

21

**PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO-LINEARES DE OLIGÔMEROS DE ANILINA**

**PAULO LICÊNIO FRANZEN**

**Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências “Física Básica”**

**Orientador: Prof. Dr. Sergio Carlos Zilio**

**São Carlos – São Paulo  
2002**

**USP/IFSC/SBI**



**8-2-001469**

**IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA  
INFORMAÇÃO**

**Franzen, Paulo Licênio**

**“Propriedades ópticas não-lineares de oligômeros de anilina”/ Paulo Licênio Franzen  
- São Carlos, 2002**

**Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São  
Paulo, 2002 - páginas: 71**

**Área: Física Básica**

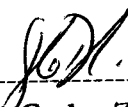
**Prof. Dr. Sergio Carlos Zilio**


**1. Oligômeros, Não-linear, Refração**


**I. Título**

**MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO  
DE PAULO LICÊNIO FRANZEN, APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA  
DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 29/10/2002.**

## **COMISSÃO JULGADORA:**

  
-----  
**Prof. Dr. Sérgio Carlos Zilio(Orientador) – IFSC-USP**

  
-----  
**Prof. Dr. Tomaz Catunda – IFSC-USP**

  
-----  
**Prof. Dr. Paulo Barbeiras Miranda – UNESP**

## **Dedicatória**

Dedico esta tese aos meus avós maternos, Claudino (*in memoriam*) e Ida e aos meus tios, que desde criança nunca deixaram de me oferecer o necessário apoio em todos os aspectos.

## **Agradecimentos**

- Aos colegas de pesquisa, Leonardo e Joatan pelo apoio e contribuição para tornar este trabalho possível;
- Ao professor Zilio, pela paciência de me orientar;
- Ao Davi do grupo de polímeros, por preparar as amostras e me auxiliar no processo de dopagem;
- Ao professor Cleber, pelas úteis discussões, e pelo uso da impressora;
- Aos demais colegas do laboratório de óptica não-linear;
- Aos amigos daqui e espalhados em vários lugares, que são responsáveis por momentos de alegria a cada encontro;
- Em especial ao amigo Luis Scholl, pelas nossas discussões científicas e pelas toneladas de erva-mate que saboreamos juntos;
- Ao amigo Nicolai Strauch, cuja amizade se mantém viva mesmo apesar de separada por um oceano;
- Aos amigos da Casa do Estudante da Agronomia e veterinária, pelos churrascos e em especial aos parceiros dos jogos de Schaffkopf: Ivar, Rafael, Juneor e Mauro;
- Aos meus tios Remi e Lourdes, por me acolher de bom grado sempre que vou visitar minha terra natal;
- Aos tios Licério e Edi, pelo carinho com que sempre me recebem, e pela paciência de suportar minha demora;
- Aos inúmeros amigos em São José do Hortêncio, a maioria de infância, cuja amizade é como o vinho, quanto mais antiga melhor.
- Ao primo Adelar, pela companhia e amizade e principalmente pelo seu interesse no saber.

## Índice

<b>1. Introdução</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Conceitos básicos de óptica não-linear</b> .....	<b>3</b>
2.1. Introdução .....	3
2.2. Óptica não-linear.....	3
2.3. Índice de refração não-linear .....	6
2.4. Absorção não-linear.....	8
2.5. Origem das não-linearidades em materiais orgânicos .....	12
2.6. Conclusão.....	13
<b>3. Oligômeros de anilina</b> .....	<b>14</b>
3.1. Introdução .....	14
3.2. Propriedades dos oligômeros de anilina .....	15
3.2.1. A polianilina.....	16
3.3. Dopagem.....	17
3.4. Soluções de dímero e tetrâmero de anilina em DMSO.....	19
3.4.1. O dímero.....	19
3.4.2. O tetrâmero.....	21
3.4.3. O dimetil-sulfóxido .....	22
3.5. Conclusão.....	23
<b>4. Técnicas de medida</b> .....	<b>24</b>
4.1. Introdução .....	24
4.2. Espectroscopia de absorção .....	24
4.3. Fluorescência .....	25
4.4. Medida das não-linearidades de 2 <sup>a</sup> ordem .....	26
4.4.1. EFISH (Electric Field Induced Second Harmonic Generation).....	27
4.4.2. Espalhamento Hiper-Rayleigh (HRS).....	28
4.5. Medidas das não-linearidades de terceira ordem .....	32
4.5.1. Varredura-Z.....	32
4.5.2. Análise quantitativa do experimento Varredura-Z.....	35
4.5.3. Procedimento experimental.....	37
4.6. Conclusão.....	39
<b>5. Resultados Experimentais</b> .....	<b>40</b>
5.1. Introdução .....	40
5.2. Procedimento de medida.....	41
5.3. Medidas de Absorção.....	41
5.4. Medidas de fluorescência.....	44
5.5. Medidas de espalhamento Hiper-Rayleigh.....	47
5.6. Medidas de refração não-linear.....	50
5.7. Medidas de absorção não-linear .....	53
5.8. Conclusão.....	59
<b>6. Conclusões</b> .....	<b>60</b>

<b>7. Referências .....</b>	<b>62</b>
Capítulo 2.....	62
Capítulo 3.....	63
Capítulo 4.....	65
Capítulo 5.....	66
Apêndice A .....	66
<b>Apêndice.....</b>	<b>67</b>
Dedução das equações do espalhamento Hiper-Rayleigh .....	67

## Lista de figuras

<i>Figura 2.1: Diagrama da geração de 2º harmônico.</i>	5
<i>Figura 2.2: Deformação conformacional originada por fotoexcitação.</i>	9
<i>Figura 2.3: Representação em três níveis de energia do processo de absorção não-linear de origem eletrônica.</i>	11
<i>Figura 2.4: Ilustração do processo de formação das ligações <math>\sigma</math> e <math>\pi</math>.</i>	13
<i>Figura 3.1: Fórmula estrutural plana da anilina e de alguns dos seus oligômeros com terminação fenil/<math>\text{NH}_2</math>.</i>	15
<i>Figura 3.2: A polianilina e seus três diferentes estados se oxidação.</i>	16
<i>Figura 3.3: Processo de dopagem do tetrâmero.</i>	18
<i>Figura 3.4: Espectro de absorção do dímero.</i>	20
<i>Figura 3.5: Espectro de absorção de uma das amostras de tetrâmero em três diferentes graus de dopagem.</i>	21
<i>Figura 3.6: Fórmula estrutural do DMSO.</i>	23
<i>Figura 4.1: Esquema experimental da técnica de EFISH.</i>	27
<i>Figura 4.2: Montagem experimental para a medida de HRS.</i>	31
<i>Figura 4.3: Esquema simplificado do experimento de Varredura-Z.</i>	33
<i>Figura 4.4: Ilustração do efeito lente para um material com <math>n_2 &gt; 0</math>.</i>	34
<i>Figura 4.5: Espectro simulado de Varredura-Z para uma não-linearidade positiva.</i>	36
<i>Figura 4.6: Representação esquemática da configuração utilizada para as medidas de Varredura-Z (ver texto).</i>	38
<i>Figura 5.1: Espectro de absorbância das quatro amostras de tetrâmero não dopadas.</i>	42
<i>Figura 5.2: Espectro de absorção das quatro amostras de tetrâmero 100% dopadas.</i>	43
<i>Figura 5.3: Fluorescência da amostra de tetrâmero (<math>N_0 = 0,72 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}</math>) excitada em 351 nm.</i>	44
<i>Figura 5.4: Fluorescência do tetrâmero (<math>N_0 = 0,09 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}</math>) excitado em 475 nm (linha sólida) e 520 nm (pontilhado).</i>	45
<i>Figura 5.5: Fluorescência do dímero excitado em 460 nm com pulsos de femtossegundos.</i>	46



<i>Figura 5.6: Emissão fluorescente da amostra de tetrâmero em função do tempo após a excitação em 532 nm. ....</i>	<i>47</i>
<i>Figura 5.7: O sinal de Hiper-Rayleigh do tetrâmero não dopado em função da intensidade incidente, para cinco concentrações diferentes de tetrâmero não dopado.....</i>	<i>48</i>
<i>Figura 5.8: Resultado dos ajustes da figura 5.7.....</i>	<i>49</i>
<i>Figura 5.9: Espectro de Varredura-Z de uma amostra de tetrâmero.....</i>	<i>51</i>
<i>Figura 5.10: Variação do índice de refração não-linear com a concentração.....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 5.11: Espectro de absorção não-linear da amostra T04 para a intensidade de <math>4 \text{ GW} \cdot \text{cm}^{-2}</math>.....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 5.12: Valor de pico da absorção em função da intensidade para a amostra T04.....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 5.13: Estrutura de bandas proposta para explicar a absorção não-linear das amostras de tetrâmero.....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 5.14: Comparação entre os resultados das medidas de absorção e a simulação numérica para a amostra T04 não dopada.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 5.15: Comparação entre os resultados das medidas de absorção e a simulação numérica para a amostra T03 não dopada.....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 5.16: Simulação numérica para a absorção da amostra T03 100% dopada..</i> <i>.....</i>	<i>59</i>
<i>Figura A1: Ilustração do sistema de coordenadas usado para localizar a molécula em relação ao laboratório.....</i>	<i>67</i>

## **Lista de tabelas**

<i>Tabela 2.1: Exemplos de fenômenos não-lineares de 2ª ordem.</i>	6
<i>Tabela 2.2: Exemplos de fenômenos não-lineares de 3ª ordem.</i>	6
<i>Tabela 3.1: Amostras de dímero e tetrâmero usadas neste trabalho e suas respectivas concentrações</i>	19
<i>Tabela 5.1: Resultados das medidas de absorção para as quatro amostras de tetrâmero usadas neste trabalho.</i>	43
<i>Tabela 5.2: Resultados das medidas de absorção para a amostra de dímero não dopada e 100% dopada.</i>	44
<i>Tabela 5.3: Resultado das medidas de primeira hiperpolarizabilidade das amostras de tetrâmero para três graus de dopagem.</i>	50
<i>Tabela 5.4: Resultado das medidas de primeira hiperpolarizabilidade das amostras de dímero.</i>	50
<i>Tabela 5.5: Resultado das medidas de <math>n_2</math> das amostras de tetrâmero, para os três estados de dopagem.</i>	52
<i>Tabela 5.6: Valores para <math>n_2</math> do DMSO obtidos através de extrapolações como as da figura 5.10 para as amostras de tetrâmero.</i>	52

## **Resumo**

Apresentamos os resultados do estudo das não-linearidades ópticas de origem eletrônica de duas moléculas da classe dos oligômeros de anilina: o dímero e o tetrâmero. Foram medidas quatro concentrações de tetrâmero, puras e também dopadas em 33 e 100%; uma de dímero pura e outra dopada em 100%. As soluções foram preparadas usando dimetil-sulfóxido (DMSO) como solvente e a dopagem foi realizada com ácido clorídrico. As amostras foram caracterizadas por medidas de absorção linear e fluorescência antes das medidas não-lineares. Obtivemos os valores da primeira hiperpolarizabilidade ( $\beta$ ) para todas as amostras, o índice de refração não-linear ( $n_2$ ) do tetrâmero dopado e não dopado, e a absorção não-linear em função da intensidade e da concentração do tetrâmero. As medidas foram realizadas através das técnicas de Varredura-Z, absorção não-linear e espalhamento Hiper-Rayleigh. Os resultados foram interpretados em termos da comparação entre diferentes estados de dopagem e da variação da seção de choque do estado fundamental para o primeiro excitado.

## **Abstract**

We report on the study of electronic optical non linearities in two aniline oligomers: dimer and the tetramer. Four tetramer concentrations were measured, pure and also 33 and 100% doped; one of dimer non doped another 100% doped. The solutions were prepared using dimethyl sulfoxide (DMSO) as solvent and the doping was performed with hydrochloric acid. The samples were characterized by measurements of linear absorption and fluorescence. We obtained the values of the first hyperpolarizability ( $\beta$ ) for all samples, the non linear index of refraction ( $n_2$ ) for non doped and doped tetramer, and the non linear absorption in function of intensity and concentration of the tetramer. The measurements were accomplished through the techniques of Z-Scan, non linear absorption and Hyper-Rayleigh Scattering. The results were interpreted in terms of the comparison among different doping states and of the variation of the cross-section for the transition from ground to the first excited states.

## 1. Introdução

A área de pesquisa de novos materiais é um dos fatores do constante progresso tecnológico observado nos últimos anos. Deste que os interesses da área se voltaram para os compostos de carbono, surgiu uma gama de novos dispositivos que já são de uso comum no dia-a-dia. Estes compostos costumam ser mais complexos que os inorgânicos. Isto dificulta o estudo, mas uma vez que as propriedades de certo composto são conhecidas, as possibilidades de alterar suas características para obter propriedade desejáveis são bem maiores. Observa-se uma tendência para substituir os materiais convencionais como metais e semicondutores por materiais orgânicos. Dois benefícios dessa substituição são a facilidade na moldagem e o menor custo da matéria prima. Muitas vezes, há também compensações devido às melhores características mecânicas e elétricas dos materiais orgânicos.

A óptica não-linear é uma das técnicas usadas para estudar as propriedades e descobrir novos materiais orgânicos. O conhecimento do comportamento não-linear resulta em informações que determinam a possibilidade de usar o material para determinado fim. São vários os processos que podem dar origem à efeitos não-lineares, cada qual relacionado com alguma característica do meio. Alguns efeitos são relacionados ao material como um todo, dependendo do arranjo dos átomos na forma cristalina e da forma do próprio cristal. Outros processos tem origem em distorções causadas por aquecimento desigual no meio, alterando o índice de refração. Estes são os conhecidos processos térmicos. Outra fonte de não-linearidades são as transições eletrônicas moleculares causadas pelo feixe de luz, produzindo não-linearidades eletrônicas. Estes últimos alteram o índice de refração, que depende da população de estados excitados. Para ocorrerem é necessário que o meio tenha uma estrutura de níveis de energia capazes de absorver a luz do laser. Estes processos, ditos ressonantes, estão relacionados à dinâmica da população de

estados excitados. Além de ser uma técnica de medida, a óptica não-linear abre novas perspectivas para futuros dispositivos, que haverão de funcionar baseados em comutação e controle de feixes de luz.

Nesta tese, usamos algumas técnicas da óptica não-linear para estudar duas moléculas orgânicas: o dímero e tetrâmero, da família dos oligômeros de anilina, um conjunto de compostos derivados da polimerização da anilina. Outro membro dessa família, de maior massa molecular, é a polianilina. Esta é bem conhecida por ter condutividade elétrica da ordem dos metais. A forma condutora da polianilina pode ser obtida através de oxidação dos nitrogênios presentes na cadeia polimérica. O dímero e o tetrâmero são moléculas compostas por dois e quatro anéis respectivamente e podem ser oxidados de maneira semelhante à polianilina. A oxidação pode ser feita através da adição de ácidos, num processo conhecido como dopagem.

Nosso objetivo é estudar as propriedades ópticas não-lineares originadas por processos de origem eletrônica nas moléculas de dímero e tetrâmero. Usaremos o processo de dopagem para obter os estados 33% e 100% dopados, para estabelecer uma comparação entre as características não-lineares de acordo com o grau de oxidação. O estudo será feito utilizando as seguintes técnicas da óptica não-linear: espalhamento Hiper-Rayleigh, Varredura-Z e absorção não-linear. Usaremos também as técnicas de absorção linear e fluorescência, com as quais obteremos informações sobre as características lineares das moléculas em estudo. Estas duas técnicas possibilitam complementar nossos dados e obter informações relevantes para interpretar os resultados não-lineares.

Esta tese é dividida em sete capítulos. Após esta introdução, temos o Capítulo 2, que almeja introduzir o assunto óptica não-linear, dentro do qual se enquadra este trabalho. No Capítulo 3 faremos uma breve descrição dos oligômeros de anilina, focalizando as moléculas estudadas. O objetivo é localizar o alvo do nosso estudo entre os compostos da mesma classe. No Capítulo 4 trataremos das técnicas de medida utilizadas, tratando inclusive das medidas lineares. Os resultados obtidos e sua interpretação são apresentados no Capítulo 5, ordenados de acordo com a técnica com a qual foram obtidos. No Capítulo 6 apresentamos nossas conclusões, e no sétimo as referências bibliográficas.

## 2. Conceitos básicos de óptica não-linear

### 2.1. Introdução

Quando o primeiro laser começou a funcionar em 1960, parecia muito mais uma curiosidade científica do que uma ferramenta. Hoje em dia, o laser tem um papel importante na medicina, na indústria, comunicações e em aplicações científicas. Uma das aplicações mais extraordinárias surgiu logo após a sua invenção, quando a alta intensidade de um feixe laser foi usada para demonstrar a geração de segundo harmônico. Este experimento, realizado por Franken *et al.* <sup>[2.1]</sup> em 1962, marcou o surgimento de uma nova área da óptica, que estuda os efeitos não-lineares originados pela interação da luz com a matéria. Deste então, a óptica não-linear passou a ser uma área de pesquisa intensa, tanto do ponto de vista teórico como experimental. Neste capítulo, faremos uma breve explanação teórica de óptica não-linear, com ênfase nos fenômenos e grandezas que serão usadas mais adiante nesta tese.

### 2.2. Óptica não-linear

Óptica não-linear, segundo a definição de Boyd <sup>[2.2]</sup>, é o estudo de fenômenos que ocorrem em consequência da modificação das propriedades de um material pela presença de luz. Estes fenômenos, que via de regra são não-lineares, podem ser causados por diversos mecanismos de resposta do meio e podem ser observados quando temos intensidades acima de  $0,25 \text{ MW/cm}^2$  <sup>[2.3]</sup>. Intensidades dessa ordem não eram possíveis nos laboratórios antes do surgimento do laser.

A característica comum dos fenômenos não-lineares em óptica é a dependência com o campo elétrico ( $\vec{E}$ ) da radiação incidente. Por exemplo, para

meios dielétricos e transparentes, a não-linearidade é descrita expandindo-se a polarização induzida ( $\vec{P}$ ) no meio em série de potência do campo elétrico [2.4].

$$\vec{P} = \tilde{\chi}^{(1)} \cdot \vec{E} + \tilde{\chi}^{(2)} : \vec{E}\vec{E} + \tilde{\chi}^{(3)} : \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots \quad (2.1)$$

Os coeficiente  $\tilde{\chi}^{(n)}$  são os tensores que descrevem a susceptibilidade de ordem  $n$  do meio. Os termos quadráticos, cúbicos e de ordens mais elevadas que surgem são responsáveis pela variação com a intensidade. Para a maioria dos materiais somente os primeiros termos de (2.1) são relevantes.

Uma rápida verificação das conseqüências da interação da luz com um meio não-linear descrito por (2.1) pode ser feita substituindo o campo  $\vec{E}$  por uma onda harmônica, de frequência  $\omega$  e que se propaga na direção  $z$ :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega t - kz) \quad (2.2)$$

Considerando até termos de terceira ordem para a polarização, e supondo que a polarização da luz incidente é tal que possamos tratar as grandezas vetoriais como escalares, teremos:

$$P = \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - kz) + \chi^{(2)} E_0^2 \cos^2(\omega t - kz) + \chi^{(3)} E_0^3 \cos^3(\omega t - kz) \quad (2.3)$$

Usando identidades trigonométricas, a equação (2.3) resulta em:

$$\begin{aligned} P = & \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - kz) \\ & + \frac{1}{2} \chi^{(2)} \left[ E_0^2 + E_0^2 \cos(2\omega t - 2kz) \right] \\ & + \chi^{(3)} \left[ \frac{3}{4} E_0^3 \cos(\omega t - kz) + \frac{1}{4} E_0^3 \cos(3\omega t - 3kz) \right] \end{aligned} \quad (2.4)$$

Uma constatação imediata é a presença de frequências diferentes daquela do campo aplicado. O primeiro termo da equação (2.4) é a resposta linear. O segundo termo resulta dos efeitos de  $\chi^{(2)}$ , que são respectivamente a retificação óptica (independe de  $\omega$ ) e geração de segundo harmônico ( $2\omega$ ). De  $\chi^{(3)}$  resulta o terceiro termo, que contém uma parte que resulta em geração de terceiro harmônico ( $3\omega$ ) e outra que responde na mesma frequência. Esta última, como veremos nas seções 2.3 e 2.4 contribui para o índice de refração dependente da intensidade. Poderíamos levar em conta ordens mais elevadas e verificar que cada coeficiente  $\chi^{(n)}$  da equação (2.1) é responsável pela geração de efeitos característicos.



Este exemplo simples ilustra o que ocorre em materiais onde a polarização induzida é descrita pela equação (2.1). Contudo, para muitos materiais é conveniente descrever a polarização não-linear através de uma susceptibilidade efetiva ( $\chi_{\text{ef}}$ ), do tipo que faremos na seção 2.3.

São muitos os fenômenos não-lineares observados. Como uma primeira classificação, podemos separar os processos em dois tipos, de acordo com a origem: paramétricos e não-paramétricos [2.2]. O primeiro tipo reúne os efeitos que tem sua origem em transições eletrônicas para níveis virtuais e conseqüentemente deixam os estados quânticos do sistema inalterados. Processos paramétricos são tipicamente aqueles que podem ser descritos por susceptibilidades reais. Como exemplo, temos a geração de harmônicos de várias ordens, geração de soma e diferença de frequências, mistura paramétrica, etc. Um esquema da geração de 2º harmônico pode ser visto na figura 2.1.

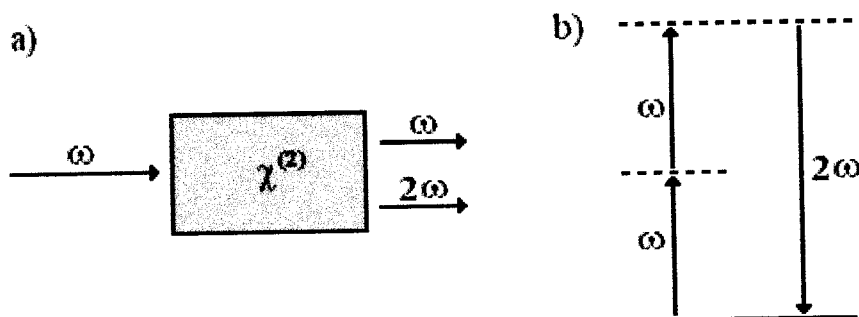


Figura 2.1: Diagrama da geração de 2º harmônico. Em (a), a geometria da interação, em (b) o diagrama de níveis de energia.

Os processos não-paramétricos envolvem transições entre níveis reais e precisam ser descritos por susceptibilidades complexas. A energia dos fótons portanto não precisa ser conservada. Alguns desses processos são a absorção saturada, a absorção de dois fótons e o espalhamento Raman estimulado.

Em princípio, qualquer meio pode apresentar não-linearidades, inclusive o vácuo [2.5]. Contudo, há casos em que os efeitos não-lineares não ocorrem por questões de simetria. A polarização descrita pela equação (2.1) leva a um potencial que tem a seguinte forma [2.2].

$$U(E) = \vec{P} \cdot \vec{E} = \chi^{(1)} E^2 + \chi^{(2)} E^3 + \chi^{(3)} E^4 + \dots \quad (2.5)$$

Para meios centro-simétricos, que portanto apresentam simetria de inversão, o potencial deve obedecer à condição  $U(E) = U(-E)$ . Este requisito é satisfeito somente se os termos assimétricos da equação (2.5) são nulos. Consequentemente, chegamos à importante conclusão de que as susceptibilidades  $\chi^{(n)}$  com  $n$  par devem ser zero em meios centro-simétricos. Em outra palavras, não existem efeitos de segunda ordem, nem de qualquer outra ordem par da susceptibilidade, em meios centro-simétricos.

No domínio da frequência, um processo de  $n$ -ésima ordem pode ser visto como uma mistura de  $n+1$  ondas [2.4]. Uma notação apropriada é designá-los através da susceptibilidade  $\chi^{(n)}$  responsável, com o argumento formado pelas frequências envolvidas no processo. Assim temos por exemplo, para a geração de segundo harmônico, a seguinte notação:  $\chi^{(2)}(2\omega; \omega, \omega)$ . Alguns fenômenos de segunda e terceira ordem podem ser vistos nas tabelas 2.1 e 2.2, bem como a maneira usual de representá-los.

