df

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Propriedades ópticas
de tetrâmeros de anilina em solução

Leonardo De Boni

USP/IFSC/SBI

04

8-2-001355

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências: Física Básica

Orientador: Sérgio Carlos Zilio

São Carlos - SP
2000

IFSC-USP

SERVIÇO DE BIBLIOTECA
INFORMAÇÃO

Boni, Leonardo De

"Propriedades Ópticas de tetrâmeros de anilina em solução"/ Leonardo De Boni – São Carlos, 2000

Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2000
– páginas: 99

Área: Física Básica

Prof. Dr. Sergio Carlos Zilio

1. Tetrâmeros de anilina, 2. Técnica Varredura Z, 3. Propriedades Ópticas

I. Título

IFSC**UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO****Instituto de Física de São Carlos**

Caixa Postal 369 - CEP 13560-970 - São Carlos - SP
Fone: (0xx16) 273-9777 - Fax: (0xx16) 273-9777
E-mail: wladerez@if.sc.usp.br

**MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
LEONARDO DE BONI APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 05 DE OUTUBRO DE 2000**

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Sérgio Carlos Zilio/IFSC-FCM-USP

Prof. Dr. Luiz Antonio de Oliveira Nunes/IFSC-FFI-USP

Profa. Dra. Maria Cristina dos Santos/UNICAMP

**Aos meus pais,
por tudo.**

Agradecimentos

- A minha mãe Ivete pela plena dedicação e preocupação em possibilitar a seu filho a melhor educação, não simplesmente a educação formal, mas também a educação para a vida.
- Ao meu pai João pela atenção tão grande e sincera, a sua simplicidade e a certos fatores que contribuíram para a minha formação.
- Ao Prof. Sérgio Carlos Zilio pela orientação, atenção, apoio, objetividade e principalmente por simplesmente acreditar.
- Ao futuro Doutor Cleber Renato Mendonça (homem do laser de “Urucum”) pela ajuda indispensável no laboratório, nas discussões e pela amizade. “Valeu cara!”.
- A uma pessoa muito especial na minha vida, Juliana Beatriz Gebrim, obrigado pelo apoio e pelo afeto.
- Agradeço a todos as pessoas que contribuíram de alguma forma para a minha formação intelectual: aos meus professores do 1º Grau e 2º Grau; da minha graduação na Universidade Federal do Rio Grande do Sul; aos meus orientadores de iniciação científica: Frank Sandoval, Silvio L. Cunha, e Tarso L. Kist e amigos da iniciação científica como o Prof. Ricardo Rego; e aos professores do meu mestrado.
- Ao pessoal do Grupo de Polímeros: Prof. O. N. Oliveira Jr. (Chu), David S. dos Santos Jr. e a Débora T. Balogh pela síntese do tetrâmero, elaboração das soluções, pelo empréstimo do espectômetro de absorbância e pela ajuda nas discussões.
- Ao Prof. Luiz Antônio pelo empréstimo do espectômetro de luminescência.

- Ao Fernandão pela ajuda nas discussões e com o aplicativo Matemática.
- Ao Carlinhos pela grande ajuda na melhora da Fotomultiplicadora.
- Ao Joatan e ao Newton pelo apoio.
- Aos amigos do grupo e colegas da pós-graduação: Amilton, Cláudia, Cristina, Daniel, Flávio, Guges, Junior (Borabora), Kilvia, Leandro, Lino, Marcassa, Marcelo, Marília, Reginaldo, Serginho, Wander, Wanius, Vanderlei, etc.
- Aos técnicos Gilberto e Rui pelo apoio ao laboratório.
- À Isabel, Wladerez pelo apoio administrativo.
- Aos técnicos da oficina mecânica, de óptica e eletrônica.
- A CNPq pela bolsa de estudos, FINEP, FAPESP, CAPES pelo investimento em pesquisa.
- E é claro ao bom e velho Heavy Metal.

Sumário

Lista de figuras	i
Lista de tabelas	vii
Resumo	viii
Abstract	ix

Introdução	1
I. Alguns conceitos de óptica não linear e materiais orgânicos	8
1.1 Introdução	9
1.2 A não linearidade eletrônica	10
1.1.1 Introdução	10
1.1.2 Não linearidade de terceira ordem	11
1.1.2.1 Efeito Kerr óptico e auto-modulação de fase	13
1.1.2.2 A lente térmica	15
1.3 Efeitos não lineares relacionados à população de estados excitados	17
1.4 Não linearidades ópticas em materiais orgânicos	19
1.4.1 Introdução	19
1.4.2 Ligações deslocalizadas (elétrons π)	20
1.4.3 Não linearidades microscópicas	22
1.5 Referências	24

II. Polímeros, polianilina e oligoanilinas: uma breve introdução	26
2.1 Introdução	27
2.2 Polímeros condutores e conjugados	28
2.3 A polianilina	30
2.4 Oligoanilinas	33
2.4.1 Tetrâmero de anilina	34
2.5 Referências	37
III. A técnica de varredura-Z	38
3.1 Introdução	39
3.2 Montagem experimental da técnica de varredura-Z	40
3.3 Análise teórica da técnica de varredura-Z	42
3.3.1 Refração não linear	42
3.3.2 Absorção não linear	47
3.3.2.1 Processo de absorção de dois fótons	48
3.3.2.2 Processo de saturação da absorção	50
3.3.2.3 Absorção saturada reversa	51
3.4 Extensões experimentais da técnica de varredura-Z	51
3.4.1 Varredura-Z resolvida em frequência	52
3.4.2 Varredura-Z com trem de pulsos	56
3.5 Referências	61
IV Propriedades ópticas do tetrâmero de anilina (TA) em solução	63
4.1 Introdução	64
4.2 Estrutura, síntese e características espectroscópicas lineares do	

tetrâmero de anilina	65
4.2.1 Tetrâmero de anilina	65
4.2.2 Amostras estudadas	66
4.2.3 Espectros de absorção	67
4.2.4 Espectro de emissão	70
4.2.5 Medidas do tempo de vida da fluorescência	71
4.3 Propriedades ópticas não lineares	72
4.3.1 Medidas da não linearidade através da técnica de varredura-Z resolvida em frequência	72
4.3.2 Medidas da não linearidade através da técnica de varredura-Z com trem de pulsos	80
4.3.2.1 Medidas da absorção não linear.....	82
4.3.2.1.1 Modelo de seis níveis de energia para descrever a dinâmica da absorção não linear.....	84
4.3.2.2 Medidas da refração não linear.....	87
4.4 Referências	94
Conclusão e sugestões para trabalhos futuros.....	96

Lista de figuras

Figura 1.1 - Efeitos de auto-focalização e auto-desfocalização	15
Figura 1.2 - Feixe de intensidade I_0 incidindo num meio de espessura L , que absorve parte da luz.....	16
Figura 1.3 – Representação em três níveis de energia. O estado $ e'\rangle$ não é necessariamente populado.....	19
Figura 1.4 - Ligações de orbitais híbridos sp. A tripla ligação entre os carbonos representa uma ligação σ e duas ligações transversais π	20
Figura 1.5 - Esquema ilustrativo de uma estrutura conjugada. A letra R representa algum tipo de radical que se liga ao carbono. Em geral, este radical é formado por combinações de hidrogênio, oxigênio e nitrogênio.....	21
Figura 1.6 - Modificação da distribuição de cargas para uma estrutura conjugada.....	21
Figura 1.7 - Mecanismo de transferência de cargas entre os grupos doador (D) e aceitador (A) ligados a um anel benzênico.....	23
Figura 2.1 - Em (a) é apresentado o esquema do modelo para sólitons para uma cadeia polimérica conjugada. Em (b) tem-se um polímero dopado com aceitador e em (c) com doador de elétrons. As figuras (d) e (e) representam respectivamente o esquema para polarons e bipolarons para o poli(pirrol). (Figura adaptada da referência [2]).....	29

Figura 2.2 - Molécula de anilina.....	30
Figura 2.3 - Forma da base da polianilina.....	30
Figura 2.4 - Estrutura das células unitárias da PANI. Nas figuras (a), (b), (c), (d) e (e) são apresentados, respectivamente, os radicais base esmeraldina (BE), sal esmeraldino (ES), base leucoesmeraldina (LB), leucosemeraldina salina (LS) base pernigranilina (PNB).....	31
Figura 2.5 - Alguns tipos de OA e suas respectivas nomenclaturas.....	33
Figura 2.6 - Representação dos grupos oxidado e reduzido.....	34
Figura 2.7 - Representação da tetraanilina. As três figuras representam os possíveis isômeros de posição.....	35
Figura 3.1 - Arranjo experimental utilizado na técnica de varredura-Z. DF: Divisor de feixe, D1 e D2: Detetores.....	40
Figura 3.2 - Efeito de lente induzida para $n_2 > 0$. a) Amostra longe do foco, sem efeito não linear. b) A presença da lente convergente induzida gera uma divergência do feixe na abertura. c) Após o foco o efeito colima o feixe na abertura.....	41
Figura 3.3 - Transmitância normalizada em função da posição da amostra. A curva vermelha representa um meio com $n_2 < 0$ e a curva preta representa $n_2 > 0$	42
Figura 3.4 - Gráfico de ΔT_{PV} em função da mudança de fase no foco $\Delta\Phi_0$. A sensibilidade decresce com o aumento da abertura, como visualizado pela inclinação das retas.....	46
Figura 3.5 - Simulação teórica de uma VZ que apresenta absorção	

não linear. A curva (a) representa a medida com $S < 1$, a medida sem abertura ($S = 1$) é representada pela curva (b), enquanto que a curva (c) é a razão entre as curvas (a) e (b).....	48
Figura 3.6 - Aparato experimental da técnica de VZRF. O sinal é monitorado em tempo real pelo osciloscópio (OS). (CD) é o conversor analógico-digital.....	53
Figura 3.7 - Idéia básica da técnica de VZRF. O sinal detectado sem o efeito não linear (onda quadrada) está representado em (a) e seu espectro de Fourier contendo somente componentes ímpares de f é mostrado em (c). O sinal com a presença de não linearidade é apresentado em (b), e o espectro de Fourier contendo componentes pares e ímpares de f é visualizado em (d).....	54
Figura 3.8 - Envelope “Q-switch” do laser de Nd:YAG.....	56
Figura 3.9 - Comportamento do trem de pulsos nas posições do pico (a), vale (b) e longe do foco (c).....	57
Figura 3.10 - Simulação dos efeitos rápidos e cumulativos.....	59
Figura 3.11 - Perfil temporal do envelope truncado.....	60
Figura 3.12 - Aparato experimental da técnica de VZTP. C.P: célula Pockels, D: detetor e L: lentes. Quando a célula “Pockels” é ligada, obtém-se a configuração de envelope truncado.....	60
Figura 4.1 - Estrutura geométrica esquemática do tetrâmero de anilina.....	65
Figura 4.2 - Reação de síntese do tetrâmero de anilina.....	66
Figura 4.3 - Espectro de absorbância ($-\log_{10} I/I_0$) das várias soluções do tetrâmero de anilina em DMSO. A curva de maior absorção	

(quadrados pretos) refere-se à concentração de $3.1 \times 10^{-4} \text{ M}$, enquanto que a concentração de $0.79 \times 10^{-4} \text{ M}$ é representada pela curva intermediária (círculos vermelhos), e finalmente a curva de menor absorção (triângulos verdes) mostra a absorbância da amostra de $0.28 \times 10^{-4} \text{ M}$68

Figura 4.4 - Absorbância normalizada pela concentração dos tetrâmeros de anilina nas soluções estudadas na Fig. 4.3.....69

Figura 4.5 - Espectro de emissão das soluções do tetrâmero de anilina em DMSO e a decomposição espectral representada pelas curvas tracejadas.....70

Figura 4.6 - Tempo de vida aparente da fluorescência das várias soluções. A linha tracejada indica a meia altura dos espectros. A curva amarela representa a largura temporal aparente do pulso do laser. O tempo de vida da concentração de $3.1 \times 10^{-4} \text{ M}$ é mostrado pela curva vermelha, enquanto que a curva azul é para a concentração de $0.79 \times 10^{-4} \text{ M}$, e por final a curva verde para a concentração de $0.28 \times 10^{-4} \text{ M}$ 72

Figura 4.7 - Resultados de varredura-Z para algumas frequências de modulação do laser na concentração de $0.79 \times 10^{-4} \text{ M}$74

Figura 4.8 – Dependência de Δz_{pv} em relação à frequência do chopper para as amostras com concentrações: (a) $3.1 \times 10^{-4} \text{ M}$, (b) $0.79 \times 10^{-4} \text{ M}$, (c) $0.28 \times 10^{-4} \text{ M}$. Foi utilizada uma potência média de 0.25 mW no comprimento de onda de 532 nm.....75

Figura 4.9 - Dependência de R_{pv} em relação a frequência do “chopper” para as concentrações (a) $3.1 \times 10^{-4} \text{ M}$, (b) $0.79 \times 10^{-4} \text{ M}$

e (c) 0.28×10^{-4} M. Foi utilizada uma potência média de 0.25 mW no comprimento de onda 532 nm.....	77
Figura 4.10 - Dependência de ΔT_{pv} em relação à concentração das amostras no regime estacionário.....	78
Figura 4.11 - Sistema de dois níveis quânticos.....	79
Figura 4.12 – Resultados experimentais da absorção não linear para as concentrações de 3.1×10^{-4} M (a) e 0.79×10^{-5} M (b). Ambas as figuras apresentam as medidas com envoltória completa (círculos vermelhos) e truncada (círculos azuis).....	83
Figura 4.13 – Diagrama de seis níveis de energia usado para simular os resultados experimentais da absorção não linear.....	84
Figura 4.14 – Resultados da técnica VZTP com a envoltória truncada para as concentrações (a) 0.28×10^{-4} M, (b) 0.79×10^{-4} M e (c) 3.1×10^{-4} M. A linha tracejada separa os sinais das não linearidades. As linhas contínuas representam os ajustes utilizando os efeitos acumulativos obtidos pela eq. (3.39).....	88
Figura 4.15 – Valores de n_{2e} normalizados pelos respectivos coeficientes de absorção.....	89
Figura 4.16 – Resultados da técnica VZTP com a envoltória completa para as concentrações (a) 0.28×10^{-4} M, (b) 0.79×10^{-4} M e (c) 3.1×10^{-4} M. Os resultados estão normalizados pelas respectivas potências usada em cada concentração. As linhas contínuas representam os ajustes feitos com a eq. (3.39).....	90
Figura 4.17 – Dependência linear de n_2^{th} em relação à concentração	

das amostras.....	91
Figura 4.18 – Diferença entre a técnica de VZTP para envoltória	
Completa (a) e truncada (b). Em (b) o primeiro ponto é positivo,	
representando a não linearidade eletrônica, em seguida uma há a	
inversão deste sinal.....	92

Lista de tabelas

Tabela 1.1 - Efeitos não lineares descritos por $\chi^{(2)}$	11
Tabela 1.2 - Efeitos não lineares associados ao $\chi^{(3)}$	12
Tabela 2.1 - Índice de refração não linear (n_2), primeira (β) e segunda (γ) hiperpolarizabilidades para as amostras de PANI. As hiperpolarizabilidades foram obtidas através da técnica de HRS, e o coeficiente não linear de terceira ordem com a técnica de VZ.....	32
Tabela 4.1 - Coeficientes de absorção linear das amostras no comprimento de onda de 532 nm.....	70
Tabela 4.2 – Comprimentos efetivos das amostras em função do coeficiente de absorção em 532 nm.....	73
Tabela 4.3 – Difusividade térmica das soluções do TA.....	77
Tabela 4.5 – Valores da variação do índice de refração com a temperatura.....	79
Tabela 4.6 – Valores de $(dn/d\theta)$ calculados com a correção relativa à eficiência quântica.....	80
Tabela 4.7 – Valores de (n_{2e}) calculados a partir dos resultados experimentais obtidos com a envoltória truncada.....	89
Tabela 4.8 – Resultados experimentais de $n_2^{th}/\alpha(1-\phi)$	91

Resumo

Neste trabalho são estudadas algumas propriedades ópticas de tetrâmeros de anilina em solução, usando o dimetil sulfóxido (DMSO) como solvente. Os espectros de absorção e emissão permitiram uma determinação aproximada dos níveis de energia do tetrâmero. Para a caracterização das propriedades ópticas não lineares foram utilizadas as técnicas de varredura-Z resolvida em frequência e com trem de pulsos. Com a primeira foram determinados os parâmetros térmicos relacionados ao solvente, enquanto que com a segunda foram caracterizadas as não linearidades eletrônicas associadas aos estados excitados das moléculas. Além disso, foi possível obter a dinâmica das não linearidades presentes nas soluções, que apresentam um processo acumulativo relacionado à formação de uma lente térmica induzida pelo perfil gaussiano do laser.

