UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

ERICK PIOVESAN

Propriedades ópticas não lineares de compostos orgânicos e organometálicos

São Carlos 2009

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

ERICK PIOVESAN

Propriedades ópticas não lineares de compostos orgânicos e organometálicos

Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Física Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça

São Carlos 2009

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

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação - SBI/IFSC/USP

Piovesan, Erick

Propriedades ópticas não lineares de compostos orgânicos e organometálicos / Erick Piovesan; orientador Cleber Renato Mendonça. – São Carlos, 2009.

137 p.

Tese (Doutorado em Ciências – Área de concentração Física Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. Varredura Z. 2. Absorção de dois fótons. 3. Perilenos. 4. Organometálicos. 5. Fenil-bifenilamina. I. Título.

Folha de Aprovação

Agradecimentos

Ao meu orientador, Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça, pela amizade, paciência, conhecimento e orientação durante esse período.

Ao Prof. Dr. Sergio Carlos Zílio, por toda ajuda prestada durante esse período nos seminário e na qualificação.

Ao Prof. Dr. Lino Misoguti pela amizade e pela sempre presente e paciente ajuda no laboratório.

Ao Dr. Leonardo (Tchê) De Boni por toda ajuda (e não foi pouca) dada durante este processo. É sofredor torcedor do Inter mas é gente boa...

Ao Prof. Dr. Pablo pela amizade e pelas discussões no curto período que esteve trabalhando com a gente.

A Dra. Débora Balogh pelo sempre presente auxílio aos nossos problemas "químicos"; o pesadelo de todo físico.

A todo o pessoal que está e que já passou pelo grupo de fotônica: Daniel Correa, Daniel Luiz, P.H., Marcão, Marcelo, Vinicius, Jonathas, Franzen, Ismael, Samuel, Ubaldão, Rafael e André, que tornaram esta jornada, se não mais fácil, com certeza mais divertida, trazendo sempre o tão esperado espírito de cooperação a nosso grupo de pesquisa.

Aos professores Alexandre Marletta e Newton Martins Barbosa Neto, "lá" da Universidade Federal de Uberlândia, que sempre confiaram em meu trabalho e me ajudaram a enxergar além.

Às agencias de fomento: Fapesp, Capes e CNPq

Fugindo do meio acadêmico, mas ainda com igual importância, dedico este trabalho:

À mulher da minha vida, minha esposa Gisleine, que torna todos os meus dias fantásticos, com todo seu carinho e eterno bom humor. Amo você.

À minha mãe, Maria, e meu irmãos, Dê e Glauco, que sempre confiaram (que erro!) e acreditaram em mim. Que sempre demonstram, sem a menor vergonha, o quanto nos amamos e nos defendemos. Obrigado por todo carinho e dedicação.

Aos meus avós, Ernesto e Josefina, que são dois exemplos de pessoas sobre a terra. Obrigado por todos os ensinamentos, tanto sobre a vida quanto sobre caráter.

À minha amada filha, Mariana, que redefiniu o conceito de amor incondicional em minha vida. Aliás, creio que ter um filho é entender o que é amor à primeira vista.

Aos meus amigos: Guila, Ivan (presunto), Rogério, Herberth, Amanda, Ricardo, Bila, Fábio (antigamente Fabião), Sapão, Michelle, Sirvão, Débão, Beth, Fabi, Baiocco, Giu, Leozito, Naninho, Tati, Luciana (Glauco), Maicon, Rafael, Matheus, Marcio, Valéria, Patrick, Pedroso, Maitê, Tiago, Danny e a todos os que infelizmente esqueci nesta lista. Obrigado por fazerem tudo bem mais interessante. Ah claro... ao santo rock ´n roll.

Em especial, dedico este trabalho ao meu querido e amado pai, Ademar, que infelizmente hoje participa de minha vida apenas nas memórias que guardo em meu coração. Não vou dizer que ele era comum ou especial, porque todos somos especiais à vida e a vista de alguém, mas ele tinha seus atributos, os quais jamais me esquecerei. Hoje, que sou pai, entendo o motivo de muitas das coisas que ele fez no passado, que na época não conseguia entender. Não entendia porque ele me acordava cedo aos domingos, mesmo sabendo que no sábado eu havia saído e chego tarde em casa, muitas vezes "alto" pela farra com meus amigos. Mas ele me acordava para ajudá-lo em diversos serviços em casa, como concertar uma antena, repassar alguma fiação, enfim, serviços simples, os quais ele tinha muito mais conhecimento que eu, mas ele queria fazer comigo e, quando a idade chegasse, com meus

irmãos também. Eu e meus irmãos não entendíamos por que ter que acordar a gente para fazer essas coisinhas, mas hoje eu entendo. Hoje eu sei que compartilhar essas "bobeirinhas" com os filhos é uma das coisas mais formidáveis do mundo. Mesmo sendo pai há pouco tempo eu consigo sentir isso. E hoje, se tivesse a oportunidade, faria muito mais, conversaria muito mais e conviveria muito mais. Mas não tenho mais essa oportunidade. Tudo o que posso fazer é viver me lembrando de tudo o que aprendi com ele, guardando em minha memória e em meu coração todos os vários momentos de alegria que tivemos, tanto em nossa relação pai – filho quanto como amigos.

Por fim, meu pai, ofereço a você mais uma vez esta poesia, escrita por um grande amigo (Guila), a qual reflete nosso sentimento e que, como o próprio autor disse, está incompleto, pois é assim que nos sentimos sem você.

"Não existe talento para a despedida ou consolo sequer para os que ficaram... só restou o momento de toda uma vida na lágrima que vier dos que se lembraram...

O vazio sorrateiro que descobri no peito é temporário, uma troca... me ocupa um lugar tantas vezes corriqueiro que admito, sem jeito, é tua casa... tua toca... e este ninguém vai tomar"

Saudades meu pai

"É melhor acender uma vela do que amaldiçoar a escuridão." (Confúcio)

Resumo

Nos últimos anos, a busca por materiais com altas não linearidades ópticas tem crescido rapidamente devido as suas potencias aplicações em diversas áreas das ciências, que vão de biologia até fotônica. O processo de absorção de dois fótons, por exemplo, têm sido usado em limitação óptica, micro-fabricação tridimensional, armazenamento óptico e microscopia por fluorescência. Neste trabalho, investigamos o processo de absorção de dois fótons em moléculas orgânicas e organometálicas, buscando colaborar com os esforços que vêm sendo feitos para aprofundar a compreensão dos aspectos envolvidos na absorção não linear. Os espectros de absorção de dois fótons de derivados de perilenos tetracarboxílicos, derivados de fenil-bifenilamina e complexos acetilados de platina foram determinados através da técnica de Varredura Z com pulsos ultracurtos. Para os derivados de perilenos, utilizando a técnica de Varredura Z com luz branca, observamos sutis estruturas no espectro não linear, as quais estão relacionadas a estados permitidos por dois fótons na região do ultra-violeta. A existência de tais estados foi confirmada através de cálculos usando teoria do funcional da densidade. O espectro de absorção de dois fótons para os complexos acetilados de platina apresentam bandas em torno de 600 nm, com seções de choque relativamente altas, da ordem de 640 GM. A ampla janela de transparência desses compostos na região do visível os torna interessantes candidatos para dispositivos de limitação óptica assistida por dois fótons. Por fim, as amostras da família fenil-bifenilamina mostraram uma combinação entre os efeitos não lineares do grupo fenil-bifenilamina e do grupo azoaromático, a qual pode ser explorada em dispositivos de armazenamento óptico tri-dimensional.

Palavras Chave: Varredura Z, Absorção de dois fótons, Perilenos, Organometálicos, Fenilbifenilamina.

Abstract

In the last few years, the design and characterization of novel materials exhibiting high optical nonlinearities is the subject of a fast-growing interest because of their potential application in various fields, from biology to photonics. Two-photon absorption processes, for example, have been used for optical limiting, three-dimensional microfabrication, optical data storage and fluorescence imaging. In this work we investigate the two-photon absorption in organic and organometallic molecules, aiming at the understanding of aspects related to the nonlinear absorption. The two-photon absorption spectra of perylene derivatives, phenyl-diphenylamine derivatives and Platinum Acetylide Complexes were measured using the Z-scan technique with ultrashort pulses. For perylene derivatives, using the white-light continuum Z-scan, we were able to observe subtle structures in nonlinear spectra, which are related to two-photon allowed states in the UV region. Such transitions were confirmed using density functional theory. The two-photon absorption spectrum of Pt-acetylene complexes revealed bands around 600 nm, with relatively high two-photon absorption cross-section in the order of 1000 GM. The broad transparence windows exhibited by these compounds in the visible make them promising candidates for optical limiting devices assisted by two-photon absorption. Finally, the phenyl-biphenylamine samples exhibited a combination between effects from the phenyl-biphenylamine group and the azoaromatic groups, which can be explored in tridimensional optical storage devices.

Keywords: Z-Scan, Two photon absorption, Perylenes, Organometallic, Phenylbiphenylamine.

Lista de Figuras

Figura 1.1	Absorção simultânea de dois fótons em um sistema partindo do estado $ i\rangle$	
	para o estado $ \mathbf{f}\rangle$, através do estado virtual $ \mathbf{f}\rangle$. Se $\omega 1 \neq \omega 2$, temos a	
	transição não degenerada. Se $\omega 1 = \omega 2$, temos a absorção degenerada de	
	dois fótons, que é a situação que iremos estudar	36
Figura 1.2	Níveis envolvidos em uma transição via absorção de dois fótons. No	
	diagrama de níveis, note a aproximação dos níveis virtuais com o estado	
	intermediário <i>j</i> >. Conforme o nível virtual se aproxima deste estado, menor	
	fica o denominador na equação (1.23), ressaltando o efeito de	
	ressonância	42
Figura 1.3	Esquema de uma estrutura conjugada, destacando-se a alternância entre	
	ligações simples com ligações duplas ou triplas	44
Figura 2.1	Forma estrutural básica das moléculas de derivados de perilenos	49
Figura 2.2 Forma estrutural das moléculas derivadas de perilenos a) BuF		
	b)BePTCD e c) PhPTCD	51
Figura 2.3	Forma estrutural das moléculas PE2 (a) e PE3 (b)	52
Figura 2.4	Forma estrutural das amostras a) AzoCarbCN (se $X = CN$), AzoCarbNO2	
	(se X = NO2), b) AzotBuCN, c) FXFCHO (se X = CHO), FXFNO2 (se X	
	CN CN	
	= NO2) e FXvin (se X = $-$	54
Figura 3.1	Montagem experimental da técnica de varredura Z para medidas do índice	
	de refração não linear (a) e da absorção não linear (b)	60
Figura 3.2	Efeito de lente induzida devido ao índice de refração não linear $(n2 > 0)$	
	para a amostra antes do foco (a) e após o foco (b). Em (c) temos o espectro	
	de transmitância normalizada para o caso de n $2 > 0$ (linha escura) e n $2 < 0$	
	(linha clara)	62
Figura 3.3	Montagem experimental da técnica de VZ com laser de femtossegundos.	
	PL: polarizador; EP: espelho; LE: lente convergente; FE: filtro espacial; FI:	
	filtro de intensidade; DT: detector; A: amostra	67
Figura 3.4	Montagem experimental da técnica de VZLB. EP: espelho plano; LE: lente	
	convergente; CA: célula de água; A: amostra; F: Filtro de intensidade	69

Figura 4.1	Absorção linear nas amostras de derivadas de perilenos	74
Figura 4.2	Curvas de varredura Z com contínuo de luz branca para a amostra BePTCD	
	em três comprimentos de onda distintos	76
Figura 4.3	Espectro de absorção de dois fótons das soluções de derivados de perilenos.	77
Figura 4.4	Diagrama de quatro níveis para o ajuste via modelo de Soma de Estados	
	dos espectros de absorção de dois fótons	79
Figura 4.5	Resultados dos cálculos de química quântica para os espectros de 1PA e	
	2PA para a amostra BuPTCD no vácuo. Gráfico superior mostra as	
	transições 1PA e gráfico inferior é com respeito às transições 2PA, todas a	
	partido estado fundamental	82
Figura 4.6	Espectro de emissão do BePTCD (a) e dependência da intensidade de	
	emissão com a intensidade de excitação para os derivados de perilenos em	
	alguns comprimento de onda	83
Figura 5.1	Variação da transmitância normalizada medida durante a varredura Z para	
	três comprimentos de onda distintos	88
Figure 5.2	Espectro de absorção linear (eixo à esquerda) e de absorção de dois fótons	
	(eixo à direita) dos compostos de platina acetilada PE2 (a) e PE3 (b)	89
Figura 5.3	Geometria molecular de equilíbrio e orbitais moleculares de fronteira dos	
	compostos de platina acetilada PE2 (a) e PE3 (b)	91
Figura 6.1	Espectro de absorção linear das amostras (a) AzocarbCN, (b) AzocarbNO2	
	e (c) AzotBuCN	95
Figura 6.2	Espectro de absorção linear das amostras (a) FCHO, (b) FNO2 e (c) FVin	96
Figura 6.3	Espectro de absorção de dois fótons das amostras (a) AzocarbCN, (b)	
	AzocarbNO2 e (c) AzotBuCN	98
Figura 6.4	Espectro de absorção de dois fótons das amostras (a) FCHO, (b) FNO2 e	
	(c) FVin	99
Figura A1	Estrutura molecular da ZnPc	121
Figura A2	Espectro de absorção (linha preta) e fluorescência (linha cinza) da ZnPc em	
	DMSO	124
Figura A3	(a) Transmitância normalizada em função da intensidade do pulso obtida no	
	experimento de Varredura Z com pulso único em 532 nm. O inserção	
	mostra o diagrama de três níveis de energia utilizado para modelar este	

	processo. (b) Assinaturas de Varredura Z obtidas neste experimento para	
	três intensidades de pulso distintas	125
Figura A4	Variação da transmitância normalizada ao longo do trem de pulsos para	
	ZnPc. A linha contínua representa o ajuste obtido pelo diagrama de cinco	
	níveis mostrado na inserção, cujos parâmetros são mostrado ao longo do	
	texto	127
Figura A5	Espectro de transmitância normalizada da ZnPc em DMSO obtido pela	
	Varredura Z com continuo de luz branca	129
Figura A6	Seção de choque de absorção do estado fundamental (σ 01, linha sólida) e	
	do estado excitado (σ 1n, círculos) em função do comprimento de onda da	
	ZnPc obtidos pela técnica de Varredura Z com continuo de luz branca	132

Lista de Tabelas

Tabela 1.1	Efeitos relacionados à polarização de segunda ordem	31
Tabela 1.2	Combinação de freqüências relativas aos efeitos da polarização de terceira ordem	33
Tabela 4.1	Parâmetros A_X obtidos a partir do ajuste do espectro de absorção de dois fótons utilizando a Eq. (1.21)	80

SUMÁRIO

Introdução	. 22
Capítulo 1. Conceitos em óptica não linear	. 28
1.1 Introdução	. 28
1.2 Polarização Não Linear	. 28
1.2.1 Polarização de Segunda Ordem	. 30
1.2.2 Polarização de Terceira Ordem	. 32
1.2.2.1 Parte real de $\chi(3)$: índice de refração não linear e automodulação de fase	. 33
1.2.2.2 Parte imaginária de $\chi^{(3)}$: absorção de dois fótons	. 35
1.2.2.3 Absorção de dois fótons: regras de seleção e engrandecimento ressonante	. 40
1.3 Efeitos Não Lineares em Moléculas Orgânicas	.43
1.3.1 Moléculas Conjugadas	. 43
1.3.3 Não Linearidades Microscópicas e o Momento de Dipolo Elétrico	. 45
1.3.4 Grupos Doadores e Aceitadores de Carga e Simetrias	. 45
Capítulo 2. Materiais e métodos	. 48
2.1 INTRODUÇÃO	. 48
2.2 MATERIAIS ESTUDADOS	. 48
2.2.1 MOLÉCULAS DERIVADAS DE PERILENOS	. 49
2.2.2 COMPLEXOS ACETILADOS COM PLATINA	. 51
2.2.3 AMOSTRAS DERIVADAS DE FENIL-BIFENILAMINA	. 52

2.3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	55
2.3.1 ABSORÇÃO LINEAR	55
2.3.2 ABSORÇÃO NÃO LINEAR	56
Capítulo 3. Varredura Z	58
3.1 Introdução	58
3.2 Técnica de Varredura Z: Montagem Experimental	59
3.2.1 Processo Absorcivo Não Linear	63
3.2.2 Analise dos efeitos de absorção não linear	64
3.2.2.1 Absorção de Dois Fótons	64
3.2.2.2 Absorção Saturada e Absorção Saturada Reversa	65
3.2.3 Sistema Experimental de Varredura Z em femtossegundos	66
3.2.3 VZ com contínuo de luz branca	67
Capítulo 4. Derivados de perilenos	72
4.1 Introdução	72
4.2 Absorção Linear	73
4.3 Absorção de Dois Fótons	75
Capítulo 5. Complexos de platina acetilada	86
5.1 Introdução	86
5.2 Absorção Linear e Absorção de Dois Fótons	87
Capítulo 6. Derivados de fenil-bifenilamina	94

6.1 Introdução	94
6.2 Medidas de absorção linear	94
6.3 Medidas de absorção de dois fótons	96
CONSIDERAÇÕES FINAIS	102
REFERÊNCIAS	105
APÊNDICE A: Absorção não linear ressonante em	120
Zn- ftalocianinas	120
A.1 INTRODUÇÃO	120
A.2 Métodos e experimentos	122
A.3 Resultados e discussão	123
A.4 Conclusão	132
APÊNDICE B: Produção Bibliográfica	136

PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO LINEARES DE COMPOSTOS ORGÂNICOS E ORGANOMETÁLICOS

Introdução

"A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original." (Albert Einstein)

Introdução

A óptica sempre fascinou o homem desde sua descoberta e formulação. Seu desenvolvimento envolveu dúvidas, principalmente quanto a sua natureza, como se observa na maioria dos livros de física moderna, principalmente na questão da dualidade onda-partícula. Assim, o que se sabia até meados do século XX era que fenômenos relacionados à interação da luz com a matéria eram basicamente as propriedades de refração, absorção, birrefringência e algumas outras.(1) Com o advento da radiação laser (2), foi possível produzir feixes luminosos de altíssima intensidade que, quando interagia com a matéria, apresentavam um comportamento que não era mais descrito pelas teorias até então conhecidas. Surgiu assim o ramo de pesquisa conhecido como óptica não linear, que estuda justamente as alterações nas propriedades ópticas dos materiais induzidas pela incidência de radiação de alta intensidade.(3, 4) Estas alterações fazem com que efeitos não lineares, os quais dependem da intensidade da radiação incidente, tenham papel significativo nas propriedades do material, modificando o campo óptico emergente devido ao surgimento de termos de ordens superiores na polarização induzida no meio.

A origem destes efeitos não lineares ocorre devido à ordem de grandeza das interações. Enquanto na óptica linear trabalha-se com feixes de intensidades baixas, o regime da óptica não linear é alcançado quando o feixe incidente tem campo elétrico cuja magnitude é comparável à do campo elétrico das ligações inter-atômicas (em torno de $3x10^8$ V/cm). Como conseqüência, o momento de dipolo elétrico induzido no átomo passa a oscilar de maneira não harmônica, dando origem aos efeitos não lineares.(5, 6) Desta forma, a polarização do meio deixa de ser descrita simplesmente pelo produto da susceptibilidade elétrica pelo campo elétrico, passando a apresentar termos de maior ordem, que ficam explícitos mediante uma expansão em série de potências do campo elétrico. Nesta expansão, há um termo linear com o campo elétrico (proporcional a $\chi^{(1)}$), responsável pelos efeitos lineares, e outros termos, de ordem mais alta no campo elétrico, que são proporcionais a $\chi^{(i)}$, com i >1. Claro que quanto maior a ordem da não linearidade, menor sua magnitude e, em alguns casos, pode ser que o campo óptico

necessário esteja na mesma ordem de grandeza da rigidez dielétrica do material a ser estudado.

Com a compreensão e domínio dos efeitos não lineares em novos materiais, uma série de dispositivos que utilizam estes efeitos ganhou projeção. Como exemplo, dobradores de freqüência (7) e amplificadores e osciladores paramétricos (8), além de dispositivos que permitem mistura de quatro ondas, conjugação de fase e alteração do índice de refração dependente da intensidade de radiação.(6) Além disso, uma série de dispositivos relacionados aos processos não lineares já é realidade, como amplificadores, moduladores, memórias e limitadores ópticos.(9) Neste contexto, o desenvolvimento da área de Fotônica é vital para o desenvolvimento de dispositivos cada vez mais eficientes. Por isso, tanto a procura quanto o desenvolvimento de novos materiais e novos sistemas relacionados à geração e caracterização de fenômenos ópticos não lineares têm sido alvo de intensos esforços por muito pesquisadores. Como resultado, descobriu-se que a presença de orbitais delocalizados π conjugados, comuns em moléculas orgânicas e altamente deformáveis sob a ação de campos ópticos, resulta em altas não linearidades. Desta forma, o estudo de moléculas e polímeros orgânicos se tornou o centro da pesquisa em materiais nesta área. Ainda, nesta mesma categoria, são conhecidos também os chamados materiais organometálicos, que além de apresentarem a estrutura π conjugada desejada, possuem átomos metálicos em sua formulação, os quais podem agir de maneira a amplificar as não linearidades.

