPS<sub>4</sub> protonada e não protonada, na presença e ausência de micelas de CTAB. As seções de choque estão apresentadas em  $10^{-17}\text{cm}^2$ .

PH	[CTAB] mM	$\sigma_0$	$\sigma_S$	$\sigma_T$	$\tau_S$ ns	$\tau_T$ $\mu\text{s}$	$\Phi_{fl}$	$\Phi_T$	$\Phi_{ic}$	$K_{cis}$ $10^8\text{s}^{-1}$	$K_r$ $10^8\text{s}^{-1}$	$K_{ci}$ $10^8\text{s}^{-1}$
4.0	0	0,8	7,4	7,6	3,6	54	0,37	0,36	0,37	1,0	1,0	0,75
4.0	4,8	1,9	4,8	2,9	11,0	350	0,14	0,79	0,07	0,71	0,13	0,07
7.0	0	2,1	4,7	3,3	9,0	360	0,16	0,77	0,07	0,77	0,16	0,07
7.0	4,8	1,9	4,8	2,9	11,0	350	0,14	0,79	0,07	0,71	0,13	0,07

A redução da transmitância da amostra, denominada absorção saturada reversa (ASR), foi observada em ambos os pHs e em ambos os regimes, de pulso único e pulso completo. Este efeito surge, pois as seções de choque de ambos estados excitados,  $S_1$  e  $T_1$  são maiores que do estado fundamental. Certamente, a diferença entre a absorbância da amostra inicial ( $\alpha_{in}$ ) e sob irradiação ( $\alpha_{irr}$ ) pode ser dada por:

$$\Delta\alpha = \alpha_{irr} - \alpha_{in} = (\sigma_{ex} - \sigma_0) N_{ex} \quad (4.18)$$

onde  $\sigma_{ex}$  é a seção de choque do estado excitado ( $\sigma_S$  ou  $\sigma_T$ ) e  $N_{ex}$  é o número de moléculas excitadas. Assim, para uma dada população excitada quanto maior é a diferença  $\sigma_{ex} - \sigma_0$ , maior será  $\Delta\alpha$ . O efeito é maior para a TPPS<sub>4</sub> protonada. Ao mesmo tempo, para a TPPS<sub>4</sub> não protonada, na presença e na ausência do CTAB, o processo de ASR é mais pronunciado para o regime de pulso único, sendo a diferença  $\sigma_S - \sigma_0$  maior que  $\sigma_T - \sigma_0$ . A eficiência de um limitador é proporcional a  $\Delta\alpha$ . Isto significa que TPPS<sub>4</sub> na sua forma não protonada pode ser

mais eficaz como um limitador óptico rápido ou um chaveador rápido na escala temporal de femto- ou picossegundo que em nanossegundo.

Uma outra forma de quantificar a eficiência de um limitador é através da razão entre as seções de choque do estado excitado e estado fundamental, conforme pode ser verificado na equação (4.06). Esta razão é aceita como um indicador da ação limitadora [19] e está apresentada na tabela 4.2.

**Tabela 4.2:** Razão entre as seções de choque dos estados excitados singleto e tripleto pela fundamental,  $(\sigma_S/\sigma_0)$  e  $(\sigma_T/\sigma_S)$ , respectivamente.

pH	[CTAB] mM	$\sigma_S/\sigma_0$	$\sigma_T/\sigma_S$
4.0	0	9,2	9,5
4.0	4,8	2,5	1,5
7.0	0	2,2 4	1,6
7.0	4,8	2,5	1,5

Nesta tabela podemos verificar que a maior razão ( $\approx 10$  vezes) é obtida para a forma protonada da TPPS<sub>4</sub>. Isso mostra sua eficiência considerável para aplicação como limitador óptico e chave óptica na escala temporal de femto-, pico- e nanossegundos, em 532 nm.

Além disso, gostaríamos de destacar que a técnica VZTP mostrou ser uma ferramenta experimental útil para se estudar as características do estado tripleto, em particular o rendimento quântico de formação do estado tripleto. Os resultados obtidos estão em perfeita concordância com a literatura.

A TPPS<sub>4</sub> ligada com micelas possui os valores  $\Phi_T$  e  $\tau_T$  praticamente iguais àqueles em solução homogênea da TPPS<sub>4</sub> não protonada. O mesmo resultado

tem sido observado também com a albumina de soro bovino [5] e células *ghost* [20]. Assim, é razoável esperar que a ligação da TPPS<sub>4</sub> com microestruturas no organismo não deve afetar fortemente essas características. Entretanto, isto não significa que sua eficácia em PDT não sofra mudanças, pois pode ocorrer, por exemplo, a redução da probabilidade da transição de energia do estado T<sub>1</sub> da TPPS<sub>4</sub> para oxigênio molecular [21], o que poderia reduzir a formação do oxigênio do singleto.



## 4.6. Referências bibliográficas

- [1]. M. Calvete, G.Y. Yang, M. Hanack, *Syntetic Met.* 141 (2004) 231.
- [2]. C.P. Singh, K.S. Bindra, B. Jain B, S.M. Oak, *Opt. Commun.* 245 (2005) 407.
- [3]. K. Lang, J. Mosinger, D.M. Wagnerova, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 321.
- [4]. R. Bonnett, *Chem. Soc. Rev.* 24 (1995) 19.
- [5]. I.E Borissevitch., T.T.Tominaga, H. Imasato and M Tabak., *J. Luminescence*, 69 (1996) 65.
- [6]. S.C. Monte, I.E. Borissevitch, J.R. Perussi, H. Imasato and M. Tabak, *J. Luminescence.*, 78 (1998) 53.
- [7]. I.E. Borissevitch, T.T. Tominaga and C.C. Schmitt, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 114 (1998) 201.
- [8] R. Bonnet, R.J. Ridge, E.J. Land, R.S. Sinclair, D. Tait and T.G. Truscott. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 78 (1982) 127.
- [9] K. Kalyanasundaram, *Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes*, Academic Press: New York (1991).
- [10] D.L. Akins, S. Ozcelik, H.R. Zhu, C. Guo, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 14390.
- [11] P. Kubat and J. Mosinger, *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* 96 (1996) 93.
- [12] N.C. Maiti, S. Mazumdar, N. Periasamy, *J. Phys. Chem. B.* 102 (1998) 1528.
- [13] A.A. Andrade, N.M. Barbosa Neto, L. Misoguti, L. De Boni, S.C. Zilio and C.R.Mendonça, *Chem. Phys. Lett.* 390 (2004) 506.

- [14] L. De Boni, A.A. Andrade, D.S. Corrêa, D.T. Balogh, S.C. Zilio, L. Misoguti and C.R. Mendonça, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 5221.
- [15] S.C.M. Gandini, V.E. Yushmanov, I.E. Borissevitch, M. Tabak, *Langmuir* 15 (1999) 6233.
- [16] V.M. de Paoli, S.H. de Paoli, I.E. Borissevitch, A.C. Tedesco, *J. Alloys&Comp.* 344 (2002) 27.
- [17] D.L. Akins, S. Ozcelik, H.R. Zhu, C. Guo, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 14390.
- [18] P. Kubat and J. Mosinger, *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* 96 (1996) 93.
- [19] J. Callaghan, W. Blau, F.Z. Henari, *J. Nonlin. Opt. Phys. & Mater.* 9 (2000) 505.
- [20] L.P.F. Aggarwal, P.J. Gonçalves, P. Ciancaglini, I.E. Borissevitch, *em preparação*.
- [21] L.P.F. Aggarwal, P.J. Gonçalves, I.E. Borissevitch, *em preparação*.

## Capítulo 5

### **Espectro do estado singleto excitado da porfirina TPPS<sub>4</sub>. Aplicação em limitação óptica em regime de sub-nanossegundos.**

*Neste capítulo apresentaremos um estudo dos espectros da absorção do estado excitado singleto da porfirina mesatetrasulfonatofenil em função de seus estados de protonação. Os espectros do estado singleto excitados foram obtidos na região de 460 nm a 800 nm através das técnicas de Varredura-Z com um sistema de ampliação óptica paramétrica (OPA) e com pulsos de luz branca de duração femtossegundos. Foi observada uma alta absorção do estado singleto excitado da forma biprotonada na região de 460 a 620 nm, o que sugere sua aplicação como limitadores ópticos de pulsos de lasers ultracurtos (femto e picosegundo) em uma ampla janela espectral por quase toda a região visível do espectro. Também foi verificada a existência de efeitos acumulativos devido a dispersão temporal da luz branca (chirp) para ambas as formas da porfirina. Este efeito é mais visivelmente pronunciado na forma biprotonada. Isso ocorre devido sua banda Q coincidir com a região de maior potência da luz branca.*

## 5.1. Introdução

O desenvolvimento de sistemas lasers com pulsos ultracurtos, que abrangem toda a região visível do espectro eletromagnético, vem despertando o interesse em se descobrir materiais que tenham mecanismos rápidos que permitam limitar a energia desses pulsos em uma extensa região espectral [1-3]. Um mecanismo que pode ser empregado são processos de absorção não linear que envolvem absorção de estados excitados, particularmente o estado singlete excitado, produzindo uma absorção saturável reversa (ASR).

A fim de estimar o potencial da TPPS<sub>4</sub> para limitar pulsos de lasers ultracurtos numa ampla região do espectro eletromagnético, torna-se necessário uma caracterização da absorção de luz pelos seus estados de energia do material. Neste trabalho, investigamos o espectro das seções de choque do estado singlete excitado de TPPS<sub>4</sub>, em ambos estados de protonação. Foram empregadas as técnicas de VZ com pulsos de 120 -140 femtossegundos e a VZ com luz branca.

## 5.2. O modelo empregado

O modelo empregado para descrever a rápida dinâmica populacional que ocorre para pulsos da ordem de femtossegundos é um diagrama de três níveis de energia constituído apenas de estados singletos, como mostrado na Fig. 5.2. Este diagrama é uma forma reduzida do diagrama de cinco níveis (Fig.4.1), devido a

inexistência da população no estado tripleto durante o tempo de ação do pulso de laser.

