

O esplendor das moléculas aromáticas

(John B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, 1970)

M. N. BERBERAN E SANTOS¹

Nesta nova secção da Química serão apresentados livros que foram importantes, na investigação ou na docência. Os livros poderão ser obras acabadas de sair ou ter décadas de idade; o que se pretende é que o autor nos diga porque foi ou é o livro importante para ele.

O desafio foi lançado a alguns dos mais conhecidos quí-

micos portugueses: partilhem com os leitores da Química os vossos livros preferidos!

Gostaríamos, agora, de lançar o repto a todos os leitores da Química! Caros leitores, digam-nos quais os livros que gostariam de marcar! Aproveitem e façam publicidade grátis do vosso livro favorito!

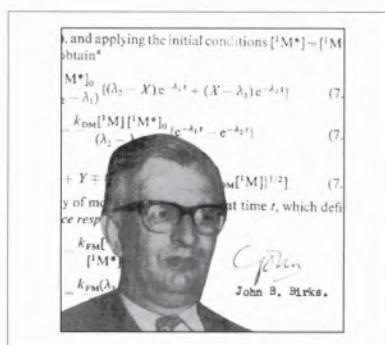


figura 1. John Betteley Birks (1920-1979)

1. Justificação de uma escolha

Infelizmente já não cheguei a conhecer John B. Birks (1920-1979), figura 1. Morreu, de forma trágica, no ano em que entrei no IST. Birks é um nome familiar para todos os fotoquímicos. Pela leitura de algum dos seus artigos, ou pelos seus livros de fotofísica [1-3], que continuam a ser obras de referência. Sobretudo o *Photophysics of Aromatic Molecules* (figura 2), o "Birks": - Isso está no Birks, o Birks define assim, etc. A influência de Birks faz-se ainda hoje sentir na actividade de investigação do Centro de Química-Física Molecular

(CQFM), razão pela qual decidi apresentar algumas reflexões e factos acerca de Birks e do seu livro [4].

2. Quem foi Birks

Birks era um físico molecular, tendo enveredado pela Fotoquímica a partir de estudos que efectuara sobre contadores de cintilação. Os contadores de cintilação são sistemas de detecção de partículas sub-atómicas rápidas, frequentemente constituídos por uma solução sólida ou líquida de uma substância aromática fluorescente num solvente também aromático. A interacção de uma partícula com o solvente produz uma excitação electrónica que é transferida para o soluto, sendo detectada sob a forma de fluorescência (cintilação) deste. Uma das aplicações mais recentes e espectaculares destes contadores é o gigantesco detector de neutrinos solares (e mesmo extra-solares, provenientes de supernovas) situado no interior de uma montanha em Itália [5], cujo cerne é constituído por uma esfera com um diâmetro de 8,5 metros, contendo 300 toneladas de solução de cintilador e

estando rodeada por 2200 fotomultiplicadores. Curiosamente, a obra que Birks escreveu sobre contadores de cintilação [6] é ainda hoje usada como livro de texto em vários países, num extraordinário caso de longevidade.

Doutorado pela Universidade de Glasgow em 1949, Birks foi professor da Universidade de Rhodes, na África do Sul (1951-53). Após uma igualmente breve passagem pela indústria, tornou-se docente do Departamento de Física da Universidade de Manchester em 1957, onde permaneceu durante o resto da sua carreira, tendo aí coordenado o Grupo de Física Molecular até 1975. Mesmo antes da entrada de Birks, o departamento tinha uma longa tradição em estudos de radiação e de espectroscopia, com nomes como Balfour Stewart e Arthur Schuster. Este último, físico notável, aceitou reformar-se aos cinquenta e seis anos, para que o seu sucessor fosse Ernest Rutherford, então com trinta e seis anos, e que foi professor em Manchester de 1907 a 1919.