**Tabela 2.1: Exemplos de fenômenos não-lineares de 2ª ordem.**

Efeito gerado	Notação
Soma de frequências	$\chi^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2; \omega_1, \omega_2)$
Segundo harmônico	$\chi^{(2)}(\omega_3 = 2\omega; \omega_1 = \omega_2 = \omega)$
Retificação óptica	$\chi^{(2)}(\omega_3 = 0; \omega_1 = -\omega_2 = \omega)$
Efeito Pockels	$\chi^{(2)}(\omega_3 = -\omega; \omega_1 = \omega, \omega_2 = 0)$

**Tabela 2.2: Exemplos de fenômenos não-lineares de 3ª ordem.**

Efeito gerado	Notação
Absorção de dois fótons	$\chi^{(3)}(\omega_4 = \omega; \omega_1 = -\omega_3, \omega_2 = \omega)$
Efeito Kerr	$\chi^{(3)}(\omega_4 = \omega; \omega_1 = \omega_2 = -\omega_3)$
Efeito Raman estimulado	$\chi^{(3)}(\omega_4 = \omega_1 - \omega_2; \omega_1 \neq \omega_2 \neq \omega_3)$
Soma de frequências	$\chi^{(3)}(\omega_4 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$
Segundo harmônico	$\chi^{(3)}(\omega_4 = 3\omega; \omega_1 = \omega_2 = \omega_3)$

### 2.3. Índice de refração não-linear

O índice de refração ( $n$ ) é um fator determinante na interação de um feixe de luz com a matéria. No regime não-linear, este índice apresenta dependência com a

intensidade da luz e é necessário descrevê-lo de maneira que inclua a taxa com que ocorre esta variação. Levando em conta este efeito, podemos escrever <sup>[2.2]</sup>

$$n = n_0 + n_2 I_0 \quad (2.6)$$

onde  $n_0$  corresponde ao índice de refração linear e  $n_2$  ao não-linear.  $I_0$  é a intensidade da luz incidente, que no sistema cgs é dada por:

$$I_0 \equiv \frac{cn_0}{8\pi} |\vec{E}|^2 \quad (2.7)$$

Em analogia com a óptica linear, para meios dielétricos e não magnéticos, o índice de refração está relacionado a permissividade elétrica ( $\epsilon$ ) e com as susceptibilidades pela seguinte relação

$$n^2 = \epsilon = 1 + 4\pi\chi_{ef} \quad (2.8)$$

onde  $\chi_{ef}$  é a susceptibilidade efetiva.

A polarização é outra grandeza importante para descrever a interação de um feixe de luz com um meio. Voltando ao exemplo da onda senoidal, através de um procedimento análogo, e usando somente os termos que afetam a propagação de um feixe de frequência  $\omega$ , teremos <sup>[2.4]</sup>

$$\begin{aligned} P &= \chi_{ef} E(\omega) = \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - kz) + \frac{3}{4} \chi^{(3)} E_0^3 \cos(\omega t - kz) \\ &= \chi^{(1)} E(\omega) + \frac{3}{4} \chi^{(3)} |E(\omega)|^2 E(\omega) \end{aligned} \quad (2.9)$$

Agora, podemos definir a grandeza susceptibilidade efetiva para este caso como sendo:

$$\chi_{ef} = \chi^{(1)} + \frac{3}{4} \chi^{(3)} |E(\omega)|^2 = \chi^{(1)} + \frac{6\pi}{cn_0} \chi^{(3)} I_0 \quad (2.10)$$

Assim a equação (2.8) pode ser escrita como:

$$n^2 = 1 + 4\pi\chi^{(1)} + \frac{24\pi^2}{cn_0} \chi^{(3)} I_0 \quad (2.11)$$

Comparando as equações (2.6) e (2.11):

$$(n_0 + n_2 I_0)^2 = 1 + 4\pi\chi^{(1)} + \frac{24\pi^2}{cn_0} \chi^{(3)} I_0 \quad (2.12)$$

e desprezando os termos de ordens maiores que três no campo, conclui-se que

$$n_0 = \left(1 + 4\pi\chi^{(1)}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.13)$$

e que:

$$n_2 = \frac{12\pi^2}{cn_0^2} \chi^{(3)} \quad (2.14)$$

Conforme esperado, o índice de refração continua com a parte linear e é acrescido de um termo proporcional à susceptibilidade de terceira ordem. O índice de refração não-linear é decorrente de excitações que envolvem estados excitados, éxcitons, pares elétron-buraco, etc. e portanto está associada às ressonâncias eletrônicas do meio <sup>[2.4]</sup>. Desse modo, a densidade de excitações criadas depende da intensidade, conforme esperado para processos não-lineares. As ressonância eletrônica estão na classe dos processos não paramétricos e muitas vezes são denominadas de não-linearidade dinâmicas ou incoerentes, devido à dependência com na dinâmica da população de estados excitados. Nas condições de ressonância, as altas não-linearidades dinâmicas observadas derivam de processos de absorção dependentes da intensidade, que veremos a seguir.

#### 2.4. Absorção não-linear

Tal como na óptica linear, o índice de refração para meios não-lineares é uma grandeza complexa. A parte real e a imaginária estão relacionadas como as respectivas partes da susceptibilidade. Em analogia com a equação (2.6), a parte imaginária de  $n$  é definida por <sup>[2.2]</sup>:

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_2 I \quad (2.15)$$

onde  $\alpha_0$  e  $\alpha_2$  são respectivamente os coeficientes absorção linear e não-linear. Aplicando novamente a analogia com a equação (2.8), o coeficiente de absorção, que está relacionado com a parte imaginária da susceptibilidade, é dado por:

$$\alpha = \frac{2\omega}{c} \text{Im} \left[ \left( 1 + 4\pi\chi_{ef} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (2.16)$$

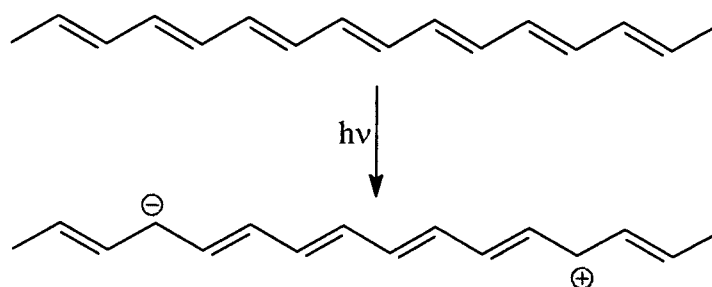
Para meios transparentes, normalmente  $|\chi^{(3)}| \ll 1$ , e a seguinte aproximação é válida:

$$\alpha \approx 4\pi \frac{\omega}{c} \text{Im}(\chi^{(3)}) \quad (2.17)$$

As maiores não-linearidades refrativas geralmente estão associadas às transições ressonantes, que podem ser de um ou vários fótons <sup>[2.6]</sup>. Essas transições,

dependendo do meio, criam mecanismos diferentes de absorção. Dois exemplos são a absorção saturada e deformação conformacional em polímeros conjugados [2.4]. A absorção saturada ocorre em materiais que tem forte absorção eletrônica e a taxa de decaimento é menor que a de excitação. O aumento de intensidade leva à depleção do estado fundamental e conseqüente diminuição na absorção envolvendo transições deste estado. Ou seja, quando a intensidade é suficientemente alta para transpor o limite da depleção ocorre a saturação da absorção, tornando o meio transparente.

Em polímeros conjugados, a absorção pode ocasionar transição entre bandas e ocasionar rápidas alterações na conformação. Essa mudança ocasiona o aparecimento de um defeito de sóliton, que separa duas regiões energeticamente equivalentes, mas com alternância de ligações duplas e simples opostas. Neste caso são criadas bandas intermediárias entre a de condução e de valência, o que se reflete em mudança no índice de refração. Esta teoria foi proposta para o poliacetileno e está ilustrada na figura 2.2.



*Figura 2.2: Deformação conformacional originada por fotoexcitação. A transição cria um defeito de sóliton, alterando a estrutura de bandas.*

Outro exemplo de deformação conformacional é o que ocorre em polímeros que tem duas possibilidades de alternar suas ligações, não equivalentes energeticamente. Este caso é mais raro e foi estudado no politiofeno. A região da cadeia onde ocorre a transição entre um tipo de ligação e outra cria um defeito polarônico. A excitação através da luz cria novos defeitos polarônicos que se redistribuem, alterando a estrutura de banda e o índice de refração.

Um terceiro mecanismo de absorção dependente da intensidade ocorre em meios onde a transição eletrônica cria éxcitons, como na figura 2.2 acima. Estes éxcitons estão correlacionados, formando pares elétron-buraco. Inicialmente cada éxciton tem um comprimento geométrico, que é a distância de separação entre o

elétron e a lacuna. Sob baixas intensidades, estes éxcitons se comportam como bósons. Quando a intensidade da radiação aumenta, a criação de éxcitons começa a preencher o espaço molecular. Por falta de espaço, os éxcitons adquirem um comportamento de férmions e começam a se repelir. Como resultado, a molécula não consegue absorver mais fótons através deste mecanismo, levando à saturação da absorção.

Os efeitos relacionados à população de estados excitados podem ser descritos através da introdução das susceptibilidades  $\chi_g$ , para todos as moléculas no estado fundamental e  $\chi_e$ , para todas no estado excitado. Desta forma a susceptibilidade do meio é representada por  $\chi = n_g \chi_g + n_e \chi_e$ , onde  $n_g = N_g/N_0$  e  $n_e = N_e/N_0$  são as frações de átomos nos estados excitado e fundamental respectivamente.  $N_0$  é o número total de átomos, tal que  $N_0 = N_g + N_e$ . Com estas definições, a susceptibilidade do sistema pode ser descrita por

$$\chi = \chi_g + n_e (\chi_e - \chi_g) \quad (2.18)$$

A polarização dada pela equação (2.1) ganha um novo termo, sendo ser representada por

$$P = \chi_g^{(1)} E + n_e (\chi_e^{(1)} - \chi_g^{(1)}) E + \chi_g^{(3)} EEE + \dots \quad (2.19)$$

A susceptibilidade, portanto, depende da taxa de transição, que por sua vez depende da intensidade da luz e do tempo de decaimento ( $\tau$ ). A equação de taxa para um sistema deste tipo é dada por:

$$\frac{dn_e}{dt} = -\frac{n_e}{\tau} + (1 - n_e) \frac{\sigma I}{\hbar \omega} \quad (2.20)$$

onde  $\sigma$  é a seção de choque para a absorção de um fóton e  $\hbar \omega$  é a energia do fóton. Esta equação é obtida através da análise fenomenológica de resultados das medidas [2.7]. O primeiro termo de (2.20) é um reflexo da tendência do sistema em retornar ao nível energético mais favorável.

A solução da equação (2.20), resulta em:

$$n_e(t) = \frac{\sigma(\omega)}{\hbar \omega} e^{-\frac{t}{\tau}} \int_{-\infty}^t I(t') e^{\frac{t'}{\tau}} dt' \quad (2.21)$$

onde  $\tau'$  é definido como  $\tau' = \frac{\tau}{1 + \frac{I}{I_{sat}}}$ , sendo  $I_{sat} = \frac{\hbar\omega}{\sigma\tau}$  a intensidade de saturação do

meio, que ocorre quando o estado fundamental é depletado. A figura 2.3 ilustra o exposto acima para um sistema de três níveis. No caso representamos o nível  $|n_g\rangle$  por  $|0\rangle$  e  $|n_e\rangle$  por  $|1\rangle$ . Observe-se que  $|1\rangle$  e  $|2\rangle$  podem ser bandas de energia ao invés de níveis discretos. Para este sistema, a evolução temporal da absorção não-linear é dada por:

$$\alpha(t) = N_0(n_0\sigma_{01} + n_1\sigma_{12}) \quad (2.22)$$

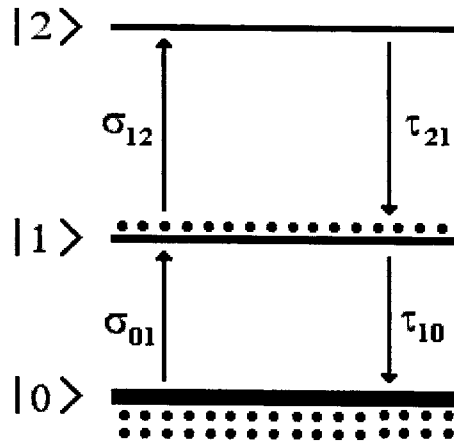


Figura 2.3: Representação em três níveis de energia do processo de absorção não-linear de origem eletrônica. Os símbolos  $\sigma_{01}$  e  $\sigma_{12}$  são as seções de choque para cada transição.  $\tau_{10}$  e  $\tau_{21}$  são os respectivos tempos de decaimento.

Outros tipos de contribuições são o efeito térmico e o efeito orientacional. O primeiro ocorre quando decaimentos não-radiativos produzem um aquecimento local no meio. Conseqüentemente teremos regiões com densidades diferentes, afetando o índice de refração. Se o feixe incidente for gaussiano, teremos um gradiente de temperatura do centro para a borda. O índice de refração acompanha essa mudança, criando o efeito de lente térmica. As não-linearidades térmicas tem resposta lenta, geralmente em torno de dezenas de nanossegundos e tempo de decaimento de milissegundos<sup>[2,4]</sup>.

De modo geral, cada processo que contribui para o índice de refração tem um tempo característico. Isto permite medir as diferentes contribuições através da escolha da duração do pulso do laser.

## 2.5. *Origem das não-linearidades em materiais orgânicos*

Os materiais orgânicos são formados por moléculas que reagem fracamente entre si, através das forças de van der Waals <sup>[2.4]</sup>. A resposta não-linear nestes materiais é principalmente de origem molecular e pode ser essencialmente atribuída à deformação da nuvem eletrônica pelo campo externo. O efeito desse campo sobre a polarização da molécula pode ser aproximado por um momento de dipolo induzido. No limite de polarização fraca, este pode ser expresso por uma expansão semelhante à da equação (2.1) <sup>[2.8]</sup>:

$$\mu_i = \alpha_{ij}E_j + \beta_{ijk}E_jE_k + \gamma_{ijkl}E_jE_kE_l \quad (2.18)$$

onde  $\mu_i$  é o momento de dipolo induzido ao longo do eixo  $i$  e  $\alpha_{ij}$ ,  $\beta_{ijk}$  e  $\gamma_{ijkl}$  são respectivamente as componentes dos tensores polarizabilidade ( $\alpha$ ), hiperpolarizabilidade de 1ª ordem ( $\beta$ ) e hiperpolarizabilidade de 2ª ordem ( $\gamma$ ). No caso molecular, pode ser feita a mesma constatação de que  $\beta$ , o análogo de microscópico de  $\chi^{(2)}$ , deve ser zero para moléculas centro-simétricas.

Nos compostos orgânicos podem ser observados dois tipos de ligações químicas:  $\sigma$  e  $\pi$ . As ligações  $\sigma$  ocorrem ao longo do eixo internuclear, através da sobreposição de orbitais atômicos. Se houver uma só ligação entre dois átomos de carbono, será sempre desse tipo. As ligações  $\pi$  são formadas pela sobreposição lateral de dois orbitais 2p, transversais ao eixo internuclear, entre dois átomos onde já existe a ligação  $\sigma$  (figura 2.4) <sup>[2.8]</sup>.

Os elétrons que compõe as ligações  $\pi$  são fracamente ligados, o que favorece seu deslocamento em resposta a um campo externo. Esta característica é beneficiada quando há formações poliméricas com ligações  $\sigma$  e  $\pi$  alternadas (conjugação). Neste caso os elétrons  $\pi$  podem se mover ao longo de toda a extensão da cadeia. A grande mobilidade facilita a resposta ao campo externo, e por isso os elétrons das ligações  $\pi$  são os maiores responsáveis pela altas não-linearidades dos compostos orgânicos. As



estruturas conjugadas exibem grandes não-linearidades mesmo fora de ressonância, onde o material é opticamente transparente <sup>[2.8]</sup>.

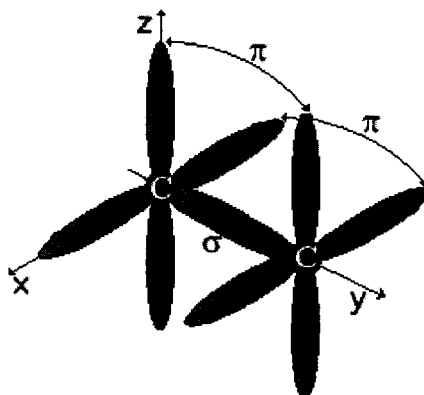


Figura 2.4: Ilustração do processo de formação das ligações  $\sigma$  e  $\pi$ .

A presença de ligações  $\pi$  pode ocasionar transições entre os estados  $\pi$  (ligante e  $\pi^*$  (antiligante)), quando a excitação é capaz de acessar este nível. A energia dessa transição é da ordem de 3,9 eV. A transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  ocasiona o surgimento de uma banda de absorção em torno dos 315 nm no espectro. Outra presença comum nos compostos orgânicos que apresentam átomos de nitrogênio na cadeia é a ligação dupla entre nitrogênio e carbono ( $N = C$ ). Uma das ligações é  $\sigma$ , a outra  $\pi$ . Neste caso o espectro de absorção exibe uma banda de absorção correspondente à transição denominada  $n \rightarrow \pi^*$ , situada em aproximadamente 2,85 eV.

No capítulo seguinte veremos mais sobre compostos orgânicos, tratando especificamente dos oligômeros de anilina.

## 2.6. Conclusão

Esperamos que este capítulo cumpra sua finalidade de fornecer os fundamentos para a compreensão dos capítulos seguintes aos leitores menos familiarizados com o tema óptica não-linear. Naturalmente nos deparamos com a dificuldade de resumir em poucas páginas um tema amplo como a óptica não-linear. Entendemos que a descrição mais detalhada seria descabida para esta dissertação, que visa apresentar novos resultados e conclusões a partir do conhecimento já consolidado.

## 3. Oligômeros de anilina

### 3.1. Introdução

Nas últimas décadas, os compostos orgânicos se mostraram uma fonte rica de novos materiais. Com suas propriedades versáteis, podem atender a uma vasta gama de aplicações diferentes. As aplicações mais interessantes resultam da forma polimérica e são de uso intenso no dia-a-dia moderno, de embalagens até componentes sofisticados de computadores e aviões.

Do ponto de vista óptico, os compostos de carbono são interessantes pela possibilidade de se fabricar dispositivos, tais como diodos emissores de luz (LED), que funcionam em comprimentos de onda ajustáveis, impossíveis de se obter com materiais convencionais <sup>[3.1]</sup>. Também se mostram materiais ideais para a fabricação de novos componentes e dispositivos de chaveamento óptico. Além destas possíveis aplicações, o estudo das características ópticas gera novas informações, tais como a orientação das moléculas constituintes e os tipos de ligações químicas presentes. Os dados poderão ser usados para melhorar a síntese ou obter novas moléculas. Além disso, a comparação com os resultados teóricos, possibilita comprovar a cada passo a veracidade de uns e de outros.

Neste capítulo, descrevemos as propriedades dos oligômeros de anilina de uma maneira geral e o processo de dopagem. Em seguida apresentamos as amostras de dímero e tetrâmero utilizadas no presente trabalho e algumas de suas propriedades ópticas lineares.

### 3.2. Propriedades dos oligômeros de anilina

O termo “oligômero de anilina”, ou sua abreviatura “OA”, designa os compostos derivados da síntese polimérica da molécula de anilina. Uma classificação comum para distinguir estes compostos entre si é seu grau de polimerização ( $n$ ). Contudo, existem diferentes isômeros e grupos terminais, que podem resultar em propriedades diferentes para duas moléculas com o mesmo  $n$ . Para contornar esta ambigüidade, foram propostas diferentes nomenclaturas, que levam em conta as particularidades de cada molécula <sup>[3.2]</sup>. Apesar disso, a designação mais comum na literatura continua sendo através do grau de polimerização. Com o esclarecimento de que neste trabalho lidamos exclusivamente com moléculas terminadas com o grupo fenil de um lado e  $\text{NH}_2$  do outro, usaremos esta mesma nomenclatura. Assim temos o dímero de anilina ( $n = 2$ ), o trímero de anilina ( $n = 3$ ), e assim por diante (ou então dianilina, trianilina, etc.). Quando  $n$  é muito grande, o composto recebe o nome de polianilina ( $\text{PAni}^1$ ). Na figura 3.1 temos algumas destas moléculas de OA, inclusive o monômero de anilina. Todos estes OA tem características muito semelhantes e seus espectros de absorção apresentam bandas de absorção muito parecidas <sup>[3.3]</sup>.

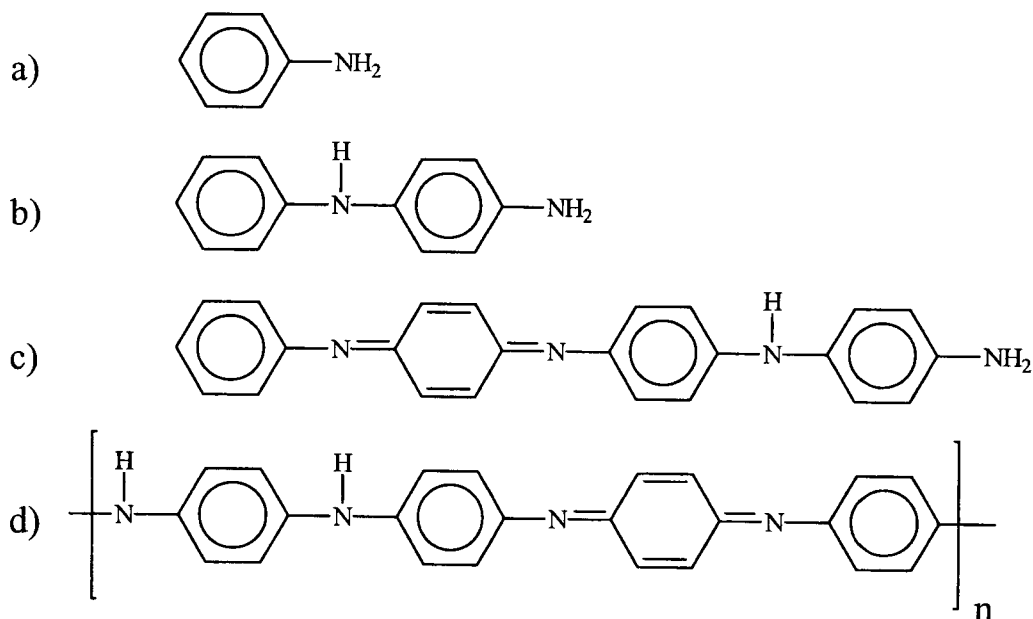


Figura 3.1: Fórmula estrutural plana da anilina e de alguns dos seus oligômeros com terminação fenil/ $\text{NH}_2$ . Começando pela molécula de anilina (a), passando pelo dímero (b), tetrâmero (c) e por fim o monômero de  $\text{PAni}$  base EB (d).

<sup>1</sup>  $\text{PAni}$  se refere exclusivamente àquela polianilinas que não apresentam nenhum outro radical ligado aos anéis que não o N [2.2].

### 3.2.1. A polianilina

A polianilina é o membro da família dos OA que mais recebeu atenção dos pesquisadores nos últimos anos. Devido às suas características de elevada condutividade elétrica, este polímero faz parte dos chamados “metais orgânicos”. A combinação entre a plasticidade dos polímeros com a condutividade elétrica dos metais, torna a PANi muito interessante não só do ponto de vista científico como também tecnológico. Embora tenha sido bem estudada por diversas técnicas experimentais e teóricas, ainda há controvérsias sobre seus mecanismos de transporte eletrônico e principalmente sobre os efeitos da dopagem. Por exemplo, a previsão, baseada na quantidade de portadores livres, é de que a condutividade da PANi fosse comparável à do cobre. Isto é dez vezes mais do que tem sido observado <sup>[3.4]</sup>.