Assim, nesta tese é estudado um conjunto de materiais que abrange grande parte das propriedades mostradas anteriormente. As amostras derivadas de perilenos, um dos compostos aqui investigados, constituem uma classe de materiais que têm sido estudada na literatura (10, 11), e tem apresentado resultados muito promissores no que diz respeito à suas propriedades não lineares. As amostras derivadas de fenil-bifenilamina, apesar de apresentarem seção de choque de dois fótons ligeiramente inferiores aos resultados obtidos para os derivados de perilenos, possuem uma grande facilidade de manipulação. Esses já foram utilizados, com sucesso, na obtenção de padrões holográficos com capacidade de reescrita, obtidos por absorção de dois fótons.(12) Por fim, são analisados também os complexos de platina acetilada, que são moléculas organometálicas, que apresentam um átomo metálico com elétrons de valência fracamente ligados em seu centro. A presença do metal geralmente leva a amplificação de não linearidades ópticas, além de facilitar a inter-conversão para o estado tripleto, dado o aumento promovido no acoplamento spin-órbita pela presença do átomo metálico.(13-15)

Nesse trabalho, a técnica de varredura Z (16, 17) é utilizada para a determinação da seção de choque de absorção de dois fótons dos materiais anteriormente descritos. Duas configurações distintas da técnica de varredura Z foram utilizadas. Primeiramente, uma configuração padrão foi utilizada para caracterização do espectro de absorção de dois fótons. Essa consiste de um sistema laser de femtossegundos centrado em 775 nm, de largura temporal de 150 fs e 1 kHz de taxa de repetição. Esse feixe laser passa por um amplificador paramétrico, o qual permite selecionar comprimentos de onda de excitação na faixa entre 460 nm e 2600 nm. Com isso é possível construir um espectro das nãolinearidades ópticas (absorção de dois fótons), e assim observar o comportamento dos mais excitados dessas moléculas. A segunda configuração estados utilizada, exclusivamente nas medidas dos derivados de perilenos, fez uso da técnica de varredura Z com pulsos de luz branca.(18) Esta é uma técnica relativamente inovadora, a qual permite obter, através de uma única medida, os valores da transmitância normalizada durante a varredura Z para todos os comprimentos de onda que fazem parte da luz branca continua gerada. Nesses experimentos, a luz branca foi gerada em água destilada, sendo composta por comprimentos de onda no intervalo entre 520 e 750 nm. Esta técnica oferece maior resolução espectral na determinação do espectro não linear, permitindo a observação de estruturas sutis no espectro das moléculas de perilenos.(19)

Esta tese foi organizada da seguinte forma: No capítulo 1, é feita uma pequena introdução à óptica não linear, direcionada à questão da absorção de dois fótons. Nesse capitulo, discuti-se a interação da matéria com a radiação de alta intensidade e suas conseqüências no meio material. Os materiais estudados nesta tese bem como os métodos espectroscópicos de medida utilizados na caracterização são apresentados no capítulo 2. As técnicas de varredura Z e varredura Z com continuo de luz branca são detalhadamente explicadas no capítulo 3. Neste capítulo, também é discutido as vantagens e desvantagens de cada técnica. O capítulo 4 traz os resultados referentes às propriedades ópticas lineares e não lineares dos derivadas de perilenos, obtidos através da técnica de varredura Z com contínuo de luz branca. No capitulo 5, são apresentados os resultados obtidos para as

amostras organometálicas de platina acetilada, obtidas pela técnica de varredura Z. Amostras derivadas de derivadas de fenil-bifenilamina, as quais podem ser utilizadas na confecção de padrões holográficos via absorção de dois fótons, têm seus processos não lineares investigados no capítulo 6. Por fim, são apresentadas, as considerações finais sobre os resultados obtidos, bem como sugestões e perspectivas futuras de trabalho. 

PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO LINEARES DE COMPOSTOS ORGÂNICOS E ORGANOMETÁLICOS

Conceitos em óptica não linear

"O primeiro pecado da humanidade foi a fé; a primeira virtude foi a duvida." (Carl Sagan)

Capítulo 1. Conceitos em óptica não linear

1.1 Introdução

Embora nos dias atuais a óptica não linear ainda não tenha atingido sua plenitude em aplicações tecnológicas, ela já apresenta muitos frutos desde seu surgimento, em 1961. Na ocasião, seu nascimento ocorreu em um experimento de geração de segundo harmônico em quartzo, realizado por Franken e colaboradores.(7) O escopo da óptica não linear está em estudar a resposta não linear dos materiais devido à interação com radiação eletromagnética de alta intensidade, que altera as propriedades ópticas do material. Nos dias atuais, muitos outros fenômenos podem ser observados, e um novo leque de possíveis aplicações pode ser vislumbrado, dado a criação de sistemas laser de pulsos ultracurtos de potências extremamente altas.

Em sua grande maioria, os efeitos não lineares podem ser descritos através da teoria clássica do eletromagnetismo, com a inclusão da suscetibilidade não linear nas equações constitutivas, que relacionam a polarização elétrica com as amplitudes dos campos eletromagnéticos. Nas próximas seções, iremos discutir alguns fenômenos da óptica não linear e apresentar a teoria que os descrevem, visando uma melhor compreensão dos resultados que apresentaremos doravante.

1.2 Polarização Não Linear

Da óptica linear, é sabido que quando a componente campo elétrico \vec{E} da luz incide em um material, este gera uma polarização induzida \vec{P} no meio. Este efeito gera

uma série de distintos fenômenos, que são bem conhecidos. Entre eles, tem-se a refração, a reflexão, a birrefringência e os espalhamentos lineares da luz. Porém, com a intensidade do feixe luminoso não é alta, os elétrons que compõem a matéria são apenas levemente perturbados pelo campo óptico, tal que seu comportamento pode ser descrito através do modelo de osciladores harmônicos amortecidos, em que a força atuante é a própria força eletromagnética. Desta maneira, é possível obter o valor da susceptibilidade elétrica linear do material, χ , através da qual pode-se obter tanto o coeficiente de absorção quando o índice de refração do material.(20) Todos estes fenômenos são bem descritos no que conhece-se como Óptica Linear, e não serão descritos em maiores detalhes nesse trabalho

Porém, quando a intensidade do campo óptico que incide no material é alta, se obtém campos elétricos com valores próximos ao do campo inter-atômico (~1018V/cm). Neste caso, as cargas passam a se comportar de modo não harmônico, tal que o modelo anterior se torna inútil. Essa perturbação é responsável pelos efeitos não lineares induzidos no meio, os quais são sentidos pelo próprio campo que os causou. Assim, é possível equacionar esta nova situação, partindo-se da equação do oscilador não harmônico:

$$m\ddot{x} + m\gamma\dot{x} + Kx = -eE - ax^2 - bx^3 - \cdots$$
(1.1)

em que m é a massa do elétron, γ é o coeficiente de amortecimento do material, K é a constante de mola, **e** é a carga do elétron e, finalmente, *a* e *b* são parâmetros não harmônicos da força.

Assim, a polarização no meio deixa de ser linear com o campo aplicado, fazendo com que a susceptibilidade elétrica do material passe a ser função do campo óptico aplicado. Portanto, a polarização do meio passa a ser descrita por uma série de potências do campo elétrico atuante no material (5, 6):

$$\vec{P} = \chi^{(1)} \cdot \vec{E} + \chi^{(2)} : \vec{E} \cdot \vec{E} + \chi^{(3)} \therefore \vec{E} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} + \dots + \chi^{(n)} \cdot \vec{E}^n \qquad (1.2)$$

em que o primeiro termo, $\chi^{(1)}$ é a susceptibilidade de primeira ordem e seu produto com o campo elétrico resultam na polarização linear do meio. Os demais termos são relativos aos efeitos não lineares, associados à polarização não linear induzida. Ainda, as grandezas $\chi(i)$ são tensores, e o produto representado na equação (1.2) é, na verdade, tensorial. Para cada valor distinto de "i", diferentes efeitos não lineares são associados.

Nesse trabalho, será estudada apenas a parte imaginária do tensor susceptibilidade elétrica de terceira ordem, ou seja, o $\chi(3)$, a qual está relacionada ao processo de absorção de dois fótons.(5, 6) Já a parte real desse tensor trata do índice de refração não linear, e não será foco desse trabalho. Ainda, para esta mesma susceptibilidade, outros efeitos, como soma e diferença de freqüências e geração de terceiro harmônico, não serão estudados.

Antes de começar a analisar os efeitos de $\chi^{(3)}$, uma breve discussão sobre a polarização não linear associada a $\chi^{(2)}$ será dada apenas para que uma seqüência lógica no desenvolvimento dessa tese seja mantida.

1.2.1 Polarização de Segunda Ordem

O termo de segunda ordem, dado pelo segundo termo da equação (1.2) esta relacionado a efeitos do tipo soma e diferença de freqüências e geração de segundo harmônico. Uma descrição sucinta dos fenômenos relacionados a esta ordem de polarização será feito, discutindo alguns conceitos importantes no decorrer deste trabalho.

Considerando-se um feixe incidente sobre um meio óptico não linear, caracterizado pela susceptibilidade não linear $\chi^{(2)}$. Suponha que este feixe seja composto por duas componentes de freqüência distintas ($\omega_1 e \omega_2$), e que seja representado por:

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_1 e^{-i\omega_1 t} + \vec{E}_2 e^{-i\omega_2 t} + c.c.$$
(1.3)

onde E1 e E2 representam a magnitude e polarização das componentes do campo elétrico. Assim, com apenas contribuição no termo $\chi^{(2)}$, a polarização não linear deste sistema pode ser escrita como:

$$\vec{P}^{(2)}(t) = \chi^{(2)}: \vec{E}(t)^2$$
(1.4)

Com isso, é possível determinar de forma geral a equação da polarização não linear de segunda ordem, que fica:

$$\vec{P}^{(2)}(t) = \chi^{(2)}: \left[E_1^2 e^{-2i\omega_1 t} + E_2^2 e^{-2i\omega_2 t} + 2E_1 E_2 e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} + 2E_1 E_2^* e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} + c.c + 2\chi(2): E1E1* + E2E2* \right]$$
(1.5)

De uma forma mais compacta, a eq. (1.5) pode ser escrita como:

$$\vec{P}^{(2)}(t) = \sum_{n} P(\omega_{n}) e^{-i\omega_{n}t}$$
(1.6)

em que a soma ocorre tanto para freqüência ω_n positivas quanto negativas. Portanto, a partir deste desenvolvimento, se observa todos os efeitos associados à polarização de segunda ordem, $\chi^{(2)}$, como mostramos na Tabela 1.1.

Efeito	$\mathbf{P}(\boldsymbol{\omega}_i)$
Geração de Segundo Harmônico	$P(2\omega_1) = \chi^{(2)} E_1^2$
Geração de Segundo Harmônico	$P(2\omega_2) = \chi^{(2)} E_2^2$
Soma de Freqüências	$P(\omega_1 + \omega_2) = 2\chi^{(2)}E_1E_2$
Subtração de Freqüências	$P(\omega_1 - \omega_2) = 2\chi^{(2)}E_1E_2^*$
Retificação Óptica	$P(0) = 2\chi^{(2)}(E_1E_1^* + E_2E_2^*)$

Tabela 1.1 Efeitos relacionados à polarização de segunda ordem.

Embora existem quatro efeitos distintos para freqüências totais diferentes de zero, dificilmente tem-se um material que apresente mais que um efeito com intensidade significativa. O motivo é que o sinal de saída produzido pela polarização não linear é eficiente apenas se forem satisfeitas as condições de casamento de fase, o que geralmente não ocorre para mais de um efeito por vez.(5, 6)

Ainda, estes processos são oriundos da parte real da susceptibilidade elétrica, e neles a transição envolvida é representada por um nível virtual, recebendo assim o nome de efeitos paramétricos. Portanto, não ocorrem alterações nos estados quânticos reais do material.

1.2.2 Polarização de Terceira Ordem

Para a polarização de terceira ordem, uma gama um pouco maior de fenômenos é gerada, envolvendo efeitos paramétricos, como os que foram apresentados para $\chi^{(2)}$ e efeitos não paramétricos, que envolvem transições para estados reais. Esta ordem de polarização não linear é a que interessa, pois envolve o fenômeno de absorção de dois fótons estudados neste trabalho. Assim, um apanhado geral das propriedades da polarização de terceira ordem e, posteriormente, o efeito de absorção de dois fótons serão mostrados.

Serão examinados os efeitos da polarização de terceira ordem, dada por (5):

$$\vec{P}^{(3)}(t) = \chi^{(3)} \vec{E}(t)^3 \tag{1.7}$$

que ocorre via ação de um campo incidente composto de três freqüências distintas (ω_1 , ω_2 e ω_3), do tipo:

$$\vec{E}(t) = E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + E_3 e^{-i\omega_3 t} + c.c$$
(1.8)

onde E1, E2, E3 representam a magnitude e a polarização das componentes do campo elétrico incidente.

Assim, quando $\vec{E}(t)^3$ é calculado, obtêm-se uma expressão composta por 44 componentes de freqüência distintas, quando levadas em conta as freqüências positivas e

negativas. Explicitamente, estas freqüências seriam (5, 21): ω_1 , ω_2 , ω_3 , $3\omega_1$, $3\omega_2$, $3\omega_3$, $(\omega_1+\omega_2+\omega_3)$, $(\omega_1+\omega_2-\omega_3)$, $(\omega_1-\omega_2+\omega_3)$, $(-\omega_1+\omega_2+\omega_3)$, $(2\omega_1\pm\omega_2)$, $(2\omega_1\pm\omega_3)$, $(2\omega_2\pm\omega_1)$, $(2\omega_2\pm\omega_1)$, $(2\omega_2\pm\omega_3)$, $(2\omega_3\pm\omega_1)$, $(2\omega_3\pm\omega_2)$. Reagrupando estas freqüências, é possível mostrar que os efeitos não lineares associados à $\chi^{(3)}$ são descritos pelos processos apresentados na Tabela 1.2 (5, 21)

3 1	1 3
Efeito	Combinação de freqüências
Geração de Terceiro Harmônico	$\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \omega, \ \omega_4 = 3\omega$
Soma de Freqüências	$\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$
Efeito Raman Estimulado	$\omega_1 \neq \omega_2 \neq \omega_3, \ \omega_1 - \omega_2 = \omega_{mg}$
Efeito Kerr	$\omega_1 = \omega_2 = -\omega_3 = \omega, \ \omega_4 = \omega$
Absorção de Dois Fótons	$\omega_1 = -\omega_3, \omega_2 = \omega, \omega_4 = \omega$

Tabela 1.2 Combinação de freqüências relativas aos efeitos da polarização de terceira ordem.

1.2.2.1 Parte real de $\chi(3)$: índice de refração não linear e automodulação de fase

A variação instantânea do índice de refração do material em função da intensidade do campo elétrico incidente ou, como comumente conhecido, efeito Kerr óptico (6), é um dos resultados da ação da polarização de terceira ordem. Constata-se que esta variação é uma grandeza que depende de um valor fixo, característico de cada material, chamado índice de refração não linear (n_2) e da intensidade do feixe incidente. Portanto, agora existe um índice de refração que depende da intensidade da luz, diferentemente do que acontece na óptica linear. A constate n_2 tem valor diretamente relacionado com a parte
real da susceptibilidade não linear de terceira ordem, $\chi^{(3)}$; $n_2 = 3(\text{Re}(\chi^{(3)})/4n_0^2\varepsilon_0)$, em que ε_0 é a permissividade elétrica do vácuo, e n_0 é o índice de refração linear do material. Assim, o índice de refração total do material é descrito por:

$$n(I(r,t)) = n_o + \Delta n = n_o + n_2 I(r,t)$$
(1.9)

em que I é a intensidade de luz incidente na amostra.

Como é possível observar pela eq. (1.9), o índice de refração total do material passa a depender tanto do tempo quanto da coordenada espacial r. Deste modo, os efeitos induzidos na amostra, que dependem diretamente da intensidade, irão ter o mesmo perfil (temporal e espacial) que o laser incidente. Portanto, no caso de um feixe laser com perfil transversal de intensidade gaussiano, do tipo $I(r) = I_0 e^{-r^2/w^2}$, em que I₀ é a intensidade em r = 0, e w é o raio da cintura do feixe, o índice de refração total do material fica:

$$n(I(r,t)) = n_o + n_2 I_o e^{-r^2/w^2}$$
(1.10)

Como é possível observar pela eq.(1.10), o índice de refração do material apresenta uma dependência com a posição transversal, o que leva a diferentes velocidades de propagação do feixe dependente da coordenada transversal r. Esse é o fenômeno conhecido como automodulação de fase, e é abordado analisando a alteração da fase do campo elétrico. Portanto, o feixe passa a ter uma variação radial de fase dada por:

$$\Delta\phi(r) = kn_2 I(r)L \tag{1.11}$$

sendo que k é o módulo do vetor de onda no vácuo e L é o caminho óptico.

A conseqüência deste efeito é o surgimento de uma curvatura na frente de onda, que pode ser positiva ou negativa dependendo do sinal de n_2 . Se $n_2 > 0$, o aumento no índice de refração será da borda para o centro do feixe, criando assim um efeito semelhante ao de uma lente convergente, pois o campo elétrico no centro irá se propagar com velocidade menor que nas bordas, levando a sua autofocalização. Para o caso contrário ($n_2 < 0$), o aumento do índice de refração acontece do centro para as bordas da região iluminada, e o efeito é semelhante ao de uma lente divergente, causando a autodesfocalização do feixe. Embora bastante interessantes, esses fenômenos não serão estudados nesse trabalho, onde só será enfatisado à parte imaginária da polarização de terceira ordem, em particular à seção de choque de absorção de dois fótons.

1.2.2.2 Parte imaginária de $\chi^{(3)}$: absorção de dois fótons

O processo de absorção de dois fótons por um material, representado esquematicamente na Fig. 1.1, foi observada experimentalmente em 1961 por Kaiser e Garret.(5) A idéia fundamental do processo é a de que um átomo realiza uma transição de seu estado fundamental até um estado excitado através da absorção simultânea de dois fótons, cuja soma de suas energias seja suficiente para permitir a transição. Este processo tem sido amplamente estudado visando o desenvolvimento de tecnologias que permitam a criação de dispositivos para limitação óptica (22), microscopia via dois fótons (23) e sistemas laser excitados por dois fótons.(24) Ainda, este fenômeno permite estudar as propriedades dos níveis energéticos dos materiais, que previamente eram inacessíveis via absorção linear.(5, 6)

Assim, através da determinação do espectro de absorção (6, 25) de dois fótons de matérias, é possível investigar a natureza dos processos, determinado, por exemplo, se são simplesmente absorção multi-fotônica, ou se outros efeitos estão agindo em conjunto.(25-27) A maioria dos efeitos que podem ocorrer concomitantemente ao processo de absorção de dois fótons está relacionada às características do pulso laser, utilizado na excitação. Pulsos muito longos podem gerar efeitos acumulativos, que levam a resultados errôneos quanto à seção de choque de absorção de dois fótons. Portanto, nos experimentos desse trabalho, sempre foram utilizados pulsos ultracurtos, da ordem de 150 fs com baixa taxa de repetição (1 KHz), o que evita estes infortúnios.



Figura 1.1 - Absorção simultânea de dois fótons em um sistema partindo do estado $|i\rangle$ para o estado $|f\rangle$, através do estado virtual $|f\rangle$. Se $\omega 1 \neq \omega 2$, temos a transição não degenerada. Se $\omega 1 = \omega 2$, temos a absorção degenerada de dois fótons, que é a situação que iremos estudar.

No regime de excitação com altas intensidades, a absorção simultânea de dois fótons, que juntos tem energia suficiente para viabilizar a transição entre dois estados eletrônicos, causa uma alteração no estado de energia da molécula absorvedora. Nesse caso, tem-se um coeficiente de absorção dependente da intensidade da luz incidente. Especificamente para o caso da absorção de dois fótons, o coeficiente de absorção total passa a ser dado por:

$$\alpha(I) = \alpha_o + \beta I \tag{1.12}$$

em que α_0 é o coeficiente de absorção linear, e β é o coeficiente de absorção de dois fótons, o qual deriva justamente da polarização não linear de terceira ordem, através de (17):

$$Im(\chi^{(3)}) = \frac{n_o^2 \varepsilon_o c^2}{\omega} \beta$$
(1.13)

em que c é a velocidade da luz no vácuo.

Para determinar e comparar esta capacidade do material de absorver simultaneamente dois fótons, comumente é referido à seção de choque de absorção de dois fótons, δ , que esta relacionada com o coeficiente de absorção de dois fótons, β , através de:

$$\sigma = \beta \frac{\hbar\omega}{N_o} \tag{1.14}$$

em que No é a quantidade de moléculas acessíveis à excitação via absorção de dois fótons, e $\hbar \omega$ é a energia do fótons associado. Note que δ nada mais é do que o coeficiente de absorção de dois fótons multiplicado pela energia do fóton envolvido na transição, dividido pelo número de moléculas que podem realizar esta transição.

Outra questão que vale a pena comentar é a da simultaneidade da absorção de dos dois fótons envolvidos. Sempre que é falado em processo de absorção de dois fótons, se diz que esse ocorre via uma absorção simultânea de dois fótons. Porém, dentro da devida escala de tempo, o conceito de simultâneo pode se tornar ambíguo. Sendo assim, a pergunta "de o quão simultâneo deve ser esta absorção multi-fotônica?" vai ser explicada a seguir.

Pelo principio da incerteza de Heisenberg (28), tem-se que o tempo de transição mínimo, Δt , em uma transição entre o nível virtual e o nível real mais próximo, cuja variação de energia é ΔE (5) fica:

$$\Delta E.\,\Delta t = \hbar \tag{1.15}$$

em que \hbar é a constante de Planck dividida por 2π .

A simultaneidade está atrelada a esse conceito. Assim, considerando a ordem de grandeza do nível virtual que será acessado durante o processo de absorção de dois fótons, é possível calcular que a variação na energia ΔE será da ordem de 10^{-18} J. Assim sendo, o intervalo de tempo deste evento quântico é da ordem de 10^{-15} s ou da ordem de femtossegundos. Ou seja, para que ocorra a absorção de dois fótons, é necessário que o material absorva estes fótons dentro deste intervalo temporal.

Agora esse problema será equacionado, para a futura aplicação nas medidas de Varredura Z. Supondo-se que o sistema é degenerado, o processo de transferência de população entre o estado fundamental, $|i\rangle$ e o estado excitado $|f\rangle$. estará relacionando a

uma única e definida freqüência óptica para a transição Para tanto, utiliza-se equações de taxa, que são vastamente empregadas na descrição de processos envolvendo transferência de população por excitação óptica. Assim, nesse caso, para a absorção de dois fótons, tem-se (5):

$$\frac{dn_i(t)}{dt} = -n_i(t)W_{if} + \frac{n_f(t)}{\tau}$$
(1.16)

e

$$\frac{dn_f(t)}{dt} = n_i(t)W_{if} - \frac{n_f(t)}{\tau}$$
(1.17)

em que n_i e n_f são as frações de população em seus respectivos estados, e τ é o tempo de relaxação entre o estado excitado e o estado fundamental. O termo Wif refere-se à taxa de transição de absorção de dois fótons do estado $|i\rangle$ para o estado $|f\rangle$, dada por $W_{if} = \delta I^2 / (\hbar \omega)^2$. Na situação onde o tempo de relaxação é muito maior que a largura temporal do pulso laser, o segundo termo das equações (1.16) e (1.17) podem ser desprezados, simplificando ainda mais o sistema. Considerando que o tempo de relaxação para o estado fundamental é lento, o sistema pode ser descrito por exponenciais de carga e descarga da população em cada nível.

Assim, é possível descrever a variação de intensidade do feixe de excitação, conforme este atravessa a amostra de caminho óptico L, visto que tanto o coeficiente de absorção linear quanto o não linear dependem da fração de população em cada estado eletrônico. No entanto, como a população transferida para o estado excitado no processo de absorção de dois fótons é praticamente desprezível (ni(t) \approx 1), não é necessário utilizar as equações de taxa para determinar o coeficiente de absorção de dois fótons, tal que é possível obter a transmitância em função da posição entre a amostra e o feixe, T(z), analiticamente.(17)

Nos limites de validade da lei de Beer, ou seja, enquanto o coeficiente de absorção α depende linearmente da potência, tem-se que a variação da intensidade no material é dada por $dI/dz' = -\alpha(I).I$, tal que $\alpha(I)$ é o coeficiente de absorção total do material, dado pela eq. (1.12), e z' é a coordenada de propagação do feixe dentro do material. Assim, substituindo a expressão (1.12) na lei de Beer, tem-se:

$$dI/dz' = -\alpha_o I - \beta I^2 \tag{1.18}$$

Se for considerada uma amostra fina (L < z_o , $z_o=kw_o^2/z^2$: comprimento Rayleigh) e um feixe de perfil gaussiano de intensidade I(z,t,r), em que t e r descrevem o perfil temporal e espacial respectivamente, e z a posição do material, a solução da eq.(1.18) é:

$$\frac{I_s(z,t,r)}{I(z,t,r)} = \frac{1}{I(z,t,r)} \left\{ \frac{\alpha_0 e^{-\alpha_0 L}}{\left[\frac{\alpha_0}{I(z,t,r)} + \beta \left(1 - e^{-\alpha_0 L}\right)\right]} \right\}$$
(1.19)

em que $I_s(z,r,t)$ é a intensidade que sai da amostra.