*a marca dos livros (livros que marcam)

¹Centro de Química-Física Molecular, IST

figura 0. Fluorescência de soluções de moléculas aromáticas, atravessadas por um feixe horizontal de radiação verde (514 nm) proveniente do laser de argon ionizado do CQFM. O feixe incidente é visível no lado esquerdo da imagem, antes de ser reflectido em ângulo recto e ficar no plano da imagem, atravessando depois as células de quartzo que contêm as soluções. Em cada solução, observa-se principalmente a fluorescência da região excitada pelo feixe. A última célula contém uma suspensão de partículas de sílica, que apenas dispersam a radiação em todas as direcções, podendo ver-se de novo a cor verde do feixe laser.



3. Birks e a Fotofísica Molecular

Sendo físico, e ainda por cima de Manchester [7], Birks procurou demarcar-se da Fotoquímica, batendo-se pela designação "Fotofísica Molecular", embora o que se entende por Fotofísica Molecular possa ser também chamado Fotoquímica Física. É outro aspecto da antiga questão Física-Química (Chemical Physics) vs. Química-Física (Physical Chemistry). A verdade é que tanto se encontram investigadores desta área em departamentos de Física como em departamentos de Química (e para complicar as coisas, também em departamentos de Biofísica, Bioquímica, Materiais, Engenharia, etc), o que aliás a enriquece pela diversidade de contribuições, perspectivas e interesses. Na evolução sofrida pela "Fotofísica" desde o tempo de Birks pode ver-se muito precisamente o efeito destas diversas contribuições. As maiores diferenças provêm por um lado, dos progressos registados na instrumentação e na aquisição e tratamento de dados (lasers, detectores, computadores), permitindo muito maiores resoluções espacial e temporal, e maiores intensidades (vários efeitos não lineares, incluindo as espantosas explosões de Coulomb) e tendo-se também já atingido a sensibilidade máxima (estudo da molécula individual), e ainda de análises muito mais refinadas dos dados, trazendo novos desafios teóricos, e por outro lado, da maior variedade de objectos de estudo, cada vez mais complexos (dos polímeros às supermoléculas, e dos novos materiais a diversos sistemas biológicos).

4. O livro "Photophysics of Aromatic Molecules" (1970)

Poucos livros terão sido tão marcantes como o de Birks, ainda hoje útil e sem sucessor (anuncia-se um para 2004). São no entanto de referir pelo menos as seguintes obras pioneiras: de Pringsheim, *Fluorescence and Phosphorescence* (1949) [8], de Förster, *Fluoreszenz Organischer Verbindungen* (1951), e "o Parker", *Photoluminescence of Solutions* (1968). Destes três, o livro de Förster, sem edição em língua inglesa, não teve o impacto que merecia. Posteriormente a Birks, e mesmo em paralelo com ele, há um grande número de obras relevantes, mas mais especializadas, e que portanto não indicarei.

Uma medida da importância do livro de Birks são as citações que acumulou ao longo dos anos, apesar de muitas vezes não se citar o livro, mas a referência original que ele regista (esperando-se que tenha sido efectivamente consultada!). Segundo a base de dados do Institute for Scientific Information, são mais de três milhares. Deve dizer-se que é um livro que não se lê nem com prazer, nem de fio a pavio. Mas é um repositório extenso de informação sistematizada, que vai dos resumos teóricos a compilações exaustivas de dados experimentais, estando tudo isto sustentado numa notação idiossincrática mas coerente. Birks estruturou em boa medida o assunto de que trata, graças a uma memória prodigiosa e a uma excelente visão de conjunto.

O prefácio esclarece a origem e contexto do livro: a tentativa de compreensão dos fenómenos fotofísicos ocorridos nos

centiladores orgânicos usados em Física Nuclear, escrita por um físico experimental. Sobre os assuntos então controversos, Birks cita Leonardo da Vinci: *As experiências nunca falham. É o nosso julgamento que se engana a si próprio quando espera resultados que a experiência nega. Devemos continuar a experimentar, variando as circunstâncias, até chegarmos a regras fiáveis.*

A significativa evolução dos assuntos tratados no livro, ainda durante a sua escrita, obrigou à inclusão de um postscriptum. Não satisfeito com isto, Birks editou posteriormente dois grossos volumes com capítulos escritos por vários autores, *Organic Molecular Photophysics* [2,3] e em que de novo actualizava o seu livro em capítulo final do 2.º volume, publicado em 1975.

