

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

*Estudo espectroscópico da quebra espontânea de simetria identificada via
DFT no estado agregado da molécula de Ftalocianina de Zinco.*

Bruno Souza Zanatta

Uberlândia - MG

2025

Bruno Souza Zanatta

Estudo espectroscópico da quebra espontânea de simetria identificada via DFT no estado agregado da molécula de Ftalocianina de Zinco.

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, para obtenção do título de Doutor em Física.

Área de concentração: Física da Matéria Condensada

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Marletta

Coorientador: Prof. Dr. Erick Piovesan

UBERLÂNDIA

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

Z27e
2025 Zanatta, Bruno Souza, 1997-
Estudo espectroscópico da quebra espontânea de simetria identificada
via DFT no estado agregado da molécula de Ftalocianina de Zinco
[recurso eletrônico] / Bruno Souza Zanatta. - 2025.

Orientador: Alexandre Marletta.

Coorientador: Erick Piovesan.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de
Pós-graduação em Física.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2025.5050>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Física. I. Marletta, Alexandre, 1970-, (Orient.). II. Piovesan, Erick,
1978-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de
Pós-graduação em Física. IV. Título.

CDU: 53

André Carlos Francisco
Bibliotecário-Documentalista - CRB-6/3408

Bruno Souza Zanatta

Estudo espectroscópico da quebra espontânea de simetria identificada via DFT no estado agregado da molécula de Ftalocianina de Zinco.

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, para obtenção do título de Doutor em Física.

Uberlândia, 25 de julho de 2025.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Alexandre Marletta

Universidade Federal de Uberlândia

Prof. Dr. Eralci Moreira Therézio

Universidade Federal de Mato Grosso

Prof. Dr. Jader de Souza Cabral

Universidade Federal de Uberlândia

Prof. Dr. Roberto Shiguero Nobuyasu

Universidade Federal de Itajubá

Prof. Dr. Tomé Mauro Schmidt

Universidade Federal de Uberlândia



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Física				
Defesa de:	Tese de Doutorado				
Data:	Vinte e cinco de julho de 2025	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	17:09
Matrícula do Discente:	12123FIS001				
Nome do Discente:	Bruno Souza Zanatta				
Título do Trabalho:	Estudo Raman e ROA da quebra de simetria identificada via DFT no estado agregado da molécula de Ftalocianina de Zinco.				
Área de concentração:	Física				
Linha de pesquisa:	Síntese e desenvolvimento de materiais avançados				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	N.A				

Reuniu-se no Anfiteatro o Bloco 1X, Campus Santa Mônica - UFU, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Física, assim composta: Professores Doutores: Jader de Souza Cabral - INFIS/UFU, Tomé Mauro Schmidt - INFIS/UFU, Eralci Moreira Terézio - UFTM, Roberto Shigueru Nobuyasu Junior - UNIFEI e Alexandre Marletta - INFIS/UFU, presidente da banca.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. Alexandre Marletta, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do Título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Alexandre Marletta, Professor(a) do Magistério Superior**, em 28/07/2025, às 08:32, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Tome Mauro Schmidt, Membro de Comissão**, em 28/07/2025, às 09:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Roberto Shigueru Nobuyasu Junior, Usuário Externo**, em 28/07/2025, às 09:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Eralci Moreira Terézio, Usuário Externo**, em 28/07/2025, às 11:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Jader de Souza Cabral, Professor(a) do Magistério Superior**, em 29/07/2025, às 07:02, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **6540448** e o código CRC **3A74195C**.

A minha mãe, Ercília, que possibilitou a existência dessa tese e toda minha carreira profissional.

Ao meu pai, Paulo, que pavimentou a estrada para que eu chegasse até aqui.

Ao meu irmão, Gabriel, o homem que esteve presente na jornada me apoiando com sua sabedoria.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a minha mãe, Sra. Ercília M^a de Souza Zanatta, que dedicou sua vida a formação dos seus filhos, sempre vigiando atentamente se eles estavam estudando ou jogando vídeo game. A mulher quem me mostrou e me ensinou a ser criativo e detalhista durante a criação e desenvolvimento de todos os projetos escolares que fiz em minha vida.

Ao meu Pai, Sr. Paulo Henrique Zanatta, que apesar das dificuldades enfrentadas na vida, nos ensinou a mantermos a cabeça fria e a mente no devido lugar para lidarmos com qualquer seja a barreira ou desafio do dia.

Ao meu irmão, Sr. Gabriel Souza Zanatta, que me ensina todos os dias a ser uma pessoa melhor. Analisar tudo com diferentes perspectivas sempre pensando na solução e não no problema. E por financiar minha vida e o ru.

Ao meu falecido avô, Sr. Ivo Zanatta, o homem que fez muito por sua família e a região onde viveu. O Grande Homem que conheci, um exemplo de pessoa, pai, avô, figura pública, que dedicou sua vida a cuidar de sua família e sua casa. Os ensinamentos que aprendi de forma direta e indireta com o senhor ficarão comigo pelo resto da vida enquanto a memória não me falhar e, são eles que me dão a força necessária para continuar a minha jornada. Que o senhor descanse em paz, Muito Obrigado!

Ao meu orientador, Prof. Dr. Alexandre Marletta, por sua orientação, conselhos e ensinamentos que me ajudam a ser um pesquisador melhor a cada dia.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Erick Piovesan, por me auxiliar durante momentos de grande importância.

Ao Prof. Dr. Maurício Foschini por me auxiliar em toda a parte eletrônica do laboratório, por sua paciência durante os momentos que o procurei em busca de soluções para os equipamentos e por suas dicas sobre o universo 3D.

Ao Me. Guilherme por me ajudar com as medidas de Raman.

Aos meus colegas e amigos de turma, que foram cruciais para meu sucesso no doutorado.

A todos os professores com quem cursei e que me guiaram nas matérias do doutorado. E ao corpo docente, secretários e técnicos administrativos da universidade.

Agradeço a CAPES e ao CNPQ, pelo fomento e pela bolsa.

E meu muito obrigado a todos que de alguma forma me auxiliaram durante o doutorado.

Sumário

Sumário.....	i
Resumo	iii
Abstract.....	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	xiv
Lista de Abreviaturas	xvi
Lista de Símbolos	xviii
Capítulo 1 Introdução	1
Capítulo 2 Material.....	5
Métodos de Síntese de Ftalocianinas Metálicas	10
Etapas da Formação de Ftalocianina	12
Métodos de Purificação de Ftalocianinas:	13
Agregação de Ftalocianina	13
Aspecto Histórico:.....	13
Natureza do Processo de Agregação da Ftalocianina:.....	15
O Material de Estudo	16
Ftalocianina de Zinco:.....	16
Capítulo 3 Absorção	19
Fundamentos teóricos	19
Metodologia experimental	22
Resultados e discussões	23
Capítulo 4 Fotoluminescência	27
Fundamentos teóricos	27
Fotoluminescência de Excitação	31
Metodologia experimental	33
Resultados e discussões	36
Medidas de Fotoluminescência:	36
Medidas de Fotoluminescência de Excitação:	44
Capítulo 5 Elipsometria de Emissão.....	48
Fundamentos teóricos	48
Metodologia experimental	51

Resultados e discussões.....	53
Capítulo 6 Raman	58
Fundamentos teóricos.....	58
Teoria Funcional da Densidade:.....	61
Metodologia experimental.....	64
Resultados e discussões.....	67
Capítulo 7 Atividade Óptica Raman.....	74
Fundamentos teóricos.....	74
Metodologia experimental.....	76
Resultados e discussões.....	78
Capítulo 8 Conclusão	84
Capítulo 9 Trabalhos desenvolvidos no período 2021 – 2025.....	88
Artigos publicados	88
Artigos em desenvolvimento para submissão.....	89
Participações em congressos	89
Capítulo 10 Referências.....	91
Capítulo 11 Apêndices.....	113
(1) Absorção	113
(2) Fotoluminescência	113
(3) Elipsometria de Emissão.....	116
(4) Espalhamento Raman	120
(5) Espectroscopia Raman por Elipsometria.....	120
<i>Fundamentos teóricos</i>	<i>120</i>
<i>Metodologia experimental.....</i>	<i>121</i>
<i>Resultados e discussões.....</i>	<i>122</i>
(6) Ajustes Gaussianos e simulações no LSLS.....	126

Resumo

Neste trabalho, um estudo de caracterização espectroscópica foi desenvolvido com a molécula macrocíclica Ftalocianina de Zinco. Essa molécula teve sua síntese descoberta em 1907 e, desde então, foi amplamente estudada na literatura tanto do ponto de vista teórico quanto experimental. Como resultado dessas caracterizações, diversas foram as aplicações desenvolvidas ou encontradas para a molécula. Uma delas foi em Terapia fotodinâmica, como um fotossensor capaz de auxiliar na produção de oxigênio reativo, responsável por eliminar células tumorais. No entanto, mediante ao avanço dos estudos com a molécula, tornou-se conhecido seu comportamento de formar agregado do tipo-H e, entendeu-se que, tal comportamento fosse prejudicial ao uso da Ftalocianina de Zinco para a terapia fotodinâmica. Assim, abandonou-se a busca por entender o comportamento da formação dos agregados da molécula, até o momento de desenvolvimento deste trabalho. Por meio de uma nova informação, obtida via cálculo DFT, de uma previsão de uma estrutura ordenada do agregado de Ftalocianina de Zinco, novamente ela se tornou objeto de estudo, com o foco em investigar a possibilidade de existir uma quebra de simetria no agregado formado pela molécula. Estudos de caracterização como, Absorção Óptica Linear, Fotoluminescência, Fotoluminescência de Excitação e Espalhamento Raman, foram conduzidos de forma a validar o material com o que já foi previamente reportado na literatura e, estudos de caracterização avançada como, Elipsometria de Emissão, Espalhamento Raman e Atividade Óptica Raman, para confirmar experimentalmente a previsão da quebra de simetria obtida via cálculo da Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Ao fim deste trabalho, foi possível não apenas validar a previsão teórica do DFT, como também medir a orientação preferencial com a qual ocorre a formação da estrutura do agregado de Ftalocianina de Zinco.

Abstract

In this work, a spectroscopic characterization study was conducted on the macrocyclic molecule Zinc Phthalocyanine. This molecule's synthesis was discovered in 1907 and, since then, it has been extensively studied in the literature from both theoretical and experimental perspectives. As a result of these characterizations, numerous applications have been developed or found for the molecule. One of these was in photodynamic therapy, where it acts as a photosensor capable of assisting in the production of reactive oxygen, which is responsible for eliminating tumor cells. However, as studies on the molecule advanced, its tendency to form H-type aggregates became known. It was understood that this behavior was detrimental to the use of Zinc Phthalocyanine for photodynamic therapy. Consequently, the pursuit of understanding the behavior of the molecule's aggregate formation was abandoned, until the development of this work. Through new information obtained via DFT (Density Functional Theory) calculations, which predicted an ordered structure for the Zinc Phthalocyanine aggregate, it once again became an object of study. The focus was to investigate the possibility of a symmetry break in the aggregate formed by the molecule. Characterization studies such as Linear Optical Absorption, Photoluminescence, Excitation Photoluminescence, and Raman Scattering were performed to validate the material against what had been previously reported in the literature. Advanced characterization studies, including Emission Ellipsometry, Raman Scattering, and Raman Optical Activity, were conducted to experimentally confirm the predicted symmetry break obtained through DFT calculations. At the end of this work, it was possible not only to validate the theoretical prediction of the DFT but also to measure the preferential orientation with which the formation of the Zinc Phthalocyanine aggregate structure occurs.

Lista de Figuras

- Figura 1: Espectros de Espalhamento Raman obtidos via cálculos DFT para a molécula de ZnPC isolada (linha laranja) e agregada (linha azul), à esquerda na figura. Modelo 3D para a molécula agregada obtido dos cálculos DFT, à direita canto superior e, representação do modo vibracional de 1505 cm⁻¹ à direita no canto inferior..... 4
- Figura 2: Representação estrutural da molécula macro-cíclica de Ftalocianina indicando as posições tanto do centro metálico (M) quanto para os substitutos periféricos (números)..... 5
- Figura 3: Precursores possíveis para a criação da molécula de Ftalocianina. 7
- Figura 4: Quatro isômeros constitucionais para precursores não simétricos da molécula de Ftalocianina..... 8
- Figura 5: Esquemas representativos dos 8 métodos de síntese de Ftalocianina com centro metálico. 10
- Figura 6: Representação esquemática da formação da molécula de Ftalocianina Metálica. 12
- Figura 7: Representações esquemáticas das formações de agregados para moléculas de Ftalocianina com centro metálico. Imagens retiradas de (SNOW, 2003)..... 16
- Figura 8: (1) Estrutura molecular da Ftalocianina de Zinco. (2) Imagem do pó de ZnPC à esquerda e, em ampliação à direita, uma imagem de microscópio do pó para visualização das estruturas amorfas formadas pelo amontoado do material. 17
- Figura 9: Amostras de ZnPC dissolvidas em DMSO em diferentes concentrações conforme indicado pelas nomenclaturas indicadas sobre cada frasco. A seta gradiente (em azul) aponta a direção do aumento da concentração. O valor da concentração de cada amostra é C6 (10⁻⁶ mol/L), C5 (10⁻⁵ mol/L), C4 (10⁻⁴ mol/L), C3 (saturado)..... 18
- Figura 10: (a) Diagrama simplificado para exemplificar o efeito da absorção do fóton pelo elétron a partir o seu estado fundamental. Em (1) está representado a configuração inicial para o sistema, em que o elétron (no nível fundamental S₀) é atingido pelo fóton com energia $h\nu$ (energia necessária para ocorrer a transição eletrônica). Em (2) está representado a transição eletrônica que o elétron pode realizar para níveis mais energéticos (S_i), caracterizando o fenômeno da absorção de fóton. (b) Representação esquemática da absorção em cubetas com (1) o solvente usado para diluir a amostra e

(2) a amostra. Em (1), a medida é feita com a cubeta e o solvente como referência para a medida da amostra que é representada em (2). Com isso, é possível extrair os possíveis efeitos de interferência causados pela absorção por parte da cubeta e do solvente usados.

.....	21
Figura 11: Esquema de montagem experimental de um espectrofotômetro genérico, que utiliza do design de monocromador Czerny-Turner, para representar uma medida experimental de Absorbância. Na figura, (1) lâmpada de excitação (uma lâmpada de Deutério e uma de Tungstênio); (2) espelhos côncavos para direcionar o feixe de luz pelo caminho óptico; (3) grade de difração, (4) suporte porta-amostra; (5) porta-amostra; (6) fotodiodo de detecção de intensidade de luz; (7) compartimento para posicionar a amostra.	23
Figura 12: Espectros de absorção normalizados para as amostras de Ftalocianina de Zinco com a referência da PhotochemCAD (bola preta) (TANIGUCHI et al., 2023) e a amostra de ZnPC diluída em Clorofórmio (linha vermelha).	24
Figura 13: Espectros de absorção normalizados para amostras de ZnPC diluídas em DMSO com a referência da PhotochemCAD (bola preta), a amostra na menor concentração C6 (linha verde), a amostra na concentração C5 (linha vermelha) e a amostra na concentração C4.	25
Figura 14: Diagrama esquemático para representação simplificada dos níveis de energia eletrônicos os quais o elétron possivelmente ocupa no processo de PL. Em (1), está representado o processo de absorção de um fóton (com energia $h\nu$) pelo elétron para realizar a transição $S_0 \rightarrow S_i$, necessária para o efeito da PL. Em (2), está representado o decaimento radioativo do elétron do nível mais energético para o fundamental (transição $S_1 \rightarrow S_0$), ocasionando na liberação de um fóton com energia $h\nu'$. Importante destacar que $\nu' \leq \nu$	28
Figura 15: Diagrama de energias baseado na descrição de Perrin-Jablonski para representação dos fenômenos de interação da radiação com a matéria. Na figura temos que S_0 representa o estado singlete eletrônico fundamental, $S_i = 1ou2$ representa o estado singlete eletrônico excitado, T_1 representa o estado tripleto eletrônico, ISC representa processo de cruzamento intersistemas e, IC representa processo de conversão interna. Em (1) são os processos de Absorção, (2) os processos de Fluorescência e, (3) os processos de Fosforescência.	30
Figura 16: Representação dos agregados do tipo J e H, indicando de maneira simplificada quais os deslocamentos para cada um dos tipos. Como o agregado do tipo J	

permite apenas transições para níveis de menor gap de energia, a banda de absorção desloca para o vermelho (menor gap de energia, maior comprimento de onda), já o agregado do tipo H, as transições acontecem para níveis de maior gap de energia, consequentemente deslocando a banda de absorção para o azul (maior gap de energia, menor comprimento de onda)..... 32

Figura 17: Esquema de montagem experimental de um Fluorímetro genérico, que utiliza do design de dois monocromadores Czerny-Turner, para representar uma montagem para medidas experimentais de Fotoluminescência (PL) e Fotoluminescência de Excitação (PLE). Na figura, (1) lâmpada de Xenônio para excitação; (2) espelhos côncavos; (3) grade de difração; (4) porta-amostra; (5) compartimento para posicionar a amostra; (6) fotodiodo de detecção de intensidade de luz..... 33

Figura 18: Esquema da montagem experimental do sistema com lâmpada como fonte de excitação, para medidas de Fotoluminescência (PL). Na figura, (1) lâmpada de excitação; (2) monocromador com design Czerny-Turner; (3) espelhos côncavos; (4) espelho plano; (5) lentes convergentes; (6) porta-amostra; (7) espectrofotômetro de detecção; (8) computador para controle do espectrofotômetro. 34

Figura 19: Esquema da montagem experimental do sistema com lasers como fonte de excitação, para medidas de Fotoluminescência (PL). Na figura, (1) lasers de excitação (1514 nm, 2405 nm e 3635 nm); (2) carrinho de seleção de laser; (3) trilho de seleção de laser; (4) espelho plano; (5) porta-amostra; (6) lentes convergentes; (7) espectrofotômetro de detecção; (8) computador para controle do espectrofotômetro. .. 35

Figura 20: Espectros de PL normalizados das amostras de ZnPC diluído em DMSO em diferentes concentrações, excitados com diferentes comprimentos de onda. Em (a) é a solução de menor concentração C6, (b) a solução de concentração C5, (c) a solução de concentração C4 e, (d) a solução de maior concentração C3. O intervalo de comprimento de onda usado para os gráficos foi de 350 – 800 nm. 37

Figura 21: Espectros de PL normalizados das amostras de ZnPC diluído em DMSO em diferentes concentrações, excitados com comprimentos de onda de 339 nm. 38

Figura 22: Espectros de PL normalizados das amostras de ZnPC diluído em DMSO em diferentes concentrações, excitados com diferentes comprimentos de onda. Em (a) é a excitação de 561 nm, (b) a excitação de 578 nm, (c) a excitação de 605 nm e, (d) a excitação de 640 nm. 38

Figura 23: Espectros de PL normalizados das amostras de ZnPC diluído em DMSO em diferentes concentrações, excitados com diferentes comprimentos de onda. Em (a) é a excitação de 405 nm e (b) a excitação de 635 nm.	41
Figura 24: Espectros de PLE e Abs normalizados das amostras de ZnPC diluídas em DMSO, separadas por concentração com diferentes comprimentos de onda de emissão.	44
Figura 25: Esquema simplificado da EE, representando os principais elementos ópticos usados e as posições em que ocupam. Em (1), está representado a radiação eletromagnética incidente com configuração de polarização desconhecida, indicada pelo vetor de Stokes S_i . Em (2), está o retardador em um quarto de onda representado pela matriz MR , (3) é o polarizador linear vertical descrito pela matriz MP e, por último, (4) o vetor de Stokes S_f que será medido no detector. A seta (5) representa a direção de propagação da radiação eletromagnética no sistema.	49
Figura 26: Esquema da montagem experimental do sistema com lasers como fonte de excitação, para medidas de Elipsometria de Emissão (EE). Na figura, (1) lasers de excitação (1514 nm, 2405 nm e 3635 nm); (2) carrinho de seleção de laser; (3) trilho de seleção de laser; (4) espelho plano; (5) porta-amostra; (6) lentes convergentes; (7) retardador em $\frac{1}{4}$ de onda com rotação em ângulo em torno do eixo do feixe laser; (8) polarizador linear; (9) espectrofotômetro de detecção; (10) computador para controle do espectrofotômetro.	52
Figura 27: Espectros de EE das amostras de ZnPC diluídas em DMSO, com as razões S_i/S_0 do lado esquerdo e os parâmetros p , r e g do lado direito da figura. Os espectros foram obtidos com a componente campo elétrico de excitação configurada para polarização circular à direita	55
Figura 28: Diagrama de energias representando a absorção do IR e os espalhamentos Raman. O IR é um processo de absorção que acontece em maiores comprimentos de onda e, por isso, está indicado no lado direito do diagrama, enquanto os espalhamentos acontecem para menores comprimentos de onda e foram representados no lado esquerdo do diagrama. Dentre os 3 espalhamentos indicados na figura, o espalhamento elástico Rayleigh não perde energia para o sistema e é representado pela seta com duas pontas, pois o λ incidente é o mesmo do λ espalhado; o Stokes é a transição para o estado vibracional; o Anti-Stokes é a transição do estado vibracional para o fundamental.	60
Figura 29: Esquema da montagem experimental do sistema micro para medidas de Raman. Na figura, (1) lasers de excitação (514 nm); (2) cancela do túnel óptico; (3)	

túnel óptico de segurança para proteção ocular; (4) cancela da entrada laser do microscópio Raman; (5) microscópio Raman; (6) sistema para visualização da imagem em tempo real do microscópio Raman; (7) mesa porta-amostra; (8) fibra óptica; (9) conjunto de detecção monocromador/CCD; (10) computador para controle do conjunto de detecção.	65
Figura 30: Esquema da montagem experimental do sistema macro Raman com lasers como fonte de excitação, para medidas Raman. Na figura, (1) lasers de excitação (1514 nm, 2405 nm e 3635 nm); (2) túnel óptico de proteção ocular; (3) trilho de seleção de laser; (4) espelho plano; (5) porta-amostra; (6) lentes convergentes; (7) filtro nega banda de 514 nm; (8) conjunto de detecção monocromador/CCD; (9) computador para controle do conjunto de detecção.	66
Figura 31: Espectros Raman do pó de ZnPC e os solventes DMSO (vermelho) e Clorofórmio (verde) obtidos com o equipamento LabRAM HR com excitação de 532 nm.	68
Figura 32: Espectros Raman do pó de ZnPC, o solvente DMSO e, as amostras de ZnPC diluídas em DMSO em diferentes concentrações, obtidos com o equipamento LabRAM HR com excitação de 532 nm.	69
Figura 33: Espectros Raman do pó de ZnPC, o solvente Clorofórmio e, a amostra de ZnPC diluída em Clorofórmio, obtidos com o equipamento LabRAM HR com excitação de 532 nm.	70
Figura 34: Espectro Raman do pó de ZnPC obtido com o equipamento LabRAM HR com excitação de 532 nm. As linhas e números em vermelho representam os valores obtidos na literatura (MURRAY et al., 2010), os números em preto foram obtidos do espectro Raman experimental.	71
Figura 35: Espectro Raman experimental das amostras de ZnPC em pó e ZnPC diluído em DMSO-Água ultrapura e, espectros teóricos obtidos dos cálculos de DFT. Ambos avaliando o comportamento de deslocamento do modo vibracional de 1505 cm^{-1} para a esquerda quando comparados estados isolados (linhas vermelha e laranja) com os estados agregados (linhas preta e azul).	72
Figura 36: Representação tridimensional do agregado de Ftalocianina de Zinco obtido da simulação DFT.	73
Figura 37: Esquema da montagem experimental do sistema micro Raman para medidas de ROA. Na figura, (1) lasers de excitação (514 nm); (2) cancela do túnel óptico; (3) túnel óptico de segurança para proteção ocular; (4) polarizador linear; (5) retardador em	

$\frac{1}{4}$ de onda com rotação em ângulo em torno do eixo do feixe laser; (6) cancela da entrada laser do microscópio Raman; (7) microscópio Raman; (8) sistema para visualização da imagem em tempo real do microscópio Raman; (9) mesa porta-amostra; (10) fibra óptica; (11) conjunto de detecção monocromador/CCD; (12) computador para controle do conjunto de detecção. 77

Figura 38: Esquema da montagem experimental do sistema macro Raman com lasers como fonte de excitação, para medidas de ROA. Na figura, (1) lasers de excitação (1514 nm, 2405 nm e 3635 nm); (2) túnel óptico de proteção ocular; (3) trilho de seleção de laser; (4) espelho plano; (5) polarizador linear; (6) retardador em $\frac{1}{4}$ de onda com rotação em ângulo em torno do eixo do feixe laser; (7) porta-amostra; (8) lentes convergentes; (9) filtro nega banda de 514 nm; (10) conjunto de detecção monocromador/CCD; (11) computador para controle do conjunto de detecção. 77

Figura 39: ROA para o pó de ZnPC, feito no sistema micro-Raman considerando a região de maior espalhamento de luz. E representa laser de excitação polarizado circular a esquerda, enquanto D representa laser de excitação polarizado circular a direita. 79

Figura 40: ROA para o pó de ZnPC, feito no sistema micro-Raman considerando a região de menor espalhamento de luz. E representa laser de excitação polarizado circular a esquerda, enquanto D representa laser de excitação polarizado circular a direita. 79

Figura 41: Espectro ROA do solvente DMSO e das amostras de ZnPC diluído em DMSO em diferentes concentrações, feito no sistema macro-Raman considerando a região de menor espalhamento de luz. A linha preta é o espectro Raman do solvente DMSO para efeito de referência das posições dos picos do solvente. 80

Figura 42: Espectro de espalhamento Raman (linha preta) e o espectro ROA (linha azul) para o pó de ZnPC. 81

Figura 43: Representação tridimensional do agregado de Ftalocianina de Zinco obtido da simulação DFT à esquerda, indicando com uma seta vermelha o perfil de quebra de simetria da molécula formando a hélice no sentido de torção anti-horário e, ao lado direito da imagem está uma representação para facilitar a visualização da hélice formada no agregado. 82

Figura 44: Espectro de espalhamento Raman (linha preta) e o espectro ROA (linha azul) para o pó de ZnPC, assim como os espectros de espalhamento Raman (linha vermelha) e o espectro ROA (linha laranja) para a amostra de concentração C3. 83

Figura 45: Fotografia do espectrofotômetro 800XI da FEMTO na bancada do laboratório do GEM.....	113
Figura 46: Espectros de absorção do solvente DMSO em cubetas de diferentes tipos com uma composta de vidro (linha preta) e outra composta de quartzo (linha vermelha).	113
Figura 47: Fotografia do espectrofotômetro RF-5301pc da Shimadzu na bancada do laboratório do GEM.....	114
Figura 48: Fotografia da Lâmpada ISS acoplada ao monocromador da Newport na bancada do laboratório do GEM. Na parte de baixo da fotografia está a montagem experimental para medidas de Fotoluminescência usando a lâmpada como fonte de excitação.	114
Figura 49: Fotografia do laser com comprimento de onda de excitação de 405 nm IZI da LaserLine na bancada do laboratório do GEM.....	114
Figura 50: Fotografia do laser de argônio (1) com comprimento de onda de excitação de 514 nm Coherent Innova modelo I70C e o laser de diodo (2), produzido pelo Prof. Dr. Maurício Foschini, com comprimento de onda de excitação de 635 nm na bancada do laboratório do GEM.....	115
Figura 51: Interface inicial do software LSLS.	115
Figura 52: Espectros de PL normalizados das amostras de ZnPC diluído em DMSO em diferentes concentrações, excitados por laser com dois comprimentos de onda. Em (a) é a solução de menor concentração C6, (b) a solução de concentração C5 e (c) a solução de concentração C4.....	116
Figura 53: Fotografia da montagem experimental, na bancada do laboratório do GEM, que possibilita a realização de medidas de Fotoluminescência (PL), Elipsometria de Emissão (EE), macro Raman e Espectroscopia Raman por Elipsometria (ERS), com a inclusão dos elementos ópticos adequados e necessários para cada um dos casos.	116
Figura 54: Espectros de EE das amostras de ZnPC diluídas em DMSO, com as razões S_iS_0 do lado esquerdo e os parâmetros p, r e g do lado direito da figura. Os espectros foram obtidos com a componente campo elétrico de excitação configurada para polarização linear vertical	117
Figura 55: Espectros de EE das amostras de ZnPC diluídas em DMSO, com as razões S_iS_0 do lado esquerdo e os parâmetros p, r e g do lado direito da figura. Os espectros foram obtidos com a componente campo elétrico de excitação configurada para polarização linear horizontal	118

Figura 56: Espectros de EE das amostras de ZnPC diluídas em DMSO, com as razões S_i/S_0 do lado esquerdo e os parâmetros p, r e g do lado direito da figura. Os espectros foram obtidos com a componente campo elétrico de excitação configurada para polarização circular à esquerda	119
Figura 57: Fotografias dos equipamentos na bancada do laboratório GEM. (1) Microscópio Raman Olympus BX41 da Horiba Jobin Yvon. (2) Monocromador iHR550 da Horiba Jobin Yvon. (3) CCD Synapse da Horiba Jobin Yvon acoplado ao monocromador iHR550. (4) Câmera de captura de vídeo em tempo real da uEye acoplada ao Microscópio Raman.....	120
Figura 58: Fotografia do Espectrômetro Raman LabRAM HR da Horiba Scientific no laboratório multiusuário da UFU, situado no Instituto de Física.	120
Figura 59: Esquema da montagem experimental do sistema macro Raman com lasers como fonte de excitação, para medidas de ERS. Na figura, (1) lasers de excitação (1514 nm, 2405 nm e 3635 nm); (2) túnel óptico de proteção ocular; (3) trilho de seleção de laser; (4) espelho plano; (5) e (10) polarizador linear; (6) e (9) retardador em $1/4$ de onda com rotação em ângulo em torno do eixo do feixe laser; (7) porta-amostra; (8) lentes convergentes; (11) filtro nega banda de 514 nm; (12) conjunto de detecção monocromador/CCD; (13) computador para controle do conjunto de detecção.....	122
Figura 60: Espectros ERS para o pó de ZnPC para a região de maior deslocamento Raman. Em (a) e (b) foi utilizada luz polarizada linear na vertical e, em (c) e (d) luz polarizada linear na horizontal.	123
Figura 61: Espectros ERS para o pó de ZnPC para a região de menor deslocamento Raman. Em (a) e (b) foi utilizada luz polarizada linear na vertical e, em (c) e (d) luz polarizada linear na horizontal.	124
Figura 62: Espectros ERS para o solvente DMSO (a, b) e as amostras de ZnPC diluídas em DMSO (c – j) para a região de maior deslocamento Raman.	125
Figura 63: Fit de ajuste Gaussiano na curva de absorção da (a) PhotochemCAD e da (b) amostras C5 de ZnPC.	126
Figura 64: Ajustes Gaussianos para a amostra C3 de ZnPC com diferentes comprimentos de onda de excitação no Fluorímetro.....	127
Figura 65: Ajustes Gaussianos para a amostra C4 de ZnPC com diferentes comprimentos de onda de excitação no Fluorímetro.....	128
Figura 66: Ajustes Gaussianos para a amostra C5 de ZnPC com diferentes comprimentos de onda de excitação no Fluorímetro.....	129

Figura 67: Ajustes Gaussianos para a amostra C6 de ZnPC com diferentes comprimentos de onda de excitação no Fluorímetro.....	130
Figura 68: Ajustes Gaussianos para as amostras de ZnPC em diferentes concentrações, usando o Laser 635 nm com fonte de excitação.....	131
Figura 69: Ajustes feitos no software LSLS para as amostras de ZnPC em diferentes concentrações, considerando o comprimento de onda de excitação de 339 nm no Fluorímetro.	132
Figura 70: Ajustes feitos no software LSLS para as amostras de ZnPC em diferentes concentrações, considerando o comprimento de onda de excitação de 640 nm no Fluorímetro.	133
Figura 71: Ajustes feitos no software LSLS para as amostras de ZnPC em diferentes concentrações, considerando o comprimento de onda de excitação de 635 nm com o Laser.	134
Figura 72: Ajustes feitos no software LSLS para as amostras de ZnPC em diferentes concentrações, considerando o comprimento de onda de excitação de 635 nm com o Laser e, ajustando as curvas considerando duas espécies emissoras.....	135

Lista de Tabelas

Tabela 1: Identificação das amostras usadas no trabalho (coluna da esquerda) juntamente com o respectivo valor das concentrações (coluna da direita).....	18
Tabela 2: Parâmetros obtidos do ajuste por gaussianas das curvas dos espectros de Abs para o espectro de referência (PhotochemCAD) e a amostra C5 (Figura 63 no Apêndice).....	26
Tabela 3: Parâmetros obtidos do ajuste por gaussianas das curvas dos espectros de PL para as amostras de ZnPC em DMSO em diferentes concentrações (Figuras 64 – 67 no Apêndice).....	39
Tabela 4: Parâmetros obtidos do ajuste por gaussianas das curvas dos espectros de PL para as amostras de ZnPC em DMSO em diferentes concentrações, usando laser 635 nm com fonte de excitação (Figura 68 no Apêndice).	41
Tabela 5: Parâmetros de simulação da forma de linha dos espectros de PL das amostras de ZnPC obtidos com o software LSLS (Figuras 69 – 71 no Apêndice). Os parâmetros fornecidos pelo programa são: EW o comprimento de onda de excitação, E00 a energia de transição eletrônica de emissão, d o parâmetro de energia média do gap, E01 a energia do primeiro modo vibracional, E02 a energia do segundo modo vibracional, E03 a energia do terceiro modo vibracional e, a energia dissipada pelo modo vibracional respectivo, S1 referente a E01, S2 referente a E02 e, S3 referente a E03. Os parâmetros fixos utilizados nos ajustes das curvas foram temperatura em 300 K, comprimento de onda inicial de 600 nm e comprimento de onda final de 900 nm. Os comprimentos de onda de excitação de 339 nm e 640 nm foram medidos com o Fluorímetro e o comprimento de onda de excitação de 635 nm, foi medido por laser de diodo.	42
Tabela 6: Parâmetros de simulação da forma de linha dos espectros de PL das amostras de ZnPC obtidos com o software LSLS (Figura 72 no Apêndice). Os parâmetros fornecidos pelo programa são: Espécie o tipo da espécie que está considerando para caracterizar a emissão, E00 a energia de transição eletrônica de emissão, d o parâmetro de energia média do gap, k o peso das contribuições das espécies. Os parâmetros fixos utilizados nos ajustes das curvas foram temperatura em 300 K, comprimento de onda inicial de 600 nm, comprimento de onda final de 900 nm e, o comprimento de onda de excitação de 635 nm, foi medido por laser de diodo.	46

Tabela 7: Parâmetros de EE das amostras de ZnPC diluídas em DMSO, com as razões $SiS0$ e os parâmetros p , r e g . Os parâmetros foram obtidos dos espectros da Figura 54 no Apêndice com a componente campo elétrico de excitação configurada para polarização linear vertical (V).	56
Tabela 8: Parâmetros de EE das amostras de ZnPC diluídas em DMSO, com as razões $SiS0$ e os parâmetros p , r e g . Os parâmetros foram obtidos dos espectros da Figura 55 no Apêndice com a componente campo elétrico de excitação configurada para polarização linear horizontal (H).	56
Tabela 9: Parâmetros de EE das amostras de ZnPC diluídas em DMSO, com as razões $SiS0$ e os parâmetros p , r e g . Os parâmetros foram obtidos dos espectros da Figura 56 no Apêndice com a componente campo elétrico de excitação configurada para polarização circular à esquerda (E).	56
Tabela 10: Parâmetros de EE das amostras de ZnPC diluídas em DMSO, com as razões $SiS0$ e os parâmetros p , r e g . Os parâmetros foram obtidos dos espectros da Figura 27 com a componente campo elétrico de excitação configurada para polarização circular à direita (D).	57
Tabela 11: Dados Raman dos picos de maior intensidade como indicado no artigo (MURRAY et al., 2010).	71

Lista de Abreviaturas

DFT – Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory*)

FTIR – Infravermelho por Transformada de Fourier (*Fourier Transform Infra Red*)

ZnPC – Ftalocianina de Zinco (*Zinc Phthalocyanine*)

GEM – Grupo de Espectroscopia de Materiais

UFU – Universidade Federal de Uberlândia

IQ – Instituto de Química

UFCAT – Universidade Federal de Catalão

DMSO – Dimetilsulfóxido

THF – Tetrahidrofurano

DMF – N,N-dimetilformamida

ICI – *Imperial Chemical Industries*

Pc – Ftalocianina (*Phthalocyanine*)

PcM – Ftalocianina Metálica (*Metallic Phthalocyanine*)

DMAE – N,Ndimetilaminoetanol

DBN – *1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene*

DBU – *1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene*

Di – 1,3-diiminoisindolina

PcH₂ – Ftalocianina não Metálica (*Non-Metallic Phthalocyanine*)

pH – “potência de hidrogênio” (*Potenz Hydrogen*)

HL – 1,3-diphenyl-2-(2-phenylhydrazono)propane-1,3-dione

Abs – Absorção

AOL – Absorção Óptica Linear

DOM – material orgânico dissolvido (*dissolved organic matter*)

CDOM – material cromóforo orgânico dissolvido (*chromophoric dissolved organic matter*)

NOM – material orgânico natural (*natural organic matter*)

PIP – *particle instability parameter*

UV – ultra-violeta

Vis – visível

PL – Fotoluminescência (*Photoluminescence*)

IC – conversão interna não radioativa

ISC – cruzamento intersistemas

HOMO – orbital molecular ocupado mais alto (*Highest Occupied Molecular Orbital*)

LUMO – orbital molecular não ocupado mais baixo (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)

PLE – Fotoluminescência de Excitação (*Photoluminescence Excitation*)

LSLS – *Luminescence Spectrum Line Shape*

EE – Elipsometria de Emissão

IR – Infravermelho (*InfraRed*)

N-IR – infravermelho próximo (*Near InfraRed*)

LDA – Aproximação de Densidade Local (*Local Density Approximation*)

GGA – Aproximação de Gradiente Generalizado (*Generalized Gradient Approximation*)

CCD – *charge coupled device*

ROA – Atividade Óptica Raman (*Raman Optical Activity*)

CD – dicroísmo circular (*circular dichroism*)

ORD – dispersão óptico rotatória (*optical rotatori dispersion*)

ERS – Espectroscopia Raman por Elipsometria (*Ellipsometric Raman Spectroscopy*)

Lista de Símbolos

C6 – concentração de Ftalocianina de Zinco em DMSO de 10^{-6} mol/L

C5 – concentração de Ftalocianina de Zinco em DMSO de 10^{-5} mol/L

C4 – concentração de Ftalocianina de Zinco em DMSO de 10^{-4} mol/L

C3 – concentração saturada de Ftalocianina de Zinco em DMSO

Δ – aquecimento em reações químicas

σ – orbital molecular sigma ligante

π – orbital molecular pi ligante

π^* – orbital molecular pi antiligante

σ^* – orbital molecular sigma antiligante

e^- – elétron

e^+ – buraco

I_0 – intensidade de luz incidente

I – intensidade de luz transmitida

S_0 – nível eletrônico singleto fundamental

S_1 – nível eletrônico singleto primeiro excitado

S_2 – nível eletrônico singleto segundo excitado

S_i – nível eletrônico singleto excitado

T_1 – nível eletrônico tripleto primeiro excitado

T_2 – nível eletrônico tripleto segundo excitado

l – caminho óptico

$h\nu$ – energia do fóton incidente

ν – frequência do fóton incidente

$h\nu'$ – energia do fóton emitido

ν' – frequência do fóton emitido

λ – comprimento de onda

$A(\lambda)$ – absorvância em função do comprimento de onda

$\varepsilon(\lambda)$ – coeficiente de extinção molar em função do comprimento de onda

c – concentração molecular de uma solução

$\lambda_{m\acute{a}x}$ – comprimento de onda máximo

A – área abaixo da curva

w – largura a meia altura

Adj-R² – parâmetro de precisão do ajuste

$I(\lambda_{m\acute{a}x})$ – intensidade no comprimento de onda máximo

$\lambda_{Abs_{max}}$ – comprimento de onda máximo da absorção

$\lambda_{PL_{max}}$ – comprimento de onda máximo da absorção

λ_i – intervalo de comprimento de onda

λ_{EM} – comprimento de onda de excitação da função de emissão

EW – comprimento de onda de excitação

E00 – energia de transição eletrônica de emissão

d – parâmetro e energia média do *gap*

E01 – energia do primeiro modo vibracional

E02 – energia do segundo modo vibracional

E03 – energia do terceiro modo vibracional

S1 – fator de Huang-Rhys da energia dissipada pelo modo vibracional referente ao E01

S2 – fator de Huang-Rhys da energia dissipada pelo modo vibracional referente ao E02

S3 – fator de Huang-Rhys da energia dissipada pelo modo vibracional referente ao E03

k – peso da contribuição da espécie considerada no ajuste

M_R – matriz de Muller do retardador em um quarto de onda

M_P – matriz de Muller do polarizador linear vertical

S_i – vetor de Stokes no ponto inicial

S_f – vetor de Stokes no ponto final

S_0 – intensidade total da luz

S_1 – luz polarizada vertical ou horizontal

S_2 – luz polarizada linear à $\pm 45^\circ$ do plano de referência

S_3 – luz polarizada circularmente à esquerda ou direita

N – número de passos ou pontos

θ_j – tamanho do passo

p – grau de polarização da luz

r – parâmetro de anisotropia

g – parâmetro de assimetria

P – momento de dipolo induzido

α_0 – polarizabilidade na posição de equilíbrio

E_0 – amplitude de oscilação do campo elétrico incidente

ν_0 – frequência do laser incidente

q – deslocamento nuclear

$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0$ – taxa de variação da polarizabilidade com relação à mudança de q

q_0 – amplitude de vibração

ν_m – frequência vibracional que se deseja medir

$\rho(\vec{r})$ – densidade eletrônica

$\rho_0(\vec{r})$ – densidade eletrônica do estado fundamental

$V_{ext}(\vec{r})$ – potencial externo

$E[\rho]$ – funcional da densidade eletrônica

E_0 – energia do estado fundamental

$V_{KS}(\vec{r})$ – potencial de Kohn-Sham

$V_H(\vec{r})$ – potencial de Hartree

$V_{XC}(\vec{r})$ – potencial de troca-correlação

$\psi_i(\vec{r})$ – orbitais de Kohn-Sham

Δ – sinal ROA

I_D – intensidade de luz medida no detector referente a luz incidente circularmente polarizada à direita

I_E – intensidade de luz medida no detector referente a luz incidente circularmente polarizada à esquerda

Capítulo 1 Introdução

A ciência, no decorrer dos anos, possibilitou o desenvolvimento da humanidade através da caracterização da natureza. Nela, existem diversas áreas de pesquisa que exploram, por variados pontos de vista, sistemas físicos de dimensões macro ou microscópicas. Na literatura, bastam alguns minutos de busca para se informar sobre determinado fenômeno natural e, com o devido estudo, ser capaz de projetar novas tecnologias que se baseiem nessas informações. Uma das áreas de pesquisa disponível dentro do meio científico acadêmico e, o pilar deste trabalho, é a Espectroscopia de Materiais. Como é de conhecimento comum, a espectroscopia é o estudo dos espectros formados da interação da luz com a matéria. Por meio da espectroscopia, muito se aprendeu sobre as estruturas eletrônicas, ligações químicas, modos vibracionais, transferência de carga, orientação dos dipolos de transição, transição eletrônica entre níveis, estados excitados, estados fundamentais, sistemas conjugados e orbitais moleculares.

Na literatura, uma vasta coleção de artigos demonstra estudos e caracterizações de materiais naturais ou manipulados em laboratório que foram investigados através da Espectroscopia. Um desses materiais foi a molécula de Ftalocianina, que foi sintetizada e reportada pela primeira vez por Braun e Tcherniac em 1907 (Braun; Tcherniac, 1907). Essa molécula é um composto tetrapirrólico sintético que foi desenvolvido como um modelo molecular conveniente para estudar sistemas tetrapirrólicos macrocíclicos naturais, como a porfirina, devido às suas similaridades estruturais (McKeown, 2003; Sharman; Lier, 2003; Zanotti; Palmeri; Raglione, 2024). Além disso, o aumento na estabilidade, características espectroscópicas aprimoradas e flexibilidade arquitetônica, garantiram que a ftalocianina superasse a molécula de porfirina em inúmeras aplicações e, se tornasse o composto macrocíclico mais estudados dentre todos, também devido a seu imenso potencial em diversos campos de pesquisa (McKeown, 2003; Sharman; Lier, 2003). Seu potencial de adaptação a um amplo leque de aplicações se origina de sua estrutura química singular, alto grau de aromaticidade, espectro eletrônico único e na flexibilidade envolvida na síntese das ftalocianinas. Desde seu descobrimento (Braun; Tcherniac, 1907; De Diesbach; Von der Weid, 1927) e identificação (Dent; Linstead;

Lowe, 1934; Linstead; Lowe, 1934; McKeown, 2003; Robertson, 1935; ROBERTSON; Linstead; DENT, 1935; Snow, 2003) no início dos anos 1900, as ftalocianinas foram extensivamente usadas como corantes e pigmentos nas indústrias de tinta, impressão, têxteis e papel devido à sua cor azul-esverdeada extremamente intensa, alto poder de tingimento, fotoestabilidade, insolubilidade na maioria dos solventes e inércia química (McKeown, 2003; Robertson; Woodward, 1937; Türker; Oker, 1990). No decorrer dos anos, as ftalocianinas foram aplicadas como catalisadores em inúmeras reações químicas (KALIYA; LUKYANETS; VOROZHTSOV, 1999), em electrofotografia e impressão a jato de tinta (GREGORY, 2000), em dispositivos fotocopiadores como agente fotocondutor (Law, 1993), sensores de químicos (Claessens et al., 2001; Guillaud; Simon; Germain, 1998; Wöhrle, 1993; Zhou et al., 1996), electrocromismo (Bardin et al., 1989; Jones; Krier; Davidson, 1997), metais moleculares (Achar; Jayasree, 1999), cristais líquidos (Claessens et al., 2001), polímeros funcionais (Wöhrle, 2001), semicondutores (Guillaud; Simon; Germain, 1998; Zhou et al., 1996), fotossensibilizadores para terapia fotodinâmica (Baygu; Gök, 2018; Cyza et al., 2018; Huang et al., 2016; Roguin et al., 2019; Sen; Managa; Nyokong, 2019; Zhang; Xu, 1993; Zheng et al., 2016) e óptica não linear (De La Torre et al., 1998; De La Torre; Torres; Agulló-López, 1997).