Abstract

This work reports on the optical properties of aniline tetramers in dimethyl sulfoxide (DMSO) solutions. Absorption and emission spectra allowed a rough estimate of the energy levels of the aniline tetramers. Nonlinear optical properties were studied with the frequency resolved Z-scan technique and with the Z-scan technique with pulse trains. The former determined the thermal parameters of the solvent, while the latter characterized electronic nonlinearities associated to molecular excited states. Moreover, we could analyze the dynamics of the optical nonlinearities and verify the presence of an accumulative process related to thermal lensing.

*Escolha um trabalho que você ame e não terá
que trabalhar um único dia de sua vida.*
Confúcio

Introdução

Até meados do século XX, os fenômenos relacionados à interação da luz com a matéria ocorriam basicamente de forma linear, dando origem às propriedades de refração, absorção, birrefringência e outras [1]. Em 1960, com o desenvolvimento de um poderoso instrumento, o laser [2], surgiu um novo ramo de pesquisa, no qual a interação da luz com a matéria deixava de ser unicamente linear e passava a apresentar efeitos não lineares (óptica não linear) [3,4]. A incidência de luz de alta intensidade sobre os materiais altera suas propriedades ópticas, que respondem de forma não linear e modificam o campo óptico incidente devido ao surgimento de termos de ordens superiores na polarização. Isto se deve ao fato de a magnitude do campo elétrico da luz do laser ser da ordem do campo elétrico atômico (3×10^8 V/cm). Como consequência, o átomo responde de forma não harmônica, dando origem aos efeitos não lineares [5,6]. A polarização do meio pode ser expandida numa série de potências do campo elétrico, na qual aparece um termo relacionado à polarização linear, representada pela susceptibilidade linear

$\chi^{(1)}$ [7], e termos relacionados à resposta não linear do meio ao campo ($\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$, etc.).

O surgimento de efeitos não lineares em novos materiais propiciou o desenvolvimento de vários dispositivos, dentre os quais se destacam os dobradores de frequências [8], amplificadores e osciladores paramétricos [9], que estão relacionados ao termo não linear de segunda ordem, $\chi^{(2)}$. Já o termo de terceira ordem, $\chi^{(3)}$, produz fenômenos ligados à geração de terceiro harmônico, mistura de quatro ondas, conjugação de fase e mudança opticamente induzida do índice de refração dos materiais (efeito Kerr óptico) [6]. Do ponto de vista das aplicações, amplificadores, moduladores e chaveadores ópticos, sistemas de armazenamento óptico de informações, memórias e mecanismos de proteção (limitadores ópticos) são alguns dispositivos onde o efeito não linear está relacionado à não linearidade de terceira ordem [10]. Os termos de ordens superiores, $\chi^{(4)}$, $\chi^{(5)}$, etc., são difíceis de serem estudados, pois os efeitos não lineares gerados são extremamente pequenos e necessitam de campos ópticos extremamente altos, próximos aos limites de rigidez dielétrica dos sólidos e líquidos.

Atualmente está claro que uma das necessidades tecnológicas é a melhoria dos dispositivos ligados ao armazenamento, transmissão e processamento de informações de maneira totalmente óptica. A área que trata desses aspectos é conhecida como Fotônica e o desenvolvimento desta é algo premente. Cabe a esta o estudo e descoberta de novos materiais que sejam eficientes nestas aplicações, direcionados a comprimentos de onda mais próximos do azul, para um aumento significativo da largura de banda de frequências. O estudo de materiais com respostas ultra-rápidas (dezenas de femtossegundos), alto índice de refração não linear e baixo coeficiente de absorção linear no comprimento de onda de interesse

é necessário para o aumento nas taxas de transmissão e processamento de informações.

Nas últimas duas décadas ocorreu um forte direcionamento ao estudo de materiais orgânicos, em particular dos polímeros, visto que estes são materiais com excelente potencial para o desenvolvimento de novas tecnologias devido a várias características físicas interessantes. Entre as famílias poliméricas, a polianilina [11] (PANI), recebeu grande atenção pelas suas propriedades físicas, principalmente pela alta condutividade, suas propriedades ópticas não lineares e excelente estabilidade química relativa às variações de temperatura. Estudos de mistura de quatro ondas e varredura-Z possibilitaram a obtenção das partes real e imaginária do índice de refração não linear em filmes dopados com polianilina. Petrov *et al.* [12] utilizaram o segundo harmônico (532 nm) de um laser Nd:YAG "Q-switched" e "mode-locked" gerando um pacote com vários pulsos com duração de 70 ps. Eles determinaram um valor para o índice de refração não linear dado por: $n_2 = -6.4 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{W}$, onde n_2 é o índice de refração não linear. Este resultado foi obtido após a excitação da amostra pelo trem de pulsos completo e não durante o processo de excitação. Recentemente, Samoc *et al.* [13] fizeram medidas em sais de polianilina usando um único pulso em 527 nm, com largura temporal de 35 ps. Neste caso, as medidas resultaram num índice de refração não linear $n_2 = 5.9 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{W}$. A diferença de sinal e magnitude está possivelmente relacionada a um processo térmico acumulativo. Este é ocasionado pelo alto coeficiente de absorção no comprimento de onda utilizado e à relaxação não radiativa dos estados excitados para o estado fundamental. Este tipo de decaimento produz mudanças no índice de refração não linear devidas à formação de uma lente térmica induzida pelo perfil gaussiano do laser. A discrepância entre estes resultados já publicados na literatura sugerem a necessidade de um estudo mais detalhado sobre a origem da não linearidade óptica nestes materiais.

A motivação para o desenvolvimento dessa dissertação foi justamente pesquisar uma classe de oligômeros, tetrâmeros de anilina [14], para compreender a origem de suas propriedades ópticas, sem os efeitos parasíticos de polidispersão. Em geral, as propriedades físicas e químicas de macromoléculas são difíceis de serem analisadas quando estas estão na forma polimérica. E ainda, o estudo de oligômeros possibilita uma investigação de relativa importância das contribuições *intra-molecular*, *inter-molecular* e *inter-domínios* das propriedades condutoras de polímeros conjugados [15]. O estudo da tetraanilina não se limitou à obtenção simples dos efeitos ópticos não lineares, mas também procurou determinar a dinâmica de tais processos para diferentes concentrações do tetrâmero de anilina dissolvido em dimetil sulfóxido (DMSO). Foram utilizadas duas técnicas experimentais de varredura-Z, uma resolvida em frequência [16] e outra com trem de pulsos [17], para a determinação dos efeitos dinâmicos de tais não linearidades. A primeira técnica permitiu obter a evolução temporal lenta da não linearidade e as constantes térmicas a ela associadas. Com a segunda, foi possível distinguir entre processos eletrônicos rápidos e acumulativos (processos eletrônicos lentos ligados a estados metaestáveis e efeitos térmicos).

A presente dissertação está organizada da seguinte forma: no Capítulo I são apresentadas algumas noções básicas de óptica não linear, as origens físicas da não linearidade óptica, com ênfase nos processos não lineares em meios absorvedores, em particular, em compostos orgânicos. A polianilina e o tetrâmero de anilina são introduzidos no Capítulo II, onde foram descritas algumas características estruturais importantes do ponto de vista óptico. As técnicas experimentais utilizadas no estudo das soluções tais como varredura-Z e as suas extensões (resolvida em frequência e com trem de pulsos) estão descritas no Capítulo III. No Capítulo IV são apresentadas algumas características das soluções importantes para as medidas de varredura-Z, tais como os espectros de absorção e

emissão. Neste capítulo ainda são apresentados e analisados os resultados experimentais obtidos pelas técnicas de varredura-Z no estudo das não linearidades da tetranilina nas suas diferentes concentrações. Finalmente, no Capítulo V são apresentadas considerações finais sobre os resultados experimentais e sugestões para futuros estudos do tetrâmero de anilina.

Referências

- [1] M. Born, E. Wolf, "*Principles of Optics*", Cambridge University Press, 6th Edition (1980).
- [2] T. H. Maiman, *Nature* **187**, 493 (1960).
- [3] E. Garmire, *Physics Today* **47-5**, 23 (1994).
- [4] M. M. Fejer, *Physics Today* **47-5**, 25 (1994).
- [5] Y. R. Shen, "*The principles of Nonlinear Optics*", John Wiley & Sons Inc. (1984).
- [6] R. W. Boyd, "*Nonlinear Optics*", Academic Press (1992).
- [7] J. R. Reitz, F. J. Milford, R. W. Christy, "*Fundamentos da Teoria Eletromagnética*", Campus (1982).
- [8] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters and G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.* **7**, 118 (1961).
- [9] C. C. Wang, and G. W. Racette, *Appl. Phys. Lett.* **6**, 169 (1965)
- [10] M. Young, "*Óptica e Lasers*", Edusp (1998).
- [11] T. Hjerberg, and M. Sandberg, *Synth. Met.* **21**, 151 (1987).
- [12] D. V. Petrov, A. S. L. Gomes, C. B. de Araújo, J. M. de Souza, W. M. de Azevedo, J. V. de Melo and F. B. Diniz, *Opt. Lett.* **20**, 554 (1995).
- [13] M. Samoc, A. Samoc, B. Luther-Davies, J. Swiatkiewicz, C. Q. Jin, and J. W. White, *Opt. Lett.* **20**, 2478 (1995).
- [14] W. J. Zhang, J. Feng, A. G. MacDiarmid, and A. J. Epstein, *Synth. Met.* **84**, 119, (1997).
- [15] A. G. MacDiarmid, Y. Zhou, J. Feng, *Synth. Met.* **100**, 131 (1999).
- [16] C. R. Mendonça, L. Misoguti, and S. C. Zilio, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2098 (1997).
- [17] L. Misoguti, C. R. Mendonça, and S. C. Zilio, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1531 (1999).

*A coisa mais bela que o homem pode experimentar
é o mistério. É essa a emoção fundamental que
está na raiz de toda ciência e toda arte*
Albert Einstein

Capítulo I

Alguns conceitos de óptica não linear e materiais orgânicos

1.1 Introdução

A óptica não linear tem como origem a mudança das propriedades ópticas do meio devida à interação com a luz. A alteração dessas propriedades só é possível com uma alta intensidade de luz, gerada pelo laser. A primeira demonstração de um efeito não linear foi feita por Franken *et al.* [1] em 1961, que observaram a geração de segundo harmônico em cristais de quartzo. Sabe-se que atualmente os processos não lineares podem ter origens distintas. Se o meio não absorve a luz do laser, os efeitos associam-se a um caráter puramente eletrônico. Quando existir absorção da luz, os efeitos gerados podem estar associados a processos eletrônicos somados a térmicos. Este último normalmente está relacionado à formação de uma lente térmica induzida pelo perfil transversal não uniforme do laser. Tais efeitos podem ser separados com base nos diferentes tempos de sua formação e relaxação.

1.2 A não linearidade eletrônica

1.2.1 Introdução

As não linearidades eletrônicas são originadas por oscilações não harmônicas das nuvens eletrônicas dos átomos causadas pelo campo da luz incidente, quando este é da ordem do campo inter-atômico ($\sim 10^8$ V/cm). Nestas condições, pode-se descrever o comportamento não linear da polarização induzida pela introdução de uma susceptibilidade elétrica que é função do campo:

$$\vec{P} = \chi(\vec{E}) \cdot \vec{E} \quad (1.1)$$

Esta polarização pode ser descrita, de forma aproximada, em termos de uma série de potências do campo elétrico [1]:

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

onde o primeiro termo representa a polarização linear do meio enquanto que o segundo, terceiro, etc. termos representam a polarização não linear induzida. Os estudos não lineares estão ligados aos termos de segunda e terceira ordem da susceptibilidade elétrica. Já os termos de ordem superior a $\chi^{(3)}$ não são amplamente estudados devido às dificuldades relacionadas à obtenção dos baixos sinais não lineares.

No caso de campos elétricos fracos, muito menores que os campos inter-atômicos, a susceptibilidade elétrica é constante, e assim a polarização do meio é linear com o campo elétrico. As propriedades ópticas lineares determinam parâmetros importantes dos materiais tais como o índice de refração n_0 e a absorção linear α . Pode-se obter n_0 e α respectivamente da parte real e imaginária da susceptibilidade linear $\chi^{(1)}$, da seguinte forma [2]:

$$n_0 = \left(1 + \text{Re } \chi^{(1)}\right)^{1/2} \quad (1.3)$$

e

$$\alpha = \frac{\omega}{n_0^2 c} \text{Im } \chi^{(1)}$$

(1.4)

O estudo dessas propriedades está vinculado à óptica linear, que foi a base da Óptica até meados do nosso século. Em relação aos termos de ordens mais altas da susceptibilidade elétrica, apresentados na eq. (1.2), estes são fontes de estudos para a área não linear da Óptica. O primeiro termo não linear é descrito pelo tensor $\chi^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2; \omega_1; \omega_2)$ e pode ser observado em materiais que não apresentam simetria de inversão. Na Tabela 1.1 são apresentados alguns efeitos associados a este termo [3,4]. Estes efeitos são amplamente utilizados em novas tecnologias industriais e instrumentos de pesquisa, que são empregados em diversas áreas, em particular na própria óptica não linear.

Tabela 1.1 – Efeitos não lineares descritos por $\chi^{(2)}$.