A polianilina pode existir sob três diferentes formas, dependendo do estado de redução ou oxidação dos átomos de nitrogênio. A base leucoesmeraldina (LB) é a forma totalmente reduzida, onde os átomos de nitrogênio ao longo da cadeia apresentam somente ligações simples (figura 3.2a).

A base esmeraldina (EB) é parcialmente oxidada, a proporção de ligações duplas para simples do nitrogênio é de um para três (figura 3.2b). Por fim, a base pernigranilina (PE) é a forma reduzida ao máximo e que apresenta a proporção 1:1 de ligações simples e duplas (figura 3.2c). Cada uma dessas bases tem características próprias, o que justifica a classificação. Além do mais, foi demonstrado que estes são os únicos estados de oxidação possíveis. Qualquer outro intermediário será composto por duas das bases acima <sup>[3.3]</sup>.

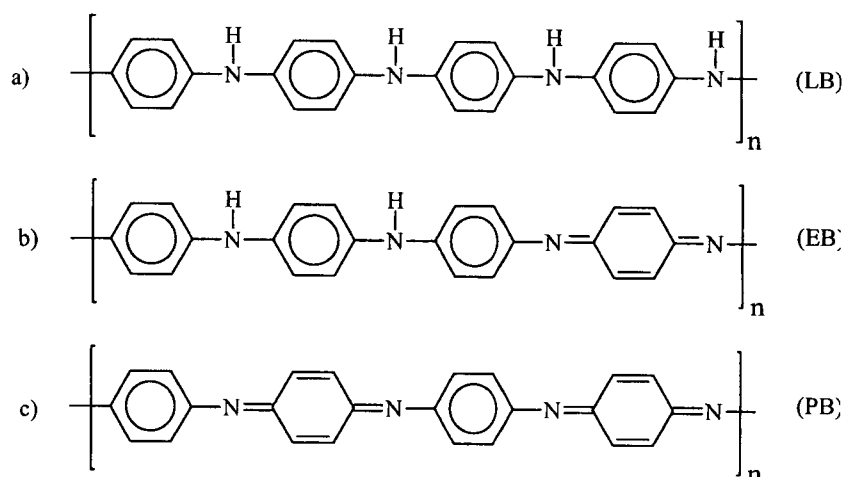


Figura 3.2: A polianilina e seus três diferentes estados de oxidação. a) base leucoesmeraldina, b) base esmeraldina e c) base pernigranilina

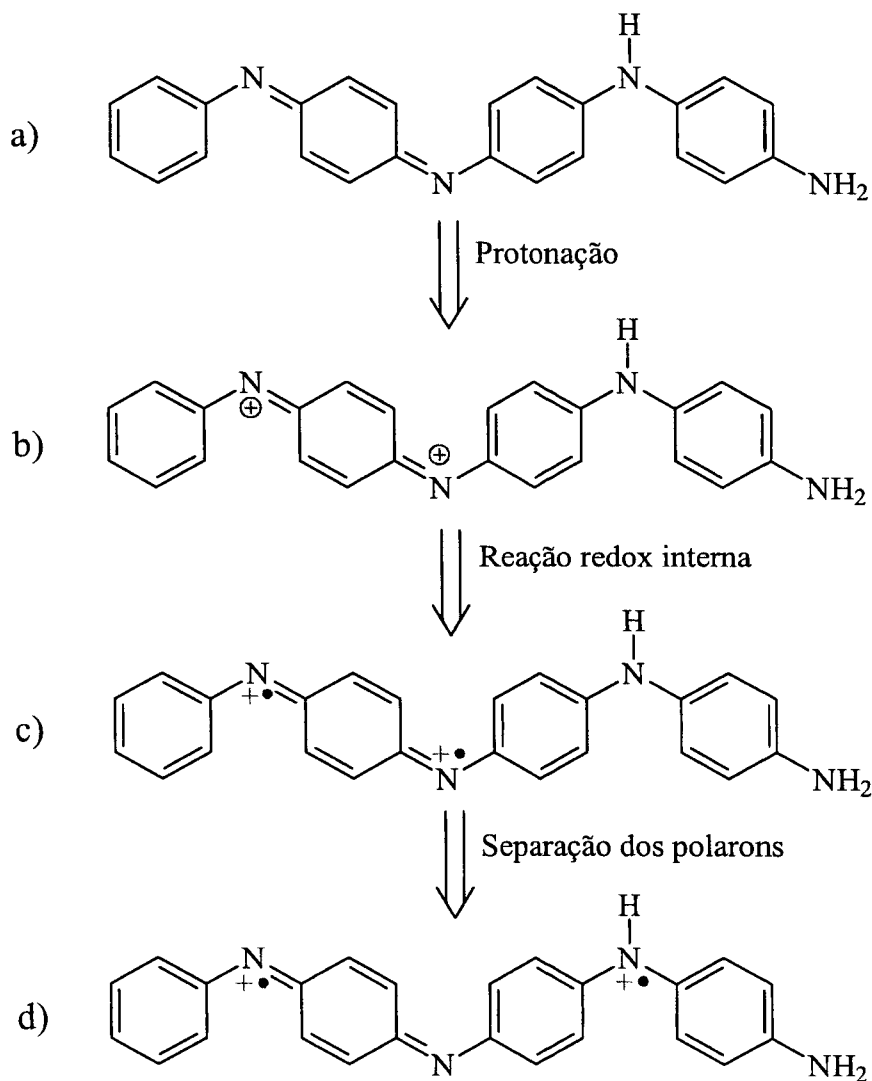
Para obter a PAni condutora é necessário efetuar a dopagem, que pode ser por protonação (redução) da base EB ou por oxidação da base LB. Ambas rendem a forma sal esmeraldina (SE), que é a PAni condutora <sup>[3.5, 3.6]</sup>. A PAni, como polímero, é um sistema complexo. Tanto em solução como em filmes, existem interações inter e intra-moleculares que determinam suas propriedades. Uma maneira de entender melhor essas interações é através do estudo dos oligômeros mais simples. Estes tem menor massa e comprimento de cadeia pequeno, o que facilita os processos de dissolução e dopagem. Por outro lado, conservam as propriedades desejáveis da polianilina, como a existência nos mesmos três estado de oxidação (LB, EB e PE) e a possibilidade de oxidação e redução através de dopagem.

Esta breve descrição tem por objetivo aludir a importância científica e tecnológica da PAni e dos demais oligômeros de anilina e a necessidade de compreender melhor suas propriedades peculiares. Existem muitos trabalhos publicados sobre os OA, grande parte especificamente sobre a PAni e seus mecanismos de transporte eletrônico <sup>[3.5, 3.3]</sup>. A caracterização óptica não-linear desses materiais pode fornecer novas e importantes informações sobre os processos intra-moleculares. Em trabalhos anteriores, alguns autores estudaram os processos não-lineares de origem térmica da polianilina e de alguns oligômeros mais leves <sup>[3.7, 3.8, 3.9, 3.10, 3.11, 3.12, 3.13]</sup>. Em relação aos processos não-lineares de origem eletrônica, observa-se uma carência de estudos publicados.

### **3.3. Dopagem**

Existem vários mecanismos conhecidos de dopagem para os OA <sup>[3.5]</sup>. Uma dopagem eficiente para a base esmeraldina é a protonação (adição de  $H^+$ ). Há controvérsias sobre o efeito dos prótons sobre as moléculas <sup>[3.14]</sup> e a explicação mais aceita é a da formação de polarons e bipolarons durante o processo <sup>[3.15]</sup>. De uma forma ou de outra, a dopagem da base EB causa a redução no polímero e conseqüente alteração da estrutura eletrônica, sem contudo alterar o número de elétrons na cadeia <sup>[3.3]</sup>. A carga positiva decorrente da protonação é delocalizada ao longo da cadeia e supostamente existe sob a forma de um defeito polarônico <sup>[3.2, 3.5]</sup>. Entre os polímeros condutores, a PAni é o único em que não se adicionam elétrons à cadeia para realçar a condutividade <sup>[3.3, 3.15]</sup>.

A figura 3.3 ilustra a seqüência de fenômenos desencadeada pela adição de prótons. Em 3.3a temos uma molécula de tetrâmero no seu estado puro, à qual são adicionados íons  $H^+$ , causando a formação de bipolarons (3.3b). Os bipolarons são instáveis na cadeia e cada um se transforma em dois através de reações de redox interna (3.2c). Devido à interação coulombiana os polarons se separam, formando uma rede, o que caracteriza um estado metálico (3.3d).



*Figura 3.3: Processo de dopagem do tetrâmero. Em (3.3a) temos o tetrâmero puro. A adição de dois prótons (b) causa a formação de bipolarons (c); os bipolarons são instáveis e se transformam em dois polarons através de reações de redox interna. A repulsão coulombiana os separam formando uma rede de polarons (d).*

De acordo com a Roe *et al.* [3.14], a dopagem elimina o anel quinóide, que passa a ser benzênico e a configuração resultante é de um polaron para cada dois anéis. Em outras palavras, o aumento da desordem nas cadeias introduzido pela dopagem causa o rebaixamento dos níveis de Fermi para dentro da banda de valência [3.16]. Os elétrons que participam das ligações  $\sigma$  são fortemente localizados e não tem mobilidade suficiente para condução elétrica. O oposto ocorre com aqueles das ligações  $\pi$ , que são relativamente soltos e se prestam ao transporte eletrônico.

### 3.4. Soluções de dímero e tetrâmero de anilina em DMSO

As amostras de dímero e tetrâmero dissolvidos em DMSO (dimetil-sulfóxido) utilizadas neste trabalho foram obtidas do Grupo de Polímeros Bernard Gross, do Instituto de Física de São Carlos. Usamos quatro soluções de tetrâmero base esmeraldina e uma de dímero, todas com terminação fenil/NH<sub>2</sub>. Na tabela 3.1 apresentamos as amostras e suas concentrações.

**Tabela 3.1: Amostras de dímero e tetrâmero usadas neste trabalho e suas respectivas concentrações**

Amostra	$N_0$ ( $\times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ )	
Dímero	30,00	
Tetrâmero	T01	0,09
	T02	0,72
	T03	1,28
	T04	3,16

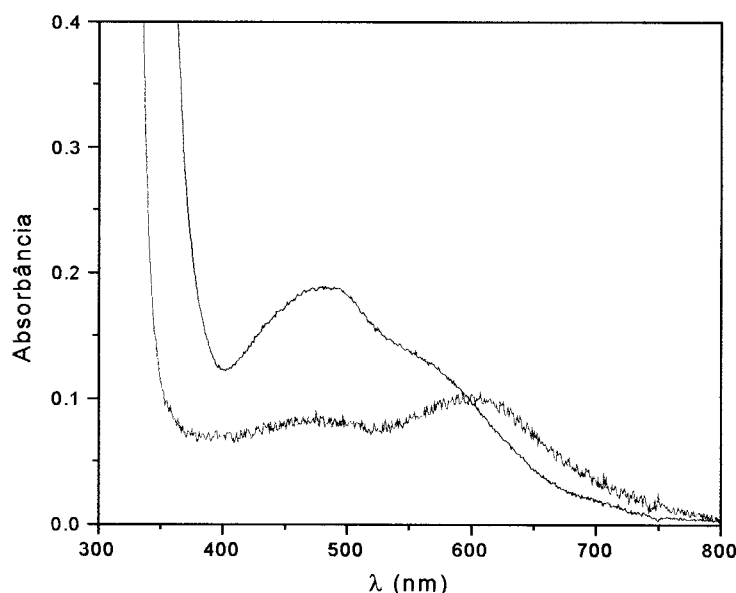
Como parte da caracterização não-linear, foi medido o espectro de absorção entre 300 e 1100 nm para cada uma das amostras, usando um espectrômetro Cary-17. Estas medidas foram repetidas para cada amostra após o processo de dopagem. A seguir passaremos a comentar as amostras e sua absorbância.

#### 3.4.1. O dímero

O dímero é o constituinte mais simples da série dos oligômeros de anilina, contendo apenas dois anéis benzênicos e nenhum quinóide. Como tal, não apresenta nenhuma ligação dupla no átomo de nitrogênio. As pequenas dimensões moleculares

permitem grande solubilidade. Apesar dessa simplicidade, o dímero pode ser dopado de maneira análoga à PANi e servir de comparação com os demais. Em solução com DMSO, o dímero tem cor rósea, quase transparente. O espectro de absorção mostra grande absorção no ultravioleta próximo e uma pequena banda no visível, com o máximo em torno dos 500 nm. A figura 3.4 mostra o espectro de absorção da amostra de dímero com a concentração indicada na tabela 3.1. Para facilitar a comparação com o tetrâmero, mantivemos a mesma escala. A baixa absorção em 532 nm permite prever que a seção de choque não é suficiente para se observar fenômenos não-lineares ressonantes neste comprimento de onda. A finalidade desta amostra é servir de comparação com as de tetrâmero.

Após as medidas não-lineares, a solução de dímero foi dopada em 100% através da adição de quantidade calculada de ácido clorídrico (HCl) à 0,01 mol/l. A primeira constatação foi a mudança de coloração, que passou a ser levemente esverdeada. Por ter concentração de dímero relativamente grande, a quantidade de HCl adicionada foi tal que houve necessidade de recalculá-la a concentração da amostra, resultando em  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . O espectro de absorção da amostra dopada foi obtido alguns dias depois, e é mostrado na figura 3.4. A absorbância foi normalizada pela concentração anterior, a fim de facilitar a comparação.



*Figura 3.4: Espectro de absorção do dímero. Em preto a amostra pura, em vermelho a amostra dopada em 100%. Ambas para concentração de  $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .*



A comparação entre os espectros mostra um decréscimo da banda em 500 nm e um deslocamento em direção à energias mais baixas, à semelhança do que ocorre com a polianilina [3.17].

### 3.4.2. O tetrâmero

O tetrâmero EB tem a peculiaridade de apresentar a mesma forma do monômero da PANi base esmeraldina. Como o dímero, apresenta alta solubilidade relativa no DMSO, mas diferentemente deste e da PANi, cada molécula pode ser dopada nas proporções de 1/3 e 2/3, devido à presença bem conhecida de 3 nitrogênios passíveis de redução em cada. O espectro de absorção apresenta uma banda larga em torno de 580 nm e outra, mais estreita, em torno de 315 nm, como pode ser visto na figura 3.5, onde usamos a amostra T03 da tabela 3.1. Entre as duas bandas maiores existe uma região onde a absorção é menor, responsável pela cor azul desse composto no seu estado não dopado.

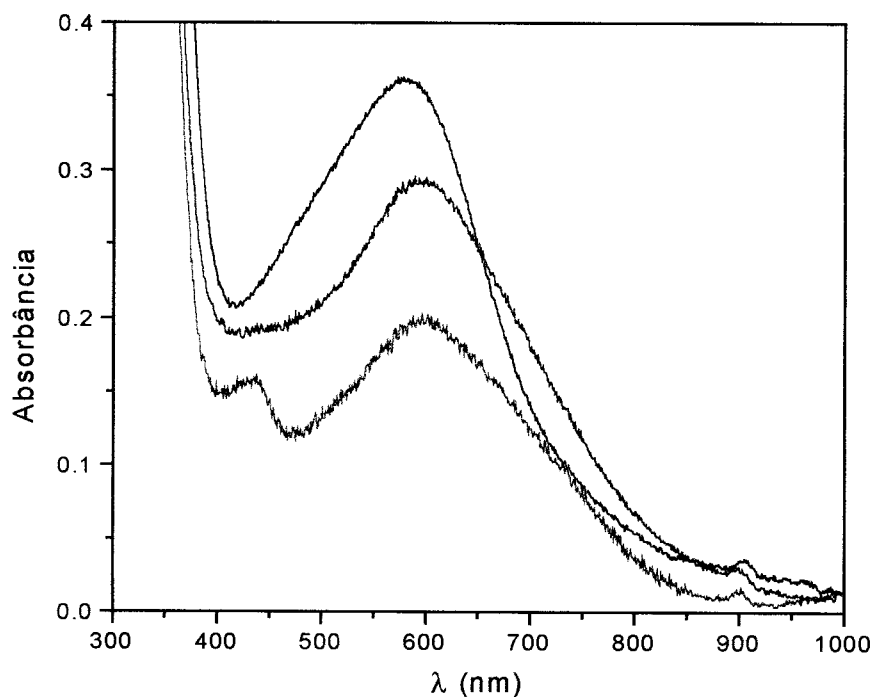


Figura 3.5: Espectro de absorção de uma das amostras de tetrâmero em três diferentes graus de dopagem. Em preto a não dopada, em vermelho 33% dopada e em verde 100% dopada. A concentração é de  $1,3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

Como no caso do dímero, a dopagem foi feita por adição de ácido clorídrico, à 0,01 mol/l. Neste caso não foi necessário fazer reajustes na concentração, uma vez que a concentração original é baixa e a quantidade de ácido adicionada é pequena. No pior dos casos a variação foi menor que 1%, desprezível frente aos erros experimentais. Usamos quantidades reduzidas de amostra (5 ou 10 ml), e isto associado com a baixa concentração, limitou a precisão na dopagem em 33% devido à dificuldade em medir as pequenas quantidades de HCl a serem adicionadas. A dopagem em 100% é menos crítica, pela possibilidade adicionar ácido além da quantidade necessária. A absorção da amostra T03, 33 e 100% dopada, podem ser vista junto com a não dopada na figura 3.5.

A banda em 315 nm é normalmente atribuída às transições eletrônicas  $\pi \rightarrow \pi^*$  do sistema conjugado. Para moléculas com grande comprimento de conjugação esta banda tende a se deslocar em direção ao vermelho <sup>[3.18]</sup>. No caso do tetrâmero ela se localiza em 315 nm e para polianilina sua localização está em torno dos 330 nm <sup>[3.17]</sup>. Pela figura, observa-se que este pico não sofre alteração significativa com a dopagem.

A banda em 580 nm, de acordo com a literatura, está associada com as transições de elétrons entre anéis benzenóides e quinóides e é usualmente designada como a banda polarônica <sup>[3.19, 3.20]</sup>. Nesta banda o efeito da protonação é bastante significativo, alterando a altura e a largura. Observa-se que a dopagem torna visível uma pequena banda em torno de 430 nm. Esta banda, que é ocultada pela banda maior em 580 nm nas amostras não dopadas e corresponde às transições ( $n \rightarrow \pi^*$ ) do sistema.

### **3.4.3. O dimetil-sulfóxido**

Dimetil-sulfóxido é um solvente derivado da madeira, usado tanto na indústria de pesticidas como em aplicações medicinais. Sua estrutura compacta, de natureza relativamente polar permite aceitar pontes de hidrogênio e substituir moléculas de água em organismos vivos <sup>[3.22]</sup>. Suas propriedades lhe conferem facilidade em se associar com substâncias iônicas e solvatar moléculas doadoras de pontes de hidrogênio. O DMSO tem massa molecular 78,12 e sua fórmula estrutural está ilustrada na figura 3.6.

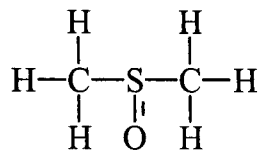


Figura 3.6: Fórmula estrutural do DMSO.

Em termos de propriedades ópticas, o DMSO é transparente em toda a faixa visível, inclusive no infravermelho próximo. Seu índice de refração linear varia em torno de 1,5 nessa região <sup>[3.22]</sup>.

### 3.5. Conclusão

Neste capítulo descrevemos sucintamente os oligômeros leves de anilina, a polianilina e apresentamos as amostras que foram estudadas. A descrição da polianilina teve como finalidade servir como base de comparação para os nossos resultados, uma vez que sobre esta existem muitos trabalhos publicados e propriedades conhecidas. Devido à semelhança química da PAni com os demais oligômeros, espera-se que também haja coerência entre as suas propriedades. Na análise dos resultados (Capítulo 5) tentaremos, sempre que possível, estabelecer as diferenças decorrentes da polimerização pequena (dímero, tetrâmero) e grande (polianilina).

## **4. Técnicas de medida**

### **4.1. Introdução**

Faremos aqui uma descrição das técnicas usadas neste trabalho para medir as grandezas lineares e não-lineares das nossas amostras. A explanação visa a melhor compreensão da análise dos dados experimentais, feita no capítulo seguinte. Para situar o leitor, as técnicas estão separadas de acordo com sua natureza, linear e não-linear. Começando com as lineares, na seção 4.2 temos a espectroscopia de absorção e na 4.3 a fluorescência. As técnicas não-lineares são descritas na seção 4.4 para fenômenos de 2<sup>a</sup> ordem e na seção 4.5 para as de 3<sup>a</sup> ordem.

### **4.2. Espectroscopia de absorção**

As medidas de absorção fazem parte da caracterização óptica linear. Alguns de seus resultados já foram apresentados no capítulo anterior, com o objetivo de familiarizar o leitor com comportamento óptico-linear das nossas amostras. Voltamos ao assunto nesta seção para introduzir outras grandezas que podem ser obtidos da absorbância, e que serão úteis para o nosso trabalho.

A análise dos espectros permite ver de imediato as regiões em que a amostra absorve e onde é transparente e determinar, por exemplo, que comprimentos de onda usar para medir a fluorescência e realizar as medidas não-lineares. A posição dos picos de absorção está relacionada com os níveis de energia presentes no material. Este conhecimento pode ser usado para conceber um modelo teórico que descreva as transições moleculares. Estes espectros também são uma maneira rápida de determinar uma concentração desconhecida, usando a Lei de Beer. Esse método foi

usado para obter as concentrações das soluções mais diluídas para a medida de espalhamento Hiper-Rayleigh.

O coeficiente de absorção linear ( $\alpha$ ), a seção de choque de absorção do estado fundamental para o primeiro excitado ( $\sigma_{01}$ ) e o comprimento efetivo da amostra ( $L_{ef}$ ) podem ser calculados pelas relações que apresentamos a seguir. Para um dado comprimento de onda  $\lambda$ , no qual a absorbância da amostra de espessura  $l$  assume o valor  $A$ , obtém-se o coeficiente de absorção usando a seguinte relação:

$$\alpha = \frac{A}{l} \frac{1}{\log_{10}(e)} \approx 2.3026 \frac{A}{l} \quad (4.1)$$

A partir de  $\alpha$  e de posse do valor da concentração molecular ( $N_0$ ), podemos calcular a seção de choque do estado fundamental:

$$\sigma_{01} = \frac{\alpha}{N_0} \quad (4.2)$$

O comprimento efetivo da amostra é obtido através da relação:

$$L_{ef} = \frac{1 - e^{-\alpha l}}{\alpha} \quad (4.3)$$

Esta grandeza, como veremos a seguir, é necessária para se calcular o índice de refração não-linear a partir das medidas de Varredura-Z e a seção de choque ajuda a interpretar o diagrama de níveis de energia proposto mais adiante nesta tese.

Todas as medidas de absorção foram realizadas no espectrômetro Cary-17, do laboratório de óptica não-linear do Instituto de Física de São Carlos. As amostras foram colocadas em cubetas de quartzo com 2 mm de espessura e medidas na faixa de 300 nm a 1100 nm, sempre em temperatura ambiente estável.

### 4.3. *Fluorescência*

Usando uma fonte de luz para excitação, podemos induzir a população eletrônica de determinado nível de energia a transicionar para outro, de maior energia. O processo ocorre de acordo com o comprimento de onda da excitação e com a disponibilidade de níveis no material de prova. Como estes novos estados tem energia mais alta, o sistema tende a retornar para um estado de menor energia. Se o decaimento for radiativo teremos a fluorescência. Esses decaimentos são

exponenciais, e tem um tempo de decaimento característico, relacionado diretamente com a taxa de transição:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau} \quad (4.4)$$

onde  $n$  é a população do estado excitado e  $\tau$  é o tempo característico da transição. A excitação em diferentes comprimentos de onda, a determinação do comprimento de onda do decaimento e a medida do tempo de vida, oferecem informações importantes sobre a estrutura dos níveis de energia da molécula.