Apesar da gama de aplicações possíveis para as moléculas de ftalocianina, elas apresentam uma desvantagem notável por serem extremamente insolúveis (Barut et al., 2020; Biyiklioglu; Alp, 2016; McKeown, 2003; Sharman; Lier, 2003; Zanotti; Palmeri; Raglione, 2024; Zheng et al., 2018) e, com isso, precisam ser devidamente tratadas para garantir o melhor aproveitamento de suas propriedades. Tal comportamento de insolubilidade pode estar relacionado à extrema hidrofobicidade do centro aromático e da planicidade da molécula, que por sua vez, propicia o empilhamento das moléculas resultando em uma estrutura cristalina altamente estável com alta energia de redes moleculares (McKeown, 2003). Para contornar este problema, realizam-se modificações nas regiões periféricas da molécula, fazendo com que a solubilidade da molécula aumente em meios aquosos. Em alguns casos, a formação de agregados da ftalocianina é tida como algo negativo (Baygu; Gök, 2018; Ghazal et al., 2019; Huang et al., 2016; Mirabito et al., 2020; Roguin et al., 2019; Sen; Managa; Nyokong, 2019; Yu et al., 2017; Zheng et al., 2016), por reduzir a eficiência de certos fenômenos físicos. Para evitar a formação de agregados, centros metálicos são incorporados na confecção das

moléculas de ftalocianina. No entanto, alguns artigos recém-publicados indicam que o fenômeno da agregação pode se tornar uma ferramenta útil no processo de manipulação ou controle das propriedades físicas das moléculas de ftalocianina (Bettini; Valli; Giancane, 2020; Bialas et al., 2021; Paramio; Torres; De La Torre, 2021; Weng; Liu, 2021; Zheng et al., 2021).

Um dos elementos químicos usados como centro metálico na Ftalocianina é o Zinco e, devido às propriedades e características da Ftalocianina mencionados no parágrafo anterior, muitos artigos foram neste contexto (Ayaz; Yuzer; Ince, 2018; Baygu; Gök, 2018; Cyza et al., 2018; Ghazal et al., 2019; Huang et al., 2016; Mirabito et al., 2020; Murray et al., 2010; Roguin et al., 2019; Sen; Managa; Nyokong, 2019; Ueno et al., 2012; Yalazan et al., 2023; Yu et al., 2017; Zhang; Xu, 1993; Zheng et al., 2016). Tem-se artigos que abordam a configuração estrutural da molécula não substituída através de comparações com e sem o centro metálico via análises DFT, calculando tanto os modos infravermelhos quanto os modos Raman (Murray et al., 2010), como também artigos experimentais de FTIR e Raman (Tackley; Dent; Smith, 2001). Além dos estudos estruturais, outros artigos abordam novas rotas de síntese para adição dos substituintes (Achar; Jayasree, 1999; Ayari et al., 2024; Barut et al., 2020; Baygu; Gök, 2018; Cook et al., 1987, 1995; De La Torre et al., 1998; Hendriks et al., 1986; Kimura et al., 1997; Koray; Ahsen; Bekâroğlu, 1986; Nevin et al., 1987; Ridhi; Saini; Tripathi, 2018; Sharman; Lier, 2003; Türker; Oker, 1990; Yalazan et al., 2023; Zheng et al., 2018). Tal modificação nas regiões periféricas da molécula permite a manipulação de suas propriedades para adequá-la à aplicação desejada. A ftalocianina de zinco é frequentemente considerada como um material fotosensitivo indicado para uso em terapia fotodinâmica (Baygu; Gök, 2018; Cyza et al., 2018; Huang et al., 2016; Roguin et al., 2019; Sen; Managa; Nyokong, 2019; Zhang; Xu, 1993; Zheng et al., 2016), pois é um ótimo agente para produzir oxigênio singlete, que é altamente reativo e capaz de matar células tumorais, consequentemente ajudando no tratamento de tumores de forma não invasiva (Roguin et al., 2019).

Com isso, considerando as propriedades e o amplo potencial de aplicações para a molécula de Ftalocianina de Zinco (ZnPC), um estudo foi desenvolvido pelo prof. Dr. Antônio Eduardo da Hora Machado (IQ-UFU/IF-UFCAT) com o intuito de caracterizar via análise por DFT os estados isolados e agregados da ZnPC (ver Figura 1). Em seu estudo verificou-se que a molécula, quando no estado agregado, apresenta uma

orientação similar ao de uma hélice (semelhante ao formado pela fita do DNA). Ele observou tal comportamento através do deslocamento do modo vibracional associado ao movimento de respiração do anel principal composto pelas pontes de Nitrogênio (1505 cm^{-1}) para a esquerda (região de menor espalhamento), com o cálculo de DFT da molécula no estado agregado e isolado. Assim, com todo o arcabouço experimental e técnico à disposição no Grupo de Espectroscopia de Materiais e, com o amparo teórico dos cálculos de DFT, foi realizado um estudo fotofísico com o objetivo geral de identificar a quebra espontânea de simetria que ocorre com a molécula de ZnPC no estado agregado. Em específico, buscou-se: validar a molécula com as técnicas de Absorção Óptica Linear, Fotoluminescência, Fotoluminescência de Excitação e Espalhamento Raman, com o que se tem reportado na literatura; caracterizar os espectros de Elipsometria de Emissão e verificar como o material polariza a luz emitida; verificar e validar a previsão do DFT para o espectro de Espalhamento Raman de um sistema isolado e agregado; caracterizar o espectro de Atividade Óptica Raman para a molécula em estado sólido e diluído e verificar a quebra espontânea de simetria do sistema no estado agregado.

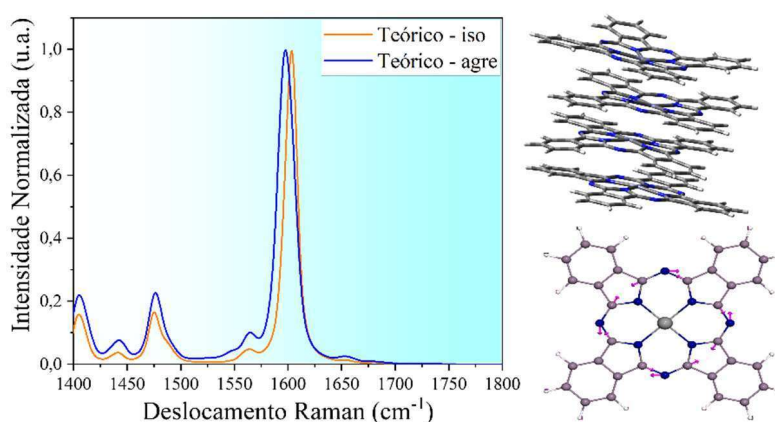


Figura 1: Espectros de Espalhamento Raman obtidos via cálculos DFT para a molécula de ZnPC isolada (linha laranja) e agregada (linha azul), à esquerda na figura. Modelo 3D para a molécula agregada obtido dos cálculos DFT, à direita canto superior e, representação do modo vibracional de 1505 cm^{-1} à direita no canto inferior.

Capítulo 2 Material

Moléculas macrocíclicas tetrapirrólicas são encontradas na natureza e desempenham papéis fundamentais em diversos processos biológicos. Exemplos notáveis incluem o hemo, responsável pelo transporte de oxigênio em células, a clorofila, que converte luz solar em energia nas plantas, componentes da cadeia de transporte de elétrons em mitocôndrias, e moléculas que protegem contra danos oxidativos (Sharman; Lier, 2003). A relevância dessas moléculas reside em suas propriedades físico-químicas, na diversidade estrutural, na ampla distribuição natural e no vasto potencial de aplicações. Para o estudo de estruturas macrocíclicas naturais, como a porfirina, compostos tetrapirrólicos sintéticos, como as ftalocianinas (ver Figura 2), foram desenvolvidos. Devido às similaridades estruturais com a porfirina, a ftalocianina tem sido utilizada como um modelo molecular conveniente para investigar as propriedades físico-químicas de compostos macrocíclicos tetrapirrólicos naturais. O uso da ftalocianina como modelo molecular de estudo permitiu que suas propriedades físico-químicas, como estabilidade aumentada, características espectroscópicas aprimoradas e flexibilidade estrutural, fossem exploradas, superando as porfirinas em diversas aplicações e tornando-as o composto macrocíclico mais estudado (Sharman; Lier, 2003).

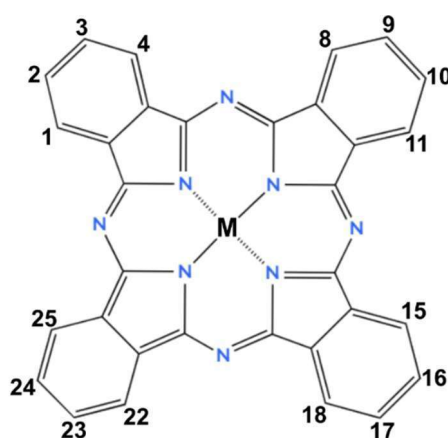


Figura 2: Representação estrutural da molécula macro-cíclica de Ftalocianina indicando as posições tanto do centro metálico (M) quanto para os substitutos periféricos (números).

Desde a descoberta fortuita das ftalocianinas no início do século XX (Braun; Tcherniac, 1907; Dent; Linstead; Lowe, 1934; Linstead; Lowe, 1934; ROBERTSON; Linstead; DENT, 1935), elas têm sido amplamente utilizadas como corantes e pigmentos em tintas, impressões, na indústria têxtil e na de papel (McKeown, 2003; Sharman; Lier, 2003). Essas aplicações são viabilizadas por sua coloração azul-verde intensa, alto poder de tingimento, fotoestabilidade, insolubilidade em muitos solventes e inércia química. O aprofundamento dos estudos sobre a ftalocianina ao longo dos anos revelou que seu potencial de adaptação a uma ampla gama de aplicações decorre de sua estrutura química singular, alto grau de aromaticidade, espectro eletrônico único e flexibilidade na síntese. A escolha da rota de síntese é crucial para a fabricação da ftalocianina, devendo ser selecionada de acordo com a aplicação desejada para minimizar falhas, aumentar o rendimento e garantir a eficiência da molécula no sistema em que será inserida. A flexibilidade estrutural da ftalocianina permite a manipulação tanto da região central, com a inserção de elementos metálicos, quanto das regiões periféricas, com grupos químicos que ajustam a molécula para a aplicação desejada. Por essa razão, diversas pesquisas são realizadas para investigar, otimizar e desenvolver novas rotas de síntese para as ftalocianinas.

Apesar das vantagens mencionadas, a ftalocianina não substituída apresenta uma desvantagem notável: sua extrema insolubilidade. A ftalocianina não substituída refere-se à molécula sem modificações nas 16 posições periféricas ou no centro metálico (Figura 2). A insolubilidade da ftalocianina não substituída foi inicialmente atribuída ao núcleo aromático hidrofóbico e à planicidade da molécula, que facilita o empilhamento. Essa insolubilidade é observada mesmo em solventes universais como sulfolano, dimetilsulfóxido (DMSO), tetraidrofurano (THF) e N,N-dimetilformamida (DMF). Apenas ácido sulfúrico concentrado (acima de 8 M) solubiliza a ftalocianina não substituída, através da protonação dos nitrogênios aza, o que causa um forte deslocamento para o vermelho (*red shift*) na banda Q centrada em 670 nm, da ordem de 80-120 nm, modificando as propriedades do macrociclo e limitando a utilidade da solução (Sharman; Lier, 2003).

Contrariamente à desvantagem da insolubilidade, essa característica é vantajosa em aplicações como pigmentação, pois garante a fixação no material e a durabilidade contra radiação solar, calor e agentes químicos, prevenindo o desbotamento. Com a

descoberta de novas aplicações, a solubilidade em água e solventes orgânicos tornou-se necessária. Para induzir a solubilidade, foram testadas alternativas, como a adição de grupos funcionais às regiões periféricas da molécula. Essas modificações permitem ajustar com precisão as propriedades físicas, químicas e eletrônicas da ftalocianina, através da adição de grupos funcionais adequados, como cadeias alquílicas, éteres, aminas, tióis, haletos, grupos ácidos, éteres coroa, dendrímeros, ferrocenos e tetratífulvalenos (Sharman; Lier, 2003).

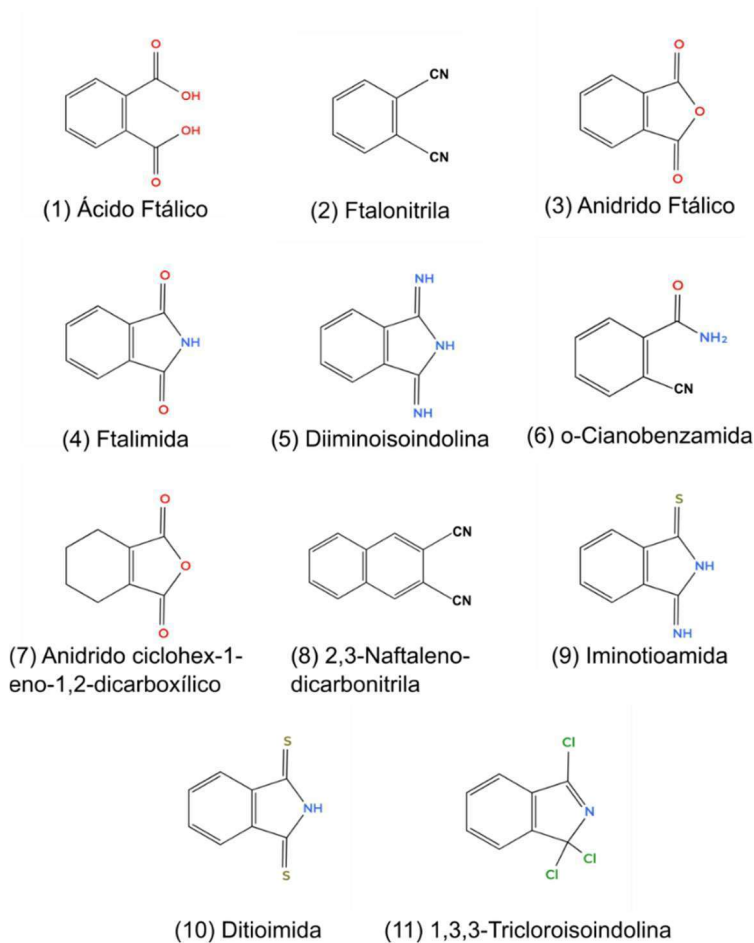


Figura 3: Precursores possíveis para a criação da molécula de Ftalocianina.

A versatilidade da ftalocianina reside na possibilidade de modificar sua composição com grupos químicos, o que pode ser realizado por dois métodos básicos: substituição direta em uma ftalocianina pré-existente ou condensação de precursores (Figura 3) substituídos (Sharman; Lier, 2003). A substituição direta, embora preferida na indústria de corantes, pode resultar em misturas isoméricas complexas e graus variados

de substituição, com substituintes em qualquer uma das 16 posições (Figura 2). A condensação de precursores substituídos, por outro lado, oferece maior controle sobre o grau de substituição, mas pode levar a quatro isômeros constitucionais para precursores não simétricos (Figura 4), devido à simetria da reação de condensação. A obtenção de isômeros isolados é um desafio e pesquisas buscam desenvolver novos protocolos de síntese para esse fim. Apesar das complicações, a condensação de substituintes é preferível para adicionar substituintes às ftalocianinas, tornando a síntese de precursores vital para a preparação de novas derivações com propriedades e estruturas químicas aprimoradas.

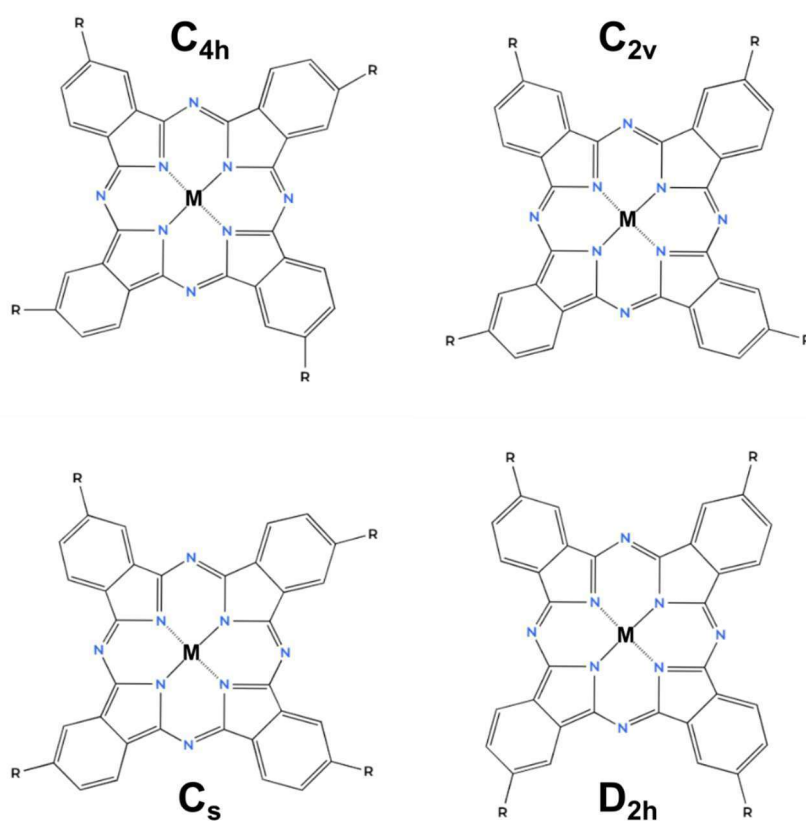


Figura 4: Quatro isômeros constitucionais para precursores não simétricos da molécula de Ftalocianina.

O composto que posteriormente seria denominado ftalocianina foi inicialmente observado como um subproduto colorido na conversão química de derivados de benzeno orto-dissubstituídos. Em 1907, Braun e Tcherniac (Braun; Tcherniac, 1907)

relatarem a formação de um material escuro e insolúvel durante a preparação de 2-cianobenzamida, enquanto trabalhavam na companhia de gás Metropolitana do Sul, em Londres. Em 1927, de Diesbach e von der Weid (De Diesbach; Von der Weid, 1927), na Universidade de Fribourg, descreveram um material azul excepcionalmente estável, obtido na reação de 1,2-dibromobenzeno com cianeto de cobre em refluxo de piridina.

A descrição da estrutura da ftalocianina teve início em 1928, na planta de Grangemouth da Scottish Dyes Ltd., durante a produção industrial de ftalamida a partir de anidrido ftálico. A reação resultou em um material azul-esverdeado que despertou o interesse da empresa. Danbridge e Dunsworth, funcionários da Scottish Dyes, foram encarregados de analisar o material e constataram seu potencial como pigmento excepcionalmente estável e insolúvel. Em 1928, a Scottish Dyes foi adquirida pela *Imperial Chemical Industries* (ICI), que encaminhou o novo material para estudo no *Imperial College*, em Londres.

Reginald P. Linstead (Dent; Linstead; Lowe, 1934; Linstead; Lowe, 1934; ROBERTSON; LINSTEAD; DENT, 1935), em colaboração com a ICI, publicou uma série de seis artigos no *Journal of the Chemical Society*, nos quais descreveu a estrutura da ftalocianina (Pc) e a síntese de alguns de seus derivados metálicos. Linstead utilizou uma combinação de análise elementar, determinação de massa molecular por ebulioscopia e degradação oxidativa para elucidar a estrutura correta da ftalocianina: uma molécula altamente simétrica, com 18 elétrons π macrocíclicos aromáticos, composta por quatro unidades de iminoisoindolina. Linstead cunhou o nome ftalocianina, combinando o prefixo ftalo (phthal), derivado de nafta (óleo de pedra), para enfatizar a associação com precursores derivados de ácidos ftálicos, e cianina (cyanine), referente à cor azul.

Os primeiros trabalhos de Linstead detalharam a preparação da ftalocianina a partir de 2-cianobenzamida e ftalonitrila (1,2-dicianobenzeno). Devido ao potencial da ftalocianina como pigmento, a ftalocianina de cobre(II) foi comercializada pela ICI sob o nome Monastral Blue, em 1935. A ICI fabricava suas ftalocianinas utilizando o método desenvolvido por Max Wyler no centro de pesquisa da ICI em Blackley, Manchester. O método de Wyler consiste no aquecimento de anidrido ftálico em uma fusão de ureia, sal metálico e um catalisador adequado (como molibdato de amônio), e permanece como o método de escolha para a fabricação industrial de corantes de ftalocianina.

Métodos de Síntese de Ftalocianinas Metálicas

Existem diversos métodos de síntese para a obtenção de ftalocianinas, com ou sem centro metálico (McKeown, 2003). Considerando que o material de estudo desta tese possui centro metálico, o foco será direcionado para as sínteses que o incluem. Devido à falta de informações detalhadas do fabricante sobre o método de síntese utilizado para a produção das ftalocianinas de zinco, serão apresentados os métodos conhecidos (Figura 5), sem especificar qual foi empregado.

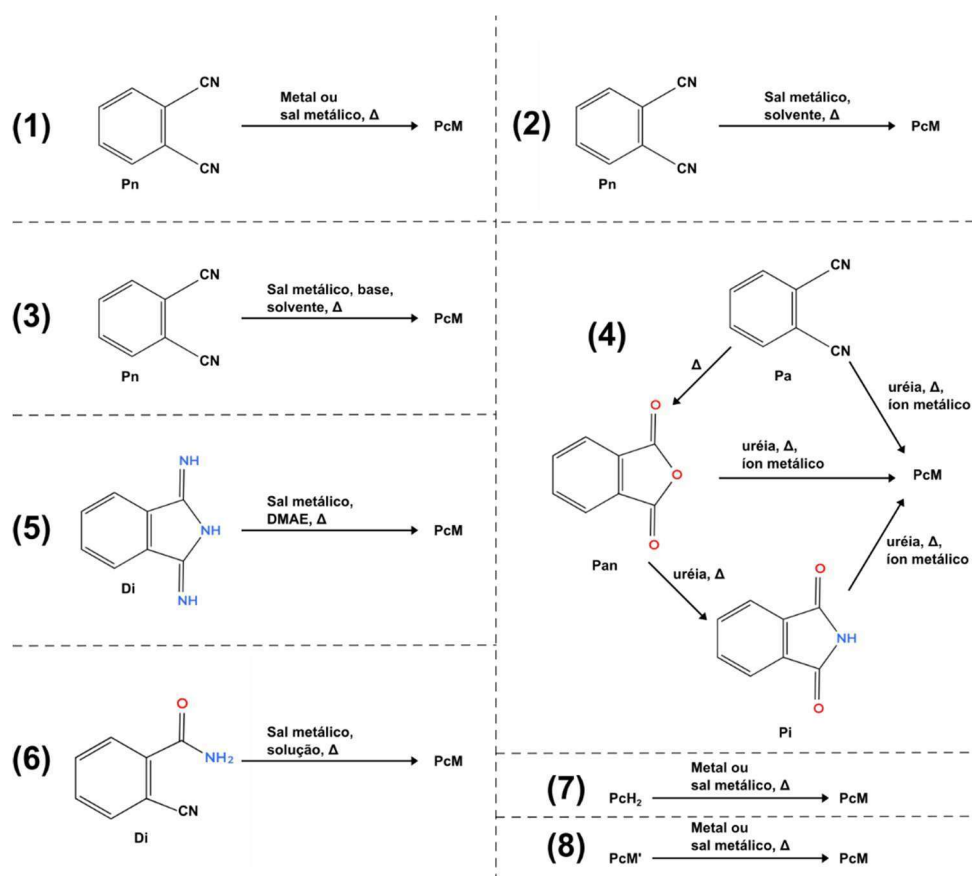


Figura 5: Esquemas representativos dos 8 métodos de síntese de Ftalocianina com centro metálico.

Abaixo serão mencionados os métodos de formação de Ftalocianina com centro metálico.

-
1. *Método a partir de ftalonitrila em reação bulk*: o aquecimento de ftalonitrila com um metal ou sal metálico em reação bulk (sem solvente) é um método direto e conveniente para a preparação de ftalocianinas (Figura 5(1)). Observa-se que a maioria das reações se inicia a temperaturas superiores a 200 °C.
 2. *Método a partir de ftalonitrila em solvente*: a formação de ftalocianina pode ser realizada em solução, utilizando solventes de alto ponto de ebulição, como quinolina, DMF, N,N-dimetilaminoetanol (DMAE) e 1-cloronaftaleno (Figura 5(2)).
 3. *Método a partir de ftalonitrila e base*: o aquecimento de ftalonitrila com uma base (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eneI (DBU) ou 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene (DBN)), um sal metálico e um solvente como pentanol promove a ciclotetramerização da ftalocianina metálica (Figura 5(3)).
 4. *Método a partir de ftalimida, ácido ftálico ou anidrido ftálico*: similar aos métodos anteriores, este método utiliza ftalimida, ácido ftálico ou anidrido ftálico como precursores, em vez de ftalonitrila (Figura 5(4)).
 5. *Método a partir de Diiminoisoindolina*: a adição de um sal metálico à ciclotetramerização de 1,3-diiminoisoindolina (Di), obtida pela reação de ftalonitrila com amônia, geralmente em refluxo de DMAE, resulta na formação da ftalocianina metálica (Figura 5(5)).
 6. *Método a partir de 2-Cianobenzamida*: a ciclotetramerização de 2-cianobenzamida na presença de um metal ou sal metálico, em reação bulk ou em solução, é utilizada para a preparação de ftalocianinas metálicas não substituídas (Figura 5(6)).
 7. *Método a partir de ftalocianina não metálica*: a complexação de PcH_2 com íons metálicos é uma reação limpa e de alto rendimento. Para a preparação de ftalocianinas metálicas não substituídas, utilizam-se solventes aromáticos de alto ponto de ebulição, como 1-cloronaftaleno ou quinolina (Figura 5(7)).
 8. *Método via troca metálica*: a troca de íons lábeis, especialmente Li^+ e Na^+ , por íons mais fortemente retidos pelo macrociclo da ftalocianina, é um método eficaz para preparar ftalocianinas metálicas insolúveis não substituídas. Este método explora a boa solubilidade de PcLi_2 e PcNa_2 em solventes polares, como etanol anidro ou acetona. A ftalocianina desejada é frequentemente obtida em forma relativamente pura por precipitação rápida da mistura reacional (Figura 5(8)).
-

Etapas da Formação de Ftalocianina

Esta seção abordará a ciclotetramerização da ftalonitrila e da diiminoisoindolina para a formação da ftalocianina, uma reação altamente exotérmica que ocorre sob condições severas (McKeown, 2003). Para investigar os mecanismos de síntese da ftalocianina, intermediários isolados foram obtidos utilizando álcoois como solventes, como representados no esquema da Figura 6.

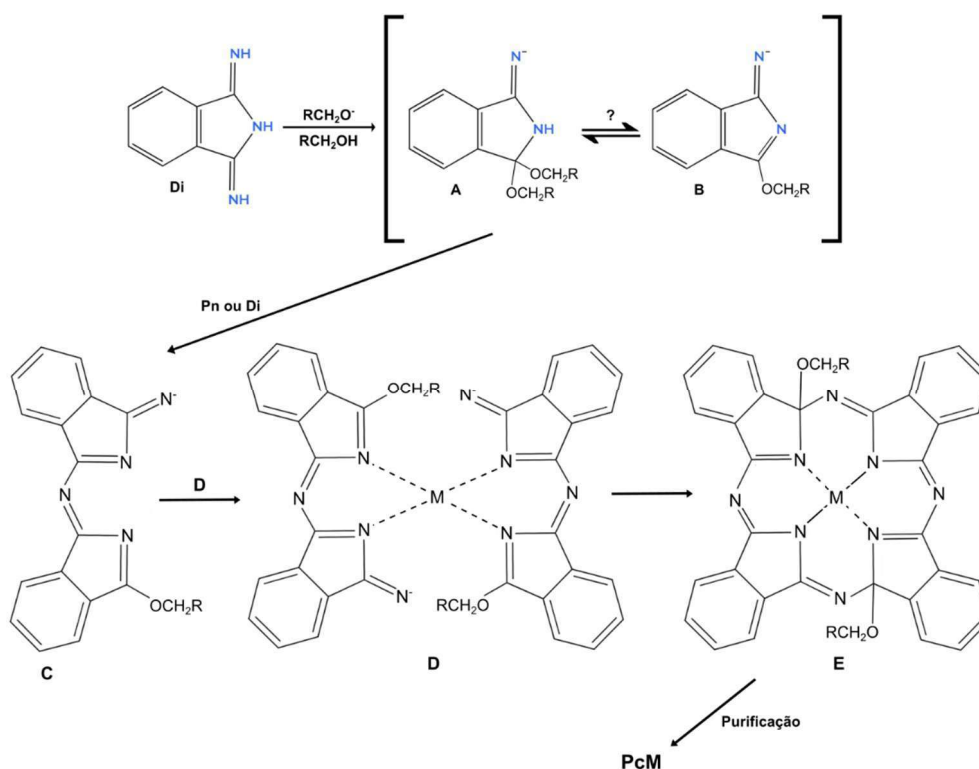


Figura 6: Representação esquemática da formação da molécula de Ftalocianina Metálica.

Os primeiros intermediários isolados foram denominados estágios A e B, Figura 6. Ambos os estágios podem favorecer a formação da ftalocianina em refluxo de pentanol. Um intermediário denominado estágio C foi preparado pela reação de 4-nitroftalonitrila com metóxido de lítio em metanol a 116 °C. Um dímero do estágio C coordenou-se a um íon Ni^{2+} , resultando na estrutura D, isolada da reação de $NiCl_2$ com diiminoisoindolina em pentanol. A formação do estágio D indica que o íon metálico

desempenha um papel importante na formação de algumas ftalocianinas. O aquecimento do complexo D ($M = Ni^{2+}$) resultou na formação de $PcNi$, com liberação de pentanol e pentanal. O fechamento do anel e a aromatização levam à formação do estágio E.

Métodos de Purificação de Ftalocianinas:

A notável estabilidade química da ftalocianina e de seus derivados com centros metálicos permite a purificação por sublimação a temperaturas de até 600 °C, sob vácuo. Outro método de purificação, que também se beneficia da estabilidade da ftalocianina, é a re-precipitação em água (ou gelo) a partir de soluções de ácido sulfúrico concentrado. Métodos convencionais de purificação podem ser aplicados a ftalocianinas que apresentam solubilidade, mesmo que parcial, em solventes orgânicos. De forma similar, derivados não substituídos contendo íons metálicos adequados (como Zn^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ru^{2+} , entre outros) podem ser extraídos e recristalizados utilizando solventes de coordenação, como a piridina.

Agregação de Ftalocianina

Aspecto Histórico:

O fenômeno de agregação de corantes orgânicos em solução é conhecido há muito tempo, precedendo a descoberta das ftalocianinas em 1907 (Snow, 2003). A observação de mudanças na cor de corantes em função do tipo de solvente e da variação de temperatura, possivelmente associadas à agregação molecular, foi proposta pela primeira vez em 1888 (Stenger, 1888). Características espectroscópicas de reversibilidade nas mudanças de cor causadas por diversos fatores em corantes orgânicos solúveis em água foram relatadas em 1908 (Shepperd, 1909), com a proposição de que a reversibilidade seria causada pelo processo de desagregação do soluto.

O primeiro espectro visível da ftalocianina, publicado em 1937 (Snow, 2003), apresentou evidências claras de agregação, embora não compreendida como tal na época. O espectro da ftalocianina de zinco sulfonada foi estudado de forma mais quantitativa sete anos depois (1944) (Sheppard; Geddes, 1944a), com a descoberta da dependência da agregação em relação ao solvente (metanol vs. água), temperatura e pH. Foi nesse trabalho que termos como "dímero", "coplanar" e "acoplamento óptico", assim como noções de tamanho, estrutura e ligações relacionadas à agregação, foram associados aos compostos de ftalocianina pela primeira vez.

Um entendimento quantitativo da agregação de corantes orgânicos surgiu com o postulado de Scheibe em 1938 (Scheibe, 1938), que distinguiu o comportamento linear e não linear dos agregados. O comportamento não linear em altas concentrações foi atribuído à formação de "polímeros". Essa afirmação do conceito de "polimerização" divergiu significativamente do conceito de equilíbrio tautomérico defendido por Holmes (Holmes, 1924) e outros pesquisadores (Merriitt, 1926; Speas, 1928). Em 1941, Rabinowitch e Epstein (Rabinowitch; Epstein, 1941) expandiram significativamente a profundidade e a amplitude do conceito de agregação de "corante polimerizado".

Em 1944, Sheppard e Geddes (Sheppard; Geddes, 1944b) argumentaram que o uso da lei simples da ação das massas para descrever a agregação de corantes orgânicos era quantitativamente inadequado. Eles concluíram que, apesar da discrepância quantitativa com a lei da ação das massas, a hipótese da dimerização oferecia a melhor interpretação da anomalia de diluição dos corantes orgânicos. Outros pesquisadores também concluíram que o equilíbrio simples de dimerização do monômero era uma simplificação excessiva (Lemin; Vickerstaff, 1947).

Em 1961, o primeiro relato de constantes de dimerização de ftalocianina foi publicado, envolvendo uma série de compostos de ftalocianina tetrassulfonados em água (Bernauer; Fallab, 1961). Um ano depois, foi publicado um relato de constantes para equilíbrios sucessivos de monômero, dímero e tetrâmero de uma ftalocianina tetrassulfonada de base livre em água (Snow, 2003).

As primeiras medições de agregação em um corante ftalocianina neutro em um solvente orgânico foram realizadas em 1972 (Monahan; Brado; DeLuca, 1972). Ftalocianinas binucleadas e multinucleadas foram sintetizadas pela primeira vez em 1985 e 1987 (Dodsworth et al., 1985; Nevin et al., 1987). Em 1986, compostos de

ftalocianina com substituintes de éter coroa periférico foram sintetizados, visando obter estruturas agregadas bem definidas com polidispersões controladas (Hendriks et al., 1986; Kobayashi; Nishiyama, 1986; Koray; Ahsen; Bekâroğlu, 1986). As ftalocianinas octa-o-substituídas, conhecidas desde 1987, apresentam tendência diminuída de agregação, dependendo do comprimento da cadeia do substituinte (Cook et al., 1987, 1995). Em 1997, o crescimento de substituintes dendriméricos na periferia do anel de ftalocianina foi relatado como uma abordagem para suprimir a agregação (Kimura et al., 1997).

Natureza do Processo de Agregação da Ftalocianina:

A agregação da ftalocianina é geralmente descrita como uma associação coplanar de anéis, que progride de monômeros para dímeros e complexos de ordem superior, impulsionada por interações atrativas não ligadas (Snow, 2003). Presume-se que a estrutura do monômero, caso incorpore um íon metálico complexado, esteja livre de ligantes axiais covalentemente ligados que poderiam interferir na aproximação de um segundo monômero. A estrutura agregada é uma característica de interesse no contexto de corantes orgânicos em geral e de compostos de ftalocianina em particular.

Na formação de agregados maiores que o dímero, observa-se geralmente uma distribuição de tamanhos de agregados, cuja amplitude depende do tamanho relativo das constantes de formação de agregados individuais. A maioria dos corantes orgânicos, incluindo ftalocianinas, exibe propriedades espectrais anômalas no espectro visível, mas compartilham diversas características em comum (Snow, 2003). Assim, a progressão de estruturas atribuídas a essas bandas é: monômero, dímero, agregado H (oligomérico) e agregado J (polimérico). A banda H, ou agregado H, é uma observação geral para muitos corantes orgânicos, incluindo ftalocianinas, enquanto a banda J, ou agregado J, é observada sob um conjunto muito restrito de condições, apenas com corantes selecionados, alguns dos quais são conhecidos para ftalocianinas. Na Figura 7, são apresentados os esquemas que representam os tipos de agregados obtidos para as moléculas de ftalocianina, retirada da referência (Snow, 2003). Vale ressaltar que até o momento de publicação desta referência, os estados agregados das ftalocianinas eram representados ocorrer por meio de ligação química através dos grupos químicos nas

regiões periféricas (substituintes) ou por meio de ligação química no centro metálico, mantendo para todos os casos um agregado do tipo H, como também as moléculas serem representadas alinhadas uma com relação à outra, indicando existir uma simetria quando formado o agregado.

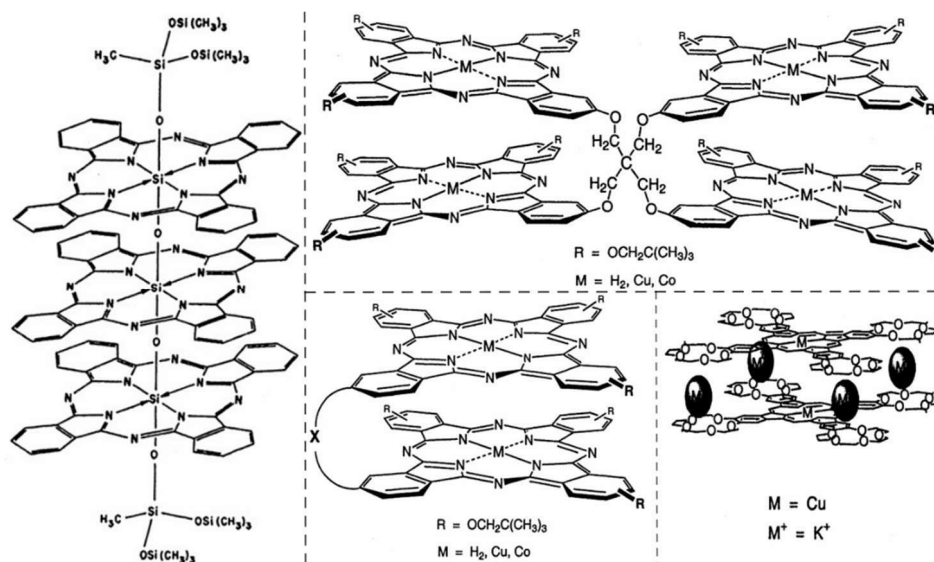


Figura 7: Representações esquemáticas das formações de agregados para moléculas de Ftalocianina com centro metálico. Imagens retiradas de (Snow, 2003).

O Material de Estudo

Ftalocianina de Zinco:

A Ftalocianina de Zinco (ZnPC), uma molécula de fórmula química $C_{32}H_{16}N_8Zn$ e estrutura molecular como visto na Figura 8(1), foi adquirida da Sigma-Aldrich (96490-25G Mr 577,92, CAS 14320-04-8, Lot&Filling code: 1187020 53605201) já sintetizada e em estado sólido na forma de um pó (ver Figura 8(2)).

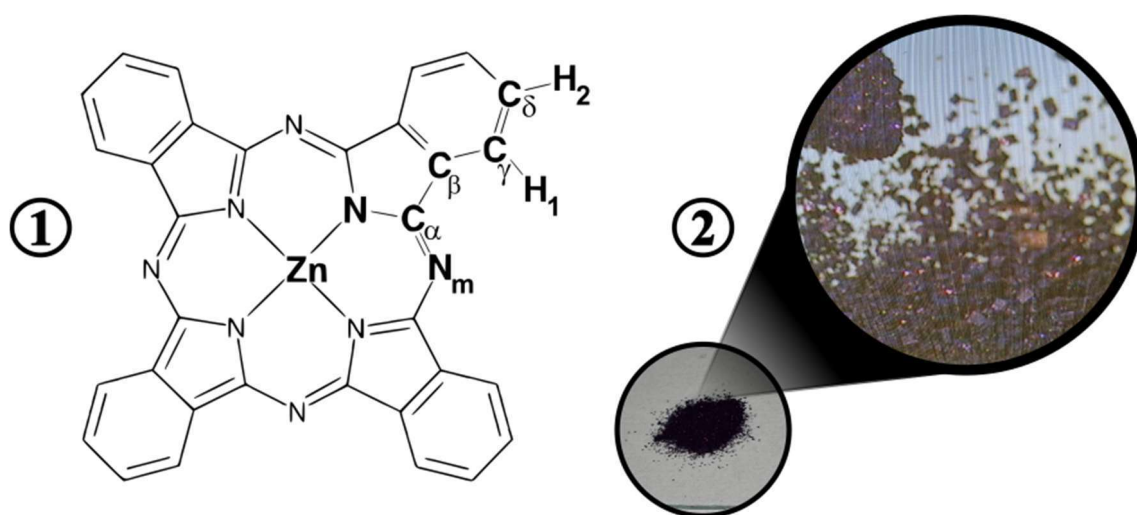


Figura 8: (1) Estrutura molecular da Ftalocianina de Zinco. (2) Imagem do pó de ZnPC à esquerda e, em ampliação à direita, uma imagem de microscópio do pó para visualização das estruturas amorfas formadas pelo amontoado do material.

Para o presente trabalho, a diluição do material em diferentes concentrações foi feita seguindo o objetivo de estudar o comportamento do sistema agregado até o estado possivelmente isolado, ou seja, em um estado muito diluído onde a interação molécula-molécula pode ser desconsiderada. O solvente utilizado foi o Dimetilsulfóxido (DMSO) P.A.-A.C.S. ($[\text{CH}_3]_2\text{SO}$, P.M. 78,13, Synth [D1011.01.BJ], Lote: 200239), que foi capaz de diluir o material sem que a estrutura molecular sofresse qualquer dano ou modificação, permitindo o estudo direto da formação dos agregados. O processo de preparo das amostras é descrito como: pesou-se uma quantidade de massa de ZnPC de 0,6 mg e a transferiu para um tubo de ensaio; em uma proveta graduada (10 mL de volume máximo) mediu-se 10 mL de DMSO; adicionou-se os 10 mL de DMSO no tubo de ensaio com a massa de ZnPC e agitou-se mecanicamente a solução, que apresentou uma solução homogênea, de forma empírica, em concentração calculada de 10^{-4} mol/L; fez-se a diluição da solução com 1 mL de ZnPC em DMSO (10^{-4} mol/L) para 9 mL de DMSO, formando nova solução com concentração calculada de 10^{-5} mol/L; repetiu-se o processo novamente para formar a solução de concentração 10^{-6} mol/L; fez-se ao final uma solução de concentração saturada de ZnPC em DMSO, usando uma massa de 5,8 mg de ZnPC em 10 mL de DMSO. As amostras foram definidas de acordo com o valor de concentração, com exceção da mais concentrada que recebeu um nome mais adequado, sendo assim temos a identificação das amostras como apresentado na Tabela

1 e visto nas Figuras 8(2) e 9. Vale ressaltar que durante o processo de preparo das amostras outros solventes foram usados, tais como: Clorofórmio e Água ultrapura. Porém, não foi observado de forma empírica a formação de soluções homogêneas após tentativas de dissolver o material usando agitador mecânico e agitador ultrassônico, consequentemente, tais solventes foram desconsiderados para o trabalho.

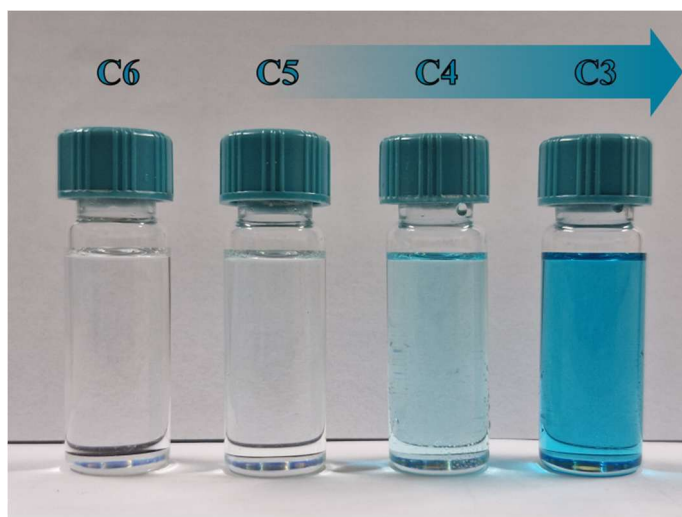


Figura 9: Amostras de ZnPC dissolvidas em DMSO em diferentes concentrações conforme indicado pelas nomenclaturas indicadas sobre cada frasco. A seta gradiente (em azul) aponta a direção do aumento da concentração. O valor da concentração de cada amostra é indicado na Tabela 1.

Tabela 1: Identificação das amostras usadas no trabalho (coluna da esquerda) juntamente com o respectivo valor das concentrações (coluna da direita).

Identificação	Concentração
C6	10^{-6} mol/L
C5	10^{-5} mol/L
C4	10^{-4} mol/L
C3	saturado
<i>Powder</i>	pó

Capítulo 3 Absorção

Fundamentos teóricos

Absorção Óptica Linear (AOL), na comunidade científica, é uma técnica experimental comumente usada para a caracterização de materiais. Ela teve sua origem a partir da contribuição de dois pesquisadores Johann Heinrich Lambert (1760) (Lambert, 1892) e August Beer (1852) (Beer, 1852) que foram os pilares para o desenvolvimento da lei que rege o comportamento da absorção, que é a conhecida lei de Beer-Lambert, que possibilita a caracterização da estrutura eletrônica de materiais. Tal caracterização foi reportada recentemente por Amri e colaboradores (Amri et al., 2024) ao utilizarem de medidas de absorção para caracterizar o ligante HL (1,3-diphenyl-2-(2-phenylhydrazono)propane-1,3-dione) e seu complexo com Cu (II), identificando as bandas presentes nos espectros. Para o caso do ligante HL, identificaram que as bandas pertenciam aos movimentos dos anéis aromáticos nas transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e das transições $n \rightarrow \pi^*$ dos grupos C=O e C=N, individualmente, já para o complexo com o Cu (II) os espectros de absorção contribuíram para a identificação da sua geometria molecular estrutural. Além disso, a técnica pode ser utilizada para caracterizar sistemas físicos de transferência de cargas, como é o caso do artigo do Asiri (Asiri et al., 2012) e colaboradores de 2012. Nele, os pesquisadores utilizaram da técnica de absorção para caracterizar um sistema doador-aceitador de cromóforos composto por diciano, ciano, acetato de etil e acetato de dimetil como a parte aceitadora e N-metil dibenzo[b]pyrole como doador, sintetizados por condensação Knoevenagel. Com os espectros de absorção, Asiri e colaboradores identificaram os máximos de absorção dos cromóforos assim como um deslocamento para o vermelho (*red-shift*) no máximo de absorção do material, que é um comportamento natural de sistemas de transferência de carga.

Outra aplicação para o uso da espectroscopia de absorção é para a caracterização de material orgânico dissolvido (DOM, *dissolved organic matter*) (Korak; McKay, 2024; Yan et al., 2012) e material cromóforo orgânico dissolvido (CDOM, *chromophoric dissolved organic matter*) (Birdwell; Engel, 2010), ambos extraídos de ambientes aquáticos e, material orgânico natural (NOM, *natural organic matter*) (Zhang

et al., 2023a). Nesses artigos a técnica era usada para complementar a análise e caracterização ou, como base para o desenvolvimento de outras técnicas para atender melhor as condições enfrentadas no processo.