5. Birks e a Fotoquímica portuguesa

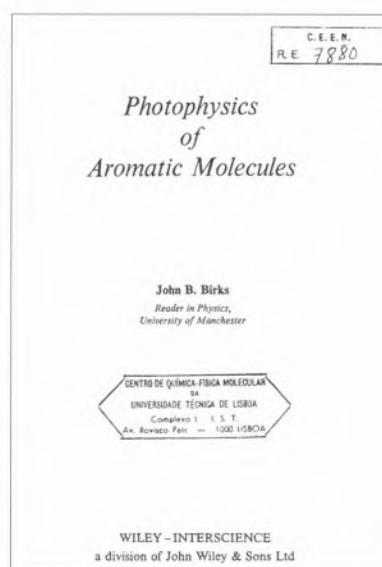
Há uma interessante ligação entre Birks e a ciência portuguesa, numa altura em que a actividade desta era embrionária e se começava timidamente a tentar acertar o passo com o mundo científico desenvolvido. Nas condições mais favoráveis, essa convergência demorará ainda algumas gerações a ser atingida, tempo necessário para o enraizamento da cultura e dos valores científicos.

Não me esqueço do meu desapontamento quando, ainda estudante de licenciatura, ao percorrer uma das obras de Partington, o já então vetusto mas monumental *Advanced Treatise on Physical Chemistry* (1949-54, em cinco grandes volumes) constatei que das mais de 60.000 obras citadas (são con-

Table 4.7 Scintillator solutes. Molecular structure

Abbreviation	Compound	Structure
TP	<i>p</i> -Terphenyl	
PPF	2,5-Diphenylfuran	
PFO	2,5-Diphenyloxazole	
α -NFO	2-(1-Naphthyl), 5-phenyl-oxazole	
BPO	2-(4-Biphenyl), 5-phenyl-oxazole	
BBO	2,5-Di-(4-Biphenyl)-oxazole	
PPD	2,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazole	
α -NPD	2-(1-Naphthyl), 5-phenyl-1,3,4-oxadiazole	
β -NPD	2-(2-Naphthyl), 5-phenyl-1,3,4-oxadiazole	
PBD	2-Phenyl, 5-(4-biphenyl)-1,3,4-oxadiazole	
BBD	2,5-Di-(4-Biphenyl), 1,3,4-oxadiazole	
α -NND	2,5-Di-(1-naphthyl)-1,3,4-oxadiazole	
β -NND	2,5-Di-(2-naphthyl)-1,3,4-oxadiazole	
POPOP	1,4-Bis-(2-(5-phenyloxazolyl))benzene	
Dimethyl POPOP	1,4-Bis-(2-(4-methyl-5-phenyloxazolyl))benzene	
BPSB	Bis-(isopropylstyryl)benzene	C_3H_7 -
BBOT	2,5-Bis-[5- <i>tert</i> -butylbenzoxazolyl (2)] thiophene	$(CH_3)_3C$ -
DPS	Diphenyl-stilbene	

figura 2. Frontispício do livro *Photophysics of Aromatic Molecules*, e tabela do mesmo livro com fórmulas estruturais de cintiladores orgânicos (há omissão das ligações duplas).



tas do autor), nem uma só era portuguesa [9].

Um dos poucos nomes portugueses que encontramos em equações de Química-Física é o de Andrade [10]. Edward Neville da Costa Andrade (1887-1971) foi contudo um distinto físico inglês, durante algum tempo colaborador de Rutherford, com quem estabeleceu a natureza da radiação gama (1914; o mesmo fora feito dois anos antes por von Laue com a radiação X). Tinha realmente ascendência portuguesa, mas mais remota do que a de um Velázquez, havendo-se o seu antepassado luso fixado em Inglaterra por altura das invasões francesas. Em 1961 realizou-se na Universidade de Manchester um importante simpósio evocativo da descoberta do núcleo atômico, aí realizada 50 anos antes por Rutherford. Bohr e Andrade, entre outros, foram oradores. O editor do livro de

actas [11] foi Birks, leitor (Reader) de Física em Manchester. Um dos seus grandes desgostos, ao que consta, foi o de não ter chegado a atingir a cátedra.