As medidas de fluorescência que apresentamos neste trabalho foram feitas em vários comprimentos de onda, com laser pulsado e contínuo. Começando com a excitação em 351 nm, realizamos medidas de fluorescência usando o laser de argônio CW do Laboratório de Agronomia e Meio Ambiente, com o auxílio da Dra. Débora Marcondes B. P. Milori. Foram medidas amostras de tetrâmero não dopado e do DMSO puro usando numa cubeta de quartzo de 2 mm, apropriada para medir fluorescência.

As medidas em 480 nm foram feitas usando como fonte de excitação o laser pulsado de 150 fs Clark MXR, modelo 2001, acoplado a um amplificador paramétrico Topas. As emissões foram coletadas por um espectrômetro CCD (Ocean Optics), integrado à placa de aquisição de um computador. Nesta mesma configuração medimos a fluorescência da amostra de dímero em 460 nm.

Usando a excitação em 532 nm proveniente do laser de 100 ps Coherent, modelo Antares, medimos o tempo de vida da fluorescência da amostra de tetrâmero dopada em 33%. As emissões foram coletadas por um detector ligado a um osciloscópio digital de 2 GHz.

#### ***4.4. Medida das não-linearidades de 2ª ordem***

Como foi dito no Capítulo 2, não-linearidades macroscópicas de 2ª ordem não podem existir em meios centro-simétricos, pois para estes  $\chi^{(2)} = 0$ . Contudo, na maioria dos sistemas centro-simétricos, temos  $\beta \neq 0$ .  $\beta$ , a polarizabilidade não-linear de 2ª ordem (hiperpolarizabilidade de 1ª ordem), está relacionada com  $\chi^{(2)}$  e é seu equivalente microscópico. O valor não nulo de  $\beta$ , mesmo em sistemas isotrópicos, tem origem nas espécies não centro-simétricas constituintes do sistema. <sup>[4.1]</sup>

Para contornar a impossibilidade de medir  $\chi^{(2)}$ , surgiram técnicas para medir  $\beta$ . Duas delas, que passaremos a comentar brevemente a seguir, é a geração de segundo harmônico induzida por campo elétrico (EFISH) [4.2] e o espalhamento Hiper-Rayleigh (HRS) [4.1, 4.3, 4.4]. A primeira não foi usada no presente trabalho e foi incluída com o propósito de facilitar a compreensão da segunda.

#### 4.4.1. EFISH (Electric Field Induced Second Harmonic Generation)

Nesta técnica, um campo DC externo é aplicado para quebrar a simetria centro-simétrica do sistema. O campo externo atua sobre os dipolos permanentes das moléculas, criando uma orientação preferencial. Com este recurso é possível gerar efeitos coerentes (segundo harmônico) em líquidos e soluções.

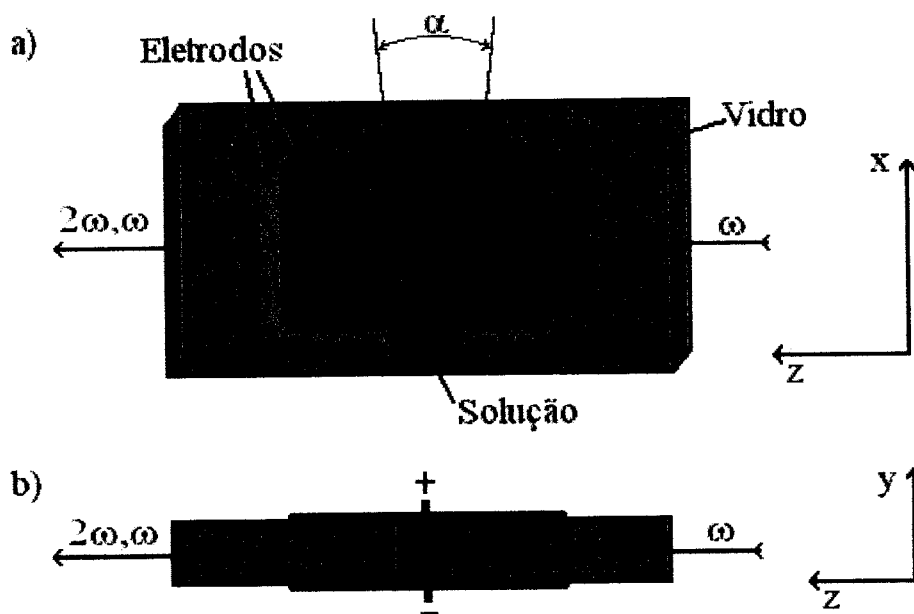


Figura 4.1: Esquema experimental da técnica de EFISH. (a) O laser incide na direção  $z$  e percorre um caminho  $l$  dentro da amostra, enquanto a amostra é deslocada na direção  $x$ . Os eletrodos precisam ser bem maiores que  $l$  para garantir que o campo seja uniforme na interface vidro-amostra. (b) A mesma ilustração vista de perfil.

A medida é feita com uma cubeta em forma de cunha que pode ser transladada para variar o caminho óptico e gerar franjas de interferência entre o

segundo harmônico ( $2\omega$ ) gerado no início e no final do trajeto. A intensidade  $I_{2\omega}$  do segundo harmônico é proporcional ao quadrado da polarização e é medida em função do deslocamento da cubeta.

A partir do valor de  $I_{2\omega}$  obtém-se a hiperpolarizabilidade efetiva de 2ª ordem ( $\gamma_0$ ). Através dessa, extrai-se o valor da componente  $\beta_z$  na direção do momento dipolo  $\mu_z$  da molécula, usando a expressão <sup>[4.2]</sup>:

$$\gamma_0 = \gamma + \frac{\mu_z \beta_z}{5kT} \quad (4.5)$$

onde  $\gamma$  é a hiperpolarizabilidade de 2ª ordem,  $k$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura.

Além do conhecimento prévio do momento de dipolo da molécula ( $\mu$ ) e da hiperpolarizabilidade de 2ª ordem, é preciso aplicar correções para o campo local. O campo DC precisa ser elevado para surtir efeito (da ordem de 10 kV/cm), valor próximo da tensão de ruptura das moléculas. Como é necessária a interação com o momento de dipolo da molécula, a técnica não é aplicável em compostos multipolares ou apolares <sup>[4.5]</sup>. Tampouco se presta a compostos iônicos, onde o campo DC causaria migração dos íons. Diante destes inconvenientes, o EFISH vem sendo substituído com vantagens pelo HRS, mais recente, que veremos a seguir.

#### **4.4.2. Espalhamento Hiper-Rayleigh (HRS)**

O espalhamento Hiper-Rayleigh é uma forma incoerente de espalhamento elástico originado na não-linearidades de 2ª ordem do meio. Este espalhamento, como veremos, tem origem microscópica e é resultados da interação entre o campo incidente com um volume pequeno de moléculas. O efeito portanto não está condicionado à simetria de longo alcance no sistema.

A detecção do sinal de Hiper-Rayleigh se oferece como alternativa para a medida direta da 1ª hiperpolarizabilidade ( $\beta$ ). Neste caso não existem as restrições do EFISH, pois nenhum campo externo é necessário e é em princípio aplicável a qualquer tipo de molécula, com qualquer momento de multipolo, quer seja iônica ou não. A técnica que permite obter o sinal e extrair  $\beta$ , foi proposta em 1991 por Koen Clays e André Persoons <sup>[4.3, 4.4]</sup>.



A teoria sobre a qual se baseia o experimento de HRS foi minuciosamente descrita em vários trabalhos recentes <sup>[4.1, 4.6, 4.7]</sup>. Para não sobrecarregar a leitura dessa seção, colocamos os principais passos da dedução no apêndice A. Aqui faremos uma descrição mais compacta e qualitativa, transcrevendo os principais resultados, que serão úteis para analisar nosso experimento.

Para entender o fenômeno que dá origem ao HRS, comecemos considerando um meio contendo moléculas não interagentes (ex. um gás ou dissolução num líquido). Um campo incidente, de intensidade  $I_\omega$  e de frequência  $\omega$ , causará uma polarização individual em cada molécula. Se as moléculas forem espalhadores não-lineares, cada uma produzirá um campo com frequência  $2\omega$ , com fase dependendo da orientação e com retardo de acordo com a posição. Os retardos individuais se somam no segundo harmônico gerado. Mas a orientação média, devido ao caráter aleatório, tende a ser zero. Com isso todas as componentes de campo interferem destrutivamente, anulando o sinal gerado em  $2\omega$ .

Consideremos agora um volume pequeno em relação ao comprimento de onda, mas com grande número de moléculas não interagentes. Neste caso, a média instantânea sobre as orientações poderá resultar num valor diferente de zero. Haverá uma orientação majoritária das moléculas numa certa direção e os campos não mais se anularão mutuamente. Surgirá então um campo com intensidade  $I_{2\omega}$  macroscopicamente observável. O sinal medido no experimento,  $S(2\omega)$ , será proporcional a  $I_{2\omega}$ , que de acordo com a equação (A26) do apêndice, está relacionado com  $I_0(\omega)$  da seguinte forma

$$S(2\omega) = GB^2 I_0^2(\omega) \quad (4.6)$$

onde  $G$  é o fator que contém os parâmetros experimentais (eficiência na detecção, ganho da fotomultiplicadora, qualidade dos componentes ópticos, etc.), bem como os parâmetros intrínsecos (geometria do espalhamento, conversão entre sistema da molécula para o do laboratório, correções de campo local, etc.).  $B$  é a susceptibilidade macroscópica de 2ª ordem, que contém a contribuição de cada componente espalhador anarmônico presente na amostra. De acordo com a equação (A27) do apêndice:

$$S(2\omega) = G \left( N_{\text{solvente}} \beta_{\text{solvente}}^2 + N_{\text{soluto}} \beta_{\text{soluto}}^2 \right) \cdot I_0^2(\omega) \quad (4.7)$$

Para concentrações pequenas,  $N_{\text{solvente}}$  não é afetado pela presença do soluto. Fazendo medidas para várias concentrações de soluto, podemos construir o gráfico  $S(2\omega) \times N_{\text{soluto}}$ . Se as medidas forem feitas nas mesmas condições experimentais, isto é, mantendo o mesmo alinhamento, o mesmo ponto de operação do laser e dos detectores e ajustando a cubeta sempre na mesma posição, podemos pressupor que  $G$  se mantém constante. Como está descrito no apêndice, o resultado será uma reta cujos coeficientes linear ( $a$ ) e angular ( $b$ ) serão respectivamente:

$$a = GN_{\text{solvente}}\beta_{\text{solvente}}^2 \quad (4.8)$$

$$b = G\beta_{\text{soluto}}^2 \quad (4.9)$$

De posse dessas duas equações,  $G$  pode ser eliminado. Conhecendo o valores de um dos  $\beta$ 's, o outro pode ser determinado<sup>1</sup>. Este procedimento é conhecido por Método da Referência Interna (IRM) [4.3]. O uso do IRM exige muita cautela. O coeficiente linear ( $a$ ) é o produto de três números, sendo dois deles muito grandes (da ordem de  $10^{30}$ ) e outro muito pequeno (da ordem de  $10^{-60}$ ). Qualquer diferença nos valores de  $G$  ou de  $\beta_{\text{solvente}}$  pode levar a erros enormes no valor de  $\beta$  e comprometer totalmente a veracidade dos resultados.

Para contornar este problema, surgiu o Método da Referência Externa (ERM) [4.4]. A particularidade desse método é fazer uma calibração com uma solução com  $\beta_{\text{soluto}}$  conhecido. De posse desse valor, o  $G$  da equação (4.9) pode ser determinado. Conhecendo  $G$ , e supondo que não houve mudança no sistema entre uma medida e outra, a equação (4.9) pode ser aplicada novamente, para determinar o valor de  $\beta_{\text{soluto}}$  desconhecido. Este método contorna totalmente o uso do coeficiente  $a$  e da sua imprecisão associada.

O padrão preferido na literatura para obter a calibração é a do PNA (para-nitroanilina) em metanol (ou em clorofórmio). O valor de  $\beta_{\text{PNA}}$  já foi determinado através de EFISH e confirmado por HRS para vários solventes [4.2, 4.4].

Para se obter o sinal de HRS é necessária uma montagem como a da figura 4.2. As principais partes são um laser, um sistema de controle de intensidade, um detector de referência ( $D_{\text{ref}}$ ) e uma fotomultiplicadora (PMT).

---

$N_{\text{solvente}} = 6,02 \times 10^{20}$  moléculas\* $\text{cm}^{-3}$ , supondo que estamos com baixa concentração de soluto.

A variação de intensidade é feita por uma placa birefringente seguida de um cristal de calcita. A placa pode ser girada para alterar gradualmente o estado de polarização, o que é feito por um motor de passo controlado pelo computador. No cristal são gerados dois feixes, cujas intensidades dependem da polarização de entrada, e portanto da posição da placa birefringente. Um deles é usado para excitar a amostra, o outro é eliminado pela íris. Com isto, a intensidade pode ser variada continuamente numa ampla faixa de valores.

Um divisor de feixe envia parte da luz para o detector de referência. Este tem a função de determinar a intensidade de luz incidente a cada instante. Devido à baixa intensidade do sinal de HRS, o sistema de detecção precisa ser otimizado para melhorar a relação sinal-ruído. É imprescindível usar uma configuração telescópica de lentes ( $L_2$  e  $L_3$  na figura 4.2) para aumentar a quantidade de luz coletada pela fotomultiplicadora. Outro acessório que pode melhorar o sinal é um espelho côncavo colocado atrás da cubeta com a amostra, para ampliar o ângulo sólido de detecção.

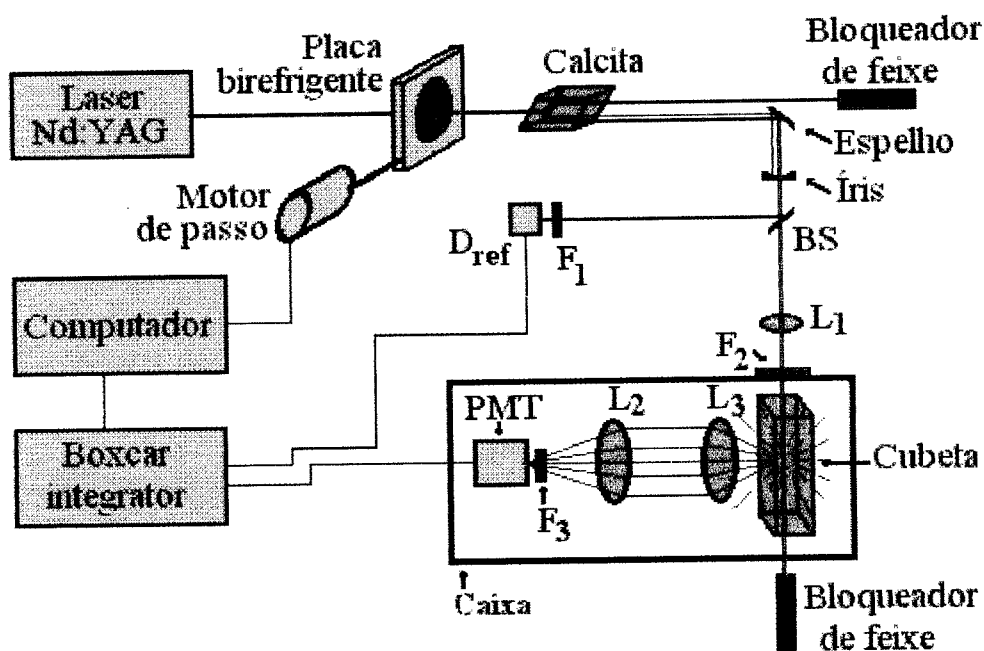


Figura 4.2: Montagem experimental para a medida de HRS. A fotomultiplicadora e a amostra são montada no interior de uma caixa fechada para evitar luz espalhada de fontes externas.

A amostra é colocada numa cubeta retangular, que é encaixada num soquete apropriado para evitar variações de parâmetros geométricos ao trocar a solução. O

conjunto amostra e fotomultiplicadora é isolado de qualquer interferência de luz externa através de uma caixa, que tem somente duas aberturas. Uma, com um filtro passa-baixa (infravermelho), para a entrada do feixe de excitação e a outra para sua saída. Na entrada da fotomultiplicadora é colocado um filtro passa-banda de 532 nm de 10 nm de largura. Qualquer tipo de espalhamento de luz residual deve ser evitado no ambiente do experimento. Convém usar bloqueadores adequados para conter os feixes depois da passagem pela calcita e pela amostra para evitar espalhamentos. Os sistema de detecção é seguido de um integrador, que amplifica e digitaliza os sinais para serem entregues à placa de aquisição do computador.

Nossa montagem experimental para HRS é composta por um laser de Nd:YAG modelo Surelite I20 da Continuum operando em 1064 nm. Este laser é Q-switched e gera pulso de 10 ns de largura, com taxa de repetição que ajustamos em 20 Hz. Para evitar ionizações e auto focalização da luz, usamos energias abaixo de 5 mJ. A fotomultiplicadora é o modelo 931B da Hamamatsu e detector de referência é do tipo semiconductor PIN 7782. Voltaremos a falar de HRS na parte em que tratamos dos resultados experimentais.

## ***4.5. Medidas das não-linearidades de terceira ordem***

### ***4.5.1. Varredura-Z***

A técnica de Varredura-Z (VZ) tem sido a preferida para a medida do índice de refração não-linear ( $n_2$ ). Embora existam outras, esta goza da vantagem de exigir um aparato relativamente simples e de determinar com precisão e sensibilidade tanto a magnitude como o sinal de  $n_2$ . Existem variantes da VZ, que são usadas de acordo com o que se pretende medir: com laser CW, com trem de pulso, pulso único, oscilante, entre outros <sup>[4.10, 4.11, 4.12]</sup>.

O laser passa uma lente e incide na amostra fixa num carrinho, que pode se mover na direção de propagação do feixe (eixo z). Como a intensidade da luz varia de um mínimo perto da lente para um máximo no foco, o movimento do carrinho permite variar a intensidade que incide na amostra. Por convenção, adota-se a posição do foco dessa lente como sendo  $z = 0$ . O detector  $D_1$  deve receber apenas uma fração da luz que sofreu efeito na amostra. Para tanto, pode ser precedido de

uma íris ou, como no caso da ilustração, ter uma área efetiva muito pequena. Daqui em diante, passaremos a denominar o raio desta abertura de  $r_a$ .

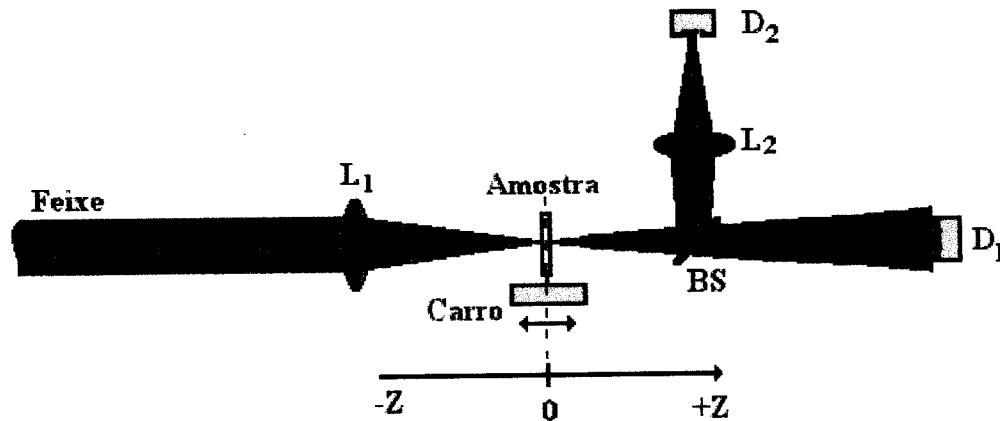


Figura 4.3: Esquema simplificado do experimento de Varredura-Z.

Um requisito essencial no experimento de Varredura-Z é o feixe gaussiano, para que haja um perfil radial de intensidade. Neste tipo de feixe, a intensidade é menor nas bordas do que no centro e o efeito induzido reproduz o perfil gaussiano no meio para gerar uma lente. A combinação dessa lente com a presente no experimento atua sobre o feixe de acordo com a posição relativa entre as duas, dando origem ao sinal de Varredura-Z.

Consideremos como exemplo a amostra longe do foco (e  $n_2 > 0$ ). Esta situação está ilustrada na figura 4.4a. Longe do foco, o feixe não tem intensidade suficiente para causar efeito não-linear e  $D_1$  mede uma certa fração de luz. À medida que se aproxima do foco, a intensidade se torna maior e o feixe começa a divergir (figura 4.4b). Nessa condição, o feixe se expande numa área cada vez maior na posição do detector, diminuindo a intensidade registrada. Quando a amostra está exatamente sobre o foco, o feixe entra paralelo ao centro da lente induzida e não há efeito algum sobre a abertura do feixe. Com a amostra depois do foco o feixe é refocalizado, aumentando a intensidade sobre  $D_1$  (figura 4.4c). Reproduzindo essas etapas num gráfico intensidade x posição, teremos uma curva como a da figura 4.5 da seção seguinte.

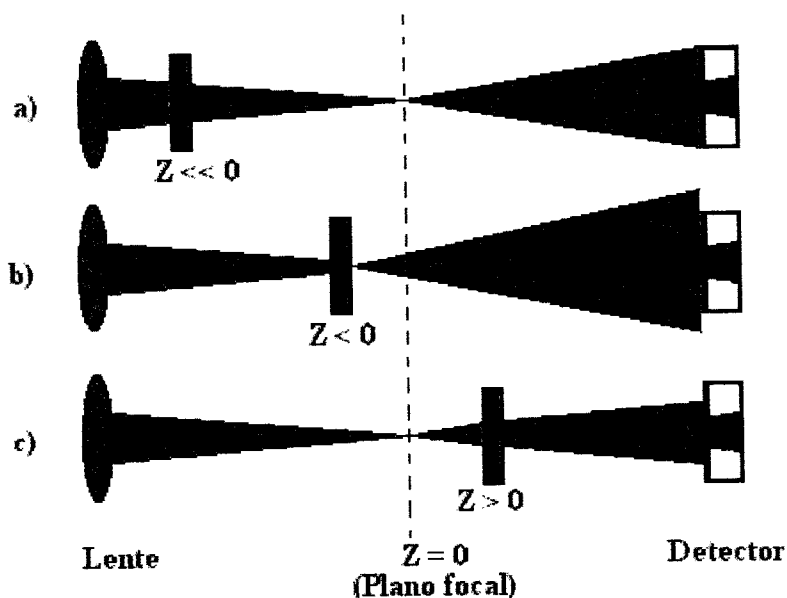


Figura 4.4: Ilustração do efeito lente para um material com  $n_2 > 0$ . Observe-se a mudança na largura total do feixe do detector de acordo com a posição da amostra.

Como mostra a figura 4.3, é comum implementar o experimento com um segundo detector ( $D_2$ ), com a finalidade de medir a transmitância não-linear. Através do divisor de feixe (BS), parte da luz é desviada para uma lente ( $L_2$ ), que converge o feixe sobre  $D_2$ . Este detector não é sensível às variações da cintura do feixe, e é equivalente a uma Varredura-Z com  $r_a$  muito grande. Longe do foco, onde a intensidade é baixa, o valor medido é a transmitância linear. Próximo do foco, ele registra transmissão linear acrescida do efeito da absorção não-linear, se houver. Como resultado temos o valor da transmitância normalizada (TN), tomando como unidade o valor da transmitância linear. Para amostras absorventes no regime não-linear, o sinal de VZ resulta assimétrico, sendo o pico maior que o vale ou vice-versa, de acordo com o tipo de absorção. Neste caso se faz necessário dividir o sinal de VZ pelo da transmitância para retornar a uma forma simétrica <sup>[4.10]</sup>. A realização dessa medida é comparativamente simples e não exige maiores detalhes. Voltaremos a ela na parte em que tratamos dos resultados experimentais.

#### 4.5.2. Análise quantitativa do experimento Varredura-Z

A técnica de Varredura-Z foi proposta por M. Sheik-bahae *et al.* em 1989 [4.13]. A explanação teórica baseia-se na distorção de fase da frente de onda de um feixe gaussiano no meio não-linear.