Ainda no contexto de caracterização, temos Gonçalves e colaboradores (Goncalves et al., 2004) que utilizaram da técnica para estudar a formação de agregados do composto de asfalto do petróleo puro. O composto foi diluído em soluções de tolueno e sua absorbância foi analisada em função da concentração. Como resultado do estudo, verificaram que a formação de agregado diminui quando na forma octilada. Ray e colaboradores (Ray et al., 2015), em 2015, utilizaram de espectroscopia de absorção para caracterizar quantitativamente a estabilidade de colóides de nanopartículas metálicas, além de desenvolver o parâmetro PIP (particle instability parameter) que se baseia na espectroscopia de absorção UV-Vis para caracterizar instabilidades coloidais.

Stoll e colaboradores (Stoll et al., 2016), em 2016, utilizaram de absorbância UV e detecção espectrométrica de massa acoplados à cromatografia líquida bidimensional para caracterização de anticorpos terapêuticos e produtos similares. E, em 2019, Conceição e colaboradores (Conceição et al., 2019) estudaram a possibilidade de aplicar a espectroscopia de absorção no UV-Vis e a fluorescência no monitoramento dos níveis de oxidação do óleo extraído de sementes de gergelim branco e a degradação do seu biodiesel à temperatura de 110° C por vários tempos. Por fim, eles concluem que a absorção no UV-Vis pode ser utilizada no monitoramento quantitativo da degradação por oxidação de óleo vegetal e biodiesel. Com isso, através dos resultados dos trabalhos descritos acima fica evidente que a técnica de absorção é válida e fundamental para a caracterização de materiais.

Uma maneira conceitual e relativamente simples de descrever o fenômeno físico da absorção é o seguinte: considere um átomo qualquer em seu estado fundamental que, sob a incidência de uma fonte de energia eletromagnética, recebe energia e consequentemente promove um elétron para o estado excitado de maior energia. Como consequência dessa transição de estados, parte da intensidade do feixe de excitação incidente é absorvida pelo átomo, resultando na redução da intensidade do feixe transmitido. Tal comportamento descrito acima (Valeur, 2001), pode ser representado de maneira didática e intuitiva no esquema apresentado na Figura 10(a).

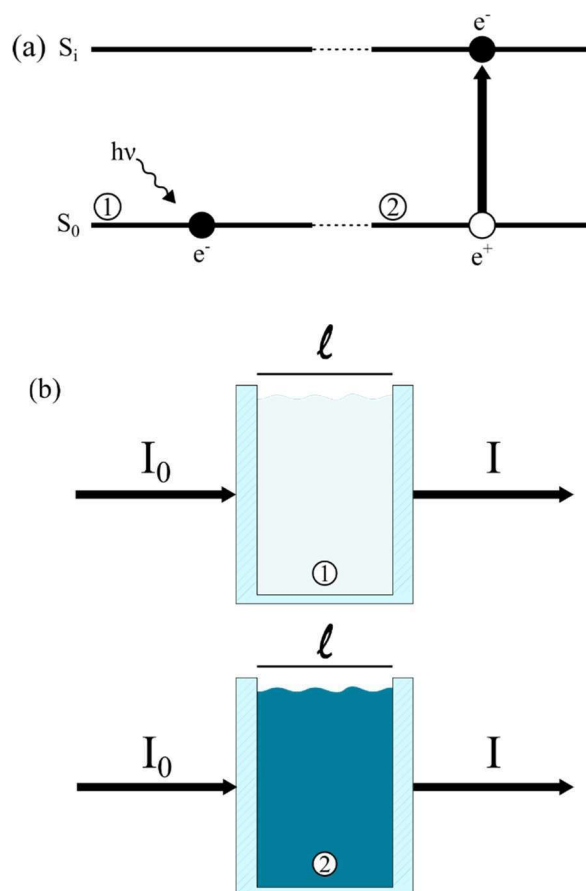


Figura 10: (a) Diagrama simplificado para exemplificar o efeito da absorção do fóton pelo elétron a partir o seu estado fundamental. Em (1) está representado a configuração inicial para o sistema, em que o elétron (no nível fundamental S_0) é atingido pelo fóton com energia $h\nu$ (energia necessária para ocorrer a transição eletrônica). Em (2) está representado a transição eletrônica que o elétron pode realizar para níveis mais energéticos (S_i), caracterizando o fenômeno da absorção de fóton. (b) Representação esquemática da absorção em cubetas com (1) o solvente usado para diluir a amostra e (2) a amostra. Em (1), a medida é feita com a cubeta e o solvente como referência para a medida da amostra que é representada em (2). Com isso, é possível extrair os possíveis efeitos de interferência causados pela absorção por parte da cubeta e do solvente usados.

Considerando a Figura 10(b), podemos aprofundar mais sobre o processo de absorção descrito anteriormente. Importante destacar que neste trabalho não lidamos com a análise de átomos isolados, mas sim moléculas e, para isso, usamos uma lei que permite estudar a absorção de sistemas mais complexos. A lei em questão é a Lei de Beer-Lambert, que estuda tanto sistemas de átomos isolados quanto sistemas moleculares mais complexos, desde que esteja no limite de validade linear ($A(\lambda) < 1$)

da equação 1. Na Figura 10(b), temos que um feixe de radiação eletromagnético incide sob uma amostra com intensidade $I_0(\lambda)$ e, ao passar pela amostra parte dessa intensidade será absorvida pelo material, resultando na medição de um novo valor de intensidade $I(\lambda)$ no detector. Com isso, a lei de Beer-Lambert no diz que a relação entre essas intensidades é dada pela seguinte equação (Valeur, 2001):

$$A(\lambda) = \log \left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right) = \varepsilon(\lambda)cl \quad (1)$$

em que $A(\lambda)$ é a absorbância em função do comprimento de onda, $\varepsilon(\lambda)$ é o coeficiente de extinção molar [$\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$], c é a concentração [molL^{-1}] e, l o comprimento da cubeta por onde o feixe percorre [cm].

Por fim, temos que com a técnica de absorção óptica linear podemos extrair outras informações a respeito do *gap* de energia do material, porém no trabalho, buscamos com a técnica AOL avaliar a forma de linha da absorção da Ftalocianina de Zinco a comparando com a literatura, com isso validando os resultados obtidos no trabalho. Além disso, buscamos identificar as duas bandas de absorção principais da molécula, nos indicando quais os comprimentos de onda iremos utilizar para caracterizar nossas amostras, bem como, avaliar o comportamento da amostra em função do solvente e da concentração.

Metodologia experimental

As medidas de Absorbância foram feitas utilizando o Espectrofotômetro UV-VIS 800XI FEMTO (ver Figura 45 no Apêndice), disponibilizado pelo Grupo de Espectroscopia de Materiais (GEM) do Instituto de Física da UFU. O equipamento pode efetuar leituras de absorbância e transmitância, contemplando um intervalo de captura de 190 a 1100 nm, com passos de 2 nm. Na Figura 11 está o esquema da montagem experimental de um espectrofotômetro para as medidas de Absorbância.

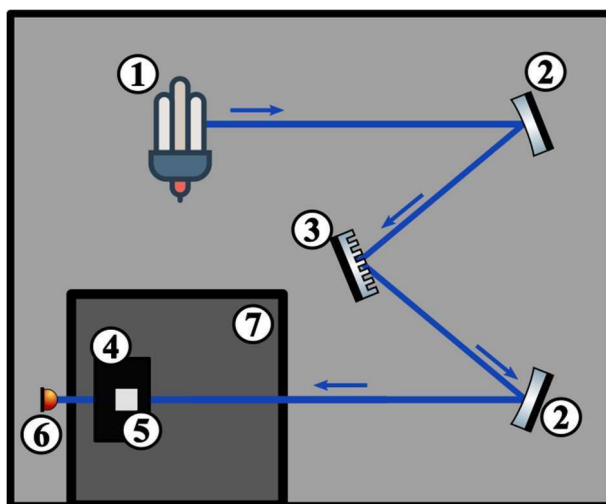


Figura 11: Esquema de montagem experimental de um espectrofotômetro genérico, que utiliza do design de monocromador Czerny-Turner, para representar uma medida experimental de Absorbância. Na figura, (1) lâmpada de excitação (uma lâmpada de Deutério e uma de Tungstênio); (2) espelhos côncavos para direcionar o feixe de luz pelo caminho óptico; (3) grade de difração, (4) suporte porta-amostra; (5) porta-amostra; (6) fotodiodo de detecção de intensidade de luz; (7) compartimento para posicionar a amostra.

Para realizar as medidas, primeiramente faz-se a linha de base com o equipamento sem a cubeta ou qualquer amostra, com intuito de avaliar qualquer erro ou falha no equipamento. Em seguida faz-se a linha de base utilizando a cubeta de quartzo (1x1cm) em que serão feitas as medidas junto com o solvente usado para a diluição. Assim, o efeito da presença da cubeta e do solvente são minimizados nas medidas das amostras. Por fim, os espectros de absorbância das amostras são obtidos para posteriormente obter as bandas de absorção do material.

Resultados e discussões

As medidas de Absorbância (Abs) foram realizadas e verificadas por meio de comparação com um espectro de Abs obtido no banco de dados da PhotochemCAD (Taniguchi et al., 2023)(ver Figura 12). Na Figura 12, fica evidente a presença das duas bandas principais identificadas para a molécula, conforme indicado na literatura (Ayari et al., 2024; Ueno et al., 2012), que são a banda de Soret (B) em 300 nm e a banda Q por

volta de 670 nm. A primeira validação usando a técnica de Abs, ocorreu com a amostra de ZnPC diluído em Clorofórmio (Figura 12). É possível notar na Figura 12 que a solução apresenta um alargamento significativo da banda de Abs do ZnPC que, por sua vez, dificulta a caracterização do material impedindo a identificação da banda de Abs, conforme visto no espectro de referência.

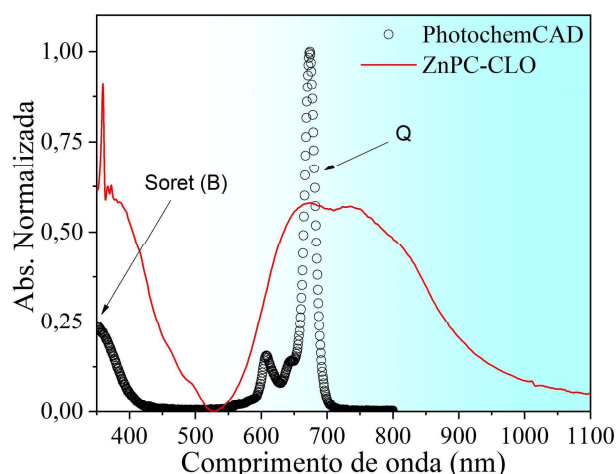


Figura 12: Espectros de absorção normalizados para as amostras de Ftalocianina de Zinco com a referência da PhotochemCAD (bola preta) (Taniguchi et al., 2023) e a amostra de ZnPC diluída em Clorofórmio (linha vermelha).

Com as amostras de ZnPC diluídas em diferentes concentrações em solvente DMSO, medidas de Abs foram feitas e são apresentadas na Figura 13 juntamente com o espectro de referência. Avaliando a forma de linha dos espectros da Figura 13 de modo qualitativo comparado ao espectro de referência, nota-se que a forma de linha das amostras de ZnPC coincide de maneira aproximada com os máximos de absorção da referência, confirmando que o material estudado no trabalho está de acordo com a literatura. Ainda sobre a forma de linha, a mudança na concentração do ZnPC não interfere no comportamento foto-físico de absorção da molécula e, além disso, apresenta que o solvente DMSO não interage ou interfere na absorção óptica do material, oposto ao que foi visto para o solvente Clorofórmio, que não só impede a diluição da molécula apresentando caráter heterogêneo na solução como também demonstra o alargamento da banda de absorção como consequência à formação de agregados (Ayari et al., 2024). Importante ressaltar que o espectro de Abs da amostra C3 não foi apresentado pois sua

concentração ultrapassa o limite de linearidade da lei de Beer-Lambert, ultrapassando o limite da escala de medida do equipamento. Na Figura 46 no Apêndice, são apresentadas as medidas de Abs do solvente DMSO feito em cubetas de quartzo e vidro, para validação da transparência do solvente na região do UV-VIS de interesse, indicando que não teriam chances de absorção ao usarmos os lasers de excitação com comprimentos de onda de 405 nm, 514 nm ou 635 nm.

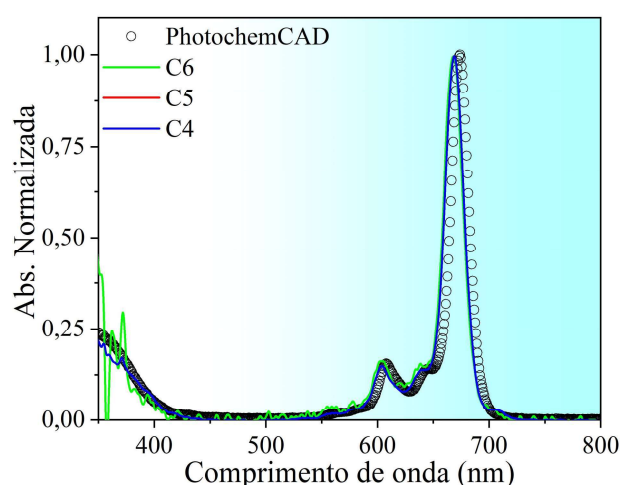


Figura 13: Espectros de absorção normalizados para amostras de ZnPC diluídas em DMSO com a referência da PhotochemCAD (bola preta), a amostra na menor concentração C6 (linha verde), a amostra na concentração C5 (linha vermelha) e a amostra na concentração C4.

Analisando de maneira mais quantitativa, para a ZnPC temos duas bandas principais que são indicadas, a banda Q e a banda Soret (B) (Ayari et al., 2024; Ueno et al., 2012), nos comprimentos de onda de 670 nm e 300 nm, respectivamente. Na Figura 13, nota-se que há pequenos deslocamentos nas bandas de absorção dependendo da concentração. Tais deslocamentos podem estar associados à quantidade de absorvedores contidos em cada solução, que possibilitam um aumento de absorções na região dos estados agregados, pois esses estados representam as ligações do tipo $\pi - \pi^*$. Outra hipótese para o deslocamento comparado ao espectro de referência é com relação ao tipo de solvente usado pela PhotochemCAD, que descreve ter usado solução de Piridina como solvente. Na Tabela 2, são apresentados os parâmetros obtidos dos ajustes das curvas de absorção por gaussianas da amostra C5 e do espectro de referência (ver Figura 63 no Apêndice) e, como já mencionado, os valores de comprimento de onda máximo

da absorção ($\lambda_{\text{máx}}$), área abaixo da curva (A), largura a meia altura (w), parâmetro de precisão do ajuste (Adj-R²) e intensidade no comprimento de onda máximo da absorção ($I(\lambda_{\text{máx}})$) obtidos para a amostra C5 estão próximos aos valores obtidos para o espectro de referência.

Tabela 2: Parâmetros obtidos do ajuste por gaussianas das curvas dos espectros de Abs para o espectro de referência (PhotochemCAD) e a amostra C5 (Figura 63 no Apêndice).

Parâmetros de ajuste					
<i>Amostra/REF</i>	$\lambda_{\text{máx}}$	A (área)	w (largura meia altura)	Adj-R ²	I ($\lambda_{\text{máx}}$)
<i>PhotochemCAD</i>	344,7±0,1	18,60±0,07	72,8±0,2	0,99948	0,2454
	567±3	0,4±0,1	23±6	0,99804	0,0216
	583±1	0,2±0,1	12±3	0,99804	0,0242
	610,0±0,1	3,60±0,06	24,1±0,5	0,99804	0,1466
	645,0±0,2	3,57±0,08	24,9±0,6	0,99804	0,1407
	674,02±0,02	19,93±0,05	19,35±0,05	0,99804	0,9743
<i>C5</i>	339,8±0,5	20,3±0,5	83±2	0,98084	0,2279
	561±4	0,5±0,2	29±8	0,99961	0,0175
	578,3±0,9	0,2±0,1	11±3	0,99961	0,0189
	605,5±0,2	3,82±0,07	25,7±0,5	0,99961	0,1393
	640,3±0,3	3,57±0	24,5±0,3	0,99961	0,1368
	668,84±0,05	20,7±0,1	19,4±0,1	0,99961	1,0021
	684,7±0,6	0,7±0,2	12±2	0,99961	0,0517
	701±2	0,9±0,2	26±4	0,99961	0,0304

Capítulo 4 Fotoluminescência

Fundamentos teóricos

A Fotoluminescência (*Photoluminescence*, PL) é uma técnica fundamental para a caracterização da estrutura eletrônica dos materiais. Sua relevância na comunidade científica é indicada pelo número de artigos que podem ser encontrados a respeito de seu uso na caracterização de materiais. Em 2022, Radiul e colaboradores (Radiul et al., 2022) utilizaram de uma técnica baseada em espectroscopia de fluorescência para estudar o comportamento de agregação da rodamina B diluída em água, etanol e propanol. Já Rodrigues e colaboradores (Dos Santos Rodrigues et al., 2023), em 2023, fizeram um artigo de revisão demonstrando as aplicações da espectroscopia de fluorescência em caracterizar mudanças na conformação de proteínas e contatos intermoleculares. A PL ainda pode ser usada na caracterização de materiais que sejam usados no dia a dia, como é o caso do trabalho desenvolvido por Barreto e colaboradores (Barreto et al., 2021), publicado em 2021, em que utilizaram da espectroscopia de fluorescência para identificar e quantificar o composto de melamina usado para adulteração de leite.

No ano de 2022, tivemos alguns trabalhos que seguiram nessa mesma linha de aplicação, com Santos e colaboradores (Santos et al., 2022) usando da técnica junto de *machine learnig* para uma quantificação direta dos fenólicos dos vinhos vermelhos (tradicionalmente conhecidos por vinho tinto); Tang e colaboradores (Tang et al., 2022), em seu artigo de revisão, evidenciando o uso de espectroscopia de fluorescência para identificar e validar a autenticidade de óleos comestíveis de madeira, próprios para o consumo humano; Matveyeva e colaboradores (Matveyeva et al., 2022), utilizaram da técnica para estudar podridão, estragos e doenças em frutos e vegetais, viabilizando a possibilidade de utilizar a técnica para a separação de alimentos saudáveis dos defeituosos. Ainda no ano de 2022, Zeng e colaboradores (Zeng et al., 2022), realizaram um estudo utilizando de uma técnica baseada em espectroscopia de fluorescência para analisar o estado fisiológico de plantações e as respostas delas quanto às mudanças no ambiente e, por se tratar do campo, Zhang e colaboradores (Zhang et al., 2021b) (2021)

realizaram um estudo utilizando de espectroscopia de fluorescência junto com análises estatísticas para investigar poluição em águas subterrâneas em áreas de atividade pecuária.

Além de trabalhos para caracterização de materiais, temos também artigos como o de Santos e colaboradores (Dos Santos et al., 2022) de 2022, que utilizaram de fluorescência junto com análise de *machine learnig* para a identificação e diagnóstico da doença de Alzheimer. Com isso, considerando os artigos listados acima, fica evidente que a técnica além de fundamental é comumente usada pela comunidade científica, validando seu uso para o desenvolvimento deste trabalho.

Assim como a absorção óptica linear, a PL é uma técnica que funciona a partir da interação da radiação com a matéria (Valeur, 2001). Considerando o esquema da Figura 14, um sistema simples para uma compreensão didática do efeito da fotoluminescência temos, como já informado na sessão anterior, a promoção de um elétron do nível do estado fundamental para o nível do estado excitado (absorção). Com o elétron no estado excitado e sabendo que a natureza possui uma preferência quanto a manter o sistema na configuração de menor energia (estado mais estável), o elétron transiciona para o estado fundamental podendo liberar um quantum de energia (fóton). Essa energia liberada, o fóton, possui comprimento de onda relativo à diferença de energia dos dois níveis, o excitado menos o fundamental.

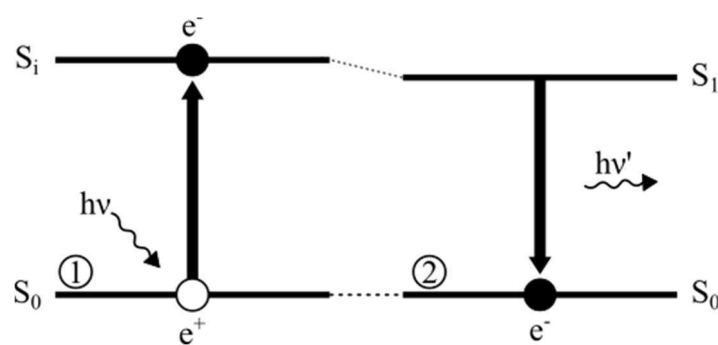


Figura 14: Diagrama esquemático para representação simplificada dos níveis de energia eletrônicos os quais o elétron possivelmente ocupa no processo de PL. Em (1), está representado o processo de absorção de um fóton (com energia $h\nu$) pelo elétron para realizar a transição $S_0 \rightarrow S_i$, necessária para o efeito da PL. Em (2), está representado o decaimento radioativo do elétron do nível mais energético para o fundamental (transição $S_i \rightarrow S_0$), ocasionando na liberação de um fóton com energia $h\nu'$. Importante destacar que $\nu' \leq \nu$.

A teoria e os conceitos relacionados ao efeito da fotoluminescência são amplamente estudados na literatura. Para o trabalho, iremos explorar de maneira mais direta os conceitos principais e relevantes para a análise do nosso material. Seguindo para uma descrição mais aprofundada sobre a fotoluminescência, podemos usar o diagrama de Perrin-Jablonski (Figura 15), que apresenta de maneira intuitiva todas as possíveis transições eletrônicas que acontecem no material durante a interação da radiação com a matéria (Valeur, 2001).

Inicialmente, o material é sujeito a incidência de uma fonte de excitação de comprimento de onda apropriada para ocorrer a promoção de um elétron do nível singlete fundamental S_0 para os níveis singlete excitados S_i , tal processo físico foi discutido anteriormente com processo de absorção de um fóton. Com o elétron nos níveis de maior energia (S_i) acontecem processos de relaxação vibracional ou de conversão interna não radioativos (IC), que fazem com que o elétron ocupe o nível S_1 . Ainda, em meio aos processos que podem ocorrer com o elétron quando está nos níveis excitados, temos o cruzamento intersistemas (ISC), que é quando há a probabilidade de ocorrer a inversão de *spin*, promovendo o elétron para os níveis eletrônicos tripleto (T_1), ocasionando o fenômeno da Fosforescência, que é um efeito de emissão atrasada. Já a Fluorescência ocorre quando o elétron, ocupando o nível S_1 , decai de maneira radioativa para o nível S_0 , emitindo um fóton. Importante destacar que a fluorescência, que depende do comprimento de onda de excitação, pode ser intensificada com a intensidade da fonte de excitação, que aumenta a probabilidade da absorção de fótons, aumentando a probabilidade da ocorrência de decaimentos radioativos, já que é possível acontecer decaimentos não radioativos do S_1 para S_0 .

Outro ponto a destacar é que a fluorescência possui comprimento de onda usualmente menor que o usado na absorção e, tal efeito é observado no diagrama da Figura 15 ao considerar as setas verticais como energias. Esse comportamento é descrito por Stokes que diz que a Fluorescência de um material deve ser energeticamente igual ou menor que a Absorção e que a diferença entre o máximo de Absorção com o máximo de Fluorescência é o deslocamento de Stokes. Vale ressaltar que os fenômenos da absorção e emissão de fóton está sujeito à regra de ouro de Fermi, que estabelece quais as transições eletrônicas permitidas e quais são proibidas.

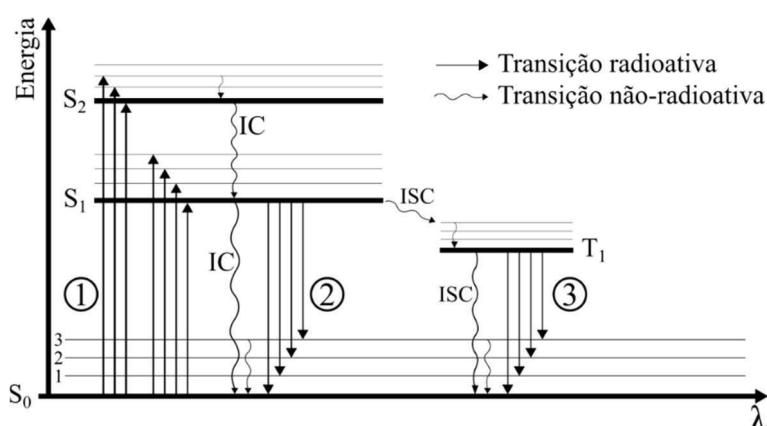


Figura 15: Diagrama de energias baseado na descrição de Perrin-Jablonski para representação dos fenômenos de interação da radiação com a matéria. Na figura temos que S_0 representa o estado singleto eletrônico fundamental, $S_{i=1ou}$ representa o estado singleto eletrônico excitado, T_1 representa o estado tripleto eletrônico, ISC representa processo de cruzamento intersistemas e, IC representa processo de conversão interna. Em (1) são os processos de Absorção, (2) os processos de Fluorescência e, (3) os processos de Fosforescência.

Considerando o tipo de material a ser estudado no trabalho, a molécula de Ftalocianina de Zinco, ainda temos um conceito relevante para relembrar, o conceito de orbitais moleculares. Como as moléculas são compostas por átomos ligados, é natural nos apoiarmos em um conceito como o dos orbitais moleculares para poder estudar a Ftalocianina de Zinco. A teoria dos orbitais estabelece que os orbitais σ (ligante) e σ^* (antiligante) são compostos por dois orbitais atômicos s ou um s e um p , já os orbitais moleculares π (ligante) e π^* (antiligante) são compostos por dois orbitais atômicos p . Como já mencionado anteriormente e considerando o modelo dos orbitais moleculares, a absorção de um fóton possibilita a promoção de um elétron do orbital π para o orbital π^* , caracterizando uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$. O conjunto de orbitais em uma molécula compõem as bandas, sendo as ocupadas por elétrons as bandas de valência e, as não ocupadas de bandas de condução. No entanto, o termo banda é do contexto de materiais semicondutores em física do estado sólido, para a espectroscopia de materiais moleculares, o termo mais adequado é o de orbitais moleculares. Assim, em fotoluminescência, os orbitais moleculares que consideramos são: o orbital molecular ocupado (valência) mais alto (HOMO, *Highest Occupied Molecular Orbital*) composto

pelos orbitais π e σ e, o orbital molecular não ocupado (condução) mais baixo (LUMO, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) composto pelos orbitais σ^* e π^* (Valeur, 2001).

Por fim, neste trabalho, buscamos utilizar de medidas de PL para caracterizar o material identificando quais as transições eletrônicas e validando-as com o que se tem na literatura. Além disso, verificar a mudança no comportamento da PL com a variação da concentração da Ftalocianina de Zinco.

Fotoluminescência de Excitação

A Fotoluminescência de Excitação (PLE, *Photoluminescence Excitation*) é uma técnica que utiliza dos mecanismos da fotoluminescência, descritos na seção anterior, para estudar seu espectro de absorção. Explicando melhor essa informação, a PLE estuda quais as bandas de absorção estão contribuindo para determinada emissão, através de uma comparação direta com o espectro de absorção. Esse estudo permite a identificação da quantidade de espécies que existem na amostra, pois para uma espécie na amostra o espectro de PLE é idêntico ao espectro de absorção e, caso sejam diferentes os espectros de PLE com o de absorção, é uma indicação de que há mais de uma espécie contribuindo para tal emissão, ou se há qualquer espécie que não emita/contribua para a emissão.

Para obter um espectro de PLE, seguimos com todas as etapas de caracterização de uma amostra: primeiramente medindo seu espectro de absorção e identificando o comprimento de onda máximo da absorção ; usando uma fonte de excitação com comprimento de onda de $\lambda_{Abs_{max}}$, mede-se o espectro de PL e identifica-se o comprimento de onda máximo da PL ($\lambda_{PL_{max}}$); por fim, configura-se o detector para medir a intensidade de luz centrado no comprimento de onda $\lambda_{PL_{max}}$ e varia-se a fonte de excitação por todo o intervalo de comprimento de onda ($\lambda_i < \lambda_{PL_{max}}$) disponível no equipamento, construindo assim o espectro de PLE.

Além da identificação de outras espécies que podem estar presentes na amostra, é possível caracterizar o tipo de formação de agregados. Existem dois tipos principais, bastante citados na literatura que foram inicialmente introduzidos por Michael Kasha (Hochstrasser; Kasha, 1964; Kasha; Rawls; Ashraf El-Bayoumi, 1965; KASHA, 1959;

Kasha, 2012; McRae; Kasha, 1958), são os tipos de agregação H e J. Davydov (Davydov, 1971), McRae e Kasha, considerando a teoria de éxcitons, presumiram que nos agregados do tipo H, o acoplamento Coulombiano é positivo, resultando em uma banda de estados singletos (éxcitons) em que os estados de maior energia consomem toda a força do oscilador. Já os agregados do tipo J são quando o acoplamento Coulombiano é negativo, a força do oscilador é focada para o éxciton de menor energia. Depois, McRae e Kasha (McRae; Kasha, 1958), relacionaram o sinal do acoplamento Coulombiano com a orientação relativa entre os cromóforos vizinhos, levando a uma associação “lado-a-lado” dos dipolos de transição para os agregados do tipo H e “cabeça-com-cauda” dos dipolos de transição para os agregados do tipo J. O espectro de PLE, conforme indicado na Figura 16, tende a deslocar para o azul com agregados do tipo H e para o vermelho com agregados do tipo J.

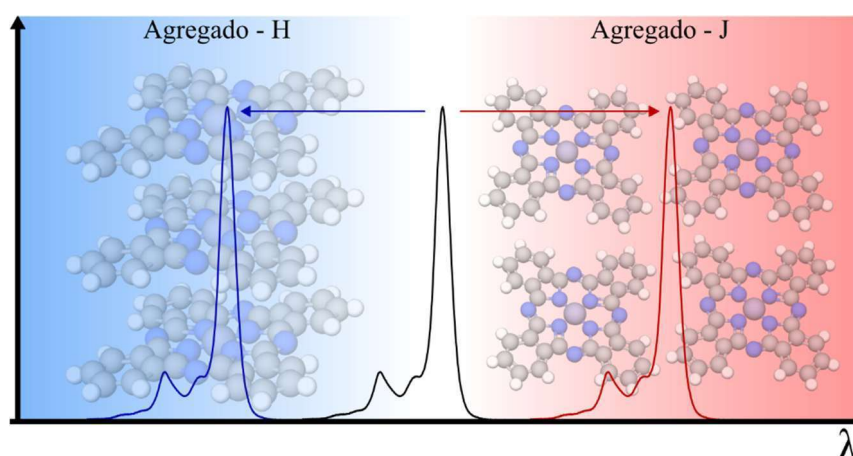


Figura 16: Representação dos agregados do tipo J e H, indicando de maneira simplificada quais os deslocamentos para cada um dos tipos. Como o agregado do tipo J permite apenas transições para níveis de menor gap de energia, a banda de absorção desloca para o vermelho (menor gap de energia, maior comprimento de onda), já o agregado do tipo H, as transições acontecem para níveis de maior gap de energia, conseqüentemente deslocando a banda de absorção para o azul (maior gap de energia, menor comprimento de onda).

Com isso, os espectros de PLE obtidos neste trabalho fornecerão informações a respeito da quantidade de espécies que contribuem para a emissão da molécula e qual o tipo de formação de agregado que acontece quando estudamos o material do estado isolado para o seu estado concentrado.

Metodologia experimental

As medidas de Fotoluminescência (PL) foram obtidas por duas montagens experimentais distintas: (i) equipamento comercial utilizando um Fluorímetro RF-5301pc Spectrofluorophotometer (Shimadzu, Cat.NO. 206.24801.92, Serial.NO. A40195203683 SA, com lâmpada de Xenônio) com faixa de comprimento de onda de sensibilidade de 220 a 900 nm (ver Figuras 17 e 47 no Apêndice) e (ii) uma montagem utilizando como fonte de excitação uma lâmpada de Xenônio e um monocromador descrito no esquema da Figura 18 ou utilizando um laser como está descrito no esquema da Figura 19. Além dessas, tem-se também as medidas de Fotoluminescência de Excitação (PLE), que são feitas utilizando o Fluorímetro acima mencionado.

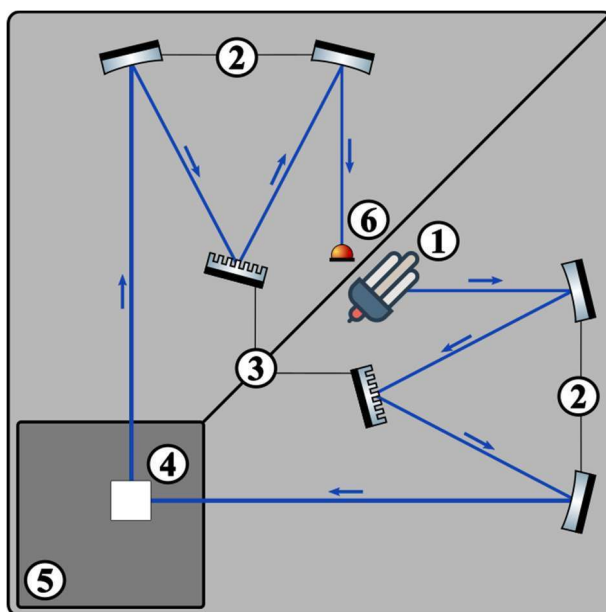


Figura 17: Esquema de montagem experimental de um Fluorímetro genérico, que utiliza do design de dois monocromadores Czerny-Turner, para representar uma montagem para medidas experimentais de Fotoluminescência (PL) e Fotoluminescência de Excitação (PLE). Na figura, (1) lâmpada de Xenônio para excitação; (2) espelhos côncavos; (3) grade de difração; (4) porta-amostra; (5) compartimento para posicionar a amostra; (6) fotodiodo de detecção de intensidade de luz.

Considerando o equipamento da Figura 47 no Apêndice e o esquema da Figura 17, o procedimento a ser seguido para medir os espectros de PL são conforme descritos a seguir: com a amostra devidamente colocada em uma cubeta adequada para a medida, abre-se o compartimento de amostra do equipamento (posição 5 na Figura 17) e coloca no porta amostra (posição 4 na Figura 17), a cubeta contendo a amostra. Assim, o compartimento de amostra do equipamento (posição 5 na Figura 17) é então fechado para que se possa realizar a medida de PL. No software do Fluorímetro, na aba de configurar parâmetros, seleciona-se a função de emissão e configura-se os parâmetros conforme o experimento que será realizado: valor do comprimento de onda de excitação que será utilizado para excitar a amostra, intervalo do eixo x (comprimento de onda) ou faixa de comprimento de onda que se deseja medir o espectro de emissão da amostra, intervalo do eixo y (intensidade), aberturas das fendas de entrada e saída (configuradas para otimizar o espectro de PL medido) e, velocidade de aquisição de espectro. Com os parâmetros configurados no software, aperta-se na sequência o botão de aquisição e, aguarda-se a medida ser finalizada. Por fim, salva-se o espectro de PL medido. O mesmo procedimento é feito para obter os espectros de PLE, porém a função selecionada é excitação, ao invés de emissão na aba de configuração de parâmetros. Esse procedimento conforme descrito foi realizado para as amostras nas diferentes concentrações.

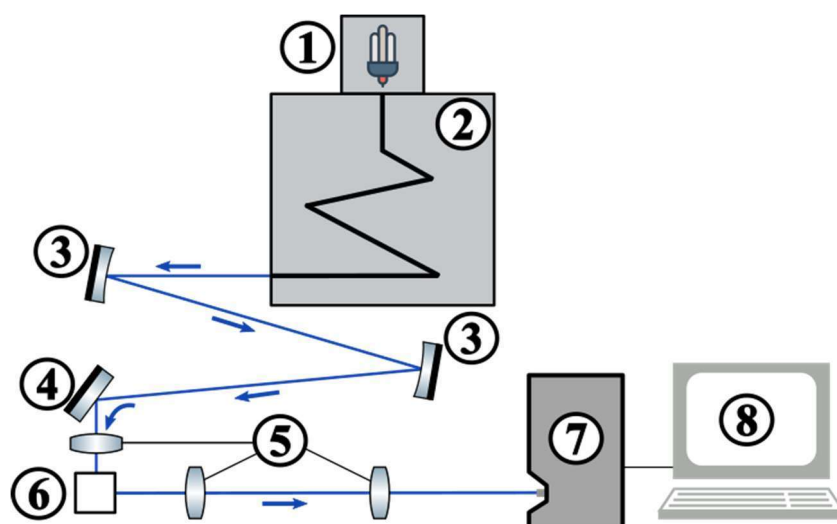


Figura 18: Esquema da montagem experimental do sistema com lâmpada como fonte de excitação, para medidas de Fotoluminescência (PL). Na figura, (1) lâmpada de excitação; (2) monocromador com design Czerny-Turner; (3) espelhos côncavos; (4) espelho plano; (5) lentes

convergentes; (6) porta-amostra; (7) espectrofotômetro de detecção; (8) computador para controle do espectrofotômetro.

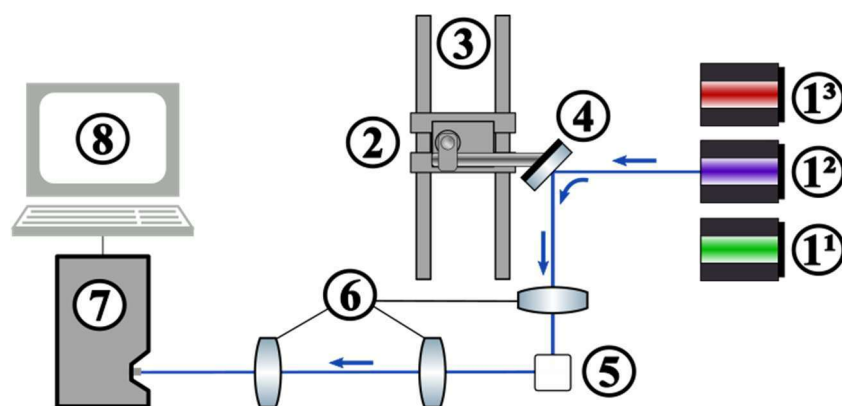


Figura 19: Esquema da montagem experimental do sistema com lasers como fonte de excitação, para medidas de Fotoluminescência (PL). Na figura, (1) lasers de excitação (1514 nm, 2405 nm e 3635 nm); (2) carrinho de seleção de laser; (3) trilho de seleção de laser; (4) espelho plano; (5) porta-amostra; (6) lentes convergentes; (7) espectrofotômetro de detecção; (8) computador para controle do espectrofotômetro.

Seguindo para as montagens feitas em bancada, como visto nas Figuras 18 e 19, a principal diferença entre os dois sistemas são a fonte de excitação utilizada para as medidas. Para o primeiro caso, foi utilizado a lâmpada ISS (model 11650, serial 1117) com controlador de corrente ISS (model 81030, serial 646), acoplada ao mon cromador Newport (model 74125, serial 618) (Figura 48 no Apêndice), que apesar de possuir uma faixa ampla de comprimentos de onda, sua intensidade luminosa é pequena comparada as outras fontes de excitação, que são os LaserLine Laser IZI 405 nm (Figura 49 no Apêndice), o laser de Argônio da Coherent INNOVA (model I70C serial 13LMJ1017010) (Figura 50 (1) no Apêndice) e o laser 635 nm montado pelo Prof. Dr. Maurício Foschini (Figura 50 (2) no Apêndice), que possuem uma faixa estreita de comprimento de onda, porém com maior intensidade de emissão. Cada uma dessas fontes de luz possuem o ajuste adequado para direcionar o feixe de luz até a amostra, usando elementos ópticos como lentes e espelhos conforme visto na Figura 18 e 19. A partir da amostra, os demais elementos presentes na montagem experimental são similares como: par de lentes para colimar o feixe de luz emitido da amostra, filtro de energia para filtrar a luz de excitação (usado conforme a fonte de excitação),

espectrofotômetro Ocean Optics USB4000. As medidas nesses *setups* acontecem, independente da fonte de excitação, da seguinte forma: posiciona-se a amostra no porta amostra; incide a luz de excitação; mede-se a emissão com o espectrofotômetro; salva-se o arquivo para análise posterior.

Para ajuste da forma de linha das curvas de PL obtidas, utilizou-se o software LSLS (*Luminescence Spectrum Line Shape*), que é um software projetado pelo aluno Giovani em seu trabalho de conclusão de curso, sob orientação do Prof. Dr. Alexandre Marletta (Bortolini De Oliveira, 2023; Oliveira et al., 2024). O software foi desenvolvido para calcular a forma de linha de espectros de emissão por meio do ajuste de um espectro teórico a um espectro experimental e, com isso, obter parâmetros relacionados ao acoplamento elétron-modo vibracional do material estudado e a energia média do gap, que representa a média das diferentes energias do gap presentes na banda responsável pela emissão de fótons. Na Figura 51 no Apêndice, temos a imagem da interface inicial do software para critério de apresentação.

Resultados e discussões

Medidas de Fotoluminescência:

As medidas de Fotoluminescência (PL), obtidas usando os sistemas experimentais descritos anteriormente, são apresentadas nesta seção. Na literatura não foram encontrados quaisquer artigos ou materiais que apresentassem um espectro de PL da ZnPC para título de comparação com os espectros medidos neste trabalho, exceto, um espectro de PL de uma amostra de Ftalocianina de Zinco diluído em solvente Piridina obtido do banco de dados da PhotochemCAD (Taniguchi et al., 2023) que, por sua vez, foi usado como espectro de referência para validação dos espectros de PL obtidos.

Os espectros de PL, usando o fluorímetro comercial (Figura 47 no Apêndice), foram obtidos considerando os valores de comprimento de onda máximo da absorção listados na Tabela 2 e, são apresentados por amostra todas as excitações (Figura 20) e por excitação todas as amostras (Figura 21 e 22). Avaliando qualitativamente os espectros, nota-se que a forma de linha dos espectros medidos no Fluorímetro se

assemelha à do espectro de referência. Vale ressaltar que, de acordo com as informações do banco de dados da PhotochemCAD, o espectro de referência foi obtido usando um Spex FluoroMax, com comprimento de onda de excitação de 650 nm, e não foi informado a concentração usada para a amostra de ZnPC em solvente Piridina, usada para medir o espectro. Considerando as diferenças de solvente, comprimento de onda de excitação e ignorando os deslocamentos provocados pela diferença na concentração das soluções, é possível afirmar que os espectros de PL obtidos neste trabalho são de amostras de Ftalocianina de Zinco diluídas em DMSO, possibilitando o estudo da molécula partindo do estado isolado (C6, menor concentração) para o estado agregado (C3, maior concentração). Ainda no contexto de análise qualitativa, medidas usando a montagem experimental (Figura 18) foram realizadas, no entanto a forma de linha dos espectros diferiu muito com o aumento da concentração. Assim, apenas os espectros da Figura 20 foram analisados quantitativamente e os valores obtidos da análise por meio de gaussianas (ver Figuras 64 – 67 no Apêndice) são apresentados na Tabela 3.

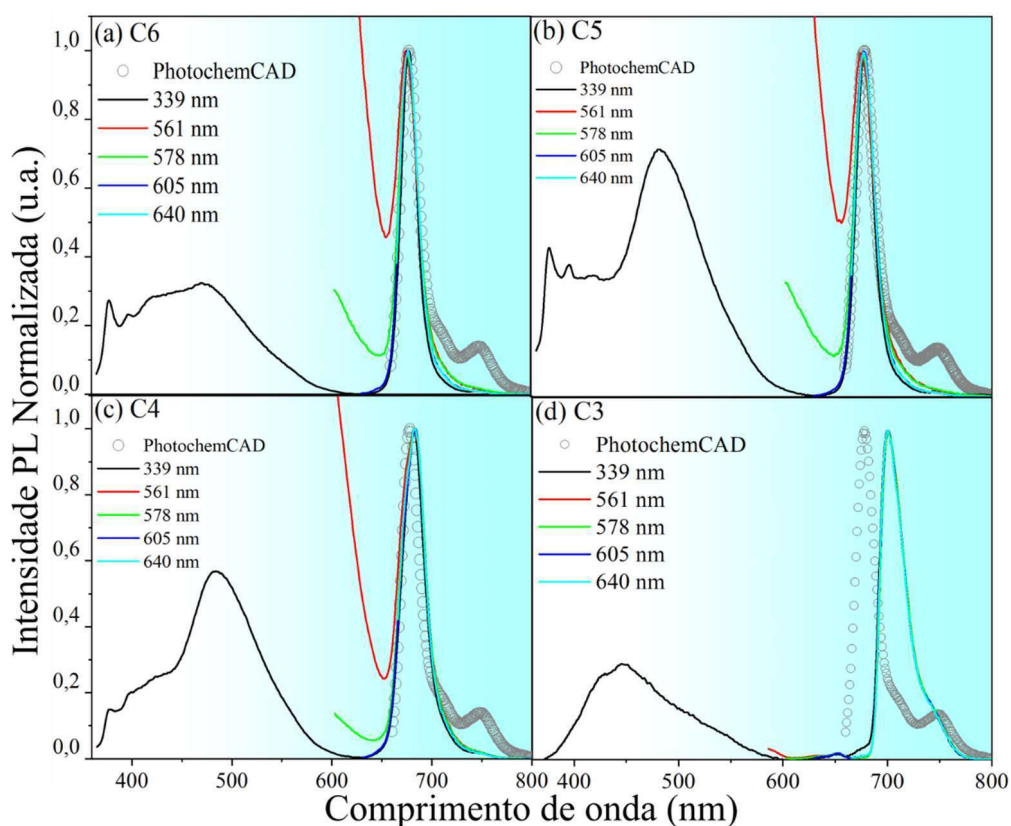


Figura 20: Espectros de PL normalizados das amostras de ZnPC diluído em DMSO em diferentes concentrações, excitados com diferentes comprimentos de onda. Em (a) é a solução de menor concentração C6, (b) a solução de concentração C5, (c) a solução de concentração C4

e, (d) a solução de maior concentração C3. O intervalo de comprimento de onda usado para os gráficos foi de 350 – 800 nm.

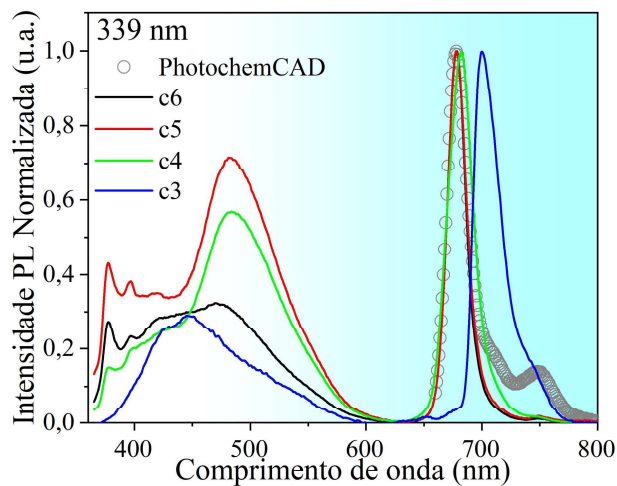


Figura 21: Espectros de PL normalizados das amostras de ZnPC diluído em DMSO em diferentes concentrações, excitados com comprimentos de onda de 339 nm.