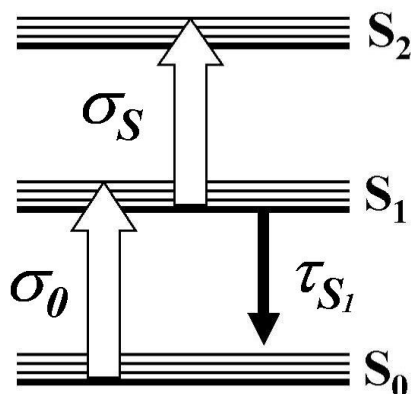


Fig. 5.2: modelo de três níveis de energia dos estados singletos.

## 5.3. Resultados

### 5.3.1. Varredura-Z utilizando um sistema OPA

Nesta seção apresentaremos os espectros de estados excitados da porfirina TPPS<sub>4</sub> em ambos estados de protonação, obtidos através da técnica de VZ utilizando um sistema OPA que emprega pulsos de 120-140 fs na região espectral de 460 a 800 nm.

### 5.3.2. Detalhes experimentais

O aparato experimental é constituído por um laser Ti:safira (CPA-2001 de Clark-MXR Inc.), que emite pulsos em 775 nm com largura temporal de 150 fs operando com uma taxa da repetição de 1 quilohertz, Fig.5.1. Esse pulso incide em um amplificador óptico paramétrico - OPA (TOPAS, da Quantronix) que gera radiação “laser” na faixa de 460 a 2000 nm. Os pulsos provenientes do OPA

apresentam uma largura temporal de 120-140 fs. Esse feixe passa por um sistema de espelhos que separa as diferentes componentes espectrais do comprimento de onda desejado. Devido a amplificação e geração de novas frequências, o modo transversal da radiação vinda do OPA não é totalmente gaussiano  $TEM_{00}$  [4]. Por isso o feixe passa por um filtro espacial que elimina consideravelmente os outros modos. Após a filtragem do modo o feixe é direcionado para o experimento de VZ. O feixe foi focalizado em uma cubeta de quartzo com uma lente do comprimento focal de 12 cm, tendo por resultado um diâmetro focal próximo em torno de  $40\ \mu\text{m}$ .

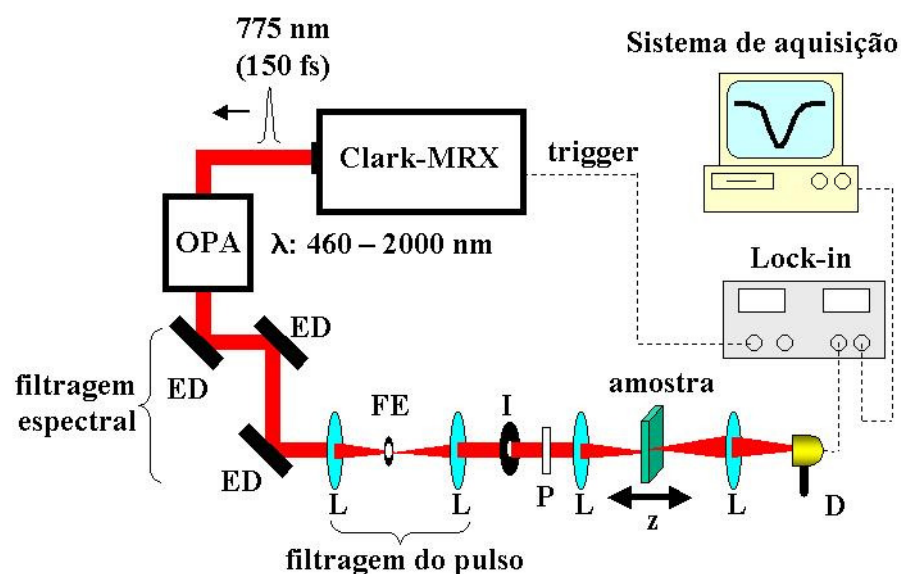


Fig. 5.1: Aparato experimental da VZ em femtossegundos. ED: espelhos dielétricos; L: lente; FE: filtro espacial; I: íris; P: polarizador; D: detector PIN.

### 5.3.3. Resultados obtidos utilizando um sistema OPA

Variando o comprimento de onda de bombeio, pode-se obter curvas de varredura-Z em diferentes comprimentos de onda e determinar o espectro das seções de choques de absorção do estado singlete excitados  $\sigma_s(\lambda)$ . As Figs. 5.3 e 5.4 mostram os espectros das seções de choque do estado singlete excitado junto com as seções de choque do estado fundamental  $\sigma_0(\lambda)$ , para ambos estados de protonação da molécula. Os espectros de  $\sigma_0(\lambda)$  foram obtidos dos espectros de absorção utilizando a relação  $\sigma_0 = 2.3A/Nl$ , que envolve a absorbância  $A$ , e  $N$  o número de moléculas por  $\text{cm}^3$  e  $l$  o caminho óptico da cubeta em cm. Os espectros dos estados singletos excitados  $\sigma_s(\lambda)$ , foram obtidos da mesma forma que no capítulo anterior (seção 4.4), para o caso do pulso único em 532nm.

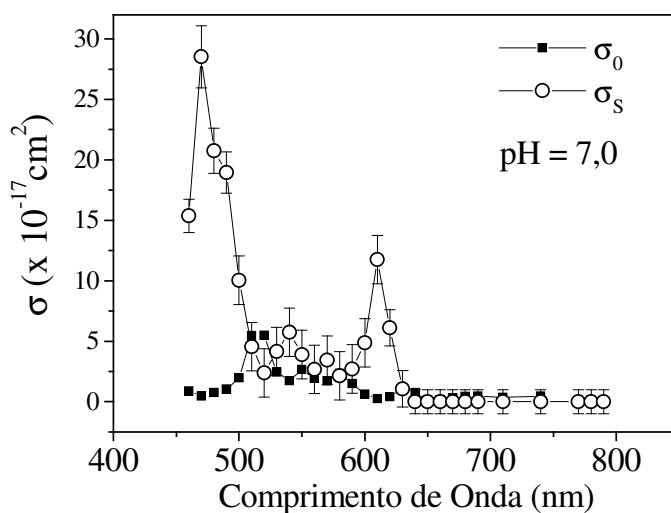


Fig. 5.3. Espectro das seções de choque do estado fundamental  $\sigma_0$  e do estado singlete excitado  $\sigma_s$  da porfirina desprotonada (pH = 7,0).

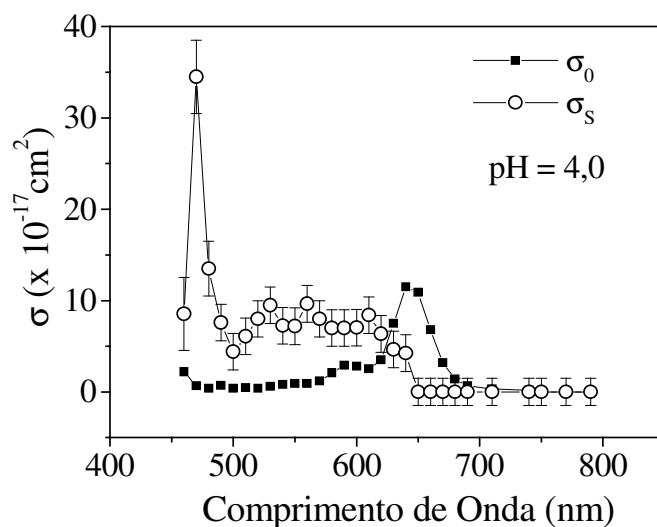


Fig. 5.4. Espectro das seções de choque do estado fundamental  $\sigma_0$  e do estado singlete excitado  $\sigma_s$  da porfirina protonada (pH = 4,0).

Para pulsos de lasers ultracurtos, o efeito de RSA para porfirinas depende somente da relação entre a seção de choque de absorção do estado singlete excitado, pois os tempos de vida do estado excitado são maiores do que a largura temporal do pulso do laser. A diferença entre as seções de choque ( $\Delta\sigma = \sigma_s - \sigma_g$ ) estão apresentadas nas Figs. 5.5 e 5.6.

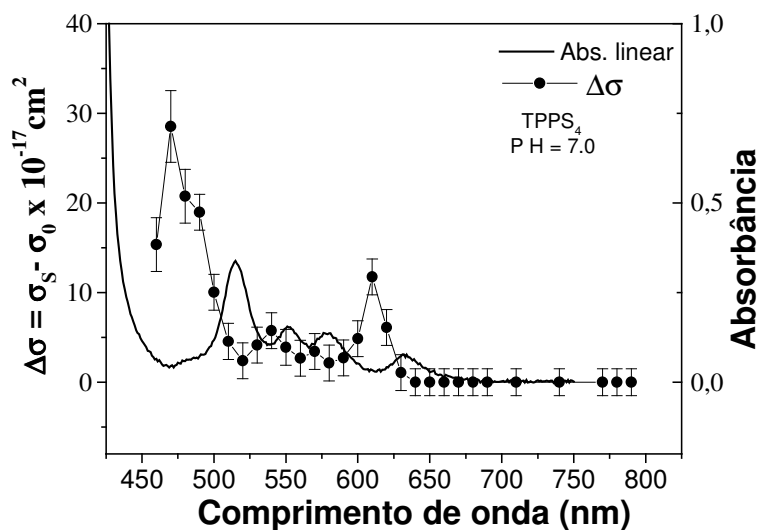
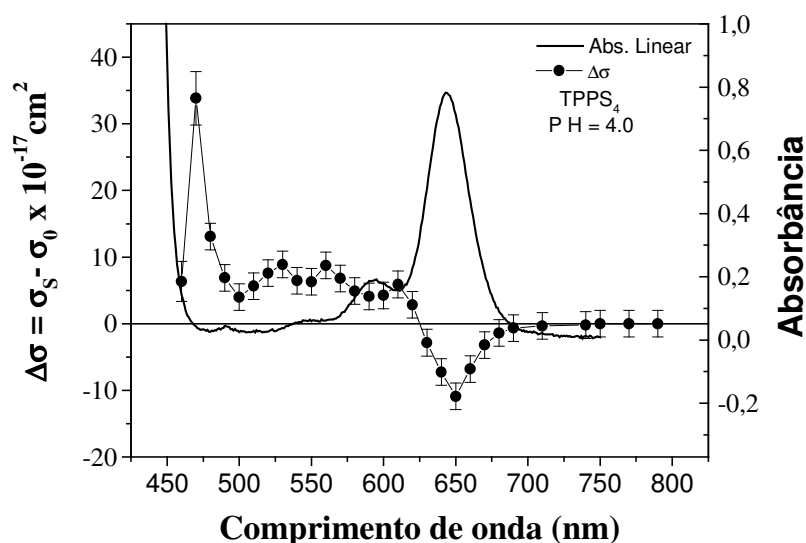


Fig. 5.5: Espectro da diferença ( $\Delta\sigma$ ) entre as seções de choque do estado singlete excitado e singlete fundamental em comparação com o espectro de absorção linear, para a TPPS<sub>4</sub> no pH 7,0.