Embora a ciência não tenha pátria, como escreveu Pasteur, é uma satisfação encontrar no livro de Birks um punhado de referências a artigos com autores portugueses, todos estudantes de doutoramento em Inglaterra nos anos 60. Um dos primeiros foi João M. de Carvalho Conte (1938-1990), estudante do próprio Birks. Doutorado em 1966, com a tese "Inter and intramolecular energy transfer in organic systems", foi mais tarde fundador do grupo de Fotofísica do Centro de Química-Física Molecular (IST). Birks realizou investigação valiosa em vários domínios, incluindo transferência de energia electrónica e excimeros, assuntos que Conte desenvolveu na sua tese, e trouxe para Lisboa.

Estes temas continuam a ser estudados no CQFM, e em muitos outros laboratórios pelo mundo fora, dada a sua importância. Conte foi precedido por Carlos Lloyd Braga, também orientado por Birks, e doutorado em 1965 com a tese "A study of scintillators and photofluorescence properties of organic molecules". Lloyd Braga e Conte pertenciam ao Centro de Estudos de Química Nuclear de Lisboa (núcleo de Química-Física Molecular), situado no IST. Este Centro era parte da Comissão de Estudos de Energia Nuclear, entidade de âmbito nacional, criada em 1952 na dependência do Instituto de Alta Cultura [12]. As duas teses mencionadas, e publicações associadas (v. Quadro 1), foram dos primeiros trabalhos de investigação em Fotoquímica realizados por portugueses, embora se conheçam outros, muito anteriores, sobre fotografia ou utilizando fluorescência, por exemplo.

Quadro 1

Publicações de C. Lloyd Braga e de J. C. Conte com J. B. Birks

publicação	citações*
J.B. Birks, M.D. Lumb, C.L. Braga, Comparison of scintillation and photofluorescence spectra of organic solutions, <i>Brit. J. Appl. Phys.</i> 15 (1964) 399.	13
J.B. Birks, C.L. Braga, M.D. Lumb, Excimer fluorescence. VI. Benzene, toluene, p-xylene and mesitylene, <i>Proc. Roy. Soc. (London) A</i> 283 (1965) 83.	106
C.L. Braga, M.D. Lumb, J.B. Birks, Energy transfer and oxygen quenching in solutions of 2,5-diphenyl oxazole in benzene, toluene, p-xylene and mesitylene, <i>Trans. Faraday Soc.</i> 62 (1966) 1830.	17
J.B. Birks, J.M.C. Conte, G. Walker, The dual fluorescence spectra of biphenylene, <i>Phys. Lett.</i> 19 (1965) 125.	13
J.B. Birks, J.M.C. Conte, G. Walker, The influence of excimer formation on solvent-solute energy transfer in organic liquid scintillators, <i>IEEE Trans. Nucl. Sci.</i> NS 13 (1966) 148.	4
J.B. Birks, J.C. Conte, Excimer fluorescence XI. Solvent-solute energy transfer, <i>Proc. Roy. Soc. (London) A</i> 303 (1968) 85.	76
J.B. Birks, J.C. Conte, G. Walker, The fluorescence excitation spectra of aromatic liquids and solutions, <i>J. Phys. B</i> 1 (1968) 934.	21

*Base de dados do ISI

Em Abril de 1974 realizou-se em Lisboa, na Fundação Gulbenkian, uma conferência internacional sobre estados excitados de moléculas biológicas. O livro de actas [13] (figura 3), editado por Birks, foi o quarto (e último) da série iniciada em 1970 [1-3,13]. A ideia inicial de Birks era organizar uma conferência sobre Fotofísica Molecular, onde se fizesse o ponto da situação, e que "lançasse" ao mesmo tempo os fotofísicos e fotoquímicos portugueses. O grande número de conferências sobre Fotoquímica e Luminescência que já então se realizavam, bem como o apoio financeiro condicional da Fundação Gulbenkian, fizeram com que o congresso acabasse por ser centrado nas moléculas biológicas. A conferência iniciou-se a 18 de Abril, e terminou como previsto no dia