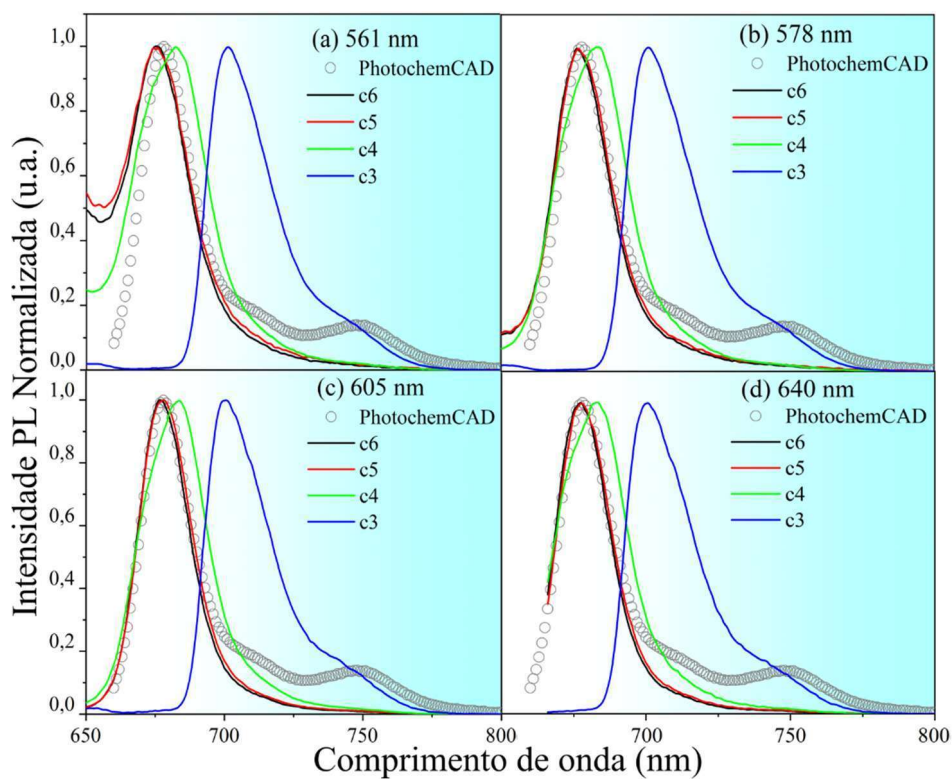


Figura 22: Espectros de PL normalizados das amostras de ZnPC diluído em DMSO em diferentes concentrações, excitados com diferentes comprimentos de onda. Em (a) é a excitação de 561 nm, (b) a excitação de 578 nm, (c) a excitação de 605 nm e, (d) a excitação de 640 nm.

Tabela 3: Parâmetros obtidos do ajuste por gaussianas das curvas dos espectros de PL para as amostras de ZnPC em DMSO em diferentes concentrações (Figuras 64 – 67 no Apêndice).

Dados Espectros						
<i>Amostra</i>	λ_{EM}	$\lambda_{m\acute{a}x}$	A (área)	w (largura meia altura)	Adj-R ²	I ($\lambda_{m\acute{a}x}$)
C3	339 nm	711±9	12±13	23±7	0,99987	0,4823
	561 nm	708,7±0,6	15±2	21±1	0,99925	0,6459
	578 nm	708,7±0,5	14±1	21,1±0,9	0,99936	0,6394
	605 nm	711±3	12±4	21±2	0,99979	0,5326
	640 nm	709±1	12±2	21±1	0,99979	0,5614
C4	339 nm	681,50±0,05	16,7±0,3	20,7±0,2	0,99992	0,7604
	561 nm	683,4±0,3	15,1±0,9	20,6±0,6	0,99958	0,6978
	578 nm	683,3±0,1	17,3±0,4	21,2±0,3	0,99970	0,7734
	605 nm	683,2±0,2	18±3	21,0±0,5	0,99992	0,8057
	640 nm	683,4±0,1	18±2	19,6±0,8	0,99988	0,8534
C5	339 nm	677,8±0,2	16±5	16,9±0,5	0,99993	0,8901
	561 nm	677,1±0,1	16,0±0,6	21,6±0,4	0,99919	0,6972
	578 nm	676,3±0,6	14±2	17,7±0,4	0,99954	0,7600
	605 nm	679,3±0,2	14,9±0,5	19,5±0,2	0,99995	0,7169
	640 nm	679±2	20±10	20±4	0,99987	0,7665
C6	339 nm	678±1	14±11	17±2	0,99994	0,8177
	561 nm	677,0±0,1	16,1±0,6	21,2±0,4	0,99919	0,7279
	578 nm	675,3±0,6	12±3	17,2±0,5	0,99961	0,6765
	605 nm	681±2	12±4	20±2	0,99980	0,5337
	640 nm	678±1	11±5	17±3	0,99987	0,5906

Consultando os valores da Tabela 3 e fazendo o cálculo aproximado do valor médio dos comprimentos de onda máximos de emissão, temos para cada amostra seu respectivo valor: C6 ~ 677,86 nm; C5 ~ 677,90 nm; C4 ~ 682,96 nm; C3 ~ 709,68 nm. Comparando os valores na Tabela 3 e observando a posição das bandas de emissão nas

Figuras 20 (a) – (d), é possível notar que independentemente do comprimento de onda de excitação usado, o pico de emissão segue aproximadamente o mesmo valor, indicando que em cada concentração não há mudanças na conformação da molécula causada por fatores do meio. Comparando entre as concentrações, os valores médios aproximados seguem aumentando o comprimento de onda máximo de emissão com o aumento na concentração de ZnPC. Tal comportamento de deslocamento para maiores comprimentos de onda (deslocamento para o vermelho) indica que as amostras estão no estado isolado na concentração C6 e, em C3, estão no estado agregado. Com isso, tem-se a confirmação da possibilidade de estudar a formação dos estados agregados da molécula de Ftalocianina de Zinco com o DMSO como solvente.

Com os resultados obtidos até então confirmando o comportamento da formação dos estados agregados, o estudo migrou para outra montagem experimental com os lasers de 405 nm e 635 nm de comprimento de onda de excitação, como visto na Figura 19, para confirmar o mesmo comportamento com uma fonte de excitação de maior resolução e potência. O laser de comprimento de onda de 635 nm foi usado por ser a fonte de excitação disponível no laboratório mais próxima ao máximo da banda de absorção da molécula de Ftalocianina de Zinco, já o laser de 405 nm foi usado para confirmar o mesmo já observado na Figura 20, que foi emissão na mesma posição de comprimento de onda independentemente da fonte de excitação. Na Figura 23 são apresentados os espectros de PL por excitação com todas as concentrações e, na Figura 52 no Apêndice, comparando a concentração com as diferentes fontes de excitação.

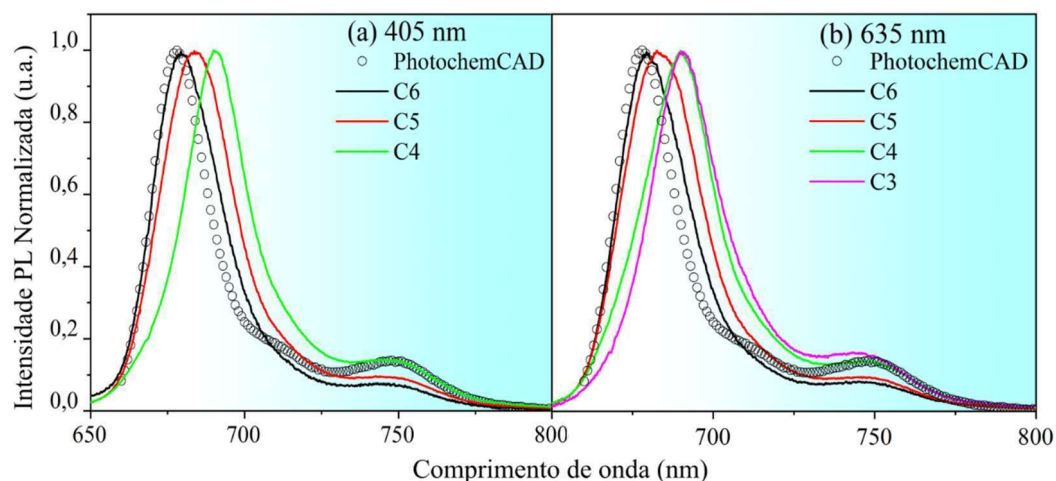


Figura 23: Espectros de PL normalizados das amostras de ZnPC diluído em DMSO em diferentes concentrações, excitados com diferentes comprimentos de onda. Em (a) é a excitação de 405 nm e (b) a excitação de 635 nm.

Analisando qualitativamente os espectros da Figura 23, é possível identificar o comportamento do deslocamento do pico de emissão para o vermelho com o aumento da concentração das soluções, o mesmo já observado anteriormente na Figura 20. Na Tabela 4, são apresentados os valores obtidos da análise por gaussianas (ver Figuras 68 no Apêndice) dos espectros da Figura 23. Analisando quantitativamente os dados da Tabela 4, é possível confirmar o mesmo deslocamento do comprimento de onda máximo de emissão. Com isso, tem-se a confirmação da formação dos estados agregados por montagens experimentais que utilizam dois tipos de fonte de excitação (lâmpada e laser).

Tabela 4: Parâmetros obtidos do ajuste por gaussianas das curvas dos espectros de PL para as amostras de ZnPC em DMSO em diferentes concentrações, usando laser 635 nm com fonte de excitação (Figura 68 no Apêndice).

Dados Espectros

<i>Amostra</i>	$\lambda_{\text{máx}}$	A (área)	w (largura meia altura)	Adj-R ²	I ($\lambda_{\text{máx}}$)
C3	680±1	6±1	28±1	0,99974	0,2138
	689,99±0,04	9,6±0,5	17,5±0,2	0,99974	0,5147

	700,5±0,9	14±1	33±1	0,99974	0,4033
	744,2±0,2	5,01±0,08	34,6±0,3	0,99974	0,1366
	744±1	2,9±0,1	122±2	0,99974	0,0225
C4	684,2±0,2	13,4±0,5	28,7±0,2	0,99993	0,4387
	691,05±0,02	5,5±0,1	15,4±0,1	0,99993	0,3367
	699,4±0,4	14±1	44±1	0,99993	0,2935
	748,9±0,2	3,3±0,2	30,7±0,5	0,99993	0,102
	750±20	2±1	90±10	0,99993	0,0262
C5	675,1±0,1	7,0±0,3	17,4±0,1	0,99994	0,3761
	686,5±0,1	13,2±0,3	20,5±0,2	0,99994	0,6074
	695,26±0,08	12,49±0,09	45,0±0,2	0,99994	0,2608
	741±2	2,11±0,09	105±2	0,99994	0,0189
	748,29±0,07	2,27±0,03	30,9±0,2	0,99994	0,0692
C6	676,3±0,1	11,2±0,4	17,08±0,08	0,99988	0,6202
	687,0±0,3	7,9±0,4	19,3±0,3	0,99988	0,3909
	693,6±0,1	10,09±0,09	44,0±0,3	0,99988	0,2197
	738±2	1,58±0,09	111±3	0,99988	0,0178
	747,2±0,1	2,02±0,04	31,9±0,3	0,99988	0,0639

Com o software LSLS (descrito na seção Métodos experimentais deste capítulo), foi possível analisar as curvas de PL das amostras de ZnPC e, obter informações complementares à nossa discussão. Na Tabela 5, são apresentados os parâmetros obtidos por meio do ajuste da forma de linha das curvas experimentais considerando cada espectro de PL contendo apenas uma espécie (ver Figuras 69 – 71 no Apêndice).

Tabela 5: Parâmetros de simulação da forma de linha dos espectros de PL das amostras de ZnPC obtidos com o software LSLS (Figuras 69 – 71 no Apêndice). Os parâmetros fornecidos pelo programa são: EW o comprimento de onda de excitação, E00 a energia de transição eletrônica de emissão, d o parâmetro de energia média do *gap*, E01 a energia do primeiro modo vibracional, E02 a energia do segundo modo vibracional, E03 a energia do terceiro modo vibracional e, a energia dissipada pelo modo vibracional respectivo, S1 referente a E01, S2 referente a E02 e, S3 referente a E03. Os parâmetros fixos utilizados nos ajustes das curvas

foram temperatura em 300 K, comprimento de onda inicial de 600 nm e comprimento de onda final de 900 nm. Os comprimentos de onda de excitação de 339 nm e 640 nm foram medidos com o Fluorímetro e o comprimento de onda de excitação de 635 nm, foi medido por laser de diodo.

<i>Amostra</i>	EW (nm)	E00 (nm)	d (cm⁻¹)	E01 (cm⁻¹)	E02 (cm⁻¹)	E03 (cm⁻¹)	S1	S2	S3
<i>C3</i>	339	701	130	258	678	747	0,300	0,060	0,050
	640	700	130	258	678	747	0,300	0,050	0,050
	635	690	225	591	1107	1340	0,120	0,120	0,010
<i>C4</i>	339	682	235	591	676	1340	0,035	0,025	0,010
	640	681	250	591	676	1340	0,040	0,030	0,010
	635	690	235	591	1140	1340	0,110	0,100	0,020
<i>C5</i>	339	679	200	591	676	1340	0,300	0,020	0,015
	640	678	200	591	676	1340	0,040	0,020	0,010
	635	683	250	591	1140	1340	0,110	0,030	0,050
<i>C6</i>	339	678	200	591	1340	-	0,040	0,010	-
	640	678	200	591	1340	-	0,060	0,010	-
	635	680	230	591	1140	1340	0,120	0,020	0,050

Considerando os valores apresentados na Tabela 5, podemos confirmar o que já foi observado anteriormente com relação ao deslocamento das curvas para maiores comprimentos de onda com o aumento na concentração da molécula de Ftalocianina de Zinco. Considerando a coluna E00, para valores fixos da coluna EW, é notável o aumento no valor de comprimento de onda de emissão com o aumento da concentração, o que está em acordo com o observado anteriormente que ocorre quando a concentração de uma molécula aumenta na solução (deslocamento para o vermelho). Considerando a coluna com os valores do parâmetro d, temos que com o aumento na concentração o parâmetro tende a diminuir. Como o parâmetro d está relacionado ao grau de desordem do sistema, é o indicativo de que com o aumento na concentração, a molécula aparenta formar um estado mais ordenado, o que demonstra que o estado concentrado (agregado) seja um estado estável. Considerando as colunas dos parâmetros S1, S2 e S3, temos que com o aumento na concentração, a energia dissipada nos modos vibracionais tem um aumento significativo nas suas contribuições para o espectro de emissão. Tal parâmetro

pode indicar que com o aumento na concentração, a interação entre a molécula aumente, o que corrobora nossa afirmação da formação de um estado agregado com o aumento da concentração da molécula de ZnPC.

Medidas de Fotoluminescência de Excitação:

Os espectros de Fotoluminescência de Excitação (PLE) foram obtidos usando o equipamento Fluorímetro (Figura 47 no Apêndice), como descrito na sessão anterior. Usando os valores de comprimento de onda de emissão dos espectros de PL da sessão anterior, os espectros de PLE foram medidos para as amostras de ZnPC nas diferentes concentrações e, tais espectros são apresentados na Figura 24.

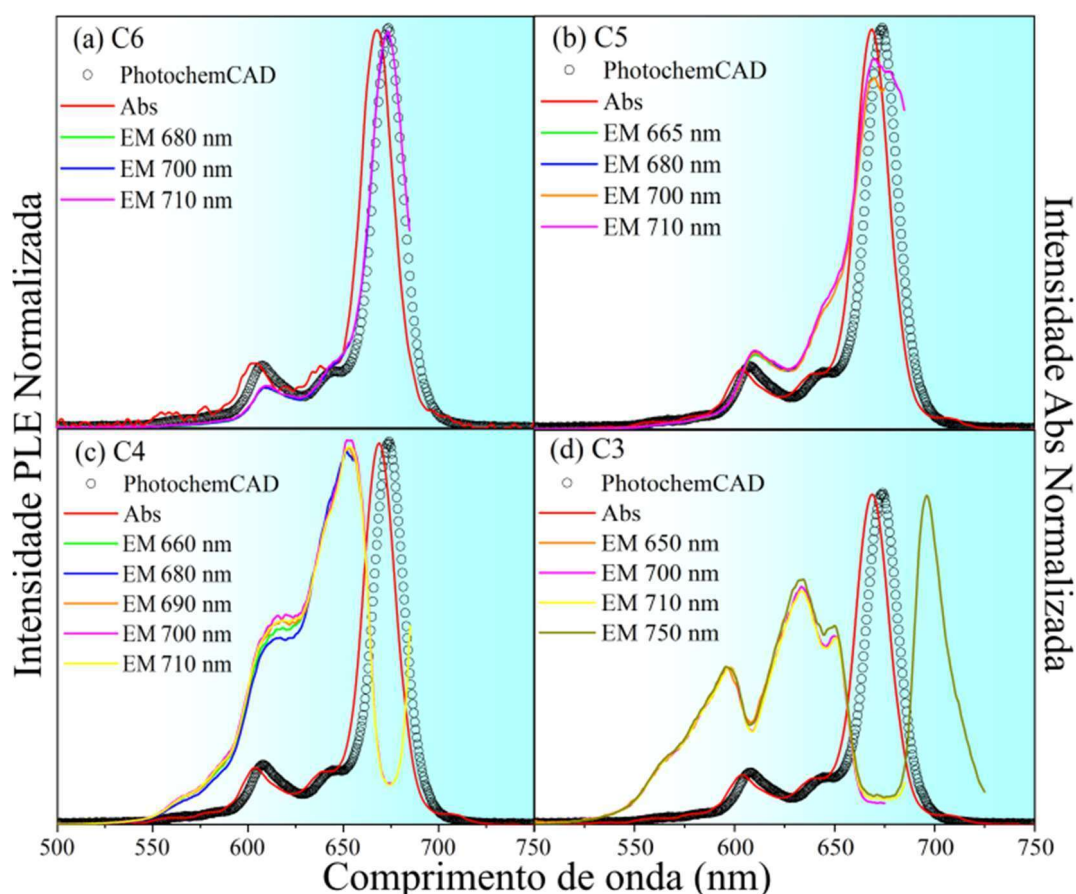


Figura 24: Espectros de PLE e Abs normalizados das amostras de ZnPC diluídas em DMSO, separadas por concentração com diferentes comprimentos de onda de emissão.

A análise de um espectro de PLE possibilita estudar espécies contidas em uma amostra que contribuem para a emissão, assim é possível entender melhor como o meio, a concentração, possam interferir na emissão da molécula estudada. Caso não ocorra nenhum efeito de interação com a molécula, a forma de linha do espectro de PLE coincide exatamente com o espectro de Abs. Caso alguma interação aconteça, o espectro de PLE irá diferir do espectro de Abs e, essa diferença é o que possibilita inferir que há mais de uma espécie contribuindo para a emissão da amostra. No entanto, não é possível através de medidas de PLE identificar com precisão e exatidão a quantidade de espécies que contribuem para a emissão, apenas sendo possível identificar se existem mais de uma espécie e qual o possível tipo de espécies que podem estar presentes na amostra. Levando isso em consideração, os espectros de PLE da Figura 24 foram analisados e, considerando a variação na concentração, tem-se que: a amostra C6 (estado isolado) possui o espectro de PLE coincidente ao espectro de Abs; a amostra C5 (estado intermediário isolado-agregado) aparenta uma mudança na forma de linha do espectro mas continua próximo do espectro de Abs; a amostra C4 (estado com pouca agregação) demonstra maior desvio do espectro de Abs, indicando a presença de mais de uma espécie contribuindo para a emissão; a amostra C3 (saturada/agregada) indicando a presença de mais de uma espécie contribuindo para a emissão e, além disso, indicando um tipo de agregação.

Seguindo o que foi mencionado na seção anterior, juntamente ao que foi visto na Figura 24, temos um deslocamento da curva de PLE para a esquerda no sentido de maiores comprimentos de onda na contribuição da emissão (*blue shift*). O deslocamento para o azul é associado à formação de agregados do tipo H, que são o empilhamento das ligações π no estilo sanduiche (um sobre o outro). Na literatura, tal comportamento da formação de agregados do tipo H para as moléculas de Ftalocianina são amplamente conhecidos (Bunin et al., 2023; Camp et al., 2002; McRae; Kasha, 1958; Nevin et al., 1987; Snow, 2003), principalmente para a molécula de Ftalocianina de Zinco (Baygu; Gök, 2018; Cyza et al., 2018; Ghazal et al., 2019; Kimura et al., 1997; Roguin et al., 2019; Sen; Managa; Nyokong, 2019; Zhang; Xu, 1993; Zheng et al., 2016), que é o material de estudo do trabalho. Com isso, através da análise dos espectros de PLE, é possível confirmar que ocorre o empilhamento do tipo H das moléculas de ZnPC quando estão no estado agregado.

Utilizando novamente o software LSLS e, com a confirmação da formação de estados agregados e do tipo H, apresentamos na Tabela 6 os dados de ajuste das curvas de PL das amostras de ZnPC, considerando a presença de duas espécies para a emissão (ver Figura 72 no Apêndice).

Tabela 6: Parâmetros de simulação da forma de linha dos espectros de PL das amostras de ZnPC obtidos com o software LSLS (Figura 72 no Apêndice). Os parâmetros fornecidos pelo programa são: Espécie o tipo da espécie que está considerando para caracterizar a emissão, E00 a energia de transição eletrônica de emissão, d o parâmetro de energia média do *gap*, k o peso das contribuições das espécies. Os parâmetros fixos utilizados nos ajustes das curvas foram temperatura em 300 K, comprimento de onda inicial de 600 nm, comprimento de onda final de 900 nm e, o comprimento de onda de excitação de 635 nm, foi medido por laser de diodo.

<i>Amostra</i>	<i>Espécie</i>	E00 (nm)	d (cm⁻¹)	k
C3	1	680	230	0,00
	2	690	225	1,00
C4	1	680	230	0,01
	2	690	225	1,00
C5	1	680	230	1,00
	2	690	225	0,50
C6	1	680	230	1,00
	2	690	225	0,00

Na Tabela 6, temos os parâmetros obtidos através da análise da forma de linha dos espectros de PL (Figura 23 (b)), para caracterização das espécies presentes nas amostras de ZnPC. O parâmetro k, indica o peso da contribuição da espécie considerada no ajuste e, para o nosso sistema, consideramos duas possíveis espécies: a espécie 1 associada ao estado isolado da molécula e, a espécie 2 associada ao estado agregado. Como visto na Tabela 6, para a concentração C6, temos apenas a presença da espécie 1, enquanto a espécie 2 apresenta k = 0. O inverso é observado para a concentração C3, que apresenta o espectro ser da espécie 2, com k = 0 para a espécie 1. Com os estados intermediários de concentração temos para o C5, uma predominância do estado isolado e uma parcela de contribuição do estado agregado, indicando a possível formação de

estados agregados ainda nessa concentração, mesmo observado na Figura 24. E para a concentração de C4, que apresenta maior grau de agregação comparado ao C5, ocorre a inversão das contribuições, em que o ajuste é feito da espécie 2 com relação a espécie 1. Com esse ajuste, conseguimos complementar o que foi antes observado nas medidas de PLE, que caracterizaram a presença de mais de uma espécie na contribuição da emissão e, com a simulação, conseguimos indicar que temos pelo menos duas espécies e ainda quantificar a contribuição de cada uma delas para a emissão.

Capítulo 5 Elipsometria de Emissão

Fundamentos teóricos

A Elipsometria de Emissão (EE), uma técnica muito utilizada no Grupo de Espectroscopia de Materiais (GEM), permite ao pesquisador compreender melhor sobre a orientação da componente campo elétrico da radiação eletromagnética emitida do material estudado. Tal comportamento é conhecido como a Polarização da componente campo elétrico da radiação eletromagnética. Diversos trabalhos (Teses, Dissertações etc.) foram publicados utilizando ou aprimorando a EE desenvolvida pelo grupo, assim como artigos caracterizando os materiais via estudos da polarização da luz. Em sua dissertação de mestrado, Paulo Alliprandini Filho (Filho, 2007) desenvolveu detalhadamente o cálculo para obter os parâmetros de Stokes através do arranjo experimental da elipsometria de emissão e utilizou da técnica de EE para estudar polímeros semicondutores. Em 2013, a tese de doutorado publicada por Eralci Moreira Therézio (Terézio, 2013) utilizou de medidas de EE em polímeros luminescentes para estudar a correlação entre transferência de energia e a polarização da luz, tanto nos processos de absorção quanto de emissão. Ainda no ano de 2013, Gustavo Gonçalves Dalkiranis Pereira (Pereira, 2013) aprimorou, em seu trabalho de mestrado, a maneira como os experimentos de EE seriam realizados, especificamente na quantidade de pontos necessários para conseguir caracterizar todos os estados de polarização do material, resultando na medida de 9 pontos (passos) para a rotação do retardador $\lambda/4$. Em 2024, Ana e colaboradores (Kolbow et al., 2024) utilizaram da técnica de EE para estudar a interação de três materiais poliméricos em suas interfaces. No mesmo ano, Pedro Zaramella (TesePedro-2024) em sua tese de doutorado desenvolveu um novo sistema para medidas de EE sob a influência de campo magnético externo variável e utilizou desse sistema para estudar os complexos de curcumina com centro metálico.

Os cálculos detalhados para o desenvolvimento da EE podem ser encontrados nas diversas referências citadas anteriormente (Azzam; Bashara, 1977; Goldstein; Collett, 2003). Nesta seção, vamos abordar os pontos importantes para o entendimento da técnica. Considerando o sistema simples desenhado na Figura 25 e levando em

consideração a notação de vetores de Stokes (Goldstein; Collett, 2003), é possível obter as equações dos parâmetros de Stokes. Com os parâmetros de Stokes (Goldstein; Collett, 2003) é possível caracterizar por completo a polarização da luz emitida pelo material, único e exclusivamente através da medida de intensidade da luz, por meio de medidas de espectros de PL. Para isso, alguns elementos ópticos são necessários como polarizador linear e retardador em um quarto de onda ($\lambda/4$). Na Figura 25, é representado as posições ocupadas por cada elemento óptico.

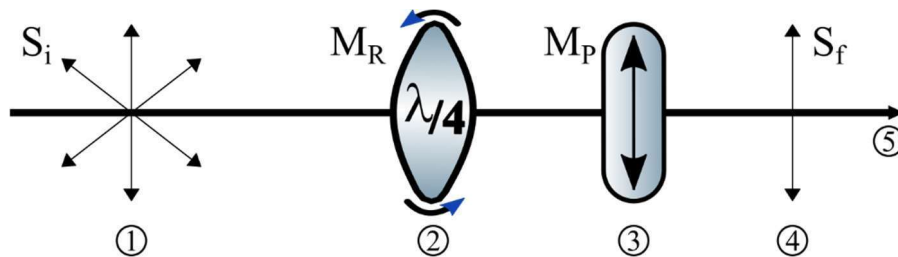


Figura 25: Esquema simplificado da EE, representando os principais elementos ópticos usados e as posições em que ocupam. Em (1), está representado a radiação eletromagnética incidente com configuração de polarização desconhecida, indicada pelo vetor de Stokes S_i . Em (2), está o retardador em um quarto de onda representado pela matriz M_R , (3) é o polarizador linear vertical descrito pela matriz M_P e, por último, (4) o vetor de Stokes S_f que será medido no detector. A seta (5) representa a direção de propagação da radiação eletromagnética no sistema.

O cálculo para obter os parâmetros de Stokes é como segue: Considere um vetor de Stokes no ponto inicial (ponto 1 na Figura 25) com a seguinte estrutura,

$$S_i = \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix}, \quad (2)$$

em que o índice i representa o ponto inicial, S_0 representa intensidade total da luz, S_1 representa polarização linear (Vertical ou Horizontal referente ao plano do chão do laboratório, plano de referência), S_2 representa polarização linear com inclinação de ângulo 45° graus (do plano de referência) e, por fim, S_3 representa polarização circular (Esquerda ou Direita). O cálculo para obter o vetor de Stokes no ponto final da Figura 25, segue de um produto de matrizes,

$$S_f = M_p M_R S_i, \quad (3)$$

em que S_f representa o vetor de Stokes no ponto final (ponto 4 na Figura 25), M_p representa a matriz de Muller para o polarizador linear (Goldstein; Collett, 2003) (ponto 3 na Figura 25) e, M_R representa a matriz de Muller para o $\lambda/4$ rodado (Goldstein; Collett, 2003) (ponto 2 na Figura 25). Seguindo com o cálculo usando as equações de M_p e M_R da referência (Goldstein; Collett, 2003), temos o seguinte resultado,

$$S_f = \frac{1}{2} [S_0 + S_1 \cos^2(2\theta) + S_2 \cos(2\theta) \sin(2\theta) - S_3 \sin(2\theta)] \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (4)$$

como o primeiro elemento do vetor de Stokes (S_f) é referente a intensidade da luz, temos a seguinte equação para a intensidade medida no sistema,

$$I(\theta) = \frac{1}{2} [S_0 + S_1 \cos^2(2\theta) + S_2 \cos(2\theta) \sin(2\theta) - S_3 \sin(2\theta)]. \quad (5)$$

Definindo algumas relações para os parâmetros de Stokes,

$$A = S_0 + \frac{S_1}{2}, B = S_3, C = \frac{S_1}{2} \text{ e } D = \frac{S_2}{2}, \quad (6)$$

e com algumas manipulações temos a seguinte equação,

$$I(\theta) = \frac{1}{2} [A - B \sin(2\theta) + C \cos(4\theta) + D \sin(4\theta)]. \quad (7)$$

Os coeficientes A , B , C e D descrevem uma série de Fourier truncada. Isso mostra que temos um termo d.c. (A), um termo de frequência dupla (B) e, dois termos de frequência quadrupla (C) e (D) que podem ser escritos da seguinte forma (Goldstein; Collett, 2003):

$$A = \frac{2}{N} \sum_{n=0}^N I(n\theta_j) \quad (8)$$

$$B = \frac{4}{N} \sum_{n=0}^N I(n\theta_j) \sin(2n\theta_j) \quad (9)$$

$$C = \frac{4}{N} \sum_{n=0}^N I(n\theta_j) \cos(4n\theta_j) \quad (10)$$

$$D = \frac{4}{N} \sum_{n=0}^N I(n\theta_j) \sin(4n\theta_j) \quad (11)$$

com N o número de passos ou pontos para o giro do retardador em $\lambda/4$ e θ_j o tamanho do passo. Para nosso caso, fazemos as medidas de EE utilizando 9 pontos que são $N = 9$ e $\theta_j = 40^\circ$.

A partir dos parâmetros de Stokes, é possível ainda obter informações sobre outros aspectos da polarização da luz emitida. Os parâmetros são grau de polarização (p), fator de anisotropia (r) e fator de assimetria (g). O primeiro parâmetro, p , mede o grau de polarização da luz emitida, ou seja, a porcentagem de luz polarizada e, tal parâmetro pode ser escrito como função dos parâmetros de Stokes como indicado pela equação (Filho, 2007; Goldstein; Collett, 2003; Therézio et al., 2015, 2011),

$$p = \frac{(S_1^2 + S_2^2 + S_3^2)^{\frac{1}{2}}}{S_0}. \quad (12)$$

O segundo parâmetro, r , mede o fator de anisotropia da luz emitida, ou seja, o grau de ordenamento dos dipolos emissores de luz e, o parâmetro é escrito em função dos parâmetros de Stokes referentes a luz linearmente polarizada como indicado pela equação (Filho, 2007; Goldstein; Collett, 2003; Therézio et al., 2011),

$$r = \frac{-2 \frac{S_1}{S_0}}{3 + \frac{S_1}{S_0}}. \quad (13)$$

O terceiro parâmetro, g , mede o fator de assimetria da luz emitida, ou seja, o grau de quebras de simetria existente entre os dipolos emissores de luz. O parâmetro é usado para medir sistemas quirais, que são sistemas que possuem quebras de simetria e, é escrito em função dos parâmetros de Stokes referentes a luz circularmente polarizada como indicado pela equação (Filho, 2007; Goldstein; Collett, 2003; Therézio et al., 2015),

$$g = 2 \frac{S_3}{S_0}. \quad (14)$$

Com isso, temos a possibilidade de estudar o comportamento da polarização da luz ao ser emitida das amostras de Ftalocianina de Zinco, possivelmente identificando se além do empilhamento do tipo H estudado no capítulo anterior, ainda ocorra um ordenamento preferencial dos dipolos emissores de luz.

Metodologia experimental

A técnica de Elipsometria de Emissão (EE) utiliza de uma montagem experimental similar ao descrito para a Fotoluminescência utilizando como fonte de

excitação o laser, como na Figura 19, considerando a inclusão de alguns elementos ópticos cruciais para a execução do experimento (ver Figura 53 no Apêndice). Esses elementos ópticos, indicados por (7) e (8) na Figura 26 exatamente na posição que ocupam durante os experimentos, são listados como: polarizador acromático linear (10LP-VIS-B polirizer, precision linear Newport, 430 – 670 nm, 1075966) e retardador de um quarto de onda (10RP54-1, $\frac{1}{4}$ waveplate, acromatic zero/order Newport, 400 – 700 nm, 1071284). Como indicado na Figura 26, dependendo da orientação, posição, configuração dos elementos ópticos na montagem, diferentes configurações de polarização da luz podem ser obtidas para estudar os possíveis efeitos físicos dessa polarização no material. Para o trabalho, a configuração utilizada foi a indicada no esquema da Figura 26.

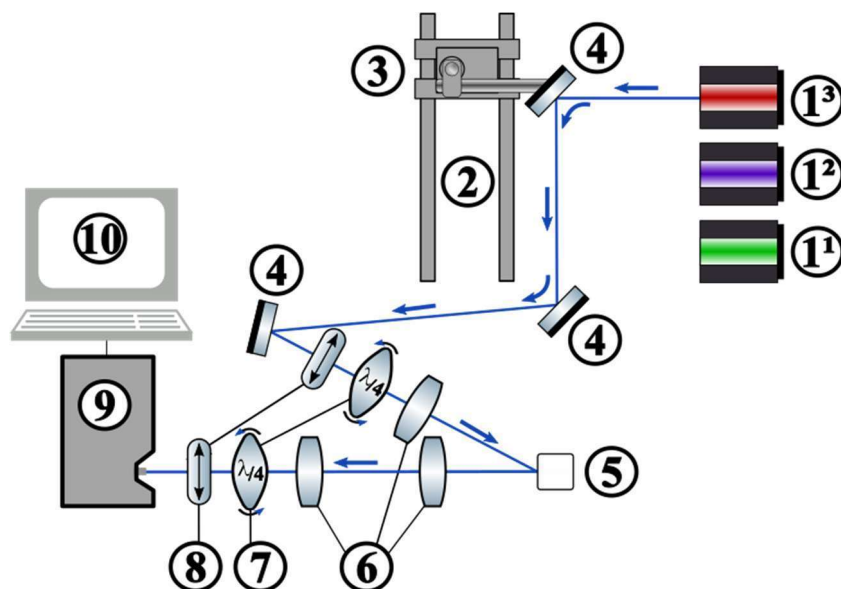


Figura 26: Esquema da montagem experimental do sistema com lasers como fonte de excitação, para medidas de Elipsometria de Emissão (EE). Na figura, (1) lasers de excitação (1514 nm, 2405 nm e 3635 nm); (2) carrinho de seleção de laser; (3) trilho de seleção de laser; (4) espelho plano; (5) porta-amostra; (6) lentes convergentes; (7) retardador em $\frac{1}{4}$ de onda com rotação em ângulo em torno do eixo do feixe laser; (8) polarizador linear; (9) espectrofotômetro de detecção; (10) computador para controle do espectrofotômetro.

O procedimento para medir os parâmetros de Stokes do material é descrito nos trabalhos (Filho, 2007; Pereira, 2013; Terézio, 2013) em que se implementa a análise de

elipsometria de emissão por nove pontos. Com o quarto de onda posicionado com seu eixo rápido em 0° graus, faz-se a medida do primeiro espectro de PL. Em seguida, rotacionando o quarto de onda em passos de 40° graus, faz-se uma medida de espectro de PL para cada passo, até completar os nove pontos no ângulo de 320° graus. Em um software de análise, pré-configurado para a análise das equações 6, 8 – 14, faz-se a análise conjunta dos espectros de PL e obtém-se os espectros de EE para análise posterior.

Resultados e discussões

A análise de Elipsometria de Emissão (EE) acontece por um processo de medidas de 9 espectros de PL, usando a montagem experimental descrita na seção anterior e, posteriormente, analisando esse conjunto de dados em um software de análise gráfica, usando as equações descritas na seção fundamentos teóricos deste capítulo, para extrair os espectros de EE. Todos os espectros de EE obtidos neste trabalho, foram apresentados na Figura 27 e nas Figuras 54 – 56 no Apêndice em função da polarização da luz de excitação.

Consultando os espectros de EE (Figura 27 e Figuras 54 – 56 no Apêndice), foi possível estudar e aferir que o empilhamento das moléculas de Ftalocianina de Zinco no seu estado agregado possivelmente ocorre de maneira orientada. Para isso, as amostras de ZnPC diluídas em diferentes concentrações foram usadas (ver Tabela 1). Analisando as amostras na sequência C6 $\rightarrow$ C3 (isolado $\rightarrow$ agregado) podemos identificar em qual concentração há uma formação de agregado com uma orientação preferencial. As amostras C6 e C5, por serem consideradas as concentrações que favorecem a presença de estados isolados (como visto no capítulo 4), não apresentaram qualquer estado de polarização que indicasse alguma orientação preferencial dada pelo estado agregado. Conforme é apresentado nos gráficos das razões dos parâmetros de Stokes (S_i/S_0 , $i = 1, 2$ e 3) (à esquerda na Figura 27), para C6 e C5, apenas a razão S_1/S_0 é diferente de zero, enquanto os demais são praticamente zero. Isso indica que para essas concentrações, não há quebra de simetria no sistema. Como a molécula de Ftalocianina de Zinco possui uma estrutura molecular plana e macrocíclica, é esperado que quando isolada, a molécula não apresente espectros de EE com parâmetro S_3/S_0 diferente de zero. Para o

caso do parâmetro S_1/S_0 , pode ser uma resposta dos dipolos emissores que estão alinhados com a polarização do laser de excitação, assim apresenta valor não nulo. Isso é coerente já que nessas concentrações temos maior probabilidade de encontrar moléculas no estado isolado. Para a amostra de concentração C4, apenas com a excitação por polarização circular a direita que foi possível medir luz emitida circularmente polarizada. Como indicado no capítulo 4, nessa concentração há a possível formação de estados agregados, além disso, temos indicado na literatura que os estados agregados do tipo H não devem apresentar quebra de simetria. No entanto, a razão S_3/S_0 é diferente de zero para a amostra C4, mesmo que ainda em um valor baixo comparado ao valor da razão S_1/S_0 . Isso é um indicativo de que o estado agregado de fato fosse formar algum tipo de sistema orientado em que ocorresse uma quebra da simetria da molécula. Para a amostra de concentração C3, em que há maior probabilidade de que as moléculas estejam no estado agregado, os espectros de EE indicaram existir luz circularmente polarizada. O comportamento observado nas curvas de EE na Figura 27 também é visto nas Tabelas 7 – 10, nas colunas referentes aos valores das razões S_i/S_0 .

Em nossa análise de EE, temos ainda 3 outros parâmetros, que são o p (equação 12), r (equação 13) e o g (equação 14), todos eles podem ser consultados nas referências (FILHO, 2007; GOLDSTEIN; COLLETT, 2003). O parâmetro p descreve o grau de polarização total do sistema, com $p = 0$ indicando que o sistema emite luz despolarizada, ou seja, a componente campo elétrico da luz emitida não possui orientação preferencial, e $p = 1$ indicando que o sistema emite luz polarizada, ou seja, a componente campo elétrico da luz emitida possui orientação preferencial em qualquer uma das 4 configurações previamente mencionadas no texto. O parâmetro r descreve o fator de anisotropia do sistema, indicando qual o grau de orientação do sistema, em outras palavras, a orientação do sistema conforme ele manipula o plano de polarização da luz ao interagir com o material. Um sistema isotrópico ($r = 0$) não possui orientação preferencial, possivelmente emitindo em todas as direções. O parâmetro g descreve a assimetria do sistema e, está relacionado com a diferença entre as interações das luzes circularmente polarizadas à esquerda e à direita, indicando a configuração estrutural absoluta do material estudado. Por meio deste parâmetro é possível aferir sobre a estrutura em que o material se encontra. O parâmetro g é o que usaremos para discutir

como é a configuração da estrutura da nossa molécula à medida que temos a formação dos estados agregados.

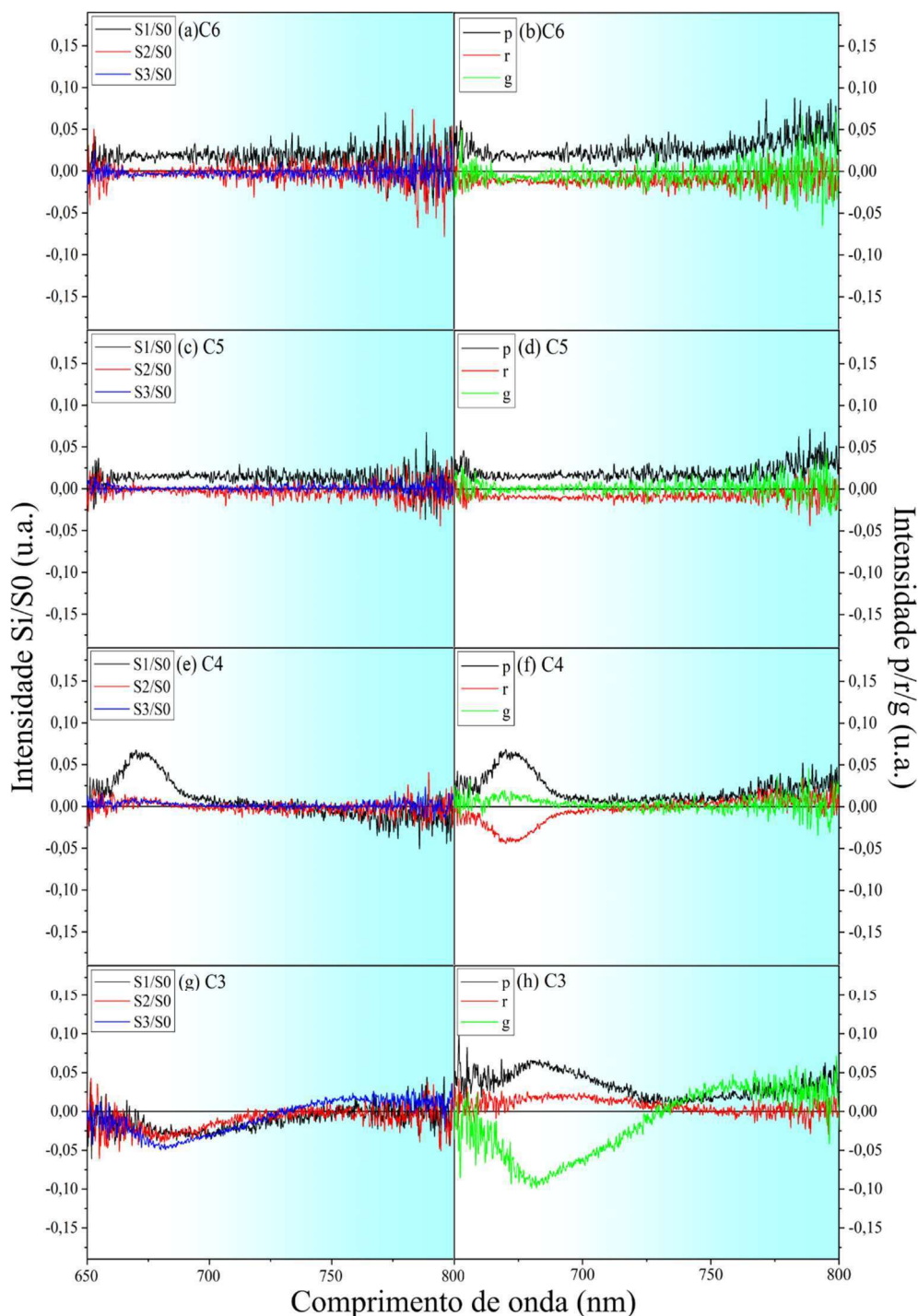


Figura 27: Espectros de EE das amostras de ZnPC diluídas em DMSO, com as razões S_i/S_0 do lado esquerdo e os parâmetros p, r e g do lado direito da figura. Os espectros foram obtidos com a componente campo elétrico de excitação configurada para **polarização circular à direita**.

Para facilitar a interpretação dos gráficos de EE apresentados na Figura 27 e nas Figuras 54 – 56 no Apêndice, foram montadas as Tabelas 7 – 10 considerando o comprimento de onda de 680 nm e uma incerteza de 2%. Nelas, é possível observar a variação dos parâmetros conforme a mudança na concentração e com o tipo de configuração de polarização de excitação.

Tabela 7: Parâmetros de EE das amostras de ZnPC diluídas em DMSO, com as razões S_i/S_0 e os parâmetros p, r e g. Os parâmetros foram obtidos dos espectros da Figura 54 no Apêndice com a componente campo elétrico de excitação configurada para polarização linear vertical (V).

V	Parâmetros					
	S1/S0	S2/S0	S3/S0	p	r	g
C3	-0,023	-0,012	-0,051	0,057	0,015	-0,102
C4	-0,009	0,000	0,001	0,010	0,006	0,008
C5	-0,019	-0,004	-0,01	0,023	0,011	-0,016
C6	-0,020	0,000	0,001	0,020	0,013	0,002

Tabela 8: Parâmetros de EE das amostras de ZnPC diluídas em DMSO, com as razões S_i/S_0 e os parâmetros p, r e g. Os parâmetros foram obtidos dos espectros da Figura 55 no Apêndice com a componente campo elétrico de excitação configurada para polarização linear horizontal (H).

H	Parâmetros					
	S1/S0	S2/S0	S3/S0	p	r	g
C3	0,015	-0,002	-0,039	0,042	-0,010	-0,079
C4	0,016	0,002	-0,007	0,017	-0,011	-0,013
C5	0,007	-0,002	0,002	0,007	-0,005	0,004
C6	0,008	0,005	-0,008	0,012	-0,005	-0,016

Tabela 9: Parâmetros de EE das amostras de ZnPC diluídas em DMSO, com as razões S_i/S_0 e os parâmetros p, r e g. Os parâmetros foram obtidos dos espectros da Figura 56 no Apêndice com a componente campo elétrico de excitação configurada para polarização circular à esquerda (E).