5.6: Espectro da diferença ( $\Delta\sigma$ ) entre as seções de choque do estado singlete excitado e singlete fundamental em comparação com o espectro de absorção linear, para a TPPS<sub>4</sub> no pH 4,0.

De acordo com a equação (4.06), é interessante também avaliar a razão ( $\sigma_s / \sigma_0$ ) em vez dos espectros de  $\sigma_s$  para determinar o potencial destes materiais para a aplicação como limitador óptico de pulsos ultracurtos [3]. As Fig. 5.7 e 5.8 mostram os resultados obtidos para porfirinas TPPS<sub>4</sub> junto com seus espectros de absorção lineares.

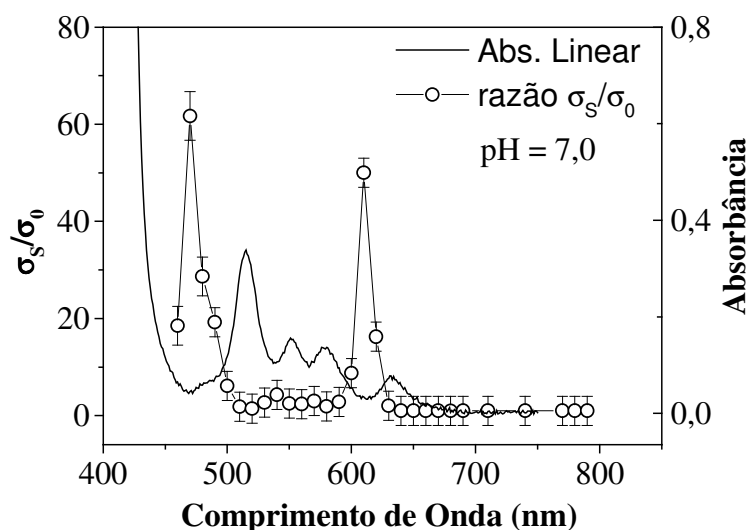


Fig. 5.7. Espectro de absorção linear e a razão entre as seções de choque do estado singlete excitado ( $\sigma_s$ ) e estado fundamental ( $\sigma_0$ ), da porfirimina desprotonada (pH = 7,0).

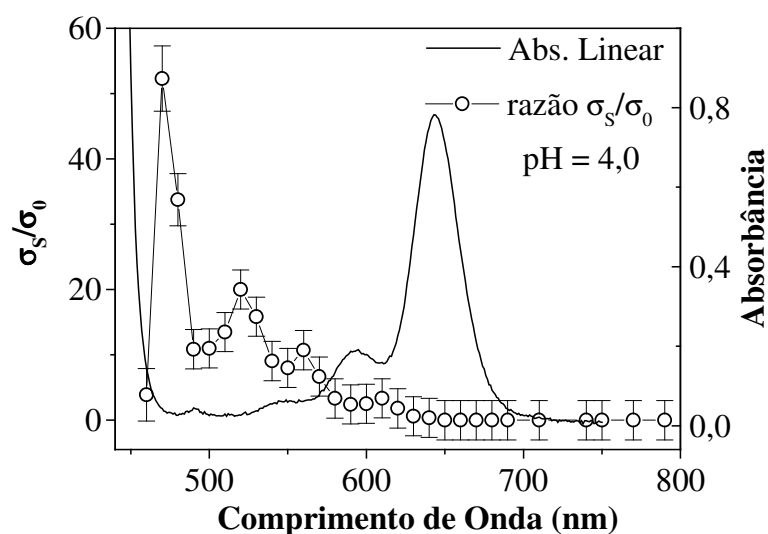


Fig. 5.8. Espectro de absorção linear e a razão entre as seções de choque do estado singlete excitado ( $\sigma_s$ ) e estado fundamental ( $\sigma_0$ ), da porfirina protonada (pH = 4,0).

A partir dos dados apresentados nas figuras 5.3 e 5.4, podemos observar uma intensa ASR ( $\sigma_s > \sigma_0$ ) nas regiões espectrais que apresentam baixa absorbância linear. Isso fica mais evidente nas Fig. 5.5 e 5.6 que apresentam a diferença entre as seções de choque ( $\Delta\sigma = \sigma_s - \sigma_0$ ). Tal efeito é mais pronunciado na porfirina protonada, que apresenta uma extensa janela espectral com transmitância linear elevada. Além disso, ela também apresenta nessa região uma intensa absorção do estado excitado. Ambas as características são requisitos importantes para um meio absorvedor saturado reverso ser aplicado como limitador óptico [5,6]. Estes resultados sugerem que as modificações na estrutura da molécula são capazes de aumentar a separação entre as bandas B e Q podendo gerar materiais limitadores ópticos em uma larga janela na região visível, o que no caso da TPPS<sub>4</sub> foi possível simplesmente mudando seu estado de protonação.

Analisando as Fig. 5.7 e 5.8 pode-se ver que a forma biprotonada da amostra apresenta um aumento substancial da janela espectral com alta transmitância linear e a razão entre as seções de choques de absorção. Na região azul,  $\sigma_s / \sigma_0$  alcança valores em torno de 60, que está entre os melhores resultados encontrados na literatura [7-9]. Para a região entre 470 e 570 nm, a molécula TPPS<sub>4</sub> apresentou razão  $\sigma_s / \sigma_0$  maior que 10, que é um bom resultado para finalidades de limitação óptica.

#### 5.4. Varredura-Z utilizando pulsos ultracurtos de luz branca

Os espectros dos estados excitados apresentados na seção anterior foram obtidos ponto a ponto, através da obtenção da curva de Varredura-Z para cada comprimento de onda. No entanto, a obtenção de espectros de banda larga com boa resolução espectral exige um procedimento bastante demorado, pois pequenos incrementos de comprimento de onda são necessários. Além disso, temos outros inconvenientes como o longo tempo de uso do laser e as medidas podem tornar-se restritas para amostras que apresentam instabilidade química e fotoquímica. Para superar estas dificuldades vários grupos de pesquisa vêm trabalhando no desenvolvimento de novas metodologias para a obtenção de uma medida rápida do espectro não linear.

Recentemente foi introduzida uma nova técnica de Varredura-Z que mede os espectros de absorção não linear utilizando um único feixe de luz branca e um espectrômetro como detector [10,11]. Este novo método fornece resultados

simultâneos para vários comprimentos de onda com uma única medida de Varredura-Z. Esta técnica foi denominada por Varredura-Z com Luz Branca (VZLB), e mostrou-se eficaz tanto para medidas não lineares ressonantes como absorção saturada e absorção saturada reversa, quanto para medidas não ressonantes de absorção de dois fótons [12]. Desta forma, a VZLB seria interessante para avaliar as mudanças na absorção de estados excitados durante fenômenos relativamente rápidos como a dinâmica de agregação da porfirina ou reações de fotólise.

#### **5.4.1. Geração de pulsos ultracurtos de luz branca**

O fenômeno de geração de luz branca (LB), ou supercontínuo, é um fenômeno óptico não linear que provoca um alargamento espectral de um pulso ultracurto de laser [13,14]. Esse alargamento abrange desde o azul até o infravermelho próximo e pode ocorrer em uma variedade de meios. Podemos destacar algumas outras de suas características:

- i) o espectro produzido depende do material no qual o pulso é gerado;
- ii) a polarização é similar à polarização do pulso incidente;
- iii) o espectro é assimétrico em relação ao comprimento de onda do pulso utilizado na geração de LB, sendo a largura espectral anti-Stokes maior do que a Stokes;
- iv) o pulso de LB gerado mantém a coerência do pulso incidente.

A descrição do fenômeno de geração do pulso supercontinuo tem sido feita principalmente com base no efeito de automodulação de fase em um meio do tipo Kerr, onde o índice de refração apresenta uma dependência com a intensidade dada por  $n = n_0 + n_2 I(t)$ , sendo  $n_0$  e  $n_2$  os índices de refração linear e não linear respectivamente e  $I(t)$  a intensidade da radiação incidente [15]. A fase do campo elétrico que se propaga em um meio é dada por:

$$\phi(t) = \omega_0 t - kz = \omega_0 t - \frac{\omega_0}{c} n z \quad (5.01)$$

em que  $t$  e  $z$  são respectivamente as coordenadas temporal e espacial do feixe,  $\omega_0$  é a frequência do campo elétrico da radiação,  $k$  o vetor de onda e  $c$  a velocidade da luz. Substituindo o índice de refração  $n$  na equação (5.01), pode-se observar que a fase apresenta uma dependência com a intensidade do pulso, como é mostrado por:

$$\phi(t) = \omega_0 t - \frac{\omega_0}{c} n_0 z - \frac{\omega_0}{c} n_2 z I(t) \quad (5.02)$$

onde o último termo é considerada a fase não linear. Calculando a frequência instantânea do campo elétrico,  $\omega(t)$ , obtida de  $d\phi(t)/dt$ , observa-se que surgem novas frequências além da frequência do campo incidente:

$$\omega(t) = \omega_0 - \frac{\omega_0}{c} n_2 z \frac{dI(t)}{dt} \quad (5.03)$$

Essa expressão apresenta a dependência da forma do pulso incidente no material. Assim, pois  $dI(t)/dt$  no crescimento do pulso possui o sinal positivo e no seu

decaimento o sinal negativo a frequência instantânea é então deslocada para o azul (anti-Stokes) e para o vermelho (Stokes) em torno de  $\omega_0$ .