Fenômenos associados a $\chi^{(2)}$	Combinações das frequências ω_1 e ω_2
Geração de soma de frequência	$\omega_1, \omega_2; \omega_3 = \omega_1 + \omega_2$
Geração de segundo harmônico	$\omega_1 = \omega_2 = \omega; \omega_3 = 2\omega$
Mistura paramétrica	$\omega_1, -\omega_2; \omega_3 = \omega_1 - \omega_2$
Retificação óptica	$\omega_1 = -\omega_2 = \omega; \omega_3 = 0$
Efeito Pockels	$\omega_1 = 0, \omega_3 = \omega_2 = \omega$

1.2.2 Não linearidade de terceira ordem

No caso em que o material apresenta simetria de inversão, os termos de ordem par são nulos e a não linearidade de mais baixa ordem fica associada ao termo de terceira ordem da susceptibilidade elétrica, $\chi^{(3)}(\omega_4 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3; \omega_1; \omega_2; \omega_3)$, cujo estudo é objetivo do presente trabalho. Este termo tem a forma [3]:

$$\chi_{xxx}^3(\omega_4, \omega_1, \omega_2, \omega_3) = \frac{Ne^4}{4\hbar^3} \sum_{lmn} \frac{x_{gl}x_{lm}x_{mn}x_{ng}}{D(\omega_1)D(\omega_1 + \omega_2)D(\omega_4)} + 47 \text{ termos análogos}$$

(1.5)

onde N é a densidade de átomos ($\sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$), e é a carga do elétron, $\hbar$ é a constante de Planck dividida por 2π , e os termos no denominador são expressos como:

$$D(\omega_1) = \omega_{1g} - \omega_1 - i\Gamma_{1g}$$

(1.6)

$$D(\omega_1 + \omega_2) = \omega_{mg} - \omega_1 - \omega_2 - i\Gamma_{mg}$$

(1.7)

$$D(\omega_4) = \omega_{ng} - \omega_4 - i\Gamma_{ng}$$

(1.8)

que representam as diferentes ressonâncias possíveis no sistema (meio + campo elétrico). Este mecanismo pode descrever com clareza a eventual geração de uma nova frequência, pois incidindo sobre o material três quanta de frequências ω_1, ω_2 e ω_3 obtém-se um de frequência $\omega_4 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$. Devido ao grande número de termos e possíveis combinações de campos elétricos, $\chi^{(3)}$ pode dar origem a uma enorme gama de fenômenos. Na Tabela 1.2 visualizam-se alguns efeitos ligados ao termo de terceira ordem da susceptibilidade elétrica [5,6]. Salienta-se que o interesse maior do presente trabalho está voltado ao estudo de materiais que apresentam o efeito Kerr.

Tabela 1.2 Efeitos não lineares associados ao $\chi^{(3)}$.

Fenômenos associados a $\chi^{(3)}$	Combinações das frequências ω_1, ω_2 e ω_3
Absorção de dois fótons	$\omega_1 = -\omega_3, \omega_2 = \omega, \omega_4 = \omega$
Efeito Kerr	$\omega_1 = \omega_2 = -\omega_3 = \omega, \omega_4 = \omega$
Efeito Raman estimulado	$\omega_1 \neq \omega_2 \neq \omega_3, \omega_1 - \omega_2 = \omega_{mg}$
Geração de soma de frequência	$\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$
Geração de terceiro harmônico	$\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \omega, \omega_4 = 3\omega$

1.2.2.1 Efeito Kerr óptico e auto-modulação de fase

Quando um meio possui um índice de refração que muda em função da intensidade de luz que incide sobre ele, diz-se que este meio é do tipo Kerr, e seu índice de refração é dado por:

$$n(I) = n_0 + \Delta n = n_0 + n_2 I \quad (1.9)$$

onde n_0 é o índice de refração para baixa intensidade, n_2 é o índice de refração não linear e $I(r)$ é a intensidade da luz que em geral depende da posição radial [7]. Este efeito é análogo ao efeito Kerr elétrico-óptico [8], que depende do quadrado do campo elétrico. O termo n_2 tem uma relação com $\chi^{(3)}$ dada por [9]:

$$n_2 = \frac{3\chi^{(3)}}{4n^2\epsilon_0^2c} \quad (1.10)$$

A ordem de grandeza do coeficiente n_2 (m^2/W) é de 10^{-16} a 10^{-14} em vidros, 10^{-17} a 10^{-7} em vidros dopados, 10^{-10} a 10^{-8} em materiais orgânicos e 10^{-10} a 10^{-2} em semicondutores. É importante salientar que este coeficiente depende do comprimento de onda e da polarização.

Considerando que um feixe de luz de laser que incide sobre um meio do tipo Kerr possui um perfil gaussiano ($I(r) = I_0 e^{-2r^2/w^2}$), onde w é raio do perfil transversal do feixe, o índice de refração desse material passará a depender da posição segundo a equação:

$$n(r) = n_0 + n_2 I_0 e^{-2r^2/w^2} \quad (1.11)$$

Em consequência, o meio terá uma distribuição radial de índices de refração, e a interação da luz com essa distribuição irá ocasionar um efeito denominado auto-modulação de fase. Esse efeito pode ser entendido através da mudança da velocidade da luz no material, que é inversamente proporcional ao índice de

refração. Devido à distribuição radial de $n(r)$, tem-se locais com índice de refração maior. Neles, o número de oscilações do campo elétrico da luz por unidade de comprimento também aumenta, já que a velocidade diminui. Assim pode-se dizer que a fase da onda em certa posição radial é função da intensidade de luz do próprio feixe.

Quando os efeitos não lineares são eletrônicos, a variação de fase que a luz sofre é dada por:

$$\Delta\phi = kn_2 I(r)L \quad (1.12)$$

onde k é o módulo do vetor de onda no vácuo, e L é o comprimento do meio. Para efeitos térmicos, tem-se que a variação de fase é:

$$\Delta\phi = kL \frac{dn}{d\theta} \Delta\theta \quad (1.13)$$

onde $dn/d\theta$ é a taxa de variação do índice de refração com a temperatura (efeito termo-óptico), e $\Delta\theta$ é a variação de temperatura induzida pelo feixe. A modulação da fase pelo aquecimento da amostra produz uma lente térmica, como será discutido na próxima seção.

A auto-modulação de fase do campo elétrico gera a auto-focalização (ou auto-desfocalização) do feixe de luz laser. Pode-se entender este fenômeno usando o princípio de Huygens [2], que diz que cada ponto da frente de onda comporta-se como uma fonte independente de ondas secundárias, em fase com todos os outros pontos desta frente. Com esse princípio, e supondo que o feixe de luz possui perfil gaussiano, podem-se explicar os fenômenos acima. Considerando um meio com índice de refração não linear positivo ($n_2 > 0$), o perfil do feixe irá induzir neste meio uma distribuição radial de índices que será maior no centro e diminuirá em direção às bordas. O resultado disso é um atraso da região do feixe que passa pelo

centro, ou seja, uma convergência deste. No caso do meio com $n_2 < 0$, tem-se uma inversão da distribuição de índices de refração, atrasando a parte do feixe que passa pelas bordas. Neste caso, o feixe irá divergir. Na Fig. 1.1 são ilustrados ambos os efeitos citados acima.

Figura 1.1 – Efeitos de auto-focalização e auto-desfocalização.

1.2.2.2 A lente térmica

Os efeitos não lineares podem ser ocasionados por processos térmicos quando a luz do feixe é absorvida pelo meio. Neste caso, parte da energia absorvida pelo material é convertida em calor, e a amostra passa a ter uma distribuição de temperatura que depende da intensidade e do perfil transversal do feixe e, é claro, das propriedades térmicas da amostra. Quando o laser tem perfil gaussiano, o gradiente de temperatura ocorre na direção radial, produzindo uma lente térmica à qual se pode associar um índice não linear térmico, n_2^{th} , que é representado por [3]:

$$n_2^{th} = \frac{dn}{d\theta} f(\rho, C_p, \alpha, r, \tau, t) \quad (1.14)$$

onde $\tau^{-1} = t_e^{-1} + T_{th}^{-1}$ [10], sendo t_e o tempo de exposição da amostra ao laser, $T_{th} = w^2 \rho C_p / 4k_t$ o tempo de relaxação térmica, ρ a densidade de massa, C_p o calor específico a pressão constante, k_t a condutividade térmica, r a coordenada radial da amostra a partir do eixo focal, $dn/d\theta$ o coeficiente termo-óptico e θ a temperatura. Não linearidades térmicas possuem dependência na coordenada temporal, t , indicando uma dinâmica para a lente térmica induzida. Podem-se associar dois tempos distintos para tal dinâmica: um relacionado à formação da lente térmica e outro à relaxação da mesma. A função f pode ser obtida por um tratamento detalhado dos efeitos de transporte de calor ao longo da amostra [11] (equação de continuidade, de Navier-Stokes e de Fourier para a difusão térmica). Uma análise simples será apresentada nesta seção para demonstrar como a variação do índice de refração, Δn , depende de alguma forma dos parâmetros da função f . Considere uma amostra com espessura L e coeficiente de absorção α sobre a qual incide um feixe de intensidade I_0 , como mostrado na Fig. 1.2.

Figura 1.2 – Feixe de intensidade I_0 incidindo num meio de espessura L , que absorve parte da luz.

A intensidade de saída é representada por $I = I_0 e^{-\alpha L}$ de onde se obtém a potência de saída $P = P_0 e^{-\alpha L}$. A quantidade de energia absorvida, ΔU , está relacionada à potência que foi dissipada na amostra e é dada por:

$$\Delta U = (P_0 - P)\tau = I_0 \tau \pi w_p^2 (1 - e^{-\alpha L}) \quad (1.15)$$

onde w_p é o raio do feixe. Se αL for pequeno, esta quantidade pode ser aproximada por $I_0 \tau \pi w_p^2 \alpha L$. Considerando que a energia absorvida gera na amostra uma quantidade de calor $\Delta Q = m C_p \Delta \theta$, onde $m = \rho L \pi w_p^2$ e que $\Delta n = (dn/d\theta) \Delta \theta$, é possível descrever a variação do índice de refração com a temperatura da forma:

$$\Delta n = \frac{dn}{d\theta} \frac{\alpha}{\rho C_p} I_0 \tau = n_2^{th} I_0 \tau \quad (1.16)$$

Para um caso mais específico no qual a largura temporal do pulso é muitas ordens de grandeza menor que T_{th} , τ será igual ao tempo do pulso, t_p . Como o pulso tem uma largura temporal finita, sua intensidade está distribuída no tempo de forma que ela não interaja com a amostra como uma delta de intensidade, mas sim como uma distribuição média que pode ser escrita como $I_0 t_p = F/2$, onde $F = \int I(t) dt$ é a fluência do pulso. Assim a eq. (1.16) pode ser escrita como:

$$\langle \Delta n \rangle = \frac{1}{2} \frac{dn}{d\theta} \frac{\alpha}{\rho C_p} F = \frac{n_2^{th} F}{2} \quad (1.17)$$

onde $\langle \rangle$ significa o valor médio de Δn . Através das eq. (1.16) e (1.17) é obtido o valor de n_2^{th} , ou a variação do índice de refração com a temperatura.

1.3 Efeitos não lineares relacionados à população de estados excitados

Os efeitos não lineares podem também estar associados às populações dos estados excitados. Um meio absorvedor tem a capacidade de absorver energia do feixe de laser e executar uma transição eletrônica para um estado de energia mais elevado. Uma análise simples deste fenômeno pode ser feita através de um sistema de níveis quânticos. Quando a incidência de luz sobre o material é nula,

todos os átomos estão no estado de menor energia. A susceptibilidade elétrica deste sistema é representada por χ_g , susceptibilidade relacionada ao estado fundamental. Na presença de luz, existe uma transição eletrônica do estado fundamental para o estado excitado devida à absorção. No caso em que todos os átomos do sistema são transferidos para o estado excitado, a susceptibilidade elétrica do material é representada por outra função, χ_e . Assim, a susceptibilidade total do sistema 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 populações dos estados fundamental e excitado, respectivamente; N_g é a população do estado fundamental, N_e do excitado e $N_0 = N_g + N_e$ representa o número total de átomos do sistema. Assim, a susceptibilidade do sistema pode ser representada da forma:

$$\chi = \chi_g + n_e (\chi_e - \chi_g) \quad (1.18)$$

de maneira que a polarização, representada na eq. (1.2), pode ser re-escrita como [12]:

$$P = \chi_g^{(1)} E + \chi_g^{(3)} EEE + n_e (\chi_e^{(1)} - \chi_g^{(1)}) E + \dots \quad (1.19)$$

Como a população fracional do estado excitado, depende da intensidade da luz, nota-se a ocorrência de um novo termo não linear relacionado à diferença entre as susceptibilidades lineares dos estados fundamental e excitado. Os átomos do estado excitado não permanecem indefinidamente naquele nível, e assim é necessário introduzir-se fenomenologicamente um tempo de relaxação τ . Desta forma, a equação de taxa para o estado excitado pode ser representada por [13]:

$$\frac{dn_e}{dt} = -\frac{n_e}{\tau} + (1 - n_e) \frac{\sigma I}{\hbar \omega} \quad (1.20)$$

onde σ é a seção de choque de absorção de um fóton, que depende do comprimento de onda da luz, I é a intensidade da luz, e $\hbar \omega$ representa a energia

do fóton. Esta equação é esquematizada, de forma ilustrativa, na Fig. 1.3. A solução para a eq. (1.20) é dada por [13]:

$$n_e(t) = \frac{\sigma(\omega)}{\hbar\omega} e^{-t/\tau} \int_{-\infty}^t I(t') e^{t'/\tau} dt' \quad (1.21)$$

onde $\tau' = \tau/(1 + I/I_{sat})$, e $I_{sat} = \hbar\omega/\sigma\tau$ é a intensidade de saturação do meio.

Figura 1.3 – Representação em três níveis de energia. O estado $|e'\rangle$ não é necessariamente populado.

1.4 Não linearidades ópticas em materiais orgânicos

1.4.1 Introdução

Materiais orgânicos são compostos por moléculas que interagem fracamente entre si, através de forças de Van der Waals [14]. Neste caso, as propriedades ópticas não lineares destes compostos podem ser descritas como resultado da deformação das nuvens eletrônicas de cada molécula devida ao intenso campo elétrico incidente na amostra. Pode-se dizer que as não linearidades ópticas macroscópicas são determinadas pelas propriedades das unidades moleculares [15]. Este comportamento é diferente daquele dos materiais inorgânicos, cujas propriedades ópticas não lineares estão associadas às fortes interações entre seus constituintes.

1.4.2 Ligações deslocalizadas (elétrons π)

Os compostos orgânicos podem apresentar diferentes tipos de ligações entre seus constituintes. No caso do carbono, as ligações possíveis entre os seus átomos são devidas aos tipos de orbitais σ e π . Uma ligação do tipo σ é formada pela superposição de dois orbitais σ dos átomos de carbono. É altamente direcionada e normalmente está ao longo do eixo inter-nuclear. Já uma ligação do tipo π é formada pela superposição de orbitais transversais. Como pertence à família IV A, o átomo de carbono possui quatro elétrons que podem formar ligações. Uma característica dos átomos de carbono é a hibridização, que se dá pela superposição dos orbitais atômicos 2s e 2p, formando orbitais híbridos dos tipos sp^3 , sp^2 e sp . As ligações efetuadas por orbitais sp^3 são todas do tipo σ e possuem caráter covalente; já os sp^2 formam três ligações σ e uma π , e os orbitais híbridos sp fazem duas ligações σ e duas π . As ligações π são mais fracas do que as σ . Na Fig. 1.4 é apresentado um exemplo da presença das ligações citadas.

Figura 1.4 – Ligações de orbitais híbridos sp . A tripla ligação entre os carbonos representa uma ligação σ e duas ligações transversais π .

A alternância de ligações simples e múltiplas (duplas ou triplas) entre carbonos adjacentes de uma estrutura conjugada permite que os elétrons π se desloquem ao longo do comprimento da estrutura do material. Os materiais orgânicos que apresentam essa característica são chamados de estruturas conjugadas, como é mostrado na Fig. 1.5. Essa deslocalização faz com que a distribuição de elétrons seja altamente deformável na presença de campos

elétricos, permitindo induzir polarizações com facilidade, mesmo fora de ressonância com o campo elétrico interagente.

Figura 1.5 – Esquema ilustrativo de uma estrutura conjugada. A letra R representa algum tipo de radical que se liga ao carbono. Em geral, este radical é formado por combinações de hidrogênio, oxigênio e nitrogênio.

As estruturas conjugadas apresentam modificações de suas distribuições de cargas quando são excitadas por luz. Isto ocorre porque o primeiro estado excitado apresenta uma transferência dos elétrons π para os átomos adjacentes a qual proporciona uma separação de cargas ao longo da cadeia molecular. Essa mudança da distribuição da densidade de elétrons π , na maioria dos casos de sistemas orgânicos, é responsável pelas propriedades ópticas não lineares. Na Fig. 1.6 é apresentado um esquema de uma estrutura conjugada interagindo com a luz e formando uma nova distribuição de cargas ao longo da sua cadeia .