Na situação onde o material não apresenta absorção linear, ou seja, $\alpha_0 \approx 0$, a intensidade do feixe transmitido pela amostra irá depender apenas dos efeitos não lineares, tal que a eq. (1.19) se reduz a:

$$I_{s}(z,t,r) = \frac{I(z,t,r)}{1 + \beta L I(z,t,r)}$$
(1.20).

Assim, realizando uma integração espacial e temporal da eq. (1.20), uma expressão para a transmitância em função de z é obtida (maiores detalhes podem ser vistos na referência (17)):

$$T(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-\beta I(z,0)L]^m}{(m+1)^{3/2}}$$
(1.21).

A partir da eq. (1.21), o valor da seção de choque de absorção de dois fótons pode ser determinado, sendo necessário saber apenas a intensidade e as características do feixe incidente, e medindo a transmitância. Posteriormente, a eq. (1.21) será aplicada à técnica de Varredura Z para a determinação da seção de choque de absorção de dois fótons.

1.2.2.3 Absorção de dois fótons: regras de seleção e engrandecimento ressonante.

Por envolverem transições diferentes, as regras de seleção por dipolo de transição para a absorção de dois fótons são diferentes das regras para absorção de um fóton. Em particular, a maior diferença esta na paridade da transição. A transição por um fóton requer que os estados envolvidos na transição possuam paridades distintas. Por outro lado, para a absorção de dois fótons é necessário que o estado inicial e o estado final tenham a mesma paridade. Por isso a importância das medidas de absorção de dois fótons na caracterização dos estados eletrônicos de materiais, visto que estados proibidos por absorção de um fóton podem ser permitidos por absorção de dois fótons (29) e vice versa.(30) Porém, tamanha definição da paridade dos estados eletrônicos requer algumas particularidades do material a ser estudado. Para que o sistema tenha estados eletrônicos de paridade bem definida, é necessário que as moléculas apresentem simetria bem definida (28), tanto com relação à geometria molecular quanto com relação à distribuição de cargas na molécula.

Porém, no caso do sistema molecular não apresentar simetria bem definida, a paridade de seus estados de energia também não será bem definida, e as regras de seleção podem então ser "relaxadas". Desta forma, transições entre dois estados eletrônicos podem ocorrem tanto via absorção de um fóton quanto de dois fótons.(31) Estas regras de seleção também são "relaxadas" em sistemas que apresentam alto grau de acoplamento elétron-fônon em suas transições. A presença de uma estrutura vibracional (ver Fig. 1.2) altamente acoplada com o estado eletrônico tende a facilitar transições por dois fótons, tal que mesmo sistemas simétricos podem apresentar absorção por um e por dois fótons para a mesma transição eletrônica.(19)

Como foi dito anteriormente, a proximidade do nível virtual com o nível real excitado causa uma redução no fator ΔE do princípio de incerteza de Heisenberg (28), tal que o fator Δt tende a ficar maior. Como conseqüência, a probabilidade de transição tende

a aumentar neste caso. Este efeito é denominado de engrandecimento por ressonância do processo de absorção de dois fótons.

A descrição mais formal deste fenômeno vem da teoria de perturbação dependente do tempo (32), desenvolvida até segunda ordem. Desta teoria, obtém-se que a seção de choque de absorção de dois fótons, δ , para uma dada freqüência de excitação, υ , é dada por (33, 34):

$$\sigma(v) = C_1 v^2 g(2v) \left| S_{fi} \right|^2 \tag{1.22}$$

em que C_1 é uma constante de normalização, $g(2\upsilon)$ descreve a forma de linha típica da transição de dois fótons, Lorentziana na maioria das vezes, e S_{fi} é o tensor de absorção de dois fótons. A forma de linha $g(2\upsilon)$ é dada por (34):

$$g(2v) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_{\rm fi}}{\left(v_{fi} - 2v\right)^2 + \Gamma_{fi}^2}$$
(1.23)

em que v_{fi} é a freqüência de transição do estado excitado. Analisando a eq.(1.23), nota-se que a forma de linha é centrada na freqüência óptica que possui metade do valor da freqüência do estado real final, como era de se esperar. Uma ilustração dessa idéia pode ser vista na Fig. 1.2.



Figura 1.2 - Níveis envolvidos em uma transição via absorção de dois fótons. No diagrama de níveis, note a aproximação dos níveis virtuais com o estado intermediário |j>. Conforme o nível virtual se aproxima deste estado, menor fica o denominador na equação (1.23), ressaltando o efeito de ressonância.

Levando em conta apenas um estado intermediário no cálculo de soma de estados (Sum-Over-State), é possível obter que o tensor de absorção de dois fótons entre o estado fundamental, $|i\rangle$, e o estado excitado, $|f\rangle$, é dado por (34):

$$\left|S_{fi}\right|^{2} = \frac{4}{5} \frac{\left|\mu_{ji}\right|^{2} \left|\mu_{fi}\right|^{2}}{\left(\nu_{ji} - \nu\right)^{2} + \Gamma_{ii}^{2}}$$
(1.24)

em que µji e µfj são os momentos de dipolo de transição entre os estados. Note que este caso é semelhante ao exemplo em que o estado intermediário é o estado de absorção de um fóton.

A freqüência de transição entre o estado fundamental e o intermediário é dada pela grandeza uji e o fator de amortecimento deste estado, que equivale à largura de banda, dada por Fji. Uma vez definidas todas estas grandezas, fica fácil visualizar o fenômeno de engrandecimento ressonante. Quando a energia da transição para o estado virtual se aproxima do valor do estado intermediário, o termo entre parêntesis da eq. (1.24) começa a diminuir, tendendo a zero na igualdade. Este comportamento faz com que o valor do tensor de absorção de dois fótons cresça, aumentando assim também a

probabilidade de transição por absorção de dois fótons, o que resulta no comportamento mostrado na Fig. 1.2.

1.3 Efeitos Não Lineares em Moléculas Orgânicas

O estudo dos processos ópticos não lineares em materiais orgânicos e organometálicos vem obtendo grande atenção dadas as necessidades tecnológicas. De maneira geral, esses efeitos geralmente estão ligados a dois fatores; (i) em moléculas altamente conjugadas, o orbital π fora do plano é muito afetado pelo campo elétrico da radiação *laser* incidente, causando grandes distorções em seu perfil, o que acaba por gerar altas não linearidades; (ii) em moléculas organometálicas, a presença de um átomo metálico pode aumentar a magnitude de processos não lineares.

Moléculas orgânicas em geral apresentam grande conjugação, que podem se estender por todo o comprimento da molécula. Assim, as não linearidades ópticas não ressonantes podem ser descritas e interpretadas em termos das distorções sofridas pela nuvem eletrônica do estado delocalizado, tal que as não linearidades macroscópicas observadas no material nada mais são do que a resultante de uma soma de efeitos das unidades moleculares.(35)

1.3.1 Moléculas Conjugadas

. Em geral, moléculas orgânicas são constituídas principalmente por átomos de carbono, os quais apresentam orbitais atômicos s e p. Quando estes se ligam, formando assim uma molécula, existe a formação de orbitais moleculares σ e π , tal que o orbital molecular σ é formado pela superposição dos orbitais s, enquanto o orbital molecular π é formado pela superposição dos orbitais p. A origem destas ligações esta relacionada ao fenômeno de hibridização do átomo de carbono, que surge da superposição dos orbitais atômicos 2s e 2p, que formam os orbitais híbridos sp³, sp² e sp. Estas superposições têm

condições de formar o orbital molecular σ , que é forte e responsável pela integridade molecular. O orbital π pode ser formado apenas pelos orbitais sp² e sp. Estas ligações são mais fracas e permitem transições entre os estados π (ligante) e π^* (antiligante) através da absorção de radiação eletromagnética na faixa do visível e UV próximo.

Quando menciona-se uma dada molécula conjugada, é necessário que essa tenha uma estrutura molecular que apresente alternância entre ligações simples e duplas ou triplas (ver Fig. 1.3), oriundas de um processo chamado Instabilidade de Peierls, que não permite a existência de uma cadeia única formada apenas por ligações duplas. Assim, o orbital π é formado pela hibridização dos orbitais fora do plano presente nas ligações duplas ou triplas, criando assim um estado delocalizado. Essa delocalização faz com que a distribuição de elétrons seja altamente deformável em face a incidência do campo ópticos, induzindo polarizações mesmo fora da ressonância com o campo.



Figura 1.3 - Esquema de uma estrutura conjugada, destacando-se a alternância entre ligações simples com ligações duplas ou triplas.

Quando uma estrutura conjugada sofre a incidência de radiação luminosa, o processo de excitação pode ocorrer através da transferência de elétrons entre os átomos adjacentes, causando o surgimento de cargas opostas nos extremos, gerando assim um momento de dipolo induzido proporcional à separação entre as cargas. Ou seja, o deslocamento destes elétrons gera polarizabilidades proporcionais a comprimento de conjugação da molécula. Esta polarização de cargas é praticamente instantânea, e relaxa ao estado inicial no intervalo entre dezenas e centenas de picossegundos.(36)

1.3.3 Não Linearidades Microscópicas e o Momento de Dipolo

Como já mencionado anteriormente, a interação com campo óptico pode alterar a distribuição de cargas de uma molécula, fazendo com que surja, além do seu momento de dipolo permanente (37), $\vec{\mu}_o$, um momento de dipolo induzido, $\vec{\mu}_{ind}$. Assim, o momento de dipolo total do sistema pode ser escrito por:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_o + \vec{\mu}_{ind} = \vec{\mu}_o + \alpha \cdot \vec{E} + \beta \colon \vec{E}\vec{E} + \gamma \colon \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \cdots$$
(1.25)

em que α é a polarizabilidade linear, β e γ são as chamadas hiperpolarizabilidades de primeira e segunda ordem, respectivamente. Nesta expressão, β está relacionado com $\chi^{(2)}$ e γ com $\chi^{(3)}$, que são grandezas macroscópicas. Portanto, cada molécula do material apresenta uma polarização individual que pode ser descrita por (35):

$$p_i = \vec{\mu}_{oi} + \alpha_{ij} \cdot \vec{E_{ij}} + \beta_{ijk} : \vec{E}_j \vec{E}_k + \gamma_{ijkl} : \vec{E}_j \vec{E}_k \vec{E}_l + \cdots$$
(1.26)

que equivale a escrever a polarização como uma série de potencias do campo elétrico para ao efeito macroscópico.

1.3.4 Grupos Doadores e Aceitadores de Carga e Simetrias

Uma importante característica para o aumento das não linearidades microscópicas e conseqüentemente das macroscópicas, além do aumento da conjugação, está relacionada à presença de grupos doadores e aceitadores de carga (*push-pull*). Quando ligados por uma ponte conjugada, a incidência de campos elétricos aumenta ainda mais a polarizabilidade da molécula. Isso acontece devido à presença do grupo *push-pull* nos

Elétrico

extremos das moléculas, que geram uma quebra de simetria (35), assim como a presença de centros metálicos.(14) Porém, muitas vezes sistemas doadores e aceitadores de cargas influenciam a estrutura geométrica de moléculas longas, de modo que acabam acarretando uma diminuição na magnitude das não linearidades, ao invés de um aumento. Isto ocorre, por exemplo, devido à interação eletrostática entre os grupos, que pode acabar promovendo uma torção na molécula, reduzindo assim a mobilidade dos elétrons π .(36) Portanto, as não linearidades são influenciadas pela planaridade da estrutura molecular, pois sua magnitude está diretamente relacionada com a mobilidade dos elétrons π .(38)



PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO LINEARES DE COMPOSTOS ORGÂNICOS E ORGANOMETÁLICOS

Materiais e métodos

"Um livro é a prova de que os homens são capazes de fazer magia." (Carl Sagan)

Capítulo 2. Materiais e métodos

2.1 INTRODUÇÃO

Nesse capítulo serão apresentadas e discutidas algumas propriedades dos materiais estudados nesta tese e das técnicas empregadas na obtenção de suas propriedades ópticas lineares e não lineares. Inicialmente serão descritas as propriedades gerais dos materiais estudados, dando ênfase ao processo de preparação das amostras e suas características comuns. Posteriormente, serão introduzidas as técnicas utilizadas para obtenção das propriedades não lineares dos materiais, explicando seus princípios e funcionamento, bem como com uma sucinta descrição teórica sobre cada experimento.

2.2 MATERIAIS ESTUDADOS

Os materiais utilizados neste trabalho são moléculas orgânicas que contém segmentos conjugados, que em princípio geram altas não linearidades ópticas.(39-47) Quanto aos materiais analisados nesta tese, duas categorias ainda apresentam um fator adicional, por contarem com átomos metálicos em sua formulação. Assim, é possível que ocorram transições assistidas por transferência de carga metal-ligante, que em geral costumam propiciar uma amplificação de propriedades não lineares.(13-15)

2.2.1 MOLÉCULAS DERIVADAS DE PERILENOS

Derivados de perilenos formam uma classe de materiais orgânicos muito interessantes para aplicações envolvendo óptica não linear, pois seus derivados geralmente apresentam alta seção de choque de absorção de dois fótons, além de alta estabilidade física e química.(10, 11, 48, 49) Os derivados de perilenos têm forma estrutural como mostrada na Fig. 2.1. Estas moléculas formam uma estrutura π conjugada, com ramificações que permitem a inclusão dos mais diversos radicais, que podem promover alterações na estrutura eletrônica da molécula, tornando-as assim grandes candidatas para aplicações em fotônica. (50-52) Outras alterações possíveis seriam a inclusão de grupos que permitam aumentar o leque de solventes deste material, ou mesmo aumentar sua capacidade de adsorção em determinadas superfícies. Além disso, através da manipulação de seus grupos laterais estas moléculas podem assumir comportamento de aceitadora ou doadora de elétrons.(50) Esta engenharia molecular é uma área muito atraente, dada as inúmeras possibilidades que abre para potenciais aplicações.



Figura 2.1 - Forma estrutural básica das moléculas de derivados de perileno.

Nesta tese, três moléculas derivadas de perileno são usadas, obtidas pela inclusão de radicais na coordenação com nitrogênio. Assim, nesse trabalho, serão explorar as propriedades ópticas não lineares destes derivados de perilenos, comparando os resultados com os obtidos para o Butilperileno (BuPTCD), já bem conhecido na literatura.(10, 53)

A Fig. 2.2 mostra a estrutura molecular das amostras de Benzilperileno (BePTCD) e Fenilperileno (PhPTCD), bem como a da amostra de comparação, o BuPTCD. As amostras foram cedidas pela Xerox Inc. do Canadá, em forma de pó, e foram diluídas em uma solução composta por diclorometano com 10% em volume de ácido trifluoroacético, que até o momento é o único solvente eficiente conhecido para estes materiais. A concentração da solução final foi ajustada de modo a se adequar ao experimento a ser realizado. No caso das medidas de absorção linear, a concentração utilizada foi de 10¹⁶ moléculas/cm³, para a região de maior absorção, e 10¹⁸ moléculas/cm³ para a região onde a absorção é menor. Esta diferença de concentração tem como objetivo conseguir uma medida mais definida na região de baixa absorção linear, que coincide com a região de absorção de dois fótons. Nas medidas de absorção de dois fótons, utilizou-se 10¹⁸ moléculas/cm³, para garantir a obtenção de um espectro de alta qualidade, porém sem criar efeitos secundários devido a possíveis interações intermoleculares.

Vale mencionar aqui que estas moléculas apresentam alta estabilidade física e química, podendo permanecer muitos meses armazenada, tanto na forma de pó quanto de solução, sem perder suas propriedades.



Figura 2.2 - Forma estrutural das moléculas derivadas de perilenos a) BuPTCD, b) BePTCD e c) PhPTCD.

2.2.2 COMPLEXOS ACETILADOS COM PLATINA

O grupo de materiais que será apresentado agora é um composto organometálico conjugado, cuja forma estrutural esta mostrada na Fig. 2.3. Este material é bastante interessante, pois pode apresentar banda de transferência de carga metal-ligante ou ligante-metal (43), o que geralmente está associado a altas não linearidades.(54-56) Embora o átomo de platina esteja no centro de simetria das moléculas, estudos recentes demonstraram que ele tem pouca influência na estrutura eletrônica do material. Porém, ainda assim constatou-se que o orbital 5d do átomo de platina influencia o estado fundamental deste tipo de material.(13) Além de possuir processos não lineares de magnitude considerável, estas moléculas são bons candidatos para investigar fenômenos relacionados ao estado tripleto, como absorção do estado fundamental ao tripleto

 $(S_0 \rightarrow T_1)$, cruzamento inter-sistemas $(S_1 \rightarrow T_1)$, absorção do estado tripleto $(T_1 \rightarrow T_n)$ e fosforescência $(T_1 \rightarrow S_0).(13, 14)$



Figura 2.3 - Forma estrutural das moléculas PE2 (a) e PE3 (b).

As amostras foram obtidas na forma de pó, através de um projeto conjunto com a Força Aérea Americana, e foram diluídos em diclorometano na concentração de 0.5×10^{16} moléculas/cm³ para as medidas de absorção linear, e de 10^{18} moléculas/cm³ para as medidas de absorção não linear.

2.2.3 AMOSTRAS DERIVADAS DE FENIL-BIFENILAMINA

Estas moléculas foram obtidas através de uma colaboração estabelecida com a Profa. Dra. Elena Ishow da *Ecole Normale Supérieure de Cachan, Cachan Cedex,* France. Para facilitar a descrição dos materiais, as amostras foram divididas em dois grupos; um chamado de Azo Derivados (AzoCarbNO₂, AzotBuCN e AzocarbCN) e o outro de família fX (FXFCHO, FXFNO₂ e FXvin). A forma estrutural destas moléculas pode ser observada na Fig. 2.4.

Todas as amostras foram dissolvidas em tolueno, na concentração de 0.5×10^{16} moléculas/cm³ para medidas de absorção linear e 10^{18} moléculas/cm³ para medidas de absorção não linear. Como nos outros casos, esta diferença de concentração está diretamente relacionada aos processos que serão investigados. Como os efeitos de absorção de dois fótons têm ordem de grandeza bastante inferior à absorção linear, é necessário o uso de amostras altamente concentradas para conseguir observá-los.

Até o momento, muito pouco há na literatura sobre estas moléculas no geral e, menos ainda no que diz respeito ao estudo de suas propriedades ópticas não lineares, de modo que este trabalho é um dos primeiros na divulgação dos resultados obtidos para estes materiais.





Figura 2.4 - Forma estrutural das amostras a) AzoCarbCN (X = CN), AzoCarbNO2 (X = NO2), b) AzotBuCN, c) FXFCHO (X = CHO), FXFNO2 (X = NO2) e FXvin (se X = -).

2.3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Diversas técnicas experimentais foram empregadas neste trabalho com a finalidade de caracterizar as moléculas investigadas. Todos os experimentos foram realizados no Grupo de Fotônica do Instituto de Física de São Carlos. Para todas as medidas, as amostras foram acondicionadas em cubetas de quartzo com 2 mm de caminho óptico, lavadas exaustivamente antes de sua utilização.

As propriedades ópticas lineares das amostras foram obtidas através de medidas de absorção linear e fluorescência. As propriedades ópticas não lineares foram investigadas através de experimentos de Varredura Z utilizando um amplificador paramétrico acoplado e também através da Varredura Z com contínuo de luz branca. Também foram realizadas medidas de fluorescência assistida por absorção de dois fótons, utilizada unicamente para verificar a dependência entre a intensidade de excitação e a intensidade de fluorescência.

2.3.1 ABSORÇÃO LINEAR

As medidas de absorção linear foram realizadas em um espectrofotômetro Varian, modelo Cary 17. Vale salientar que este espectrofotômetro possui excelente resolução espectral, podendo medir intervalos inferiores a 0,5 nm, e ainda possui uma grande região espectral, desde 190 até 2600 nm.

Além de medidas a temperatura ambiente, algumas amostras foram submetidas também a medidas de absorção linear em função da temperatura. Para tanto, utilizou-se um sistema montado no próprio laboratório, que permite variar a temperatura na cubeta de 10 até 60°C. Este sistema é basicamente constituído por um porta-amostra acoplado a

um elemento Peltier, o qual é controlado externamente por uma fonte de tensão. A temperatura da amostra é determinada através de um termopar.

2.3.2 ABSORÇÃO NÃO LINEAR

Para a medida do processo de absorção não linear, foram utilizadas a técnica de varredura Z (16, 17) e suas variações (18), que serão apresentadas de detalhada no capítulo 3.



PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO LINEARES DE COMPOSTOS ORGÂNICOS E ORGANOMETÁLICOS

Varredura Z

"São maus descobridores os que pensam que não existe terra porque só podem ver o mar." (Francis Bacon)

Capítulo 3. Varredura Z

3.1 Introdução

Diversas técnicas experimentais podem ser utilizadas na determinação do coeficiente de absorção e do índice de refração não linear de materiais como, por exemplo, sistemas de interferometria não linear (57), mistura de quatro ondas degeneradas (58), mistura de quatro ondas quase degeneradas (59), rotação elíptica (60) e medidas de distorção de feixe.(61) Porém, em sua maioria, estas técnicas são extremamente sensíveis e dispendiosas, exigindo aparato experimental elaborado e análise bastante complexa dos dados experimentais. Em contraste, a técnica de Varredura Z, desenvolvida em 1989 por Sheik-Bahae et. al (16, 17), tem a capacidade de determinar o índice de refração e o coeficiente de absorção não linear, através do uso de um aparato relativamente simples, porém com resultados de alta qualidade. Graças a essas características, a técnica de Varredura Z se tornou bastante difundida entre os pesquisadores que estudam fenômenos ópticos não lineares.

O método de Varredura Z baseia-se no efeito da distorção espacial do feixe (automodulação da fase), e seu principal destaque desta técnica está na facilidade em se determinar o módulo e o sinal do índice de refração não linear, através da medida da variação no padrão do campo distante da luz transmitida pela amostra. Um de seus maiores atrativos está na possibilidade de se determinar o índice de refração não linear do material usando relações simples entre a distorção de fase induzida e a variação da transmitância observada, sem maiores complicações teóricas.

A idéia fundamental da técnica consiste em fazer com que a amostra translade ao longo do feixe *laser*, que está sendo focalizado em uma dada região do espaço (eixo z). Assim, no eixo de focalização, o feixe apresentará uma distribuição de intensidades, cujo valor máximo ocorre no plano focal. Como já sabemos, a não linearidade induzida no

material é proporcional à intensidade do feixe de excitação e, logo, será proporcional a esta distribuição de intensidade. Portanto, quanto mais próximo do foco a amostra estiver, maior será a magnitude do efeito não linear observado. Assim, estes efeitos irão causar alterações locais na polarizabilidade do meio, que resulta em uma distorção na curvatura do próprio feixe (efeito Kerr óptico). Essas variações se propagam junto com o campo óptico e são detectadas no campo distante. Posteriormente, comparando estes resultados com valores obtidos para efeitos puramente lineares, é possível quantificar os efeitos não lineares. Esta técnica também tem sensibilidade para detectar e quantificar efeitos relacionados a processos de absorção não linear. Assim, graças aos sistemas *laser* de pulsos ultracurtos e aos amplificadores paramétricos, torna-se possível realizar espectroscopia não linear, obtendo-se espectros de absorção multi-fotônica e absorção de estados excitados, em amostras no estado líquido ou sólido.