Entretanto, o processo de auto-modulação de fase não é suficiente para explicar o alargamento espectral e outros fatores devem ser levados em consideração como a auto-focalização e a geração de elétrons livres via excitação multifotônica [15].

Um outro efeito interessante dos pulsos de LB é a dispersão temporal das frequências ou *chirp*. Quando um pulso de LB, constituído por diferentes comprimentos de onda, atravessando um meio material sofre uma dispersão positiva da velocidade de grupo, ou seja, os comprimentos de onda menores sofrem influência índices de refração maiores e sua velocidade de propagação diminui. O resultado dessa dispersão é um alargamento temporal do pulso, com a componente vermelha do pulso induzindo efeitos antes que a componente azul (*chirp positivo*).

#### 5.4.2. Detalhes Experimentais

A luz branca é gerada quando pulsos de 150 fs (775 nm) e 0,3 mJ de energia são focalizados por uma lente em uma célula de quartzo contendo água destilada, como mostra a Fig.5.9. O feixe de bombeio possui uma taxa de repetição de 1 KHz e é eliminado por um filtro (F) que transmite somente comprimentos de onda menores que 750 nm. Isso garante que a alta intensidade do pulso do laser não incide na amostra, evitando danos no material, absorção de

dois fótons e geração de luz branca no próprio solvente. A energia do pulso de LB fica em torno de  $5 \mu\text{J}$ . Após a sua geração e passagem pelo filtro (F), o feixe volta a ser colimado e direcionado para a configuração tradicional de VZ. A partir disso, as medidas de VZLB são realizadas e o feixe transmitido pelo material não linear é focalizado em uma fibra óptica (FO) conectada a um espectrômetro portátil (USB 2000, Ocean Optics) com resolução espectral de aproximadamente 1 nm e limite de detecção de 450 a 950 nm. Os filtros de intensidade são utilizados para atenuar a intensidade da LB e evitar danos no sistema de detecção.

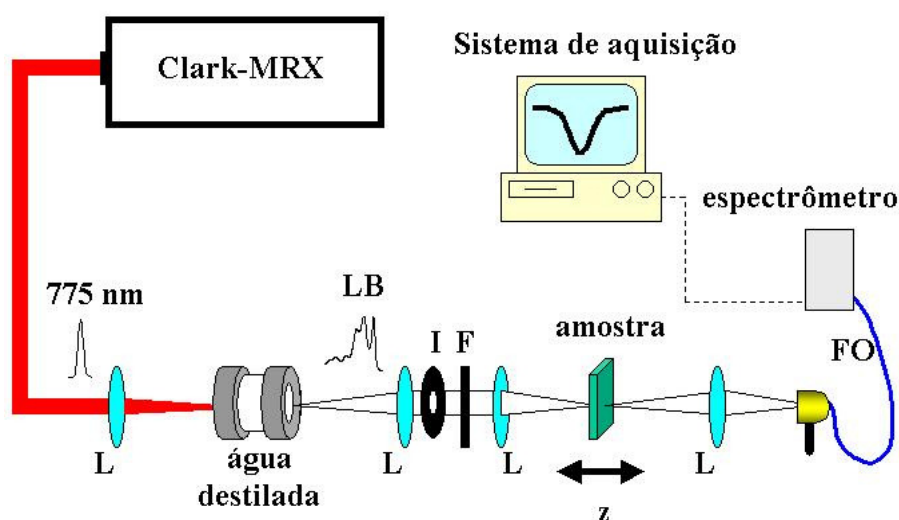


Fig.5.9: Aparato experimental da VZLB. L: lentes; LB: pulso de Luz Branca; I: íris; F: filtro de intensidade; FO: fibra óptica.

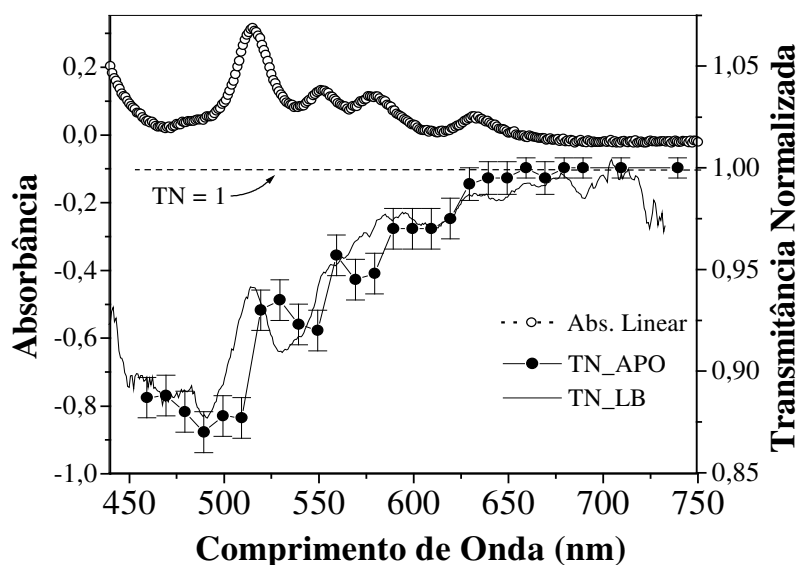
As medidas de VZLB são feitas com a translação da amostra ao longo da posição focal de uma lente convergente. Durante a medição, o sinal adquirido corresponde à intensidade do pulso de LB, que não foi absorvida pelo material, em função da posição  $z$  da amostra em relação ao foco da lente. Para cada ponto da varredura, é feita uma média de 1000 aquisições do pulso de LB pelo

espectrômetro, o que atenua a flutuação do sinal entre os pontos da varredura. Cada uma dessas medidas é adquirida ponto a ponto pelo programa que comanda o experimento. Ao final de uma varredura completa que dura em média 3 minutos, cada comprimento de onda do espectro é analisado separadamente e as curvas-Z são construídas individualmente. Cada uma dessas curvas é normalizada pela transmitância linear da amostra referente ao seu comprimento de onda adquirida no primeiro ponto da medição, ou seja, para  $z$  muito longe do foco. Esse processo fornece as transmitâncias normalizadas tradicionais da VZ para cada comprimento de onda [12].

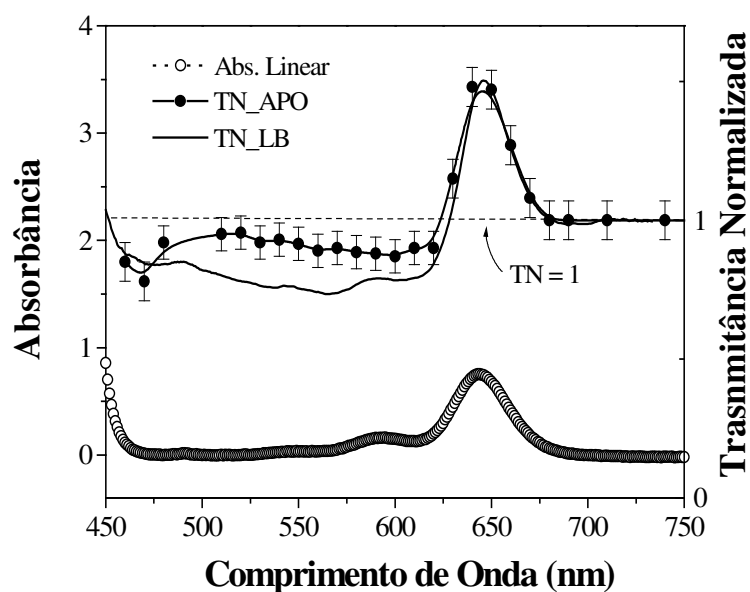


### 5.4.3. Resultados

As figuras 5.10 e 5.11 mostram os espectros de absorção do estado fundamental e do estado singlete excitado da porfirina TPPS<sub>4</sub> em solução aquosa em ambos estados de protonação, obtidos pelas técnicas OPA e VZLB.



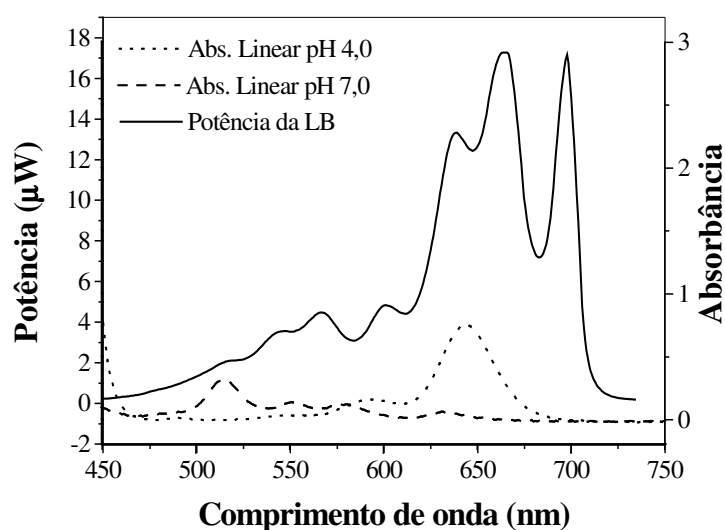
**Fig. 5.10:** Espectros de transmitância normalizada obtidos pelas técnicas de VZ com pulsos de femtossegundos e de LB em comparação ao espectro de absorção linear (amostra desprotonada).



**Fig. 5.11:** Espectros de transmitância normalizada obtidos pelas técnicas de VZ com pulsos de femtossegundos e de LB em comparação ao espectro de absorção linear (amostra protonada).