Figura 1.6 – Modificação da distribuição de cargas para uma estrutura conjugada.

Estruturas conjugadas podem ser formadas por outros tipos de átomos, como por exemplo carbono e nitrogênio, carbono e oxigênio, carbono e enxofre e etc..

1.4.3 Não linearidades microscópicas

A interação das moléculas com o campo gera um momento de dipolo elétrico induzido, que é dado por [16]:

$$\mu_{ind} = (\mu - \mu_0) = \alpha \cdot \vec{E} + \beta : \vec{E}\vec{E} + \gamma : \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots \quad (1.22)$$

onde μ_{ind} , μ e μ_0 são, respectivamente, os momentos de dipolo induzido, total e permanente. O coeficiente α representa a polarizabilidade linear, que descreve os efeitos ópticos lineares devido ao campo. Os coeficientes β e γ representam, respectivamente, a primeira e segunda hiperpolarizabilidades das moléculas individuais. Estas estão relacionadas respectivamente aos termos $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ da eq. (1.2), que representam as respostas não lineares macroscópicas das amostras. A polarização individual das moléculas pode ser representada pela expressão [16]:

$$p_i(\omega) = \mu_i + \alpha_{ij}(-\omega)E_j(\omega) + \beta_{ijk}(-\omega; \omega_1, \omega_2)E_j(\omega_1)E_k(\omega_2) + \gamma_{ijkl}(-\omega; \omega_1, \omega_2, \omega_3)E_j(\omega_1)E_k(\omega_2)E_l(\omega_3) + \dots \quad (1.23)$$

que é equivalente a descrever a polarização numa expansão em série de potências do campo elétrico para o efeito macroscópico, representada na eq. (1.2).

A maioria das moléculas apresenta não linearidade ligada à segunda hiperpolarizabilidade, γ , e esta é proporcional ao número de ligações π existentes. Para o caso da primeira hiperpolarizabilidade, β , é necessário que as moléculas apresentem quebra da simetria, que pode ser obtida pela substituição de átomos doadores ou aceitadores de elétrons. Esta troca de átomos na cadeia molecular gera um momento de dipolo na nuvem de elétrons π . Na Fig. 1.7 é representado, de forma esquemática, o mecanismo que gera assimetria na molécula devida a diferentes afinidades eletrônicas entre os grupos doador e aceitador de elétrons [17].

Figura 1.7 – Mecanismo de transferência de cargas entre os grupos doador (D) e aceitador (A) ligados a um anel benzênico.

No próximo capítulo serão apresentadas algumas características físicas de polímeros e em especial da polianilina e seus oligômeros.

1.5 Referências

- [1] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters and G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.* **7**, 118 (1961).
- [2] G. R. Fowles, *"Introduction to Modern Optics"*, New York: Dover Publications, Inc. (1989).
- [3] Y. R. Shen, *"Principles of Nonlinear Optics"*, John Wiley & Sons (1984).
- [4] Cid B. Araújo *"Óptica Não-Linear"*, VII Escola de Verão Jorge André Swieca, Departamento de Física – Universidade Federal de Pernambuco (2000).
- [5] M. M. Fejer, *Physics Today* **47-5**, 25 (1994).
- [6] M. D. Levenson, *Physics Today* **30-5**, 44 (1977).
- [7] R. W. Boyd, *"Nonlinear Optics"*, Academic Press (1992).
- [8] E. Hecht, *"Optics"*, Addison Wesley, 3th edition (1998).
- [9] B. E. A. Saleh and M. C. Teich, *"Fundamentals of Photonics"*, John Wiley & Sons (1991).
- [10] J. G. Tian, C. Zhang, G. Zhang, and J. Li, *Appl. Opt.* **32 (33)**, 6628 (1993).
- [11] F. F. Dall'Agnol, *"Aplicação da Técnica de Varredura-Z para a Determinação de Parâmetros Térmicos"*, Dissertação de Mestrado apresentada ao IFSC, USP (1998).
- [12] Y. Pang, M. Samoc, P. N. Prasad, *J. Chem. Phys.* **94 (8)**, 5282 (1991).
- [13] C. R. Mendonça, L. Misoguti and S. C. Zilio, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2094 (1997).
- [14] R. Eisberg, e R. Resnick, *"Física Quântica"*, Editora Campus, (1986)
- [15] G. P. Agrawal, and R. W. Boyd, *"Contemporary Nonlinear Optics"*, Academic Press, (1992).
- [16] A. Garito, R. F. Shi, and M. Wu, *Physics Today* **47-5**, 51 (1994).

- [17] A. G. Bezerra Jr., "*Propriedades Ópticas Não-lineares de Materiais Orgânicos: Derivados de Retinal e Compostos Meso-iônicos*", Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco (1998).

O problema crucial é o seguinte: a filosofia aspira
à verdade total que o mundo não quer ver.
A filosofia perturba a paz.
Karl Jaspers

Capítulo II

Polímeros, polianilina e oligoanilinas: uma breve introdução

2.1 Introdução

Nas últimas décadas, o estudo dos processos não lineares em materiais orgânicos vem crescendo consideravelmente. Em parte, isto se deve à promissora aplicabilidade destes em novas tecnologias. O progresso tecnológico destes materiais se deve ao profundo entendimento das propriedades físicas, em especial as relacionadas à não linearidade óptica e aos processos eletro-ópticos. Baseada neste conhecimento, foi possível a produção de novos materiais orgânicos que possuem alta não linearidade, altos coeficientes eletro-ópticos e boa estabilidade mecânica, química e óptica. Tais características são fundamentais para o desenvolvimento de tecnologias direcionadas à óptica integrada e à produção de componentes emissores de luz (LED) [1]. Dentre os materiais orgânicos, os polímeros ganharam grande atenção devida às propriedades físicas mencionadas

acima. Neste capítulo serão mostradas algumas características físico-químicas de polímeros, em especial da polianilina e de algumas oligoanilinas.

2.2 Polímeros condutores e conjugados

Os compostos orgânicos formados por átomos de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre foram considerados materiais isolantes por longos anos. A alta capacidade do carbono em formar ligações múltiplas (seção 1.4) possibilita a existência de vários materiais que apresentam propriedades diversificadas. Por exemplo, o diamante é uma estrutura que possui características isolantes, enquanto que o grafite tem um caráter condutor, mas ambos são formados unicamente por átomos de carbono. E existem os polímeros, cadeias formadas pela repetição finita de uma base específica, que podem exibir características condutoras, semicondutoras e isolantes. No grafite, a condutividade está associada à deslocalização das ligações químicas do tipo π entre os carbonos as quais se distribuem paralelamente ao plano que une átomos consecutivos. Esta deslocalização permite que os elétrons π sejam compartilhados por grupos de átomos ou moléculas inteiras [2]. Os polímeros condutores e semicondutores possuem sua condutividade associada às duplas ligações. A alternância entre ligações duplas e simples, chamada de conjugação, forma uma estrutura que possibilita a mobilidade dos elétrons fracamente ligados ao longo da cadeia. Existem compostos, como o poli(acetileno), cujas propriedades condutoras são geradas por deformações na cadeia polimérica (sólitons) [3]. Por outro lado, há polímeros que apresentam radicais catiônicos móveis (polarons) e dicatiônicos (bipolarons). Na Fig 2.1 são apresentados diagramas para o molelo de sólitons e para os modelos de polarons e bipolarons. A aplicação de uma campo elétrico proporciona o deslocamento das deformações (sólitons) ou dos radicais (N-polarons) ao longo da cadeia polimérica.

Figura 2.1 – Em (a) é apresentado o diagrama do modelo para sólitons para uma cadeia polimérica conjugada. Em (b) tem-se um polímero dopado com aceitador e em (c) com doador de elétrons. As figuras (d) e (e) representam respectivamente o diagrama para polarons e bipolarons para o poli(pirrol). (Figura adaptada da referência [2])

A condutividade é, em geral, uma função do produto entre a densidade dos portadores de cargas e a mobilidade dos mesmos. Na maioria dos casos, a densidade de portadores de cargas de polímeros condutores é determinada pelo mecanismo de dopagem. Em níveis altos de dopagem, a densidade de portadores depende das mudanças induzidas na estrutura de banda e pode ser, em alguns casos, igual ao número de elétrons π do polímero. A condutividade elétrica de polímeros é fortemente dependente da mobilidade dos portadores de carga e pode ser influenciada pela estrutura unidimensional da banda eletrônica do polímero, enquanto que a mobilidade média é alterada por defeitos estruturais. Os defeitos permitem uma interrupção do comprimento das conjugações, e isto é um fator importante na formação de polarizações de cargas ao longo da cadeia polimérica [4]. Além de condutores, os polímeros conjugados apresentam propriedades ópticas não lineares altas devidas ao grande número de ligações π .

2.3 A polianilina

Por ser um polímero parcialmente conjugado e também por apresentar grande estabilidade química, a polianilina (PANI) recebeu grande atenção nos estudos de suas propriedades condutoras. A polianilina é uma cadeia finita de anéis de benzeno ligados entre si por nitrogênios. Esta estrutura representa a maior parte das PANI preparadas através de um controle do potencial de oxidação [5]. De uma forma geral, a PANI é o produto da polimerização oxidativa da anilina, representada na Fig. 2.2.

Figura 2.2 – Molécula de anilina.

O nome polianilina é dado como referência a uma classe de polímeros que possuem uma mesma base específica na sua composição e que consiste numa alternância de unidades oxidadas ($1-y$) e reduzidas (y), mostradas na Fig 2.3.

Figura 2.3 – Forma da base da polianilina.

As variações dos mecanismos de polimerização da anilina formam estados oxidados discretos [6]. Pelo uso de meios ácidos ou de meios básicos, é possível obter as cinco estruturas das células unitárias da PANI, mostradas na Fig. 2.4. A utilização do agente peróxido de amônio, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, em solução aquosa de HCl como meio oxidante fornece a forma base esmeraldina (BE) da PANI, Fig. 2.4(a), de coloração azulada. Adicionando-se HCl à BE, é possível obter a forma salina da PANI, de cor esverdeada, conhecida como sal esmeraldina (SE), Fig. 2.4(b). Através da redução da BE, utilizando agentes redutores como o fenil hidrazina ou

hidrazina (H_2NNH_2), obtém-se a forma base leucoesmeraldina (LB), Fig. 2.4(c), e a leucoesmeraldina salina (LS), Fig. 2.4(d). Um controle da oxidação da BE fornece a forma base pernigranilina (PNB), Fig. 2.4(e).

Figura 2.4 – Estrutura das células unitárias da PANI. Nas figuras (a), (b), (c), (d) e (e) são apresentados, respectivamente, os radicais base esmeraldina (BE), sal esmeraldino (ES), base leucoesmeraldina (LB), leucoesmeraldina salina (LS) e base pernigranilina (PNB) .

A condutividade elétrica da PANI pode ser controlada por processos de dopagem oxidativos ou por protonação com ácidos. Uma oxidação ou redução altera o número de sistemas π do polímero, aumentando ou diminuindo a magnitude da condutividade. Por exemplo, a condutividade elétrica da BE pode ser

modificada com a simples alteração no pH de soluções ácidas [6]. A alteração do número de sistemas π da PANI também pode modificar as propriedades ópticas lineares e não lineares. Em geral, os espectros de absorção das diferentes classes de PANI mostram-se parecidos, apresentando uma forte absorção na região do ultra-violeta próximo e outra localizada no visível, com um máximo em torno de 600 nm. A banda de absorção correspondente à região do ultra-violeta está associada a transições $\pi - \pi^*$ [7], enquanto que a banda no visível representa transições nos anéis quinóides [8]. Os espectros de absorção podem ser alterados com a utilização de diferentes solventes e através do mecanismo de dopagem.

As propriedades ópticas não lineares das diferentes PANI em solução já foram obtidas com a utilização das técnicas de espalhamento hiper-Rayleigh (HRS) e varredura-Z (VZ) [9]. Na Tabela 2.1 são apresentados, de forma qualitativa, os parâmetros não lineares de algumas PANI.

Tabela 2.1 - Índice de refração não linear (n_2), primeira (β) e segunda (γ) hiperpolarizabilidades para as amostras de PANI. As hiperpolarizabilidades foram obtidas através da técnica de HRS, e o coeficiente não linear de terceira ordem com a técnica de VZ.

Amostras	n_2 (x 10 ⁻¹⁴ cm ² /W)	β (x 10 ⁻³⁰ esu)	γ (x 10 ⁻²⁹ esu)
BE	-2	(13±3) x 10 ⁻³	5±1
SE	-1	(17±3) x 10 ⁻³	5±1
LB	-4	(33±8) x 10 ⁻³	10±2
LS	-3	(29±6) x 10 ⁻³	14±3

Tabela adaptada da referência [9].

Observa-se que as amostras dopadas (SE e LS) apresentam hiperpolarizabilidades de primeira e segunda ordens com valores parecidos as suas correspondentes puras (BE e LB). As amostras BE e LB são isolantes, enquanto que as SE e LS são condutoras. Isso mostra que a tendência obedecida pelas não linearidades ópticas não depende das propriedades elétricas.

2.4 Oligoanilinas

A principal importância da utilização de oligômeros no estudo de polímeros conjugados está associada a um entendimento detalhado da condutividade elétrica entre as moléculas que formam os polímeros [10]. Além disso, é possível o estudo das mobilidades ocasionadas pela interação dos oligômeros com campos elétricos, o que dificilmente ocorre em cadeias poliméricas extensas. Os oligômeros apresentam uma grande vantagem no estudo de suas propriedades espectroscópicas devido às suas estruturas químicas definidas, maior solubilidade, e fácil processabilidade.

Em princípio, vários tipos de oligômeros de anilina (AO) podem existir. Uma nomenclatura dependendo dos grupos terminais foi desenvolvida para descrevê-los. O grau de polimerização é dado por n , onde n é o número de unidades (anel-N), onde o anel pode ser o benzenóide ou quinóide. Os grupos terminais são adicionados ao prefixo. Na Fig 2.5 são apresentados alguns tipos de OA e suas referentes nomenclaturas [10].

Figura 2.5 – Alguns tipos de OA e suas respectivas nomenclaturas.

Na Fig. 2.5 nota-se que a nomenclatura não distingue o grau de oxidação dos oligômeros, que representa o número de grupos oxidados ou reduzidos (anéis-N-anéis). Estes grupos são apresentados na Fig. 2.6.

Figura 2.6 – Representação dos grupos oxidado e reduzido.

Um estudo detalhado sobre as OA é feito na referência [10]. São mostrados os mecanismos de isomerização para alguns tipos de oligômeros. Os diferentes isomerismos ocorrem, na maioria dos casos, na parte da molécula onde está o grupo oxidado, mostrado na Fig. 2.6. Neste trabalho, foi relatada a existência de isômeros de posição, cujo grupo oxidado pode se encontrar em diferentes pontos da cadeia. O isomerismo de conformação é citado para soluções de OA e estão relacionados às livres rotações em torno das ligações simples. Cada OA possível pode apresentar isômeros *cis-trans* referentes ao grupo oxidado. A taxa de mudança de *trans* para *cis* é dependente da temperatura, da concentração e do solvente. Segundo os autores, a possibilidade de diferentes isômeros pode acarretar uma mudança significativa das propriedades ópticas, eletrônicas, magnéticas, eletroquímicas e mecânicas da PANI.