Recentemente, nosso grupo de pesquisa também desenvolveu uma nova metodologia para a técnica de Varredura Z, chamada Varredura Z com contínuo de luz branca.(18) Esta nova metodologia permite obter, em uma única varredura, as propriedades que estamos interessados para todos os comprimento de onda contidos no contínuo de luz branca utilizado. Os resultados obtidos através da Varredura Z com contínuo de luz branca apresentam resolução espectral superior aos experimentos que utilizam amplificadores paramétricos, permitindo a observação de estruturas espectrais não observadas anteriormente, trazendo uma nova luz na questão das transições envolvidas nos processos não lineares.

Nas próximas seções iremos apresentar com mais detalhes a técnica de Varredura Z, com destaque às características que iremos abordar.

3.2 Técnica de Varredura Z: Montagem Experimental

Nesta seção apresentamos uma descrição da técnica de Varredura Z, salientando as diferenças entre as montagens para a determinação do índice de refração e do coeficiente de absorção não linear. Posteriormente, faremos a descrição teórica referente a esse experimento e também aos efeitos que com ele se consegue observar.

A montagem do experimento de Varredura Z está ilustrada esquematicamente na Fig. 3.1, tanto para medidas de índice de refração (Fig. 3.1(a)) quanto para medidas da absorção não linear (Fig. 3.1(b)). Para realizar as medidas, é necessária a presença de um feixe de excitação de perfil transversal gaussiano (62), preferencialmente. Em nosso experimento, utilizamos pulsos de femtossegundos produzidos por um sistema laser de Ti:Safira, que bombeia um oscilador paramétrico capaz de produzir pulsos com comprimento de onda sintonizável.



Figura 3.1 - Montagem experimental da técnica de varredura Z para medidas do índice de refração não linear (a) e da absorção não linear (b).

O feixe de excitação deixa o sistema composto pelo *laser* e o amplificador paramétrico, sendo direcionado a um divisor de feixes que o separa em duas componentes. A componente de referência (linha vertical) e a componente de medida (linha horizontal). A componente de referência segue direto para o detector e tem como finalidade registrar as flutuações de intensidade que o feixe possa vir a sofrer sendo, portanto, utilizado na normalização do resultado obtido. Normalmente, como o processo de Varredura Z é relativamente rápido, a flutuação do laser durante uma varredura não é significativa, de modo que não há necessidade deste detector de referência.

O feixe de medida segue até encontrar uma lente convergente, que gera o gradiente de intensidade ao longo do eixo de propagação do feixe, no qual a amostra é transladada. Quando desejamos medir o índice de refração não linear (Fig. 3.1(a)), utilizamos uma abertura na frente do detector. Assim, conseguimos observar a variação espacial sofrida pelo feixe devido ao índice de refração não linear. É importante salientar que esta detecção deve ser feita a uma distância muito maior do que a região focal em que a amostra é transladada. Caso nosso interesse seja a medida da absorção não linear (Fig. 3.1(b)), não utilizamos a abertura, mas sim uma segunda lente convergente na frente do detector. Esta lente tem o papel de captar toda a luz transmitida pela amostra e enviá-la ao detector, de modo que conseguimos observar a variação na intensidade do feixe, descartando efeitos refrativos.

Assim, num experimento de Varredura Z refrativo, considerando um meio tipo Kerr com $n_2 > 0$, quando a amostra se encontra em uma posição distante do foco (-z), o efeito não linear é praticamente nulo, tal que a transmitância T(z) = 1. Este é o valor de normalização do experimento, que serve de referência para os futuros valores. Conforme a amostra se move em direção ao foco, o aumento da intensidade do feixe de excitação provoca um aumento no efeito de auto-modulação de fase, resultando em um efeito de lente induzida na amostra. Como supussemos que $n_2 > 0$, a lente induzida é convergente, tal que nas posições onde z < 0 teremos um aumento na divergência do feixe, resultando numa redução na intensidade de luz que passa pela abertura (Fig. 3.2(a)). Quando a amostra alcança a região em que z > 0, a lente convergente induzida passa agora a colimar o feixe na região da abertura, resultando em um aumento na intensidade de luz que atravessa a abertura (Fig. 3.2(b)).

Na região muito próxima ao foco, $z \approx 0$, o efeito é o de se colocar uma lente delgada no foco, tal que não ocorrem alterações significativas na radiação que alcança a

abertura, resultando novamente em T(z) = 1.A medida se encerra quando a amostra alcança o extremo de z > 0, no qual a transmitância volta para T(z) = 1. A curva escura na Fig. 3.2(c) é denominada assinatura da Varredura Z para o caso em que $n_2 > 0$. A curva clara se refere à assinatura da Varredura Z para o caso oposto, em que $n_2 < 0$. A habilidade de reconhecer o sinal da não linearidade imediatamente, através apenas de uma inspeção visual, é uma das maiores vantagens da técnica de Varredura Z.(16, 17)



Figura 3.2 - Efeito de lente induzida devido ao índice de refração não linear (n2 > 0) para a amostra antes do foco (a) e após o foco (b). Em (c) temos o espectro de transmitância normalizada para o caso de n2 > 0 (linha escura) e n2 < 0 (linha clara).</p>

Para o exemplo que descrevemos anteriormente, vale salientar que consideramos apenas o efeito do índice de refração não linear, considerando que não ocorrem fenômenos de absorção não linear. A sensibilidade da técnica para as medidas do índice de refração não linear está diretamente relacionada à presença da abertura na frente do detector. A substituição desta abertura por uma lente convergente faz com que toda a luz emergente da amostra seja focalizada no detector, possibilitando, agora, medidas de absorção não linear. Assim, como veremos adiante, a determinação do coeficiente de absorção não linear se torna uma tarefa relativamente simples com o uso da técnica de Varredura Z sem abertura.(16, 17)

Em particular, neste trabalho, não tratamos de medidas de índice de refração não linear. Assim, em nosso desenvolvimento teórico da técnica de Varredura Z iremos tratar apenas no caso absorcivo.

3.2.1 Processo Absorcivo Não Linear

O desenvolvimento original da teoria associada a técnica de Varredura Z foi elaborado visando, justamente, efeitos associados as não linearidades cúbicas, como o efeito Kerr óptico, a absorção de dois fótons e a absorção de estado excitado. Nos dias atuais, esta técnica também tem obtido sucesso na investigação de efeitos de ordens mais altas, como absorção de três e quatro fótons.(63)

A exclusão dos efeitos refrativos no experimento de Varredura Z sem fenda ocorre naturalmente. Uma vez que os resultados são obtidos focalizando-se toda a luz transmitida pela amostra no detector, qualquer efeito de variação no índice de refração deixa de ter influência no resultado final, passando a serem detectadas apenas variações na intensidade total de luz que atinge o detector. Assim, uma vez que nos livramos de todas as variações não lineares da fase do campo, nosso resultado pode ser analisado apenas através da variação não linear no número de fótons, que pode ser determinado através de equações de taxa dos níveis envolvidos no efeito de absorção, como vimos no capitulo 1.

Em seu trabalho original, Sheik-Bahae (16, 17) expõe a teoria associada a técnica para não linearidades cúbicas, com ênfase a absorção de dois fótons. Porém, esta teoria é insuficiente para descrever os efeitos ressonantes quando há mais que dois estados de energia envolvidos, uma vez que ela trata apenas a transição do estado fundamental para o primeiro estado excitado. Portanto, esta teoria não consegue distinguir se temos um ou mais estados participando do processo não linear, considerando tudo como um único estado efetivo. Assim, temos que utilizar uma abordagem distinta para podermos descrever separadamente a parcela do efeito populacional de cada estado excitado, que pode ser aplicada também à absorção multi-fotônica. Deste modo, em nosso trabalho, utilizaremos outro método de cálculo (64) baseado na generalização de alguns aspectos da teoria de Sheik-Bahae.(16, 17) A validade deste novo método foi testada em trabalhos anteriores e os resultados foram muito bons, obtendo boa concordância com a teoria.(64)

3.2.2 Analise dos efeitos de absorção não linear

Nesta seção vamos discutir com um pouco mais de profundidade os dois processos que estamos interessados neste trabalho, que são a absorção de dois fótons (A2F), a absorção saturada (AS) e absorção saturada reversa (ASR).

3.2.2.1 Absorção de Dois Fótons

Uma das propriedades mais interessantes da óptica não linear é a absorção multifotônica. Em particular, no caso da absorção de dois fótons, a idéia é a de promover um elétron a um estado de energia superior, porém sem fornecer a este a energia necessária através da absorção de um único fóton. Ao invés disto, a idéia consiste em fazer com que muitos fótons atinjam o material, tal que dois fótons possam ser absorvidos simultaneamente promovendo a transição para o estado de maior energia. Naturalmente, este é um evento muito raro e sua seção de choque é muitas ordens de grandeza inferior a absorção linear. Porém, ele se torna cada vez mais relevante à medida que luz laser com intensidades cada vez mais altas estão disponíveis.

3.2.2.2 Absorção Saturada e Absorção Saturada Reversa

Quando estamos analisando a absorção ressonante, estamos provocando transições entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado. Assim, o que medimos é justamente a variação entre a intensidade de luz inicial (referência) pela intensidade de luz que atravessa a amostra. A luz que atravessa a amostra perde intensidade promovendo estas transições, que chamamos de absorção. Porém, quando incidimos luz com intensidade muito alta na amostra, como nos experimentos de Varredura Z, outros efeitos podem ocorrer.

Absorção Saturada: Ocorre quando a probabilidade de transição entre o primeiro estado excitado e o próximo estado permitido é inferior a probabilidade de transição do estado fundamental para o primeiro estado excitado. Assim, como são muitos fótons incidindo de uma só vez na amostra e a probabilidade de transição para o próximo estado eletrônico permitido é pequena, ocorre uma saturação na população excitada, tal que a taxa de decaimento não consegue compensar a taxa de excitação. Assim, a amostra se torna transparente àquele comprimento de onda ao qual anteriormente ela era opaca.

Absorção Saturada Reversa: Este é o caso oposto ao processo de absorção satura. Este processo ocorre quando a probabilidade de transição entre o estado excitado e o próximo estado permitido é superior a probabilidade de transição do estado fundamental. Assim, dada a alta intensidade do feixe de excitação, temos uma população considerável no estado excitado, o que leva a um aumento na absorção do material devido a transições entre os estados excitados. Desta forma, a amostra torna-se ainda mais opaca.

Em geral, estes processos não ocorrem ao mesmo tempo em um material para o mesmo comprimento de onda. Porém, a determinação de qual destes efeitos o material possui pode ser facilmente obtida através de medidas de Varredura Z ressonante.

Neste caso, o amplificador paramétrico deve operar em comprimentos de onda ressonantes. Então, faz-se as varreduras Z, utilizando uma amostra com concentração na mesma ordem de grandeza utilizada nas medidas de absorção linear. Quando a amostra está distante do foco temos que a absorção medida é igual à absorção linear. Na medida em que a amostra se aproxima do foco, o efeito de absorção saturada ou absorção saturada reversa começa a aparecer. Caso haja um processo de absorção saturada, devemos observar um aumento da transmitância na região próxima ao foco, levando ao aparecimento de uma curva simétrica com relação a posição focal. Caso a amostra apresente absorção saturada reversa, observa-se uma diminuição de transmitância conforme a amostra se aproxima do foco.

3.2.3 Sistema Experimental de Varredura Z em femtossegundos

O sistema experimental de Varredura Z com pulsos de femtossegundos é mostrado, esquematicamente, na Fig 3.3. Este sistema é composto por um sistema laser de Ti:Safira (Clark-MXR) operando em 775 nm com pulsos de 150 fs a uma taxa de repetição de 1 kHz. Este feixe atua como fonte de bombeio para um amplificador óptico paramétrico (TOPAS-Quantronix), que emite pulsos com largura temporal de 120 fs, e com seletividade de comprimento de onda, podendo ser operado de 460 a 2600 nm, em intervalor de 10 nm. Porém, devido ao processo de amplificação paramétrica e/ou geração de harmônicos, o feixe emitido pelo TOPAS possui comprimentos de onda extras. Tais comprimentos de onda são eliminados através de um conjunto de três espelhos dielétricos, selecionados para refletirem apenas o comprimento de onda desejado.

Para obtermos um feixe com perfil transversal conveniente para utilização nas medidas de Varredura Z, utilizamos um filtro espacial que provê um feixe com perfil aproximadamente gaussiano ($M^2 \sim 1.3$).(62) Após a filtragem espacial, o feixe chega ao aparato de Varredura Z propriamente dito, que é constituído por uma lente convergente de distancia focal f = 11 cm, um trilho óptico para translação da amostra e uma segunda lente, responsável por focalizar todo o feixe transmitido no detector. O sinal obtido pelo

detector é conectado a um amplificador *lock-in*, e finalmente enviado ao computador, para a confecção do espectro de transmissão em função da posição da amostra.



Figura 3.3 - Montagem experimental da técnica de VZ com laser de femtossegundos. PL: polarizador; EP: espelho; LE: lente convergente; FE: filtro espacial; FI: filtro de intensidade; DT: detector; A: amostra.

Por fim, filtros de intensidade são utilizados para evitar efeitos de saturação do detector. O controle da intensidade do feixe de excitação sob a amostra pode ser feito tanto pela utilização de filtros de intensidade quanto de polarizadores. Deste modo, o resultado obtido será ma curva da transmitância normalizada em função da posição Z da amostra, para cada comprimento de onda desejado. Assim, para obtermos finalmente o espectro da seção de choque de A2F, ajustamos estas curvas da transmitância normalizada com a Eq. (1.21) de Sheik-Bahae, que é valida tanto para as medidas de Varredura Z com o amplificador paramétrico quanto para Varredura Z com contínuo de luz branca.

3.2.3 VZ com contínuo de luz branca.

Nesta seção, descrevemos a técnica de Varredura Z com contínuo de luz branca.(6, 18, 65) Esta técnica tem como grande vantagem permitir a determinação dos efeitos ópticos não lineares em todos os comprimentos de onda que compõe a luz branca em uma única varredura. Assim, os resultados de Varredura Z, que anteriormente eram obtidos durante horas, agora passam a serem obtidos em alguns minutos. Isso resultada em economia no tempo de uso do *laser*, viabilizando também as medidas em amostras mais instáveis. Em outros trabalhos foi demonstrado que esta técnica permite a obtenção de resultados tanto para processos ressonantes, como absorção saturada e absorção saturada reversa, quanto não ressonantes, como o caso da absorção de dois fótons.(18)

A montagem experimental desta técnica esta representada na Fig. 3.4. Nesta montagem, o laser de Ti:Safira (Clark-MXR), é focalizado, por uma lente de f= 10 cm, em uma célula com janelas de quartzo (3 cm de comprimento) contendo água destilada. O feixe de bombeio remanescente é eliminado após a passagem pela célula de água através de um filtro, que permite a passagem apenas de comprimentos de onda inferiores a 750 nm. O pulso de luz branca obtido possui energia em torno de 5 µJ, sendo que o feixe inicial tinha cerca de 0.3 mJ. Após a passagem pelo filtro, o feixe é colimado por uma lente e direcionado a configuração da Varredura Z, idêntica à configuração descrita na seção 3.2.2. A diferença, neste caso, esta na detecção. Ao invés de utilizarmos um foto-detector, utilizamos um espectrômetro portátil (Ocean Optics modelo USB 2000), com resolução de 1 nm. Neste experimento (18) temos resolução superior a da técnica de Varredura Z tradicional.(16, 17)



Figura 3.4 - Montagem experimental da técnica de VZLB. EP: espelho plano; LE: lente convergente; CA: célula de água; A: amostra; F: Filtro de intensidade.

Antes de dar continuidade a descrição do experimento de Varredura Z com contínuo de luz branca, devemos descrever as características da luz branca usada.(65, 66) Quando um pulso de luz branca (66), composto por distintos comprimentos de onda, atravessa meios ópticos como lentes e filtros, ele sofre uma dispersão positiva em sua velocidade de grupo, ou seja, comprimentos de onda menores sentem índices de refração maiores e, conseqüentemente, sua velocidade de propagação sofre uma maior redução. O resultado deste efeito é o alargamento temporal do pulso, que faz com que a parte mais vermelha do pulso (maior comprimento de onda) chegue a amostra antes das componentes mais azuis. O pulso de luz branca foi devidamente caracterizado em trabalhos anteriores, através de medidas de efeito Kerr óptico.(5, 6, 64) Estes resultados mostram que o pulso de luz branca apresenta dispersão temporal de freqüências (chirp) de aproximadamente 5 ps, no intervalo de 450 nm a 750 nm. Este chirp está relacionado não apenas aos componentes ópticos contidos na montagem experimental, mas também pela própria técnica de geração do pulso de luz branca, que provoca uma grande dispersão. Porém, o mais importante é que este alto valor do chirp garante que possamos utilizar este pulso para obter espectros degenerados de absorção de dois fótons. Voltando a descrição do experimento, as medidas são realizadas com a translação da amostra pelo trilho de
Varredura Z. O sinal adquirido corresponde à transmitância da luz branca para cada posição z da amostra. Em cada posição é feita a média de 1000 aquisições através do espectrômetro, atenuando assim a flutuação do sinal. Quando todas as posições são varridas, o que leva aproximadamente 3 minutos, cada comprimento de onda do espectro é analisado separadamente, e assinaturas de Varredura Z são obtidas individualmente, normalizadas pelo valor da transmitância para a amostra distante do foco. Assim, obtemos o espectro de transmitância normalizada em função do comprimento de onda (67) que, por fim, nos permite a obtenção do espectro da seção de choque de absorção de dois fótons, através da mesma metodologia do caso anterior, de Varredura Z com amplificador paramétrico.



PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO LINEARES DE COMPOSTOS ORGÂNICOS E ORGANOMETÁLICOS

Derivados de Perilenos

"A alegria está na luta, na tentativa, no sofrimento envolvido. Não na vitória propriamente dita."

(Mahatma Gandhi)

Capítulo 4. Derivados de perilenos

4.1 Introdução

Neste capítulo iremos apresentar e discutir os resultados obtidos para as amostras derivadas de perilenos, utilizando os conceitos teóricos e as técnicas experimentais discutidas nas seções anteriores. Estes materiais se encaixam no contexto de moléculas orgânicas conjugadas, que comumente compõe uma classe de materiais de altas não linearidades ópticas.(10, 43, 56, 67-69) Estas altas não linearidades ocorrem devido às ligações p_z fora do plano da molécula, que dão origem ao estado delocalizado π , cuja nuvem eletrônica é altamente deformável sob ação de campos elétricos externos como, por exemplo, o campo elétrico do feixe laser de excitação. Em específico, os derivados de perilenos ganharam destaque nos últimos anos por apresentarem seção de choque de absorção de dois fótons alta (10, 11, 53), favorecendo seu uso em aplicações tecnológicas. Assim, neste capítulo utilizamos a técnica de Varredura Z com luz branca (18) para determinar, com alta resolução espectral, o espectro de absorção de dois fótons em derivados de perilenos Medidas da fluorescência em função da intensidade de excitação revelaram uma dependência quadrática, característica do processo de absorção de dois fótons.

Por fim, realizamos cálculos de química quântica para nos auxiliar na interpretação das características observadas no espectro de absorção de dois fótons das moléculas derivadas de perilenos. Os resultados, conforme veremos, apresentam uma boa concordância entre os valores teóricos e experimentais, interpretados utilizando a teoria de soma de estados descrita no capítulo 1.(31, 70-72)

4.2 Absorção Linear

A Fig. 4.1 mostra os espectros de absorção linear das amostras derivadas de perilenos em um grande intervalo espectral. As medidas na região abaixo de 420 nm foram multiplicadas por um fator 300 para facilitar sua visualização. Na região acima dos 420 nm, podemos observar que os três materiais possuem absorção linear muito semelhante, apresentando inclusive uma progressão vibrônica de mesma energia. Isso nos mostra que, ao menos para as transições HOMO-LUMO, esses materiais não sofrem grande influência dos radicais, sugerindo que todas as transições destes materiais ocorrem na porção central do anel perilênico, mostrado na Fig. 2.1. Este resultado é bastante interessante, visto que a mudança de radicais em macromoléculas pode ser uma forte ferramenta para produzir materiais de propriedades ópticas semelhantes, porém com distintas características físicas ou químicas. Além disso, a presença da estrutura vibrônica para todos os compostos reforça esta idéia, nos induzindo a acreditar que de fato as transições responsáveis por este espectro não sofrem influência significativa da alteração de radicais, nestes casos.



Figura 4.1 - Absorção linear nas amostras de derivadas de perilenos.

Uma possível razão para que estas moléculas apresentem absorção linear tão semelhante está relacionada à dependência da energia de Gap da transição HOMO-LUMO com o tamanho do segmento conjugado da molécula. Como podemos observar na figura 2.2, nenhuma das moléculas apresenta uma continuidade em sua conjugação em seus radicais. Ou seja, o tamanho de conjugação efetivo das moléculas não esta sendo alterado pela mudança dos radicais. Por isso este resultado é possível. Já moléculas como os AzoPTCDs (73) possuem um caminho para continuação da conjugação e, como conseqüência, apresentam mudança mensurável em sua estrutura eletrônica com a alteração do radical.

A progressão vibracional dos estados eletrônicos, característicos de todos os derivados de perilenos, exibe picos separados por cerca de 170 meV. Progressões vibrônicas deste tipo são bem descritas por um modo vibracional interno efetivo da porção central da molécula de perileno.(74-76) Na região das medidas de A2F, ou seja, acima de 600 nm, todas as amostras são completamente transparentes.

4.3 Absorção de Dois Fótons

Uma vez que conhecemos o espectro de absorção linear das amostras, temos condições de saber qual o intervalo de comprimento de onda que nos interessa para o estudo do processo de absorção de dois fótons nos derivados de perilenos.

Neste ponto, contudo, nos parece interessante abordar alguns aspectos referentes a técnica de varredura Z com contínuo de luz branca. No trabalho que deu origem a esta técnica, De Boni et. al (18) fizeram uma calibração do experimento, realizando medidas da seção de choque de absorção de dois fótons tanto pela técnica de Varredura Z tradicional, quanto utilizando o contínuo de luz branca, e o resultado obtido foi o mesmo, mostrando assim a validade da técnica. Ainda, com respeito à composição do feixe contínuo de luz branca, é comum o surgimento de dúvidas quanto a natureza degenerada ou não-degenerada do processo de absorção de dois fótons. Para tanto, realizou-se no mesmo trabalho a determinação do *chirp* do pulso de luz branca (~300 nm), temos que cada componente deste pulso está separado temporalmente por cerca de 17 fs. Porém, para que o evento de absorção de dois fótons ocorra, é necessário que ambos os fótons cheguem simultaneamente na amostra. Na verdade, de acordo com o princípio da incerteza, esses fótons devem estar atrasados por aproximadamente alguns femtossegundos. Assim, fica

assegurado que nosso sistema de varredura Z com pulsos de luz branca pode ser considerado um processo puramente degenerado.