As figuras mostram uma boa concordância no espectro não linear obtido pela técnica VZLB em comparação com aquele determinado com o OPA, para a porfirina desprotonada. Entretanto, uma significativa discrepância é verificada para a amostra protonada quando comparamos os resultados obtidos pelas duas técnicas. Este comportamento pode ser atribuído ao efeito acumulativo devido ao *chirp* do pulso de LB. Devido à velocidade de grupo positiva, as componentes espectrais na região vermelha se propagam mais rápido do que as componentes na região azul do espectro do pulso, logo as componentes espectrais em outras regiões já encontram uma população do estado fundamental menor devido à ação causada pelas componentes vermelhas do pulso. No caso da porfirina protonada, assumimos que logo que a LB começa a ser absorvida pelo material, uma significativa redução da população do estado fundamental ocorre, pois essa parte inicial do pulso produz uma alta população no estado excitado  $S_1$ . Analisando o espectro de luz branca verificamos que a região espectral mais intensa da LB coincide com a banda de absorção (banda Q) da amostra, Fig.5.12. A população formada no estado  $S_1$  permanece durante todo o tempo da LB, visto que o tempo de vida do estado singlete excitado ( $\approx 4$  ns), muito maior que a largura temporal *chirp* de aproximadamente 4 ps [12], tornando-se acumulativa durante o pulso de LB. A parte restante do pulso irá encontrar uma distribuição da população entre os estados  $S_0$  e  $S_1$  e então provocar a absorção do estado fundamental e do estado excitado. Já para o caso da amostra desprotonada, que apresenta um deslocamento para o azul da banda Q ( $\sim 515$  nm), o efeito acumulativo é muito

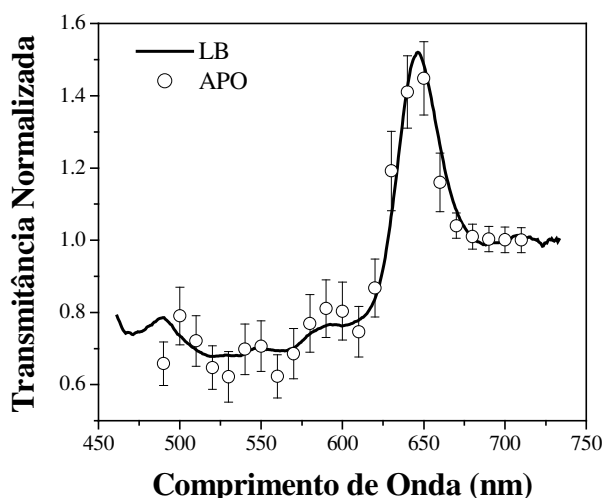
menor. Isso se deve ao fato de que a baixa absorção de luz na região entre 550 e 700 nm contribui para uma pequena excitação da população do estado fundamental, ou seja, nessa região, mesmo sendo onde se concentra a maior energia do pulso de luz branca, o coeficiente de absorção da porfirina desprotonada é muito baixo e, conseqüentemente, a população do estado  $S_1$  é muito menor se comparada ao caso da protonada. Logo, a pouca quantidade de moléculas excitadas, pelo começo do pulso de LB, não é suficiente para produzir um efeito acumulativo significativo para distorcer a curva de TN, se comparada a medida obtida pelo OPA.



**Fig. 5.12:** Curva de potência da LB e espectros de absorção linear da amostras protonadas e desprotonadas.

Então, a diferença observada entre os espectros de transmitância normalizados obtidos pelo método OPA e o de pulso de luz branca é, provavelmente, devido o efeito acumulativo induzido pelo efeito de *chirp*. Para confirmar essa hipótese fizemos uma simulação do efeito acumulativo e

recalculamos o espectro obtido pelo sistema OPA considerando a interação do pulso de LB com a amostra, o conjunto de equações de taxa que descreve as populações no estado singlete e o *chirp* da LB. Para a simulação, consideramos que o pulso de LB é composto por diversas gaussianas separadas entre si por 10 nm, a mesma largura espectral dos pulsos gerados pelo OPA. A potência de cada pulso é definida pelo valor da intensidade do espectro da LB para o comprimento de onda do centro do pulso gaussiano empregado. Na simulação os parâmetros de entrada foram  $\sigma_0$  e  $\sigma_s$ , a largura temporal do *chirp*, o número de moléculas e o tempo de vida do estado singlete. A Fig. 5.13 mostra o espectro de transmitância normalizado fornecido pela simulação (círculos abertos).



**Fig.5.13:** Espectro de transmitância normalizada obtida pela técnica VZLB em comparação ao ajuste obtido considerando os efeitos acumulativos para a amostra protonada.

O espectro gerado pela simulação apresenta uma ótima concordância com aquele fornecido pela LB. O que comprova a presença do efeito acumulativo durante o *chirp* da LB.

## 5.5. Conclusões

Em resumo, temos observado um intenso processo de ASR na região espectral com baixa absorbância linear, principalmente entre as bandas B e Q, para as porfirinas em ambos estados de protonação. O processo de ASR é atribuído completamente ao estado excitado primeiro singleto devido a duração do laser de excitação ser muito menor que o cruzamento intersistemas das amostras. Os resultados sugerem uma simples alteração estrutural aumenta significativamente a separação entre as bandas de absorção das porfirinas aumentando a janela espectral, com ASR, para uma extensa região do espectro eletromagnético. Esta idéia é suportada pelos resultados obtidos com a TPPS<sub>4</sub> em diferentes pHs, onde uma região espectral com elevada transmitância e elevado sinal de ASR é alcançada sob protonação. Além disso, como o processo de absorção do estado singleto excitado é muito rápido, os resultados indicam que as porfirinas investigadas podem ser usadas em dispositivos limitadores ópticos para limitar pulsos de laser ultracurto na região visível.

A técnica VZLB mostrou-se valiosa para a obtenção do espectro do estado excitado singleto, entretanto, indicaram que os efeitos acumulativos precisam ser considerados quando o espectro de LB coincide com alguma banda de absorção linear do material. Os resultados mostram que a população acumulada no primeiro estado excitado participa efetivamente dos processos não lineares devido ao *chirp* dos pulsos de LB.

## 5.5. Referências bibliográficas

- [1] R. Lepkowicz, A. Kobayakov, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland: *J. Opt. Soc. B* **19**, (2002) 94.
- [2]. Y. Song, C. Zhang, Y. Wang, G. Fang, G. Jin, C. Chang, S. Liu, X. Xin, H. Ye:  
*Chem Phys. Lett.* 326 (2000) 341.
- [3]. J. Callaghan, W. J. Blau, F. Z. Henari: *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.* 4 (2000) 505.
- [4]. A. Yariv, “Quantum Electronics”, John Wiley & Sons (1986).
- [5]. J. W. Perry: H. S. Nalwa, S. Miyta (Eds.), *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers* (CRC Press, New York 1997).
- [6] M. Calvete, G. Y. Yang, M. Hanack: *Synth. Met.* 141 (2004) 231.
- [7] C. R. Mendonça, L. Gaffo, L. Misoguti, W. C. Moreira, O. N. Oliveira Jr., S. C. Zílio: *Chem. Phys. Lett.* 323 (2000) 300.
- [8] P. P. Kiran, D. R. Reddy, B. G. Maiya, A. K. Dharmadhikari, G. R. Kumar, N. R. Desai: *Appl. Opt.* 41 (2002) 7631.
- [9] J. Si, M. Yang, Y. Wang, L. Zhang, C. Li, D. Wang, S. Dong, W. Sun: *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) 3083.
- [10]. L. de Boni, A.A. Andrade, L. Misoguti, C.R. Mendonça, S.C. Zílio, *Opt Express* 12 (2004) 3921.

- [11]. M. Balu, J. Hales, D. J. Hagan, E.W. Van Stryland, *Opt. Express* 12 (2004) 3820.
- [12]. Leonardo de Boni, “Não linearidades ópticas em azocompostos”, tese de doutorado apresentado no IFSC, USP (2005).
- [13]. R.R. Alfano, S.L. Shapiro, *Phys. Rev. Lett.* 24 (1970) 584.
- [14]. A. Brondeur, S. L. Chin, *Phys Rev Lett.* 80 (1998) 4406.
- [15]. A. Brondeur, S. L. Chin, *J. Opt. Soc. Am. B*, 16 (4) (1999) 637.

## Capítulo 6

### Considerações Finais

*Apresentaremos neste capítulo as conclusões gerais deste trabalho e as perspectivas para trabalhos futuros..*



## 6.1. Conclusões Finais

Neste trabalho foram realizados estudos das propriedades fotofísicas da porfirina mesotetrasulfonatofenil (TPPS<sub>4</sub>) em seus estados protonado e não protonado. Foi obtido o conjunto completo das características dos estados eletrônicos fundamental ( $S_0$ ) e os primeiros excitados singlete ( $S_1$ ) e tripleto ( $T_1$ ) em solução aquosa e na presença de micelas do surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). Para tais estudos foram empregadas as técnicas espectroscópicas de absorção óptica UV/Vis e fluorescência, fluorescência resolvida no tempo, flash-fotólise e uma técnica de óptica não linear, chamada “Varredura-Z”, em seus diversos regimes: com pulso único (VZ), com trem de Pulsos (VZTP), com um sistema de ampliação óptica paramétrica (OPA) e com pulsos de luz branca de duração femtossegundos.

Inicialmente, os dados de rendimento quântico de formação do estado tripleto obtidos através da técnica Varredura-Z foram comparados com a literatura, e verificamos que a Varredura-Z é confiável e valiosa para a obtenção das características fotofísicas dos estados excitados.

Verificamos também que a protonação afeta todas as características fotofísicas da TPPS<sub>4</sub>, em particular, aumenta todas as taxas de dissipação da energia de excitação eletrônica: radiativa, de conversão interna e de cruzamento intersistemas, diminuindo assim os tempos de vida dos estados excitados singlete (2,5 vezes) e do tripleto  $T_1$  (6,7 vezes). Entretanto, a taxa radiativa  $k_r$  aumenta muito mais ( $\approx 6$  vezes) do que a taxa de cruzamento de intersistemas  $k_{is}$  ( $\approx 1,3$

vezes). Apesar de a taxa de conversão interna  $k_{ci}$  também aumenta até  $\approx 11$  vezes, isto finalmente induz, a aumento até  $\approx 2$  vezes do rendimento quântico da fluorescência ( $\Phi_f$ ) e a diminuição até  $\approx 2$  vezes do rendimento quântico do estado  $T_1$  ( $\Phi_T$ ).

Além disso, a protonação produz mudanças nas sessões de choque tanto do estado fundamental quanto nos excitados. As razões entre as seções de choque dos estados excitados pelo o fundamental ( $\sigma_S/\sigma_0$  e  $\sigma_T/\sigma_0$ ) em 532 nm, mostram que a TPPS<sub>4</sub> pode ser eficaz como um limitador óptico rápido ou uma chave rápida. Entretanto, na sua forma não protonada ela será mais eficiente na escala temporal de femto- até picossegundo, enquanto que na forma protonada ela pode ser eficiente na escala temporal mais ampla: de femto- até nanossegundos.