Consideremos um feixe gaussiano TEM<sub>00</sub> com cintura  $w(z)$ , com curvatura da frente de onda  $R(z)$  e que viaja na direção  $z$  positiva:

$$E(z, r, t) = E_0(t) \frac{w_0}{w(z)} e^{-\frac{r^2}{w(z)^2} - \frac{ikr^2}{2R(z)}} e^{-i\phi(z, t)} \quad (4.10)$$

onde  $E_0(t)$  corresponde à variação temporal do feixe,  $w_0$  é a cintura no foco,  $r$  é coordenada radial do feixe,  $k$  é o vetor de onda e  $\phi(z, t)$  é o fator de fase longitudinal do feixe [4.14]. Quando este feixe passa pela amostra, ocorre uma mudança de fase  $\Delta\phi(r, t, z)$  que, na aproximação de “lenta variação da envoltória” (SVEA) será dada por [4.13]:

$$\Delta\phi(r, z, t) = \frac{\Delta\Phi_0}{1 + z^2/z_0^2} e^{-\frac{2r^2}{w(z)^2}} \quad (4.11)$$

com

$$\Delta\Phi_0 = \frac{2\pi}{\lambda} n_2 I_0(t) L_{ef} \quad (4.12)$$

Aqui,  $I_0(t)$  é intensidade de luz na amostra e  $\lambda$  é o comprimento de onda do laser.  $L_{ef}$  é comprimento efetivo da amostra, dado pela equação (4.3).

A transmitância, para abertura pequena na íris, será dada por

$$T(z, \Delta\Phi_0) = \frac{|E_a(z, r=0, \Delta\phi_0)|^2}{|E_a(z, r=0, \Delta\phi_0=0)|^2} \quad (4.13)$$

onde o índice  $a$  indica que os campos devem ser calculados na abertura. Para variações de fase pequenas, na aproximação de campo distante e para não-linearidades cúbicas, a solução da equação (4.13) resulta em:

$$T(z, \Delta\Phi_0) = 1 - \frac{4\Delta\Phi_0 x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \quad (4.14)$$

onde  $x \equiv \frac{z}{z_0}$ . De acordo com a equação (4.14), o máximo e o mínimo ocorrem para  $x$

$= \pm 0.8585$ . Logo,  $\Delta Z_{pv} = 1.7z_0$ . Com os valores máximo e mínimo para  $x$ , obtém-se

a diferença de transmitância entre o pico e vale ( $\Delta T_{pv}$ ):

$$\Delta T_{pv} = 0.406|\Delta\Phi_0| \quad (4.15)$$

Para aberturas finitas, mas pequenas na íris, foi estabelecido numericamente que a relação entre  $\Delta T_{pv}$  e  $\Delta\Phi$  no intervalo  $0 < |\Delta\Phi| \leq \pi$  será:

$$\Delta T_{pv} \approx 0.406(1-S)^{0.25}|\Delta\Phi_0| \quad (4.16)$$

onde  $S$  é a transmissão da íris, dada por:

$$S = 1 - \exp\left(-\frac{2r_a^2}{w_a^2}\right) \quad (4.17)$$

com  $w_a$  sendo o raio da cintura do feixe e  $r_a$  o raio da abertura, ambos na íris. A figura 4.5 mostra uma simulação de Varredura-Z usando a equação (4.14). O gráfico também mostra as grandezas  $\Delta Z_{pv}$  e  $\Delta T_{pv}$ , correspondentes à uma não-linearidade positiva ( $n_2 > 0$ ).

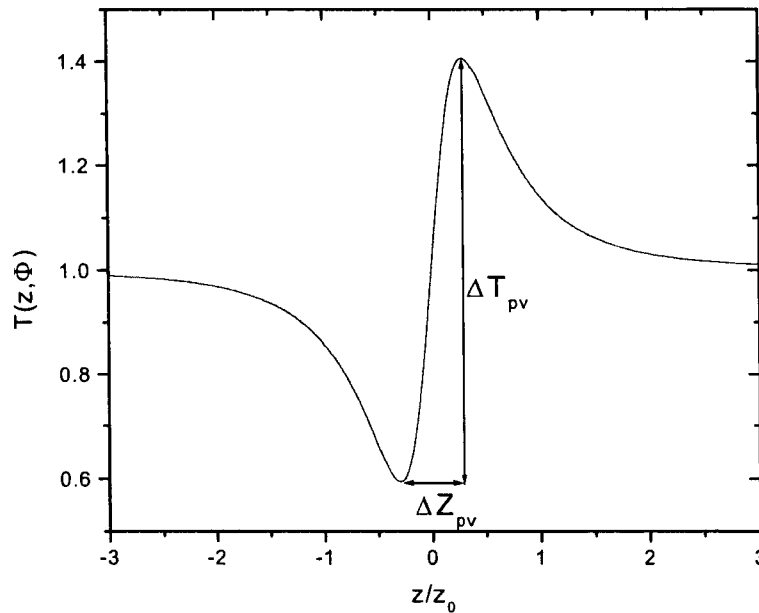


Figura 4.5: Espectro simulado de Varredura-Z para uma não-linearidade positiva.

Na simulação usamos os parâmetros  $z_0 = 0,346$  cm,  $\Delta\Phi = 2$  e  $S = 1$ .



As equações (4.12) e (4.16) podem ser resolvidas para  $n_2$ , resultando na seguinte expressão.

$$n_2 = \frac{\lambda \cdot \Delta T_{pv}}{2\pi 0.406(1-S)^{\frac{1}{4}} L_{ef} I_0} \quad (4.18)$$

Observa-se que convém manter a abertura ( $r_a$ ) muito menor do que a cintura ( $w_a$ ), para que  $S$  seja pequeno. Do contrário teremos perda de sensibilidade.

O sinal positivo ou negativo de  $n_2$  é diretamente determinado pela ordem com que o máximo e o mínimo aparecem no espectro. Se o mínimo aparece antes do foco, a lente produzida é positiva e  $n_2 > 0$ . A ordem destes extremos é inversa para  $n_2 < 0$ .

Quando a amostra apresenta efeitos de absorção não-linear, que dependem da intensidade, ocorrem perdas de luz que se refletem no sinal de Varredura-Z. O resultado é uma varredura Z assimétrica, com o pico ou o vale reduzido. Para corrigir o sinal é necessário dividir o espectro de refração pelo de absorção <sup>[4.10]</sup>. Portanto, a medida de absorção simultânea é necessária nestes casos.

### 4.5.3. Procedimento experimental

Os experimentos de Varredura-Z utilizaram a montagem indicada na figura 4.6. O laser é do tipo Nd:YAG, modelo Antares da Coherent, que opera com os modos travados. Como resultado temos pulsos com duração aproximada de 100 ps, cuja emissão é controlada por um dispositivo de Q-switch. Este gera envoltórias, cada uma com cerca de 20 pulsos intervalados em 13,5 ns. A frequência dessas envoltórias pode ser ajustada desde 3 Hz até cerca de 1 MHz. Antes da saída do laser existe um dobrador de frequência, resultando em 532 nm de comprimento de onda para o feixe.

Para a medida de efeitos não-lineares de origem eletrônica é indispensável usar pulsos de curta duração e com espaçamento temporal relativamente grande. A primeira condição elimina os efeitos térmicos, que são mais lentos. A segunda condição evita os efeitos acumulativos, que ocorrem quando existem não-linearidades lentas e efeitos remanescentes do pulso anterior se somam aos do atual. Para contornar estes efeitos usamos uma chave eletroóptica (CE, na figura 4.6), que opera em sincronia com o Q-switch e pode ser ajustada para permitir a passagem de

um único pulso, cortando todos os demais. Assim temos um único pulso com duração de 100 ps para gerar o efeito na amostra. A segunda condição foi satisfeita ajustando a frequência do Q-switch em 10 Hz.

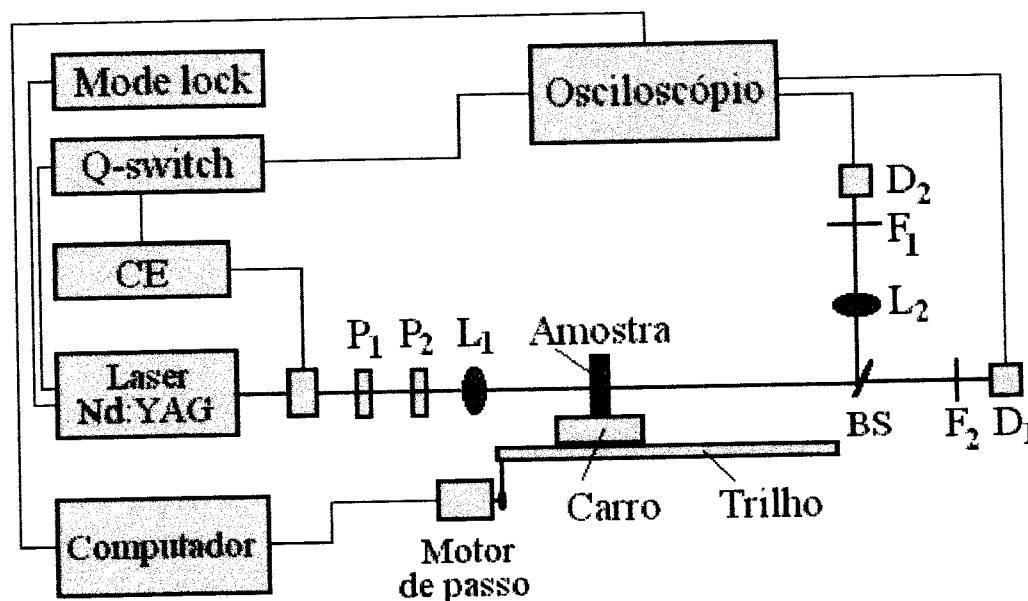


Figura 4.6: Representação esquemática da configuração utilizada para as medidas de Varredura-Z (ver texto).

O estágio seguinte no caminho do feixe é um controle de intensidade constituído por dois polarizadores, um dos quais fixo e outro ajustável. Este controle é necessário para permitir as medidas variando a potência média do laser. Usamos potências médias desde 0,15 mW até 1 mW. Valores maiores foram evitados para evitar a degradação da amostra.

A lente  $L_1$ , que no caso tem distância focal de 12,5 cm, produz um  $z_0$  igual a 3,5 mm. Este valor foi determinado previamente com medidas em dissulfeto de carbono ( $CS_2$ ).

Os detectores  $D_1$  e  $D_2$  são do tipo semicondutores PIN e tem abertura muito pequena (menor que  $1 \text{ mm}^2$ ), dispensando o uso da íris conforme comentamos acima. A lente  $L_2$ , após o divisor de feixe (BS) focaliza o feixe sobre o detector  $D_2$  para a medida da absorção. Antes dos detectores foram dispostos filtros ( $F_1$  e  $F_2$  na figura) de acordo com a potência do laser, para evitar a saturação.

A amostra, colocada numa cubeta de quartzo de 2 mm de espessura, é fixa no carrinho. Este se move sobre um trilho, acionado pelo motor de passo. O osciloscópio digital, gatilhado pelo sinal do Q-switch, faz a leitura dos detectores. Para cada posição da amostra são registradas 50 leituras, cujo valor médio é transmitido ao computador (PC), que faz a aquisição e controla o motor de passo.

O programa de aquisição permite dividir o sinal de VZ pelo de absorção, necessário quando temos amostras com absorção não-linear. Os dados resultantes da varredura Z foram normalizados a um e dispostos em gráficos, para determinar o valor de  $\Delta T_{pv}$  e calcular  $n_2$ . A transmitância não-linear foi normalizada, tomando como um seu valor longe do foco, conforme foi dito acima.

#### ***4.6. Conclusão***

Esperamos que esta breve descrição das técnicas de medida e do aparato experimental utilizado neste trabalho, sirva para orientar o leitor menos familiarizado com o assunto. O objetivo é fornecer recursos para a melhor compreensão dos resultados, cuja apresentação será feita no capítulo seguinte.

## 5. Resultados Experimentais

### 5.1. Introdução

Neste capítulo apresentamos os resultados das medidas e sua interpretação. Começamos com o preparo das amostras (seção 5.2), descrevendo partes importantes do preparo das soluções e a dopagem com HCl. Na seção 5.3 voltamos aos resultados da absorção linear e na seção 5.4 tratamos da fluorescência. Embora estas duas não façam parte dos objetivos, apresentamo-las aqui por entender que representam parte importante deste trabalho, como etapa intermediária tanto para as medidas quanto para a análise dos dados.

A partir da seção 5.4 passamos a apresentar os resultados que são a meta desse trabalho: os das medidas não-lineares. Os resultados do espalhamento Hiper-Rayleigh do tetrâmero e do dímero, para amostras dopadas e não dopadas são apresentados nesta mesma seção. Na seção 5.5 tratamos dos resultados da refração não-linear, obtidos com a técnica de Varredura-Z. Determinamos o índice de refração ( $n_2$ ) das amostras dopadas e não dopadas e do solvente (DMSO). Finalmente, na seção 5.6 passamos aos resultados das medidas de absorção não-linear. Para interpretá-los foi elaborado um modelo de níveis de energia da molécula de tetrâmero. Os resultados da simulação numérica serão apresentados na mesma seção.

Tentaremos interpretar os dados paralelo à apresentação, a partir de modelos ou estabelecendo comparação com a literatura, sempre que possível. Outro recurso que utilizaremos é a comparação com a PANi, pelos motivos já citados no Capítulo 3.

## 5.2. *Procedimento de medida*

Utilizamos as medidas de absorção linear como ponto de partida para as demais. A análise dos espectros permitiu ver que o tetrâmero absorve e o dímero é praticamente transparente em 532 nm. Esse conhecimento é importante para optar por determinado procedimento de medida. Feita esta constatação, cada uma foi medida com a técnica de Varredura-Z, obtendo a refração e a absorção não-linear. Também foi medida a fluorescência e a primeira hiperpolarizabilidade. Na etapa seguinte, as soluções de tetrâmero foram dopadas em 33% por adição de ácido clorídrico a 0,01 molar. As quantidades de ácido a serem adicionadas foram calculadas para dopar um terço dos átomos de nitrogênio de cada molécula. Com este método não é possível determinar se a dopagem se realizou de maneira uniforme, isto é, se foi um próton para cada molécula ou se um terço das moléculas foi dopado em 100%. Após a dopagem, as técnicas citadas no parágrafo anterior foram aplicadas novamente, para obter novos resultados.

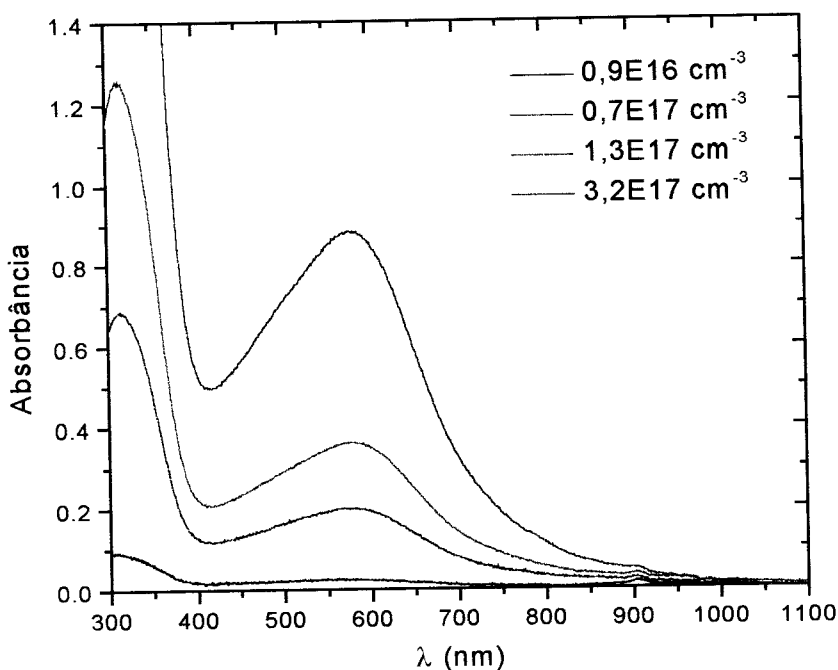
Na terceira etapa, usamos amostras novas de concentrações aproximadamente iguais. Desta vez a dopagem foi realizada nas quatro amostras de tetrâmero e na de dímero pelo mesmo processo citado acima, em quantidades de HCl suficientes para protonar 100% dos átomos de nitrogênio disponíveis para tal. Logo após foi feita outra série de medidas para obter os resultados das amostras totalmente dopadas.

Para medidas de Hiper-Rayleigh usamos cinco ou seis dissoluções das amostras mais concentradas. Determinamos as concentrações destas a partir de medidas de absorção. Outra utilidade dessa medida é obter os valores da absorbância no comprimento de onda do sinal de Hiper-Rayleigh, que é necessário para corrigir as perdas do sinal entre o ponto onde é gerado até a saída da cubeta.

## 5.3. *Medidas de Absorção*

Alguns resultados das medidas de absorção foram incluídos no Capítulo 3, quando discutimos as propriedades ópticas lineares dos oligômeros de anilina. Aqui apresentamos dados mais quantitativos, que serão usados para calcular os resultados das medidas não-lineares.

Começamos por apresentar os espectros de absorção das quatro amostras de tetrâmero não dopadas, na figura 5.1. As concentrações moleculares correspondentes a cada curva estão na legenda. Na figura 5.2 apresentamos os espectros das amostras equivalentes após a dopagem de 100%, a título de comparação.



*Figura 5.1: Espectro de absorbância das quatro amostras de tetrâmero não dopadas. As concentrações são dadas na legenda.*

Observa-se que para diferentes concentrações e mesmo grau de dopagem a posição das bandas permanece a mesma. Isto indica que a absorbância não é afetada pela interação entre as moléculas. É também um indício seguro de que não ocorreu agregação entre as moléculas, o que poderia afetar nossos resultados.

Na tabela 5.1 apresentamos um resumo dos dados obtidos via medidas de absorção. Os valores do coeficiente de absorção, da seção de choque e do comprimento efetivo foram calculadas para 532 nm, aplicando as expressões da seção 3.2. Observam-se diferenças entre os valores das seções de choque ( $\sigma_{01}$ ) das amostras 33% dopadas. Estas são devidas à falta ou excesso de ácido adicionado, com foi comentado no Capítulo 3. Os dados para as amostras 100% dopadas foram

corrigidos para coincidir com os valores de concentração anteriores, pois houve alteração com a adição do ácido.

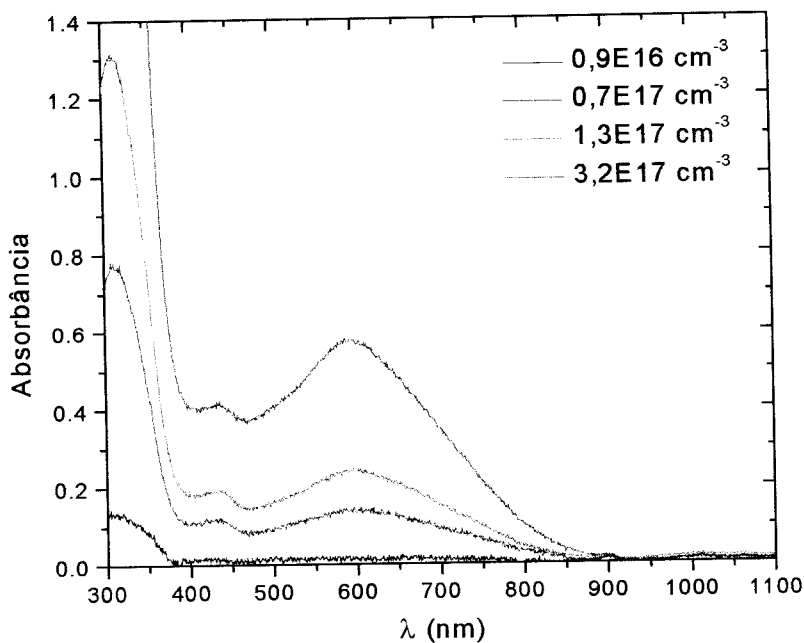


Figura 5.2: Espectro de absorção das quatro amostras de tetrâmero 100% dopadas.

**Tabela 5.1: Resultados das medidas de absorção para as quatro amostras de tetrâmero usadas neste trabalho.**

Dopagem (%)	Amostra	Concentração ( $10^{-4}$ mol/l)	$\alpha$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$N_0$ ( $10^{17}$ $\text{cm}^{-3}$ )	$\sigma_{01}$ ( $10^{-17}$ $\text{cm}^2$ )	$L_{ef}$ (cm)
0	T01	0,15	0,26	0,09	2,85	0,19
	T02	1,20	2,06	0,72	2,85	0,16
	T03	2,13	3,65	1,28	2,85	0,14
	T04	5,24	9,01	3,16	2,85	0,09
33	T01	0,15	0,21	0,09	2,30	0,20
	T02	1,20	1,12	0,72	1,71	0,18
	T03	2,13	2,63	1,28	2,06	0,16
	T04	5,24	6,98	3,16	2,21	0,11
100	T01	0,15	0,15	0,09	1,69	0,20
	T02	1,20	1,22	0,72	1,69	0,18
	T03	2,13	2,16	1,28	1,69	0,16
	T04	5,24	5,34	3,16	1,69	0,12

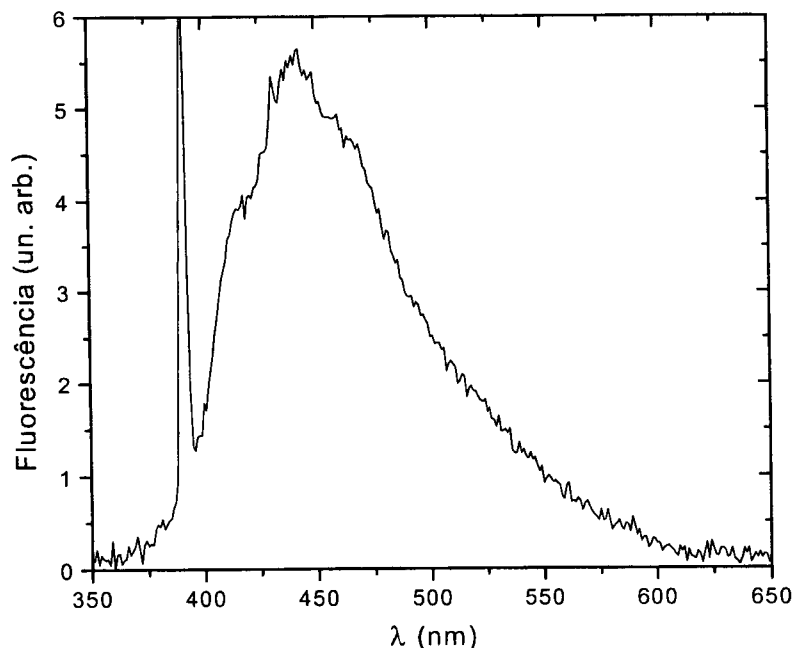
**Tabela 5.2: Resultados das medidas de absorção para a amostra de dímero não dopada e 100% dopada.**

Amostra	Concentração (mol/l)	$\alpha$ (cm <sup>-1</sup> )	$N_0$ (10 <sup>17</sup> cm <sup>-3</sup> )	$\sigma_{01}$ (10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup> )	$L_{ef}$ (cm)
Não dopada	0,01	0,26	30,10	8,56	0,19
100% dopada	0,01	0,16	30,10	5,38	0,20

Observe-se que a concentração da solução de dímero é aproximadamente 10 vezes maior que a mais concentrada de tetrâmero. Em concentrações mais baixas seria difícil de obter espectros de absorção como os apresentados no Capítulo 3.

#### 5.4. Medidas de fluorescência

Medimos a fluorescência da amostra T02 usando excitação em 351 nm. O espectro (figura 5.3) revela uma banda de emissão centrada em 440 nm, com largura aproximada de 100 nm. Esta banda é causada pelas transições do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ . O pico estreito em 391 nm é devido ao solvente, como foi constatado ao medir o solvente puro.