Na Fig. 4.2 mostramos curvas de varredura Z, obtida pela técnica com pulsos de luz branca, para a amostra BePTCD nos comprimento de onda de 595, 600 e 610 nm. Nesta figura, os círculos representam os dados experimentais e a linha sólida representa o ajuste obtido pela Eq. (1.21). É importante salientar que quando usamos a técnica de varredura Z com luz branca, a resolução da técnica fica limitada, basicamente, pelo espectrômetro utilizado na detecção (em nosso caso 1 nm). No caso da montagem convencional da varredura Z, a resolução espectral é de 10 nm, determinada pela duração do pulso do amplificador paramétrico. A partir do ajuste de curvas semelhantes às mostradas na Fig. 4.2, determinamos a seção de choque de absorção de dois fótons para cada comprimento de onda.



Figura 4.2 - Curvas de varredura Z com contínuo de luz branca para a amostra BePTCD em três comprimentos de onda distintos.

A Fig 4.3 mostra os espectros de absorção de dois fótons para os derivados de perilenos, obtidos através da técnica de varredura Z com contínuo de luz branca.(18) Os resultados mostraram que os derivados de perilenos possuem seção de choque de A2F bastante alta em vários comprimentos de onda, e que estes estão principalmente

relacionados à região central da molécula de perileno.(74, 75, 77) Devemos observar aqui que quando o comprimento de onda de excitação fica próximo da banda de absorção linear (abaixo de 630 nm), uma mistura de efeitos de dois fótons e de absorção de estado excitado prevalece como resposta, sendo esta a razão pela qual apenas apresentamos os resultados para comprimentos de onda acima de 630 nm. As moléculas de BePTCD e PhPTCD apresentaram seção de choque de A2F maiores que a BuPTCD. Este resultado provavelmente esta relacionado com a alta planaridade da porção central da cadeia nestas moléculas, que pode ser conseqüência da repulsão dos grupos fenil.



Figura 4.3 - Espectro de absorção de dois fótons das soluções de derivados de perilenos.

O aumento da seção de choque de A2F próximo à região ressonante (absorção por um fóton), esta comumente associada ao efeito de engrandecimento ressonante da não linearidade. Ainda, como conseqüência a alta resolução espectral obtida com a técnica de Varredura Z com contínuo de luz branca, fomos capazes de distinguir dois picos no espectro de A2F m 654 nm e em 686 nm (correspondentes a transições para os níveis energéticos em 327 nm e 343 nm). É interessante notar que estes picos apresentam aproximadamente a mesma energia de separação (\pm 200 meV) que a progressão vibracional que foi observada no espectro de absorção linear (Fig. 4.1). Entretanto, dada a complexidade da estrutura eletrônica dos derivados de perilenos nesta região, tais estruturas na A2F podem ter origem na existência de estados de dois fótons permitidos na região ultravioleta.

Para melhor entender esta estrutura característica nos espectros de A2F das moléculas derivadas de perilenos, usamos a aproximação de soma de estados(31, 70-72), considerando o diagrama de energia de quatro níveis, como mostrado na Fig. 4.4. Na Fig. 4.3, a área sombreada em cinza do espectro de absorção linear ressalta a região alcançada via absorção de dois fótons. Os picos da A2F encontrados (327 nm e 343 nm) não coincidem com os picos na região da absorção linear, que ocorrem em 285 nm, 314 nm e 362 nm. Como bem sabemos uma transição permitida por um fóton deve ser proibida por dois fótons em moléculas centro-simétricas (31, 78-80), como é o caso dos derivados de perilenos. Conseqüentemente, as transições através de A2F não alcançam o mesmo estado final que as transições via um fóton. Deste modo, no digrama utilizado para os cálculos de soma de estados (Fig. 4.4), consideramos dois estados distintos (S₂ e S₃) como estados finais para a A2F. Deste modo, o modelo de soma de estado diz que o espectro da seção de choque de A2F em função da freqüência de excitação (υ) é dado por:

$$\sigma(\nu) \propto \frac{\nu^2}{\left(\nu_{0\to 1} - \nu\right)^2 + \Gamma_{01}^2} \left[\frac{A_2}{\left(\nu_{0\to 2} - 2\nu\right)^2 + \Gamma_{02}^2} + \frac{A_3}{\left(\nu_{0\to 3} - 2\nu\right)^2 + \Gamma_{03}^2} \right] (4.1)$$

em que $\upsilon_{0\to 1}$ e Γ_{01} representam a freqüência e a constante de amortecimento da transição $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$, respectivamente. A constante de amortecimento Γ_{01} foi obtida a partir do

primeiro pico de absorção linear. $\Gamma_{02} \in \Gamma_{03}$ foram obtidos indiretamente a partir dos espectros de A2F ajustados por uma função Gaussiana, obtendo valor em torno de 850 cm⁻¹. Os parâmetros A_X estão relacionados ao momento de dipolo de transição através da relação: $A_X = |\mu_{0\to1}|^2 |\mu_{1\to X}|^2 \Gamma_{0X}$. Assim, de acordo com a Eq. (4.1), $\sigma(\upsilon)$ é determinada pelas funções de forma de linha da A2F (termos dentro dos colchetes), que correspondem as transições via dois fótons para estados distintos permitidos por A2F (S₂ e S₃). Conforme a freqüência de excitação se aproxima da transição por um fóton (estado intermediário S₁), o termo fora dos colchetes aumenta sua contribuição, dando origem ao fenômeno de engrandecimento ressonante da não linearidade.



FIGURA 4.4 - Diagrama de quatro níveis para o ajuste via modelo de Soma de Estados dos espectros de absorção de dois fótons.

Na Fig. 4.3, a linha contínua sobreposta aos círculos representa o ajuste obtido utilizando a Eq. (4.1) da soma de estados, com $v_{0\to1} \approx 18.450$ cm⁻¹ ($\lambda_{0\to1} \approx 542$ nm) e $\Gamma_{01} \approx 690$ cm⁻¹, obtido a partir do espectro de absorção linear. O valor de $v_{0\to X}$ foi obtido através dos picos observados no espectro de A2F. Portanto, o único parâmetro realmente ajustável é o termo A_X, que é proporcional à probabilidade de transição de dois fótons para o estado X, sem o termo de engrandecimento ressonante, e o resultado esta mostrado na tabela 4.1.

Amostra	A_2 (u.a.) $\lambda_{0\rightarrow 2} = 342 \text{ nm}$	A_3 (u.a.) $\lambda_{0\rightarrow 3} = 327 \text{ nm}$
PhPTCD	58 ± 8	33 ± 4
BePTCD	60 ± 8	28 ± 3
BuPTCD	31 ± 6	21 ± 4

Tabela 4.1: Parâmetros A_X obtidos a partir do ajuste do espectro de absorção de dois fótons utilizando a Eq. (1.21).

Como mencionado acima, a estrutura observada na absorção não linear esta relacionada à existência de estados eletrônicos na região do ultravioleta, que são permitidos via transição por dois fótons. Para auxiliar no entendimento do mecanismo de A2F, realizamos cálculos de química quântica para obter mais informações a respeito da estrutura eletrônica das moléculas derivadas de perilenos. Dada às similaridades espectroscópicas apresentadas pelas moléculas, iremos apresentar apenas os resultados obtidos para o composto BuPTCD.

Devido ao tamanho dos sistemas investigados, os resultados de todos os cálculos realizados neste trabalho foram obtidos através da teoria do funcional densidade (DFT).(81, 82) Em particular, utilizou-se o programam GAUSSIAN 03 (83) para determinar a geometria de equilíbrio da molécula, com o auxilio do funcional de troca de Becke com três parâmetros em combinação com o funcional de correlação LYP (B3LYP) (84) e o conjunto de base 6-31G(d).(85) Todas as geometrias otimizadas dos derivados de perilenos possuem região central plana, como já demonstrado em trabalhos anteriores utilizando diferentes métodos de química quântica.(11)

Posteriormente, aplicamos a teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TD-DFT) (86-88) para calcular o primeiro estado permitido para transição via um fóton do BuPTCD, usando os funcionais B3LYP (84), PBE0 (89, 90) e CAM-B3LYP (91) e o conjunto de base 6-31G(d).(85) Baseados na comparação da energia de transição correspondente ao estado de um fóton, obtido por distintos funcionais, com os dados experimentais, escolhemos o funcional B3LYP para ser utilizado nos cálculos envolvendo a transição via dois fótons. Para caracterizar os estados permitidos para A2F, utilizamos o formalismo da função de resposta (92, 93) dentro da plataforma DFT como

implementando no programa DALTON.(94) Deste modo, as probabilidades de transição de A2F foram calculadas analiticamente como resíduos simples da função quadrática de resposta da densidade eletrônica molecular.

A Fig. 4.5 mostra os resultados obtidos para a absorção linear e não linear do composto BuPTCD utilizando o funcional B3LYP e o conjunto de base 6-31G(d). Como podemos observar, os cálculos prevêem, com precisão satisfatória, a energia do menor estado para transição via um fóton, mesmo desconsiderando os efeitos do solvente. No caso das transições de A2F, os cálculos teóricos obtiveram como resultado para as transições energias em 356 nm (3Ag), 344 nm (3Bg) e 323 nm (5Bg), para a região espectral observada experimentalmente. Estas energias de transição estão em boa concordância com os dois picos observados experimentalmente no espectro de dois fótons (342 nm e 327 nm). O deslocamento observado entre os resultados teóricos e os experimentais (cerca de 0.16 eV) também foi observado nas transições do espectro linear de absorção, provavelmente devido às limitações do modelo teórico.

É importante salientar que, pelo menos no caso da molécula BuPTCD, a qual possui um estado fundamental 1Ag, tanto as transições via um quanto dois fótons obedecem estritamente as regras de seleção espectroscópicas para as transições eletrônicas em moléculas simétricas. Assim, como podemos observar na Fig. 4.5, todas as transições via A2F têm um estado final par, enquanto que as transições que ocorrem via absorção linear tem estado final impar. A razão entre as probabilidades de transição de A2F para os estados 3Ag e 3Bg, obtidos dos cálculos teóricos, foi de aproximadamente três. Tal razão está em boa concordância com aquela observada entre os valores A_x para os dois picos obtidos experimentalmente (~2), através do modelo de soma de estados.



Figura 4.5 - Resultados dos cálculos de química quântica para os espectros de 1PA e 2PA para a amostra BuPTCD no vácuo. Gráfico superior mostra as transições 1PA e gráfico inferior é com respeito as transições 2PA, todas a partido estado fundamental.

Por fim, devido à alta fluorescência apresentada por estas moléculas, realizamos medidas da intensidade de fluorescência em função da intensidade do feixe de excitação. Os resultados obtidos estão apresentados na Fig. 4.6. A Fig. 4.6(a) mostra um espectro de emissão do BePTCD excitada em 700 nm (absorção de dois fótons), para ilustrar o perfil do espectro obtido. Na Fig. 4.6(b), apresentamos a dependência da intensidade de fluorescência com a intensidade do feixe de excitação, para alguns comprimentos de onda. A dependência quadrática, coeficiente angular próximo de 2 numa escala log-log,

observada na Fig. 4.6(b) demonstra claramente que trata-se de um processo de absorção de dois fótons.



Figura 4.6 - Espectro de emissão do BePTCD (a) e dependência da intensidade de emissão com a intensidade de excitação para os derivados de perilenos em alguns comprimento de onda.



PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO LINEARES DE COMPOSTOS ORGÂNICOS E ORGANOMETÁLICOS

Complexos de Platina Acetilada

"Ninguém é tão ignorante que não tenha algo a ensinar; e ninguém é tão sábio que não tenha algo a aprender." (Blaise Pascal)

Capítulo 5. Complexos de platina acetilada

5.1 Introdução

Neste capítulo apresentamos os resultados acerca do estudo do processos de absorção de dois fótons nos complexos acetilados de platina, denominados PE2 e PE3. O grande interesse nestes compostos está nas possibilidades apresentadas por materiais organometálicos para aplicações em fotônica, dada a possível presença de bandas de transferência de carga metal-ligante e ligante-metal, cuja existência está comumente relacionada com um aumento nas propriedades não lineares.(43, 56) Por exemplo, recentemente foram observadas altas seções de choque de absorção de dois fótons em dendrímeros alcalinos $(1,3,5-((3,5-[trans-((dppe)_2(NO_2C_6H_4-4-C\equiv C)RuC\equiv C)]_2C_6H_3-1 C = CC_6H_4 - 4 - C = C_3C_6H_3$) que possuem átomos metálicos.(95) Ainda, compostos organometálicos usualmente apresentam cruzamento intersistemas (singleto - tripleto), o qual pode ser assistido por uma transição dois fótons.(14) Dentro da classe de organometálicos, os complexos de platina acetilada se destacam como bons candidatos a aplicações tecnológicas (13-15), envolvendo tanto processos relacionados ao estado tripleto, quanto processos não lineares. Além da possível existência de bandas de transferência de carga, a presença de alta conjugação associada a existência de um centro metálico resulta em materiais com absorção de dois fótons relativamente alta.(96-102)

Assim, neste capítulo apresentamos uma caracterização do espectro de absorção de dois fótons destes dois compostos (PE2 e PE3) na região do visível até o início do infravermelho próximo. As medidas de absorção de dois fótons foram realizadas através da técnica de Varredura Z (17), utilizando um amplificador paramétrico para selecionar o comprimento de onda de excitação (entre 450 e 730 nm). Posteriormente, para obtermos maior compreensão das não lineares ópticas destes materiais, realizamos cálculos semi-empíricos utilizando o método PM6 (103), implementado no pacote MOPAC 2009.(104) Através destes cálculos determinamos a geometria de equilíbrio da estrutura molecular e,

posteriormente, a distribuição eletrônica dos orbitais de fronteira, que nos permite visualizar as contribuições individuais dos átomos aos orbitais HOMO e LUMO. Esta etapa do trabalho foi realizada com o auxílio de Daniel Luiz da Silva, estudante de doutorado de nosso grupo de pesquisa.

5.2 Absorção Linear e Absorção de Dois Fótons

Uma das razões que nos motivou no estudo destes compostos está relacionada com a forma estrutural apresentada por estas moléculas. Como podemos ver na Fig. 2.3 do capítulo 2, estes materiais apresentam uma estrutura molecular que sugere um comprimento de conjugação relativamente alto, com alternância de ligações simples e duplas (ou triplas) em sua estrutura, ainda com a presença de um centro metálicos de elétrons de valência fracamente ligados.(96, 97, 99-102, 105)

Medidas de Varredura Z em função do comprimento de onda nos fornecem curvas que mostram como a transmitância varia, em função da posição Z. Na Fig. 5.1 apresentamos 3 curvas obtidas para a amostra PE2 em comprimentos de onda distintos. No caso, os pontos representam os valores experimentais e a linha continua representa o ajuste realizado através da Eq. (1.21) mostrada no capítulo 1. Este ajuste nos fornece o valor da seção de choque de absorção de dois fótons para cada comprimento de onda investigado.



Figura 5.1 - Variação da transmitância normalizada medida durante a varredura Z para três comprimentos de onda distintos.

Os resultados obtidos para as medidas de absorção linear e de dois fótons são mostradas na Fig. 5.2, para ambos os compostos estudados. O espectro de absorção linear está relacionado as transições $\pi\pi^*$, com característica de transferência de cargas metalligante.(106) O HOMO consiste de um orbital π oriundo do acetileno e dos grupos aromáticos, com contribuição do orbital 5d_{xy} da platina, enquanto o LUMO é composto apenas pelo orbital π^* , sem nenhuma contribuição da platina.(13) As estruturas apresentadas no espectro de absorção linear de ambas as amostras são devido a progressão vibrônica molecular, incluindo os modos de estiramento C=C e C=C.(13) O espectro de absorção linear também mostra que a absorção está totalmente localizada abaixo de 430 nm, ou seja, o material é completamente transparente na região do visível.



Figure 5.2 - Espectro de absorção linear (eixo à esquerda) e de absorção de dois fótons (eixo à direita) dos compostos de platina acetilada PE2 (a) e PE3 (b).

O espectro de absorção de dois fótons de ambas as amostras apresentam seção de choque de absorção com valores relativamente altos. Por exemplo, a amostra PE3 (Fig. 5.2 (b)) apresenta seção de choque de absorção de dois fótons de aproximadamente 640 GM em 600 nm. A seção de choque de absorção de dois fótons aumenta conforme o comprimento de excitação se aproxima da banda de absorção linear, chegando a valores próximos de 2500 GM. Este efeito é conhecido como engrandecimento ressonante da não linearidade.

Como é conhecido para esta família de moléculas, o baixo tempo de cruzamento intersistemas (~ 330 ps) e o longo tempo de fosforescência (~40µs) (107) permite a acumulação de moléculas no estado tripleto, o que pode afetar a determinação do efeito de absorção de dois fótons, principalmente quando laseres de alta taxa de repetição são usados. Uma vez que em nossos experimentos utilizamos pulsos de femtossegundos, com taxa de repetição de 1 KHz, processos de absorções de estados excitados (singleto ou tripleto) são minimizados. A curta duração do pulso permite que obtenhamos um espectro

de absorção de dois fótons bastante puro, pois apenas uma pequena fração de moléculas (menor do que 2%) são excitadas (108), enquanto que a baixa taxa de repetição nos garante que não haverá ocorrência de efeitos acumulativos significativos, como as transições do estado tripleto, por exemplo. Usando esta metodologia, obtivemos seções de choque de absorção relativamente altas, com uma banda centrada em 600 nm. Esta estrutura corresponde a uma transição a um nível energético centrado em 300 nm, assistido via absorção de dois fótons de 600 nm cada. Como podemos ver pelo espectro de absorção linear na Fig. 2, em 300 nm as transições também ocorrem via um fóton. Como sabemos, para moléculas com simetria de carga, as regras de seleção da transição de um fóton são antagônicas com as regras de seleção para transição de dois fótons. Porém, moléculas como as nossa, que não possuem simetria de carga, não possuem uma definição tão rigorosa na paridade de seus estados, de modo que é permitido que um estado suporte transições tanto por um quanto por dois fótons.(5, 6)

O valor da seção de choque de 2PA em 600 nm ficou determinada em 400 GM para o PE2 e 640 GM para o PE3, nos picos das bandas de absorção de dois fótons. Os resultados obtidos em compostos de geometria molecular semelhante ao PE2 e PE3 (14, 15, 101, 109, 110) mostraram seções de choque próximas ao valores obtidos neste trabalho. Como podemos observar pela Fig. 2, a banda de absorção de dois fótons do PE3 é aproximadamente 1.5 vezes maior que a do PE2. Como o comprimento de conjugação é um dos fatores responsáveis pelas altas não linearidades ópticas em compostos orgânicos, esperávamos que moléculas com comprimento de conjugação semelhante apresentassem seção de choque de absorção de dois fótons da mesma ordem de grandeza. É claro que não estamos considerando até então a presença de grupos doadores/aceitadores, bem como a planaridade molecular, que afetam bastante a magnitude das não linearidades. Baseados neste fato, podemos descrever a razão de 1.5 vezes na seção de choque de absorção entre as moléculas PE2 e PE3.

Podemos também observar que o espectro de absorção de dois fótons dos compostos investigados cobrem completamente a região do visível, indicando que estes materiais são bastante interessantes para aplicações tecnológicas. Os altos valores

observados para a seção de choque de absorção de dois fótons também podem ter uma contribuição da progressão vibrônica dos estados eletrônicos do estado fundamental, visto que estes modos vibracionais tendem a aumentar a taxa de probabilidade de transição da absorção linear e não linear por relaxar as regras de seleção das transições.

Os cálculos semi-empíricos utilizando o método PM6 (103), implementado no pacote MOPAC 2009 (104), foram realizados para otimizar a geometria molecular das moléculas PE2 e PE3 (Fig. 5.3). A partir da geometria de equilíbrio, os orbitais moleculares de fronteira foram obtidos, conforme pode ser observado na Fig. 5.3.



Figura 5.3 - Geometria molecular de equilíbrio e orbitais moleculares de fronteira dos compostos de platina acetilada PE2 (a) e PE3 (b).

A geometria molecular de equilíbrio de ambos as amostras apresenta anéis ao longo de sua estrutura em uma configuração planar, o que em princípio favorece o tamanho efetivo de conjugação, e explica a seção de choque de absorção de dois fótons relativamente alta. Observamos que a absorção de dois fótons do PE3 em 600 nm é cerca de 1.5 vezes maior que a obtida para o PE2. Este resultado pode ser explicado pelo aumento do comprimento de conjugação, que tende a reduzir a energia de *gap*, aumentando a probabilidade de transição. De fato, esta configuração planar ao longo da estrutura molecular, determinada pelos cálculos teóricos, explica parcialmente a razão entre as seções de choque de absorção de dois fótons do PE3 e do PE2 em 600 nm. Podemos também observar um deslocamento para o vermelho no espectro linear e não linear com o aumento do comprimento de conjugação, como esperado.

Como mencionado anteriormente, compostos organometálicos podem exibir intensificação de suas propriedades não lineares devido a presença do átomo metálico em sua estrutura.(43, 56) Os cálculos dos orbitais moleculares de fronteira para o PE2 e PE3, mostrados na Fig 5.2, evidenciam a transferência de carga metal-ligante nestes componentes. O HOMO de ambos os materiais está localizado preferencialmente ao redor da parte central da molécula, e a contribuição da platina, em especial, fica evidente. Por outro lado, o LUMO está distribuído ao longo de toda a molécula, e não há mais contribuição relevante do átomo de platina, como previsto na literatura.(111)



PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO LINEARES DE COMPOSTOS ORGÂNICOS E ORGANOMETÁLICOS

Derivados de Fenil-bifenilamina

"Penso 99 vezes e nada descubro; deixo de pensar, mergulho em profundo silêncio: e eis que a verdade se me revela." (Albert Einstein)

Capítulo 6. Derivados de fenil-bifenilamina

6.1 Introdução

O último conjunto de amostras que estudamos neste trabalho foi o de derivados de fenil-bifenilamina. Estes compostos foram obtidos através de uma colaboração com o grupo da Profa. Dra. Elena Ishow da *Ecole Normale Supérieure de Cachan, Cachan Cedex,* França. O interesse no estudo desses materiais surgiu de uma primeira colaboração estabelecida com o grupo francês, na qual foi investigada a produção de micro-padrões holográficos obtidos através de fluorescência assistida por absorção de dois fótons (A2F).(12) Além disso, esta classe de moléculas orgânicas ainda não foi muito investigada, principalmente no que diz respeito aos processos ópticos não lineares. Embora tenhamos denominado estes materiais de fenil-bifenilamina, os compostos AzocarbCN, AzotBuCN e AzocarbNO₂ possuem uma grande diferença com relação aos compostos FCHO, FNO₂ e FVin, que é a presença do grupo azoaromática em sua formulação. Assim, durante esse capítulo iremos nos referir comumente as moléculas AzocarbCN, AzotBuCN e AzocarbNO₂ serão eventualmente chamadas de azo derivadas de fenil-bifenilamina.