O estudo do espectro da seção de choque do estado excitado singleto obtido com um sistema de amplificação óptica paramétrico, mostrou que uma simples alteração estrutural, como a protonação, pôde ampliar largamente a região espectral na qual a TPPS<sub>4</sub> pode atuar como limitador óptico, que compreende a região de 460 a 620 nm, cobrindo quase toda a região visível. Na região próxima ao azul seu efeito de limitação mostrou tão elevado quanto aos melhores encontrados na literatura.

Através da técnica de Varredura-Z com pulsos ultracurtos de luz branca (120-140 fs), foram obtidos os espectros da sessão de choque do estado singleto

excitado, onde foi observado um efeito acumulativo devido à dispersão temporal do pulso da luz branca (chirp). O efeito foi observado para ambas as formas da porfirina, mas ele é mais pronunciado na forma biprotonada, pois sua absorção óptica na região das bandas Q coincide com a região de maior potência da luz branca. Tal fato mostra a necessidade de correções nos espectros da sessão de choque, considerando os efeitos da acumulação nos ajustes obtidos com esta técnica.

Apesar de a protonação mudar todas as características fotofísicas da TPPS<sub>4</sub>, seus valores para TPPS<sub>4</sub> na presença de micelas de CTAB em ambos pHs estão próximos dos valores encontrados na porfirina não protonada e completamente diferente daqueles da forma protonada. Este resultado está de acordo com a observação de que a interação com micelas de CTAB desloca o ponto do pK<sub>a</sub> da TPPS<sub>4</sub> de 5,0 a 2,5. Isso estimula a desprotonação das moléculas da TPPS<sub>4</sub>, ligadas a micelas em pH 4,0 que foi usado em nossos experimentos. Além disso, podemos concluir que para a TPPS<sub>4</sub> não protonada a mudança do ambiente, da solução aquosa ao meio micelar, afeta fracamente suas características. Este resultado pode significar que na sua interação com as estruturas organizadas em um organismo vivo, tais como membranas celulares ou biopolímeros, a TPPS<sub>4</sub> possuirá características fotofísicas próximas àquelas da sua forma não protonada. Entretanto, isto não significa que sua eficiência fotodinâmica, e conseqüentemente sua eficácia em PDT, não sofreriam as mudanças, pois pode haver a redução da probabilidade da transferência da

energia do estado  $T_1$  da TPPS<sub>4</sub> para oxigênio molecular, o que diminui a formação do oxigênio singleto.

## 6.2. Perspectivas Futuras

Para ampliar o conjunto de informações sobre os efeitos da estrutura das porfirinas e do efeito de sua interação com sistemas microorganizados, pretendemos estender este trabalho para as porfirinas de base livre que possuem outros grupos colaterais e seus complexos metálicos (ferro, manganês etc.) e analisar a interação destas moléculas com outros sistemas microorganizados (micelas e biopolímeros).

As porfirinas solúveis em água possuem a tendência a se agregar, modificando drasticamente diversas de suas propriedades. Com isso, daremos atenção especial ao estudo dos efeitos de agregação das porfirinas nas suas características fotofísicas.

Uma vez que estas interações e modificações estruturais podem reduzir sensivelmente os tempos de vida das porfirinas, pretendemos desenvolver uma técnica de fluorescência com resolução temporal na faixa de femtossegundos para medir tais tempos. Esta técnica será baseada no uso do processo óptico não linear de soma de frequências, que será gerado em um cristal não linear, através da mistura de um pulso de bombeio e da fluorescência.

Além disso, pretendemos avaliar a viabilidade de empregar outros métodos ópticos não lineares como o espalhamento Hiper-Rayleigh, que provoca o espalhamento no dobro da frequência.

## Apêndice A

### Processos Paramétricos

*Apresentaremos aqui uma breve visão dos processos ópticos não lineares paramétricos e algumas de suas aplicações, como geração de segundo harmônico e soma e diferença de frequências.*

## A.1. Introdução

A Óptica não linear estuda os fenômenos que ocorrem devido as modificações das propriedades ópticas de um sistema material pela presença de luz de alta intensidade. Os efeitos não ressonantes são denominados por processos paramétricos são descritos pela polarização não linear do material [1].

A presença de um campo elétrico ( $\mathbf{E}$ ) em uma molécula orgânica provoca uma distorção da nuvem eletrônica, o que produz um momento de dipolo. Volumetricamente, o momento de dipolo é expresso pela polarização do meio, que está diretamente relacionado ao campo elétrico através da susceptibilidade  $\chi$  ( $P = \chi E$ ), sendo uma resposta ao campo aplicado. Na presença de um intenso campo elétrico, tal como um pulso de laser, a resposta da sua polarização não será linear, mas irá possuir contribuições do campo elétrico de ordens mais elevadas e será expressa em uma série de potências em função do campo  $\mathbf{E}$ :

$$P = \chi^{(1)} E + \frac{1}{2} \chi^{(2)} EE + \frac{1}{3!} \chi^{(3)} EEE + \dots \quad (\text{A.1})$$

onde  $P$  é a polarização total (o momento de dipolo por unidade de volume),  $\chi^{(1)}$  é a componente linear da susceptibilidade, os coeficientes  $\chi^{(2)}$ ,  $\chi^{(3)}$ , ...,  $\chi^{(n)}$  são os tensores susceptibilidade que definem a ordem da não linearidade. Alguns exemplos destes processos são a absorção simultânea de dois fótons, geração de harmônicos, índice de refração não linear e soma de frequências. Processos associados com não linearidades de ordem maior do que 3, são difíceis de serem

observados para a maioria dos materiais, pois necessitam de altos valores de campo elétrico, os quais se encontram no limite da formação de plasma.

O primeiro experimento de geração de segundo harmônico foi realizado por Franken e colaboradores em 1961 [2]. Neste experimento eles fizeram propagar a luz proveniente de um laser de rubi, operando em 694,2 nm, através de um cristal de quartzo e observaram além do feixe incidente transmitido um outro feixe de menor intensidade na frequência de luz ultravioleta (347,1 nm) exatamente o dobro da frequência do feixe incidente. A figura A.1 mostra o arranjo experimental empregado por Franken.

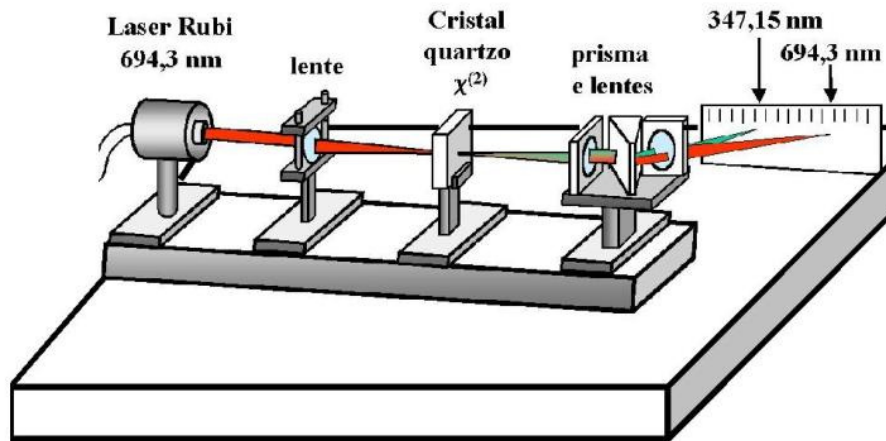


Fig. A.1. o arranjo experimental empregado por Franken e colaboradores. Figura baseada de [3].

Para compreendermos o que ocorre, consideremos o feixe de laser representado pela equação:

$$E(z, t) = E_0 \cos(\omega t - kz) \quad (\text{A.2})$$



Neste caso, o laser está incidindo em uma amostra que apresenta uma susceptibilidade de segunda ordem  $\chi^{(2)}$ . A polarização que é criada está de acordo com (A.1) como  $P^{(2)}(t) = \chi^{(2)}E^2(t)$  ou seja:

$$P^{(2)}(t) = \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_0^2 + \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_0^2 \cos(2\omega t - 2kz) \quad (A.3)$$

Vemos que a polarização de segunda ordem consiste de uma contribuição independente da frequência, o primeiro termo, e uma contribuição no dobro da frequência  $2\omega$ , o segundo termo. De acordo com a equação de onda, esta última contribuição leva a geração de radiação à frequência de segundo harmônico. Nota-se que o primeiro termo não leva a geração de radiação eletromagnética, este processo é conhecido como retificação óptica em que um campo elétrico estático é criado dentro de um material não linear.

Um uso comum de geração de segundo harmônico é converter a frequência de saída de um laser de frequência fixa em uma outra região espectral. Por exemplo, o laser Nd:YAG que opera no infra-vermelho próximo de comprimento de onda 1064 nm, pode ser usado rotineiramente em 532 nm, que está na região visível, devido a geração de segundo harmônico.

O processo de geração de segundo harmônico também pode ser visualizado pela consideração das interações em termos da absorção de fótons entre as várias componentes de frequência do campo. De acordo com a figura A.2., dois fótons de frequência  $\omega$  são destruídos e um fóton de frequência  $2\omega$  é simultaneamente criado em um único processo quantum-mecânico. Nesta figura,

a linha sólida representa o estado atômico fundamental e a linha pontilhada representa os níveis conhecidos como virtuais.

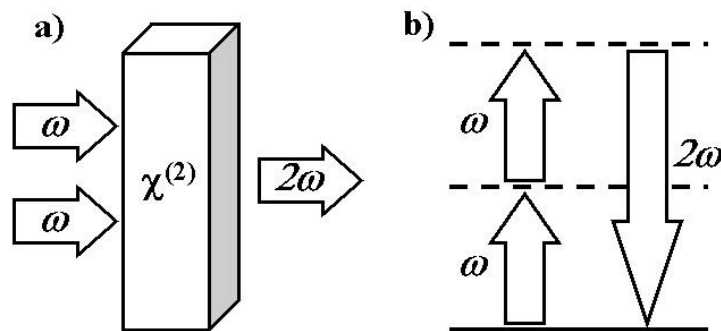


Fig. A.2.- a) Geometria do processo de geração de segundo harmônico. b) Diagrama dos níveis de energia envolvidos na geração de segundo harmônico.