24 de Abril. Muitos participantes ainda se encontravam em Lisboa no dia seguinte, e testemunharam com curiosidade mas também apreensão a revolução, que acabou por ser tranquila e sem derramamento de sangue, como se sabe. Estando o aeroporto encerrado, vários participantes estrangeiros (incluindo o casal Birks) optaram compreensivelmente por sair do país sem demoras, atravessando a fronteira de comboio. Segundo me contou um dos intervenientes (A. Szabo) muitos anos depois, um grupo de norte-americanos respirou de alívio ao chegar a Espanha. E mais descansados ficaram, quando em Madrid entraram no avião que os levaria a casa. Mas este, em vez do voo directo previsto, fez escala em Lisboa, para grande susto de alguns, que se

viam de novo no meio da revolução, e temiam que o avião já não voltasse a descolar.

6. Um fim trágico

Em 1 de Março de 1979, Birks suicidou-se com um tiro de pistola. Culpava-se pela morte da mulher, ocorrida meses antes num desastre do automóvel que ele conduzia. Sobre os mortos, diziam os romanos, ou o elogio ou o silêncio. Será esta a explicação para a inexistência de uma notícia obituária apropriada? [14]. Birks tinha ao que parece um feito difícil, e as relações com os seus colegas, colaboradores e estudantes eram complicadas. A título de exemplo, referia Conte que Birks impunha quase sempre a ordem alfabética

This is the fourth book in the series to be devoted to the photophysics of organic molecules. In the present volume the experimental and theoretical methods developed in the study of simple aromatic molecules are extended to more complex biological molecules such as DNA, the proteins, the porphyrins and the retinols. Its contents provide a broad topical survey of this branch of biochemical physics.

This volume is dedicated to our Portuguese friends. On April 25 1974, the day after the Conference, some of us witnessed the quiet popular revolution by which they regained their freedom. Long may they continue to enjoy it.

J. B. BIRKS

figura 3. Parte final do prefácio do livro *Excited States of Biological Molecules*.

dos autores nas publicações, o que obviamente o favorecia. Excepção é um artigo de Aladekomo e Birks, que obedece à mesma regra. Contudo, também se conhecem dois artigos de Birks e Aladekomo! Uma possível explicação para essa preocupação encontra-se na dedicatória do primeiro livro de Birks [6b]: *This book is dedicated to "et al.", that great team of scientists, who in the interest of brevity, remain anonymous (except in the bibliography)*. Teriam estas linhas e atitude sido consequência de um trauma de início de carreira? Enfim, é questão hoje pouco relevante. Por vezes, a obra é maior do que o homem, e desvanece-se mais lentamente do que a sua memória.