6.2 Medidas de absorção linear.

A Fig. 6.1 apresenta os espectros de absorção linear dos compostos azo derivados de fenil-bifenilamina. Como podemos observar, estas três amostras possuem uma banda

de absorção linear em torno de 350 nm, relativa ao grupo fenil-bifenilamina comum em todas moléculas. As amostras apresentam também uma banda de absorção em torno de 500 nm, associada a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ dos grupos azoaromáticos presentes nas moléculas. As diferenças observadas nestas bandas devem-se aos distintos grupos aceitadores de carga que estão ligados às unidades azoaromáticas. Para as amostras AzoCarbCN (Fig 6.1 (a)) e AzotBuCN (Fig. 6.1 (c)), as quais apresentam o mesmo grupo aceitador de elétrons, podemos observar que a banda em torno de 500 nm é apenas levemente deslocada, muito provavelmente devido a pequena influência dos grupos doadores ligados a estrutura fenil-bifenilamina.



Figura 6.1 - Espectro de absorção linear das amostras (a) AzocarbCN, (b) AzocarbNO2 e (c) AzotBuCN.

Na Fig. 6.2 apresentamos os espectros de absorção linear das moléculas FCHO (Fig. 6.2 (a)), FNO₂(Fig. 6.2 (b)) e FVin (Fig. 6.2 (c)). Semelhante ao ocorrido para as três amostras anteriores, estas amostras também apresentam uma banda em torno de 350 nm, relacionada à estrutura central da molécula (grupo fenil-bifenilamina), além uma segunda banda deslocada, distinta para cada molécula. No caso da amostra FCHO, esta banda esta parcialmente sobreposta com a primeira. Nas duas outras amostras o efeito de

separação é mais evidente, sendo a amostra FNO₂, com banda em torno de 410 nm, e a amostra FVin, com banda em torno de 450 nm. Quando comparamos estes resultados aos obtidos para as moléculas com cadeia azoaromática em sua composição (Fig. 6.1), observamos que a banda em 350 nm é comum a todas as amostras. Observando a forma estrutural mostrada na Fig. 2.4, podemos concluir que esta banda esta provavelmente fenil-bifenilamina. diferentes relacionada ao grupo А presença dos grupos doadores/aceitadores nas moléculas introduz a segunda banda, mais próxima da região visível.



Figura 6.2 - Espectro de absorção linear das amostras (a) FCHO, (b) FNO2 e (c) FVin.

6.3 Medidas de absorção de dois fótons.

Nesta seção apresentamos os espectros de absorção de dois fótons das amostras estudadas neste capítulo. Para tanto, dividimos novamente os espectros seguindo a mesma lógica da seção anterior.

A Fig. 6.3 mostra os espectros de absorção linear (eixo esquerdo) e A2F (eixo direito) das amostras azo derivadas de fenil-bifenilamina. Primeiramente, observamos que na medida em que o comprimento de onda de excitação se aproxima da banda de absorção linear dos compostos, a seção de choque de dois fótons cresce de maneira monotônica, evidenciando o efeito de engrandecimento ressonante da absorção não linear. Conforme o comprimento de onda de excitação se afasta desta região, a seção de choque de absorção de dois fótons diminui, até próximo da região entre 800 e 1000 nm. Como podemos notar, nesta região o espectro não linear apresenta uma estrutura, ou seja, uma banda de A2F que merece atenção especial. Esta banda ocorre justamente no dobro do comprimento de onda da banda associada aos grupos azoaromáticos na absorção linear. Portanto, trata-se de uma transição permitida tanto por absorção de um quanto de dois fótons, algo que, em princípio, seria proibido pelas regras de seleção. Porém, como é conhecido na literatura (67, 69), moléculas que possuem grupos azoaromáticas podem apresentar quebra de simetria, graças a presença de grupos doadores/aceitadores em sua estrutura, resultando em uma relaxação da regra de seleção, tornando possível a existência de uma transição permitida tanto por um quanto por dois fótons. De maneira geral, esta relaxação da regra de seleção deve-se a paridade não definida das funções de onda dos estados moleculares.



Figura 6.3 - Espectro de absorção de dois fótons das amostras (a) AzocarbCN, (b) AzocarbNO2 e (c) AzotBuCN.

Este mesmo comportamento pode ser observado em diversos outros materiais que possuem grupos azoaromáticos em sua composição, como corantes do tipo DR1, DR13, DR19, DO3.(69) Em especial, se levarmos em consideração o corante DR1, por exemplo, que possui grande semelhança na sua parte azoaromática com os compostos que aqui estudamos, notaremos que este corante apresenta uma banda de absorção linear centrada em 515 nm e, no seu espectro de A2F, é clara a existência de uma banda no dobro deste comprimento de onda. A ordem de grandeza da seção de choque de A2F nesta banda em torno de 1000 nm é semelhante em todos estes compostos, apresentando valores naturalmente mais baixos, pois ocorrem distantes da região sobre influência do efeito de engrandecimento ressonante.

Na Fig. 6.4 temos os espectros de absorção de um fóton (eixo da esquerda) e os espectros de absorção de dois fótons (eixo da direita), das amostras derivadas de fenilbifenilamina. O efeito de engrandecimento ressonante da não linearidade é observado normalmente nestes compostos. Porém, na medida em que nos afastamos desta região, o valor da seção de choque de absorção de dois fótons diminui e não volta a aumentar como ocorreu no caso anterior (azo derivados de fenil-bifenilamina), quando chegávamos a região correspondente ao dobro do comprimento de onda da banda de absorção linear. Isso ocorre porque nestes materiais as transições permitidas via um fóton são proibidas via dois fótons, por regra de seleção, pois não há mais quebra de simetria de cargas nos compostos.



Figura 6.4 - Espectro de absorção de dois fótons das amostras (a) FCHO, (b) FNO2 e (c) FVin.

Por fim, os resultados apresentados neste capitulo nos mostram um efeito interessante, que ocorre em função de pequenas variações na estrutura química dos compostos estudados. A menor alteração nos radicais das amostras, quando seguidos de uma estrutura conjugada, provocou deslocamentos significativos na banda de absorção linear. A presença ou ausência dos grupos azoaromáticos na formulação dos compostos também mostrou ser um fator de enorme impacto nas características do espectro de absorção de dois fótons dos compostos, sendo determinante na existência de transições permitidas tanto via um quanto dois fótons. Este tipo de controle, quanto as alterações de

podem ser provocadas por mudanças relativamente pequenas na estrutura dos compostos, resulta em conhecimento e experiência de grande valia para a formulação de materiais com características distintas, visando aplicações especificas em óptica não linear.

PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO LINEARES DE COMPOSTOS ORGÂNICOS E ORGANOMETÁLICOS

Considerações Finais

"A sabedoria da natureza é tal que não produz nada de supérfluo ou inútil. " (<u>Nicolau Copérnico</u>)

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho estudamos compostos orgânicos e organometálicos sob a luz da óptica não linear, com ênfase ao processo de absorção de dois fótons. As medidas não lineares foram realizadas através da técnica de varredura Z utilizando tanto pulsos de femtossegundos com comprimentos de ondas sintonizáveis, quanto pulsos contínuos de luz branca.

Nossos resultados mostraram que os compostos derivados de perilenos apresentam propriedades bastante interessantes, com destaque para os altos valores obtidos para a seção de choque de absorção de dois fótons. Graças a alta resolução espectral da técnica de varredura Z com pulsos de luz branca, foi possível determinar, pela primeira vez, a presença de uma estrutura bastante definida no espectro de absorção de dois fótons. Com auxilio de cálculos de química quântica, identificamos essa estrutura com estando relacionada a duas transições permitidas por dois fótons na regia do ultravioleta.

Também investigamos as propriedades ópticas não lineares em complexos acetilados de platina, que fazem parte de uma classe distinta de materiais, chamada de organometálicos. Estes compostos são formados, basicamente, por uma estrutura orgânica conjugada com a presença de um átomo de platina no centro de sua estrutura, que faz com que haja uma quebra de simetria de cargas no material. Observamos a presença de um estado permitido por absorção de dois fótons que também é permitido por um fóton, que só ocorre devido a esta quebra de simetria. Também observamos a dependência da magnitude da seção de choque de absorção de dois fótons com o tamanho de conjugação das amostras, quando comparamos os valores obtidos para as amostras PE2 e PE3 no mesmo comprimento de onda.

Aplicamos também a técnica de Varredura Z em amostras derivadas de fenilbifenilamina. Nossos resultados mostraram a forte influencia do grupo azoaromático nas propriedades ópticas não lineares dos derivados de fenil-bifenilamina, promovendo uma quebra de simetria de cargas no material, tornando assim possível que transições seja permitidas tanto via um quanto via dois fótons. Esse efeito fica em destaque quanto comparamos os espectros entre as moléculas com o grupo azoaromático com as que não possuem este grupo. Esses resultados estão em bom acordo com outros resultados encontramos na literatura para outros tipos de compostos azoaromáticos.(69)

No apêndice A apresentamos os resultados de um trabalho que realizamos em paralelo ao trabalho de doutoramento. Trata-se de um estudo sobre a absorção não linear ressonante em Ftalocianinas com Zinco. Neste trabalho utilizamos a Varredura Z com pulso simples e com trem de pulsos para investigar a dinâmica populacional e as propriedades de estado excitado deste composto e observamos a existência de processos de absorção saturada e absorção saturada reversa, em comprimentos de onda distintos, bem como a existência de um processo de absorção de dois fótons fora do regime ressonante.

No geral, concluímos que todos os materiais estudados apresentaram características únicas que os tornam interessantes do ponto de vista de aplicações tecnológicas na área da óptica não linear, como em limitadores ópticos, chaves ópticas e fotodinâmica. Posteriormente temos interesse em continuar o desenvolvimento da caracterização destes materiais, buscando inclusive a criação de protótipos de aplicações, como por exemplo, um sistema laser com os derivados de perilenos, que seja excitado por absorção de dois fótons. Os materiais derivados de fenil-bifenilamina ainda são bastante novos na literatura e merecem atenção especial em sua caracterização. Deste modo, temos um grande roteiro a seguir no seu desenvolvimento, passando por medidas de infravermelho e Raman para investigar, em outras coisas, os modos vibracionais característicos destas moléculas. As moléculas de acetilados de platina apresentam resultados que permitem a estes materiais atuarem tanto na área de absorvedores de dois fótons, como a área de materiais com propriedades de estado tripleto. Ambas as áreas apresentam inúmeras aplicações que tornam este composto bastante interessante que fazem com que a continuidade no estudo destas amostras seja algo necessário.

103

REFERÊNCIAS

1 BORN, M.; WOLF, E.. *Principles of optics* : electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1997.

2 MAIMAN, T. H.Stimulated optical radiation in ruby. *Nature*, v. 187, n. 4736, p. 493-494, 1960.

3 GARMIRE, E. Nonlinear optics. *Physics Today*, v. 47-5, n. 23, p. 23-24, 1994.

4 FEJER, M. M. Nonlinear optical frequency conversion. *Physics Today*, v. 47-5, n. 25, p. 25-32, 1994.

5 SHEN, Y. R. The principles of nonlinear optics. New York: J. Wiley, 1984.

6 BOYD, R. W. Nonlinear optics. Boston: Academic Press, 1992.

7 FRANKEN, P. A.; WEINREICH, G.; PETERS, C. W.; HILL, A. E. Generation of optical harmonics. *Physical Review Letters*, v. 7, n. 4, p. 118-119, 1961.

8 WANG, C.C.; RACETTE, G. W. Measurement of parametric gain accompanying optical difference frequency generation, *Applied Physics Letters*, v. 6, n. 8, p. 169-170, 1965.

9 YOUNG, M. Óptica e Lasers. São Paulo: Edusp, 1998.

10 OLIVEIRA, S. L.; CORREA, D. S.; MISOGUTI, L.; CONSTANTINO, C. J. L.; AROCA, R. F.; ZILIO, S. C.; MENDONCA, C. R.. Perylene derivatives with large two-photon-absorption cross-sections for application in optical limiting and upconversion lasing. *Advanced Materials*, v. 17, n. 15, p. 1890-1893, 2005.
11 CORREA, D. S.; OLIVEIRA, S. L.; MISOGUTI, L.; ZILIO, S. C.; AROCA, R. F.; CONSTANTINO, C. J. L.; MENDONCA, C. R. Investigation of the two-photon absorption cross-section in perylene tetracarboxylic derivatives: Nonlinear spectra and molecular structure. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 110, n. 20, p. 6433-6438, 2006.

12 ISHOW, E.; BROSSEAU, A.; CLAVIER, G.; NAKATANI, K.; PANSU, R. B.; VACHON, J. J.; TAUC, P.; CHAUVAT, D.; MENDONCA, C. R.; PIOVESAN, E. Twophoton fluorescent holographic rewritable micropatterning. *Journal of the American Chemical Society*, v. 129, n. 29, p. 8970-8971, 2007.

13 COOPER, T. M.; KREIN, D. M.; BURKE, A. R.; MCLEAN, D. G.; ROGERS, J. E.; SLAGLE, J. E.; FLEITZ, P. A.. Spectroscopic Characterization of a Series of Platinum Acetylide Complexes Having a Localized Triplet Exciton. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 110, n. 13, p. 4369-4375, 2006.

14 ROGERS, J. E.; SLAGLE, J. E.; KREIN, D. M.; BURKE, A. R.; HALL, B. C.; FRATINI, A.; MCLEAN, D. G.; FLEITZ, P. A.; COOPER, T. M.; DROBIZHEV, M.; MAKAROV, N. S.; REBANE, A.; KIM, K. Y.; FARLEY, R.; SCHANZE, K. S. Platinum acetylide two-photon chromophores. *Inorganic Chemistry*, v. 46, n. 16, p. 6483-6494, 2007.

15 YANG, Z.-D.; FENG, J.-K.; REM, A.-M. Theoretical Investigation of One- and Two-Photon Absorption Properties of Platinum Acetylide Chromophores. *Inorganic Chemistry*, v. 47, n. 23, p. 10841-10850, 2008.

16 SHEIK-BAHAE, M.; SAID, A. A.; VAN STRYLAND, E. W. High-Sensitivity, Single-Beam N2 Measurements. *Optics Letters*, v. 14, n. 17, p. 955-957, 1989.

17 SHEIK-BAHAE, M., SAID, A.A.; WEI, T. H.; HAGAN, D. J.; VAN STRYLAND, E. W. Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam. *Ieee Journal of Quantum Electronics*, v. 26, n. 4, p. 760-769, 1990.

18 DE BONI, L.; ANDRADE, A. A.; MISOGUTI, L.; MENDONCA, C. R.; ZILIO, S. C. Z-scan measurements using femtosecond continuum generation. *Optics Express*, v. 12, n. 17, p. 3921-3927, 2004.

19 PAINELLI, A. Vibronic contribution to static NLO properties: exact results for the DA dimer. *Chemical Physics Letters*, v. 285, n. 5-6, p. 352-358, 1998.

20 FOWLES, G. R. Introduction to modern optics. New York: Holt Rinehart and Winston, 1975.

21 ARAÚJO, C. B. *Óptica Não Linear*. Pernambuco: VII Escola de Verão Jorge André Swieca, 2001.

22 HE, G. S.; ZHAO, C. F.; BHAWALKAR, J. D. ; PRASAD, P. N.. Two-photon pumped cavity lasing in novel dye doped bulk matrix rods. *Applied Physics Letters*, v. 67, n. 25, p. 3703-3705, 1995.

23 DENK, W.; STRICKLER, J. H.; WEBB, W. W. Two-photon laser scanning fluorescence microscopy. *Science*, v. 248, n.4951, p. 73-76, 1990.

24 HE, G. S.; YUAN, L. X.; CUI, Y. P.; LI, M.; PRASAD, P. N. Studies of two-photon pumped frequency-upconverted lasing properties of a new dye material. *Journal of Applied Physics*, v. 81, n. 6, p. 2529-2537, 1997.

25 LAWRENCE, B.; TORRULELLAS, W. E.; CHA, M.; SUNDHEIMER, M. L.; STEGEMAN, G. I.; METH, J.; ETERNAD, S.; BAKER, G. Identification and role of 2-photon excited states in a Pi-conjugated polymer. *Physical Review Letters*, v. 73, n. 4, p. 597-600, 1994.

26 YOSHINO, F.; POLYAKOV, S.; LIU, M.; STEGEMAN, G. Observation of threephoton enhanced four-photon absorption. *Physical Review Letters*, v. 91, n. 6, p. 063902-063901, 2003.

27 TORRULELLAS, W. E.; LAWRENCE, B. L.; STEGEMAN, G. I.; BAKER, G.. Two-photon saturation in the band gap of a molecular quantum wire. *Optics Letters*, v. 21, n. 21, p. 1777-1779, 1996.

28 RESNICK, R. E. A. R. Física Quântica. Rio de Janeiro: Editora Campus, 1986.

29 POLYAKOV, S.; YOSHINO, F.; LIU, M.; STEGEMAN, G. Nonlinear refraction and multiphoton absorption in polydiacetylenes from 1200 to 2200 nm. *Physical Review B*, v. 69, n. 11, p. 115421(1-11), 2004.

30 DE BONI, L.; ANDRADE, A. A.; CORREA, D. S.; BALOGH, D. T.; ZILIO, S. C.; MISOGUTI, L.; MENDONCA, C. R. Nonlinear absorption spectrum in MEH-PPV/chloroform solution: A competition between two-photon and saturated absorption processes. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, n. 17, p. 5221-5224, 2004.

31 ANTONOV, L.; KAMADA, K.; OHTA, K.; KAMOUNAH, F. S. A systematic femtosecond study on the two-photon absorbing D-pi-A molecules-pi-bridge nitrogen insertion and strength of the donor and acceptor groups. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 5, n. 6, p. 1193-1197, 2003.

32 SAKURAI, J. J. Modern Quantum Mechanics. New York: Addison - Wesley, 1984.

33 BIRGE, R. R.; PIERCE, B. M. Theoretical-Analysis of the 2-Photon Properties of Linear Polyenes and the Visual Chromophores. *Journal of Chemical Physics*, v. 70, n. 1, p. 165-178, 1979.

34 KAMADA, K.; OHTA, K.; YOICHIRO, I.; KONDO, K. Two-photon absorption properties of symmetric substituted diacetylene: drastic enhancement of the cross section near the one-photon absorption peak. *Chemical Physics Letters*, v. 372, n. 3-4, p. 386-393, 2003.

35 NALWA, H. S.; MIYATA, S. Nonlinear optics of organic molecules and polymers. Boca Raton, Fla.: CRC Press, 1997.

36 BRÉDAS, J. L.; ADANT, C.; TACKX, P.; PERSOONS, A. 3rd-order nonlinearoptical response in oprgnaic materials – theoretical and experimental aspects. *Chemical Reviews*, v. 94, n. 1, p. 243-278, 1994.

37 REITZ, J. R.; CHRISTY, F. J. M. A. R. W. *Fundamentos da Teoria Eletromagnética*. Rio de Janeiro: Editora Campus, 1982.

38 De BONI, L.; MISOGUTI, L; MENDONÇA, C R; ZILIO, S C. Dependence of twophoton absorption with the temperature in azoaromatic compounds. In: Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 27, 2004, Poços de Caldas. Anais da Comissão Brasileira de Óptica - 2004, 1 CD-ROM.

39 ABBOTTO, A.; BEVERINA, L.; BOZIO, R.; FACCHETTI, A.; FERRANTE, C.; PAGANI, G. A.; PEDRON, D.; SIGNORINI, R. Novel heterocycle-based two-photon absorbing dyes. *Organic Letters*, v. 4, n. 9, p. 1495-1498, 2002.

40 ZHOU, W. H.; KUEBLER, S. M.; BRAUN, K. L.; YU, T. Y.; CAMMACK, J. K.; OBER, C. K.; PERRY, J. W.; MARDER, S. R. An efficient two-photon-generated photoacid applied to positive-tone 3D microfabrication. *Science*, v. 296, n. 5570, p. 1106-1109, 2002.

41 BELFIELD, K. D.; MORALES, A. R.; KANG, B. S.; HALES, J. M.; HAGAN, D. J.; VAN STRYLAND, E. W.; CHAPELA, V. M.; PERCINO, J. Synthesis, characterization, and optical properties of new two-photon-absorbing fluorene derivatives. *Chemistry of Materials*, v. 16, n. 23, p. 4634-4641, 2004.

42 POND, S. J. K.; TSUTSUMI, O.; RUMI, M.; KWON, O.; ZOJER, E.; BREDAS, J. L.; MARDER, S. R.; PERRY, J. W. Metal-ion sensing fluorophores with large twophoton absorption cross sections: Aza-crown ether substituted donor-acceptor-donor distyryl benzenes. *Journal of the American Chemical Society*, v. 126, n. 30, p. 9291-9306, 2004.

43 ALBOTA, M.; BELJONE, D.; BREDA, J. L.; EHRLICH, J. E.; FU, J. Y.; HEIKAL, A. A.; HESS, S. E.; KOGEJ, T. ; LEVIN, M. D. ; MARDER, S. ; MCCORD-MAUGHON, D. ; PERRY, J. W.; ROCKEL, H.; RUMI, M.; SUBRAMANIAN, G.; WEBB, W. W.; WU, X. L.; XU, C. Design of organic molecules with large two-photon absorption cross section. *Science*, v. 281, n. 5383, p. 1653-1656, 1998.

44 BELFIELD, K. D.; MORALES, A. R.; HALES, J. M.; HAGAN, D. J.; VAN STRYLAND, E. W.; CHAPELA, V. M.; PERCINO, J. Linear and two-photon photophysical properties of a series of symmetrical diphenylaminofluorenes. *Chemistry of Materials*, v. 16, n. 11, p. 2267-2273, 2004.

45 MONGIN, O.; PORRES, L.; MOREAUX, L.; MERTZ, J.; BLANCHARD-DESCE, M. Synthesis and photophysical properties of new conjugated fluorophores designed for two-photon-excited fluorescence. *Organic Letters*, v. 4, n. 5, p. 719-722, 2002.

46 YOO, J.; YANG, S. K.; JEONG, M. Y.; AHN, H. C.; JEON, S. J.; CHO, B. R. Bis-1,4(p-diarylaminostryl)-2,5-dicyanobenzene derivatives with large two-photon absorption cross-sections. *Organic Letters*, v. 5, n. 5, p. 645-648, 2003.

47 BARTHOLOMEW, G. P.; RUMI, M.; POND, S. J. K.; PERRY, J. W.; TRETIAK, S.; BAZAN, G. C. Two-photon absorption in three-dimensional chromophores based on 2.2 - paracyclophane. *Journal of the American Chemical Society*, v. 126, n. 37, p. 11529-11542, 2004.

48 ADACHI, M.; MURATA, Y.; NAKAMURA, S. Spectral Similarity and Difference of Naphthalenetetracarboxylic Dianhydride, Perylenetetracarboxylic Dianhydride, and Their Derivatives. *Journal of Physical Chemistry*, v. 99, n. 39, p. 14240-14246, 1995.