E	Parâmetros					
	S1/S0	S2/S0	S3/S0	p	r	g
C3	-0,008	-0,033	-0,061	0,070	0,005	-0,121
C4	0,013	0,005	0,002	0,014	-0,009	0,004
C5	0,011	-0,002	-0,004	0,012	-0,007	-0,008
C6	0,014	-0,007	0,001	0,016	-0,009	0,002

Tabela 10: Parâmetros de EE das amostras de ZnPC diluídas em DMSO, com as razões S_i/S_0 e os parâmetros p, r e g. Os parâmetros foram obtidos dos espectros da Figura 27 com a componente campo elétrico de excitação configurada para polarização circular à direita (D).

D	Parâmetros					
	S1/S0	S2/S0	S3/S0	p	r	g
C3	-0,030	-0,042	-0,045	0,069	0,020	-0,090
C4	0,048	0,000	0,002	0,047	-0,030	0,009
C5	0,016	-0,003	0,000	0,017	-0,011	0,000
C6	0,019	-0,005	-0,004	0,020	-0,013	-0,008

Como visto na coluna do parâmetro g nas Tabelas 7 – 10, notamos que para todos os casos, com o aumento na concentração (sentido C6 $\rightarrow$ C3) o valor de g tende aumentar em módulo para um valor médio de 0,098, além disso, nota-se que o valor é sempre negativo em todas as tabelas. Isso é um indicativo de que quando na maior concentração, em que temos estados agregados, a molécula corresponde à luz de excitação emitindo luz circularmente polarizada à direita (sentido horário), independentemente à configuração de polarização utilizada para excitar a molécula, e o mesmo comportamento foi observado em todas as tabelas. Como consequência disso e à estrutura molecular da Ftalocianina de Zinco, temos que no estado agregado há uma interação entre as moléculas. Essa interação pode ser interpretada como a posição relativa dos dipolos emissores de luz, que ao serem excitados por luz polarizada (linear/circular), emitem luz circularmente polarizada. Tal comportamento pode ser descrito como uma quebra espontânea de simetria que ocorreu no empilhamento das moléculas, ou seja, a torção de uma camada relativa à orientação da molécula que compõe a camada de baixo e, com isso, podemos aferir que a molécula está orientada estruturalmente em forma de hélice.

Com os resultados obtidos nesse capítulo, somados aos resultados obtidos nos capítulos anteriores, é válido afirmar que a molécula de Ftalocianina de Zinco pode empilhar de maneira ordenada em seu estado agregado e, seu empilhamento ocorre similar à orientação de uma estrutura do tipo hélice. As medidas de Abs e PL confirmam a formação de agregado, as medidas de PLE confirmam o empilhamento e, por fim, a análise de EE confirma a orientação em que ocorre o empilhamento.

Capítulo 6 Raman

Fundamentos teóricos

O estudo e a caracterização de modos vibracionais que estão presentes nas moléculas possibilita à comunidade científica entender mais sobre as propriedades desses materiais. Disso, duas técnicas se destacam na caracterização dos modos vibracionais, que são o Infravermelho (IR, *InfraRed*) e a Espectroscopia Raman. Cada um possui suas vantagens, são complementares entre si e conseguem responder as perguntas relacionadas aos modos vibracionais dos materiais estudados. Para lidar com o problema de crescimento de material de descarte vindo de construções e demolições, a China tem encorajado as empresas para reciclagem, porém há um certo ceticismo por parte da população quanto a aquisição desses materiais reciclados. Com isso Ding e colaboradores (Ding et al., 2023), realizaram um estudo psicológico e neurocientífico para avaliar a resposta do ser humano aos materiais de intervenção contra os estereótipos.

Uma das ferramentas usadas para a realização do estudo foi utilizar um equipamento de detecção na faixa de comprimento de onda do infravermelho próximo (N-IR, *near infrared*) medindo as variações de concentração de hemoglobina nos lóbulos pré-frontal e temporal dos participantes. Na Espanha, um estudo foi realizado com 74 enfermeiras da unidade de atendimento intensivo para avaliar sobre redução de atividade cerebral e escalas de trabalho noturnos. Para isso, Noelia e colaboradores (Durán-Gómez et al., 2021) utilizaram de algumas técnicas e uma delas foi a de espectroscopia de infravermelho próximo para monitorar níveis de oxigenação no cérebro e concluíram que após o turno da noite as enfermeiras demonstraram redução de atividade no córtex pré-frontal e na performance cognitiva. Na China, um estudo foi realizado para desenvolver uma maneira para rastrear a origem de chá branco (Peônia Branca) dado que sua origem diz muito sobre sua qualidade e preço. Lingzhi e colaboradores (Zhang et al., 2023b), em 2023, utilizaram de espectroscopia de N-IR junto com algoritmos de *machine learning* para o desenvolvimento deste estudo e concluíram que tais ferramentas podem ser eficazes no rastreamento da origem

geográfica do chá branco. Em 2022, Maria e Marcela (Klaiss-Luna; Manrique-Moreno, 2022) realizaram um estudo de caracterização de materiais biológicos que imitam a membrana de células tumorais e não tumorais avaliando o comportamento térmico de tais materiais e, como técnica experimental, elas utilizaram de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, *Fourier transform infrared spectroscopy*). Na Itália, Sanglietto e colaboradores (Sanglietto et al., 2021) realizaram um estudo *in vivo* para investigar sobre fibrilação atrial usando espectroscopia de infravermelho. Na Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, em 2021, Santos e colaboradores (Santos et al., 2021) utilizaram de FTIR acoplado a regressão multivariacional para quantificar carbonato de cálcio (CaCO_3) em cimento. Wu e colaboradores (Wu et al., 2021) utilizaram de NIR para caracterizar e diferenciar minerais pertencentes ao tipo de mineral serpentino.

Du e colaboradores (Du et al., 2024), na busca por materiais promissores em energia limpa, estudaram a eletro-decomposição de amônia numa superfície de Au utilizando de uma técnica baseada em espectroscopia de espalhamento Raman. Kuhar e colaboradores (Kuhar; Sil; Umapathy, 2021) destacam o potencial das técnicas de espectroscopia Raman no estudo de proteínas. Lei e colaboradores (Lei et al., 2022) realizaram um estudo fundamental sobre os mecanismos dos processos de eletro-redução de nitrato em substrato de prata usando técnica de espectroscopia Raman *in situ*. Lopez e colaboradores (Lopez et al., 2024) utilizaram de espectroscopia Raman junto com algoritmos de *machine learning* para criar um modelo de diagnóstico pré-clínico de Alzheimer. Post e colaboradores (Post; McKeown; Heaney, 2021) utilizaram de espectroscopia Raman para caracterizar e identificar os diferentes tipos de minerais filomanganatos. Shuyan e colaboradores (Zhang et al., 2023c) fazem uma revisão sobre o uso de técnicas de espectroscopia Raman para identificação de células cancerígenas, e destacam a relevância no uso do Raman para tal aplicação, além disso, destacam que técnicas de IR podem complementar a caracterização desses materiais biológicos. YuXuan e colaboradores (Zhang et al., 2021a) utilizam de técnicas de espectroscopia Raman para estudarem o processo de conversão de vidro para cerâmica-vidro. Assim, considerando os trabalhos listados aqui, a técnica Raman se demonstra relevante para caracterização de materiais.

Apesar de ambas as técnicas medirem modo vibracional, cada uma mede através da variação de um parâmetro físico distinto, ou seja, cada uma se apoia em um

fenômeno físico distinto para medir o modo vibracional. O IR, faz a medida através de um processo de absorção de um fóton com comprimento de onda proporcional a promoção do elétron apenas para o seu estado vibracional, como visto na Figura 28.

A lei de Beer-Lamber pode ser usada para caracterizar o IR, já que o último é medido por absorção. Os comprimentos de onda usados para medir o IR estão na faixa do infravermelho e do infravermelho próximo (ver Figura 28). Além disso, os modos vibracionais são IR-ativos apenas quando ocorre a variação do momento de dipolo da molécula, indicando que existem modos vibracionais aos quais a técnica do IR não é capaz de acessar. Por outro lado, temos o Raman que mede os modos vibracionais através do efeito de espalhamento de luz, promovendo o elétron para um estado virtual que posteriormente decai para o nível vibracional (ver Figura 28). Como o Raman é um efeito de espalhamento (inelástico), sua equação no tratamento clássico é dada por uma equação do momento de dipolo induzido pelo campo elétrico que espalha na molécula e, o modo vibracional é Raman-ativo quando ocorre a variação da polarizabilidade na molécula. Quando não há perda de energia no espalhamento (elástico) a variação na polarizabilidade é zero e o modo não é medido com Raman. A faixa de comprimento de onda para medidas Raman estão no visível (Colthup; Daly; Wiberley, 1990; Kolesov, 2022; Schlotter, 1989).

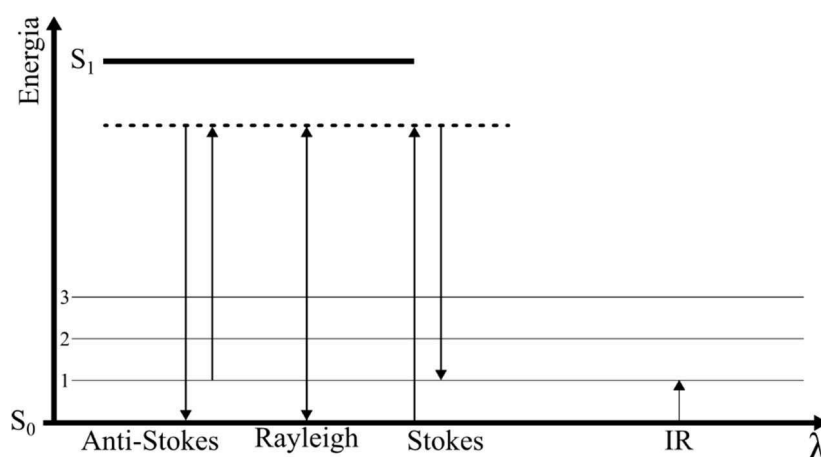


Figura 28: Diagrama de energias representando a absorção do IR e os espalhamentos Raman.

Convergingindo nosso foco para a técnica Raman e seguindo com uma descrição em teoria clássica. Podemos explicar o efeito de espalhamento Raman através da

equação do momento de dipolo induzido obtido através de algumas manipulações e considerações, dada por (Colthup; Daly; Wiberley, 1990; Kolesov, 2022; Schlotter, 1989),

$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu_0 t + \frac{+1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 [\cos\{2\pi(\nu_0 + \nu_m)t\} + \cos\{2\pi(\nu_0 - \nu_m)t\}], \quad (15)$$

em que P é o momento de dipolo induzido, α_0 é a polarizabilidade na posição de equilíbrio, E_0 é a amplitude de oscilação do campo elétrico incidente, ν_0 é a frequência do laser incidente, $(\partial \alpha / \partial q)_0$ é a taxa de variação da polarizabilidade com relação à mudança de q (que representa o deslocamento nuclear), q_0 é a amplitude de vibração e ν_m a frequência vibracional que se deseja medir. O primeiro termo da equação refere-se à oscilação do dipolo que emite na mesma frequência do laser incidente (ν_0 , espalhamento elástico Rayleigh). O segundo termo corresponde ao espalhamento inelástico Raman de frequência $\nu_0 + \nu_m$ (Anti-Stokes) e $\nu_0 - \nu_m$ (Stokes) em que só acontece se a taxa de variação de polarizabilidade for diferente de zero. Um ponto importante a destacar aqui sobre os espalhamentos do tipo Stokes e Anti-Stokes é com relação a probabilidade de medi-los. O espalhamento do tipo Stokes acontece com a transição do estado fundamental para o estado virtual e decaindo para o estado vibracional (Figura 28), já o espalhamento do tipo Anti-Stokes, é a promoção de um elétron para o estado virtual saindo do estado vibracional e depois decaindo para o estado fundamental (Figura 28). Com essa diferença entre os tipos de espalhamento é natural entender que a probabilidade de encontrar um elétron no estado fundamental é maior que a probabilidade de encontrá-lo no estado vibracional, consequentemente a intensidade do espectro de espalhamento Raman medido para o tipo Stokes será maior que a intensidade medida para o tipo Anti-Stokes, como visto na Figura 28.

Teoria Funcional da Densidade:

A Teoria Funcional da Densidade (DFT, *Density Functional Theory*) se estabeleceu como uma metodologia promissora na física e química teórica, proporcionando uma alternativa computacionalmente mais viável aos métodos tradicionais baseados em função de onda para a análise de sistemas com muitos elétrons (Engel; Dreizler, 2011; Fiolhais; Nogueira; Marques, 2003; Harrison, [S.d.]; Sholl;

Steckel, 2009). As bases conceituais da Teoria do Funcional da Densidade foram estabelecidas na década de 60 com os trabalhos de Pierre Hohenberg e Walter Kohn (Hohenberg; Kohn, 1964), que demonstraram a existência de um funcional universal da densidade eletrônica capaz de determinar todas as possibilidades do estado fundamental de um sistema quântico. Um passo importante para a aplicabilidade prática da DFT foi o desenvolvimento do formalismo de Kohn-Sham em 1965 (Kohn; Sham, 1965), que introduziu um sistema auxiliar de elétrons não interagentes que reproduz a densidade do sistema real interagente, permitindo o cálculo das propriedades eletrônicas através de equações de um único elétron. A precisão dos cálculos de DFT ainda depende do desenvolvimento de aproximações precisas para o funcional de troca-correlação.

Nas décadas seguintes, a Teoria do Funcional da Densidade estabeleceu-se como uma ferramenta essencial em diversas áreas da ciência dos materiais, física do estado sólido e química computacional. Este avanço foi impulsionado pelo desenvolvimento de funcionais mais sofisticados e aumento da capacidade computacional. A DFT possibilita obter informações detalhadas sobre a estrutura eletrônica e as propriedades de sistemas complexos com um custo computacional viável, sendo fundamental para a compreensão e previsão de fenômenos em uma ampla gama de materiais. Um exemplo notável é a Ftalocianina de Zinco, foco deste estudo. Na literatura, existem inúmeros artigos que discutem o uso de cálculos DFT para caracterizar curvas experimentais de Espalhamento Raman, permitindo assim a identificação dos modos vibracionais da molécula e aprofundando nossa compreensão das características da Ftalocianina de Zinco (Murray et al., 2010).

Do ponto de vista teórico da Teoria do Funcional da Densidade, a ideia central é que todas as propriedades de um sistema com múltiplos elétrons podem ser determinadas pela densidade eletrônica ($\rho(\vec{r})$) no estado fundamental, em vez da função de onda dos muitos elétrons, que é mais complexa. Dois teoremas fundamentais a serem considerados na DFT são os teoremas de Hohenberg-Kohn (Engel; Dreizler, 2011; Sholl; Steckel, 2009). O primeiro teorema estabelece que existe uma relação única entre a densidade eletrônica ($\rho(\vec{r})$) no estado fundamental de um sistema e o potencial externo ($V_{ext}(\vec{r})$) que atua sobre os elétrons. Isto significa que, ao conhecer a densidade eletrônica do estado fundamental, todo o sistema e suas propriedades são conhecidos. O segundo teorema afirma que, para um dado potencial externo ($V_{ext}(\vec{r})$), existe um funcional da densidade eletrônica ($E[\rho]$) tal que a densidade eletrônica do estado

fundamental ($\rho_0(\vec{r})$) é aquela que minimiza este funcional, sendo que o valor mínimo deste funcional corresponde à energia do estado fundamental (E_0). Estes teoremas são conceitualmente importantes porque estabelecem que a densidade eletrônica é a variável fundamental. No entanto, eles não fornecem a forma exata deste funcional.

O formalismo de Kohn-Sham é uma abordagem prática amplamente utilizada na DFT (Kohn; Sham, 1965). Este método mapeia o sistema de muitos elétrons interagentes para um sistema auxiliar de elétrons não interagentes que possui a mesma densidade eletrônica do estado fundamental. Em tal sistema não interagente, cada elétron se move em um potencial efetivo, denominado potencial de Kohn-Sham ($V_{KS}(\vec{r})$), que inclui: o potencial externo devido aos núcleos ($V_{ext}(\vec{r})$); o potencial de Hartree ($V_H(\vec{r})$), que descreve a interação eletrostática clássica entre os elétrons; e o potencial de troca-correlação ($V_{XC}(\vec{r})$), que abrange todos os efeitos quânticos de troca e correlação entre os elétrons que não são capturados pelo potencial de Hartree. As funções de onda dos elétrons não interagentes, chamadas orbitais de Kohn-Sham ($\psi_i(\vec{r})$), são obtidas resolvendo as equações de Kohn-Sham e a densidade eletrônica ($\rho(\vec{r})$) do sistema é então construída a partir desses orbitais.

O desafio da DFT reside na determinação precisa do funcional de troca-correlação, bem como do potencial de troca-correlação. Portanto, são necessárias algumas aproximações para este funcional a fim de realizar os cálculos, tais como: a Aproximação da Densidade Local (LDA, *Local Density Approximation*), que assume que a densidade eletrônica em cada ponto do espaço é aproximadamente uniforme e utiliza o funcional de troca-correlação do gás de elétrons homogêneo; a Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA, *Generalized Gradient Approximation*), que além da densidade, também considera o gradiente da densidade para melhorar a descrição de sistemas com densidades não uniformes; e os funcionais híbridos, que combinam uma porção de troca exata (calculada a partir dos orbitais de Kohn-Sham) com a troca e correlação aproximadas (como no GGA).

Em suma, a DFT é um método de mecânica quântica utilizado para calcular as propriedades eletrônicas de sistemas com muitos elétrons, baseado no princípio de que a densidade eletrônica do estado fundamental determina todas as propriedades do sistema. O formalismo de Kohn-Sham mapeia o sistema interagente para um sistema não interagente com a mesma densidade, resolvendo as equações de Kohn-Sham. A precisão dos cálculos de DFT depende da aproximação utilizada para o funcional de troca-

correlação. Além disso, a DFT fornece ferramentas para calcular as frequências vibracionais normais, a polarizabilidade do sistema e as derivadas da polarizabilidade em relação às coordenadas normais, possibilitando prever as frequências dos modos vibracionais Raman ativos e calcular as intensidades relativas desses picos. Portanto, através de cálculos DFT, é possível caracterizar os modos vibracionais presentes em uma molécula via o espectro de Espalhamento Raman medido em laboratório.

Por fim, graças à possibilidade de medir os modos vibracionais das moléculas, a técnica do espalhamento Raman será utilizada para medir os modos vibracionais presentes na molécula de Ftalocianina de Zinco e, validar com o que existe na literatura. Além disso será usado para caracterizar a molécula de ZnPC em seu estado isolado, agregado e validar os resultados obtidos na simulação por DFT.

Metodologia experimental

A técnica Raman exige um conjunto de equipamentos com maior sensibilidade e precisão para que seja possível medir os espectros de espalhamento Raman. Com isso, utilizou-se o microscópio Raman Olympus BX41 da Horiba Jobin Yvon (model: M.F.O., Ref: 92071928NE) (Figura 57 (1) no Apêndice), com a câmera da uEye (UI-1540SE-C-BG, 4002731198) para alinhamento visual das amostras (Figura 57 (4) no Apêndice), monocromador iHR550 da Horiba Jobin Yvon (Serial NO. 0179-0909) com a grade de difração 1800 (450 – 850 nm, 35037) (Figura 57 (2) no Apêndice), CCD Synapse Horiba Jobin Yvon (model: 354308) (Figura 57 (3) no Apêndice), como também, o filtro de passa linha 514 nm FBH05515-1 da ThorLabs (Hard-Coated Bandpass Filter, Ø12.5 mm, CWL = 514.5 nm, FWHM = 1 nm) e o filtro nega banda NF514-17 da ThorLabs (Notch Filter 50% Band Width = 17 nm). Como comparação, medidas Raman foram feitas no laboratório multiusuário no Instituto de Física utilizando o equipamento de microscopia Raman LabRAM HR Evolution da Horiba Jobin Yvon (Figura 58 no Apêndice). Além desse sistema micro, um sistema macro foi montado usando espelhos e lentes para colimar e direcionar o feixe de luz de excitação, como também, a luz espalhada do material até a fenda do monocromador (Figura 29). Todos os elementos ópticos utilizados não absorviam ou interagiam com o feixe laser ou com a luz espalhada, evitando possíveis interferências ou erros destes elementos.

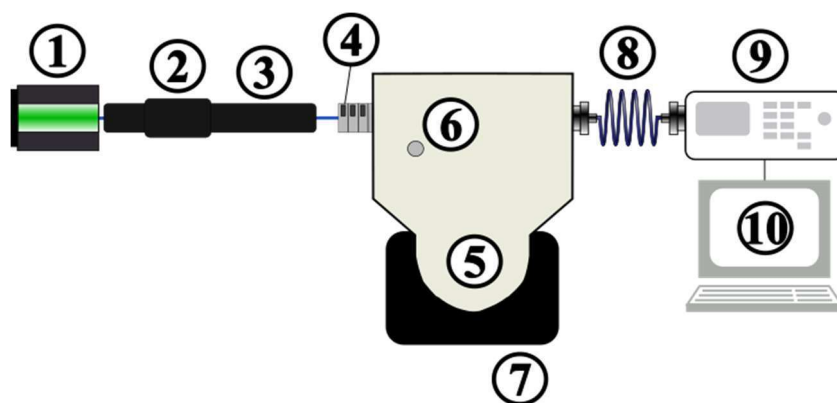


Figura 29: Esquema da montagem experimental do sistema micro para medidas de Raman. Na figura, (1) lasers de excitação (514 nm); (2) cancela do túnel óptico; (3) túnel óptico de segurança para proteção ocular; (4) cancela da entrada laser do microscópio Raman; (5) microscópio Raman; (6) sistema para visualização da imagem em tempo real do microscópio Raman; (7) mesa porta-amostra; (8) fibra óptica; (9) conjunto de detecção monocromador/CCD; (10) computador para controle do conjunto de detecção.

No sistema micro (Figura 29), as medidas Raman foram feitas como segue: a amostra era posicionada de modo que o feixe incidisse via superior, sendo assim colocada em uma cubeta de vidro/quartzo acompanhado de uma tampa; posiciona-se a cubeta na mesa do microscópio; insere-se a câmera no alinhamento do microscópio através do sistema de espelhos móveis; com a câmera, o led de iluminação e os controles xyz da mesa, a amostra é colocada no foco da lente do microscópio (começa com a menor ampliação, 10x); encontra-se o ponto da superfície que será feita a medida e, troca a ampliação da lente do microscópio para a mais adequada para a medida; retira-se a câmera do alinhamento alterando a posição do sistema de espelhos; remove-se o anteparo do laser, permitindo a passagem do laser por todo o sistema; faz-se a medida Raman usando o SynerJY software for Windows da Horiba Scientific com os parâmetros de configuração adequados; salvam-se os espectros para análise posterior.

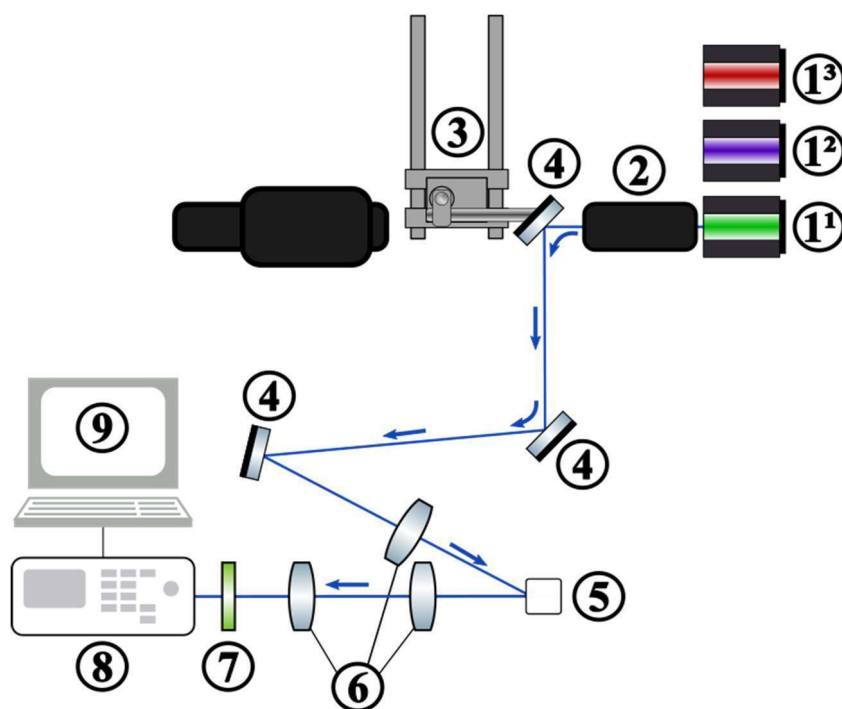


Figura 30: Esquema da montagem experimental do sistema macro Raman com lasers como fonte de excitação, para medidas Raman. Na figura, (1) lasers de excitação (1^{1^1} 514 nm, 1^{2^1} 405 nm e 1^{3^1} 635 nm); (2) túnel óptico de proteção ocular; (3) trilho de seleção de laser; (4) espelho plano; (5) porta-amostra; (6) lentes convergentes; (7) filtro de banda estreita de 514 nm; (8) conjunto de detecção monocromador/CCD; (9) computador para controle do conjunto de detecção.

No sistema macro (Figura 30), as medidas Raman seguem o mesmo princípio que usado no micro, com exceção do microscópio Raman, com isso as medidas são: as amostras foram colocadas em uma cubeta de vidro/quartzo e posicionadas no porta-amostra (a diferença está na orientação da incidência do laser, que pode ser tanto frontal quanto perpendicular à fenda de abertura do monocromador); remove-se o anteparo do laser, que por sua vez irá incidir sobre a amostra e o espalhamento, direcionado para a fenda do monocromador; faz-se a medida Raman usando o SynerJY software com os parâmetros de configuração adequados; salvam-se os espectros para análise posterior.

Os cálculos DFT usados neste trabalho para validar as medidas de espalhamento Raman foram realizados pelo Prof. Dr. Antônio Eduardo da Hora Machado. Como descrito por ele, os cálculos foram todos executados empregando o método da Teoria do Funcional de Densidade. Os cálculos envolveram a otimização das estruturas agregadas e o cálculo das frequências vibracionais, inclusive as Raman e, basearam-se na aplicação do funcional M06 (Zhao; Truhlar, 2008) em combinação com o conjunto de

bases DGDZVP (Sosa et al., 1992) (é um conjunto “duplo seta” compacto que costuma apresentar bom desempenho na descrição de complexos metálicos. Tem-se observado que esse conjunto de bases muitas vezes apresenta desempenho melhor ou até comparável ao de conjuntos mais complexos (Siiskonen; Priimagi, 2017)). Para esses cálculos empregou-se o software Gaussian 09, revisão E.01 (Frisch et al., 2013). O script para o tetrâmero foi construído a partir da estrutura monomérica previamente otimizada nas mesmas condições apresentadas acima, considerando uma distância inicial a cerca de 4 Å entre cada estrutura monomérica.

Resultados e discussões

As medidas Raman, diferentemente das medidas e análise usados nas seções anteriores para caracterizações macro do sistema, são usadas para o estudo da estrutura da molécula através do espalhamento Raman por dipolo induzido, o que possibilita não só identificar as ligações químicas, como também, os modos vibracionais presentes na molécula. O intuito dessa seção é o de medir as amostras C6 – C3 e Powder, seguindo a mesma lógica usada nas seções anteriores (seguir do isolado para o agregado) para identificar e confirmar os resultados já obtidos. Um espectro Raman do pó da Ftalocianina de Zinco foi medido usando o equipamento LabRAM HR (Figura 58 no Apêndice) do laboratório multiusuário do Instituto de Física UFU com comprimento de onda de excitação de 532 nm e, o espectro Raman é apresentado na Figura 31. O espectro Raman do pó de ZnPC medido está de acordo com os espectros disponíveis na literatura e, será usado como espectro de referência para validar os espectros obtidos para as amostras através das montagens desenvolvidas neste trabalho, descritas na seção anterior.

Após medido o espectro de espalhamento Raman para a amostra pó da ZnPC, foram medidos os espectros dos solventes DMSO e Clorofórmio, ver Figura 31. Esses espectros servirão para evidenciar quais as regiões de espalhamento estarão presentes no gráfico e que possivelmente ocultarão informações válidas das amostras. Na Figura 31, são apresentados os espectros dos solventes juntamente com o espectro do pó de ZnPC, para facilitar a visualização das regiões de espalhamento dos solventes comparado às regiões de espalhamento da ZnPC.

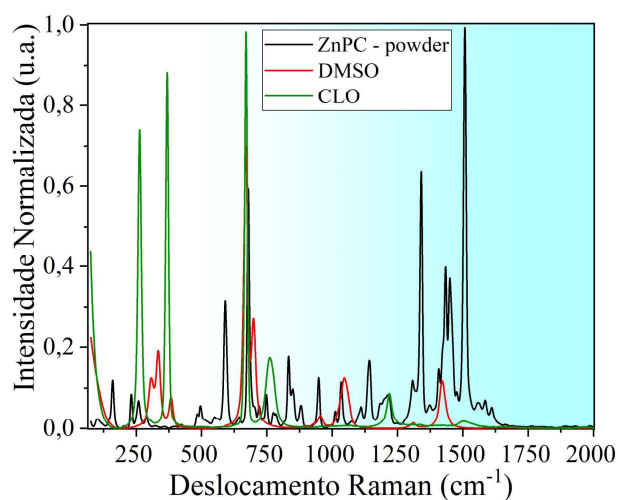


Figura 31: Espectros Raman do pó de ZnPC e os solventes DMSO (vermelho) e Clorofórmio (verde) obtidos com o equipamento LabRAM HR com excitação de 532 nm.

Analisando qualitativamente os espectros da Figura 31, nota-se que os picos de maior intensidade para a amostra de ZnPC em pó ficam aproximadamente em 1300 e 1500 cm^{-1} . Comparando com o espectro do solvente de DMSO, nota-se que não há sobreposição de picos do solvente com a amostra em pó. Com isso, mediu-se os espectros de Raman para as amostras de ZnPC em diferentes concentrações e, os espectros são apresentados na Figura 32.

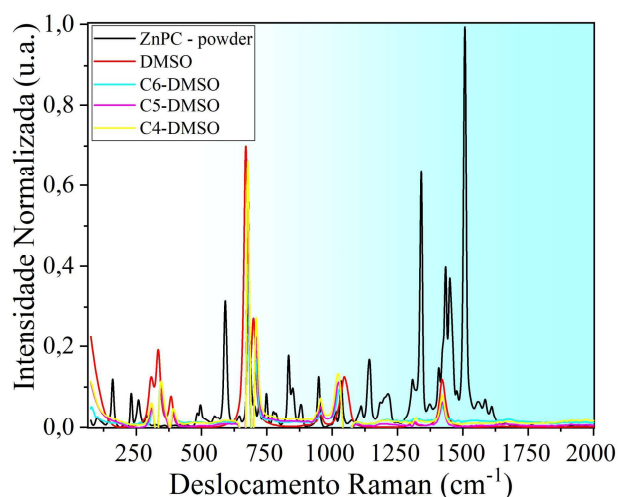


Figura 32: Espectros Raman do pó de ZnPC, o solvente DMSO e, as amostras de ZnPC diluídas em DMSO em diferentes concentrações, obtidos com o equipamento LabRAM HR com excitação de 532 nm.

Na Figura 32, é possível notar que o espectro Raman do solvente DMSO é mais intenso que o espectro característico medido para a ZnPC. Consequentemente, as medidas com as amostras de ZnPC em diferentes concentrações apresentaram apenas o espectro do solvente, impossibilitando uma caracterização estrutural via mudança de concentração (isolado para agregado) usando uma técnica sofisticada como a microscopia Raman. Para efeito de comparação, os espectros Raman do solvente Clorofórmio e da solução de ZnPC diluído em Clorofórmio foram medidos e são apresentados na Figura 33. Mesmo com a mudança do solvente e com o espectro Raman indicando que não haveria sobreposição de espectros nos deslocamentos Raman do solvente Clorofórmio com os picos mais intensos da ZnPC, é possível notar que o espectro Raman obtido para a solução de ZnPC em Clorofórmio apresenta mais os espalhamentos Raman do solvente do que da ZnPC.

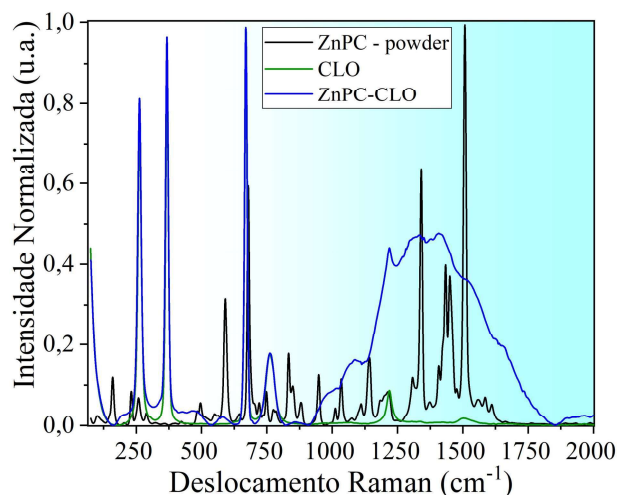


Figura 33: Espectros Raman do pó de ZnPC, o solvente Clorofórmio e, a amostra de ZnPC diluída em Clorofórmio, obtidos com o equipamento LabRAM HR com excitação de 532 nm.

Por fim, concluímos que o estudo da quebra de simetria na formação do agregado da molécula de Ftalocianina de Zinco, por meio da técnica Raman, através do estudo das soluções de ZnPC em solvente DMSO (sistema isolado ao agregado) não foi possível devido ao ofuscamento do espectro Raman da ZnPC pelo espectro de espalhamento Raman dos solventes usados. Com isso, a análise foi direcionada unicamente para o estado sólido pó que é o estado de formação de agregado máximo das nossas amostras. Na Figura 34, apresenta-se o espectro Raman do pó da ZnPC e os picos de maior intensidade identificados. Na sequência, é apresentado a Tabela 11 contendo os dados de espalhamento Raman extraídos da literatura e, os valores obtidos da Figura 34 para validação do experimento com a teoria.

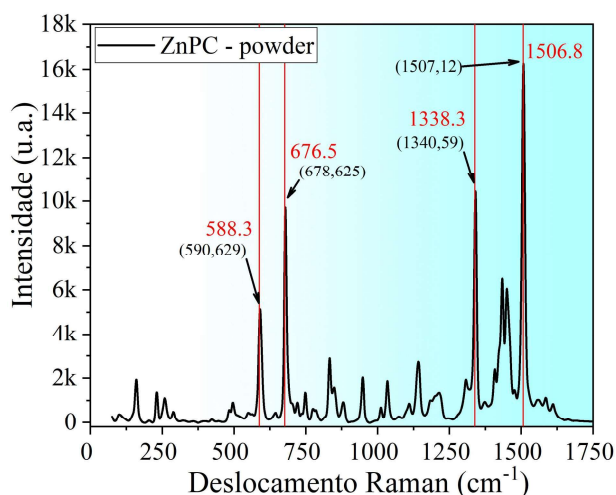


Figura 34: Espectro Raman do pó de ZnPC obtido com o equipamento LabRAM HR com excitação de 532 nm. As linhas e números em vermelho representam os valores obtidos na literatura (Murray *et al.*, 2010), os números em preto foram obtidos do espectro Raman experimental.

Tabela 11: Dados Raman dos picos de maior intensidade como indicado no artigo (MURRAY *et al.*, 2010).

Análise Raman (Adj. R²: 0,98515)

Observado (Art.*)	DFT Cal. Scaled (Art.*)	Medido
1338,3	1336,5	1340,61 ± 0,06
1506,8	1526,0	1507,69 ± 0,04
588,3	588,1	591,0 ± 0,2
676,5	676,1	678,99 ± 0,08

Uma solução surgiu para o problema de o DMSO mascarar os picos Raman da ZnPC com a referência (Ayari *et al.*, 2024) que demonstra ser possível estudar a molécula usando o DMSO diluído em outro solvente, como por exemplo a água. Como a água não possui pico de espalhamento Raman na região de interesse da ZnPC, foi possível reduzir a influência do DMSO e ainda obter o pico de espalhamento Raman para a ZnPC na concentração C3, ver Figura 35. Ainda na Figura 35, nota-se que o gráfico gerado na simulação DFT apresenta um deslocamento para menor espalhamento

Raman quando comparamos o sistema da molécula de Ftalocianina isolada (linha laranja) de um sistema agregado (linha azul). Tal comportamento de deslocamento do modo vibracional de 1505 cm^{-1} , associado ao movimento de respiração do anel central de Nitrogênio, também foi obtido nos espectros experimentais do pó de ZnPC (linha preta) com a solução C3 (linha vermelha). Levando em consideração um fator correção de ajuste para as curvas de simulação DFT, ainda sim temos que tal cálculo foi capaz de simular o comportamento da molécula de Ftalocianina de Zinco de formação de agregado e que o modo vibracional de 1505 cm^{-1} é o responsável por evidenciar tal comportamento. Na Figura 36, temos a representação tridimensional do agregado formado do empilhamento das moléculas de Ftalocianina de Zinco, que possibilita a visualização da estrutura e do modo vibracional com o qual foi o mais afetado com o empilhamento.

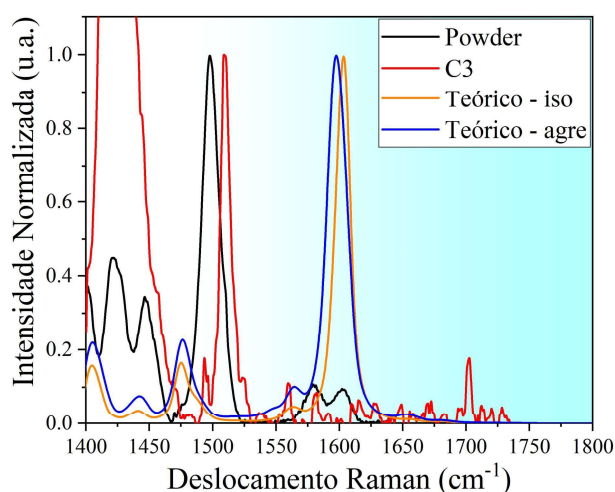


Figura 35: Espectro Raman experimental das amostras de ZnPC em pó e ZnPC diluído em DMSO-Água ultrapura e, espectros teóricos obtidos dos cálculos de DFT. Ambos avaliando o comportamento de deslocamento do modo vibracional de 1505 cm^{-1} para a esquerda quando comparados estados isolados (linhas vermelha e laranja) com os estados agregados (linhas preta e azul).

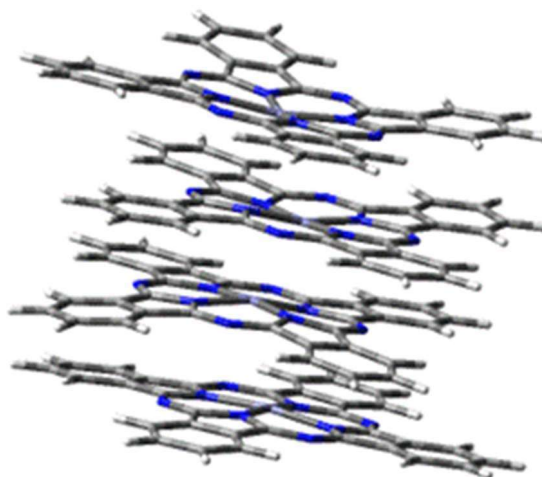


Figura 36: Representação tridimensional do agregado de Ftalocianina de Zinco obtido da simulação DFT.

Capítulo 7 Atividade Óptica Raman

Fundamentos teóricos

A Atividade Óptica Raman (ROA, *Raman Optical Activity*) possibilita medir e quantificar a atividade óptica vibracional de moléculas quirais, por meio da diferença de intensidades de espalhamento Raman, medidos com luz incidente polarizada circularmente à direita e à esquerda. A primeira observação de atividade óptica vibracional aconteceu em 1973, quando o químico inglês Laurence Barron usou a técnica ROA para medir moléculas quirais na fase líquida (Barron; Buckingham, 1971; Barron, 2004). Diversos trabalhos, teóricos e experimentais, foram produzidos e publicados a respeito da técnica.

Em 2016, a técnica de Espectroscopia Raman por Elipsometria (ERS, *Ellipsometric Raman Spectroscopy*) foi primeiramente reportada pelo prof. Dr. Fernando Costa Basílio (Basilio et al., 2016). Em seu artigo, ele une duas técnicas experimentais de caracterização de materiais bem consolidadas, que são espectroscopia por espalhamento Raman e Elipsometria de Emissão (descritas nos capítulos 6 e 5, respetivamente), para obter uma nova técnica para estudar a estrutura de moléculas quirais, similar ao que é feito com a técnica ROA. A diferença mais notória entre as técnicas é no caráter da luz incidente que, para o ROA usam-se duas configurações de polarização e avalia-se a diferença da intensidade de luz espalhada por cada configuração de polarização enquanto, para o ERS usa-se luz incidente linearmente polarizada na vertical (referente ao plano do laboratório) e se obtém o parâmetro de assimetria (g) que é o mesmo parâmetro obtido na técnica ROA. Assim, considerando os artigos e trabalhos listados acima, temos a confirmação da importância da técnica ROA para a caracterização de materiais que apresentam quiralidade em sua estrutura molecular e o quanto ainda se busca aprimorar a técnica.

Em 2021, Das e colaboradores (Das et al., 2021) desenvolveram um estudo com intuito de aprimorar uma técnica baseada em ROA para a detecção de sistemas quirais. Xiao e colaboradores (Xiao et al., 2021) desenvolveram uma maneira de melhorar a técnica ROA amplificando a detecção de moléculas quirais. Yamamoto e colaboradores

(Yamamoto et al., 2021), utilizando da técnica ROA, observaram intenso sinal quiral nas regiões de baixa frequência vindos de hélices- α no poli-L-alanina.

Em 2022, Machalska e colaboradores (Machalska; Zajac; Rode, 2022) observaram o fenômeno de transferência de quiralidade (também conhecida como quiralidade induzida), que é quando uma nova banda ou bandas surgem no espectro de uma molécula aquiral interagindo com uma quiral, através de medidas ROA. Palivec e colaboradores (Palivec et al., 2022) utilizaram de técnicas como ROA entre outras para caracterização de açúcares em meios aquosos. Yang e colaboradores (Yang et al., 2022) mediram o efeito de solventes água e metanol na molécula quiral flexível N-acetil-L-cisteína com as técnicas Raman e ROA e, compararam os resultados experimentais com simulações teóricas de DFT.

No ano de 2023, Nishikawa e colaboradores (Nishikawa et al., 2023) utilizaram da técnica ROA para estudar a conformação do cromóforo retinal na rodopsina sensorial II. E, no ano de 2024, D'haese e colaboradores (D'haese et al., 2024), em seu trabalho teórico-experimental, utilizam de medidas de ROA para investigar o comportamento de um sistema de cadeia quiral, *cryptophane-PP-III*, com e sem a presença de um átomo de Xenônio no seu centro. Er e colaboradores (Er et al., 2024) fazem uma revisão sobre ROA e outra técnica baseada em ROA usadas para estudar e identificar biomoléculas quirais. Fujisawa e colaborador (Fujisawa; Unno, 2024) realizaram um estudo em que utilizam ROA com excitação na região do infravermelho próximo para descobrir regiões ativas de fotorreceptores de proteínas.

Como já mencionado no texto, a técnica ROA é a diferença entre as intensidades medidas para luz incidente circularmente polarizada à direita e à esquerda (Barron, 2004), conforme indicado na equação 16. Tal medida possibilita entender melhor a respeito da estrutura e orientação das moléculas quirais. A atividade óptica ainda possui dois conceitos relevantes para serem lembrados aqui, dicroísmo circular e dispersão óptico rotatória. O dicroísmo circular (CD, *circular dichroism*) é um fenômeno absorptivo, relacionado à maneira como a luz é absorvida pela molécula dependendo da configuração da polarização da luz incidente, já a dispersão óptico rotatória (ORD, *optical rotatory dispersion*) é um efeito refrativo, relacionado a maneira como a molécula altera a orientação do plano de polarização da luz emitida, transmitida ou espalhada (Gonçalves Dalkiranis et al., 2023). Como visto na seção anterior sobre Raman, que é a variação no tensor de polarizabilidade da molécula, no ROA o tensor

polarizabilidade é descrito ser função das interações multipolares presentes na molécula: dipolo elétrico-dipolo elétrico, dipolo elétrico-dipolo magnético e, dipolo elétrico-quadrupolo elétrico (Barron, 2004).

$$\Delta = \frac{I_D - I_E}{I_D + I_E}, \quad (16)$$

com Δ representando o sinal ROA, I_D representando intensidade de luz medida no detector referente a luz incidente circularmente polarizada à direita e I_E representando intensidade de luz medida no detector referente a luz incidente circularmente polarizada à esquerda.

Considerando a informação que conseguiremos obter por meio da medida ROA, a técnica será útil para este trabalho pois por meio dela será possível respondermos à pergunta prevista anteriormente pelos cálculos DFT referente à quebra de simetria que acontece com a molécula de Ftalocianina de Zinco na formação do tetrâmero no seu estado de agregado.

Metodologia experimental

As medidas de Atividade Óptica Raman (ROA) foram realizadas com os mesmos sistemas usados para as medidas micro/macro Raman, como esquematizado nas Figuras 29 e 30, com a inclusão de dois elementos ópticos. Tais elementos ópticos são o polarizador linear acromático e o quarto de onda e, com esses elementos junto ao que foi descrito por Barron (Barron; Buckingham, 1971; Barron, 2004) tornou-se possível fazer as medidas ROA. Essas medidas foram feitas considerando as configurações de polarização da luz incidente em circular a esquerda (E) e circular a direita (D). Nas Figuras 37 e 38, o sistema ROA é apresentado, indicando as posições do polarizador e do quarto de onda tanto para o sistema micro quanto para o sistema macro.