2.4.1 Tetrâmero de anilina

Nesta seção é descrita a tetraanilina, sobre a qual foram feitos os estudos das propriedades ópticas não lineares contidas no presente manuscrito. Conhecida na nomenclatura como tetrâmero com terminação fenil/-NH₂, a tetraanilina (TA), em seu estado oxidado, é formada por três anéis benzenóides e um anel quinóide, que estão ligados entre si por átomos de nitrogênio, como mostrado na Fig. 2.7.

Figura 2.7 – Representação da tetraanilina. As três figuras representam os possíveis isômeros de posição.

Pode-se observar na Fig. 2.7 uma conjugação ao longo da cadeia. São apresentados três isômeros de posição relacionados ao anel quinóide, sendo que cada um desses pode apresentar isomerismo *cis-trans*, inclusive induzido por luz [11]. Segundo MacDiarmid e colaboradores [10], não foram observados experimentalmente indícios da estrutura (c). Em geral, as estruturas (a) e (b) são encontradas nas mesmas proporções, mas este equilíbrio pode ser levemente desfeito, dependendo de interações com diferentes solventes. Um trabalho teórico realizado por J. Libert *et al.* [12] apresentou uma otimização da estrutura molecular para a base esmeraldina (BE) através do método semi-empírico Austin Method 1. Neste trabalho, foram apresentados os comprimentos das ligações químicas e os ângulos entre elas. Foi definido um plano que passa pelos nitrogênios, em relação ao qual foram obtidos os ângulos de torção para os diferentes anéis. O anel quinóide possui uma torção pequena ($T = 8^\circ$) e está quase no plano dos nitrogênios, enquanto que os demais anéis benzônicos estão com ângulos em torno de 40° . Uma simulação teórica dos espectros de absorção mostra a presença de duas regiões de absorção localizadas no visível e no ultra-violeta próximo. O aumento da absorção é diretamente proporcional ao aumento da cadeia. A síntese

do TA e sua caracterização óptica são apresentadas no Capítulo IV, bem como as propriedades não lineares de três concentrações do TA em DMSO.

2.5 Referências

- [1] Y. Z. Wang, R. G. Sun, F. Meghdadi, G. Leising, T. M. Swanger, A. J. Epstein, *Synth. Met.* **102**, 889 (1999).
- [2] M. A. De Paoli, e R. K. Menescal, *Química Nova*, **9 (2)**, 133 (1986).
- [3] C. P. de Melo, *Ciência Hoje*, **6 (36)**, 39 (1987).
- [4] L. W. Shacklette, *Synth. Met.* **65**, 123 (1994).
- [5] T. Hjertberg, and M. Sandberg, *Synth. Met.* **21**, 31 (1987).
- [6] J. C. Salamone, "*Polimeric Materials Encyclopedia*", CRC Press, Volume 7, 5505 (1996).
- [7] F. Zuo, R. P. McCall, J. M. Ginder, M. G. Roe, J. M. Leng, and A. J. Epstein, *Synth. Met.* **29**, E445 (1989).
- [8] M. G. Roe, J. M. Ginder, R.P. McCall, K.R. Cromack, and A. J. Epstein, *Synth. Met.* **29**, E425 (1989).
- [9] A. G. Bezerra Jr., "*Propriedades Ópticas Não-lineares de Materiais Orgânicos: Derivados de Retinal e Compostos Meso-iônicos*", Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco (1998).
- [10] A. G. MacDiarmid, Y. Zhou, J. Feng, *Synth. Met.* **100**, 132 (1999).
- [11] C. R. Mendonça, D. S. dos Santos, Jr., L. De Boni, D. T. Balogh, O. N. Oliveira, Jr., S. C. Zilio, *Adv. Mater.* **12 (15)**, 1126 (2000).
- [12] J. Libert, J. Cornil, D. A. dos Santos, and J. L. Brédas, *Phys. Rev. B*, **56 (14)**, 8638 (1997).

*A imaginação é mais importante que o
conhecimento.*
Albert Einstein

Capítulo III

A técnica de varredura-Z

3.1 Introdução

Em 1989 Sheik-Bahae *et al.* [1] propuseram uma técnica, chamada de varredura-Z (VZ), para a medida precisa do índice de refração não linear de materiais com um aparato simples. A maioria das técnicas utilizadas anteriormente exigiam uma montagem experimental complexa ou uma análise detalhada da propagação do feixe no interior do meio. Exemplos de técnicas que apresentam tais transtornos são: interferometria não linear [2], mistura degenerada de quatro ondas [3], rotação elipsoidal [4] e medida da distorção do feixe [5]. O método VZ baseia-se no efeito de automodulação da fase do feixe de luz laser que foi discutido no Capítulo I. Sua principal vantagem é a facilidade de se determinar o módulo e o sinal do índice de refração não linear simplesmente medindo variações no padrão de campo distante da luz transmitida pela amostra [6]. Pela técnica de VZ, mede-se a potência transmitida pela abertura de uma íris em função da posição z da amostra. A transmitância normalizada é a razão entre a potência transmitida

através da abertura na presença dos efeitos não lineares pela potência transmitida somente com os processos lineares (amostra distante do foco do laser).

3.2 Montagem experimental da técnica de varredura-Z

A técnica utiliza um feixe de laser com perfil transversal gaussiano [7] focalizado numa determinada região do espaço em torno da qual a amostra é transladada. Após emergir da amostra, o feixe na região do campo distante passa por uma abertura que permite somente a transmissão de sua região central. Depois da abertura encontra-se um detetor D2, que mede a luz transmitida em função da posição da amostra, enquanto que outro detetor D1 monitora as flutuações de potência do laser, como mostrado na Fig. 3.1.

Figura 3.1 – Arranjo experimental utilizado na técnica de varredura-Z. DF: Divisor de feixe, D1 e D2: Detetores.

Foi convencionado no trabalho de Sheik-Bahae *et al.* [6] que a posição do foco seria o equivalente a $z = 0$, a região entre a lente e o foco teria valores $z < 0$, e entre o foco e a abertura os valores de z seriam $z > 0$. Quando o meio se encontra longe do foco (módulo de z muito maior que o intervalo de Rayleigh), numa posição em que a intensidade do laser não é suficiente para produzir o efeito não linear, o detetor registra um sinal que é constante com z (Fig. 3.2(a)). Este sinal é tomado como sendo o de transmitância unitária, $T(z) = 1$. Quando a amostra se aproxima da região focal vindo de $z < 0$, observa-se para um meio com

$n_2 > 0$ um efeito de lente convergente induzida que irá recuar o foco do feixe, como mostra a Fig. 3.2(b). Como consequência, o detetor registra um decréscimo da transmitância ($T(z) < 1$) devido à divergência maior do feixe. Na posição do foco, a lente induzida produz uma transmitância unitária por ser uma lente fina. Para $z > 0$, o efeito da lente convergente é o de colimar o feixe, acarretando um aumento na transmitância, $T(z) > 1$, como indica a Fig. 3.2(c).

Figura 3.2 – Efeito de lente induzida para $n_2 > 0$. a) Amostra longe do foco, sem efeito não linear. b) A presença da lente convergente induzida gera uma divergência do feixe na abertura. c) Após o foco o efeito colima o feixe na abertura.

O resultado de uma não linearidade positiva é uma curva de dispersão, na qual se observa um mínimo de transmitância pré-focal (vale) e um máximo de transmitância pós-focal (pico). Para uma amostra com $n_2 < 0$, a lente induzida será divergente, e o comportamento observado será oposto, isto é, observa-se uma inversão do pico e do vale, como mostrado na Fig. 3.3. A magnitude do efeito é encontrada pela diferença de transmitância entre o pico e o vale. Na próxima seção, esta característica será melhor explicada através de um formalismo teórico que foi empregado por Sheik Bahae e colaboradores [6].

Figura 3.3 – Transmitância normalizada em função da posição da amostra. A curva vermelha representa um meio com $n_2 < 0$ e a curva preta representa $n_2 > 0$.

Os resultados mostrados acima estão relacionados com fenômenos não lineares refrativos, na situação em que a não linearidade absorciva não está presente. A presença de uma abertura finita antes do detetor é fundamental para tal medida. No caso da remoção da abertura ($S = 1$), pode-se utilizar o aparato de VZ para medir a absorção não linear das amostras, como explicado adiante.

3.3 Análise teórica da técnica de varredura-Z

3.3.1 Refração não linear

Na presente seção, são abordados os aspectos teóricos usados na análise dos resultados obtidos pela técnica de VZ. A abordagem é feita apenas para não linearidades cúbicas, nas quais o índice de refração n é expresso em termos do índice não linear n_2 (m^2/W), dado pela eq. (1.9). Vale a pena salientar que esta teoria pode também ser utilizada para não linearidades de ordens mais altas, como discutido no trabalho de Sheik-Bahae *et al.* [1].

Um feixe de luz laser com perfil gaussiano no modo TEM₀₀ [8] propagando-se na direção positiva de z pode ser escrito como:

$$E(z, r, t) = E_0(t) \frac{w_0}{w(z)} \exp\left(-\frac{r^2}{w^2(z)} - \frac{ikr^2}{2R(z)}\right) \exp^{-i\phi(z, t)} \quad (3.1)$$

onde $w^2(z) = w_0^2(1 + z^2/z_0^2)$ é o raio do feixe, $R(z) = z(1 + z_0^2/z^2)$ é o raio de curvatura da frente de onda, $z_0 = kw_0^2/2$ é o intervalo de Rayleigh, $k = 2\pi/\lambda$, sendo λ o comprimento de onda da luz e $E_0(t)$ é o campo elétrico no centro da mancha focal. As variações de fase radialmente uniformes estão contidas no termo $e^{-i\phi(z, t)}$. A intensidade do feixe em qualquer ponto do espaço é dada por:

$$I(z, r) = \frac{1}{2} n_0 \varepsilon_0 c |E(z, r)|^2 = \frac{w_0^2}{w^2(z)} I_0 \exp\left[-\frac{2r^2}{w^2(z)}\right] \quad (3.2)$$

onde c é a velocidade da luz, ε_0 é a permissividade do vácuo e n_0 é o índice de refração linear e I_0 a intensidade do feixe no centro do foco ($z = r = 0$).

Supondo-se que a espessura da amostra seja suficientemente pequena, as mudanças no diâmetro do feixe devidas à difração e refração não linear podem ser desprezadas. Tal suposição simplifica o problema de modo que a amplitude e a fase do campo elétrico ao se propagar pela amostra são governados pelo regime SVEA ("Slowly Varying Envelope Aproximation") [9] de acordo com as equações:

$$\frac{d\Delta\phi}{dz'} = \Delta n(I)k \quad (3.3)$$

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha(I)I \quad (3.4)$$

onde z' é a coordenada de propagação do feixe dentro da amostra e $\alpha(I)$ geralmente possui os termos de absorção linear e não linear. Para não linearidades cúbicas, desprezando-se o termo de absorção não linear, as eq. (3.3) e (3.4) podem ser resolvidas, fornecendo a mudança de fase na saída da amostra:

$$\Delta\phi(z, r, t) = \Delta\phi_0(z, t) \exp\left(-\frac{2r^2}{w^2(z)}\right) \quad (3.5)$$

com :

$$\Delta\phi_0(z, t) = \frac{\Delta\Phi_0(t)}{1 + z^2/z_0^2} \quad (3.6)$$

e $\Delta\Phi_0(t) = kn_2 I_0(t) L_{ef}$, onde $L_{ef} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha$ e α é a absorção linear do meio. O campo elétrico complexo E_s que deixa a amostra possui uma distorção de fase não linear e pode ser escrito como:

$$E_s(z, r, t) = E(z, r, t) e^{-\alpha L/2} e^{i\Delta\phi(z, r, t)} \quad (3.7)$$

O padrão do feixe no plano da abertura pode ser obtido usando-se o método de decomposição Gaussiana [10], que trata o campo elétrico complexo como uma soma de vários feixes Gaussianos após a expansão da fase não linear em série de Taylor:

$$e^{i\Delta\phi(z, r, t)} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\phi_0(z, t)]^m}{m!} e^{-2mr^2/w^2(z)} \quad (3.8)$$

Fazendo-se a propagação de cada um dos feixes gaussianos através da lei ABCD [7] pode-se reconstruir o campo elétrico no plano da abertura, E_a , com a recombinação dos campos isolados:

$$E_a(r, t) = E(z, r=0, t) e^{-\alpha L/2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\phi_0(z, t)]^m}{m!} \frac{w_{m0}}{w_m} \exp\left(-\frac{r^2}{w_m^2} - \frac{ikr^2}{2R_m} + i\theta_m\right) \quad (3.9)$$

onde

$$w_{m0}^2 = \frac{w^2(z)}{2m+1} \quad (3.10)$$

$$w_m^2 = w_{m0}^2 \left[g^2 + \frac{d^2}{d_m^2} \right] \quad (3.11)$$

$$g = 1 + \frac{d}{R(z)} \quad (3.12)$$

sendo d a distância da amostra até a abertura, $d_m = kw_{m0}^2/2$,

$$R_m = d \left[1 - \frac{g}{g^2 + d^2/d_m^2} \right] \quad (3.13)$$

e finalmente,

$$\theta_m = \tan^{-1} \left[\frac{d/d_m}{g} \right] \quad (3.14)$$

A integração espacial do campo $E_a(r, t)$ na área da abertura de raio r_a fornece a potência transmitida pela abertura, resultando em:

$$P_T(\Delta\Phi_0(t)) = c\varepsilon_0 n_0 \pi \int_0^{r_a} |E_a(r, t)|^2 r dr \quad (3.15)$$

A transmitância normalizada $T(z)$ pode ser calculada através de:

$$T(z) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} P_T(\Delta\Phi_0(t)) dt}{S \int_{-\infty}^{\infty} P_i(t) dt} \quad (3.16)$$

onde $S = 1 - \exp(-2r_a^2/w_a^2)$ é a transmitância linear da abertura e w_a é o raio do feixe na posição da abertura no regime linear ($z \gg z_0$). $P_i = \pi w_0^2 I_0(t)/2$ é a potência instantânea do feixe dentro da amostra, sendo $I_0(t)$ a intensidade de pico e $\pi w_0^2/2$ a área efetiva do feixe Gaussiano. Nota-se que o aumento da abertura resulta um decréscimo da sensibilidade, tendendo ao valor nulo quando $S = 1$. Quando a mudança de fase no foco ($\Delta\Phi_0(t)$) é pequena, a distância do pico e do vale em relação ao foco é a mesma. No caso de não linearidades cúbicas, este valor é de aproximadamente $0.86z_0$, o que resulta uma distância entre o pico e o vale dada por:

$$\Delta z_{pV} = 1.7z_0 \quad (3.17)$$

Além da distância entre o pico e o vale, obtém-se de uma medida de VZ a diferença entre as transmitâncias normalizadas do pico e do vale, ΔT_{pV} . Existe

uma relação linear entre esta grandeza e a variação da fase no foco para várias aberturas S dada pela equação [6]:

$$\Delta T_{PV} = 0.406(1-S)^{0.25} |\Delta\Phi_0| \quad \text{para } |\Delta\Phi| \leq \pi \quad (3.18)$$

que está representada na Fig. 3.4.

Figura 3.4 – Gráfico de ΔT_{PV} em função da mudança de fase no foco $\Delta\Phi_0$. A sensibilidade decresce com o aumento da abertura, como visualizado pela inclinação das retas.