49 ANTUNES, P. A.; CONSTANTINO, C. J. L.; AROCA, R.; DUFF, J. Reflection absorption infrared spectra of thin solid films. Molecular orientation and film structure. *Applied Spectroscopy*, v. 55, n. 10, p. 1341-1346, 2001.

50 HOROWITZ, G. H.; KOUKI, F.; SPEARMAN, P.; FICHOU, D.; NOGUES, C. ; PNA, X. ; GARNIER, F. Evidence for n-type conduction in a perylene tetracarboxylic diimide derivative *Advanced Materials*, v. 8, n. 3, p. 242-245, 1996.

51 LOHMANNSROBEN, H. G.; LANGHALS, H. Laser performance of perylenebis(dicarboximide) dyes with long secondary alkyl chains. *Applied Physics B*, v. 8, n. 6, p. 449-452, 1989.

52 DUFF, J.; HOR, A.M.; MELNYK, A.R.; TENEY, D. SPIE Hard Copy and Printing Materials, Media and Process, v. 184, n. 8, p. 1253-1254, 1990.

53 DE BONI, L.; CONSTANTINO, C. J. L.; MISOGUTI, L.; AROCA, R. F.; ZILIO, S. C.; MENDONCA, C. R. Two-photon absorption in perylene derivatives. *Chemical Physics Letters*, v. 371, n. 5-6, p. 744-749, 2003.

54 YANG, Z. D.; FENG, J. K.; REN, A. M. Theoretical investigation of one-photon and two-photon absorption properties for multiply N-confused porphyrins *Journal of Physical Chemistry A*, v. 110, n. 51, p. 13956-13965, 2006.

55 ZHOU, X.; REN, A. M.; FENG, J. K. An insight into a novel class of self-assembled porphyrins: Geometric structure, electronic structure, one- and two-photon absorption properties. *Chemistry-a European Journal*, v. 10, n. 22, p. 5623-5631, 2004.

56 BELFIELD, K. D.; HAGAN, D. J.; VAN STRYLAND, E. W.; SCHAFER, K. J.; NEGRES, R. A. New two-photon absorbing fluorene derivatives: Synthesis and nonlinear optical characterization. *Organic Letters*, v. 1, n. 10, p. 1575-1578, 1999.

57 WEBER, M. J.; SMITH, D. M. A. W. L. Non-linear refractive index of glasses and crystals, *Optical Engineering*, v. 17, n. 5, p. 463-469, 1978.

58 FRIBERG, S. R.; SMITH, W. Nonlinear optical-glasses for ultrafast optical switches. *Ieee Journal of Quantum Electronics*, v. 23, n. 12, p. 2089-2094, 1987.

59 AIDAR, R.; CHASE, L. L.; PAYNE, S. A. Nonlinear refractive index measurements of glasses using 3-wave frequency mixing. *Journal of the Optical Society of America B*, v. 4, n. 5, p. 875-878, 1987.

60 OWYOUNG, A. Ellipse rotation studies in laser host materials. *Ieee Journal of Quantum Electronics*, v. 9, n. 11, p. 1064-1069, 1973.

61 WILLIAMS, W. E.; SOILEAU, M. J.; STRYLAND, E. W. V. Optical switching and N2 measurements in CS₂. *Optics Communications*, v. 50, n. 4, p. 256-260, 1984.

62 WANGSNESS, R. K. Electromagnetic Fields. New York: John Wiley & Sons, 1986.

63 YOSHINO, F.; POLYAKOV, S.; LIU, M. G.; STEGEMAN, G. Observation of threephoton enhanced four-photon absorption. *Physical Review Letters*, v. 91, n. 6, p. 063902 1-4, 2003.

64 BONI, L. D. *Não linearidades ópticas em azocompostos*. 2004. 150 f. Tese (Doutorado em Física Básica). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

65 ALFANO, R. R.; SHAPIRO, S. L. Direct distortion of electronic clouds of rare-gas atoms in intense electric fields. *Physical Review Letters*, v. 24, n. 22, p. 1217-1220, 1970.

66 ALFANO, R. R. The supercontinuum Laser Source. Berlin: Springer New York, 1989.

67 DE BONI, L.; PIOVESAN, E.; MISOGUTI, L.; ZILIO, S. C.; MENDONCA, C. R. Two-photon absorption dependence on the temperature for azoaromatic compounds: Effect of molecular conformation. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 111, n. 28, p. 6222-6224, 2007.

68 HERNANDEZ, F. E.; MARCANO, A.; ALVARADO, Y.; BIONDI, A.; MAILLOTTE, H. Measurement of nonlinear refraction index and two-photon absorption in a novel organometallic compound. *Optics Communications*, v. 152, n. 1-3, p. 77-82, 1998.

69 DE BONI, L.; MISOGUTI, L.; ZILIO, S. C.; MENDONCA, C. R. Degenerate Two-Photon Absorption Spectra in Azoaromatic Compounds. *ChemPhysChem*, v. 6, n. 6, p. 1121-1125, 2005.

70 ZOJER, E.; BELJONNE, D.; KOGEJ, T.; VOGEL, H.; MARDER, S. R.; PERRY, J. W.; BREDAS, J. L. Tuning the two-photon absorption response of quadrupolar organic molecules. *Journal of Chemical Physics*, v. 116, n. 9, p. 3646-3658, 2002.

71 ORR, B. J.; WARD, J. F. Perturbation Theory of Non-Linear Optical Polarization of an Isolated System. *Molecular Physics*, v. 20, n. 3, p. 513-517, 1971.

72 KOGEJ, T.; BELJONNE, D.; MEYERS, F.; PERRY, J. W.; MARDER, S.; BREDAS, J. L. Mechanisms for enhancement of two-photon absorption in donor-acceptor conjugated chromophores. *Chemical Physics Letters*, v. 298, n. 1, p. 1-6, 1998.

73 DE BONI, L.; CONSTANTINO, C. J. L.; MISOGUTI, L.; AROCA, R. F.; ZILIO, S.C.; MENDONÇA, C. R. Two-photon absorption in perylene derivatives. *Chemical Physics Letters*, v. 371, n. 5-6, p. 744-749, 2003.

74 ENGEL, E.; KOSCHORRECK, M.; LEO, K.; HOFFMANN, M. Ultrafast relaxation in quasi-one-dimensional organic molecular crystals. *Physical Review Letters*, v. 95, n. 15, p. 157403 1-4, 2005.

75 RODRIGUEZ-LLORENTE, S.; AROCA, R.; DUFF, J. Infrared and Raman spectra of thin solid films of 1,2-bis(propylimido perylene) ethane. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 55, n. 5, p. 969-978, 1999.

76 CONSTANTINO, C. J. L.; AROCA, R. F. Surface-enhanced resonance Raman scattering imaging of Langmuir-Blodgett monolayers of bis(benzimidazo)perylene on silver island films. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 31, n. 10, p. 887-U883, 2000.

77 AROCA, R. F.; CONSTANTINO, C. J. L.; DUFF, J. Surface-enhanced Raman scattering and imaging of Langmuir-Blodgett monolayers of bis(phenethylimido)perylene on silver island films. *Applied Spectroscopy*, v. 54, n. 8, p. 1120-1125, 2000.

78 BIRGE, R. R.; PARSONS, B.; SONG, Q. W.; TALLENT, J. R. *Molecular electronics*, London : Blackwell Science, 1997.

79 PETICOLA.W. L. Multiphoton Spectroscopy. *Annual Review of Physical Chemistry*, v. 18, n. 1, p. 233-237, 1967.

80 CRAIG, D. P.; THIRUNAMACHANDRAN, T. *Molecular Quantum Electrodynamics:* An introduction to radiation molecule interaction. NY: Dover Publications, 1998.

81 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, v. 140, n. 4A, p. 1133-1139, 1965.

82 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, v. 136, n. 3, p. 864-891, 1964.

83 FRISCH, M. J. et al., Gaussian 03. Gaussian Inc., Pittsburg, PA:2003

84 BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry .3. The role of exact exchange. *Journal of Chemical Physics*, v. 98, n. 7, p. 5648-5652, 1993.

85 FRISCH, M. J.; POPLE, J. A.; BINKLEY, J. S. Self-consistent molecular-orbital methods .25. supplementary functions for gaussian-basis sets.. *Journal of Chemical Physics*, v. 80, n. 7, p. 3265-3269, 1984.

86 BAUERNSCHMITT, R.; AHLRICHS, R. Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory. *Chemical Physics Letters*, v. 256, n. 4-5, p. 454-464, 1996.

87 STRATMANN, R. E.; SCUSERIA, G. E.; FRISCH, M. J. An efficient implementation of time-dependent density-functional theory for the calculation of excitation energies of large molecules. *Journal of Chemical Physics*, v. 109, n. 19, p. 8218-8224, 1998.

88 CASIDA, M. E.; JAMORSKI, C.; CASIDA, K. C.; SALAHUB, D. R. Molecular excitation energies to high-lying bound states from time-dependent density-functional response theory: Characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionization threshold. *Journal of Chemical Physics*, v. 108, n. 11, p. 4439-4449, 1998.

89 ADAMO, C.; SCUSERIA, G. E.; BARONE, V. Accurate excitation energies from time-dependent density functional theory: Assessing the PBE0 model. *Journal of Chemical Physics*, v. 111, n. 7, p. 2889-2899, 1999.

90 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, v. 77, n. 18, p. 3865-3868, 1996.

91 YANAI, T.; TEW, D. P.; HANDY, N. C. A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chemical Physics Letters*, v. 393, n. 1-3, p. 51-57, 2004.

92 SALEK, P.; VAHTRAS, O.; GUO, J. D.; LUO, Y.; HELGAKER, T.; AGREN, H. Calculations of two-photon absorption cross sections by means of density-functional theory. *Chemical Physics Letters*, v. 374, n. 5-6, p. 446-452, 2003.

93 SALEK, P.; VAHTRAS, O.; GUO, J. D.; LUO, Y.; HELGAKER, T.; AGREN, H. Calculations of two-photon absorption cross sections by means of density-functional theory. *Chemical Physics Letters*, v. 374, n. 5-6, p. 446-452, 2003.

94 DALTON et al., *Dalton, a molecular electronic structure program, Release 2.0,* Disponível em:< *http://www.kjemi.uio.no/dalton/dalton.html*>. Acesso em: 06/08/2005.

95 POWELL, C. E.; HURST, S. K.; MORRALL, J. P.; CIFUENTES, M. P.; ROBERTS, R. L.; SAMOC, M.; HUMPHREY., M. G. Organometallic Complexes for Nonlinear Optics. 39.1 Syntheses and Third-Order Nonlinear Optical Properties of First-Generation Peripherally Metalated Arylalkynyl Dendrimers. *Organometallics*, v. 26, n. 18, p. 4456-4463, 2007.

96 MCKAY, T. J.; BOLGER, J. A.; STAROMLYNSKA, J.; DAVY, J. R. Linear and nonlinear optical properties of platinum-ethynyl. *Journal of Chemical Physics*, v. 108, n. 13, p. 5537-5541, 1998.

97 MCKAY, T. J.; STAROMLYNSKA, J.; DAVY, J. R.; BOLGER, J. A. Cross sections for excited-state absorption in a Pt : ethynyl complex. *Journal of the optical society of America B*, v. 18, n. 3, p. 358-362,2001.

98 MCKAY, T. J.; STAROMLYNSKA, J.; WILSON, P.; DAVY, J. R. Nonlinear luminescence spectroscopy in a Pt : ethynyl compound. *Journal of Applied Physics*, v. 85, n.3, p. 1337-1341, 1999.

99 STAROMLYNSKA, J.; CHAPPLE, P. B.; DAVY, J. R.; MCKAY, T. J. Platinum ethynyl compound for optical limiting. *Proceedings SPIE*, v. 2229, n. 1, p. 59-66, 1994.

100 STAROMLYNSKA, J.; MCKAY, T. J.; BOLGER, J. A.; DAVY, J. R. Evidence for broadband optical limiting in a Pt : ethynyl compound. *Journal of the optical society of America B*, v. 15, n. 6, p. 1998.

101 STAROMLYNSKA, J.; MCKAY, T. J.; WILSON, P. J. Broadband optical limiting based on excited state absorption in Pt : ethynyl. *Journal of Applied Physics*, v. 88, n. 4, p. 1731-136, 2000.

102 VESTBERG, R.; WESTLUND, R.; ERIKSSON, A.; LOPES, C.; CARLSSON, M.; ELIASSON, B.; GLIMSDAL, E.; LINDGREN, M.; MALSTRON, E. Dendron Decorated Platinum(II) Acetylides for Optical Power Limiting. *Macromolecules*, v. 39, n. 6, p. 2238-2246, 2006.

103 STEWART, J. J. P. Optimization of Parameters for Semi-empirical Methods V: Modification of NDDO approximations and Application to 70 Elements. *Journal of Molecular Modeling*, v. 13, n.12, p. 1173-1213, 2007.

104 STEWART, J. J. P. *MOPAC2009*. Disponível em: < http://OpenMOPAC.net>. Acesso em: 15/09/2008.

105 MCKAY, T. J.; STAROMLYNSKA, J.; WILSON, P.; DAVY, J. Nonlinear luminescence spectroscopy in a Pt : ethynyl compound. *Journal of Applied Physics*, v. 85, n. 3, p. 1337-1341, 1999.

106 ROGERS, J. E.; HALL, B. C.; HUFNAGLE, D. C.; SLAGLE, J. E.; AULT, A.; MCLEAN, D. G.; FLEITZ, P. A.; COOPER, T. M. Effect of platinum on the photophysical properties of a series of phenyl-ethynyl oligomers *Journal of Chemical Physics*, v. 122, n. 21, p. 214701-214708, 2005.

107 ROGERS, J. E.; COOPER, T. M.; FLEITZ, P. A.; GLASS, D. J.; MCLEAN, D. G. Photophysical Characterization of a Series of Platinum(II)-Containing Phenyl-Ethynyl Oligomers. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 106, n. 43, p. 10108-10115, 2002.

108 BELFIELD, K. D.; BONDAR, M. V.; HERNANDEZT, F. E.; PRZHONSKA, O. V.; YAO, S. Two-photon absorption cross section determination for fluorene derivatives: Analysis of the methodology and elucidation of the origin of the absorption processes. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 111, n. 44, p. 12723-12729, 2007.

109 BHASKAR, A.; RAMAKRISHNA, G.; LU, Z. K.; TWIEG, R.; HALES, J. M.; HAGAN, D. J.; VAN STRYLAND, E.; GOODSON, T. Investigation of two-photon absorption properties in branched alkene and alkyne chromophores. *Journal of the American Chemical Society*, v. 128, n. 36, p. 11840-11849, 2006.

110 GLIMSDAL, E.; ELIASSON, B.; MINAEV, B.; LINDFREN, M. Excited States and Two-Photon Absorption of Some Novem Thiophenyl Pt(II)-Ethynyl Derivatives. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 111, n. 2, p. 244-250, 2007.

111 JONES, S. C.; COROPCEANU, V.; BARLOW, S.; KINNIBRUGH, T.; TIMOFEEVA; T.; BREDAS, J. L.; MARDER, S. R. Delocalization in platinum-alkynyl systems: A metal-bridged organic mixed-valence compound. *Journal of the American Chemical Society*, v. 126, n. 38, p. 11782-11783, 2004.

112 WOHRLE, D.; MEISSNER, D. Organic solar-cells. *Advanced Materials*, v. 3, n. 3, p. 129-138, 1991.

113 WOHRLE, D.; SCHLETTWEIN, D.; KIRSCHENMANN, M.; KANEKO, M.; YAMADA, A. The combination o fphtalocyanines and plymers for electrochemically and photoelectrochemically induced processes. *Seminar on Macromolecule-Metal Complexes*, Lawrenceville, p. 1239-1259, 1989.

114 DANZIGER, J.; DODELET, J. P.; LEE, P.; NEBESNY, K. W.; ARMSTRONG, N. R. Heterojunctions formed from phthalocyanine and perylene thin-films - photochemical characterization. *Chemistry of Materials*, v. 3, n. 5, p. 821-829, 1991.

115 DOUGHERTY, T. J.; KAUFMAN, J. E.; GOLDFARB, A.; WEISHAUPT, K. R.; BOYLE, D.; MITTLEMAN, A. Photoradiation Therapy for Treatment of Malignant-Tumors. *Cancer Research*, v. 38, n. 8, p. 2628-2635, 1978.

116 FISHER, A. M. R.; MURPHREE, A. L.; GOMER, C. J. Clinical and Preclinical Photodynamic Therapy. *Lasers in Surgery and Medicine*, v. 17, n. 1, p. 2-31, 1995.

117 BLACK, H. S.; MATHEWSROTH, M. M. Protective role of butylated hydroxytoluene and certain carotenoids in photocarcinogenesis. *Photochemistry and Photobiology*, v. 53, n. 5, p. 707-716, 1991.

118 ROSENTHAL, I. Phthalocyanines as photodynamic sensitizers. *Photochemistry and Photobiology*, v. 53, n. 6, p. 859-&, 1991.

119 CALVETE, M.; YANG, G. Y.; HANACK, M. Porphyrins and phthalocyanines as materials for optical limiting. *Synthetic Metals*, v. 141, n. 3, p. 231-243, 2004.

120 LIU, M. O.; TAI, C. H.; HU, A. T.; WEI, T. H. Reverse saturable absorption of lanthanide bisphthalocyanines and their application for optical switches. *Journal of Organometallic Chemistry*, v. 689, n. 12, p. 2138-2143, 2004.

121 PERRY, J. W.; MANSOUR, K.; MARDER, S. R.; PERRY, K. J.; ALVAREZ, D.; CHOONG, I. Enhanced Reverse Saturable Absorption and Optical Limiting in Heavy-Atom-Substituted Phthalocyanines. *Optics Letters*, v. 19, n. 9, p. 625-627, 1994.

122 MENDONÇA, C. R.; GAFFO, L.; MISOGUTI, L.; MOREIRA, W. C.; OLIVEIRA, O. N.; ZILIO, S. C. Characterization of dynamic optical nonlinearities in ytterbium bisphthalocyanine solution. *Chemical Physics Letters*, v. 323, n. 3-4, p. 300-304, 2000.

123 SHIRK, J. S.; PONG, R. G. S.; BARTOLI, F. J.; SNOW, A. W. Optical Limiter Using a Lead Phthalocyanine. *Applied Physics Letters*, v. 63, n. 14, p. 1880-1882, 1993.

124 SHIRK, J. S.; LINDLE, J. R.; BARTOLI, F. J.; BOYLE, M. E. 3rd-Order Optical Nonlinearities of Bis(Phthalocyanines). *Journal of Physical Chemistry*, v. 96, n. 14, p. 5847-5852, 1992.

125 HERNANDEZ, F. E.; YANG, S.; VAN STRYLAND, E. W.; HAGAN, D. J. Highdynamic-range cascaded-focus optical limiter. *Optics Letters*, v. 25, n. 16, p. 1180-1182, 2000.

126 MISOGUTI, L.; MENDONCA, C. R.; ZILIO, S. C. Characterization of dynamic optical nonlinearities with pulse trains. *Applied Physics Letters*, v. 74, n. 11, p. 1531-1533, 1999.

127 DE BONI, L.; REZENDE, D. C. J.; MENDONCA, C. R. Reverse saturable absorption dynamics in indocyanine green. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, v. 190, n. 1, p. 41-44, 2007.

128 OGUNSIPE, A.; CHEN, J. Y.; NYOKONG, T. Photophysical and photochemical studies of zinc(II) phthalocyanine derivatives - effects of substituents and solvents. *New Journal of Chemistry*, v. 28, n. 7, p. 822-827, 2004.

118

129 TURRO, N. J. Modern molecular photochemistry. California: University Science Books, 1991.

130 NIKOLAITCHIK, A. V.; KORTH, O.; RODGERS, M. A. J. Crown ether substituted monomeric and cofacial dimeric metallophthalocyanines. 1. Photophysical studies of the free base, zinc(II), and copper(II) variants. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 103, n. 38, p. 7587-7596, 1999.

131 NIKOLAITCHIK, A. V.; RODGERS, M. A. J. Crown ether substituted monomeric and cofacial dimeric metallophthalocyanines. 2. Photophysical studies of the cobalt(II) and nickel(II) variants. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 103, n. 38, p. 7597-7605, 1999.

APÊNDICE A

Absorção não linear ressonante em Zn- ftalocianinas

"A ausência da evidência não significa evidência da ausência." (Carl Sagan)

APÊNDICE A: Absorção não linear ressonante em Zn- ftalocianinas

A.1 INTRODUÇÃO

Ftalocianinas são compostos orgânicos macrocíclicos que possuem alta estabilidade química, que podem ter suas propriedades ópticas e elétricas controladas através da variação dos grupos periféricos e de seu íon metálico central. Estas propriedades fazem das ftalocianinas candidatas para uma grande gama de aplicações, de células solares (112-114) a terapia fotodinâmica para o tratamento de câncer.(115-118) Compostos macrocíclicos como as ftalocianinas costumam apresentar altas não linearidades ópticas (119-122), apresentando também intensa absorção saturada reversa (ASR) (123), a qual vem sendo utilizada em várias aplicações, como em limitação óptica (124, 125), por exemplo. Como mencionado acima, estes materiais podem ser sintetizados de várias maneiras diferentes, através da inclusão de grupos funcionais. Deste modo, é possível ajustar as propriedades químicas e físicas deste material realizando este tipo de controle molecular, através da escolha adequada dos grupos ou íons metálicos a serem utilizados.

A ASR ocorre quando a seção de choque de absorção do estado excitado é maior que a seção de choque do estado fundamental. No geral, nas moléculas macrocíclicas a ASR resulta de um cruzamento intersistemas a partir de um estado excitado singleto para o estado excitado tripleto. A eficiência da ASR depende de propriedades dos estados excitados, como tempo de relaxação, tempo de cruzamento intersistemas e seções de choque. Assim, é importante conhecer as propriedades de estado excitado dos compostos caso haja interesse em utilizá-los em determinadas aplicações.



Figura A1 - Estrutura molecular da ZnPc

Neste trabalho, utilizamos as técnicas de Varredura Z com pulso único (17) e com trem de pulsos (VZTP) (126), em 532 nm, para investigar as propriedades dinâmicas e de estado excitado de ftalocianinas contendo um Zn em sua região central, chamada de ZnPc, a qual tem a estrutura molecular apresentada na Fig. A1. Com o intuito de auxiliar nas conclusões a respeito das propriedades envolvidas nas transições de estado excitado na ZnPc, também realizamos medias de absorção não linear no intervalo entre 450 a 710 nm, utilizando a técnica de Varredura Z com contínuo de luz branca.(18) O espectro de absorção não linear ressonante da ZnPc apresenta absorção saturada (AS) e ASR, dependendo do comprimento de onda de excitação. Compreender a influência da estrutura química nos parâmetros espectroscópicos do estado excitado pode nos ajudar no desenvolvimento de compostos com melhores propriedades ópticas.

A.2 Métodos e experimentos

As amostras de ZnPc foram diluídas em DMSO com concentração de 1.2×10^{17} moléculas/cm³. As medidas de absorção linear a temperatura ambiente foram realizadas no espectrômetro Cary 17, com concentração 6 vezes menor do que a utilizada nas medidas ópticas não lineares. Em todos os experimentos a amostra foi acondicionada em uma cubeta de quartzo de 2 mm de caminho óptico.