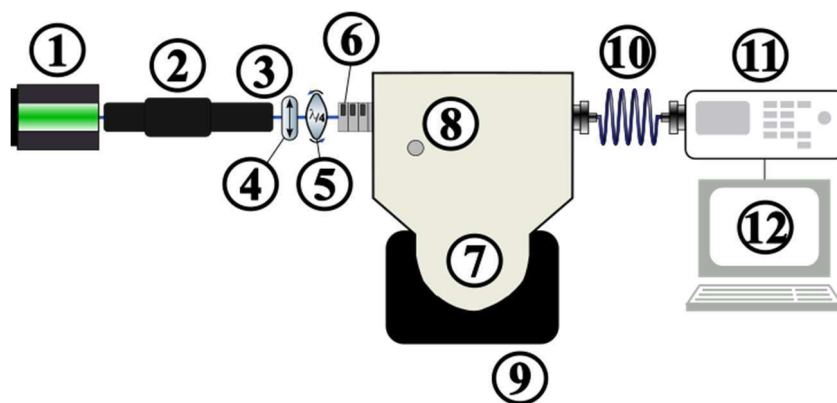


Figura 37: Esquema da montagem experimental do sistema micro Raman para medidas de ROA. Na figura, (1) lasers de excitação (514 nm); (2) cancela do túnel óptico; (3) túnel óptico de segurança para proteção ocular; (4) polarizador linear; (5) retardador em $\frac{1}{4}$ de onda com rotação em ângulo em torno do eixo do feixe laser; (6) cancela da entrada laser do microscópio Raman; (7) microscópio Raman; (8) sistema para visualização da imagem em tempo real do microscópio Raman; (9) mesa porta-amostra; (10) fibra óptica; (11) conjunto de detecção monocromador/CCD; (12) computador para controle do conjunto de detecção.

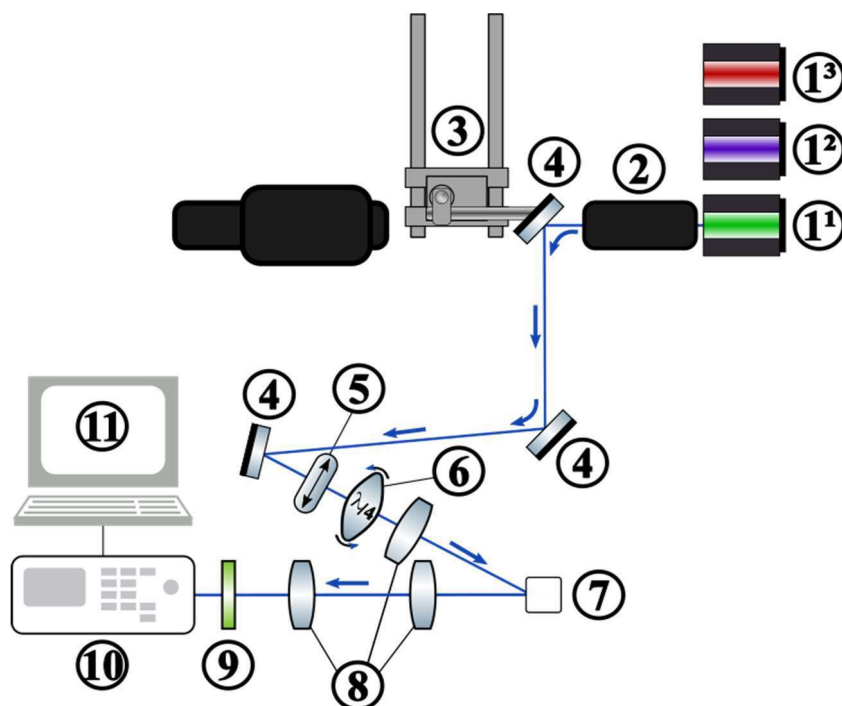


Figura 38: Esquema da montagem experimental do sistema macro Raman com lasers como fonte de excitação, para medidas de ROA. Na figura, (1) lasers de excitação ($^{1}514$ nm, $^{2}405$ nm e $^{3}635$ nm); (2) túnel óptico de proteção ocular; (3) trilho de seleção de laser; (4) espelho plano; (5) polarizador linear; (6) retardador em $\frac{1}{4}$ de onda com rotação em ângulo em torno do eixo do feixe laser; (7) porta-amostra; (8) lentes convergentes; (9) filtro nega banda de 514 nm; (10)

conjunto de detecção monocromador/CCD; (11) computador para controle do conjunto de detecção.

Em ambos os sistemas (micro/macro) as medidas seguem o mesmo procedimento como esquematizado nas Figuras 37 e 38, com a inclusão dos elementos ópticos nas posições 4 (micro) e 5 (macro) o polarizador e 5 (micro) e 6 (macro) o quarto de onda. Para medir utilizando um laser de excitação com polarização circular a esquerda, rotacionou-se o quarto de onda para -45° graus do eixo de referência (esse eixo é a linha que demarca o eixo rápido, orientada na horizontal com o laboratório, perpendicular ao eixo z), conseqüentemente, para uma medida utilizando um laser de excitação com polarização circular a direita, rotacionou-se o quarto de onda $+45^\circ$ graus do eixo de referência. Após as medidas de ambos os espectros com polarização circular E e D, salvam-se os dados para análise posterior.

Resultados e discussões

Considerando a discussão feita no capítulo anterior sobre as medidas Raman, das dificuldades com as amostras de ZnPC diluídas em diferentes concentrações em solvente DMSO, a análise de Atividade Óptica Raman (ROA) foi desenvolvida para as amostras de ZnPC. Seguindo um processo similar ao usado na análise de EE, nesta seção, a análise ROA utiliza medidas de Raman com a luz de excitação polarizada circularmente a esquerda (E) e a direita (D). Com ambos os espectros medidos, faz-se o espectro ROA através do cálculo da diferença entre as intensidades D-E, conforme a equação (16). Nas Figuras 39 e 40, são apresentados os espectros ROA obtidos para duas regiões de espalhamento Raman para a amostra de pó de ZnPC. Mesmo com as dificuldades enfrentadas com as amostras de ZnPC em solução, foram medidos os espectros Raman para análise ROA e, o espectro ROA de cada concentração e do solvente são apresentados na Figura 41.

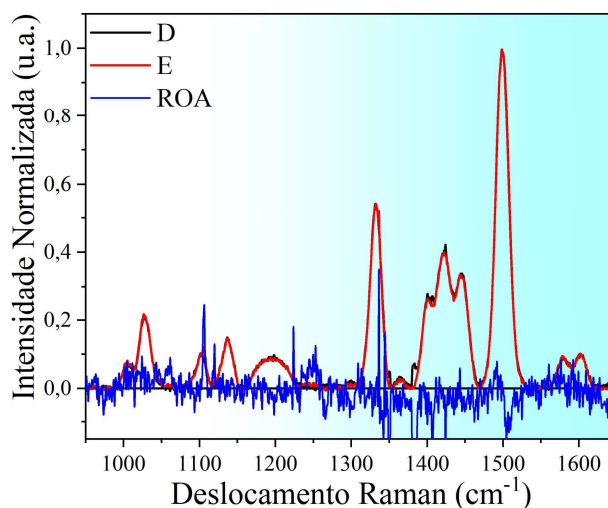


Figura 39: ROA para o pó de ZnPC, feito no sistema micro-Raman considerando a região de maior espalhamento de luz. E representa laser de excitação polarizado circular a esquerda, enquanto D representa laser de excitação polarizado circular a direita.

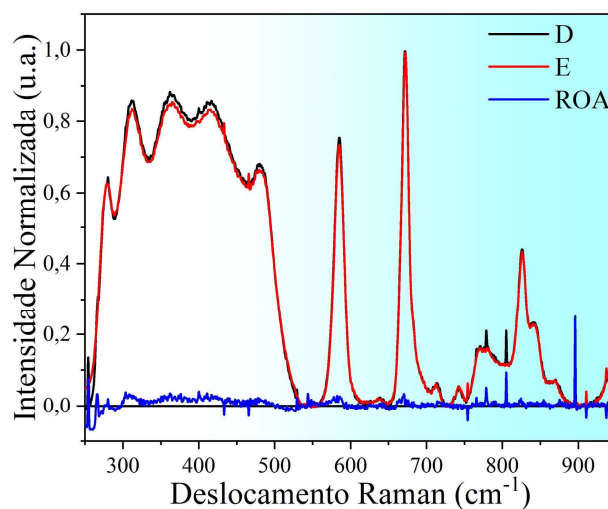


Figura 40: ROA para o pó de ZnPC, feito no sistema micro-Raman considerando a região de menor espalhamento de luz. E representa laser de excitação polarizado circular a esquerda, enquanto D representa laser de excitação polarizado circular a direita.

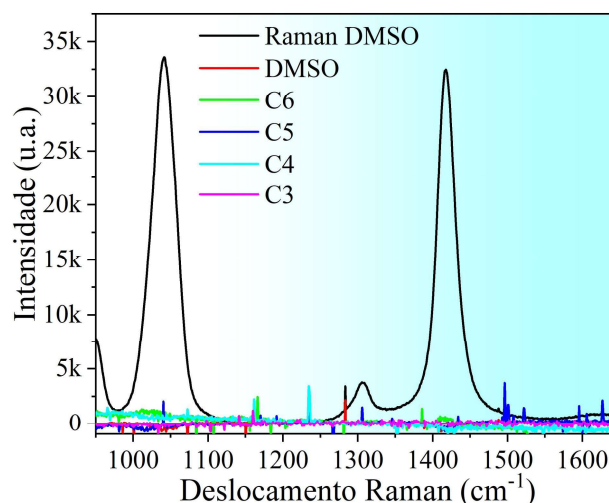


Figura 41: Espectro ROA do solvente DMSO e das amostras de ZnPC diluído em DMSO em diferentes concentrações, feito no sistema macro-Raman considerando a região de menor espalhamento de luz. A linha preta é o espectro Raman do solvente DMSO para efeito de referência das posições dos picos do solvente.

Conforme é descrito na literatura, a análise ROA não possui sensibilidade para medidas de espalhamento Raman com deslocamentos abaixo de 600 cm^{-1} . Tal característica pode ser notada na Figura 40 onde o espectro ROA foi medido contemplando um intervalo de deslocamento Raman de 250 a 950 cm^{-1} , e abaixo de 600 cm^{-1} não há qualquer informação válida. Para a região de maior deslocamento Raman (Figura 39), é possível notar que o pico de $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ apresenta informação ROA, indicando a presença de um possível efeito Cotton. Para melhorar o espectro nessa região de 1500 cm^{-1} , foram refeitas as medidas utilizando de luz polarizada (E e D) no sistema micro Raman, fazendo assim medidas ROA Confocal. Na Figura 42 segue apresentado o espectro de espalhamento Raman para a amostra pó da ZnPC (linha preta) com seu espectro ROA (linha azul).

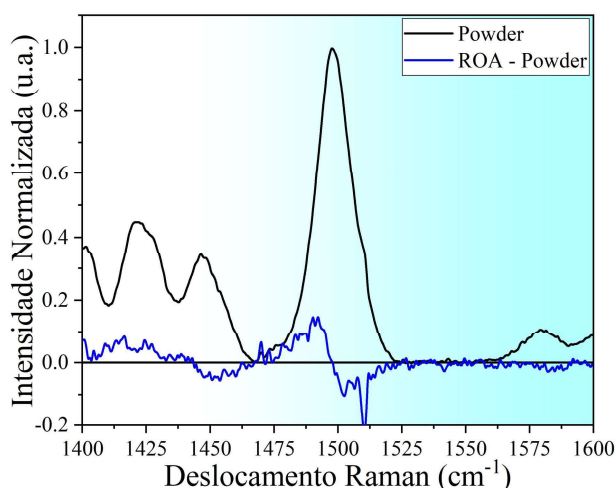


Figura 42: Espectro de espalhamento Raman (linha preta) e o espectro ROA (linha azul) para o pó de ZnPC.

Na Figura 42, é possível notar que o modo vibracional de 1505 cm^{-1} apresenta efeito Cotton no espectro ROA. Relembrando o efeito Cotton como é descrito na literatura, tal efeito se refere à variação da rotação óptica e do dicroísmo circular em torno de uma banda de absorção eletrônica, já no contexto do ROA, é observado fenômenos similares nas bandas vibracionais quirais (Barron, 2004; Nafie, 2016). A análise dos sinais nos espectros ROA fornece informações valiosas sobre a configuração absoluta, a conformação preferencial e o ambiente estereoquímico de moléculas quirais. Além disso, o efeito Cotton indica que o ponto de inflexão é negativo, e conforme indicado na literatura (Barron, 2004; Nafie, 2016), no espectro ROA temos um efeito Cotton negativo (banda positiva seguida de uma banda negativa). Como consequência desse sinal negativo, temos que o tipo possível de hélice formada no agregado da molécula de ZnPC em pó é uma hélice a esquerda (sentido anti-horário). Na Figura 43, é apresentado uma imagem do agregado obtido na simulação DFT, indicando o sentido anti-horário da hélice que a molécula forma no estado agregado e que está em acordo com o medido no espectro ROA (Figura 42), como discutido anteriormente. Seguindo a mesma tentativa feita no capítulo anterior sobre o solvente DMSO mascarar o espectro de espalhamento Raman das soluções de ZnPC, foram feitas amostras de ZnPC diluído em DMSO na concentração de 10^{-2} mol/L e em seguida, diluído as demais concentrações C3, C4, C5 e C6, em água ultrapura. Na Figura 44, são apresentados os espectros de espalhamento Raman e ROA das amostras de pó e C3 da ZnPC, pois nas demais concentrações não foi possível obter o modo vibracional do ZnPC de 1505 cm^{-1} .

Além de apresentar o comportamento do deslocamento como visto no capítulo anterior que condiz com o previsto no cálculo DFT, temos que o mesmo comportamento ROA foi obtido, no caso, a concentração C3 apresenta o espectro ROA com o efeito Cotton negativo, indicando uma atividade ótica Raman preferencialmente à esquerda, confirmando a conformação do sistema em que ocorre a quebra de simetria no empilhamento das moléculas na formação do agregado e que tal empilhamento ocorre de maneira ordenada preferencialmente para uma hélice no sentido anti-horário.

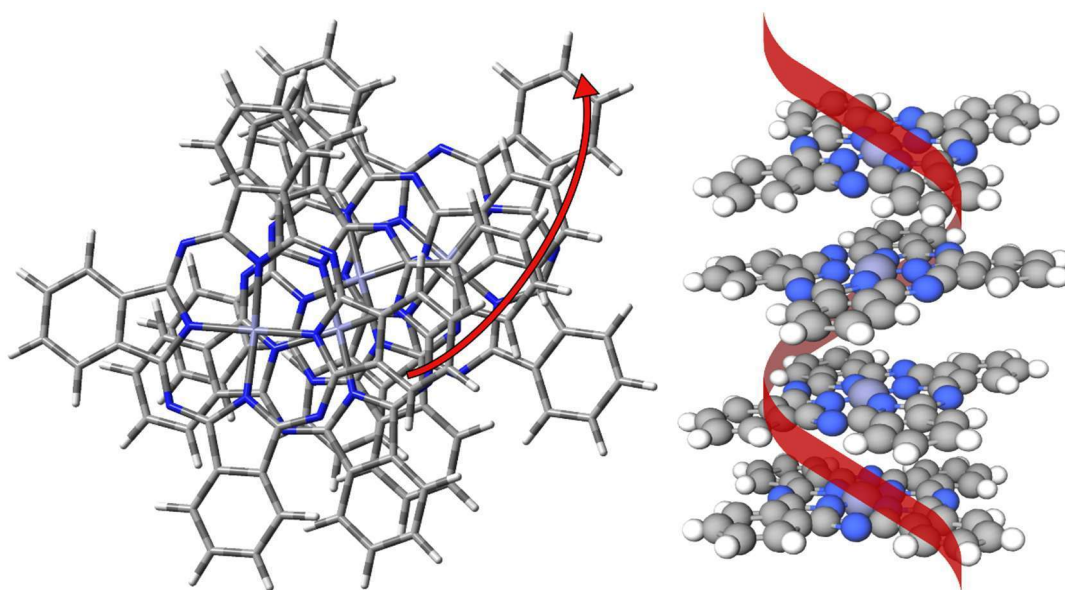


Figura 43: Representação tridimensional do agregado de Ftalocianina de Zinco obtido da simulação DFT à esquerda, indicando com uma seta vermelha o perfil de quebra de simetria da molécula formando a hélice no sentido de torção anti-horário e, ao lado direito da imagem está uma representação para facilitar a visualização da hélice formada no agregado.

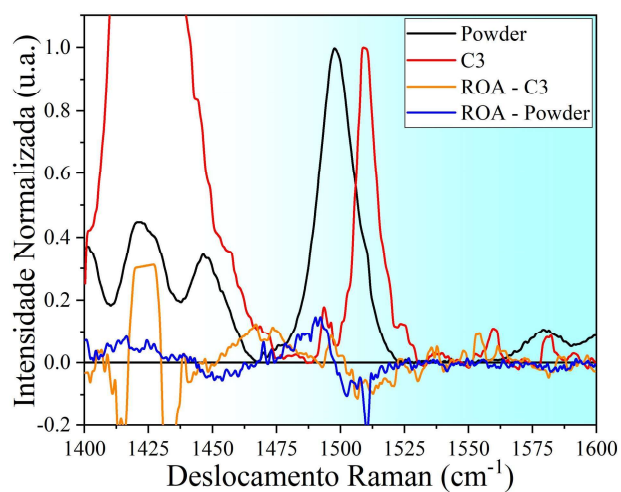


Figura 44: Espectro de espalhamento Raman (linha preta) e o espectro ROA (linha azul) para o pó de ZnPC, assim como os espectros de espalhamento Raman (linha vermelha) e o espectro ROA (linha laranja) para a amostra de concentração C3.

Capítulo 8 Conclusão

As moléculas macrocíclicas de Ftalocianina foram amplamente estudadas desde seu descobrimento em 1907, e depois com os trabalhos de Linstead que confirmou sua aplicabilidade como material corante para a indústria têxtil. Com o passar dos anos e com o avanço nas pesquisas e estudos com o material, artigos foram publicados indicando as mais diversas aplicações para as moléculas de Ftalocianina com centros metálicos. Uma delas, a Ftalocianina de Zinco, foi amplamente estudada e caracterizada ao longo desse período e identificado seu potencial para aplicação em fototerapia dinâmica. No entanto, existe um comportamento intrínseco da molécula de Ftalocianina de formar agregados, devido a sua estrutura molecular plana. Para a fototerapia dinâmica, a formação de agregados se apresentou, por anos, como um problema, já que os agregados tinham menor eficiência para gerar os oxigênios reativos. Com isso, foi estabelecido uma ideia de se estudar formas de como evitar a formação de agregados para a molécula de Ftalocianina de Zinco.

Neste trabalho, um estudo de caracterização espectroscópica foi realizado com a molécula de Ftalocianina de Zinco. Para efeito de validação do material de estudo com a literatura, foram feitas medidas de absorção óptica linear (Abs), como visto no capítulo 3, e verificado que o espectro de Abs apresentou comportamento similar, confirmando que o material está conforme reportado nos artigos publicados sobre a molécula. Outras medidas realizadas de caráter comparativo e de validação, foram medidas de fotoluminescência (PL) e fotoluminescência de excitação (PLE), assunto abordado no capítulo 4. Com as medidas de PL, foi possível validar o espectro de emissão da molécula conforme o espectro de referência da PhotochemCAD e, identificar o caráter de deslocamento da banda de emissão eletrônica da molécula para o vermelho, como esperado para um sistema que forma agregados com o aumento na concentração da molécula na solução. Com as medidas de PLE, foi possível identificar que a contribuição para a emissão eletrônica é dada por mais de uma espécie emissora, o que nos permitiu confirmar duas informações a respeito da molécula: acontece a formação de agregados na solução, através da indicação de que uma dessas espécies é o agregado; o agregado formado com a molécula de Ftalocianina de Zinco é do tipo-H, conforme indicado na literatura e observado nos espectros de PLE por meio de um deslocamento

da banda para o azul. Ainda na linha de raciocínio de utilizar técnicas de validação, temos a técnica do Espalhamento Raman. Na literatura, artigos publicados apresentam em caráter de identificação e de caracterização estudos dos modos vibracionais da molécula, tanto do ponto de vista teórico quanto experimental, de modo que, eles foram validados e certificados. Assim, podemos utilizar de tais informações para comparar e confirmar nosso material experimental obtido das medidas de Espalhamento Raman. Como visto no capítulo 6, nosso espectro de Espalhamento Raman medido para o pó de Ftalocianina de Zinco teve compatibilidade com os picos reportados na literatura. Com todas essas análises de caracterização, nosso material foi validado e confirmado que é conforme o reportado na literatura, garantindo confiança para as demais análises conduzidas neste trabalho com a molécula.

A estrutura de agregado da molécula de Ftalocianina de Zinco foi considerada, por longos anos, como um empilhamento simétrico das moléculas, como é amplamente reportado na literatura. Com o que foi estudado neste trabalho, foi possível validar tal estrutura indicando uma agregação do tipo-H, no entanto, o objetivo principal deste trabalho foi mostrar que tal empilhamento possui uma quebra de simetria em sua estrutura. Tal quebra de simetria foi inicialmente identificada via simulação por DFT pelo nosso colaborador, o Prof. Dr. Antônio Eduardo, que simulou a estrutura de um agregado composto por 4 monômeros da molécula de Ftalocianina de Zinco, identificado como um tetrâmero, como apresentado no capítulo 6. Em seu cálculo, o professor identificou um deslocamento do modo vibracional de 1505 cm^{-1} (considere o espectro de Espalhamento Raman do pó da ZnPC como referência) para a esquerda quando comparado os cálculos DFT do monômero (isolado) e o tetrâmero (agregado). Esse modo vibracional está relacionado à respiração do anel central de Nitrogênio, que é uma região referência para identificar a quebra de simetria presente na formação do agregado. Assim, medidas foram realizadas para investigar o estado agregado da molécula e validar essa quebra de simetria no agregado do tipo-H.

O primeiro estudo considerando o agregado, foi utilizando da técnica de Elipsometria de Emissão (EE), que consistiu no estudo do comportamento da polarização da luz ao interagir com a amostra nas diversas concentrações. No capítulo 5, foram apresentados os resultados obtidos da análise de EE para as diferentes polarizações utilizadas para excitar as amostras. Como foi identificado neste capítulo, nas amostras de baixa concentração, temos que não é identificado qualquer efeito de

polarização. Isso acontece devido a simetria do sistema, não há mudança no estado de polarização da luz, assim a amostra não apresenta qualquer emissão polarizada quando em baixas concentrações por não haver a formação significativa de estados agregados. Apenas na concentração de C4, para uma das configurações de polarização que há o indicativo de emissão de luz polarizada. Para a maior concentração, a amostra C3, temos a emissão de luz polarizada de mesma orientação para qualquer configuração de polarização da luz incidente, indicando que, na maior concentração (condição que favorece a existência de agregados) as moléculas do agregado estão orientadas de tal modo que os dipolos de emissão alinham em formato hélice, emitindo luz circularmente polarizada, independentemente da configuração de polarização usada para excitar a amostra.

O segundo estudo de investigação e validação do agregado, foi o de Espalhamento Raman (capítulo 6) com a medida do material em estado sólido (pó) comparando com uma amostra diluída em sua maior concentração (C3). Como apresentado no capítulo, o deslocamento do pico de 1505cm^{-1} observado para no cálculo DFT, foi o mesmo observado no espectro de espalhamento Raman medido experimentalmente, com o pico do pó à esquerda do pico medido para a solução C3. Com isso foi possível validar que o comportamento previsto na teoria via DFT foi o mesmo que o observado experimentalmente. Porém, ainda se fez necessário um estudo para validar se a estrutura agregada possivelmente possuía uma orientação preferencial, seguindo uma formação do tipo hélice (como sugerida no capítulo 5) e, para tal estudo, foi utilizado a análise da Atividade Óptica Raman (ROA) acoplado ao microscópio Raman, para efeito de ampliar a detecção do espectro ROA. No capítulo 7, foi descrito e apresentado as informações e resultados obtidos referente ao estudo do ROA das amostras de Ftalocianina de Zinco. Com o estudo ROA, tanto na amostra de ZnPC em pó quanto em solução C3, foi possível verificar que de fato acontece a orientação do tipo hélice e que a orientação é no sentido anti-horário, como foi representado na figura 3D a estrutura do agregado e a seta em vermelho indicando o sentido de orientação da hélice, sentido anti-horário.

Assim, somados os estudos de validação (capítulos 3, 4 e 6) com os estudos de investigação (capítulos 5, 6 e 7), temos que o material estudado neste trabalho está em acordo com o que foi reportado na literatura, garantindo que o mesmo possa ser estudado e que seus resultados possam ser equiparados com as informações já

conhecidas no meio acadêmico, assegurando a reprodutibilidade dos experimentos conduzidos neste trabalho, assim como, ele apresenta o efeito de quebra de simetria no estado agregado, conforme previsto nos cálculos via DFT, apresentando a formação de uma configuração de hélice (sentido anti-horário) no empilhamento (tipo-H) da molécula.

Capítulo 9 Trabalhos desenvolvidos no período 2021 – 2025

Artigos publicados

- 1- ZARAMELLA, P. H. D., ZANATTA, B. S., FOSCHINI, M., PIOVESAN, E., OLIVEIRA, O. N., MARLETTA, A. A novel approach for nanometer-scale patterning in PDMS: Utilizing micro contact printing for advanced photonic devices. **Optical Materials**, v. 161, 1 abr. 2025.
 - 2- OLIVEIRA, G., ZANATTA, B., THERÉZIO, E., MARLETTA, A. Do Passado ao Futuro: A Evolução da Espectroscopia e as Simulações Computacionais dos Espectros de Emissão. **Jornal Mato-Grossense de Física**, v. 07, n. 02, p. 56–70, 2024.
 - 3- SILVA, M. D. R. , DE FÁTIMA CURCINO DA SILVA, S., JARROSSON, T., LÈRE-PORTE, J. P., SEREIN-SPIRAU, F., NOBUYASU, R. S., DALKIRANIS, G. G., ZANATTA, B. S., LUCIA NOGUEIRA, S., FOSCHINI, M., SILVA, R. A., MARLETTA, A. Polaron formation via doping process in an organic semiconductor polymer based on thiophene-phenylene. **European Polymer Journal**, v. 220, 15 nov. 2024.
 - 4- VAN RIEL NETO, F., ZANATTA, B. S., PIOVESAN, E., FOSCHINI, M., TOZONI, J. R., CRISTOVAN, F. H., OLIVEIRA, O. N., AKCELRUD, L., MARLETTA, A. Controlling curcumin/acrylic polymer interactions for tailored delivery systems. **Chemical Physics**, v. 587, 1 nov. 2024.
 - 5- ZANATTA, B. S., SILVA, S. DE F. C. DA, ZARAMELLA, P. H. D., BOTTECCHIA, O. L., GUERRA, J. DE LOS S., PIOVESAN, E., & MARLETTA, A. Surface Passivation of the Cu₂-xSe Electrode During the
-

Chemical Bath Deposition. **Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science**, 1 jan. 2024.

Artigos em desenvolvimento para submissão

- 1- ZANATTA, B. S. et. al. (*escritor*) Unravelling the Significance of Time Scale of Releasing Experiments in Drug Delivery Studies.
- 2- ZANATTA, B. S. et. al. (*colaborador*) Using Raman Spectroscopy to identify microplastic particles in fish and bat samples.
- 3- ZANATTA, B. S. et. al. (*escritor*) Raman and ROA study of symmetry breaking identified via DFT in the aggregated state of the Zinc Phthalocyanine molecule.

Participações em congressos

- 1- **ZANATTA, BRUNO SOUZA**; VAN RIEL NETO, FRANCISCO ; PIOVESAN, E. ; MARLETTA, ALEXANDRE . Investigando a importância da escala de tempo nos experimentos de liberação de drogas. 2024. (Apresentação de Trabalho/Congresso Encontro Mineiro de Física).
 - 2- **ZANATTA, BRUNO SOUZA**; SILVA, SILÉSIA F. C. ; ZARAMELLA, P. H. D. ; BOTTECCHIA, OTÁVIO L. ; GUERRA, J. L. S. ; PIOVESAN, E. ; MARLETTA, ALEXANDRE . Systematic study of the Cu₂-xSe electrode and its influence on charge transport mechanism. 2023. (Apresentação de Trabalho/Congresso SBPMAT).
-

- 3- ZARAMELLA, P. H. D. ; **ZANATTA, BRUNO SOUZA** ; PIOVESAN, E. ; MARLETTA, ALEXANDRE ; TOZONI, JOSÉ R. ; CRISTOVAN, FERNANDO H. . Optical spectroscopy applied in curcumin with metallic ions characterization. 2023. (Apresentação de Trabalho/Congresso SBPMAT).
 - 4- SILVA, SILÉSIA F. C. ; **ZANATTA, B. S.** ; ZARAMELLA, P. H. D. ; MARLETTA, ALEXANDRE ; TOZONI, JOSÉ R. ; BOTTECCHIA, OTÁVIO L. ; RABELO, ADRIANO C. ; OLIVEIRA JR, OSVALDO N. . Study of Charge Transport via Direct Tunneling Effect of Flexible and Transparent Cu_{2-x}Se Electrodes. 2022. (Apresentação de Trabalho/Congresso SBPMAT).
 - 5- ZARAMELLA, P. H. D. ; **ZANATTA, BRUNO SOUZA** ; PIOVESAN, E. ; MARLETTA, ALEXANDRE ; TOZONI, JOSÉ R. ; CRISTOVAN, FERNANDO H. . Optical spectroscopy applied in curcumin with metallic ions characterization. 2022. (Apresentação de Trabalho/Congresso SBPMAT).
 - 6- **ZANATTA, B. S.**; SILVA, SILÉSIA F. C. ; ZARAMELLA, P. H. D. ; BOTTECCHIA, OTÁVIO L. ; PIOVESAN, E. ; MARLETTA, ALEXANDRE . Study of the Effects Caused by Changing the Thickness of the Cu_{2-x}Se electrode on it's Charge Transport Mechanism. 2022. (Apresentação de Trabalho/Congresso EOSBF).
 - 7- SILVA, SILÉSIA F. C. ; **ZANATTA, B. S.** ; RABELO, ADRIANO C. ; BOTTECCHIA, OTÁVIO L. ; TOZONI, JOSÉ R. ; OLIVEIRA JR, OSVALDO N. ; MARLETTA, ALEXANDRE . Flexible and Transparent Electrodes of Cu_{2-x}Se with Charge Transport via Direct Tunneling Effect. 2021. (Apresentação de Trabalho/Congresso SBPMAT)
-

Capítulo 10 Referências

ACHAR, B. N.; JAYASREE, P. K. Novel 'synthetic metals' based on symmetrically tetrasubstituted nickel phthalocyanines. *Synthetic Metals*, v. 104, n. 2, p. 101–106, jul. 1999. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(99\)00062-4](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(99)00062-4)

AMRI, Nasser *et al.* Synthesis, structural characterization, in vitro biological activity, and DFT calculations of Cu(II) complex. *Applied Organometallic Chemistry*, v. 38, n. 7, 1 jul. 2024. <https://doi.org/10.1002/aoc.7551>

ASIRI, Abdullah M. *et al.* Synthesis, characterization, absorbance, fluorescence and non linear optical properties of some donor acceptor chromophores. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, v. 33, n. 6, p. 1900–1906, 20 jun. 2012. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2012.33.6.1900>

AYARI, Sami *et al.* Photophysical studies of Zn(II) tetra, tert-butyl phthalocyanine. *Comptes Rendus. Chimie*, v. 27, n. G1, p. 473–480, 20 dez. 2024. <https://doi.org/10.5802/crchim.364>

AYAZ, Furkan; YUZER, Abdulcelil; INCE, Mine. Immunostimulatory effect of Zinc Phthalocyanine derivatives on macrophages based on the pro-inflammatory TNF α and IL1 β cytokine production levels. *Toxicology in Vitro*, v. 53, p. 172–177, 1 dez. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.tiv.2018.08.011>

AZZAM, R. M. A.; BASHARA, N. M. *Ellipsometry and Polarized Light*. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1977.

BARDIN, M. *et al.* Electrochemistry of lutetium crowned ether diphthalocyanine films. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, v. 271, n. 1–2, p. 173–180, jan. 1989. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(89\)80073-7](https://doi.org/10.1016/0022-0728(89)80073-7)

BARRETO, Matheus C. *et al.* Determination of melamine in milk by fluorescence spectroscopy and second-order calibration. *Food Chemistry*, v. 364, 1 dez. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130407>

BARRON, L. D.; BUCKINGHAM, A. D. Rayleigh and Raman scattering from optically active molecules. *Molecular Physics*, v. 20, n. 6, p. 1111–1119, 1971. <https://doi.org/10.1080/00268977100101091>

BARRON, Laurence D. *Molecular Light Scattering and Optical Activity*. Second ed. New York: Cambridge University Press, 2004. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511535468>

BARUT, Burak *et al.* The novel Zn(II) phthalocyanines: Synthesis, characterization, photochemical, DNA interaction and cytotoxic/phototoxic properties. *Journal of Molecular Structure*, v. 1218, 15 out. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128502>

BASÍLIO, Fernando. *Espectroscopia Raman por elipsometria aplicada a moléculas orgânicas*. [S.l.]: Universidade Federal de Uberlândia, 28 fev. 2020.

BASILIO, Fernando C. *et al.* Ellipsometric raman spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 120, n. 43, p. 25101–25109, 3 nov. 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b08809>

BAYGU, Yasemin; GÖK, Yaşar. A highly water-soluble zinc(II) phthalocyanines as potential for PDT studies: Synthesis and characterization. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 96, p. 133–138, 1 out. 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.08.004>

BEER. Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten. *Annalen der Physik*, v. 162, n. 5, p. 78–88, 15 jan. 1852.
<https://doi.org/10.1002/andp.18521620505>

BERNAUER, Klaus; FALLAB, S. Phtalocyanine in wässriger Lösung I. *Helvetica Chimica Acta*, v. 44, n. 5, p. 1287–1292, 24 jan. 1961.
<https://doi.org/10.1002/hlca.19610440516>

BETTINI, Simona; VALLI, Ludovico; GIANCANE, Gabriele. Applications of Photoinduced Phenomena in Supramolecularly Arranged Phthalocyanine Derivatives: A Perspective. *MoleculesMDPI AG*, , 1 ago. 2020.
<https://doi.org/10.3390/molecules25163742>

BIALAS, David *et al.* Perspectives in Dye Chemistry: A Rational Approach toward Functional Materials by Understanding the Aggregate State. *Journal of the American Chemical Society*American Chemical Society, , 31 mar. 2021.
<https://doi.org/10.1021/jacs.0c13245>

BIRDWELL, Justin E.; ENGEL, Annette Summers. Characterization of dissolved organic matter in cave and spring waters using UV-Vis absorbance and fluorescence spectroscopy. *Organic Geochemistry*, v. 41, n. 3, p. 270–280, mar. 2010.
<https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2009.11.002>

BIYIKLIOGLU, Zekeriya; ALP, Hakan. Synthesis, characterization, electropolymerization and aggregation properties of axially diethyl-dimethylaminophenoxypropanoxy substituted silicon phthalocyanines and their water soluble derivatives. *Dyes and Pigments*, v. 132, p. 213–222, 1 set. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.05.004>

BORTOLINI DE OLIVEIRA, Giovani. Forma de linha de espectros de luminescência de moléculas conjugadas. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Física Médica)—Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 23 jun. 2023.

BRAUN, A.; TCHERNIAC, J. Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, v. 40, n. 2, p. 2709–2714, 21 maio 1907. <https://doi.org/10.1002/cber.190704002202>

BUNIN, Dmitry A. *et al.* Phthalocyanine aggregates in the photodynamic therapy: dogmas, controversies, and future prospects. *Biophysical Reviews* Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, , 1 out. 2023. <https://doi.org/10.1007/s12551-023-01129-7>

CAMP, Philip J. *et al.* Aggregation of copper(II) tetrasulfonated phthalocyanine in aqueous salt solutions. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 106, n. 44, p. 10725–10732, 7 nov. 2002. <https://doi.org/10.1021/jp026551o>

CLAESSENS, Christian G. *et al.* Phthalocyanines and Phthalocyanine Analogues: The Quest for Applicable Optical Properties. *Monatshefte fuer Chemie/Chemical Monthly*, v. 132, n. 1, p. 3–11, 30 jan. 2001. <https://doi.org/10.1007/s007060170140>

COLTHUP, Norman B. ..; DALY, Lawrence H. ..; WIBERLEY, Stephen E. .. *Introduction to infrared and Raman spectroscopy. [S.l.]: Academic Press, 1990.*

CONCEIÇÃO, José N. *et al.* Evaluation of molecular spectroscopy for predicting oxidative degradation of biodiesel and vegetable oil: Correlation analysis between acid value and UV–Vis absorbance and fluorescence. *Fuel Processing Technology*, v. 183, p. 1–7, 1 jan. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.10.022>

COOK, Michael J. *et al.* 1,4,8,11,15,18,22,25-Octa-alkyl phthalocyanines: new discotic liquid crystal materials. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, n. 14, p. 1086, 1987. <https://doi.org/10.1039/c39870001086>

COOK, Michael J. *et al.* OCTA-ALKYL ZINC PHTHALOCYANINES: POTENTIAL PHOTSENSITIZERS FOR USE IN THE PHOTODYNAMIC THERAPY OF CANCER. *Photochemistry and Photobiology*, v. 62, n. 3, p. 542–545, 2 set. 1995. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1995.tb02381.x>

CYZA, Małgorzata *et al.* Iodinated zinc phthalocyanine – The novel visible-light activated photosensitizer for efficient generation of singlet oxygen. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 358, p. 265–273, 1 maio 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.03.030>

DAS, Moumita *et al.* Chiral detection by induced surface-enhanced Raman optical activity. *Chemical Communications*, v. 57, n. 52, p. 6388–6391, 4 jul. 2021. <https://doi.org/10.1039/D1CC01504D>

DAVYDOV, Aleksandr Sergeevich. *Theory of Molecular Excitons*. Boston, MA: Springer US, 1971. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-5169-4>

DE DIESBACH, Henri; VON DER WEID, Edmond. Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine. *Helvetica Chimica Acta*, v. 10, n. 1, p. 886–888, 24 jan. 1927. <https://doi.org/10.1002/hlca.192701001110>

DE LA TORRE, G. *et al.* Phthalocyanines and related compounds: organic targets for nonlinear optical applications. *Journal of Materials Chemistry*, v. 8, n. 8, p. 1671–1683, 1998. <https://doi.org/10.1039/a803533d>

DE LA TORRE, Germa; TORRES, Tomás; AGULLÓ-LÓPEZ, Fernando. The phthalocyanine approach to second harmonic generation. *Advanced Materials*, v. 9, n. 3, p. 265–269, 29 mar. 1997. <https://doi.org/10.1002/adma.19970090320>

DENT, C. E.; LINSTED, R. P.; LOWE, A. R. 217. Phthalocyanines. Part VI. The structure of the phthalocyanines. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, p. 1033, 1934. <https://doi.org/10.1039/jr9340001033>

D'HAESE, Lou C. G. *et al.* Understanding the surrounding effects on Raman optical activity signatures of a chiral cage system: Cryptophane-PP-111. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 306, 5 fev. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2023.123484>

DING, Zhikun *et al.* Counter-stereotype intervention for construction and demolition waste recycling products: A functional near infrared spectroscopy study. *Journal of Cleaner Production*, v. 407, 25 jun. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136985>

DODSWORTH, Elaine S. *et al.* Intramolecular coupling in metal-free binuclear phthalocyanines. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 89, n. 26, p. 5698–5705, 1 dez. 1985. <https://doi.org/10.1021/j100272a025>

DOS SANTOS, Ricardo Fernandes *et al.* Alzheimer's disease diagnosis by blood plasma molecular fluorescence spectroscopy (EEM). Scientific Reports, v. 12, n. 1, 1 dez. 2022. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-20611-y>

DOS SANTOS RODRIGUES, Fábio Henrique *et al.* Applications of fluorescence spectroscopy in protein conformational changes and intermolecular contacts. BBA Advances, v. 3, 1 jan. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.bbadv.2023.100091>

DU, Xiaomeng *et al.* Surface-Enhanced Raman Spectroscopic Study of Key Intermediates in Electrochemical Ammonia Decomposition. Journal of the American Chemical Society, 12 mar. 2024. <https://doi.org/10.1021/jacs.4c15489>

DURÁN-GÓMEZ, Noelia *et al.* Night shift and decreased brain activity of icu nurses: A near-infrared spectroscopy study. International Journal of Environmental Research and Public Health, v. 18, n. 22, 1 nov. 2021. <https://doi.org/10.3390/ijerph182211930>

ENGEL, Eberhard; DREIZLER, Reiner M. Density Functional Theory. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011.

ER, Engin *et al.* Circular Polarization-Resolved Raman Optical Activity: A Perspective on Chiral Spectroscopies of Vibrational States. ACS Nano American Chemical Society, , 21 maio 2024. <https://doi.org/10.1021/acsnano.3c13228>

FILHO, Paulo Alliprandini. Aplicação da Técnica de Elipsometria de Emissão para Caracterização de Materiais Luminescentes. Tese (Doutorado)—Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 7 fev. 2007.

FIOLHAIS, Carlos; NOGUEIRA, Fernando; MARQUES, Miguel. A Primer in Density Functional Theory. Berlin: Springer, 2003. <https://doi.org/10.1007/3-540-37072-2>

FRISCH, M. J. *et al.* Gaussian 09. Wallingford Gaussian, Inc., , 2013.

FUJISAWA, Tomotsumi; UNNO, Masashi. Near-Infrared Excited Raman Optical Activity as a Tool to Uncover Active Sites of Photoreceptor Proteins. Journal of Physical Chemistry B American Chemical Society, , 14 mar. 2024. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c00094>

GHAZAL, Basma *et al.* Exceptionally effective generation of singlet oxygen in aqueous media via iodinated zinc-phthalocyanine. Dyes and Pigments, v. 164, p. 296–304, 1 maio 2019. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.01.036>

GOLDSTEIN, Dennis H.; COLLETT, Edward. Polarized light. [S.l.]: Marcel Dekker, 2003.

GONÇALVES DALKIRANIS, Gustavo *et al.* Photoluminescent ellipsometric circular dichroism. Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 293, 15 maio 2023. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2023.122437>

GONCALVES, S. *et al.* Absorbance and fluorescence spectroscopy on the aggregation behavior of asphaltene-toluene solutions. Fuel, v. 83, n. 13, p. 1823–1828, set. 2004. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.03.009>

GREGORY, PETER. Industrial applications of phthalocyanines. Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, v. 04, n. 04, p. 432–437, 17 jun. 2000.

[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1409\(200006/07\)4:4<432::AID-JPP254>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1409(200006/07)4:4<432::AID-JPP254>3.0.CO;2-N)

GUILLAUD, G.; SIMON, J.; GERMAIN, J. P. Metallophthalocyanines. Coordination Chemistry Reviews, v. 178–180, p. 1433–1484, dez. 1998. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(98\)00177-5](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(98)00177-5)

HARRISON, N. M. An Introduction to Density Functional Theory. London: [S.n.]. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/30411373_An_introduction_to_density_functional_theory>. Acesso em: 20 abr. 2025.

HENDRIKS, Ron *et al.* Polytopic ligand systems: synthesis and complexation properties of a ‘crowned’ phthalocyanine. J. Chem. Soc., Chem. Commun., n. 19, p. 1464–1465, 1986. <https://doi.org/10.1039/C39860001464>

HOCHSTRASSER, Robin M.; KASHA, Michael. APPLICATION OF THE EXCITON MODEL TO MONO-MOLECULAR LAMELLAR SYSTEMS*. Photochemistry and Photobiology, v. 3, n. 4, p. 317–331, 2 dez. 1964. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1964.tb08155.x>

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. Physical Review, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, 9 nov. 1964. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>

HOLMES, Walter C. The Influence of Variation in Concentration on the Absorption Spectra of Dye Solutions. Industrial & Engineering Chemistry, v. 16, n. 1, p. 35–40, 1 jan. 1924. <https://doi.org/10.1021/ie50169a014>

HUANG, Yide *et al.* Triblock copolymers encapsulated poly (aryl benzyl ether) dendrimer zinc(II) phthalocyanine nanoparticles for enhancement in vitro photodynamic efficacy. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*, v. 16, p. 124–131, 1 dez. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.pdpdt.2016.09.010>

JONES, R.; KRIER, A.; DAVIDSON, K. Structure, electrical conductivity and electrochromism in thin films of substituted and unsubstituted lanthanide bisphthalocyanines. *Thin Solid Films*, v. 298, n. 1–2, p. 228–236, abr. 1997. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(96\)09302-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(96)09302-9)

KALIYA, OLEG L.; LUKYANETS, EVGENY A.; VOROZHTSOV, GEORGY N. Catalysis and Photocatalysis by Phthalocyanines for Technology, Ecology and Medicine. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, v. 03, n. 07, p. 592–610, 17 out. 1999. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1409\(199908/10\)3:6/7<592::AID-JPP180>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1409(199908/10)3:6/7<592::AID-JPP180>3.0.CO;2-G)

KASHA, M.; RAWLS, H. R.; ASHRAF EL-BAYOUMI, M. The exciton model in molecular spectroscopy. *Pure and Applied Chemistry*, v. 11, n. 3–4, p. 371–392, 1 jan. 1965. <https://doi.org/10.1351/pac196511030371>

KASHA, MICHAEL. Relation between Exciton Bands and Conduction Bands in Molecular Lamellar Systems. *Reviews of Modern Physics*, v. 31, n. 1, p. 162–169, 1 jan. 1959. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.31.162>

KASHA, Michael. Energy Transfer Mechanisms and the Molecular Exciton Model for Molecular Aggregates 1, 2. *Radiation Research*, v. 178, n. 2, p. AV27–AV34, ago. 2012. <https://doi.org/10.1667/RRAV03.1>

KIMURA, Mutsumi *et al.* Dendritic metallophthalocyanines: synthesis and characterization of a zinc(ii) phthalocyanine[8]3-arborol. Chemical Communications, n. 13, p. 1215–1216, 1997. <https://doi.org/10.1039/a701263b>

KLAISS-LUNA, Maria C.; MANRIQUE-MORENO, Marcela. Infrared Spectroscopic Study of Multi-Component Lipid Systems: A Closer Approximation to Biological Membrane Fluidity. Membranes, v. 12, n. 5, 1 maio 2022. <https://doi.org/10.3390/membranes12050534>

KOBAYASHI, Nagao; NISHIYAMA, Yoshiyuki. A copper phthalocyanine with four crown ether voids. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, n. 19, p. 1462, 1986. <https://doi.org/10.1039/c39860001462>

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. Physical Review, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 15 nov. 1965. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>

KOLBOW, Ana Clarissa Henrique *et al.* Emission Ellipsometry Study in Polymeric Interfaces Based on Poly(3-Hexylthiophene), [6,6]-Phenyl-C61-Butyric Acid Methyl Ester, and Reduced Graphene Oxide. C Journal of Carbon Research, v. 10, n. 3, p. 83, 11 set. 2024. <https://doi.org/10.3390/c10030083>

KOLESOV, B. A. .. An introduction to Raman spectroscopy. [S.l.]: Cambridge Scholars Publishing, 2022.