O valor de n_2 é encontrado a partir de $\Delta\Phi_0$ com uma precisão de $\pm 2\%$ pela utilização da eq. (3.18) [11]. Desta forma, obtém-se diretamente o índice de refração não linear do meio através de :

$$n_2 = \frac{\Delta T_{PV} \lambda}{0.406(1-S)^{0.25} 2\pi I_0 L_{ef}} \quad (3.19)$$

Vale a pena salientar que a teoria de decomposição Gaussiana não se aplica a meios que apresentam efeitos ópticos que saturam com a intensidade da luz incidente, conhecidos como absorvedores saturáveis. Se $I \approx I_{sat}$ (intensidade de saturação), a fase do campo elétrico propagante na amostra perde sua

característica gaussiana devido ao aparecimento de um achatamento no topo (região do feixe gaussiano onde a intensidade é alta) [12-14]. Quando um meio apresenta tal saturação, deve-se tratar o resultado obtido através de uma teoria que utiliza a transformada de Hankel de ordem zero [15]. Nas soluções do tetrâmero de anilina, foram usadas intensidades $I_0 \ll I_{sat}$ para as medidas de refração não linear e neste regime ambas as teorias fornecem o mesmo resultado.

3.3.2 Absorção não linear

A absorção não linear em alguns materiais pode estar ligada à transições ressonantes de um ou vários fótons, ou à saturação da absorção de um fóton, ou ainda, à absorção dinâmica de portadores livres. Tais efeitos podem ocorrer simultaneamente aos de refração não linear, gerando altos valores nas não linearidades dos materiais. A técnica de VZ é eficiente para discriminar tais efeitos. Com o aparato experimental mostrado na Fig. 3.2, porém com a remoção da abertura e com a focalização da luz do laser no detetor, obtém-se a não linearidade absorciva. Segundo a Fig. 3.4, a remoção da abertura ($S = 1$) implica a insensibilidade da medida à refração não linear. As curvas obtidas sem a presença da abertura mostram simetria em relação ao plano focal. E além disso, pode-se distinguir não linearidades absorcivas ligadas à saturação da absorção (aumento da transmitância) ou à absorção de vários fótons e absorção saturada reversa (decréscimo da transmitância). Tais curvas determinam as contribuições dos efeitos ligados ao coeficiente de absorção não linear.

Em geral, as não linearidades refrativas e absorcivas estão simultaneamente presentes. Para obter apenas a primeira, é necessário que se faça a razão entre uma medida com a abertura ($S < 1$) e outra sem abertura ($S = 1$) como mostram as simulações da Fig. 3.5. Em (a) tem-se o sinal de uma VZ com ambos os efeitos e

com a presença de abertura ($S < 1$). Já em (b), a abertura é retirada ($S = 1$), e somente a absorção não linear é registrada. Pode-se observar a simetria em relação ao plano do foco, representado por $z = 0$. Finalmente, a curva representada por (c) mostra o resultado da divisão das curvas obtidas com $(S < 1)/(S = 1)$, que fornece o sinal puramente relacionado à não linearidade refrativa.

Figura 3.5 – Simulação teórica de uma VZ que apresenta absorção não linear. A curva (a) representa a medida com $S < 1$, a medida sem abertura ($S = 1$) é representada pela curva (b), enquanto que a curva (c) é a razão entre as curvas (a) e (b).

3.3.2.1 Processo de absorção de dois fótons

Nesta seção, será apresentada a abordagem teórica para o caso de não linearidades onde a absorção de dois fótons está presente [16]. Como a seção de choque para a absorção de dois fótons é várias ordens de grandeza menor do que a seção de choque do processo de um fóton, este fenômeno só é importante quando a intensidade de luz incidente sobre o material é muito alta [17].

Vamos tomar a susceptibilidade não linear de terceira ordem como sendo uma quantidade complexa:

$$\chi^{(3)} = \chi_R^{(3)} + \chi_I^{(3)} \quad (3.20)$$

onde $\chi_R^{(3)} = 4n_0^2 \varepsilon_0 c n_2 / 3$ é a parte real e está relacionada à refração não linear. A relação entre $n_2(esu)$ e $n_2(MKS)$ obedece à fórmula de conversão: $n_2(esu) = (cn_0 / 40\pi) n_2(m^2/W)$. A parte imaginária está relacionada ao coeficiente de absorção de dois fótons (β) pela relação: $\chi_I^{(3)} = 2n_0^2 \varepsilon_0 c^2 \beta / 3\omega$. O coeficiente de absorção do material depende da intensidade de luz de acordo com:

$$\alpha(I) = \alpha + \beta I \quad (3.21)$$

que será substituído nas eq. (3.3) e (3.4). O resultado é uma distribuição de intensidade na superfície de saída da amostra:

$$I_s = \frac{I(z, r, t) e^{-\alpha L}}{1 + q(z, r, t)} \quad (3.22)$$

e uma mudança de fase dada por:

$$\Delta\phi(z, r, t) = \frac{kn_2}{\beta} \ln[1 + q(z, r, t)] \quad (3.23)$$

onde $q(z, r, t) = \beta I(z, r, t) L_{ef}$. O campo elétrico na saída da amostra é obtido através da combinação das eq. (3.22) e (3.23) com a condição de que $q < 1$. Este campo é expresso como uma soma de feixes gaussianos, semelhante ao caso refrativo mostrado na seção 3.3.1:

$$E_s = E(z, r, t) e^{-\alpha L/2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{q(z, r, t)^m}{m!} \left[\prod_{n=0}^m \left(\frac{ikn_2}{\beta} - \frac{1}{2} - n + 1 \right) \right] \quad (3.24)$$

onde o perfil gaussiano está implícito em $q(z, r, t)$ e $E(z, r, t)$. O campo na abertura

pode ser calculado substituindo o termo $\frac{[i\Delta\phi_0(z, t)]^m}{m!}$ da eq. (3.9) por:

$$f_m = \frac{[i\Delta\phi_0(z, t)]^m}{m!} \prod_{n=0}^m \left(1 + i(2n-1) \frac{\beta}{2kn_2} \right) \quad (3.25)$$

com $f_0 = 1$. A razão entre as partes imaginária e real da susceptibilidade de terceira ordem está representada pelo fator de acoplamento $\beta / 2kn_2$. A potência

transmitida é obtida pela integração da eq. (3.22) para uma dada posição z da amostra, resultando:

$$P(z, t) = P_i(t) e^{-\alpha L} \frac{\ln[1 + q_0(z, t)]}{q_0(z, t)} \quad (3.26)$$

onde $P_i(t) = \pi w_0^2 I_0(t)/2$ e:

$$q_0 = \frac{\beta I_0(t)(1 - e^{-\alpha L})}{\alpha(1 + z^2/z_0^2)} \quad (3.27)$$

Como o pulso possui perfil gaussiano a eq. (3.26) pode ser integrada no tempo, fornecendo a transmitância normalizada:

$$T(z, S = 1) = \frac{1}{\sqrt{\pi} q_0(z, 0)} \int_{-\infty}^{\infty} \ln[1 + q_0(z, 0) e^{-\tau}] d\tau \quad (3.28)$$

Para $|q_0| < 1$, pode-se expressar a equação acima como:

$$T(z, S = 1) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q_0(z, 0)]^m}{(m+1)^{3/2}} \quad (3.29)$$

3.3.2.2 Processo de saturação da absorção

Foi considerado um sistema de dois níveis ressonantes via excitação por um fóton que produz população no estado excitado. Supondo que o tempo de relaxação da população do estado excitado (τ) seja menor que a duração do pulso usado, é possível mostrar que o coeficiente de absorção é dado por [18]:

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1 + I/I_{sat}} \quad (3.30)$$

onde α_0 é o coeficiente de absorção sem o efeito de saturação. Levando em conta o limite de baixas intensidades, isto é, $I/I_{sat} \ll 1$ a equação acima pode ser reduzida a:

$$\alpha \approx \alpha_0 \left(1 - I/I_{sat}\right) = \alpha_0 - \frac{\alpha_0}{I_{sat}} I = \alpha_0 + \Delta\alpha I \quad (3.31)$$

O tratamento teórico para os campos E_s e E_a é semelhante ao usado para o processo de absorção de dois fótons. Para o presente caso, substitui-se o termo relacionado ao coeficiente de absorção de dois fótons (β) por $-\alpha_0/I_{sat}$. Neste caso, ao invés da diminuição do valor do pico, como ocorre no caso da absorção de dois fótons, obtém-se um aumento deste ocasionado pela inversão da curva (Fig. 3.5b) devida ao sinal negativo do termo que substitui β . Para se obter o coeficiente de refração não linear, simplesmente faz-se a divisão do sinal com ambos os efeitos (saturação da absorção e refração) pelo resultado da medida sem abertura.

3.3.2.3 Absorção saturada reversa

O efeito de absorção saturada reversa está associado à população de estados excitados que possuem seções de choque da absorção (σ_e) maiores que os valores das seções de choque dos estados fundamentais (σ_g). Desta forma, uma vez que os estados excitados estão populados o material apresenta um aumento da absorção, proporcional à população nestes estados. A presença deste efeito faz com que a transmitância diminua. Esse comportamento é semelhante ao apresentado na Fig. 3.5(b). Uma explicação mais detalhada será mostrada no Capítulo IV (seção 4.3.2.1), onde a absorção saturada reversa é utilizada para descrever o processo acumulativo da absorção não linear dos tetrâmeros de anilina.

3.4 Extensões experimentais da técnica de varredura-Z

A alta aplicabilidade da técnica de VZ em diversas situações físicas, como a determinação do coeficiente de refração não linear não degenerado [19], medidas

da anisotropia não linear refrativa e absorciva [20] entre outras, vem proporcionando um aumento significativo das variantes experimentais da técnica de VZ. Além disso, modificações simples no aparato experimental possibilitam um aumento na sensibilidade, proporcionando medidas com distorções da frente de onda da ordem de $\lambda/10^4$, como é o exemplo da técnica de VZ eclipsante [21]. Nela, a abertura é substituída por um disco opaco que bloqueia a região central do feixe. Outras extensões da técnica de VZ visando melhorar a sensibilidade das medidas foram introduzidas: as técnicas de VZ resolvida em frequência e com trem de pulsos, que são apresentadas a seguir.

3.4.1 Varredura-Z resolvida em frequência (VZRF)

Esta técnica foi desenvolvida por Mendonça *et al.* para medir efeitos eletrônicos lentos [22]. O aparato experimental é parecido com o da técnica convencional de VZ, com o feixe do laser sendo modulado numa frequência f por um “chopper”. O sinal obtido no detetor consiste numa onda quadrada (devido à modulação) somada ao efeito não linear induzido pela amostra. São utilizados dois “lock-ins” que separam as componentes de Fourier do sinal em f e $2f$ [23]. O sinal linear é representado principalmente pela primeira componente, enquanto que a segunda está relacionada unicamente ao sinal não linear. Além de discriminar as duas componentes do sinal, a utilização dos “lock-ins” fornece um aumento na sensibilidade da técnica de VZ, que pode chegar a $\lambda/10^5$. A razão entre as componentes fornece um valor livre dos efeitos lineares e portanto com grande precisão. Na Fig. 3.6, é mostrado o aparato experimental da técnica de VZRF. O sinal coletado pelo detetor pode ser visualizado em tempo real por um osciloscópio (opcional). As componentes, já separadas, são convertidas para sinais digitais e lidas por um computador PC que fornece o valor de ΔT_{PI} .

Figura 3.6 – Aparato experimental da técnica de VZRF. O sinal pode ser monitorado em tempo real pelo osciloscópio (OS). CD é um conversor analógico-digital.

Esta técnica, introduzida na dissertação de mestrado de C. R. Mendonça [24], permite separar o sinal não linear do linear utilizando análise espectral da evolução temporal da transmitância. Como se sabe, quando um meio transparente está longe da região de grande intensidade ($z \gg z_0$), o efeito não linear não se manifesta na técnica de VZ, e a intensidade do feixe na abertura não é modificada. Neste caso, o sinal no detetor continua sendo uma onda quadrada com as mesmas características de modulação do feixe laser, como pode ser visualizado na Fig. 3.7(a). Assim, um dos “lock-ins” amplifica apenas a componente f do sinal, que é a primeira componente de Fourier da onda quadrada dada por:

$$I_{1f} = g_1 F(z) \frac{2}{\pi} I \quad (3.32)$$

onde g_1 é o ganho do “lock-in” em f , $F(z)$ descreve os efeitos lineares espúrios dos materiais tais como defeitos da superfície, e o termo $2/\pi$ é a componente de Fourier de uma onda quadrada na frequência f .

Não linearidades eletrônicas e térmicas que possuem um tempo de relaxação T_1 finito apresentam um comportamento exponencial parecido com o comportamento de carga de um capacitor, como indica a Fig. 3.7(b), que pode ser decomposto em componentes de Fourier pares e ímpares. Com a utilização de um segundo “lock-in”, amplifica-se somente a componente $2f$ da evolução temporal

do sinal, que está ligada ao processo não linear. Obtém-se assim na saída do lock-in ($2f$):

$$I_{2f} = 2g_2 F(z) I f T_1 \left(\frac{1 - e^{-1/2 f T_1}}{\sqrt{1 + (4\pi f T_1)^2}} \right) \Delta T(z, f) \quad (3.33)$$

onde g_2 é o ganho do segundo "lock-in", $F(z)$ já foi definida acima, e os demais termos correspondem à componente de Fourier na frequência $2f$ de uma onda com perfil exponencial [24]. Na Fig. 3.7 (c) e (d), apresenta-se uma simulação do sinal sem e com a não linearidade.

Figura 3.7 – Idéia básica da técnica de VZRF. O sinal detectado sem o efeito não linear (onda quadrada) está representado em (a) e seu espectro de Fourier contendo somente componentes ímpares de f é mostrado em (c). O sinal com a presença de não linearidade é apresentado em (b), e o espectro de Fourier contendo componentes pares e ímpares de f é visualizado em (d).

Após passar pelos "lock-ins", o sinal é coletado pelo sistema de aquisição que realiza a divisão de $2f$ por f . Esta razão compensa eventuais flutuações do

laser devidas à mudança de intensidade e à existência de linearidades espúrias dos materiais. Como resultado, tem-se:

$$R(z, f) = \frac{I_{2f}}{I_f} = \frac{g_2}{g_1} \pi f T_1 \frac{(1 - e^{-1/2 f T_1})}{\left(\sqrt{1 + (4\pi f T_1)^2}\right)} \Delta T(z, f) \quad (3.34)$$

Esta expressão relaciona os sinais obtidos pelos lock-ins com a transmitância não linear $\Delta T(z, f)$. A dependência de ΔT em relação a f deve-se ao tempo finito de relaxação do meio (transição eletrônica ou difusão de calor), ou seja, entre dois períodos de modulação do laser ainda pode existir um efeito não linear residual. Assim, quando o “chopper” abrir novamente, tem-se a geração de um novo efeito não linear que é somado ao remanescente do período anterior, modificando a amplitude da transmitância não linear. Levando-se em conta este tempo finito para o efeito não linear desaparecer, pode-se obter uma relação para a transmitância não linear no regime estacionário:

$$\Delta T(z, f) = \left(\frac{1 - e^{-1/2 f T_1}}{1 - e^{-1/f T_1}} \right) \Delta T(z, 0) \quad (3.35)$$

Substituindo a expressão acima na eq. (3.34) obtém-se um novo resultado para a razão entre o sinal dos dois “lock-ins”:

$$R(z, f) = \frac{g_2}{g_1} \pi f T_1 \frac{(1 - e^{-1/2 f T_1})}{\left(\sqrt{1 + (4\pi f T_1)^2}\right)} \left(\frac{1 - e^{-1/2 f T_1}}{1 - e^{-1/f T_1}} \right) \Delta T(z, 0) \quad (3.36)$$

Com o conhecimento de T_1 , a razão acima fornece diretamente o valor de ΔT_{PV} para cada uma das frequências de modulação. Caso o valor desse tempo não seja conhecido, pode-se medir a diferença pico-vale do sinal $R(z, f)$ para várias frequências f . Ajustando-se os pontos experimentais com o uso da eq.