Este processo foi o primeiro efeito óptico não linear observado, no qual um feixe coerente de excitação gera outro feixe coerente. É importante destacar, que neste caso tivemos a interação de fótons degenerados, entretanto a possibilidade de termos a interação e a combinação de fótons de diferentes frequências nos permite a combinação destes, gerando os processos de soma e diferença de frequências. Todos estes processos estão envolvidos com a susceptibilidade de segunda ordem e podem ser empregados em sistemas laser para obtenção de radiação em diferentes comprimentos de onda, como é encontrado no sistema de amplificação óptica paramétrica – OPA. Um esquema simplificado das combinação de soma e diferença de frequência está representado na Fig. A.3.

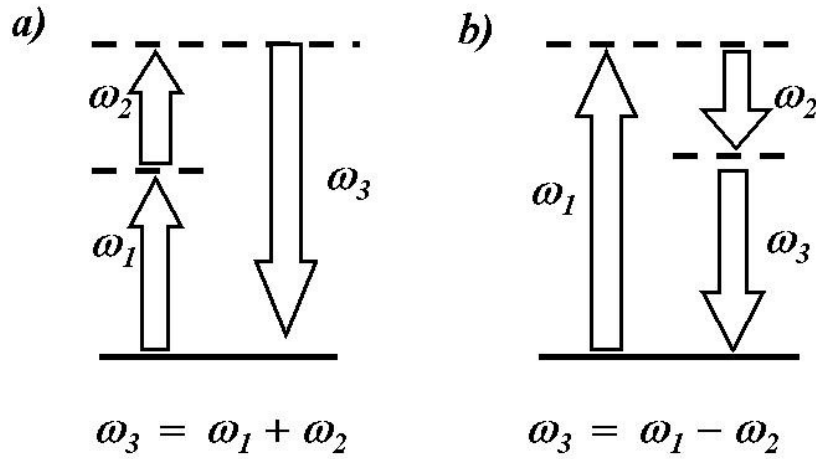


Fig. A. 3. Representação esquemática dos níveis de energia dos processos da geração de soma (a) e diferença (b) de frequências [1].

Uma análise semelhante pode ser feita para materiais que apresentam não-linearidades de terceira ordem  $\chi^{(3)}$ . Neste caso, teremos a polarização não linear de terceira ordem pode ser expressa como:

$$P^{(3)}(t) = \frac{1}{4} \chi^{(3)} E_0^3 \cos(3\omega - 3kz) + \frac{3}{4} \chi^{(3)} E_0^3 \cos(\omega - kz) \quad (\text{A.4})$$

O primeiro termo descreve a resposta a frequência  $3\omega$  que é devido ao campo aplicado a frequência  $\omega$ , o processo de geração de terceiro harmônico. O segundo termo descreve a contribuição não linear da polarização na frequência do campo incidente, este termo leva a contribuição não linear no índice de refração e da absorção não linear, experimentado pela onda de frequência  $\omega$ .

A susceptibilidade  $\chi^{(3)}$  é uma função complexa ( $\chi^{(3)} = \chi_R^{(3)} + i\chi_I^{(3)}$ ), onde seu termo real está relacionado ao índice de refração não linear e o imaginário à absorção não linear.

O índice de refração na presença deste tipo de não linearidade pode ser representado como:

$$n = n_0 + n_2 I \quad (\text{A.5})$$

onde  $n_0$  é o índice de refração linear e  $n_2$  o índice de refração não linear, este efeito é denominado efeito Kerr. Como  $n_2$  possui um valor muito pequeno, o segundo termo somente irá se manifestar sob altas intensidades de irradiação. Um processo que pode ocorrer como resultado do efeito Kerr é a auto-focalização ou a auto-desfocalização, onde o feixe converge ou diverge ao atravessar um meio material.

A auto-focalização, que está ilustrada na figura A.4, pode ocorrer quando um feixe de luz de distribuição de intensidade transversa não uniforme propaga através de um material em que seu índice de refração não linear  $n_2$  é positivo. Se supormos um feixe com perfil transversal de intensidade gaussiano, a variação no índice de refração do material terá o mesmo perfil, ocasionando uma distribuição radial no índice de refração dada por:

$$n(r) = n_0 + n_2 I_0 e^{-2r^2/w^2} \quad (\text{A.6})$$

Como consequência disso, teremos diferentes variações na mudança de fase do feixe ao longo de sua seção transversal devido ao efeito de automodulação de fase.

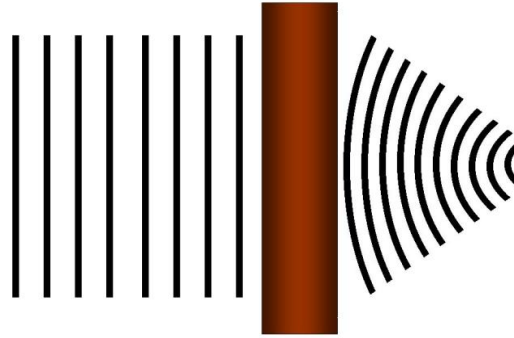


Fig. A.4. Auto-focalização da luz, para um meio onde  $n_2 > 0$ .

Sob estas condições o material age efetivamente como uma lente convergente, causando a curvatura dos raios do feixe. Este processo é de grande importância prática, pois a intensidade no foco do feixe auto-focalizado é usualmente suficiente para causar danos no material.

Em uma breve análise dos processos de absorção não linear, temos que os processos de absorção de dois fótons envolvem a absorção simultânea de dois fótons (Absorção de Dois Fótons - ADF) e a conseqüente excitação do meio para um nível de energia com energia igual à soma dos dois fótons absorvidos, Fig. A.2.a. Este processo foi verificado experimentalmente pela primeira vez por Kaiser [10]. Uma vez que a probabilidade de dois fótons se encontrarem na mesma posição espacial é muito pequena, torna-se necessário altas intensidade de irradiação para que este fenômeno ocorra. O coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) do material pode ser escrito como uma função da intensidade da seguinte maneira:

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_2 I \quad (\text{A.7})$$

onde  $\alpha_0$  é o coeficiente de absorção linear e  $\alpha_2$  o coeficiente de absorção não linear. Todavia, este processo apresenta seção de choque muito menor do que

processos de absorção de um único fóton. Este fenômeno é freqüentemente utilizado como uma técnica espectroscópica complementar à espectroscopia linear e também para o estudo de estados excitados de átomos que não podem ser excitados por absorção de um fóton.

## Referências

- [1]. R.W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Academic Press, San Diego (1992).
- [2]. P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, G.Weinreich, *Phys. Rev. Lett*, 7 (1961) 118.
- [3]. A. Yariv, *Quantum Electronics*, John Wiley & Sons (1986).

## **Apêndice B**

### **Aplicações**

*Neste apêndice apresentaremos algumas aplicações que empregam a dinâmica de estados excitados, como a limitação óptica e a Terapia Fotodinâmica.*

## B.1. Limitação Óptica

O corrente uso de lasers em nosso cotidiano vem impondo a necessidade de encontrar dispositivos capazes de oferecer proteção tanto para fotodetectores quanto para o olho humano. Os principais agentes de risco são lasers pulsados que podem possuir pulsos de altíssimas intensidades. Desta forma, procura-se dispositivos ópticos capazes de limitar altas fluências sem prejudicar a transmitância em níveis mais baixos (limitadores ópticos). Nesse sentido, limitadores ópticos passivos se mostram como excelentes candidatos para exercer tais funções devido a seus rápidos tempos de resposta e forma simples de construção, pois são ativados por efeitos de auto-ação.

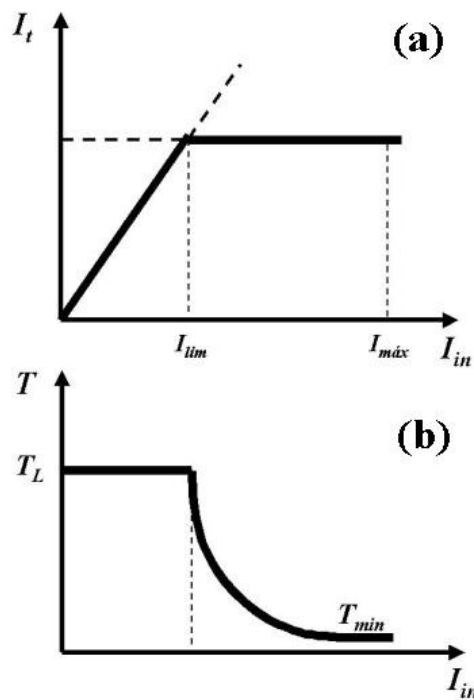


Fig. B.1: Comportamento ideal de um limitador óptico: (a) intensidade transmitida  $I_t$  em função da intensidade incidente  $I_{in}$ ; (b) transmitância  $T$  em função da intensidade incidente [1].



O desejado comportamento dos limitadores ópticos pode ser alcançado através do uso de materiais que apresentam características de alta absorção de estados excitados como a encontrada no processo de absorção saturada reversa, onde a absorção é consideravelmente acrescida pela absorção dos estados excitados resultando na redução de sua transmitância. No caso ideal, a intensidade da radiação transmitida ( $I_t$ ) deve aumentar linearmente com o aumento da intensidade incidente ( $I_{in}$ ) ou fluência incidente ( $F_{in}$ ) até atingir um valor limite de iluminação. Nesta faixa de intensidade incidente, a transmitância linear ( $T_L$ ) é constante e deve ser expressa pela seguinte equação:

$$T_L = \frac{I_t}{I_{in}} \quad (B.01)$$

onde consideramos a transmitância como a constante  $a$  e a intensidade incidente como a variável  $x$ , desta forma obtemos a relação:

$$I_t = ax \quad (B.02)$$

esta relação mostra a proporcionalidade entre a intensidade transmitida e a incidente, que pode ser verificada na Fig. B.1.a. A partir de um certo limite de radiação incidente, a intensidade transmitida deve permanecer constante e, para isso, a representaremos pela constante  $b$  e a intensidade incidente pela variável  $x$ . Assim, teremos a dependência da transmitância em função da intensidade incidente, dada pela relação:

$$T = \frac{b}{x} \quad (\text{B.03})$$

Conseqüentemente, a transmitância que inicialmente era constante irá ser reduzida, conforme observamos na figura B.1.b.