*Figura 5.3: Fluorescência da amostra de tetrâmero ( $N_0 = 0,72 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) excitada em 351 nm.*



A amostra de tetrâmero menos concentrada (T01) foi excitada em 475 e 520 nm com pulsos de fs. A fluorescência foi registrada com um espectrômetro CCD acoplado a um computador. Observa-se uma banda de energia em 600 nm, que também aparece nos espectros de absorção (figura 5.4). É a banda de polarons que discutimos no Capítulo 3.

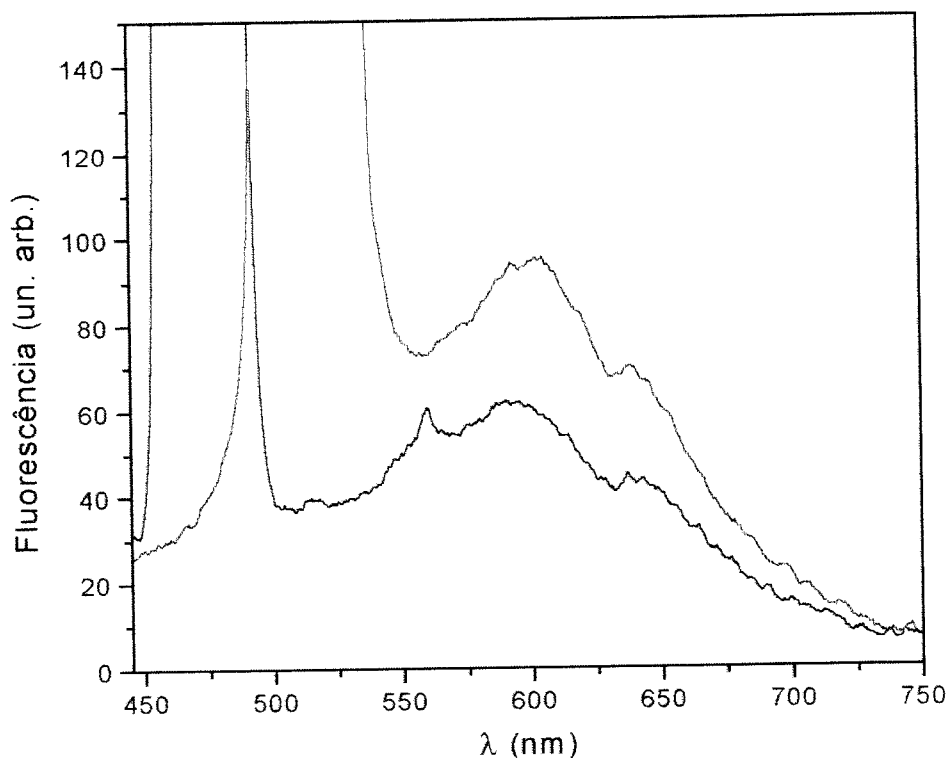
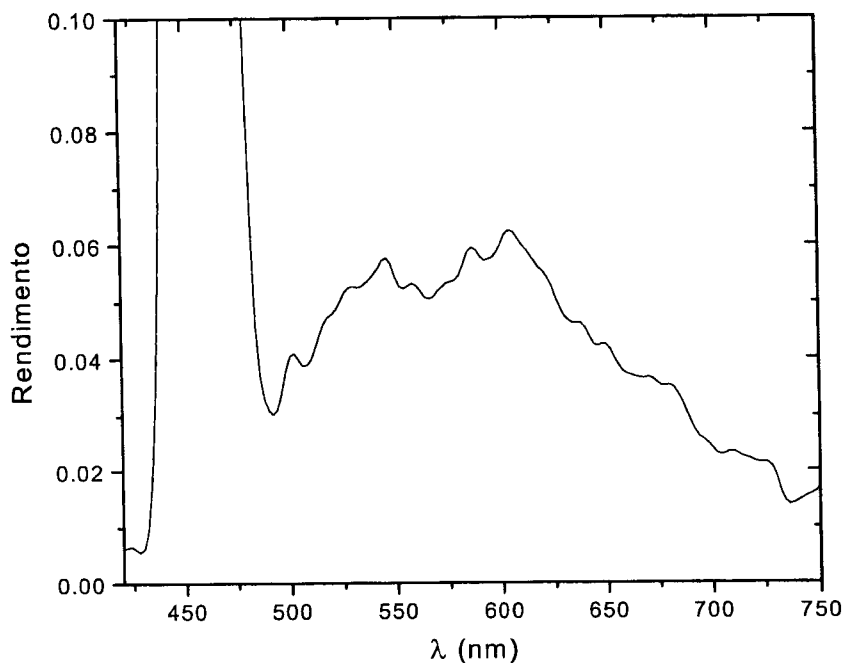


Figura 5.4: Fluorescência do tetrâmero ( $N_0 = 0,9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) excitado em 475 nm (preto) e 520 nm (vermelho).

A fluorescência do dímero foi medida excitando a amostra em 460 nm com pulsos de femtossegundos gerados pelo amplificador paramétrico Topas. A amostra foi colocada numa cubeta de quartzo apropriada para este tipo de medida. A luz emitida foi condensada por uma lente e analisada por um espectrômetro. Um detector interno registra e envia o sinal para a placa de aquisição de um computador. O espectro obtido dessa maneira é mostrado na figura 5.5. Observa-se uma larga banda de emissão em torno dos 600 nm, à semelhança do tetrâmero.



*Figura 5.5: Fluorescência do dímero excitado em 460 nm com pulsos de femtossegundos.*

Para a medida do tempo de vida do decaimento do primeiro estado excitado para o fundamental usamos pulsos de 532 nm, do laser de picossegundos Antares, descrito no capítulo anterior. O decaimento foi registrado com um detector de aproximadamente 1 ns de tempo de resposta, acoplado a uma fibra óptica com cerca de 10 cm de comprimento. A fibra permite uma coleta mais eficiente da emissão. O sinal foi transmitido a um osciloscópio digital de 1 GHz. Como visto na figura 5.4, este comprimento de onda excita apenas a transição  $n \rightarrow \pi^*$ . A figura 5.6 mostra o sinal medido. O eixo vertical está na escala dos logaritmos de base  $e$ , e a linha em vermelho corresponde ao ajuste linear. Como resultado obtivemos o tempo de vida do primeiro estado excitado ( $\tau_{10}$ ), que se mostrou ser de 3.4 ns.

Essa medida é útil para elaborar um modelo de níveis de energia para a molécula. De posse dos tempos de vida de cada transição, é possível fazer simulações e conferir a veracidade do modelo.

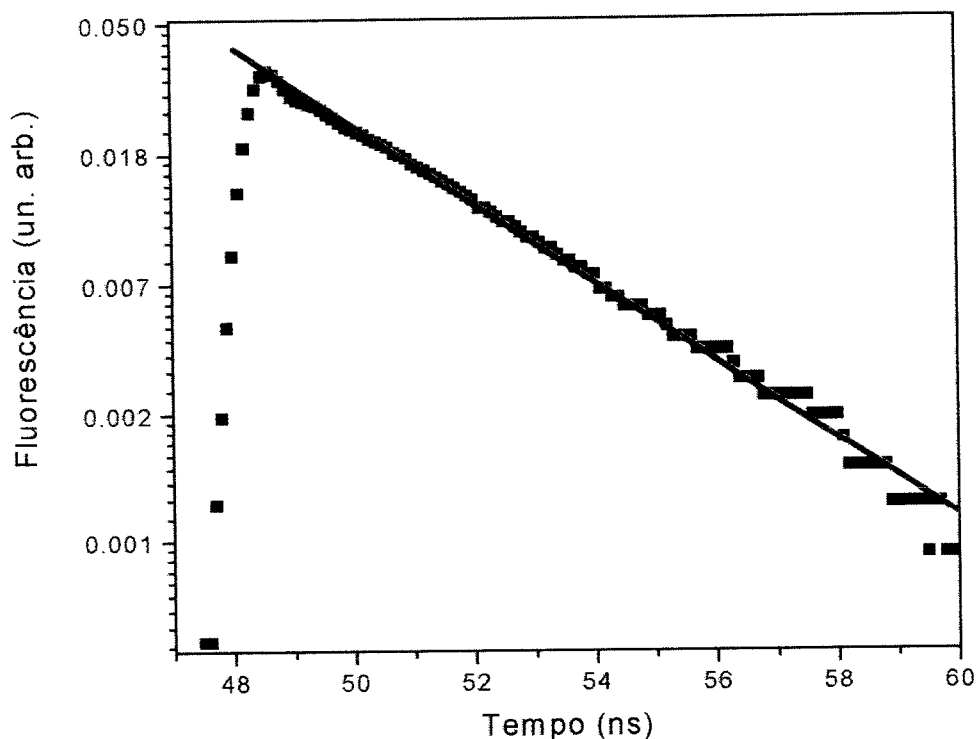


Figura 5.6: Emissão fluorescente da amostra de tetrâmero em função do tempo após a excitação em 532 nm.

### 5.5. Medidas de espalhamento Hiper-Rayleigh

Tentamos medir a primeira hiperpolarizabilidade do dimetil-sulfóxido, contudo não obtivemos sinal mensurável. Daí concluímos que o  $\beta_{\text{DMSO}}$  do DMSO é muito pequeno. Na literatura há alguns relatos de medida desse valor, contudo os resultados divergem bastante. De qualquer forma preferimos o método da referência externa, que não requer o conhecimento dessa grandeza para obter a primeira hiperpolarizabilidade do soluto. Optamos então por calibrar nossa montagem experimental usando como padrão a para-nitroanilina (PNA). Foram preparadas cinco soluções de PNA com diferentes concentrações, que foram determinadas através de medidas de absorção. Antes das medidas, filtramos as soluções com filtros Millipore de 0,22  $\mu\text{m}$ , para evitar espalhamentos originados de impurezas.

Para obter os valores de  $b$  para nossas amostras, usamos a seguinte relação proveniente da equação 4.9 da seção 4.4.2:

$$\frac{\beta_{PNA}^2}{\beta_{Amostra}^2} = \frac{b_{PNA}}{b_{Amostra}} \quad (5.1)$$

O valor de  $\beta_{PNA}$  é bem conhecido e vale  $34 \times 10^{-30}$ , em unidades eletrostáticas (seu). Os valores de  $b_{PNA}$  e  $b_{Amostra}$  são as grandezas medidas, e correspondem ao produto  $N_{soluto} \beta_{soluto}^2$  na equação (3.7), ou seja, aos coeficientes quadráticos do sinal medido. A figura 5.7 mostra o sinal de Hiper-Rayleigh medido no tetrâmero não dopado em função da intensidade incidente, para cinco soluções com diferentes concentrações. Os coeficientes quadráticos foram determinados através de ajustes de parábolas. Como resultado, obtém-se gráficos como os da figura 5.8, que são os coeficientes quadráticos em função da concentração. A partir da inclinação da reta formada por estes pontos obtém-se os valores de  $b$  para a equação (5.1).

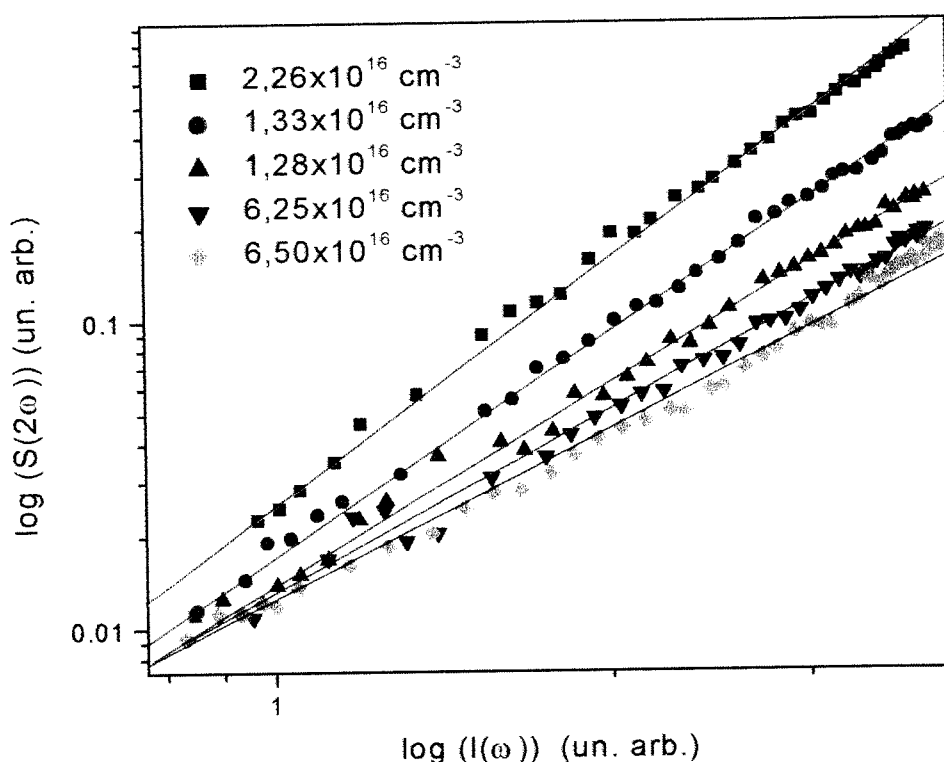


Figura 5.7: O sinal de Hiper-Rayleigh do tetrâmero não dopado em função da intensidade incidente, para cinco concentrações diferentes de tetrâmero não dopado. As linhas vermelhas correspondem aos ajustes lineares.

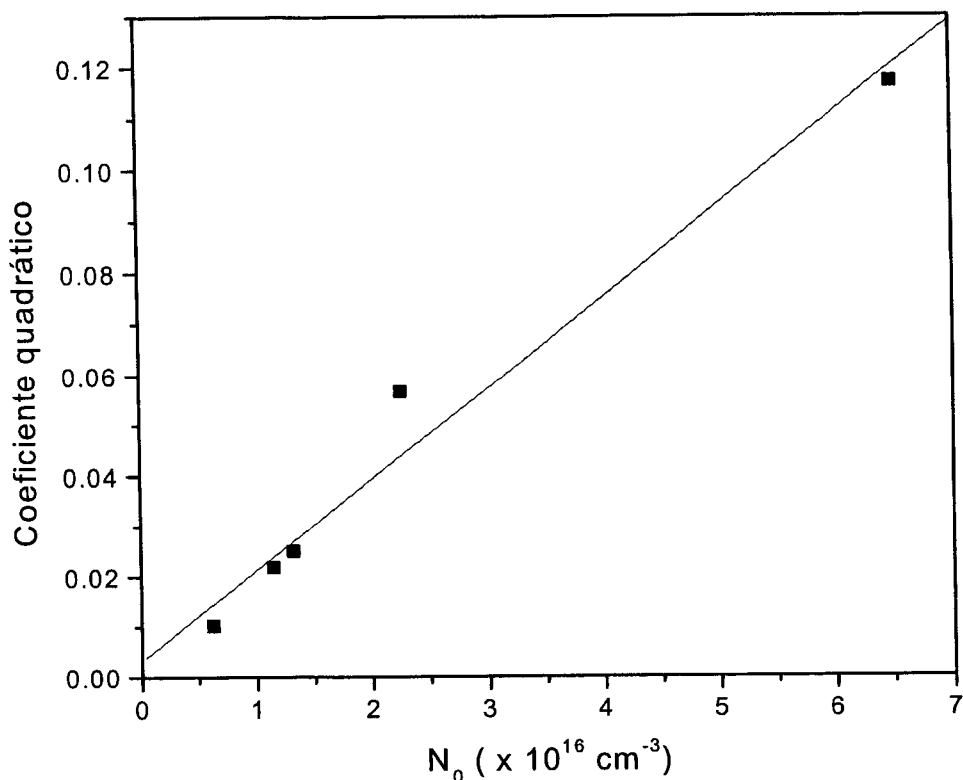


Figura 5.8: Resultado dos ajustes da figura 5.7. Os coeficientes quadráticos (pontos), que contém o valor de  $\beta_{\text{tetrâmero}}^2$ , variam linearmente com a concentração. A inclinação dessa reta resulta no valor de  $b_{\text{tetrâmero}}$  para substituir na equação (5.1).

Repetimos o procedimento acima para determinar o valor de  $\beta$  para todas as amostras em estudo: tetrâmero e dímero, dopados e não dopados. Os valores das primeiras hiperpolarizabilidades medidas estão na tabela 5.3 para o tetrâmero e na tabela 5.4 para o dímero. Observa-se que não há variação significativa dessa grandeza em função da dopagem para ambas as moléculas. A pequena variação observada, embora sugira um aumento de  $\beta$  em função da quantidade de prótons adicionados, está dentro da margem de erro e não permite tirar conclusões. Outra constatação é que o  $\beta$  do dímero é bem menor que o do tetrâmero. Isto é fácil de entender pela consideração de que esta molécula, por ter menor comprimento apresenta momento de dipolo bem menor que o do tetrâmero.

**Tabela 5.3: Resultado das medidas de primeira hiperpolarizabilidade das amostras de tetrâmero para três graus de dopagem.**

Dopagem (%)	$\beta$ ( $\times 10^{-30}$ esu)
0	1900
33	2000
100	2100

**Tabela 5.4: Resultado das medidas de primeira hiperpolarizabilidade das amostras de dímero.**

Dopagem (%)	$\beta$ ( $\times 10^{-30}$ esu)
0	180
100	200

A partir desses resultados podemos usar o método da referência interna para estimar um valor para a primeira hiperpolarizabilidade do solvente através da equação (4.8). Cientes da grande margem de erro associada a este método, nos limitamos em avaliar uma ordem de grandeza. Chegamos assim à conclusão de que  $\beta_{\text{DMSO}}$  é da ordem de  $10^{-31}$  (esu), de acordo com a literatura. Isto explica a infrutífera tentativa de medida, pois para medir sinais dessa ordem é necessária sensibilidade maior que a das configurações para experimentos de HR convencionais .

### **5.6. Medidas de refração não-linear**

As medidas de refração não-linear foram feitas usando o laser Antares, de acordo com o procedimento descrito na seção 4.5. Uma medida prévia mostrou que o índice de refração não-linear do solvente (DMSO) é de  $8,7 \times 10^{-16}$  cm<sup>2</sup>/W, dentro de uma margem de erro que pode ser estimada em 10%. As amostras de OA foram medidas utilizando uma cubeta de quartzo com 2 mm de espessura, em diferentes intensidade no intervalo de 1.5 a 10 GW/cm<sup>2</sup>. A intensidade mais baixa corresponde ao limiar da sensibilidade da nossa montagem experimental para o sinal dessas moléculas. O máximo de intensidade foi limitado em 10 GW/cm<sup>2</sup>, pois observou-se que o sinal se torna irregular para valores maiores, provavelmente devido à fotodegradação. Não foi possível observar sinais em intensidades e concentrações

baixas, diminuindo o intervalo de intensidades dessas medidas. A figura 5.9 mostra um o resultado de uma medida de Varredura-Z na amostra de tetrâmero T03, obtido com a intensidade  $4 \text{ GW/cm}^2$ .

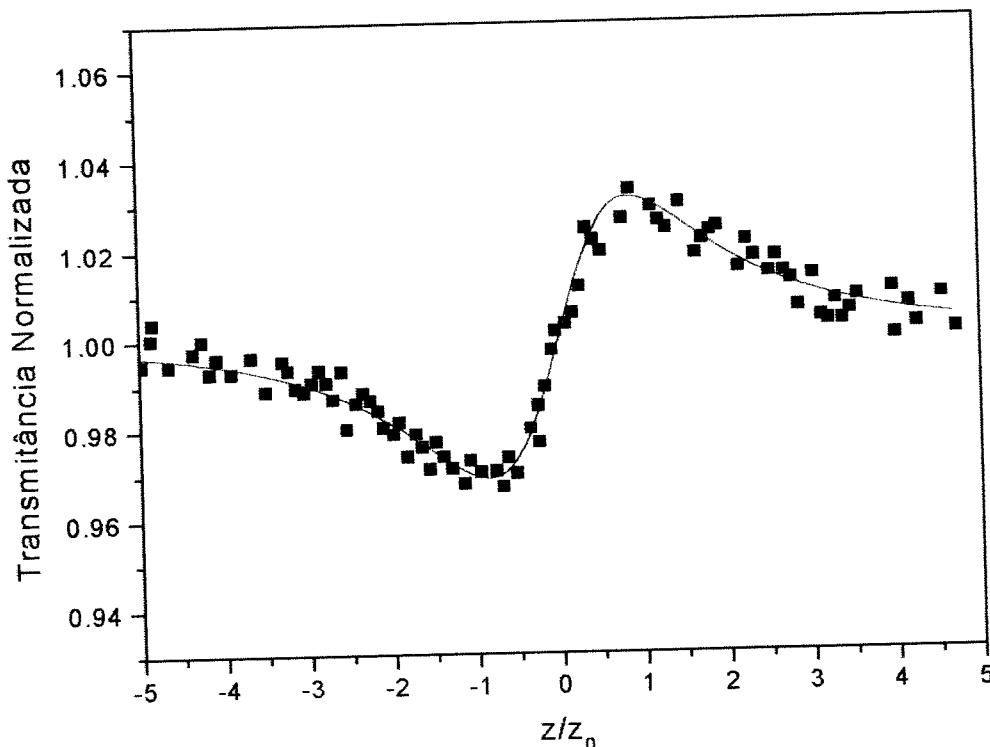


Figura 5.9: Medida de Varredura-Z de uma amostra de tetrâmero. A intensidade é de  $4 \text{ GW/cm}^2$  e a concentração é  $1,28 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . A linha em vermelho corresponde ao ajuste usando a equação 3.14 da seção 3.5.2.

Os valores de  $n_2$  foram calculados a partir da grandeza  $\Delta T_{pv}$  resultante das medidas, aplicando a fórmula 3.18 da seção 3.5.2. A amostra de dímero não mostrou nenhum sinal de refração discernível daquele do solvente. O mesmo ocorre com a amostra de menor concentração (T01), que dentro da margem de erro corresponde ao sinal de refração do solvente.

Os resultados podem ser vistos na tabela 5.5. O valor de  $n_2$  da amostra pura caiu para a metade com a dopagem em 100%. Esta variação é devida à oxidação da amostra, o que altera a seção de choque  $\sigma_{01}$  em 532 nm. A mudança em  $\sigma_{01}$  se reflete na susceptibilidade (como pode ser visto pelas equações (2.18) e (2.21)), alterando o índice de refração.

**Tabela 5.5: Resultado das medidas de  $n_2$  das amostras de tetrâmero, para os três estados de dopagem.**

Dopagem (%)	Amostra	Concentração ( $\times 10^{-4}$ mol/l)	$n_2$ ( $\times 10^{-15}$ cm <sup>2</sup> /W)
0	T01	0,2	1,1
	T02	1,2	1,8
	T03	2,1	3,1
	T04	5,2	6,0
33	T01	0,2	1,1
	T02	1,2	1,3
	T03	2,1	1,8
	T04	5,2	3,9
100	T01	0,2	0,9
	T02	1,2	1,4
	T03	2,1	2,0
	T04	5,2	3,1

A partir dos dados da tabela 5.5 observa-se que o valor de  $n_2$  medido aumenta com a concentração das soluções. A figura 5.10 mostra este comportamento graficamente. O erro típico associado a esta medida é da ordem de 15%. Quando a concentração tende a zero, teremos o  $n_2$  do solvente puro. No gráfico, este valor corresponde ao coeficiente linear da reta formada pelos pontos. Podemos então comparar o valor desse coeficiente com os resultados que obtivemos na medida de refração não-linear do DMSO, que resulta em  $8,3 \times 10^{-16}$  cm<sup>2</sup>/W, o que representa boa concordância com o valor medido. Procedimento análogo foi feito para as amostras de tetrâmero dopadas, resultando nos valores da tabela 5.6.