(3.36), pode-se encontrar, além da transmitância, o valor para o tempo de relaxação.

3.4.2 Varredura-Z com trem de pulsos (VZTP)

A técnica de VZTP é adequada para discriminar processos eletrônicos rápidos de acumulativos [25]. Uma maneira de se estudar a dinâmica de processos não lineares é utilizar dois pulsos laser que estão separados por um intervalo de tempo Δt . A não linearidade gerada pelo primeiro pulso pode apresentar um tempo de relaxação superior ao intervalo entre os dois pulsos. No momento em que o segundo pulso chega à amostra, o efeito não linear gerado por este é somado ao efeito residual ocasionado pelo primeiro pulso. Neste caso, pode-se dizer que a não linearidade apresenta um caráter acumulativo. Se o tempo com que o processo não linear relaxa for inferior ao intervalo entre os pulsos, os efeitos relativos a cada pulso são independentes.

A técnica de VZ com trem de pulsos utiliza o segundo harmônico de um laser Nd:YAG "Q-switched" com modos travados e com largura temporal do pulso de 70 ps. O perfil temporal dos pulsos "Q-switched" é dado por uma envoltória, de aproximadamente 250 ns de largura temporal e possui cerca de 20 pulsos separados por 13.2 ns como mostrado na Fig. 3.8.

Figura 3.8 – Envoltória "Q-switch" do laser de Nd:YAG.

Para processos eletrônicos suficientemente rápidos (tempo de resposta inferior a 10 ns), o efeito não linear gerado por cada pulso é proporcional à intensidade. Neste caso, a aparência da envoltória “Q-switch” não é alterada. Entretanto, para não linearidades com tempos de vidas longos (superior a 10 ns) ou não linearidades térmicas, cada pulso apresenta uma contribuição gerada pelo pulso anterior, acumulando o efeito, o que distorce a envoltória “Q-switch”.

O resultado de uma varredura-Z com trem de pulsos é obtido através da aquisição em três posições da amostra ao longo do eixo z. Uma delas é onde ocorre a máxima transmitância obtida pelo detetor (Fig. 3.9(a)), a outra onde ocorre a mínima transmitância (Fig. 3.9(b)), e a última em uma posição longe do foco (Fig. 3.9(c)), onde não há efeito não linear. É feita a subtração do sinal referente à posição do pico pelo referente ao vale, que é normalizada com o sinal distante da região do foco, fornecendo ΔT_{pv} para cada um dos pulsos.

Figura 3.9 – Comportamento do trem de pulsos nas posições do pico (a), vale (b) e longe do foco (c).

A relação da variação da transmitância normalizada entre o pico e o vale (ΔT_{pv}) com a mudança da fase não linear ($\Delta\phi_{NL} = (2\pi/\lambda)\Delta n L_{ef}$) é dada pela eq. (3.18), sendo Δn a mudança do índice de refração induzido. Este procedimento

gera um mapa da evolução temporal ao longo da envoltória “Q-switch”. Dependendo desta, pode-se verificar a existência de processos acumulativos. Para que a eq. (3.18) leve em consideração ambos os processos (rápidos e acumulativos), tem-se a necessidade de escrever a variação do índice de refração através de dois termos. Um deles representa os efeitos não lineares instantâneos gerados por um pulso com perfil gaussiano, dado pela expressão:

$$\langle \Delta n \rangle_j = \frac{n_{2e} I_j}{\sqrt{2}} \quad (3.37)$$

onde I_j representa a intensidade do j-ésimo pulso da envoltória, n_{2e} é o índice de refração não linear associado aos estados eletrônicos instantâneos, e o fator $1/\sqrt{2}$ está relacionado à média temporal de um pulso gaussiano. Quando a não linearidade apresenta um tempo de decaimento mais longo que a largura temporal do pulso, é necessário adicionar um segundo termo que descreve o efeito acumulativo. Este termo depende da fluência do pulso e é descrito pela expressão:

$$\langle \Delta n_c \rangle_j = n_{2c} F_j / 2 \quad (3.38)$$

onde $F_j = \int I_j(t') dt'$ é a fluência relativa ao j-ésimo pulso, n_{2c} é o índice de refração acumulado referente à população de estados excitados, e o fator $1/2$ está relacionado à fluência média do pulso. Contudo o efeito cumulativo e a subsequente relaxação dos pulsos anteriores devem ser levados em conta na descrição completa da mudança do índice de refração, o que é descrito pela expressão:

$$\langle \Delta n \rangle_j = \frac{n_{2e} I_j}{\sqrt{2}} + \frac{n_{2c}}{2} \sum_{i \leq j} F_i \exp[-(j-i)\Delta t/\tau] \quad (3.39)$$

onde τ representa o tempo de relaxação do sistema, e se este for superior ao tempo entre os pulsos, Δt , o efeito acumulativo estará presente. A exponencial do segundo termo da eq. (3.39) tem a função de descrever o decaimento dos efeitos relacionados à população dos estados excitados ou da difusão térmica. A eq. (3.39) pode ser utilizada para os ajustes dos pontos experimentais e assim determinar o tempo de resposta e o índice de refração não linear. Uma simulação de tais efeitos é apresentada de forma ilustrativa na Fig. 3.10.

Figura 3.10 – Simulação dos efeitos rápidos e cumulativos.

Em muitos casos, a utilização da envoltória completa não possibilita uma investigação detalhada das não linearidades eletrônicas rápidas. Isto ocorre devido à distribuição de intensidades dos pulsos desta envoltória. Como os efeitos instantâneos gerados pelos primeiros pulsos (menor intensidade) são pequenos, não há como medi-los, devido à razão sinal-ruído. Como o sinal é proporcional à intensidade, no centro da envoltória, onde esta é alta, pode-se obter os valores dos processos rápidos. Mas no caso em que os processos acumulativos das não linearidades estão presentes, torna-se difícil de distingui-los, pois os efeitos acumulativos somam-se logo nos primeiros pulsos, mascarando os efeitos rápidos. Nesses casos, uma possibilidade para se obter os processos instantâneos seria a utilização de uma envoltória que apresentasse, de início, pulsos com altas intensidades. Estas gerariam efeitos não lineares instantâneos altos, maiores que os dos efeitos acumulativos. Esse tipo de configuração para a envoltória dos pulsos

pode ser obtida com a utilização de uma célula “Pockels”, que produz o perfil temporal mostrado na Fig 3.11.

Figura 3.11 – Perfil temporal da envoltória truncada.

A montagem experimental apresentada na Fig. 3.12 possui características parecidas com a da técnica de VZ tradicional. Na técnica de VZTP, é utilizada uma célula Pockels disparada pelo sistema do “Q-Switched” usada para truncar a envoltória “Q-Switch”.

Figura 3.12 – Aparato experimental da técnica de VZTP. C.P: célula Pockels, D: detector, L: lentes. Quando a célula “Pockels” é ligada, obtém-se a configuração de envoltória truncada.

No capítulo seguinte são mostrados os resultados obtidos através das técnicas experimentais de VZRF e VZTP.

3.5 Referências

- [1] M. Sheik-Bahae, A. A. Said and E. W. Van Stryland, Opt. Lett. **14**, 995 (1989).
- [2] M. J. Weber, D. Milam and W. L. Smith, Opt. Eng. **17**, 463 (1978).
- [3] S. R. Friberg and P. W. Smith, IEEE J. Quantum Electronics. **QE-23**, 2098 (1987).
- [4] A. Owyong, IEEE J. Quantum Electronics. **QE-9**, 1064 (1973).
- [5] W. E. Williams, M. J. Soileau and E. W. Van Stryland, Opt. Commun, **50**, 256 (1984).
- [6] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. Wei, D. Hagan and E. W. Van Stryland, IEEE J. Quantum Electronics. **QE-26**, 760 (1990).
- [7] A. Yariv, "Quantum Electronics", John Wiley & Sons, 3rd edition (1988).
- [8] R. K. Wangsness, "Eletrromagnetic Fields", John Wiley & Sons, 2nd edition (1986).
- [9] A. Yariv and R. A. Fisher, "Optical Phase Conjugation", edited by R. A. Fisher, Academic Press (1983).
- [10] D. Weaire, B. S. Wherrett, D. A. B. Miller and S. D. Smith, Opt. Lett. **4**, 331 (1979).
- [11] E. Palange, e H. L. Fragnito, "Medida de n_2 com a técnica de Z-scan", IV Escola de verão Jorge André Swieca de Óptica Quântica e Óptica Não-Linear, (1994).
- [12] T. Catunda, and L. A. Cury, J. Opt.Soc. Am. **B7**, 1445 (1990).
- [13] E. Tenório, "Estudo de Efeitos de Saturação no Índice de Refração Não-Linear de Sólidos Dopados", Dissertação de Mestrado apresentada ao IFSC, USP (1998).

- [14] F. F. Dall'Agnol, "*Aplicação da Técnica de Varredura-Z para a Determinação de Parâmetros Térmicos*", Dissertação de Mestrado apresentada ao IFSC, USP (1998).
- [15] L. C. Oliveira, T. Catunda, and S. C. Zilio, Jpn. Appl. Phys. **35**, 2649 (1996).
- [16] A. S. Duarte, "*Desenvolvimento de um sistema de medição do índice de refração não-linear*", Dissertação de mestrado apresentada ao IFGW, UNICAMP (1992).
- [17] Y. R. Shen, "*The Principles of nonlinear Optics*", John Wiley & Sons Inc. (1984).
- [18] L. Yang, R. Dorsinville, Q. Z. Wang, P. X. Ye, and R. R. Alfano, Opt. Lett. **17**, 323 (1992).
- [19] H. Ma, A. S. L. Gomea, Cid B. Araújo, Appl. Phys. Lett. **59**, 2666 (1991).
- [20] R. DeSalvo, M. Sheik-Bahae, A. A. Said, D. J. Hagan, and E. W. Stryland, Opt. Lett. **18**, 194 (1993).
- [21] T. Xia, D. J. Hagan, M. Sheik-Bahae and W. Van Stryland, Opt. Lett. **19**, 317 (1994).
- [22] C. R. Mendonça, L. Misoguti and S. C. Zilio, Appl. Phys. Lett. **71**, 2094 (1997).
- [23] E. Butkov, "*Física Matemática*", Guanabara Koogan, (1988).
- [24] C. R. Mendonça, "*Desenvolvimento e aplicação da técnica de varredura-Z resolvida em frequência*", Dissertação de mestrado apresentada ao IFSC, USP (1996).
- [25] L. Misoguti, C. R. Mendonça, and S. C. Zilio, Appl. Phys. Lett. **74**, 1531 (1999).

*A superstição deixa o mundo inteiro em chamas. Mas o
pensamento, geralmente, consegue apagar o incêndio.*
Voltaire

Desenho de: [Luisa Albuquerque](#)

Capítulo IV

Propriedades ópticas do tetrâmero de anilina (TA) em solução.

4.1 Introdução

Neste capítulo são utilizados os conceitos teóricos e experimentais introduzidos nos capítulos anteriores para explicar os resultados obtidos em diferentes concentrações do TA dissolvido em dimetil sulfóxido (DMSO). Para o entendimento dos processos ópticos não lineares, foi inicialmente necessária a obtenção dos espectros de absorção, que são essenciais para determinar se o meio é um absorvedor ou se é transparente no comprimento de onda utilizado nas medidas de varredura-Z. O espectro de fluorescência indica em quais faixas de energia a possível emissão espontânea ocorre, podendo determinar aproximadamente os níveis de energia envolvidos nos processos. Os efeitos ópticos não lineares foram obtidos através das técnicas de varredura-Z resolvida em frequência e com trem de pulsos. Como discutido no Capítulo III, a primeira permite a determinação de parâmetros da lente térmica, enquanto que a segunda

possibilita a distinção entre processos eletrônicos rápidos e acumulativos (eletrônicos lentos ligados a possíveis estados tripletos e formação de lente térmica).

4.2 Estrutura, síntese e características espectroscópicas lineares do tetrâmero de anilina

4.2.1 Tetrâmero de anilina

O TA já foi apresentado no Capítulo II ao lado de outros oligômeros da anilina. Nesta seção, serão revistas algumas das propriedades do tetrâmero e apresentados detalhes sobre sua síntese e caracterização óptica. Na Fig. 4.1 é apresentada esquematicamente a forma estrutural da molécula do TA, chamada base esmeraldina (EB) [1].

Figura 4.1 – Estrutura geométrica esquemática do tetrâmero de anilina.

Este composto pode ser obtido através de uma reação de oxidação da base leucoesmeraldina (LB) ou de uma reação de redução da base pernigranilina (PNB) [2]. A síntese do TA foi elaborada pela Dra. Débora Balogh, do Grupo de Polímeros do IFSC. Um mol de cloreto férrico hexa-hidratado foi dissolvido em 100 mL de ácido clorídrico 0.1 M em temperatura ambiente. O sal hidrocloreto de N-fenil-1,4-fenilenodiamina (dímero) foi suspenso em 500 mL de ácido clorídrico 0.1 M num bequer de 2 L e agitado por meia hora. A solução de cloreto férrico foi adicionada rapidamente aos dímeros em suspensão, permanecendo em agitação por mais duas horas, sendo a solução resultante filtrada a vácuo. O precipitado foi coletado e

transferido para 500 ml de ácido clorídrico 0.1 M, suspenso por mais uma hora e filtrado em um funil Buchner. Este procedimento foi repetido cinco vezes. Logo depois, o precipitado foi separado por centrifugação [3]. A caracterização do TA também foi feita pelo Grupo de Polímeros do IFSC, utilizando técnicas espectroscópicas de infra-vermelho e UV/VIS. Na Fig. 4.2 é apresentada a reação química principal para a síntese do TA.

Figura 4.2 – Reação de síntese do tetrâmero de anilina.

Recentemente, Alan G. MacDiarmid *et al.* mostraram a existência de isômeros geométricos (cis-trans) para certos oligômeros de anilina [4]. Um trabalho recente demonstrou pela primeira vez a possibilidade de se obter os isômeros geométricos do TA com a utilização de luz [5]. A fotoisomerização dos TA em filmes poliméricos permitiu a observação do efeito de armazenamento óptico gerado por dicroísmo foto-induzido.

4.2.2 Amostras estudadas

O uso do clorofórmio (CH_2Cl_2) como solvente mostrou-se inviável devido ao fato de este não solubilizar totalmente o soluto. A solubilização total do soluto é um dos pré-requisitos para serem eliminados efeitos lineares associados ao

espalhamento de luz por partículas macroscópicas. Além disso, as soluções eram instáveis pois apresentavam, depois de algumas horas, mudanças nos espectros de absorção, o que indica uma possível reação com o próprio solvente. A escolha do DMSO como solvente deveu-se à alta estabilidade do tetrâmero neste meio, não havendo reações a longo prazo. Além disto, o DMSO é um solvente com baixa volatilidade, fato que mantém a concentração inicial por vários dias. É bom salientar que estas soluções permaneciam num local com temperatura e pressão constantes. Tomando tais cuidados, foram preparadas as concentrações de 3.1×10^{-4} M, 7.9×10^{-5} M e 2.8×10^{-5} M. Os estudos em várias concentrações foram realizados com o objetivo de verificar se existia alguma variação na dinâmica não linear e também nos processos ligados à difusão térmica no material.