Para avaliação de um limitador óptico devemos conhecer alguns de seus parâmetros como o valor da intensidade incidente no qual o limitador começa o efeito de limitação óptica, denominado de intensidade limite ( $I_{lim}$ ), e o valor máximo para que não ocorram danos irreversíveis no material, denominado  $I_{máx}$ . Abaixo do limiar de limitação óptica, temos a transmitância linear ( $T_L$ ) e o menor valor da transmitância, que é denominado por transmitância mínima ( $T_{min}$ ). Agora sua eficiência pode ser definida através de seu intervalo dinâmico (ID) e de sua figura de mérito (FM), usando as relações [2]:

$$ID = \frac{I_{máx}}{I_{lim}} \quad (\text{B.04})$$

$$FM = \frac{T_L}{T_{min}} \quad (\text{B.05})$$

portanto, para um limitador ser eficiente deve apresentar uma baixa intensidade de limitação e uma alta energia de dano. Além disso, é desejável possuir uma alta transmitância linear e uma baixa transmitância mínima.

## B.2. Terapia Fotodinâmica

A Terapia Fotodinâmica (Photodynamics Therapy - PDT) é uma terapia que vem sendo empregada clinicamente com sucesso no combate ao câncer [3,4]. Esta terapia emprega a combinação da luz, do oxigênio molecular e de um composto fotossensibilizador que é capaz de absorver luz na região visível, para produzir um efeito terapêutico altamente seletivo e então destruir tecidos tumorais. Além desta aplicação, ela tem sido empregada em diversas outras aplicações como em doenças dermatológicas [5], oftalmológicas [6] e na inativação de bactérias, fungos e vírus [7].

O mecanismo de ação da PDT consiste em introduzir no organismo, geralmente por injeção intravenosa, um fotossensibilizador (FS) não ativo em seu estado fundamental, que irá se acumular nos tecidos tumorais no intervalo de 3 a 96 h, dependendo do FS utilizado. Após este intervalo, a aplicação direta de luz no tecido alvo ativa o FS formando seus estados excitados, que por sua vez pode produzir as espécies reativas que irão destruir o tumor.

Há dois tipos de reações denominadas como do Tipo I e do Tipo II. No Tipo I, os fotoprocessos são reações que envolvem transferência de elétrons entre os estados  $S_1$  ou  $T_1$  do FS e outras moléculas, produzindo espécies reativas como os radicais superóxido, hidroperóxido, peróxido etc. Nos fotoprocessos do Tipo II, é a transferência de energia entre o estado  $T_1$  do FS e o oxigênio molecular que irão formar o oxigênio singleto, espécie altamente reativa e é

considerada como principal mediador da fototoxicidade na PDT. Devido seu curto tempo de vida o oxigênio singleto destrói estruturas vitais para as células, somente nas proximidades de onde se encontra. Este fato mostra a necessidade da afinidade das drogas pelas estruturas da célula (membranas, proteínas, DNA etc.) para resultar em uma eficiente destruição dos tecidos alvos.

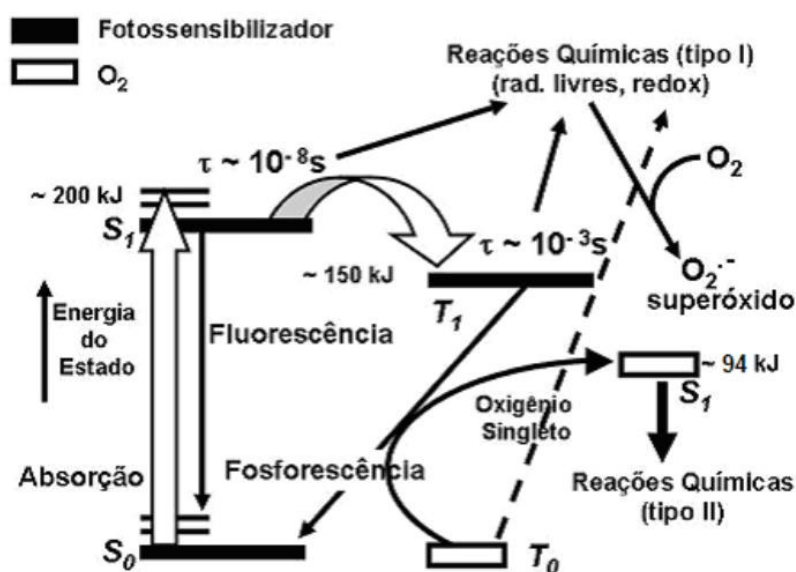


Fig. 2.5: Diagrama dos mecanismos de ação envolvidos na PDT. Modificado de [3].

Desta forma, alguns dos parâmetros essenciais que determinam a capacidade fotossensibilizadora de um composto estão relacionados a seletividade do FS aos tecidos tumorais; ao estado tripleto como o seu rendimento de formação, o tempo de vida, a energia e ao rendimento de formação do oxigênio singleto.

Embora numerosos compostos produzem oxigênio singleto, os primeiros compostos aplicados clinicamente como fotossensibilizadores em PDT foram

porfirinas e seus derivados, que ficaram conhecidos como FS de primeira geração.

O desenvolvimento das aplicações médicas das porfirinas, tanto no diagnóstico quanto nas terapias, aliadas a recente atividade sintética tem estimulado a pesquisa por FS mais efetivos. Os novos compostos macrocíclicos que vêm mostrando eficácia são: clorinas, bacterioclorinas, ftalocianinas, naftalocianinas, seus complexos metálicos, porfirinas *meso* substituídas e outros, todos com a mesma característica do macrociclo. Tais compostos são comumente denominados de FS de segunda geração [8]. Compostos com potencialidades adequadas para PDT devem apresentar as seguintes características: ter pureza de composição, não deve ser tóxico na ausência da luz, ter afinidade por tecidos tumorais, ser eliminado do organismo durante o tempo bastante curto, seu estado tripleto deve apresentar alto rendimento de formação e energia maior que  $94 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , eficiente transferência de energia para formação do oxigênio singlete, pouca agregação, fotoestabilidade, intensa absorção na “janela terapêutica” entre 600 e 800 nm, facilidade de síntese e baixo custo comercial. As pesquisas atuais englobam todos estes aspectos específicos envolvendo áreas como química, física, biologia e medicina, tornando assim um campo de interesse multidisciplinar.

Para uma completa caracterização química e fotofísica devemos considerar ainda que dentro de um organismo vivo o FS estará em contato com diversas outras estruturas como ácidos nucleicos, proteínas e as membranas das células.

Desta forma, torna-se necessário o estudo com estas estruturas ou com sistemas modelos mais simples que permitam simular (mimetizar) o ambiente que a droga irá atuar. Os modelos empregados compreendem lisossomos, micelas, membranas inteiras ou pedaços de membranas das células de eritrócitos (células “ghost”), etc. Essas interações irão influenciar o ambiente envolvente da droga, provocando alterações em suas características fotofísica e conseqüentemente alterações em sua dinâmica de estados excitados.

A interação com sistemas microorganizados, tais como, filmes de Langmuir-Blodget, micelas, vesículas ou polímeros, podem influenciar nas características fotofísicas de um fotossensibilizador, modificando, por exemplo, os tempos de vida e rendimentos quânticos dos seus estados excitados. Assim os estudos dos efeitos da interação das porfirinas com sistemas microorganizados nas características de seus estados excitados possuem o interesse especial para sua aplicação em PDT, pois dentro do organismo eles interagem com vários sistemas microorganizados, tais como membranas celulares, proteínas, DNA, polisacarídeos etc. Além disso, a interação com sistemas microorganizados pode influenciar nas características ópticas não lineares de compostos orgânicos, porfirinas em particular [9].

Um outro ponto de convergência entre PDT e a óptica não linear está em excitar através da absorção de dois fótons dentro da janela terapêutica do FS que absorvam a luz em comprimentos de onda menores, localizados fora da janela terapêutica [8]. O problema é que existem diversas FS eficientes, que possuem a

absorções óptica nos comprimentos da onda  $\lambda < 600$  nm. Nessa região os tecidos biológicos são pouco transparentes e por isso a luz de excitação não pode penetrar profundamente dentro do tecido. Por isso esses FS podem ser aplicados atualmente só para tratamento de câncer de pele, pois localizam-se na superfície dos tecidos. A absorção de dois fótons pode deslocar o comprimento de onda da luz de excitação na região  $\lambda > 600$  nm, aumentando a profundidade da penetração da luz dentro de tecidos e possibilitando a aplicação desses FS para o tratamento de outros tipos de câncer.

### B.3. Referências

- [1]. G.de la Torre, P.Vasquez, F.Agulló-López, T.Torres, *J. Mater. Chem.* 8 (1988) 1671.
- [2]. D.J.Hagan, T.Xia, A.A.Said, T.H.Wei, E.W. Van Stryland, *Int. J. Nonlinear Opt. Phys.* 2,483 (1993).
- [3]. R. Bonnett, *Chem. Soc. Rev.* (1995) 19.
- [4]. M. Ochsner, *Photochem. Photobiol. B: Biology* 39 (1997) 1.
- [5]. G.D.Weinsten, J.L McCullough, J.S. Nelson, M.W. Berns, *J. Invers. Dermatol.* 96 (1991) 573.
- [6]. D.Stanescu, S.Wattenberg, S.Y.Cohen, *Am. J. Ophtalmol.* 136 (2003) 575.
- [7]. E.Ben-Hur, B.Horowitz *Photochem. Photobiol.* 62 (1995) 383.
- [8]. J. Liu, YW Zhao, JQ Zhao, A.D. Xia, L.J. Jiang, S. Wu, L. Ma, Y.Q. Dong, Y.H. Gu, *J. Photochem. Photobiol. B: Biology*, 68 156 (2002).
- [9]. IE Borissevitch, NN Rakov, GS Maciel, CB de Araújo, *Appl. Opt.* 39, 4431 (2000).