**Tabela 5.6: Valores para  $n_2$  do DMSO obtidos através de extrapolações como as da figura 5.10 para as amostras de tetrâmero.**

Dopagem (%)	$n_2$ ( $\times 10^{-15}$ cm <sup>2</sup> /W)
0	8,30
33	7,95
100	9,36



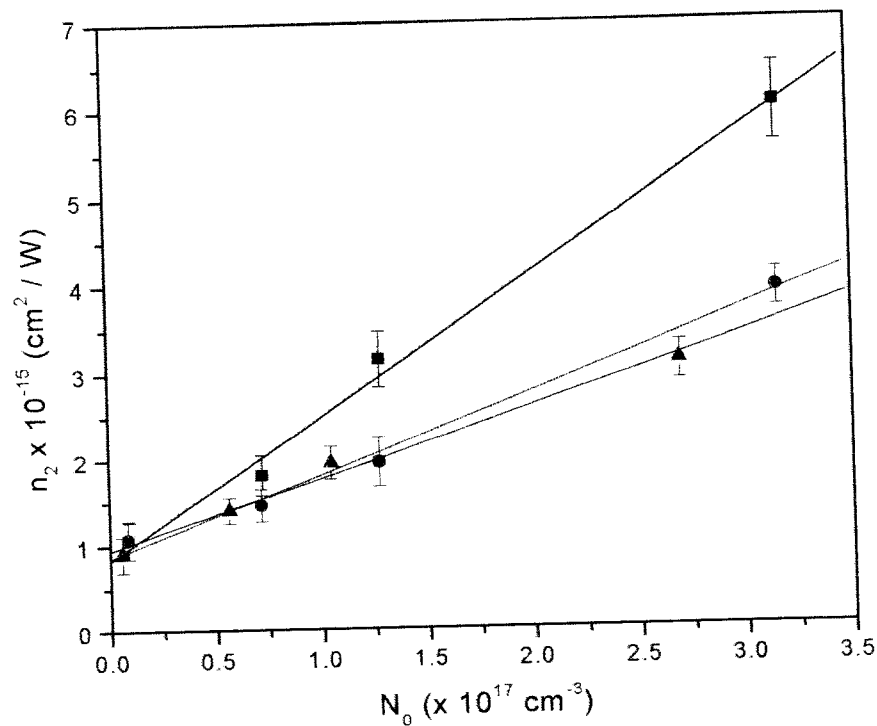


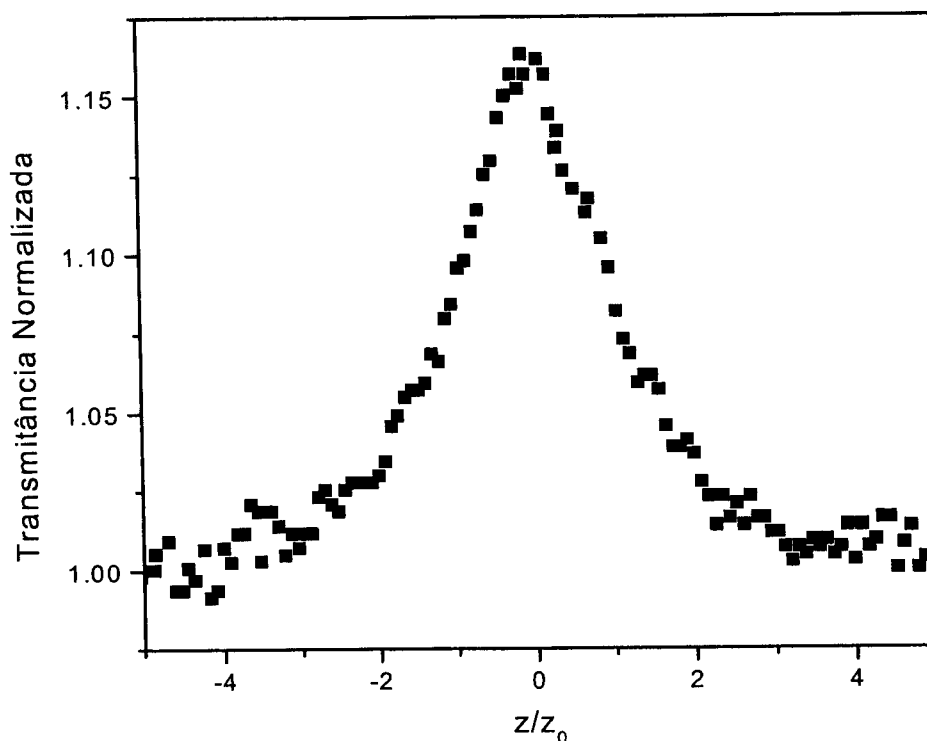
Figura 5.10: Variação do índice de refração não-linear com a concentração. Os pontos correspondem às medidas e as linhas ao ajuste linear, atribuindo pesos a cada ponto de acordo com o erro. Em preto a amostra não dopada, em vermelho 33% dopada e em verde a 100 % dopada.

### 5.7. Medidas de absorção não-linear

As medidas de absorção foram realizadas junto com as de refração, pois se fazem necessárias para corrigir o espectro de Varredura-Z <sup>[5.1]</sup>. Nossas amostras, com exceção do dímero e da menos concentrada de tetrâmero, que não resultaram em sinal, apresentaram transparência induzida. A figura 5.11 mostra o espectro de absorção, obtido para a amostra T04 para a intensidade de 4 GW/cm<sup>2</sup>. As amostras T03 e T02 apresentam espectros semelhantes, mais ou menos ruidosos, dependendo da concentração e da intensidade.

Pela figura 5.11 vemos que ocorre o efeito da absorção saturada na amostra. Absorção saturada é um efeito diferente da saturação da absorção. Para clareza de linguagem, vamos considerar como absorção saturada o fenômeno da transparência induzida, que causa o pico de transmitância quando a amostra está próxima da região

focal, como o da figura 5.11. Também temos a saturação da absorção não-linear quando a absorção saturada atinge um valor estacionário para alguma intensidade, e a aplicação de intensidades maiores não causa aumento no valor de pico da transmitância.



*Figura 5.11: Absorção não-linear da amostra T04 para a intensidade de  $4 \text{ GW} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Como é comum a transmitância foi normalizada de forma que a transmitância no regime linear é unitária*

As amostras dopadas mostraram que o valor de pico da transmitância é menor em relação às não dopadas, para uma mesma intensidade. Este valor diminui com o grau de oxidação, como mostra o gráfico da figura 5.12, obtido para a amostra T04. Como no caso da refração não-linear, este comportamento é reflexo da alteração na seção de choque e a conseqüente mudança no valor da susceptibilidade. Pelo gráfico também podemos observar que não ocorre saturação da absorção na faixa de intensidades usadas.

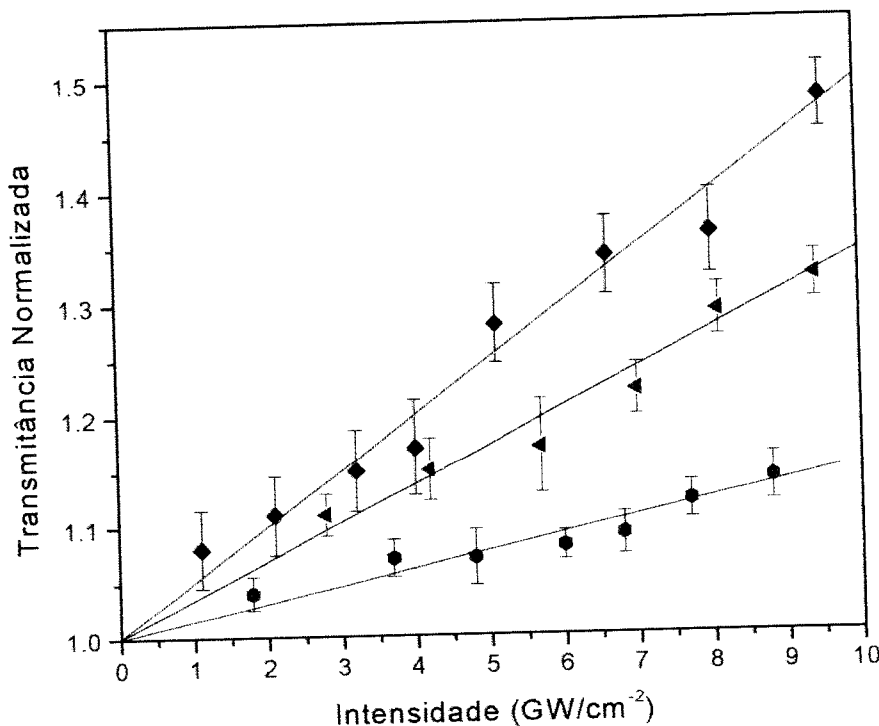


Figura 5.12: Valor de pico da absorção em função da intensidade para a amostra T04. Os pontos pretos correspondem à amostra não dopada, os verdes à dopada em 33% e em azul a amostra 100% dopada. As linhas vermelhas correspondem aos ajustes lineares.

Podemos entender a transparência induzida através de um modelo de três níveis, como o apresentado na Seção 2.4 e reproduzido na figura 5.13. Na ausência da excitação luminosa, as moléculas se encontram no estado fundamental ( $|0\rangle$ ). Quando um pulso laser incide na amostra, ocorrem excitações para o estado  $|1\rangle$ . Como medimos através de fluorescência, o tempo de decaimento deste estado é de cerca de 3 ns, muito maior que a duração do pulso laser que é de cerca de 100 ps. Portanto, não existe a possibilidade de rápido retorno ao estado fundamental para manter a absorção através desta transição. Por esta via, a população do estado  $|0\rangle$  é rapidamente transferida para o estado  $|1\rangle$ . A variação do valor de pico da absorção com a intensidade como mostrado na figura 5.12, revela que a absorção continua através da transição para um estado seguinte ( $|2\rangle$ ). Do contrário teríamos a saturação da absorção.

Outro detalhe é que a seção de choque do estado seguinte deve ser aproximadamente igual à  $\sigma_{01}$ . Se fosse maior, observaríamos absorção saturada reversa, com a diminuição da transmitância com a intensidade. O caso oposto, com  $\sigma_{12} \ll \sigma_{01}$ , levaria à saturação da absorção. Se o processo de elevar as moléculas para um estado mais energético se repetisse indefinidamente, não observaríamos a absorção saturada como a da figura 5.11.

Elaboramos um modelo de três níveis, que reproduz os dados experimentais como razoável precisão. Para tanto admitimos que  $\sigma_{12} \approx \sigma_{01}$ , e  $\tau_{21}$  é muito pequeno, da ordem de picossegundos. O decaimento deste estado pode ser inclusive por um processo não radiativo. Admitimos também que, como  $\tau_{21}$  é muito curto, a população de  $|2\rangle$  pode ser desprezada e conseqüentemente, qualquer absorção a partir deste nível. De acordo com o modelo, a população acumulada no estado  $|1\rangle$  sofre transição para o estado seguinte, mas decai rapidamente. Desta forma quando a intensidade aumenta, o número de moléculas no estado  $|1\rangle$  poderia diminuir, mas como o retorno é muito rápido, este não é depletado a não ser para intensidades muito maiores que as usadas. A figura 5.13 ilustra o modelo.

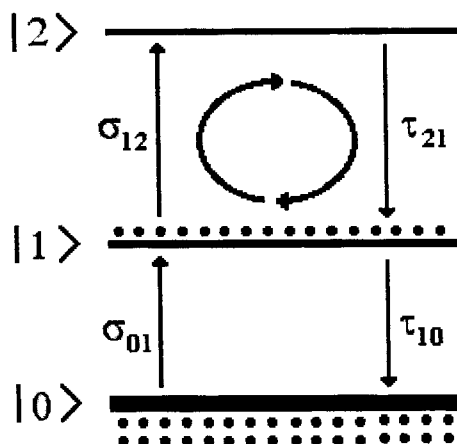


Figura 5.13: Estrutura de bandas proposta para explicar a absorção não-linear das amostras de tetrâmero.

As equações de taxa para este sistema podem ser escritas da seguinte forma:

$$\frac{dn_0}{dt} = -n_0 W_{01} + \frac{n_1}{\tau_{10}} \quad (5.2)$$

$$\frac{dn_1}{dt} = n_0 W_{01} - n_1 W_{12} + \frac{n_2}{\tau_{21}} - \frac{n_1}{\tau_{10}} \quad (5.3)$$

onde  $W_{01} = \frac{\sigma_{01} I_0}{\hbar \omega}$  e  $W_{12} = \frac{\sigma_{12} I_0}{\hbar \omega}$  são respectivamente as taxas de transição de  $|0\rangle$  para  $|1\rangle$  e de  $|1\rangle$  para  $|2\rangle$ .  $n_0$ ,  $n_1$  e  $n_2$  são a população dos níveis  $|0\rangle$ ,  $|1\rangle$  e  $|2\rangle$  em cada instante, como definidos na seção 2.4.

Estas equações foram inseridas num programa para simular o comportamento da absorção. Partindo dos valores conhecidos de  $\sigma_{01}$  e  $\tau_{10}$ , tentamos simular os dados obtidos no experimento, ajustando  $\sigma_{12}$  e  $\tau_{21}$ . A simulação mostrou boa concordância com os dados experimentais quando  $\sigma_{12}$  é aproximadamente igual a  $\sigma_{01}$  e  $\tau_{21}$  é da ordem de 1 ps. Na figura 5.14 e 5.15 apresentamos o resultado dessas simulações para a amostra T04 e T03 não dopadas.

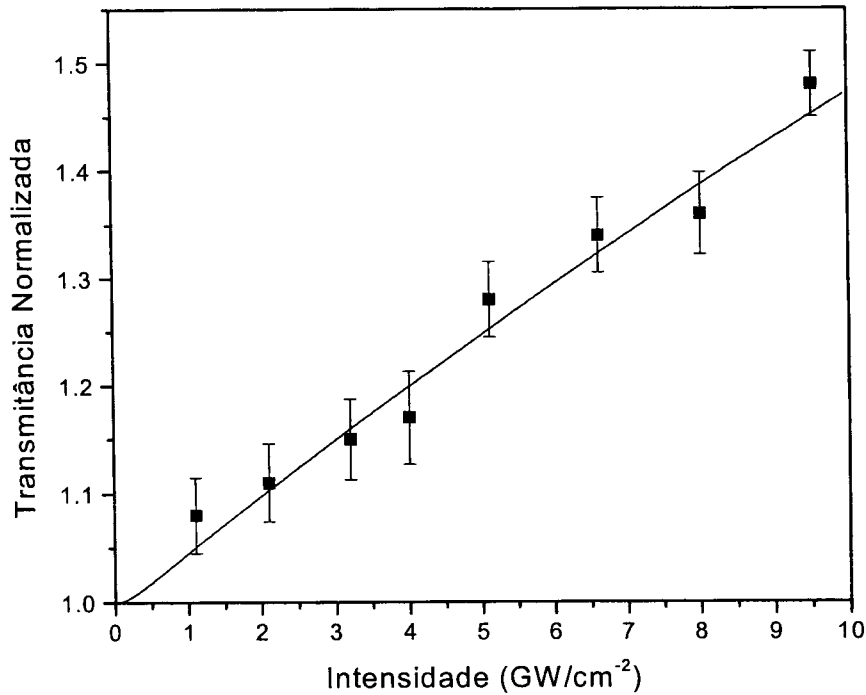
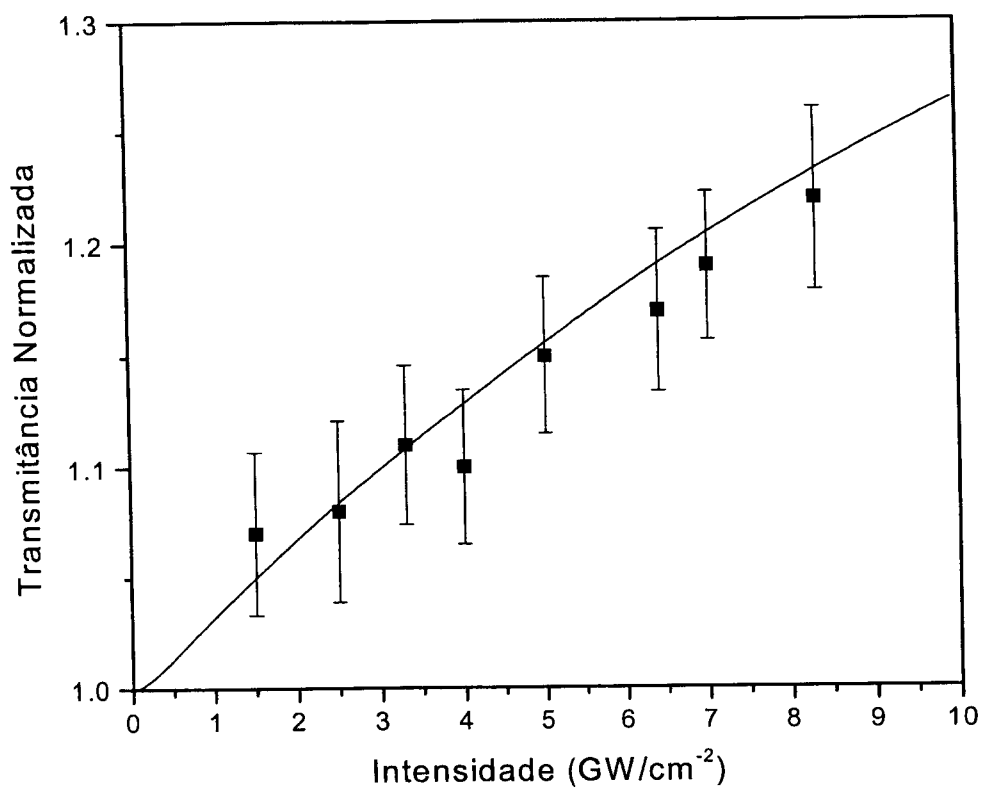


Figura 5.14: Comparação entre os resultados das medidas de absorção e a simulação numérica para a amostra T04 não dopada. Os pontos com barra de erro são experimentais e a linha corresponde à simulação.



*Figura 5.15: Comparação entre os resultados das medidas de absorção e a simulação numérica para a amostra T03 não dopada. Os pontos com barra de erro são experimentais e a linha corresponde à simulação.*

Observa-se que a variação não é exatamente linear com a intensidade, um detalhe que não é possível discernir a partir dos pontos experimentais.

As simulações para as amostras dopadas também apresentaram boa concordância com os dados experimentais. Um exemplo é o da figura 5.16, que mostra a simulação para a amostra T03 dopada em 100%.

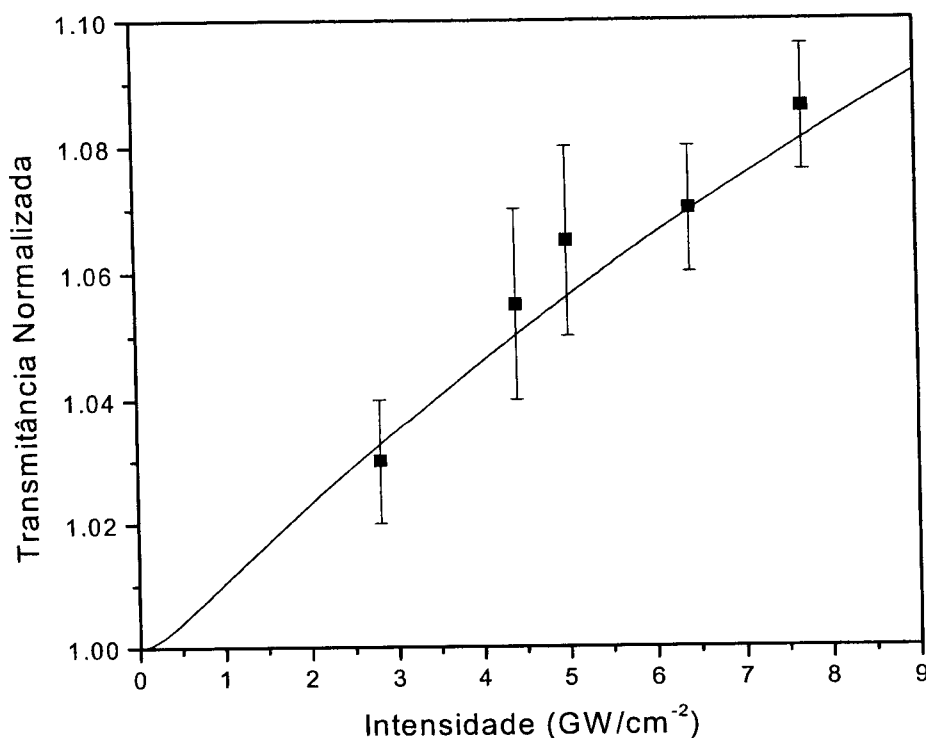


Figura 5.16: Simulação numérica para a absorção da amostra T03 100% dopada. Os pontos representam os dados experimentais e a linha contínua a simulação usando os parâmetros  $\sigma_{01}$  e  $\tau_{10}$  medidos,  $\sigma_{12} = \sigma_{01}$  e  $\tau_{21} = 1$  ps.

## 5.8. Conclusão

Neste capítulo apresentamos o que pretende ser nossa contribuição mais importante. Os resultados relatados revelam uma certa coerência, tanto os valores da refração e da absorção não-lineares acompanham o decréscimo observado na absorção linear com a dopagem. Os resultados das medidas de primeira hiperpolarizabilidade também se mostram concordantes, pois esta grandeza depende do momento de dipolo molecular, que não é significativamente alterado pelo processo de oxidação.

Deixaremos as demais conclusões para o capítulo seguinte, que é dedicado exclusivamente para tal.

## 6. Conclusões

Apresentamos neste trabalho os resultados das medidas de absorção, fluorescência, primeira hiperpolarizabilidade, índice de refração não-linear e da absorção não-linear para as moléculas de dímero e tetrâmero no estado não dopado e dopadas em 33 e 100%.

Das medidas de absorção obtivemos, além das bandas de absorção desde o infravermelho próximo até o ultravioleta, os valores da seção de choque ( $\sigma_{01}$ ), a absorção ( $\alpha$ ) e o comprimento efetivo ( $L_{ef}$ ) para 532 nm. Concluimos que, tal como na polianilina, ocorre um rebaixamento da banda de absorção em 580 nm com a dopagem da amostra. A fato da banda ser larga, acarreta uma diminuição na seção de choque em 532 nm, o que se reflete em mudanças na susceptibilidade e na conseqüente alteração das características não-lineares medidas neste comprimento de onda.

Com as medidas de fluorescência determinamos as bandas de emissão no visível e no ultravioleta, resultando que estas não são afetadas com os diversos graus de dopagem das amostras. A medida em 532 nm, com pulsos de 100 ps permitiram determinar o tempo de vida para o decaimento do primeiro estado excitado ( $\tau_{10}$ ) do tetrâmero.

As medidas de primeira hiperpolarizabilidade, realizadas com a técnica de espalhamento Hiper-Rayleigh, permitiram determinar os valores de  $\beta$  para as duas moléculas em estudo e para cada grau de dopagem. Constatou-se que esta grandeza não varia significativamente com o estado de oxidação das amostras, fato que justificamos com o argumento de que a dopagem não altera o momento de dipolo da molécula de maneira significativa.

Através da técnica de Varredura-Z medimos a absorção e a refração não-lineares, determinando os valores de  $n_2$  para o tetrâmero e para o DMSO. O dímero,



mesmo em concentração alta, não apresentou sinal de refração distinguível do solvente. Atribuímos este resultado à baixa seção de choque desta molécula em 532 nm.

As medidas de absorção não-linear permitiram obter o comportamento desta em função da intensidade para quatro amostras de tetrâmero de diferentes concentrações, puras e dopadas em 33 e 100%. Os resultados revelaram que a absorção não-linear também é gradualmente diminuída com a oxidação. Para explicar os resultados desta medida, propomos um modelo de três níveis que consegue reproduzir com boa concordância os pontos experimentais. Para tanto admitimos que a seção de choque da transição para o segundo estado excitado ( $\sigma_{12}$ ) é aproximadamente igual à  $\sigma_{01}$  e que o tempo de vida do segundo estado ( $\tau_{21}$ ) é muito curto, da ordem de 1 ps.

Diante dos resultados obtidos, concluímos que nossos objetivos foram alcançados de maneira satisfatória. Resta-nos propor algumas sugestões para trabalhos futuros. Um experimento interessante seria medir a amostra de tetrâmero dopada em 66%, para comparar com os nossos resultados. Sugerimos também um estudo semelhante à este para a molécula de PANi, que poderia suprir uma lacuna na literatura sobre não-linearidades ligados à dinâmica populacional dessa molécula.