Referências

- [1] J.B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley-Interscience, London, 1970.
- [2] J.B. Birks ed., *Organic Molecular Photophysics*, vol. 1, Wiley-Interscience, London, 1973.
- [3] J.B. Birks ed., *Organic Molecular Photophysics*, vol. 2, Wiley-Interscience, London, 1975.
- [4] Outro dos meus "heróis científicos", Francis Perrin, é discutido em M.N. Berberan-Santos, *Pioneering contributions of Jean and Francis Perrin to molecular luminescence*, in *New Trends in Fluorescence Spectroscopy, Application to Chemical and Life Sciences*, B. Valeur and J.C. Brochon eds., Springer Verlag, Berlin, 2001.
- [5] <http://almime.mi.infn.it/>. Sobre cintiladores inorgânicos e respectivas aplicações ver M. J. Weber, *J. Lumin.* 100 (2002) 35.
- [6] (a) J.B. Birks, *The theory and practice of scintillation counting*, Pergamon, Oxford, 1964. (b) Escrevera previamente *Scintillation Counters*, Pergamon, London, 1953.
- [7] É de Rutherford a famosa frase: "A ciência divide-se em Física e filatelia." Em 1908 era professor em Manchester, quando a contragosto (imagina-se) recebeu o prémio Nobel de Química. Mas não se pense que este género de chalaças acaba na Física. Ascendendo mais um degrau numa pretensa hierarquia das ciências, resultante de uma incorrecta mas muito comum concepção do reducionismo, encontramos a afirmação do matemático Hilbert, segundo o qual "A Física é demasiado difícil para os físicos". Por sua vez os químicos, mais modestos, limitam-se a proclamar que a Química é a ciência central, relegando portanto as restantes ciências para a periferia. Finalmente a Fotoquímica, uma vez que se ocupa de moléculas em estados electrónicos de energia superior à do estado fundamental, é por alguns fotoquímicos considerada uma "Química de nível superior."
- [8] Com génese em livro anterior, Pringsheim, *Fluorescenz und Phosphorescenz im Lichte der neueren Atomtheorie*, com sucessivas edições em 1921, 1923 e 1928. Uma lista bastante completa de obras históricas sobre fluorescência é apresentada por B. Valeur no seu livro *Fluorescence. Principles and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [9] O que não quer dizer que não haja autores portugueses citados. É pesquisa que está por fazer.
- [10] A equação semi-empírica de Andrade, de 1934, traduz de forma aproximada a dependência da viscosidade de um líquido com a temperatura. É interessante referir que Francis Crick (da dupla Crick-Watson, P. Nobel de Fisiologia ou Medicina em 1962) começou a sua actividade de investigação com Andrade, em 1938, estudando a viscosidade da água.
- [11] (a) J.B. Birks ed., *Proceedings of the Rutherford Jubilee International Conference*, Heywood, London, 1961. (b) J.B. Birks ed., *Rutherford at Manchester*, Heywood, London, 1962.
- [12] O importante papel da C.E.E.N. na evolução das ciências exactas portuguesas nos últimos 50 anos bem merecia um estudo aprofundado pelos nossos historiadores de ciência, e isto enquanto ainda há quem tenha vivido esses tempos!
- [13] J.B. Birks ed., *Excited States of Biological Molecules*, Wiley-Interscience, London, 1976.
- [14] A única que pude localizar foi U. Mazucato, EPA Newsletter 6 (1979) 15. Agradeço às Professoras Maria João Melo (UNL) e Teresa Gandolfi (U. Bolonha) a obtenção de uma cópia da mesma.



APCER Certificado de Conformidade
Certificator of Registration

NÚMERO/Number **96/CEP.410**

A Associação Portuguesa de Certificação (APCER)
The Portuguese Association for Certification (APCER)
certifica que o sistema da qualidade da
certifies that the quality system of

SOQUÍMICA - SOCIEDADE DE REPRESENTAÇÕES DE QUÍMICA, LDA.
Rua Coronel Santos Pedroso, 15
1500 - 207 LISBOA
PORTUGAL

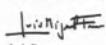
Implementado na comercialização, manutenção e calibração de equipamentos de laboratório, cumpre os requisitos da
implemented in the supply, servicing and calibration of laboratory equipments, meets the requirements of

NP EN ISO 9002:1995

Sistemas da Qualidade. Modelo de garantia da qualidade na produção, instalação e assistência após-venda.
Quality Systems. Model for quality assurance in production, installation and servicing

O presente certificado é emitido no âmbito do Sistema Português da Qualidade.
This certificate is issued within the Portuguese System for Quality

Data de emissão/Date of issue: 1999-06-18 Válido até/Valid until: 2002-06-17


Luís Fonseca
Director Geral/General Director



SOQUÍMICA
Sociedade de Representações de Química, Lda

R. Coronel Santos Pedroso 15 · 1500-207 Lisboa Tel 21 716 5160 · Fax 21 716 5169
R. 5 de Outubro 269 · 4100-175 Porto Tel 22 609 3069 · Fax 22 600 0834
E-mail: soquimica@mail.telepac.pt www.soquimica.pt

Soluções integrais ...

para a inovação
no laboratório

Soluções integrais para a inovação no lab



Planificação, integração
e instalação de
laboratórios

 **burdinola**