KORAK, Julie A.; MCKAY, Garrett. Critical review of fluorescence and absorbance measurements as surrogates for the molecular weight and aromaticity of dissolved organic matter. Environmental Science: Processes and Impacts Royal Society of Chemistry, , 27 jun. 2024. <https://doi.org/10.1039/D4EM00183D>

KORAY, Ali R.; AHSEN, Vefa; BEKÂROĞLU, Özer. Preparation of a novel, soluble copper phthalocyanine with crown ether moieties. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, n. 12, p. 932–933, 1986. <https://doi.org/10.1039/C39860000932>

KUHAR, Nikki; SIL, Sanchita; UMAPATHY, Siva. Potential of Raman spectroscopic techniques to study proteins. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* Elsevier B.V., , 5 set. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.119712>

LAMBERT, Johann Heinrich. *Photometrie: (Photometria, sive De mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae (1760))*. [S.l.]: W. Engelmann, 1892.

LAW, Kock Yee. Organic photoconductive materials: recent trends and developments. *Chemical Reviews*, v. 93, n. 1, p. 449–486, 1 jan. 1993. <https://doi.org/10.1021/cr00017a020>

LEI, Fengcai *et al.* Electrochemical reduction of nitrate on silver surface and an in situ Raman spectroscopy study. *Inorganic Chemistry Frontiers*, n. 11, 2022. <https://doi.org/10.1039/D2QI00489E>

LEMIN, D. R.; VICKERSTAFF, T. The aggregation of direct dyes and of Methylene Blue 2B in aqueous solution. *Transactions of the Faraday Society*, v. 43, p. 491, 1947. <https://doi.org/10.1039/tf9474300491>

LINSTEAD, R. P.; LOWE, A. R. 214. Phthalocyanines. Part III. Preliminary experiments on the preparation of phthalocyanines from phthalonitrile. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, p. 1022, 1934. <https://doi.org/10.1039/jr9340001022>

LOPEZ, Eneko *et al.* Unlocking Preclinical Alzheimer's: A Multi-Year Label-Free In Vitro Raman Spectroscopy Study Empowered by Chemometrics. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 25, n. 9, 1 maio 2024. <https://doi.org/10.3390/ijms25094737>

MACHALSKA, Ewa; ZAJĄC, Grzegorz; RODE, Joanna E. Chirality transfer observed in Raman optical activity spectra. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 281, 15 nov. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2022.121604>

MATVEYEVA, Tatiana A. *et al.* Using Fluorescence Spectroscopy to Detect Rot in Fruit and Vegetable Crops. *Applied Sciences (Switzerland)*, v. 12, n. 7, 1 abr. 2022. <https://doi.org/10.3390/app12073391>

MCKEOWN, Neil B. The Synthesis of Symmetrical Phthalocyanines. *In*: KADISH, Karl M.; SMITH, Kevin M.; GUILARD, Roger (Orgs.). *The Porphyrin Handbook - Volume 15 / Phthalocyanines: Synthesis*. San Diego: Academic Press, 2003. v. 15 p. 61–124. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-092389-5.50008-0>

MCRAE, Eion G.; KASHA, Michael. Enhancement of Phosphorescence Ability upon Aggregation of Dye Molecules. *The Journal of Chemical Physics*, v. 28, n. 4, p. 721–722, 1 abr. 1958. <https://doi.org/10.1063/1.1744225>

MERRITT, Ernest. The Form of the Absorption Bands in Solutions of the Organic Dyes, and a Relation Between Absorption and Fluorescence. *Physical Review*, v. 28, n. 4, p. 684–694, 1 out. 1926. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.28.684>

MIRABITO, T. *et al.* Physical vapor deposition of zinc phthalocyanine nanostructures on oxidized silicon and graphene substrates. *Journal of Crystal Growth*, v. 533, 1 mar. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2020.125484>

MONAHAN, Alan R.; BRADO, James A.; DELUCA, Allen F. Dimerization of a copper(II)-phthalocyanine dye in carbon tetrachloride and benzene. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 76, n. 3, p. 446–449, 1 fev. 1972. <https://doi.org/10.1021/j100647a027>

MURRAY, Ciaran *et al.* Infra-red and Raman spectroscopy of free-base and zinc phthalocyanines isolated in matrices. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 12, n. 35, p. 10406–10422, 21 set. 2010. <https://doi.org/10.1039/c0cp00055h>

NAFIE, Laurence A. Raman optical activity, theory. *In: Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry. [S.l.]*: Elsevier, 2016. p. 891–899. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803224-4.00267-3>

NEVIN, W. A. *et al.* Synthesis, aggregation, electrocatalytic activity, and redox properties of a tetranuclear cobalt phthalocyanine. *Inorganic Chemistry*, v. 26, n. 6, p. 891–899, 1 mar. 1987. <https://doi.org/10.1021/ic00253a023>

NISHIKAWA, Kouhei *et al.* Raman Optical Activity of Retinal Chromophore in Sensory Rhodopsin II. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 127, n. 33, p. 7244–7250, 24 ago. 2023. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c02391>

OLIVEIRA, G. *et al.* Do Passado ao Futuro: A Evolução da Espectroscopia e as Simulações Computacionais dos Espectros de Emissão. *Jornal Mato-Grossense de Física*, v. 07, n. 02, p. 56–70, 2024. <https://doi.org/10.59396/29651964JMFis.7-2.56.2024>

PALIVEC, Vladimír *et al.* Use of Raman and Raman optical activity to extract atomistic details of saccharides in aqueous solution. PLoS Computational Biology, v. 18, n. 1, 1 jan. 2022. <https://doi.org/10.1371/journal.pcbi.1009678>

PARAMIO, Irene; TORRES, Tomás; DE LA TORRE, Gema. Self-Assembled Porphyrinoids: One-Component Nanostructured Photomedicines. ChemMedChemJohn Wiley and Sons Ltd, , 19 ago. 2021. <https://doi.org/10.1002/cmdc.202100201>

PEREIRA, Gustavo. Estudo das mesofases líquido-cristalinas através da técnica de elipsometria de emissão. *[S.l.]*: Universidade Federal de Uberlândia, 19 jul. 2013.

POST, Jeffrey E.; MCKEOWN, David A.; HEANEY, Peter J. Raman spectroscopy study of manganese oxides: Layer structures. American Mineralogist, v. 106, n. 3, p. 351–366, 1 mar. 2021. <https://doi.org/10.2138/am-2021-7666>

RABINOWITCH, Eugene; EPSTEIN, Leo F. Polymerization of Dyestuffs in Solution. Thionine and Methylene Blue 1. Journal of the American Chemical Society, v. 63, n. 1, p. 69–78, 1 jan. 1941. <https://doi.org/10.1021/ja01846a011>

RADIUL, Seikh Mustafa *et al.* Fluorescence spectroscopy based characterisation method for aggregation behaviour of rhodamine B (RhB) in water, ethanol, and propanol. Laser Physics, v. 32, n. 7, 1 jul. 2022. <https://doi.org/10.1088/1555-6611/ac6e46>

RAY, Tyler R. *et al.* Quantitative characterization of the colloidal stability of metallic nanoparticles using UV-vis absorbance spectroscopy. Langmuir, v. 31, n. 12, p. 3577–3586, 31 mar. 2015. <https://doi.org/10.1021/la504511j>

RIDHI, R.; SAINI, G. S. S.; TRIPATHI, S. K. Study of interaction mechanism of metal phthalocyanines dispersed sol-gel glasses with chemical vapours. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 255, p. 1849–1868, 1 fev. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.08.213>

ROBERTSON, J. Monteath. 136. An X-ray study of the structure of the phthalocyanines. Part I. The metal-free, nickel, copper, and platinum compounds. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, p. 615, 1935. <https://doi.org/10.1039/jr9350000615>

ROBERTSON, J. MONTEATH; LINSTED, R. P.; DENT, C. E. Molecular Weights of the Phthalocyanines. *Nature*, v. 135, n. 3413, p. 506–507, mar. 1935. <https://doi.org/10.1038/135506b0>

ROBERTSON, J. Monteath; WOODWARD, Ida. 37. An X-ray study of the phthalocyanines. Part III. Quantitative structure determination of nickel phthalocyanine. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, p. 219, 1937. <https://doi.org/10.1039/jr9370000219>

ROGUIN, Leonor P. *et al.* Zinc(II) phthalocyanines as photosensitizers for antitumor photodynamic therapy. *International Journal of Biochemistry and Cell Biology* Elsevier Ltd, , 1 set. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.biocel.2019.105575>

SAGLIETTO, Andrea *et al.* Increased beat-To-beat variability of cerebral microcirculatory perfusion during atrial fibrillation: A near-infrared spectroscopy study. *Europace*, v. 23, n. 8, p. 1219–1226, 2021. <https://doi.org/10.1093/europace/euab070>

SANTOS, Isabel dos *et al.* Direct quantification of red wine phenolics using fluorescence spectroscopy with chemometrics. *Talanta*, v. 236, 1 jan. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122857>

SANTOS, Victor Hugo Jacks Mendes dos *et al.* Application of Fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR) coupled with multivariate regression for calcium carbonate (CaCO₃) quantification in cement. *Construction and Building Materials*, v. 313, 27 dez. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125413>

SCHEIBE, G. Reversible Polymerisation als Ursache neuartiger Absorptionsbanden von Farbstoffen. *Kolloid-Zeitschrift*, v. 82, n. 1, p. 1–14, jan. 1938. <https://doi.org/10.1007/BF01509409>

SCHLOTTER, N. E. Raman Spectroscopy. *In*: ALLEN, Geoffrey; BEVINGTON, John C. (Orgs.). *Comprehensive Polymer Science and Supplements*. [S.l.]: Elsevier, 1989. v. 1 p. 469–497. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096701-1.00021-5>

SEN, Pinar; MANAGA, Muthumuni; NYOKONG, Tebello. New type of metal-free and Zinc(II), In(III), Ga(III) phthalocyanines carrying biologically active substituents: Synthesis and photophysicochemical properties and photodynamic therapy activity. *Inorganica Chimica Acta*, v. 491, p. 1–8, 1 jun. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.03.010>

SHARMAN, Wesley M.; LIER, Johan E. van. Synthesis of Phthalocyanine Precursors. *In*: KADISH, Karl M.; SMITH, Kevin M.; GUILARD, Roger (Orgs.). *The Porphyrin Handbook - Volume 15 / Phthalocyanines: Synthesis*. San Diego: Academic Press, 2003. v. 15 p. 1–60. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-092389-5.50007-9>

SHEPPARD, S. E.; GEDDES, A. L. Effect of Solvents upon the Absorption Spectra of Dyes. IV. Water as Solvent: A Common Pattern. *Journal of the American Chemical Society*, v. 66, n. 12, p. 1995–2002, 1 dez. 1944a. <https://doi.org/10.1021/ja01240a001>

SHEPPARD, S. E.; GEDDES, A. L. Effect of Solvents upon the Absorption Spectra of Dyes. V. Water as Solvent: Quantitative Examination of the Dimerization Hypothesis. *Journal of the American Chemical Society*, v. 66, n. 12, p. 2003–2009, 1 dez. 1944b. <https://doi.org/10.1021/ja01240a002>

SHEPPERD, S. E. On the influence of their state in solution on the absorption spectra of dissolved dyes. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, v. 82, n. 554, p. 256–270, 26 maio 1909. <https://doi.org/10.1098/rspa.1909.0031>

SHOLL, David S.; STECKEL, Janice A. DENSITY FUNCTIONAL THEORY A Practical Introduction. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009. <https://doi.org/10.1002/9780470447710>

SIISKONEN, Antti; PRIIMAGI, Arri. Benchmarking DFT methods with small basis sets for the calculation of halogen-bond strengths. *Journal of Molecular Modeling*, v. 23, n. 2, p. 50, 4 fev. 2017. <https://doi.org/10.1007/s00894-017-3212-4>

SNOW, Arthur W. Phthalocyanine Aggregation. *In*: KADISH, Karl M.; SMITH, Kevin M.; GUILARD, Roger (Orgs.). *The Porphyrin Handbook - Volume 17 / Phthalocyanines: Properties and Materials*. San Diego: Academic Press, 2003. v. 17 p. 129–176.

SOSA, Carlos *et al.* A local density functional study of the structure and vibrational frequencies of molecular transition-metal compounds. The Journal of Physical Chemistry, v. 96, n. 16, p. 6630–6636, 1 ago. 1992. <https://doi.org/10.1021/j100195a022>

SPEAS, William E. A Quantitative Study of the Changes Produced in the Absorption Bands of Certain Organic Fluorescent Dye Solutions by Alterations of Concentration and Temperature. Physical Review, v. 31, n. 4, p. 569–578, 1 abr. 1928. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.31.569>

STENGER, Fr. Ueber die Gesetzmässigkeiten im Absorptionsspectrum eines Körpers. Annalen der Physik, v. 269, n. 4, p. 577–586, 15 jan. 1888. <https://doi.org/10.1002/andp.18882690402>

STOLL, Dwight *et al.* Characterization of therapeutic antibodies and related products by two-dimensional liquid chromatography coupled with UV absorbance and mass spectrometric detection. Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences, v. 1032, p. 51–60, 1 out. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2016.05.029>

TACKLEY, D. R.; DENT, G.; SMITH, W. E. Phthalocyanines: Structure and vibrations. Physical Chemistry Chemical Physics, v. 3, n. 8, p. 1419–1426, 15 abr. 2001. <https://doi.org/10.1039/b007763l>

TANG, Cong *et al.* Quality control of woody edible oil: The application of fluorescence spectroscopy and the influencing factors of fluorescence. Food Control Elsevier Ltd, , 1 dez. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2022.109275>

TANIGUCHI, Masahiko *et al.* Digitization of print-based absorption and fluorescence spectra – extracting clarity from clutter. *In*: RAGHAVACHARI, Ramesh; BEREZIN, Mikhail Y. (orgs.). SPIE, 17 mar. 2023. <https://doi.org/10.1117/12.2651694>

TERÉZIO, Eralci. Correlação entre transferência de energia e a polarização da luz absorvida ou emitida em polímeros luminescentes. *[S.l.]*: Universidade Federal de Uberlândia, 8 mar. 2013.

THERÉZIO, Eralci M. *et al.* Light polarization states of a cholesteric liquid crystal probed with optical ellipsometry. *Optical Materials*, v. 48, p. 7–11, 1 out. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.07.010>

THERÉZIO, Eralci Moreira *et al.* Thickness and annealing temperature effects on the optical properties and surface morphology of layer-by-layer poly(p-phenylene vinylene) +dodecylbenzenesulfonate films. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, v. 49, n. 3, p. 206–213, 1 fev. 2011. <https://doi.org/10.1002/polb.22180>

TÜRKER, Lemi; OKER, Levent. The syntheses of some phthalocyanine intermediates and pigments. *Dyes and Pigments*, v. 13, n. 2, p. 81–92, jan. 1990. [https://doi.org/10.1016/0143-7208\(90\)80023-I](https://doi.org/10.1016/0143-7208(90)80023-I)

UENO, Leonardo T. *et al.* Photophysics and Spectroscopic Properties of Zinc Phthalocyanine Revisited using Quantum ChemistryArticle *J. Braz. Chem. Soc. [S.l.: S.n.]*.

VALEUR, Bernard. Molecular Fluorescence. *Molecular Fluorescence*, 21 dez. 2001. <https://doi.org/10.1002/3527600248>

WENG, Xiao Lu; LIU, Jian Yong. Strategies for maximizing photothermal conversion efficiency based on organic dyes. *Drug Discovery Today* Elsevier Ltd, , 1 ago. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.drudis.2021.03.009>

WÖHRLE, Dieter. Phthalocyanines: Properties and applications. Edited by C. C. Leznoff and A. B. P. Lever, VCH, Weinheim. Volume 1, 1989, 436 pp., ISBN 3-527-26955-X; Volume 2, 1993, 305 pp., DM 268, ISBN 3-527-89544-2. *Advanced Materials*, v. 5, n. 12, p. 942–943, 29 dez. 1993. <https://doi.org/10.1002/adma.19930051217>

WÖHRLE, Dieter. Phthalocyanines in Macromolecular Phases - Methods of Synthesis and Properties of the Materials. *Macromolecular Rapid Communications*, v. 22, n. 2, p. 68–97, 1 fev. 2001. [https://doi.org/10.1002/1521-3927\(20010201\)22:2<68::AID-MARC68>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/1521-3927(20010201)22:2<68::AID-MARC68>3.0.CO;2-Z)

WU, Shaokun *et al.* Near-infrared spectroscopy study of serpentine minerals and assignment of the oh group. *Crystals*, v. 11, n. 9, 1 set. 2021. <https://doi.org/10.3390/cryst11091130>

XIAO, Ting Hui *et al.* All-dielectric chiral-field-enhanced Raman optical activity. *Nature Communications*, v. 12, n. 1, 1 dez. 2021. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-23364-w>

YALAZAN, Halise *et al.* Fluorinated pyrazoline-linked axial silicon phthalocyanine, alpha (α) and beta (β) zinc phthalocyanines on photophysicochemical properties. *Inorganica Chimica Acta*, v. 551, 1 jun. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2023.121480>

YAMAMOTO, Shigeki *et al.* Intense chiral signal from α -helical poly- L -alanine observed in low-frequency Raman optical activity. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 23, n. 46, p. 26501–26509, 2021. <https://doi.org/10.1039/D1CP04401J>

YAN, Mingquan *et al.* Characterization of dissolved organic matter using high-performance liquid chromatography (HPLC)-size exclusion chromatography (SEC) with a multiple wavelength absorbance detector. *Chemosphere*, v. 87, n. 8, p. 879–885, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.01.029>

YANG, Yanqing *et al.* Raman Optical Activity of N-Acetyl-L-Cysteine in Water and in Methanol: The “Clusters-in-a-Liquid” Model and ab Initio Molecular Dynamics Simulations. *ChemPhysChem*, v. 23, n. 11, 3 jun. 2022. <https://doi.org/10.1002/cphc.202200161>

YU, Weilin *et al.* Evaluation of zinc-doped mesoporous hydroxyapatite microspheres for the construction of a novel biomimetic scaffold optimized for bone augmentation. *International Journal of Nanomedicine*, v. 12, p. 2293–2306, 24 mar. 2017. <https://doi.org/10.2147/IJN.S126505>

ZANOTTI, Gloria; PALMERI, Federica; RAGLIONE, Venanzio. Phthalocyanines Synthesis: A State-of-The-Art Review of Sustainable Approaches Through Green Chemistry Metrics. *Chemistry - A European Journal*, v. 30, n. 44, 6 ago. 2024. <https://doi.org/10.1002/chem.202400908>

ZENG, Yelu *et al.* Combining near-infrared radiance of vegetation and fluorescence spectroscopy to detect effects of abiotic changes and stresses. *Remote Sensing of Environment*, v. 270, 1 mar. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.rse.2021.112856>

ZHANG, Chenyang *et al.* Interpreting pH-Dependent Differential UV/VIS Absorbance Spectra to Characterize Carboxylic and Phenolic Chromophores in Natural Organic Matter. *Water Research*, v. 244, 1 out. 2023a. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.120522>

ZHANG, Lingzhi *et al.* A Study on Origin Traceability of White Tea (White Peony) Based on Near-Infrared Spectroscopy and Machine Learning Algorithms. *Foods*, v. 12, n. 3, 1 fev. 2023b. <https://doi.org/10.3390/foods12030499>

ZHANG, Shuyan *et al.* Molecular Fingerprint Detection Using Raman and Infrared Spectroscopy Technologies for Cancer Detection: A Progress Review. *BiosensorsMDPI*, , 1 maio 2023c. <https://doi.org/10.3390/bios13050557>

ZHANG, Xian Fu; XU, Hui Jun. Influence of halogenation and aggregation on photosensitizing properties of zinc phthalocyanine (ZnPC). *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, v. 89, n. 18, p. 3347–3351, 1993. <https://doi.org/10.1039/ft9938903347>

ZHANG, Yu Xuan *et al.* Raman spectroscopic study of irregular network in the process of glass conversion to CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 563, 1 jul. 2021a. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.120701>

ZHANG, Yuanzheng *et al.* Identification of groundwater pollution from livestock farming using fluorescence spectroscopy coupled with multivariate statistical methods. *Water Research*, v. 206, 1 nov. 2021b. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117754>

ZHAO, Yan; TRUHLAR, Donald G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited

states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theoretical Chemistry Accounts*, v. 120, n. 1–3, p. 215–241, 12 maio 2008. <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>

ZHENG, Bi Yuan *et al.* Mono- and tetra-substituted zinc(II) phthalocyanines containing morpholinyl moieties: Synthesis, antifungal photodynamic activities, and structure-activity relationships. *European Journal of Medicinal Chemistry*, v. 114, p. 380–389, 23 maio 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2016.02.066>

ZHENG, Bi Yuan *et al.* Synthesis and photodynamic activities of integrin-targeting silicon(IV) phthalocyanine-cRGD conjugates. *European Journal of Medicinal Chemistry*, v. 155, p. 24–33, 15 jul. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2018.05.039>

ZHENG, Bing De *et al.* Phthalocyanines as contrast agents for photothermal therapy. *Coordination Chemistry ReviewsElsevier B.V.*, , 1 jan. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213548>

ZHOU, R. *et al.* Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors. *Applied Organometallic Chemistry*, v. 10, n. 8, p. 557–577, out. 1996. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0739\(199610\)10:8<557::AID-AOC521>3.3.CO;2-V](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0739(199610)10:8<557::AID-AOC521>3.3.CO;2-V)

Capítulo 11 Apêndices

(1) Absorção



Figura 45: Fotografia do espectrofotômetro 800XI da FEMTO na bancada do laboratório do GEM.

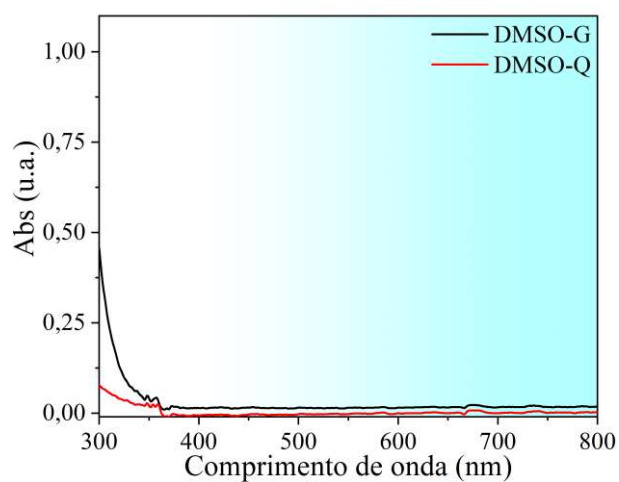


Figura 46: Espectros de absorção do solvente DMSO em cubetas de diferentes tipos com uma composta de vidro (linha preta) e outra composta de quartzo (linha vermelha).

(2) Fotoluminescência

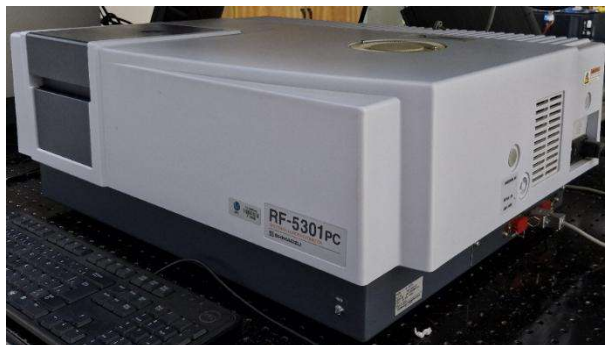


Figura 47: Fotografia do espectrofotômetro RF-5301pc da Shimadzu na bancada do laboratório do GEM.

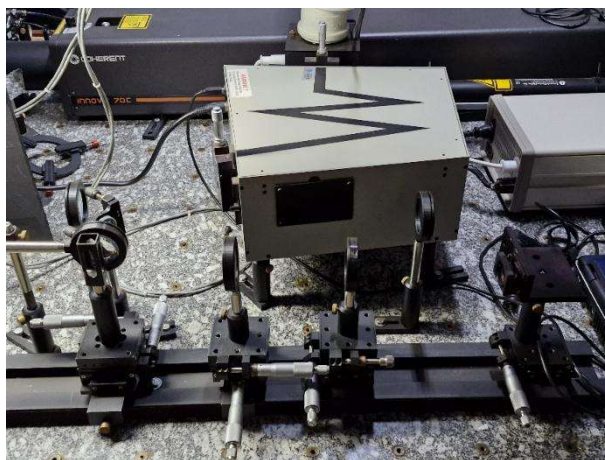


Figura 48: Fotografia da Lâmpada ISS acoplada ao monocromador da Newport na bancada do laboratório do GEM. Na parte de baixo da fotografia está a montagem experimental para medidas de Fotoluminescência usando a lâmpada como fonte de excitação.



Figura 49: Fotografia do laser com comprimento de onda de excitação de 405 nm IZI da LaserLine na bancada do laboratório do GEM.

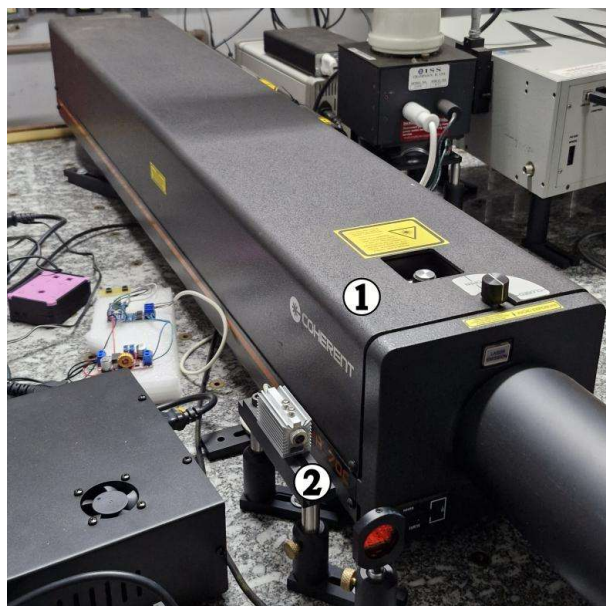


Figura 50: Fotografia do laser de argônio (1) com comprimento de onda de excitação de 514 nm Coherent Innova modelo I70C e o laser de diodo (2), produzido pelo Prof. Dr. Maurício Foschini, com comprimento de onda de excitação de 635 nm na bancada do laboratório do GEM.

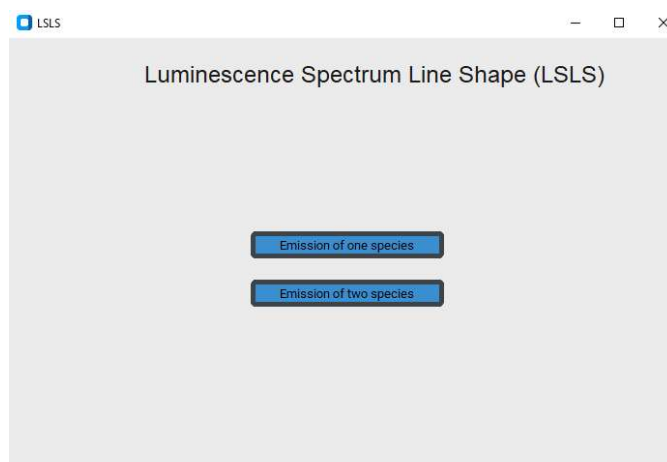


Figura 51: Interface inicial do software LSLS.

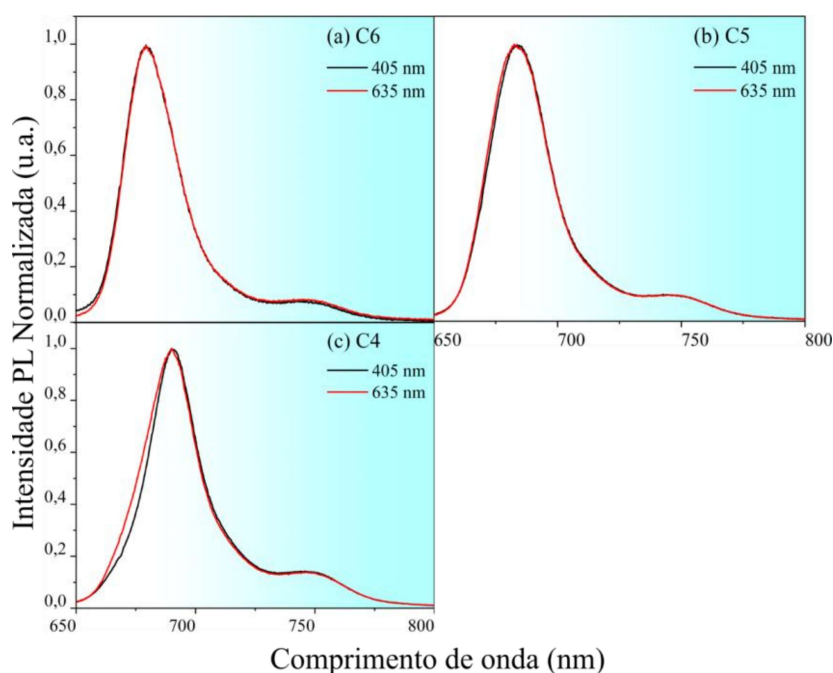


Figura 52: Espectros de PL normalizados das amostras de ZnPC diluído em DMSO em diferentes concentrações, excitados por laser com dois comprimentos de onda. Em (a) é a solução de menor concentração C6, (b) a solução de concentração C5 e (c) a solução de concentração C4.

(3) Elipsometria de Emissão



Figura 53: Fotografia da montagem experimental, na bancada do laboratório do GEM, que possibilita a realização de medidas de Fotoluminescência (PL), Elipsometria de Emissão (EE), macro Raman e Espectroscopia Raman por Elipsometria (ERS), com a inclusão dos elementos ópticos adequados e necessários para cada um dos casos.

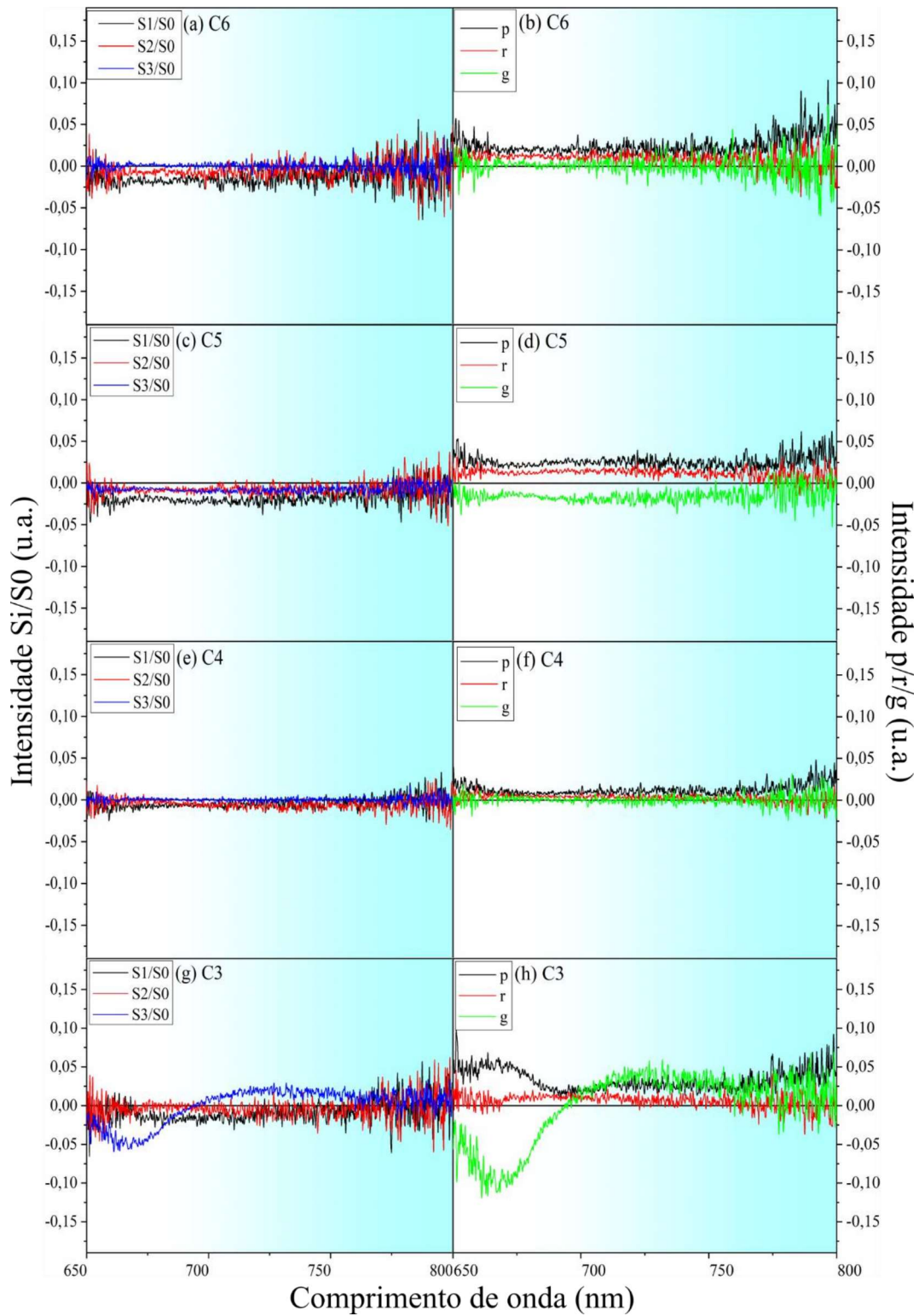


Figura 54: Espectros de EE das amostras de ZnPC diluídas em DMSO, com as razões S_i/S_0 do lado esquerdo e os parâmetros p , r e g do lado direito da figura. Os espectros foram obtidos com a componente campo elétrico de excitação configurada para **polarização linear vertical**.

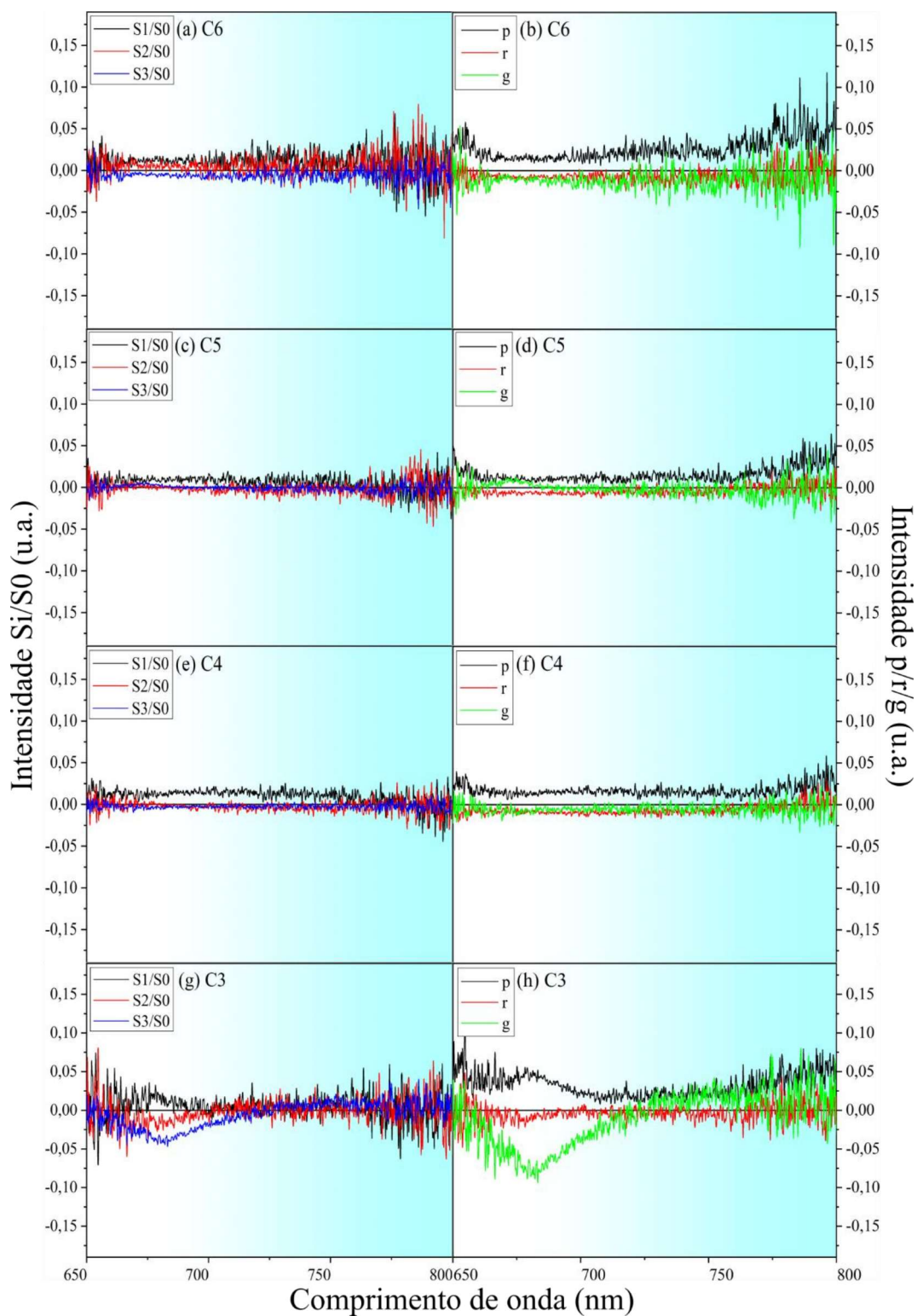


Figura 55: Espectros de EE das amostras de ZnPC diluídas em DMSO, com as razões S_i/S_0 do lado esquerdo e os parâmetros p , r e g do lado direito da figura. Os espectros foram obtidos com a componente campo elétrico de excitação configurada para **polarização linear horizontal**.

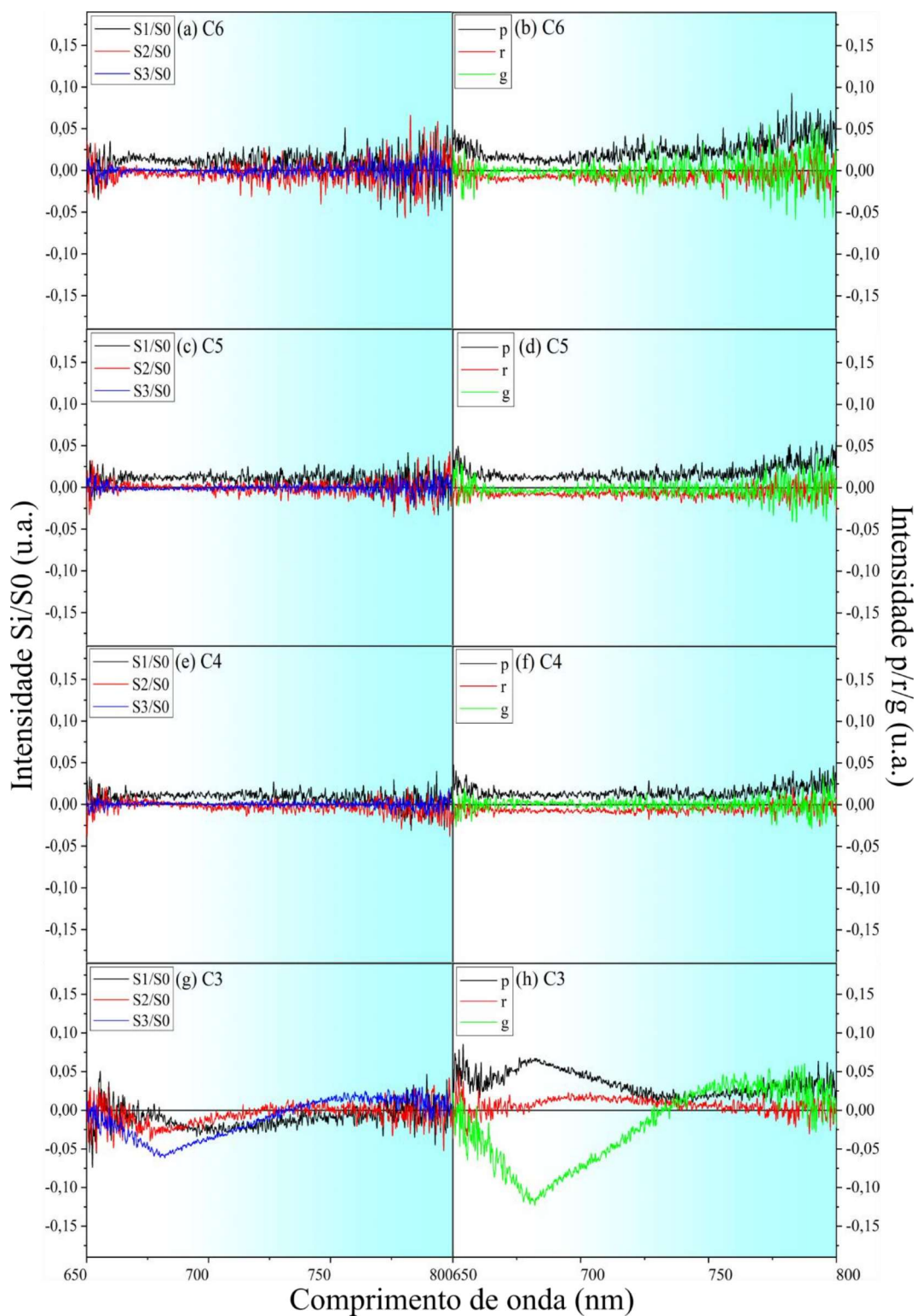


Figura 56: Espectros de EE das amostras de ZnPC diluídas em DMSO, com as razões S_i/S_0 do lado esquerdo e os parâmetros p , r e g do lado direito da figura. Os espectros foram obtidos com a componente campo elétrico de excitação configurada para **polarização circular à esquerda**.

(4) Espalhamento Raman

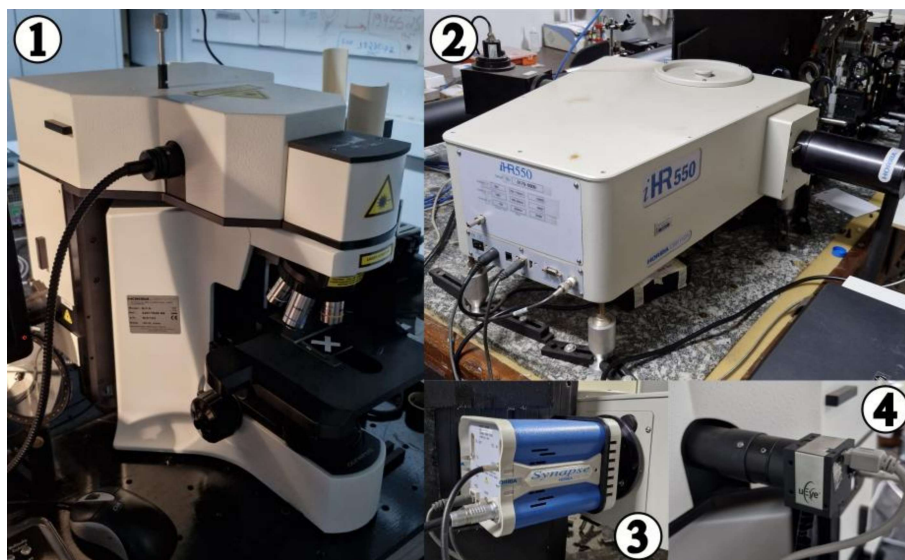


Figura 57: Fotografias dos equipamentos na bancada do laboratório GEM. (1) Microscópio Raman Olympus BX41 da Horiba Jobin Yvon. (2) Monocromador iHR550 da Horiba Jobin Yvon. (3) CCD Synapse da Horiba Jobin Yvon acoplado ao monocromador iHR550. (4) Câmera de captura de vídeo em tempo real da uEye acoplada ao Microscópio Raman.



Figura 58: Fotografia do Espectrômetro Raman LabRAM HR da Horiba Scientific no laboratório multiusuário da UFU, situado no Instituto de Física.

(5) Espectroscopia Raman por Elipsometria

Fundamentos teóricos

A técnica de Espectroscopia Raman por Elipsometria (ERS, *Ellipsometric Raman Spectroscopy*) foi primeiramente reportada pelo prof. Dr. Fernando Costa Basílio em sua Tese de doutorado, em 2020, intitulada “*Espectroscopia Raman por elipsometria aplicada a moléculas orgânicas*” (Basílio, 2020). Em sua tese, ele une duas técnicas experimentais de caracterização de materiais bem consolidadas, que são espectroscopia por espalhamento Raman e Elipsometria de Emissão (descritas anteriormente neste capítulo), para obter uma nova técnica para estudar a estrutura de moléculas quirais, similar ao que é feito com a técnica ROA. A diferença mais notória entre as técnicas é no caráter da luz incidente que, para o ROA usam-se duas configurações de polarização e avalia-se a diferença da intensidade de luz espalhada por cada configuração de polarização enquanto, para o ERS usa-se luz incidente linearmente polarizada na vertical (referente ao plano do laboratório) e se obtém o parâmetro de assimetria (g) que é o mesmo parâmetro obtido na técnica ROA.

Metodologia experimental

A Espectroscopia Raman por Elipsometria (ERS) é uma técnica que, assim como o Raman, exige o uso de equipamentos com maior sensibilidade e precisão na coleta de dados. Essa necessidade por equipamentos sofisticados está associada ao conceito teórico relacionado ao ERS e ao uso dos elementos ópticos da EE (Figura 41), que causam uma redução significativa na intensidade da luz que passa por eles. Utilizando do sistema Macro Raman descrito na Figura 30, a montagem experimental de ERS foi realizada com a inclusão dos elementos ópticos da elipsometria, como apresentado na Figura 59.

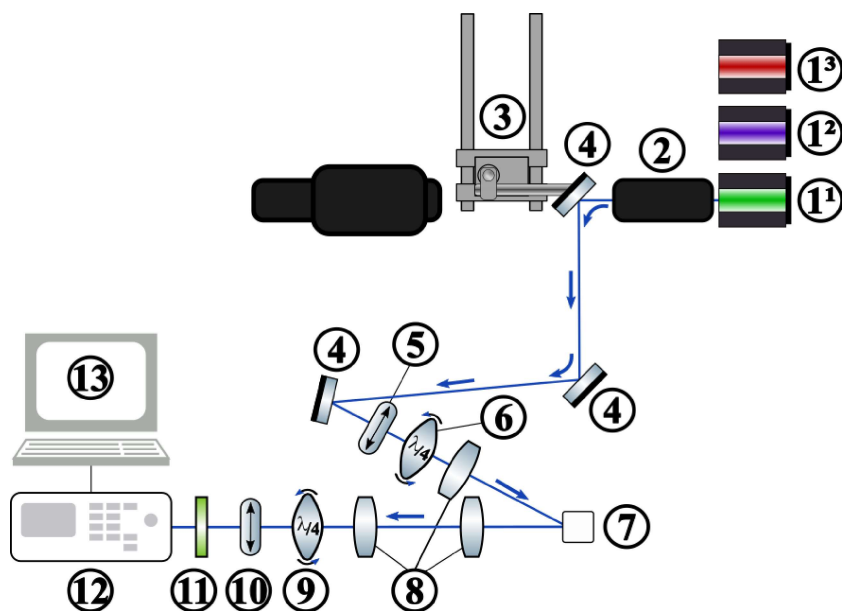


Figura 59: Esquema da montagem experimental do sistema macro Raman com lasers como fonte de excitação, para medidas de ERS. Na figura, (1) lasers de excitação (1514 nm, 2405 nm e 3635 nm); (2) túnel óptico de proteção ocular; (3) trilho de seleção de laser; (4) espelho plano; (5) e (10) polarizador linear; (6) e (9) retardador em $\frac{1}{4}$ de onda com rotação em ângulo em torno do eixo do feixe laser; (7) porta-amostra; (8) lentes convergentes; (11) filtro nega banda de 514 nm; (12) conjunto de detecção monocromador/CCD; (13) computador para controle do conjunto de detecção.