## 7. Referências

### Capítulo 2

- [2.1] FRANKEN, P. A.; HILL, A. E.; PETERS, C. W.; WEINREICH, G.  
Generation of optical harmonics. *Physical Review Letters*, v. 7, n. 4, p. 118-119, 1961.
- [2.2] BOYD, R. W. *Nonlinear optics*. San Diego, Academic Press, 1992.
- [2.3] ARMSTRONG, J. A.; BLOEMBERGEN, N.; DUCUING, J.; PERSHAN, P. S. Interaction between light waves in a nonlinear dielectric. *Physical Review*, v. 127, n. 6, p.1918-1939, 1962.
- [2.4] PRASAD, P. N.; WILLIAMS, D. J. *Introduction to non-linear optical effects in molecules and polymers*. 10 ed. New York, John-Wiley & Sons, 1990.
- [2.5] SHEN, Y. R. *The principles of nonlinear optics*. 10 ed. New York, John-Wiley & Sons, 1984.
- [2.6] SHEIK-BAHAE, M.; SAID, A. A.; WEI, T.; HAGAN, D. J.; STRYLAND E. W. VAN. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, v. 26, n. 4, p. 760-769, 1990.
- [2.7] PANG, Y.; SAMOC, M.; PRASAD, P. N., *J. Chem Phys.*, v. 94, n. 8, p. 5282, 1991.
- [2.8] PRASAD, P. N. Nonlinear optical effects in organic materials. In: AGRAVAL, G. P.; BOYD, R. W. *Contemporary nonlinear optics*. 9 ed. San Diego, Academic Press, 1992. Cap. 7, p. 265-296

### Capítulo 3

- [3.1] WANG, Y. Z.; SUN, R. G.; MEGHDADI, F.; LEISING, G.; SWAGER, T. M.; EPSTEIN, A. J. Color variable multilayer light emitting devices based on conjugated polymers and oligomers. *Synthetic Metals*, v. 102, p. 889-892, 1999.
- [3.2] MACDIARMID, A. G.; ZHOU, Y.; FENG, J. Oligomers and isomers: new horizons in poly-anilines. *Synthetic Metals*, v. 100, p. 131-140, 1999.
- [3.3] LIBERT, J.; CORNIL, J., DOS SANTOS, D. A., BRÉDAS, J. L. From neutral oligoanilines to polyanilines: A theoretical investigation of the chain-length dependence of the electronic and optical properties. *Physical Review B*, v. 56, n. 14, p. 8638-8649, 1997.
- [3.4] SHIMANO, J. Y.; MACDIARMID, A. G. Polyaniline, a dynamic block copolymer: key to attaining its intrinsic conductivity? *Synthetic Metals*, v. 123, p. 251-262, 2001.
- [3.5] SHACKLETTE, L. W. Dipole and hydrogen-bonding interactions in polyaniline: a mechanism for conductivity enhancement. *Synthetic Metals*, v. 65, p. 123-130, 1994.
- [3.6] KWON, O., MCKEE, L. Calculations of band gaps in polyaniline from theoretical studies of oligomers. *J. Phys. Chem. B*, v. 104, p. 1686-1694, 2000.
- [3.7] BEZERRA, A. G. Jr. *Propriedades ópticas não-lineares de materiais orgânicos: derivados de retinal e compostos mesoiônicos*. Recife, 1999. 166p. Dissertação (Doutorado) – Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco.
- [3.8] DE BONI, L. *Propriedades ópticas de tetrâmeros de anilina em solução*. São Carlos, 2000. 99p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [3.9] PILLA, V. *Espectrometria não linear em cristais fluoretos e Polianilina*. São Carlos, 2001. 213p. Dissertação (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [3.10] MACIEL, G. S, BEZERRA, A. G. JR., RAKOV, N., DE ARAÚJO, C. B., GOMES, A. S. L., DE AZEVEDO, W. M. Third-order nonlinear optical properties of undoped polyaniline solutions and films probed at 532 nm. *J. Opt. Soc. Am. B*, v. 18, n. 8, p. 1099-1103, 2001.
- [3.11] PILLA, V., MENDONÇA, C. R., BALOGH, D. ZILIO, S. C. Nonlinear optical properties of polyaniline liquid solutions. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, v. 374, p. 487-492, 2002.

- [3.12] SAMOC, M.; SAMOC, A.; LUTHER-DAVIES, B.; BAO, Z.; YU, L.; SCHERF, U. Femtosecond Z-scan and degenerate four-wave mixing Measurements of real and imaginary parts of the third-order nonlinearity of soluble conjugated polymers. *J. Opt. Soc. Am. B*, v. 15, n. 2, p. 817-825, 1998.
- [3.13] SAYED, W. M.; SOLIMAN, L. I. Optical properties of polyaniline salt and polyaniline base with KBr,  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  and picric acid composites. *Fizika A (Zagreb)*, v. 9, n. 4, 147-152, 2000.
- [3.14] ROE, M. G., GINDER, J. M., MCCALL, R. P., CROMACK, K. R., EPSTEIN, A. J. Photoexcitation in emeraldine base. *Synthetic Metals*, v. 29, p. 425-432, 1989
- [3.15] LIBERT, J.; BREDAS, J. L., EPSTEIN, A. J. Theoretical study of p- and n-type doping of leucoemeraldine base of polyaniline: Evolution of the geometric and electronic structure. *Physical Review B*, v. 51, n. 9, p. 5711-5724, 1995.
- [3.16] DE ALBUQUERQUE, J. E. *Caracterização das Propriedades físicas de polianilinas utilizando técnicas espectroscópicas*. São Carlos, 1996. 126p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [3.17] MATTOSO, H. C. L., MACDIARMID, A. G. Polyanilines, oxidation states. In: SALAMANE, J. C. *Polymeric Material Encyclopedia*. New York, CRC Press, 1996, v. 7, p. 5505-5513.
- [3.18] ZHANG, W. J.; FENG, J.; MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. Synthesis of oligomeric anilines . *Synthetic Metals*, v. 84, p. 119-120, 1979.
- [3.19] ZUO, F.; MCCALL, R. P.; GINDER, J. M.; GINDER, J. M.; ROE, M. G.; LENG, J. M.; EPSTEIN, A. J.; ASTURIAS, G. E.; ERMER, S. P.; RAY, A.; MACDIARMID, A. G. Solution studies of the emeraldine oxidation state of polyaniline. *Synthetic Metals*, v. 29, p. E445-E450, 1989.
- [3.20] ZHANG, Y.; CAO, Y; WANG, C.; GAO, J.; XIE, T.; BAI, Y. Study of charge transition between interfaces of hetero-structured assemblies based on phenyl-capped aniline tetramer/n(p)-silicon. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 139, p. 175-179, 2001.
- [3.21] MARKOWICZ, P.; FRIEND, C.; SHEN, Y; SWIATKIEWICZ, J.; PRASAD, P. N. Enhancement of two-photon emission in photonic crystals. *Optics Letters*, v. 27, n. 5, 351-353, 2002.

- [3.22] SZMANT, H. H., "Physical Properties of Dimethyl Sulfoxide and its Function in Biological Systems." <http://www.dmsso.org>, Department of Chemistry, University of Detroit.

#### Capítulo 4

- [4.1] CLAYS, K.; PERSOONS, A.; DE MAEYER, L. Hyper-Rayleigh scattering in Solution. In: BOYD, R., *Modern non-linear optics, part 3 - Advances in chemical series*. New York. Wiley & Sons Inc., 1992
- [4.2] PRASAD, P. N.; WILLIAMS, D. J. *Introduction to non-linear optical effects in molecules and polymers*. 10 ed. New York. John-Wiley & Sons, 1990.
- [4.3] CLAYS, K.; PERSOONS, A. Hyper-Rayleigh scattering in solution. *Physical Review Letters*, v. 66, n. 23, p. 2980-2983, 1991.
- [4.4] CLAYS, K.; PERSOONS, A. Hyper-Rayleigh scattering in solution. *Rev. Sci. Instrum*, v. 63, n. 6, p. 3285-3289, 1992.
- [4.5] KODAIRA, T.; WATANABE, A.; ITO, O.; MATSUDA, M.; CLAYS, K.; PERSOONS, A. Hyper-Rayleigh scattering of an ionic species. Solvent effect on hyperpolarizability of 1-anilinonaphthalene-8-sulfonic acid ammonium salt. *J. Chem. Soc.*, v. 93, n. 17, p. 3039-3044, 1997.
- [4.6] BEZERRA, A. G. JR. *Propriedades ópticas não-lineares de materiais orgânicos: derivados de retinal e compostos mesoiônicos*. Recife, 1988. 166p. Dissertação (Doutorado) – Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco.
- [4.7] TEIXEIRA, A. DE M. *Propriedades ópticas da tetrapiridilporfirina*. São Carlos, 2002, 66p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo.
- [4.10] SHEIK-BAHAE, M.; SAID, A. A.; WEI, T.; 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.
- [4.11] MISOGUTI, L.; MENDONÇA, C. R.; ZILIO, S. C. Z-scan measurements with Fourier analysis in ion-doped solids. *Appl. Phys. Lett.*, v. 71, n. 15, 2094-2096, 1997.
- [4.12] MISOGUTI, L.; MENDONÇA, C. R.; ZILIO, S. C. Characterization of dynamic optical non linearities with pulse trains. *Applied Physics Letters*, v. 74, n. 11, p. 1531-1533, 1999

- [4.13] SHEIK-BAHAE, M., SAID; A. A.; VAN STRYLAND E. W. High-Sensitivity, Single Beam  $n_2$  Measurements. *Optics Letters*, v 14, n. 17, p. 955-957, 1989.
- [4.14] SVELTO, O. *Principles of laser*, 4 ed. New York. Plenum Press, 1989

### *Capítulo 5*

- [5.1] SHEIK-BAHAE, M.; SAID, A. A.; WEI, T.; 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.

### *Apêndice A*

- [A1] CLAYS, K.; PERSONS, A.; DE MAEYER, L. Hyper-Rayleigh scattering in solution. In: BOYD, R., *Modern non-linear optics, part 3 - Advances in chemical series*. New York. Wiley & Sons Inc., 1992.
- [A2] SVELTO, O. *Principles of laser*, 4 ed. New York. Plenum Press, 1989

## Apêndice

### *Dedução das equações do espalhamento Hiper-Rayleigh*

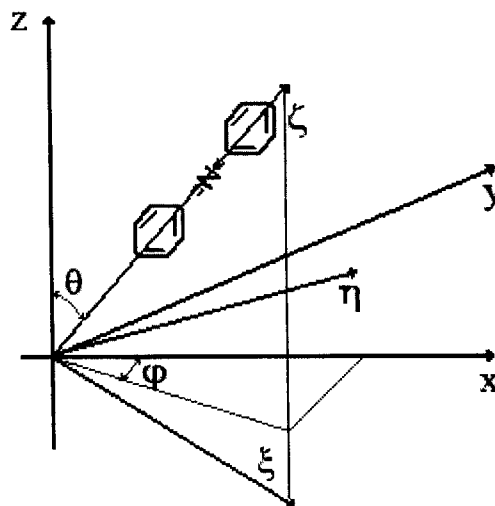
Considere-se uma molécula simples, com um só eixo de anisotropia anarmônica, num sistema cartesiano de coordenadas ( $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$ ). O eixo de maior anisotropia está ao longo de  $\zeta$ . As coordenadas da molécula pode ser expresso em termos das coordenadas do laboratório ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) através de uma transformação. O sistema está ilustrado na figura A1.

Um campo de frequência  $\omega$  e polarizado na direção  $z$  incide na molécula ao longo do eixo  $y$ . Para a situação descrita, o momento de dipolo pode ser escrito como:

$$\mu = \alpha E_z + \beta E_z^2 \quad (\text{A01})$$

Em relação à polarização de 1ª ordem, devido à simetria rotacional, todos os componentes do tensor  $\alpha$ , exceto a diagonal serão nulos. Como o eixo  $\zeta$  da molécula é muito maior que  $\xi$  e  $\eta$ , teremos aproximadamente um elipsóide com

$$\alpha_{11} = \alpha_{22} \ll \alpha_{33}.$$



*Figura A1: Ilustração do sistema de coordenadas usado para localizar a molécula em relação ao laboratório.*

Supondo a dependência da polarizabilidade com o campo muito maior na direção z do que nas direções x e y, a única componente diferente de zero do tensor de 1ª hiperpolarizabilidade é  $\beta_{333}$ . Calculando o momento de dipolo e passando para o sistema do laboratório, obtém-se:

$$\mu_x = E_z 3\delta\alpha \cos(\theta) \sin(\theta) \cos(\varphi) + \beta_{333} E_z^2 \cos^2(\theta) \sin(\theta) \cos(\varphi) \quad (\text{A02})$$

$$\mu_y = E_z 3\delta\alpha \cos(\theta) \sin(\theta) \sin(\varphi) + \beta_{333} E_z^2 \cos^2(\theta) \sin(\theta) \sin(\varphi) \quad (\text{A03})$$

$$\mu_z = E_z \alpha_0 + E_z \delta\alpha (2 \cos^2(\theta) - \sin^2(\theta)) + \beta_{333} E_z^2 \cos^3(\theta) \quad (\text{A04})$$

onde

$$\alpha_0 \equiv \frac{\alpha_{11} + \alpha_{22} + \alpha_{33}}{3} \quad (\text{A05})$$

caracteriza os termos relacionados com o espalhamento isotrópico e

$$\delta\alpha \equiv \frac{\alpha_{33} - \alpha_{11}}{3} \quad (\text{A06})$$

está relacionado com o espalhamento anisotrópico.

A probabilidade de ocorrer uma mudança de ângulo de  $\theta$  para  $\theta + d\theta$  em relação ao plano de incidência do campo numa molécula aleatoriamente orientada é dada por

$$p(\theta)d\theta = \frac{1}{2} \sin(\theta) d\theta, \text{ com } 0 \leq \theta \leq \pi \quad (\text{A07})$$

Analogamente, para uma mudança de  $\varphi$  para  $\varphi + d\varphi$ :

$$p(\varphi)d\varphi = \frac{1}{2\pi} d\varphi, \text{ com } 0 \leq \varphi \leq 2\pi \quad (\text{A08})$$

Os valores esperados das componentes do momento  $\langle \mu_i^2 \rangle$  de dipolo podem ser obtidas multiplicando  $\mu_i^2$  pela probabilidade  $p(\varphi)p(\theta)$  e integrando. O resultado dessa operação é:

$$\langle \mu_x^2 \rangle = \langle \mu_y^2 \rangle = \frac{3}{5} \delta\alpha^2 E_z^2 + \frac{1}{35} \beta_{333}^2 E_z^4 \quad (\text{A09})$$

$$\langle \mu_z^2 \rangle = \alpha_0^2 E_z^2 + \frac{4}{5} \delta\alpha^2 E_z^2 + \frac{1}{7} \beta_{333}^2 E_z^4 \quad (\text{A10})$$

Sabe-se do eletromagnetismo clássico que a intensidade (I) da irradiação de um dipolo oscilante é proporcional à:

$$I \propto \frac{\mu^2}{\lambda^4 r^2} \quad (\text{A11})$$

De posse dos momentos de dipolo podemos calcular a intensidade irradiada. Usando as contribuições anarmônicas e calculando a média sobre todas as possíveis orientações resulta que a intensidade do segundo harmônico é

$$\langle I_{2\omega} \rangle_x = \langle I_{2\omega} \rangle_y = \frac{6}{35} \beta_{333}^2 G(r) I_z^2 \quad (\text{A12})$$

$$\langle I_{2\omega} \rangle_z = \frac{2}{35} \beta_{333}^2 G(r) I_z^2 \quad (\text{A13})$$

onde o fator  $G(r)$  é obtido usando as equações para o fluxo de energia irradiado por um dipolo oscilante <sup>[A2]</sup>:



$$G(r) = \frac{32\pi^2}{\varepsilon_0^2 c \lambda_\omega^4 r^2} \quad (\text{A14})$$

Nesta última expressão, que está no sistema SI,  $r$  é a coordenada do ponto de observação,  $\lambda_\omega$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $c$  a velocidade da luz e  $\varepsilon_0$  a constante de permissividade do vácuo.

Conforme esperado, sendo um processo não-linear de 2ª ordem, o sinal de Hiper-Rayleigh depende quadraticamente da intensidade incidente  $I_0(\omega)$ . Vemos que o espalhamento Hiper-Rayleigh conserva a dependência com  $\lambda^4$  que caracteriza o espalhamento Rayleigh da óptica linear. Contudo, o primeiro se origina nas flutuações na densidade de dipolos (que alteram o índice de refração) e o segundo nas flutuações na orientação.

Vamos agora estender estes resultados para um conjunto de  $N$  moléculas do tipo descrito acima, aleatoriamente distribuídas, não interagentes e contidas num volume  $V$ . Suponhamos que  $V$  é pequeno em comparação com o comprimento de onda da radiação incidente, mesmo assim contém grande número de moléculas. Um campo incidente (com frequência  $\omega$  e intensidade  $I_0$ ) induzirá polarização individual em cada molécula e as fases dependerão da posição e orientação de cada uma. Como as moléculas são espalhadores não-lineares, cada uma produzirá um campo com frequência  $2\omega$ , com a fase dependendo da orientação e com retardo de acordo com a posição. Os retardos são tais que se somam coerentemente. Mas as fases das moléculas cuja orientação está no intervalo  $0 < \theta < \pi/2$  é oposta à daquelas em  $\pi/2 < \theta < \pi$ . Consequentemente, os campos emitidos interferem destrutivamente.

A não ser que haja uma flutuação na orientação média e num dado instante haja mais moléculas apontando no sentido do eixo  $\zeta$  positivo do que para o negativo. Neste caso a interferência não será completamente destrutiva. Essas flutuações orientacionais são condição necessária para que ocorra espalhamento de segundo harmônico num conjunto macroscópico de moléculas anarmônicas<sup>[A1]</sup>.

Num conjunto de moléculas, os momentos de dipolo  $\mu_i$  se somam para dar origem à polarização macroscópica:

$$P_i = \frac{1}{V} \sum_1^N \mu_i \quad (\text{A15})$$

Considerando apenas os termos não-lineares de  $\mu_i$ , responsáveis pela geração de  $2\omega$ , podemos escrever:

$$P_i(2\omega) = B_i E_z^2 \quad (\text{A16})$$

onde  $B_i$  é o tensor de susceptibilidade de segunda ordem macroscópica. Em meios isotrópicos, devido a estas flutuações orientacionais, somente o valor médio de cada componente de  $B_i$  é zero.

Os coeficientes não-lineares  $B_i$  são obtidos das equações (A02), (A03) e (A04):

$$B_x = \frac{\beta_{333}}{V} \sum_{i=1}^N \cos^2(\theta_i) \sin(\theta_i) \cos(\varphi_i) \quad (\text{A17})$$

$$B_y = \frac{\beta_{333}}{V} \sum_{i=1}^N \cos^2(\theta_i) \sin(\theta_i) \sin(\varphi_i) \quad (\text{A18})$$

$$B_z = \frac{\beta_{333}}{V} \sum_{i=1}^N \cos^3(\theta_i) \quad (\text{A19})$$

Para obter o valor médio de cada componentes da polarização, devemos calcular a média sobre as orientações aleatórias, integrando suas probabilidades. Mas como vimos antes, estas médias são sempre zero em sistemas macroscópicos. O espalhamento se deve às flutuações das orientações, então podemos esperar que a polarização dependa da variância nas orientações, que neste caso serão iguais aos segundos momentos de  $B_i$ :

$$\begin{aligned} \langle B_x^2 \rangle &= \frac{\beta_{333}^2}{V^2} \left\langle \left( \sum_{i=1}^N \cos^2(\theta_i) \sin(\theta_i) \cos(\varphi_i) \right)^2 \right\rangle \\ &= \frac{\beta_{333}^2}{V^2} \left[ \sum_{i=1}^N \cos^4(\theta_i) \sin^2(\theta_i) \cos^2(\varphi_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^{N-1} (\cos^2(\theta_i) \sin(\theta_i) \cos(\varphi_i)) (\cos^2(\theta_j) \sin(\theta_j) \cos(\varphi_j)) \right] \\ &= \frac{\beta_{333}^2}{V^2} \left[ \frac{N}{4\pi} \int_0^{2\pi} \cos^2(\varphi) d\varphi \int_0^\pi \cos^4(\theta) \sin^3(\theta) d\theta + \frac{N(N+1)}{16\pi^2} \left( \int_0^{2\pi} \cos \varphi d\varphi \int_0^\pi \cos^2(\theta) \sin^2(\theta) d\theta \right)^2 \right] \\ &= \frac{1}{35} \frac{N\beta_{333}^2}{V^2} \end{aligned} \quad (A20)$$

Procedendo de maneira análoga para as demais componentes, obtemos que:

$$\langle B_x^2 \rangle = \langle B_y^2 \rangle = \frac{1}{35} \frac{N\beta_{333}^2}{V^2} \quad (A21)$$

$$\langle B_z^2 \rangle = \frac{1}{7} \frac{N\beta_{333}^2}{V^2} \quad (A22)$$

Conseqüentemente as componentes da Polarização não-linear serão:

$$\langle P_x^2 \rangle = \langle P_y^2 \rangle = \frac{1}{35} \frac{N}{V^2} \beta_{333}^2 E_z^4 \quad (A23)$$

$$\langle P_z^2 \rangle = \frac{1}{7} \frac{N}{V^2} \beta_{333}^2 E_z^4 \quad (A24)$$

Estes resultados levam à conclusão de que o espalhamento anisotrópico de segundo harmônico da luz, causado pela flutuação na orientação de  $N$  moléculas não interagentes e aleatoriamente distribuídos, é igual à soma de  $N$  espalhadores individuais. Portanto, a intensidade da luz de segundo harmônico espalhada e coletada sobre um ângulo sólido pode ser escrita como:

$$I(2\omega) = g\beta^2 I^2(\omega) \quad (A25)$$

onde  $g$  é um fator que depende da geometria do espalhamento e  $\beta$  é a componente majoritária do tensor de 1ª hiperpolarizabilidade.

O sinal de Hiper-Rayleigh pode ser descrito como:

$$S(2\omega) = GB^2 I^2(\omega) = G \sum_s N_s \beta_{ikl,s}^2 I^2(\omega) \quad (A26)$$

onde  $N_s$  é a densidade da espécie  $s$  presente na amostra. O fator  $G$  inclui o  $g$  anterior, os parâmetros experimentais e o produto médio dos cosenos diretores (1/7 ou 1/35).  $\beta_{ikl}$  é a componente principal da 1ª susceptibilidade da molécula  $s$ . Para um sistema de dois componentes, solvente e soluto, a equação (A26) tem a forma:

$$S(2\omega) = G \cdot (N_{\text{solvente}} \beta_{\text{solvente}}^2 + N_{\text{soluto}} \beta_{\text{soluto}}^2) \cdot I^2(\omega) \quad (A27)$$

onde os subscritos identificam as espécies e  $N$  é a concentração molecular.

Este caso simples de duas componentes abrange a maior parte das medidas de HRS realizadas nos laboratórios.  $N_{\text{solvente}}$ , na condição de concentrações baixas, tem

valor igual ao número de Avogadro, com variação insignificante diante da presença do soluto. Com isto temos a variação linear do sinal medido em função da concentração do soluto:

$$S(2\omega) = a + b \cdot N_{\text{soluto}} \quad (\text{A28})$$

onde os coeficientes a e b são dados por:

$$a = GN_{\text{solvente}} \beta_{\text{solvente}}^2 \quad (\text{A29})$$

$$b = G\beta_{\text{soluto}}^2 \quad (\text{A30})$$

Para determinar o valor de  $\beta_{\text{soluto}}$ , que geralmente é o que se deseja medir, basta realizar várias medidas nas mesmas condições para garantir a constância de G e conhecer o valor de  $\beta_{\text{solvente}}$ .

Com estes resultados encerramos este apêndice, que teve por objetivo tornar mais compreensível a leitura da seção 3.4.3.