O tempo de vida de fluorescência, τ_f , foi medido excitando a solução de ZnPc em 532 nm com um sistema laser Nd:YAG (*mode-locked* e *Q-switched*). O sinal de fluorescência foi coletado por uma fibra óptica e um detector rápido (~500 ps) ligado a um osciloscópio digital (1 GHz). O espectro de fluorescência foi medido um espectrômetro com fibra óptica, com resolução de 2 nm.

A dinâmica de absorção não linear das ZnPc foi medida utilizando duas configurações da técnica de Varredura Z em 532 nm. Inicialmente, utilizamos a técnica convencional de Varredura Z com pulso único (17), que consiste em monitorar as mudanças na transmitância normalizada, conforme a amostra translada através do foco do feixe laser (eixo z). A transmitância normalizada é então obtida através da razão entre seu valor na posição z com o seu valor em uma posição distante da região focal. A outra configuração utilizada foi a técnica de VZTP (126), a qual nos permite mapear as dinâmicas não lineares na escala de tempo de nanossegundos. Nesta técnica, a medida que a amostra se move ao longo do eixo focal do feixe laser, o perfil do trem de pulsos, oriundo do laser *mode-locked Q-switched* é medido. Ao final da medida, a assinatura da Varredura Z é obtida para cada pulso individualmente. A técnica de VZTP utiliza trem de pulsos com 20 pulsos, cada um com 70 ps e separados por 13 ns. Para a Varredura Z de pulso único, utilizamos uma célula Pockels entre dois polarizadores cruzados para extrair apenas um pulso do trem de pulsos. Nestes experimentos, utilizamos uma taxa de repetição de 10 Hz para eliminar efeitos térmicos acumulativos.

Por fim, as medidas de absorção não linear das ZnPc foram obtidas pela técnica de Varredura Z com contínuo de luz branca.(18) O contínuo de luz branca é gerado através da focalização de um feixe de 150 fs, com 775 nm de comprimento de onda, em uma

célula de água de 3 cm. Tipicamente, gera-se cerca de 8 µJ de luz branca contínua no visível, utilizando-se cerca de 0.3 mJ do laser em 775 nm. O feixe é então re-colimado, e segue através de um filtro que remove a região infravermelha e o pulso de bombeio do espectro de luz branca. Em nosso experimento, a luz branca utilizada apresenta 300 nm de largura, entre 450 e 750 nm, com aproximadamente 5 ps de *chirp* positivo. O restante da técnica utiliza o mesmo conceito da Varredura Z tradicional (17), exceto pelo sistema de detecção que nos da uma resolução superior (2~5 nm) para o espectro de seção de choque de absorção.

A.3 Resultados e discussão

A Fig. A2 apresenta os espectros de absorção linear e de fluorescência do composto ZnPc diluído em DMSO. Desta figura, podemos observar uma forte banda de absorção em torno de 670 nm, relacionada à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ da banda Q. Neste ponto é importante salientar que, em 532 nm, que foi o comprimento de onda utilizado nas medidas não lineares com pulsos de picossegundos, praticamente não há absorção linear. O espectro de fluorescência (linha cinza na Fig. A2), obtido com excitação em 532 nm, apresenta um forte pico em torno de 700 nm. O tempo de vida de fluorescência $\tau_f = (4.3 \pm 0.2)$ ns foi determinado ajustando a curva de decaimento da fluorescência obtida pelo detector rápido com uma exponencial simples.



Figura A2 - Espectro de absorção (linha preta) e fluorescência (linha cinza) da ZnPc em DMSO.

A Fig. A3(a) mostra a redução da transmitância normalizada em função da intensidade de pulso para o experimento de Varredura Z com pulso único, mostrando a evidência de ASR. Ainda nesta figura, cada ponto corresponde ao valor mínimo da transmitância normalizada obtida nas medidas de Varredura Z de pulso único, ilustrada na Fig. A3(b). Para ajustar estes dados, utilizamos um diagrama de três níveis de energia, como mostrado no *inset* da Fig. A3(a), representando apenas os estados singletos da molécula. Os estados tripleto podem ser ignorados devido a duração do pulso (70 ps), que é muito menos que o tempo de cruzamento intersistemas. Assumimos também que uma pequena população é criada em S_n para os níveis de irradiação utilizadas. Além disso, o tempo de vida do estado S_n esta na escala de tempo de femtossegundos.



Figura A3 - (a) Transmitância normalizada em função da intensidade do pulso obtida no experimento de Varredura Z com pulso único em 532 nm. O inserção mostra o diagrama de três níveis de energia utilizado para modelar este processo. (b) Assinaturas de Varredura Z obtidas neste experimento para três intensidades de pulso distintas.

Assim, de acordo com o diagrama de níveis de energia proposto, as equações de taxa que descrevem a fração de moléculas nos dois primeiros estados singleto são:

$$\frac{dn_{s_0}}{dt} = -W_{01}n_{s_0} + \frac{n_{s_1}}{\tau_{10}}$$
(A1)

$$\frac{dn_{s_1}}{dt} = W_{01}n_{s_0} - \frac{n_{s_1}}{\tau_{10}} \tag{A2}$$

em que $1/\tau_{10} = 1/\tau_r + 1/\tau_{ic}$ é o tempo de vida do primeiro estado excitado, $\tau_r \approx 20$ ns e $\tau_{is} \approx 13$ ns são os tempos de vida radiativos e de conversão interna, respectivamente. Estes tempos são calculados de acordo com a ref. (127). n_{si} é a fração de população do estado singleto (S_i), com $n_{So} + n_1 = 1$. $W_{01} = \sigma_{01}I(t)/hv$ é a taxa de transição de um fóton, em que σ_{01} é a seção de choque de absorção de um fóton em 532 nm. O conjunto de equações diferenciais é resolvido numericamente utilizando um perfil temporal Gaussiano para o pulso laser. A dependência temporal da absorção durante a excitação é dada por:

$$\alpha(t) = N[n_{s_0}(t)\sigma_{01} + n_{s_1}(t)\sigma_{1n}]$$
(A3)

em que N é a concentração e σ_{1n} é a seção de choque do estado excitado. A transmitância pode ser determinada através da integração da lei de Beer dI/dz = - α (t) I(t), em toda a espessura da amostra. Como o sistema de detecção de nosso sistema mede a fluência do pulso, também precisamos realizar a integração na largura do pulso. O resultado é então normalizado com relação à energia transmitida linearmente e usado para ajustar os dados obtidos na Fig. A3(a) (linha sólida). O coeficiente de absorção, α_{01} , é obtido a partir do espectro de absorção linear e é utilizado para calcular a seção de choque de absorção do estado fundamental através da relação $\sigma_{01} = \alpha_{01}$ N. Assim, o único parâmetro realmente ajustável que nos resta é σ_{1n} . O valor que obtivemos a partir do ajuste foi de $\sigma_{1n} = (1.6 \pm$ 0.1) x 10⁻¹⁷ cm², o qual é 3.2 vezes maior que a seção de choque do estado fundamental ($\sigma_{01} = 0.5 \times 10^{-17}$ cm²).

Na figura A4, apresentamos os resultados obtidos para a ZnPc através da técnica de VZTP. Como podemos observar, a amostra apresenta uma queda na transmitância normalizada com o numero de pulsos, indicando a natureza acumulativa da absorção não linear (absorção saturada reversa). Estes dados são modelados utilizando um diagrama de energia de cinco níveis, como apresentado n a inserção da Fig. A4. Após ser excitada por um pulso único do trem de pulso ao estado S₁, a molécula pode relaxar de volta ao estado S₀, ou ser promovida a um estado S_n ou ainda sofrer um cruzamento intersistemas ao estado T₁. Quando o próximo pulso do trem de pulsos chega na amostra, uma contribuição acumulativa começa a ocorrer, devido ao longo tempo de vida da população do estado tripleto T₁. As moléculas neste estado podem ser promovidas ao estado T_n, resultando em uma mudança na absorção molecular. Devido a baixa intensidade de cada pulso do trem de pulsos e ao curto tempo de vida dos estados S_n e T_n, a população destes estados pode ser desprezada.



Figura A4 - Variação da transmitância normalizada ao longo do trem de pulsos para ZnPc. A linha contínua representa o ajuste obtido pelo diagrama de cinco níveis mostrado na inserção, cujos parâmetros são mostrado ao longo do texto.

Considerando o diagrama de energia de cinco níveis, a fração de moléculas em cada estado será dada por:

$$\frac{dn_{S_0}}{dt} = -W_{01}n_{S_0} + \frac{n_{S_1}}{\tau_{10}} \tag{A4}$$

$$\frac{dn_{S_1}}{dt} = W_{01}n_{S_0} - \frac{n_{S_1}}{\tau_f} \tag{A5}$$

e

$$\frac{dn_{T_1}}{dt} = \frac{n_{S_1}}{\tau_{isc}} \tag{A6}$$

em que n_{T_1} representa a fração de população no estado tripleto, tal que $n_{T_1} + n_{S_1} + n_{S_0} = 1$ (condição de normalização). O tempo de vida da transição $S_1 \rightarrow S_0$, τ_{10} , pode ser descrito por $1/\tau_{10} = 1/\tau_f - 1/\tau_{isc}$, tal que τ_f e τ_{isc} são, respectivamente, o tempo de vida de fluorescência e o tempo de vida de cruzamento intersistemas. Estas equações são solúveis numericamente, utilizando o perfil temporal e espacial do trem de pulsos, o qual nos permite determinar a população em cada estado. A evolução temporal da absorção pode ser calculada usando:

$$\alpha(t) = N [n_{s_0}(t)\sigma_{01} + n_{s_1}(t)\sigma_{1n} + n_{T_1}\sigma_T]$$
(A7)

em que σ_T é a seção de choque do estado tripleto. Usando o mesmo procedimento do pulso único, podemos obter a evolução da transmitância na amostra. Neste caso, entretanto, os parâmetros de ajuste são σ_T e τ_{isc} , pois σ_{01} e σ_{1n} já são conhecidos a partir da absorção linear e da análise com Varredura Z com pulso único, respectivamente. A linha sólida na Fig. A4 representa o melhor ajuste obtido por este procedimento.

O tempo de cruzamento intersistemas obtido através do ajuste foi $\tau_{isc} = (8.9 + 0.4)$ ns. Este valor esta em boa concordância com os valores publicados para ftalocianinas semelhantes.(128) A eficiência quântica da formação do estado tripleto, ϕ_T , foi determinada através de $\phi_T = \tau_f / \tau_{isc}$ (129), resultando em $\phi_T = 48\%$. Este resultado é muito próximo dos valores mostrados na literatura, e 2.4 vezes superior que o rendimento quântico de fluorescência mostrado na Ref. (128). A seção de choque de absorção do estado tripleto obtida pelo ajuste foi $\sigma_T = (1.3 + 0.1) \times 10^{-17}$ cm². Este valor é 2.6 vezes superior a seção de choque do estado fundamental ($\sigma_{01} = 0.5 \times 10^{-17}$ cm²). É importante notar que σ_{1n} e σ_T exibem valores semelhantes, indicando que ambos estados, excitado e singleto, tem contribuição semelhante na ASR da ZnPc em DMSO.

128

Para investigar o espectro de absorção de estado excitado do singleto da ZnPc, utilizamos a técnica de Varredura Z com contínuo de luz branca, que nos permite obter assinaturas de Varredura Z em cada comprimento de onda dentro do alcance da luz branca (5ps de chirp) ao mesmo tempo. A Fig. 5A mostra o espectro não linear obtido para a ZnPc com a Varredura Z com continuo de luz branca. Dois comportamentos distintos são claramente observáveis: (i) um processo de AS que ocorre na banda Q, indicado por valores maiores que 1 na transmitância normalizada, e (ii) um mecanismo de ASR para comprimentos de onda menores que 600 nm, quando a transmitância normalizada assume valores menores que 1.



Figura A5 - Espectro de transmitância normalizada da ZnPc em DMSO obtido pela Varredura Z com continuo de luz branca.

Devido ao chirp presente no pulso de luz branca, a porção vermelha da envoltória, a qual é ressonante à banda Q, excita as moléculas da ZnPc ao estado S_1 antes da chegada do restante do pulso. Como o tempo de cruzamento intersistemas da ZnPc esta na ordem de nanossegundos, não precisamos considerar estados tripleto, porque seu tempo é muito maior que o tempo de duração do pulso de luz branca. Deste modo, o diagrama de energia de três níveis mostrado na inserção Fig. 3A(a) pode ser utilizado para estabelecer a dinâmica populacional, possibilitando a compreensão dos dados obtidos na Fig. 5A. Moléculas excitadas ao estado S_1 podem decair ao estado S_0 com tempo de relaxação de τ_{10} , o qual é muito maior que o tempo do pulso de luz branca. Novamente, o nível superior, S_n , é suposto como sendo um nível de curto tempo de vida e, portanto, não possui população apreciável. Assim, as moléculas ficam acumuladas no primeiro estado excitado, S_1 , e a seção de choque de absorção entre os estados S_1 e S_n pode ser determinada. Assim, de acordo com este diagrama de energia, a equação de taxa que descreve a mudança na absorção é:

$$\frac{dn_{S_0}(t)}{dt} = -W_{01}(\lambda)n_{S_0}(t) + \frac{1 - n_{S_0}(t)}{\tau_{10}}$$
(A8)

sendo $n_{S_1}(t) = 1 - n_{S_0}(t)$. O termo $W_{01}(\lambda) = \sigma_{01}(\lambda)I/hv$ é a taxa de transição de $S_0 \rightarrow S_1$, e $\sigma_{01}(\lambda)$ é a seção de choque do estado fundamental em cada comprimento de onda. I é a intensidade de excitação, $n_i(t)$ representa a fração da população em cada estado. A absorção não linear, $\alpha(\lambda, t)$, é calculada usando:

$$\alpha(\lambda, t) = N[n_{s_0}(t)\sigma_{01}(\lambda) + n_{s_1}(t)\sigma_{1n}(\lambda)]$$
(A9)

em que N é a concentração e $\sigma_{1n}(\lambda)$ é a seção de choque do estado excitado correspondente à transição $S_1 \rightarrow S_n$. A seção de choque de absorção do estado fundamental de cada componente espectral foi determinada a partir do espectro de absorção linear (Fig. 2A). Deste modo, o único parâmetro ajustável que restou é a seção de choque $\sigma_{1n}(\lambda)$.

Para ajustar os dados obtidos na Fig. 5A, as Eq. (8) e (9) foram resolvidas numericamente utilizando o perfil espectral do contínuo de luz branca, considerando que este é composto por pulsos de largura limitada, centrados nos comprimentos de onda que compreendem a luz branca. Como mencionado anteriormente, a porção vermelha da luz branca (ressonante com a banda Q) excita as moléculas da ZnPc ao estado S₁. Então, a própria luz branca atua como *probe* da absorção do estado excitado, uma vez que a

população está acumulada no primeiro estado excitado, que apresenta tempo de vida muito maior que a duração do pulso.

Ajustando o espectro de transmitância normalizada apresentado na Fig. 5A, podemos obter o espectro da seção de choque do estado excitado da ZnPc, $\sigma_{1n}(\lambda)$, cujos valores estão apresentados na Fig. 6A (círculos). A linha sólida da Fig. 6A representa o espectro da seção de choque de absorção do estado fundamental, $\sigma_{10}(\lambda)$. Como podemos observar na Fig. 6A, $\sigma_{10} > \sigma_{1n}$ para comprimentos de onda maiores que 600 nm, mostrando uma queda no coeficiente de absorção da amostra, caracterizando o processo de AS, como também observado na Fig. 5A. Em torno de 600 nm, as seções de choque assumem valores semelhantes, sem alteração apreciável na transmitância normalizada, como mostrado na Fig. 5A. Vale notar aqui que os valores de σ_{1n} (círculos na Fig. 6A) são iguais a zero no intervalo entre 650 e 710 nm, o que revela que não há transição a estados superiores nestes comprimentos de onda. Entretanto, a AS ocorre devido a depleção sofrida no estado fundamental causada pela porção vermelha do espectro da luz branca, a qual é ressonante com a banda Q da ZnPc. Logo, acima de 650 nm o pulso de luz branca estará populando o estado S₁. Assim, o restante do pulso irá atuar como um probe neste estado. Para comprimentos de onda inferiores a 650 nm, a absorção não linear do espectro de ZnPc exibe valores diferentes de zero para σ_{1n} devido às transições $S_1 \rightarrow S_n$. Para comprimentos de onda abaixo de 580 nm, como $\sigma_{10} < \sigma_{1n}$, a amostra apresenta um aumento no coeficiente de absorção com a excitação, caracterizando a ASR. A razão entre as seções de choque do estado excitado e do estado fundamental em 530 nm, σ_{1n} $/\sigma_{10} \approx 3$, está em boa concordância com a Varredura Z de pulso único, mostrada na Fig. 3A. Um comportamento similar, em relação à variação da absorbância, foi observado em diferentes tipos de ftalocianinas.(130, 131)



Figura A6 - Seção de choque de absorção do estado fundamental (σ_{01} , linha sólida) e do estado excitado (σ_{1n} , círculos) em função do comprimento de onda da ZnPc obtidos pela técnica de Varredura Z

com continuo de luz branca.

A.4 Conclusão

Neste trabalho mostramos que a amostra de ZnPc apresenta seção de choque de absorção do singleto e do tripleto cerca de três vezes superior a do estado fundamental em 532 nm. Observamos que a ASR ocorre a partir do estado tripleto, após sua população sofrer um cruzamento intersistemas com 8.9 ns de tempo característico.

Utilizando a Varredura z com contínuo de luz branca, a seção de choque do estado excitado singleto foi obtida no intervalo entre 450 e 710 nm. Estes resultados mostraram que, próximo a 532 nm, a razão entre as seções de choque do estado excitado singleto e do estado fundamental, $\sigma_{1n} / \sigma_{10} \approx 3$, em boa concordância com os resultados obtidos pela Varredura Z com pulso único. Ainda no espectro do estado excitado no singleto,

observamos dois processos distintos: (i) uma forte AS na banda Q e (ii) ASR em comprimento de onda abaixo de 600 nm.

APÊNDICE B

Produção Bibliográfica

"O mais incompreensível do mundo é que ele seja compreensível." [Albert Einstein]

APÊNDICE B: Produção Bibliográfica

B1. Artigos publicados em revistas indexadas

1 PIOVESAN, E.; SILVA, D. L.; DE BONI, L.; GUIMARÃES, F. E. G.; MISOGUTI, L.; ZALESNY, R.; BARTKOWIAK, W.; MENDONÇA, C. R. "Two-photon absorption of perylene derivatives: Interpreting the spectral structure," *Chemical Physics Letters*, v. 479, n. 1-3, p. 52-55, 2009.

2 DE BONI, L.; PIOVESAN, E.; GAFFO, L.; MENDONCA, C. R. "Resonant nonlinear absorption in Zn-phthalocyanines," *Journal of Physical Chemistry A*, v. 112, n. 30, p. 6803-6807 2008.

3ISHOW, E.; BROSSEAU, A.; CLAVIER, G.; NAKATANI, K.; PANSU, R. B.; VACHON, J. J.; TAUC, P.; CHAUVAT, D.; MENDONCA, C. R.; PIOVESAN, E. Two-photon fluorescent holographic rewritable micropatterning. *Journal of the American Chemical Society*, v. 129, n. 29, p. 8970-8971, 2007.

[4] DE BONI, L.; PIOVESAN, E.; MISOGUTI, L.; ZILIO, S. C.; MENDONCA, C. R. "Twophoton absorption dependence on the temperature for azoaromatic compounds: Effect of molecular conformation," *Journal of Physical Chemistry A*, v. 111, n. 28, p. 6222-6224, 2007.

B2. Trabalhos apresentados em congressos

- PIOVESAN, ERICK ; CLEBER R. MENDONÇA. Investigation of Two Photon Absorption Spectra of Platinum Acetylide Complexes. In: Encontro nacional de física da matéria condensada, 32, 2009, Águas de Lindóia. Resumos ... Águas de Lindóia, 2009. 1 CR-ROM
- PIOVESAN, ERICK ; CLEBER R. MENDONÇA. Nonlinear absorption spectra and properties of a novel family of Azo and FX derivatives. In: Encontro nacional de física da matéria condensada, 32, 2009, Águas de Lindóia. Resumos ... Águas de Lindóia, 2009. 1 CR-ROM
- 3. PIOVESAN, ERICK ; LEONARDO DE BONI ; LINO MISOGUTTI ; CLEBER R. MENDONÇA. Espectro de absorção de dois fótons de derivados de perilenos: compreendendo a estrutura vibrônica.. In: Encontro nacional de física da matéria condensada, 31, 2008, Águas de Lindóia. Resumos ... Águas de Lindóia, 2008. 1 CR-ROM
- D. L. SILVA ; PIOVESAN, ERICK ; ZALESNY, R. ; BARTKOWIAK, W. ; CLEBER
 R. MENDONÇA. Two photon absorption spectra of perilene derivatives: a theoretical
 DFT study and comparison with experimental data. In: Computational Molecular
 Science, 2008, Cirencester UK. Resumos ... Cirencester UK, 2008. 1 CR-ROM
- PIOVESAN, E.; DE BONI, L.; MENDONÇA, C. R.. Espectro de absorção de dois fótons de derivados de perilenos: compreendendo a estrutura vibrônica. In: Escola Avançada de Óptica e Fotônica, 2, 2008. São Carlos. Resumos ... São Carlos, IFSC, 2008. 1 CD-ROM
- PIOVESAN, E.; MENDONÇA, C. R. Efeitos ópticos lineares e não lineares em derivados de perilenos. In: Workshop da Pós-Graduação do IFSC, 2006, São Carlos. Anais...São Carlos:USP, 2006.

Livros Grátis

(<u>http://www.livrosgratis.com.br</u>)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração Baixar livros de Agronomia Baixar livros de Arquitetura Baixar livros de Artes Baixar livros de Astronomia Baixar livros de Biologia Geral Baixar livros de Ciência da Computação Baixar livros de Ciência da Informação Baixar livros de Ciência Política Baixar livros de Ciências da Saúde Baixar livros de Comunicação Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE Baixar livros de Defesa civil Baixar livros de Direito Baixar livros de Direitos humanos Baixar livros de Economia Baixar livros de Economia Doméstica Baixar livros de Educação Baixar livros de Educação - Trânsito Baixar livros de Educação Física Baixar livros de Engenharia Aeroespacial Baixar livros de Farmácia Baixar livros de Filosofia Baixar livros de Física Baixar livros de Geociências Baixar livros de Geografia Baixar livros de História Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura Baixar livros de Literatura de Cordel Baixar livros de Literatura Infantil Baixar livros de Matemática Baixar livros de Medicina Baixar livros de Medicina Veterinária Baixar livros de Meio Ambiente Baixar livros de Meteorologia Baixar Monografias e TCC Baixar livros Multidisciplinar Baixar livros de Música Baixar livros de Psicologia Baixar livros de Química Baixar livros de Saúde Coletiva Baixar livros de Servico Social Baixar livros de Sociologia Baixar livros de Teologia Baixar livros de Trabalho Baixar livros de Turismo