As medidas de ERS seguiram um procedimento similar ao descrito para as medidas de EE. A diferença entre as montagens é a potência do laser de excitação e os parâmetros de configuração no software de captura de dados. Por fim, salvam-se os espectros para análise posterior.

Resultados e discussões

Seguindo a mesma análise feita na seção anterior, a análise de Espectroscopia Raman por Elipsometria (ERS) foi usada para validar o mesmo que foi observado com as medidas ROA, servindo como uma técnica comparativa. Na Figura 60, são apresentados os espectros de ERS para a amostra em pó da ZnPC usando polarização linear orientada tanto na vertical (V) quanto na horizontal (H) para a região de maior deslocamento Raman, para as medidas da região de menor deslocamento Raman ver

Figura 61. Ainda foram feitas medidas Raman usando polarização linear V para análise ERS das amostras de solução de ZnPC em diferentes concentrações e, os espectros de ERS obtidos são apresentados na Figura 62.

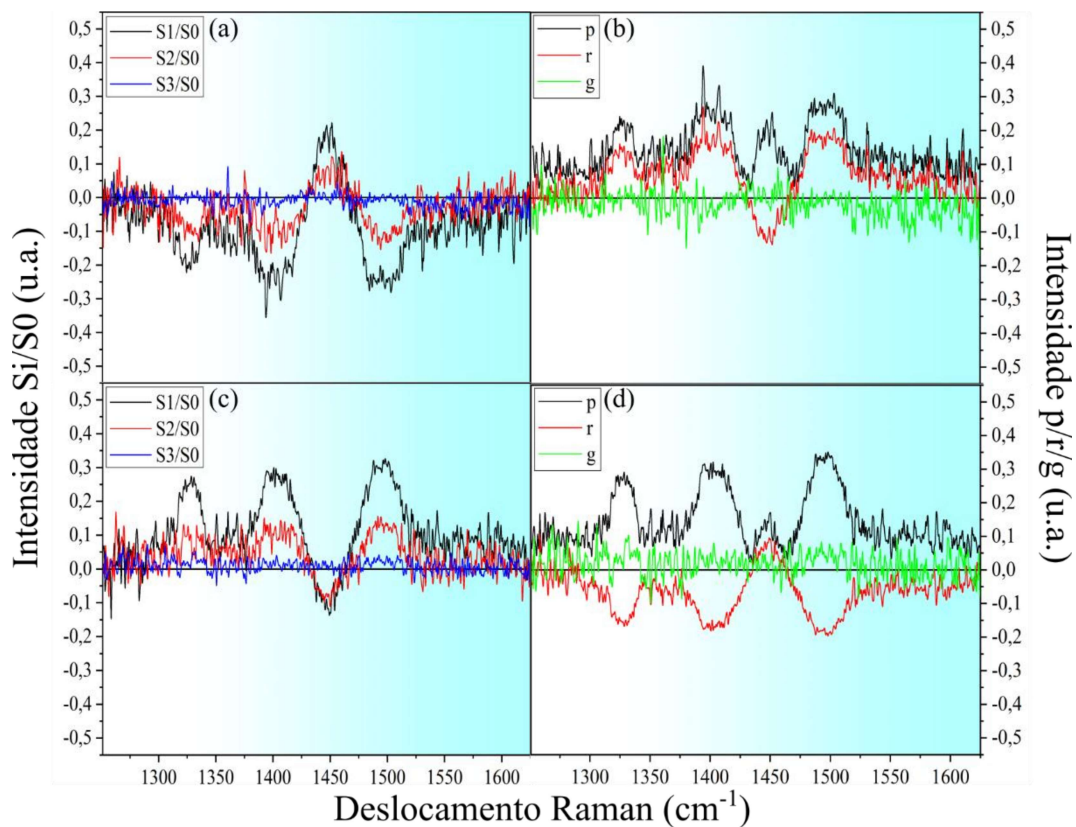


Figura 60: Espectros ERS para o pó de ZnPC para a região de maior deslocamento Raman. Em (a) e (b) foi utilizada luz polarizada linear na vertical e, em (c) e (d) luz polarizada linear na horizontal.

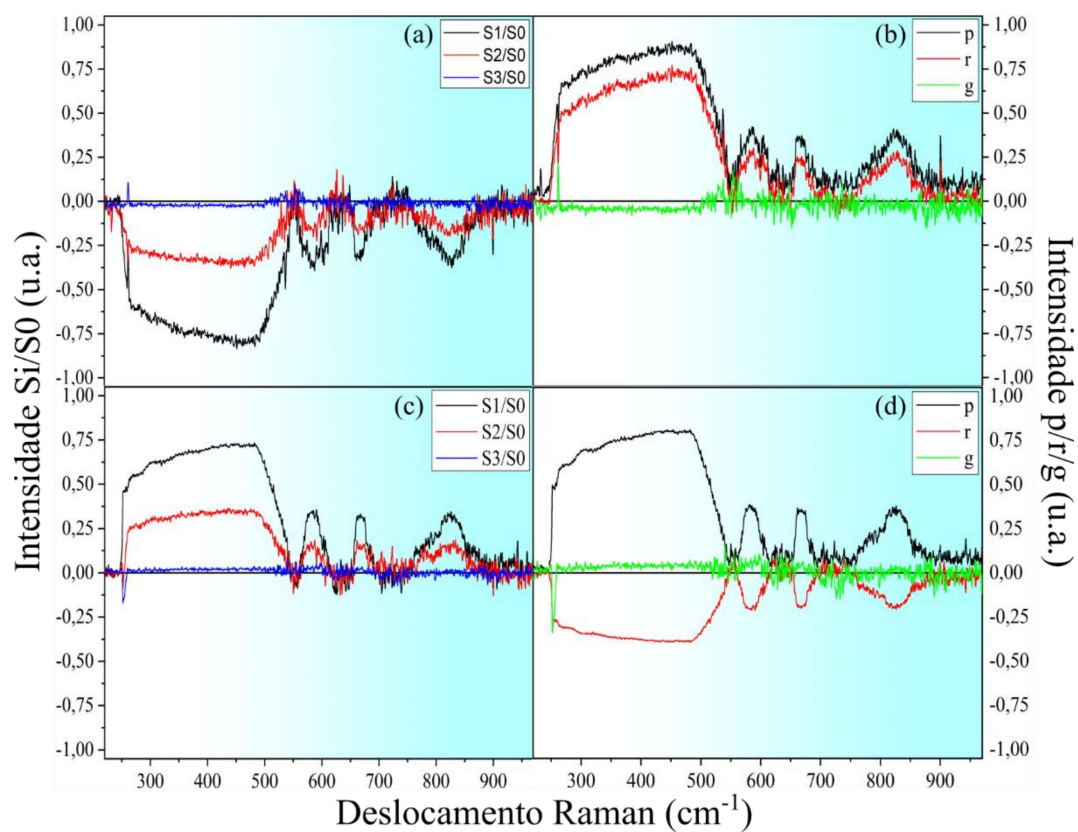


Figura 61: Espectros ERS para o pó de ZnPC para a região de menor deslocamento Raman. Em (a) e (b) foi utilizada luz polarizada linear na vertical e, em (c) e (d) luz polarizada linear na horizontal.

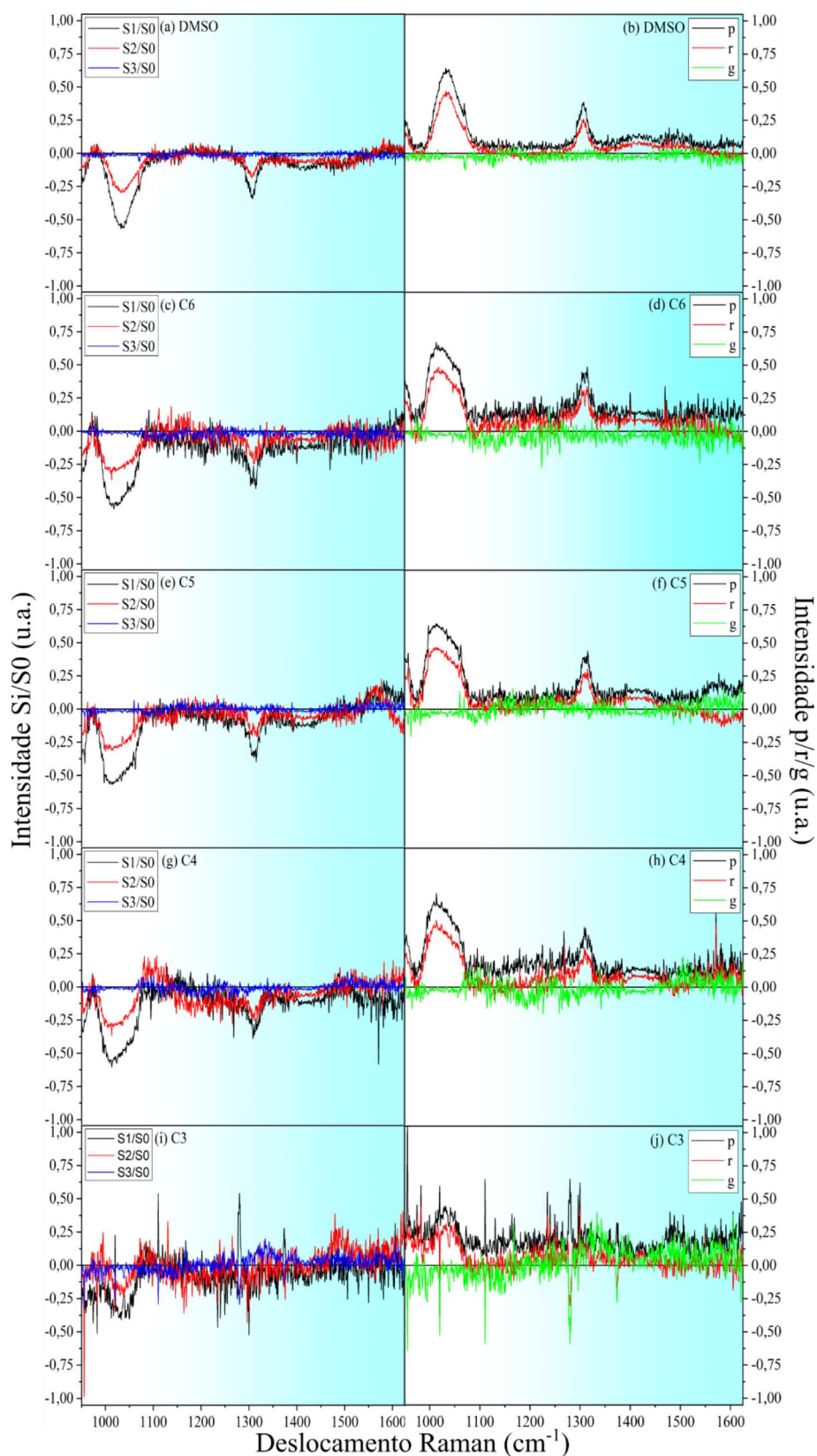


Figura 62: Espectros ERS para o solvente DMSO (a, b) e as amostras de ZnPC diluídas em DMSO (c – j) para a região de maior deslocamento Raman.

(6) Ajustes Gaussianos e simulações no LSLS

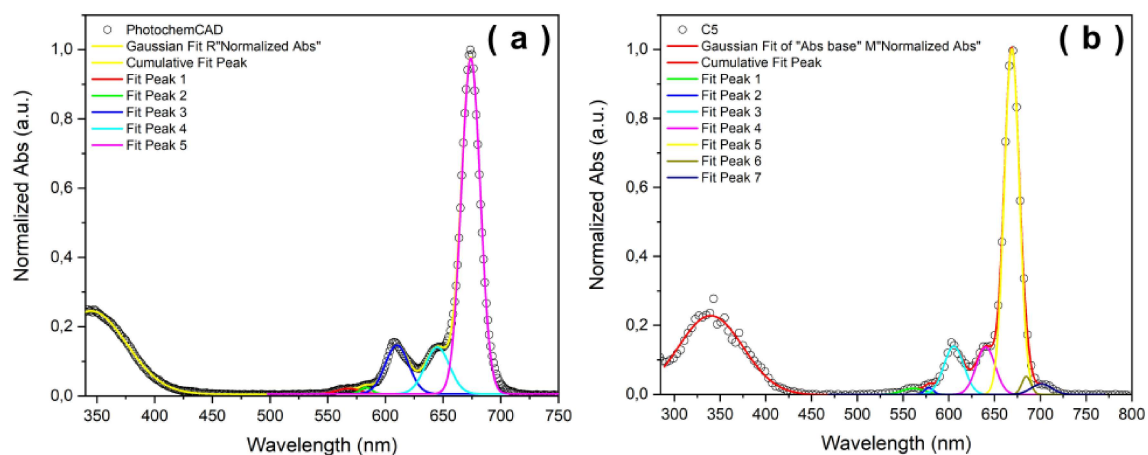


Figura 63: Fit de ajuste Gaussiano na curva de absorção da (a) PhotochemCAD e da (b) amostras C5 de ZnPC.

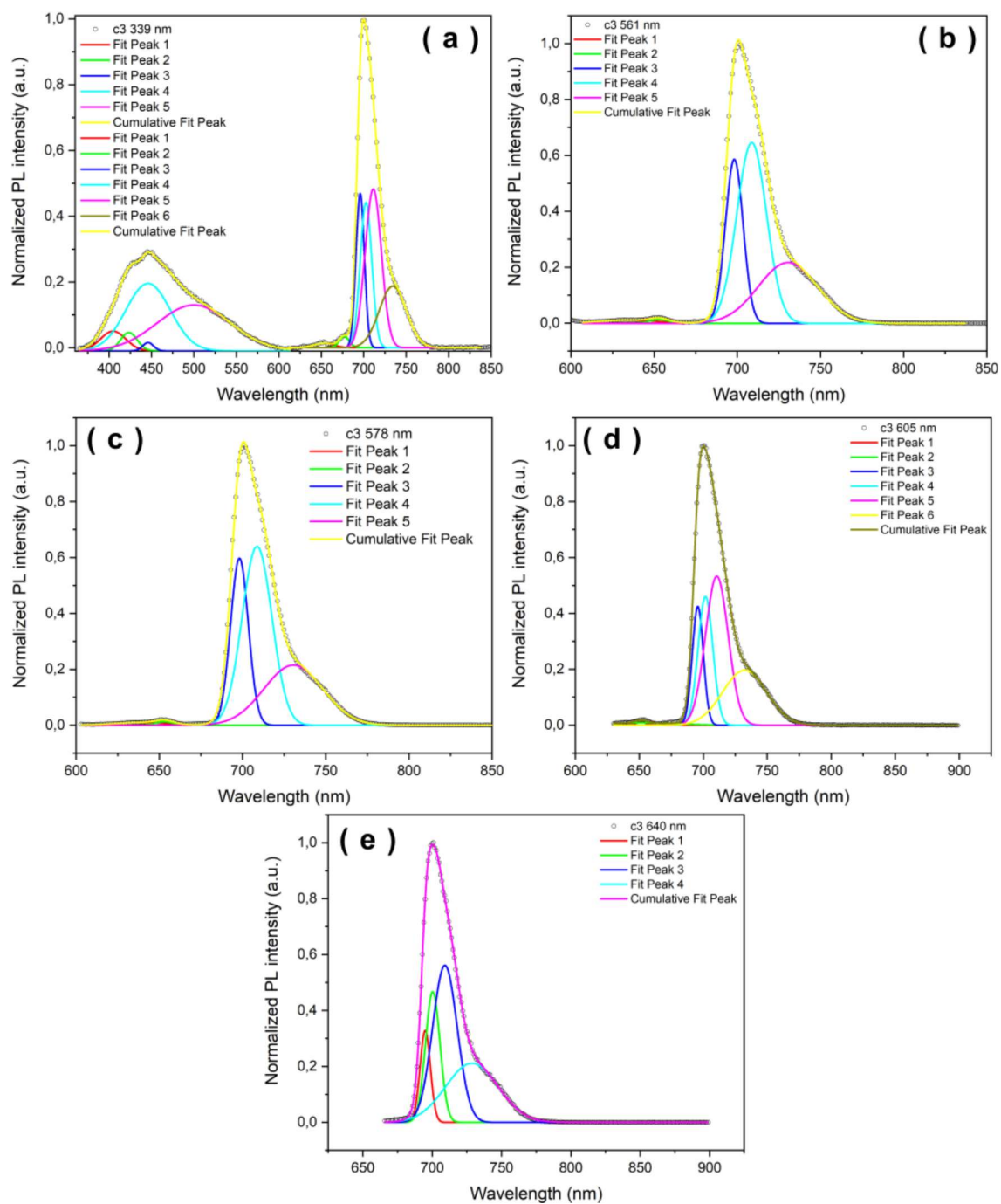


Figura 64: Ajustes Gaussianos para a amostra C3 de ZnPC com diferentes comprimentos de onda de excitação no Fluorímetro.

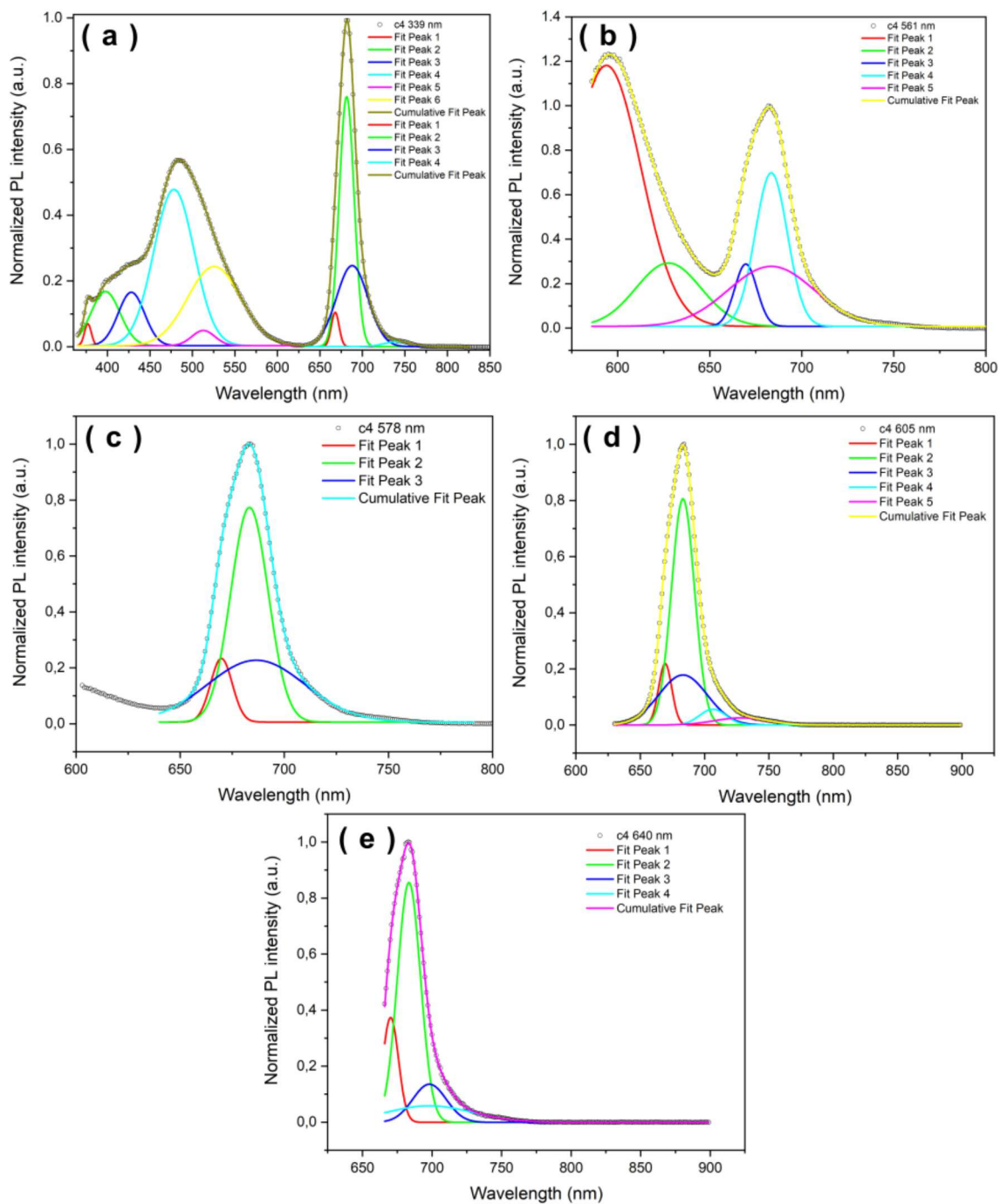


Figura 65: Ajustes Gaussianos para a amostra C4 de ZnPC com diferentes comprimentos de onda de excitação no Fluorímetro.

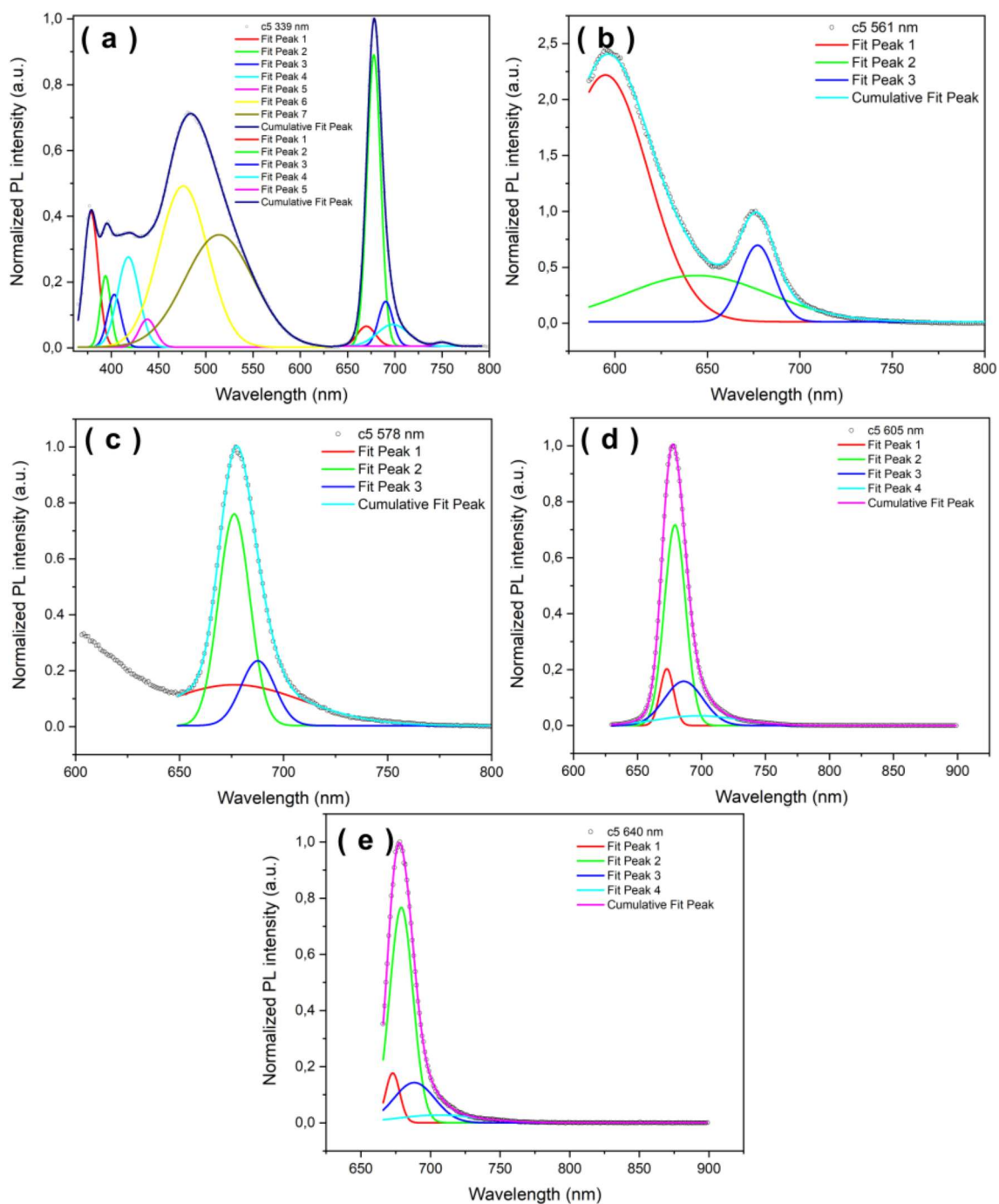


Figura 66: Ajustes Gaussiano para a amostra C5 de ZnPC com diferentes comprimentos de onda de excitação no Fluorímetro.

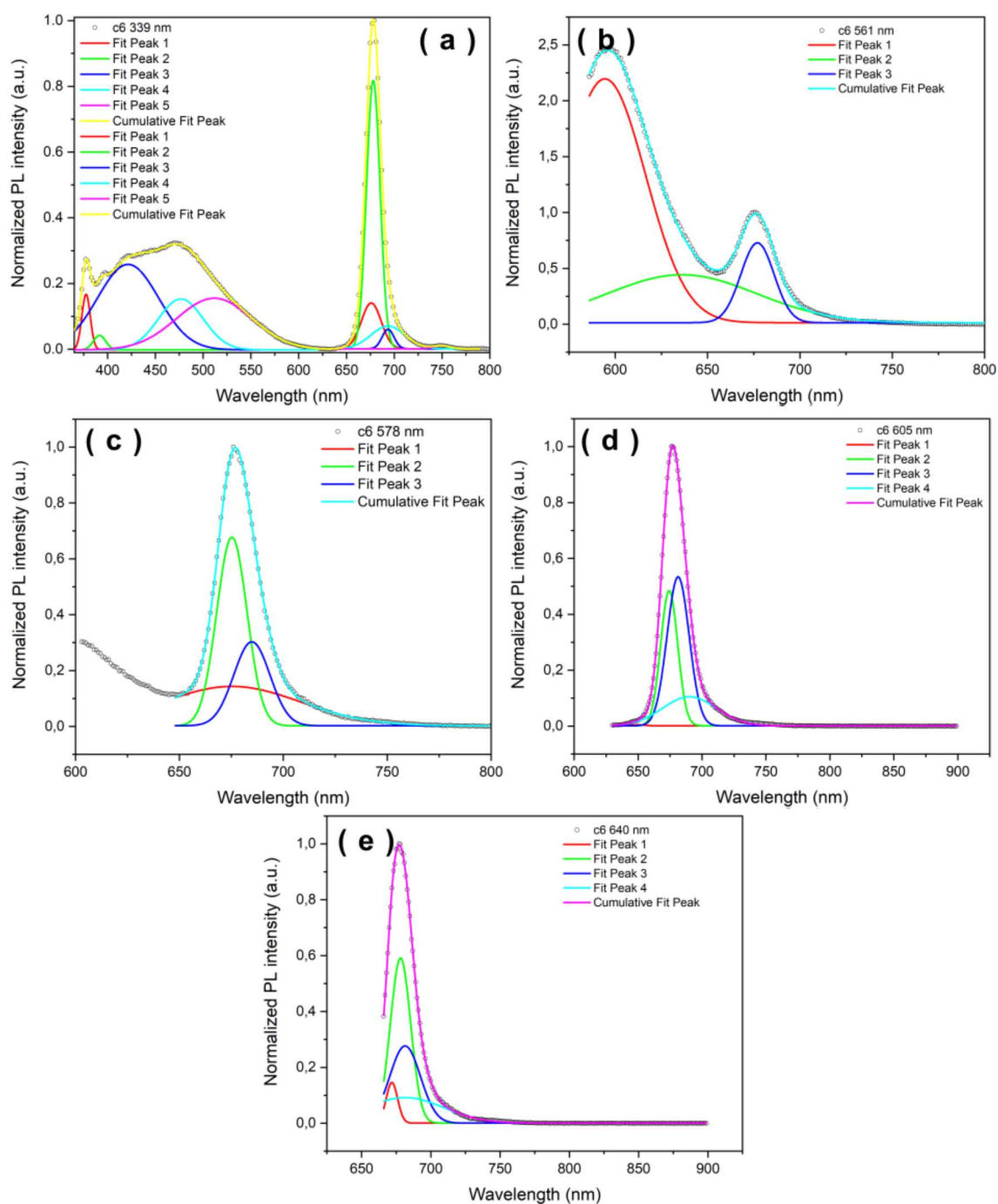


Figura 67: Ajustes Gaussianos para a amostra C6 de ZnPC com diferentes comprimentos de onda de excitação no Fluorímetro.

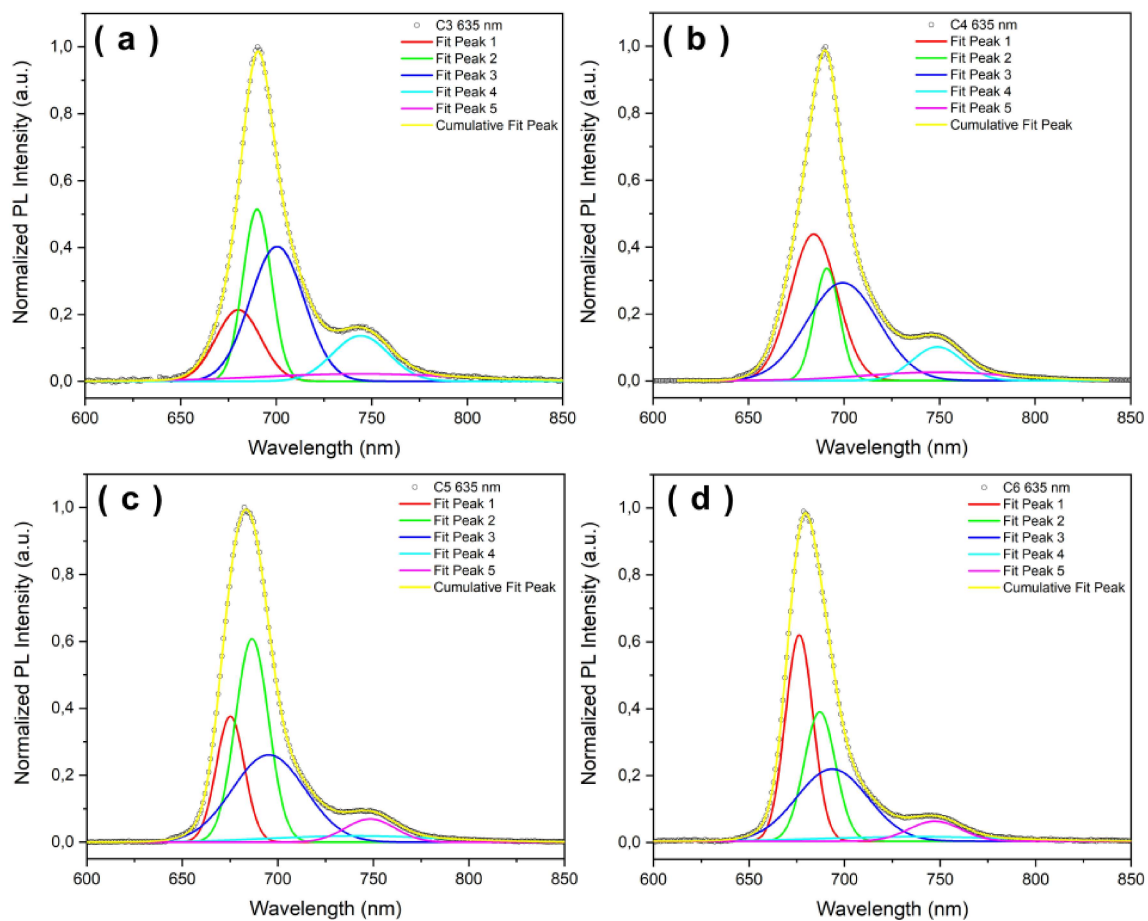


Figura 68: Ajustes Gaussianos para as amostras de ZnPC em diferentes concentrações, usando o Laser 635 nm com fonte de excitação.

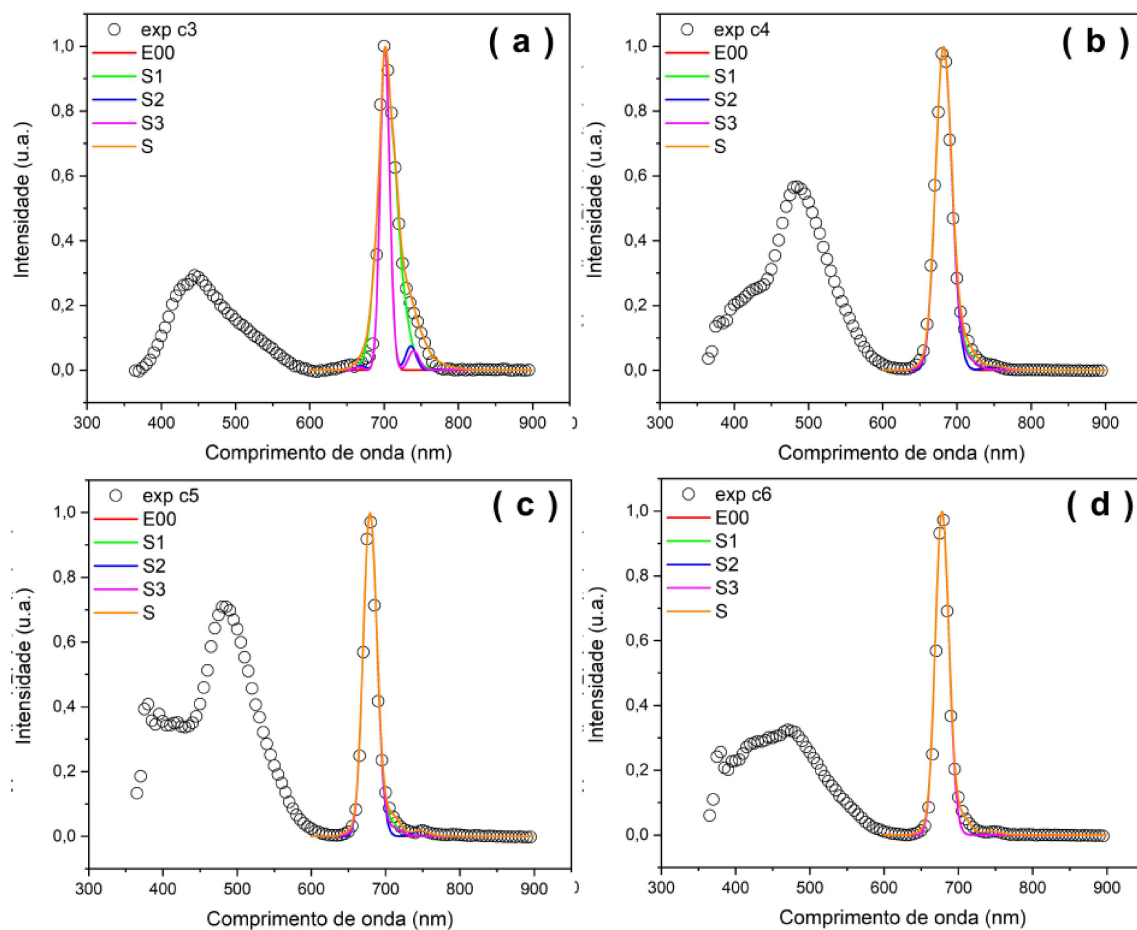


Figura 69: Ajustes feitos no software LSLS para as amostras de ZnPC em diferentes concentrações, considerando o comprimento de onda de excitação de 339 nm no Fluorímetro.

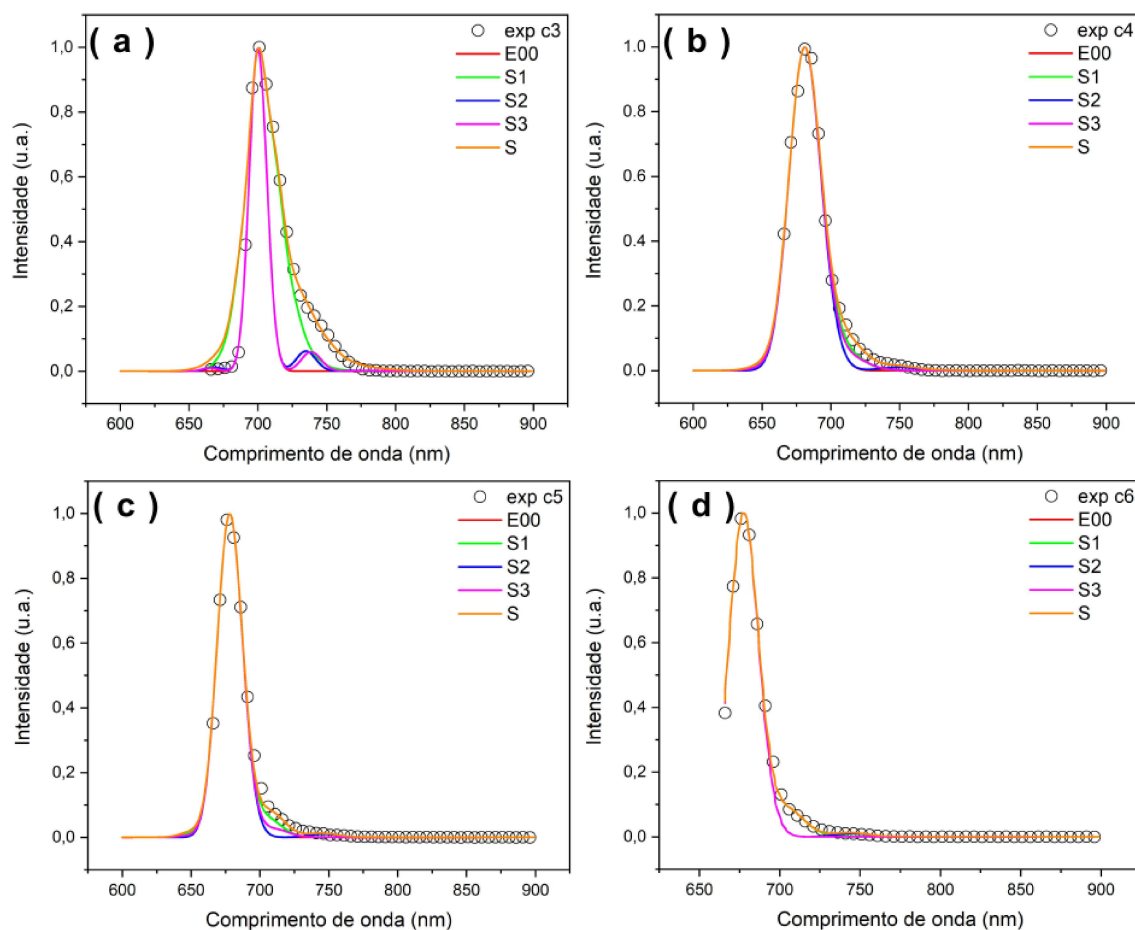


Figura 70: Ajustes feitos no software LSLS para as amostras de ZnPC em diferentes concentrações, considerando o comprimento de onda de excitação de 640 nm no Fluorímetro.

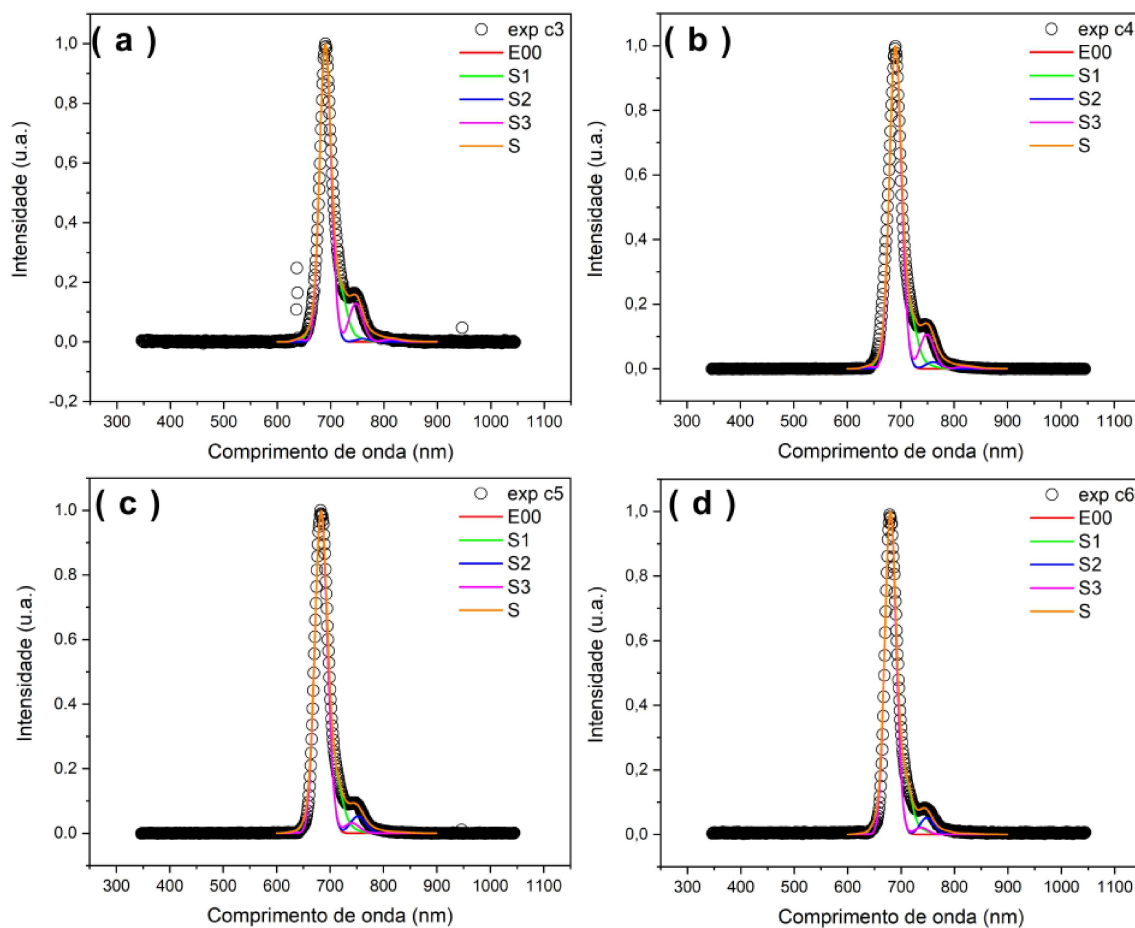


Figura 71: Ajustes feitos no software LSLS para as amostras de ZnPC em diferentes concentrações, considerando o comprimento de onda de excitação de 635 nm com o Laser.

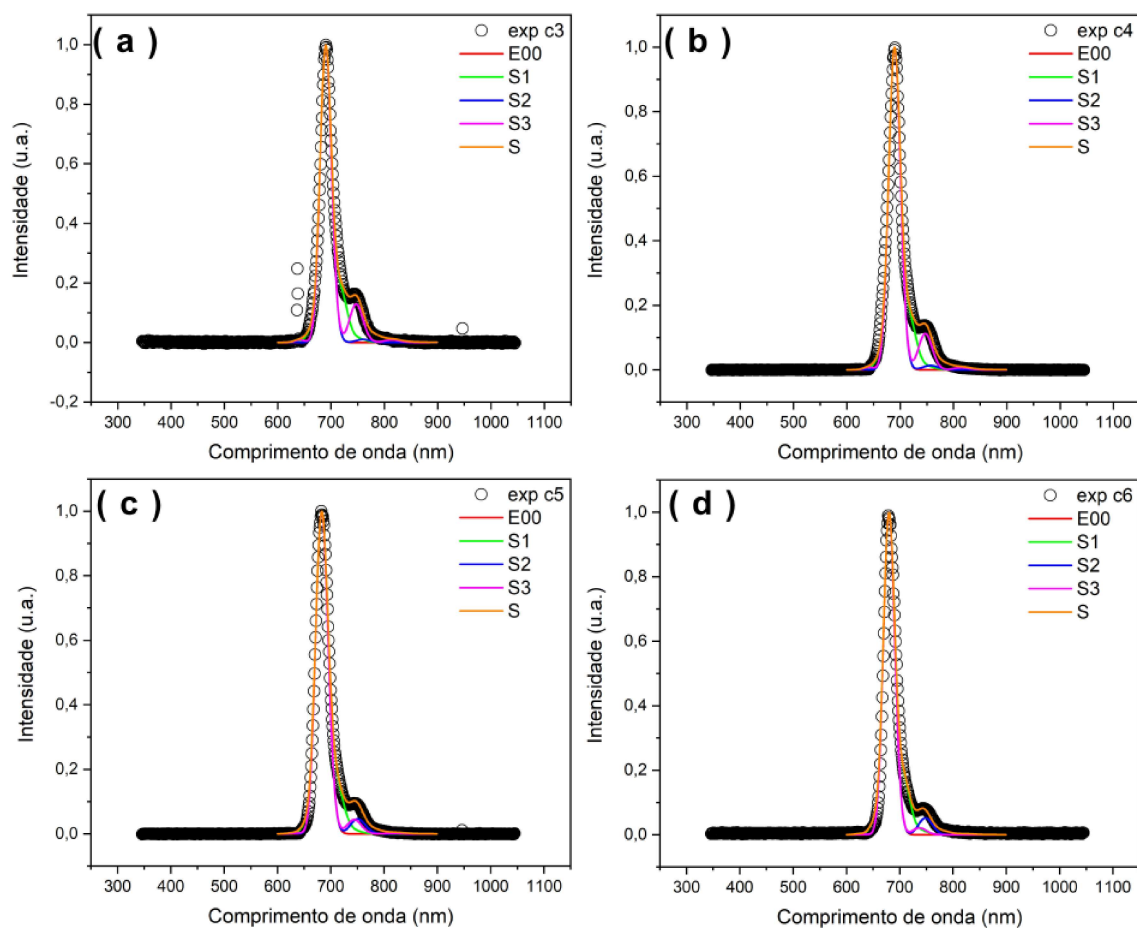


Figura 72: Ajustes feitos no software LSLS para as amostras de ZnPC em diferentes concentrações, considerando o comprimento de onda de excitação de 635 nm com o Laser e, ajustando as curvas considerando duas espécies emissoras.