4.2.3 Espectros de absorção

É importante, para as medidas de óptica não linear, conhecer o espectro de absorção dos materiais, pois este indica se o comprimento de onda do laser é absorvido pela amostra. Caso o comprimento de onda se encontre numa região em que a amostra absorva, a análise dos dados experimentais depende de haver ressonância. Caso a amostra seja transparente para tal λ , uma teoria mais simples é suficiente para explicar os resultados. Os espectros de absorção foram obtidos através de um espectômetro com feixe duplo (Hitachi-U2001) que opera na faixa entre 200 nm e 1100 nm. As amostras foram colocadas numa cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm. O espectômetro usado permite a subtração da absorção relacionada ao solvente, pois utiliza uma outra cubeta idêntica contendo DMSO puro como referência. Os espectros de absorção obtidos para as três concentrações do TA, mostrados na Fig. 4.3. são semelhantes ao encontrado na

literatura [3]. Pode-se observar claramente que existe absorção em toda a região visível do espectro eletromagnético.

Figura 4.3 - Espectro de absorbância ($-\log_{10} I/I_0$) das várias soluções do tetrâmero de anilina em DMSO. A curva de maior absorção (quadrados pretos) refere-se à concentração de 3.1×10^{-4} M, enquanto que a concentração de 0.79×10^{-4} M é representada pela curva intermediária (círculos vermelhos), e finalmente a curva de menor absorção (triângulos verdes) mostra a absorbância da amostra de 0.28×10^{-4} M.

Estudos complementares revelam existir uma alta absorção na região abaixo de 350 nm (ultravioleta) devida à existência de uma transição $\pi - \pi^*$ entre anéis benzenóides [6]. O pico localizado em aproximadamente 575 nm (linha tracejada) está associado à transferência de carga dos estados de mais alta energia (HOMO) dos anéis benzenóides para os estados de mais baixa energia (LUMO) do anel quinóide [7]. Estes espectros indicam que os processos não lineares estudados não estão livres de efeitos populacionais, visto que o laser utilizado possui comprimento de onda que é consideravelmente absorvido pela amostra.

A possível ocorrência de agregação nas soluções de TA utilizadas deve ser determinada, pois é um fator importante para o entendimento dos processos. É

importante salientar que o fenômeno de agregação pode alterar as propriedades não lineares, pois os aglomerados possuem níveis de energia diferentes dos níveis dos tetrâmeros. O fenômeno de agregação pode ser observado caso haja deslocamento do máximo do espectro de absorção em função da concentração das amostras. Pode-se visualizar este fato normalizando os espectros pela concentração pois a absorção é proporcional a ela. Não havendo deslocamento dos picos, não existirá agregação dos TA, e suas características serão preservadas. A Fig. 4.4 mostra a inexistência de agregação, já que os espectros normalizados pela concentração são essencialmente os mesmos.

Figura 4.4 – Absorbância normalizada pela concentração dos tetrâmeros de anilina nas soluções estudadas na Fig. 4.3.

Dos espectros de absorbância, é possível obter os valores dos coeficientes de absorção linear ($\alpha = \ln(10^A)/L$), onde A é a absorbância e $L = 1\text{ cm}$ é o comprimento da amostra), pois estes são os parâmetros utilizados na análise dos dados. A Tabela 4.1 mostra os coeficientes para cada uma das amostras no comprimento de onda do laser ($\lambda = 532\text{ nm}$).

Tabela 4.1 – Coeficientes de absorção linear das amostras no comprimento de onda de 532 nm.

Concentração ($\times 10^{-4}$ molar)	α (cm^{-1})
3.1	4.05
0.79	1.03
0.28	0.37

4.2.4 Espectro de emissão

Os espectros de emissão das soluções do TA foram medidos por um espectômetro de fluorescência (PERKIN ELMER LS 50B) que opera com uma lâmpada pulsada (60 Hz) de Xenônio com largura de pulso de aproximadamente 8 μs . As amostras colocadas numa célula de quartzo com caminho óptico de 2 mm foram excitadas no comprimento de onda do laser ($\lambda = 532 \text{ nm}$). Observa-se na Fig. 4.5 uma banda de emissão situada no visível em torno de 590 nm e outra em torno de 625 nm para a amostra de menor concentração. As concentrações maiores apresentaram uma drástica diminuição da intensidade da banda de emissão, provavelmente devido à re-absorção dos fótons emitidos e subsequente difusão espectral. Isto é possível porque o espectro de emissão é sobreposto ao de absorção. A decomposição espectral da Fig. 4.5 demonstrou a existência de duas bandas de emissão que podem estar relacionadas a dois estados fundamentais.

Figura 4.5 – Espectro de emissão das soluções do tetrâmero de anilina em DMSO e a decomposição espectral representada pelas curvas tracejadas.

Os efeitos não lineares podem estar associados à população de estados excitados devida à absorção de um ou dois fótons. A probabilidade de existir absorção de dois fótons é real devida à existência de uma banda no ultravioleta. Se a amostra absorver dois fótons de energia 2.2 eV (energia para um fóton no comprimento de onda de 532 nm), poderá acessar um nível de energia de 4.4 eV, que corresponde à banda existente no ultravioleta. Entretanto, em processos ressonantes, a seção de choque de absorção para dois fótons é muito menor que a de um fóton, e assim a absorção direta de dois fótons será desprezada na análise dos resultados.

4.2.5 Medidas do tempo de vida da fluorescência

Foram feitas medidas do tempo de vida nas três amostras de TA em solução. A excitação foi realizada pelo segundo harmônico de um laser Nd:YAG “Q-switched” e “mode-locked”. Com a utilização de uma célula “Pockels” foi possível a seleção de um único pulso com largura temporal de 70 ps. A fluorescência foi filtrada por um filtro óptico passa-alto OG-590 e coletada por uma fotomultiplicadora com resolução temporal de aproximadamente 2 ns. O sinal desta foi monitorado por um osciloscópio digital de memória de 1GHz (Tektronix TDS 684C) “triggerado” pelo pulso do laser coletado por um detector rápido (tempo de resposta ~ 1ns). As amostras foram colocadas na mesma cubeta utilizada para a medida dos espectros de fluorescência. Para a calibração da fotomultiplicadora, foi utilizado o próprio pulso do laser. Na Fig. 4.6, pode-se observar que os tempos de decaimento da fluorescência nas soluções estudadas são da ordem do tempo de resposta do sistema de aquisição, o que impõe um limite superior de cerca de 2 ns para o tempo de vida do estado excitado.

Fig 4.6 – Tempo de vida aparente da fluorescência das várias soluções. A linha tracejada indica a meia altura dos espectros. A curva amarela representa a largura temporal aparente do pulso do laser. O tempo de vida da concentração de 3.1×10^{-4} M é mostrado pela curva vermelha, enquanto que a curva azul é para a concentração de 0.79×10^{-4} M, e por final a curva verde para a concentração de 0.28×10^{-4} M.

4.3 Propriedades ópticas não lineares

4.3.1 Medidas da não linearidade através da técnica de varredura-Z resolvida em frequência (VZRF)

Nesta seção, são apresentadas as medidas de varredura-Z resolvida em frequência que foram realizadas nas diferentes concentrações do TA em DMSO. Foi utilizada uma cubeta de quartzo de 2 mm de caminho óptico e um laser Nd:YAG contínuo (Coherent DPSS 532) operando em 532 nm. A modulação deste foi feita por um “chopper” de cristal líquido (Displaytech - model DR50), e a potência média utilizada foi de 0.25 mW. A montagem experimental já foi detalhada no Capítulo III, Fig. 3.6. As medidas foram realizadas com uma abertura de $S = 0.02$ e uma lente com distância focal de 12 cm. As sensibilidades dos amplificadores “lock-ins” (EG&G Princeton Applied Research – Model 5209) operando em f e $2f$ foram de

1V e 30 mV respectivamente, tal que o fator de correção é $g_2/g_1 = 100/3$. O sinal foi coletado por um detetor com tempo de resposta da ordem de 100 ns monitorado por um osciloscópio digital de 100 MHz (Tektronix TDS 224) e amplificado pelos "lock-ins". A análise dos sinais dos "lock-ins" foi feita em um computador PC, executando a divisão do sinal em $2f$ pelo em f . Como as soluções do TA absorvem em 532 nm, é necessário o cálculo dos comprimento efetivos das amostras ao invés do comprimento da cubeta. Na Tabela 4.2 são apresentados os valores dos comprimentos efetivos (L_{ef}) obtidos através da expressão $L_{ef} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha$, onde L é a espessura da amostra, e α é o coeficiente de absorção no comprimento de onda do laser (532 nm), conforme apresentado na Tabela 4.1. Estes valores são necessários para se obter o índice de refração não linear (n_2) das soluções do TA, que serão utilizados nas técnicas de VZRF e VZTP.

Tabela 4.2 – Comprimentos efetivos das amostras em função do coeficiente de absorção em 532 nm.

Concentração ($\times 10^{-4}$ molar)	L_{ef} (cm)
3.1	0.14
0.79	0.18
0.28	0.19

Segundo Mendonça *et al.* [8], quando a não linearidade é ocasionada por efeitos térmicos, Δz_{pv} varia com a frequência, enquanto que, para efeitos eletrônicos lentos, Δz_{pv} é constante. A Fig. 4.7 apresenta os resultados das medidas em algumas frequências usadas para a concentração de 0.79×10^{-4} M. As demais concentrações apresentam um comportamento semelhante, indicando que a não linearidade observada possui natureza térmica.

Figura 4.7 – Resultados de varredura-Z para algumas frequências de modulação do laser na concentração de 0.79×10^{-4} M.

A variação de Δz_{PV} em função da frequência do chopper é devida ao efeito de difusão do calor na amostra. Quando a frequência de modulação é alta, seu período é bem mais curto que o tempo térmico, e a difusão de calor é desprezível. Neste caso, a lente térmica segue o perfil gaussiano do feixe laser, e o efeito da automodulação de fase é o mesmo que ocorre para efeitos eletrônicos. Assim, as medidas tendem ao valor estacionário $\Delta z_{PV} = 1.7z_0$, previsto por Sheik-Bahae *et al.* [9]. Para frequências de modulação baixas, que correspondem a períodos longos, o efeito de difusão de calor passa a ser apreciável e a contribuir de forma a modificar o sinal não linear. Neste caso, a difusão de calor faz com que o diâmetro da lente térmica seja maior que o diâmetro do feixe do laser, dando a impressão de um intervalo de Rayleigh maior. Utilizando os valores experimentais de Δz_{PV} para a frequência de 310 Hz (muito maior que o inverso do tempo de resposta térmico) calcula-se um valor de $z_0 = 0.454$ cm e $w_0 = 27$ μ m para todas as amostras. O valor $w_0^2 = 7.7 \times 10^{-6}$ cm² será necessário para a determinação da difusividade térmica das amostras.

A seguir serão tratados os resultados obtidos pela técnica VZRF das três concentrações do TA para se encontrar os valores da difusividade térmica e de Δn^{th} (variação do índice refração não linear ligado à formação da lente térmica) das amostras. Nesse caso, vale a pena salientar que T_1 apresentado no Capítulo III não é o tempo relacionado a alguma transição eletrônica e, sim, à difusão térmica que ocorre nas amostras. Pode-se observar na Fig. 4.8 que o tempo térmico não depende das concentrações do TA nas soluções dando um primeiro indicio de que o efeito térmico está associado ao solvente. Os ajustes (linhas cheias) foram feitos fenomenologicamente com uma função $1/f + const.$, que descreve perfeitamente a dependência de Δz_{PV} com a frequência do chopper. Para as frequências baixas, menores que 8 Hz, observa-se uma diferença entre os valores $\Delta z_{PV}/z_0$ para cada uma das concentrações. Isto se deve ao fato de que os “lock-ins” não funcionam bem em frequências baixas e produzem grande incerteza.

Figura 4.8 – Dependência de Δz_{PV} em relação à frequência do chopper para as amostras com concentrações: (a) 3.1×10^{-4} M, (b) 0.79×10^{-4} M, (c) 0.28×10^{-4} M. Foi utilizada uma potência média de 0.25 mW no comprimento de onda de 532 nm.

A função que originou o ajuste dos gráficos da Fig. 4.8 substitui o termo $z_p(f)/z_0$ na eq. (4.1), fornecendo o parâmetro térmico T_{th} que irá na eq. (3.36) no lugar de T_1 . O tempo térmico na posição do pico é dado como função da frequência por [8]:

$$T_{th} = \frac{w^2(z_p)}{4D} = \frac{w_0^2}{4D} \left(1 + \left[\frac{z_p(f)}{z_0} \right]^2 \right) \quad (4.1)$$

onde $z_p(f)$ é a posição do pico em função da frequência do chopper e $D = k_t / \rho C_p$ é a difusividade térmica das soluções com k_t sendo a condutividade térmica, ρ a densidade de massa e C_p a capacidade térmica a pressão constante.

A Fig. 4.9 apresenta a dependência de R_{pv} em relação à frequência do chopper. Através dos ajustes teóricos destes gráficos com a eq. (3.36), pode-se obter T_{th} e $\Delta T(z,0)$, parâmetros importantes para o cálculo da difusividade térmica. Na tabela 4.3, estão mostrados os valores da difusividade térmica calculados através da eq. (4.1) e do T_{th} experimental. Observa-se que os coeficientes de difusividade térmica das diferentes soluções são aproximadamente os mesmos. Estes valores podem ser relacionados ao solvente das amostras. Através da equação $D = k_t / \rho C_p$ e dos valores encontrados na literatura para a densidade e calor específico ($\rho = 1.1 \text{ g/cm}^3$ e $C_p = 1.96 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$), foi possível calcular a condutividade térmica do DMSO como sendo $k_t = 2,1 \times 10^{-3} \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$, que é compatível com os valores encontrados na literatura para vários solventes industriais e da água [10].

Figura 4.9 – Dependência de R_{pv} em relação à frequência do chopper para as concentrações (a) 3.1×10^{-4} M, (b) 0.79×10^{-4} M e (c) 0.28×10^{-4} M. Foi utilizada uma potência média de 0.25 mW no comprimento de onda de 532 nm.

Tabela 4.3 – Difusividade térmica das soluções do TA.

Concentração ($\times 10^{-4}$ molar)	T_{th} (ms)	D ($\times 10^{-3}$ cm ² /s)
3.1	1.91	1.01
0.79	1.83	1.05
0.28	1.92	1.00

Para se obter os valores experimentais dos coeficientes termo-ópticos ($dn/d\theta$), foi necessário calcular os valores de ΔT_{pv} para as altas frequências de modulação do laser. Neste regime, os valores de Δz_{pv} tendem a uma constante dada pela eq. (3.17). Isto ocorre porque a difusão do calor na amostra ainda não é suficiente para alterar os efeitos não lineares. Levando isso em conta, foi possível obter uma relação entre ΔR_{pv} e ΔT_{pv} através da expansão da eq. (3.36) para frequências altas, que envolve o tempo térmico da Tabela 4.3:

$$\Delta R_{pv} \cong \frac{g_2}{g_1} \frac{1}{16 f T_{th}} \Delta T_{pv}$$

(4.2)

Os valores de ΔR_{PV} para a frequência de 310 Hz podem ser obtidos da Fig. 4.9. Na Fig. 4.10 são apresentados os valores percentuais de experimentais ΔT_{PV} (%) em função da concentração das amostras calculados pela eq. (4.2).

Figura 4.10 – Dependência de ΔT_{PV} em relação à concentração das amostras no regime estacionário.

Com os valores de ΔT_{PV} foi possível calcular a variação do índice de refração não linear térmico ($\Delta n^{th} = n_2^{th} I_0$), usando a eq. (3.19), com $I_0 = 0.021$ KW/cm², $S = 0.02$, $\lambda = 532 \times 10^{-7}$ cm. Na Tabela 4.4 são apresentadas as variações do índice de refração não linear térmico calculadas para as três concentrações.

Tabela 4.4 – Valores calculados para Δn^{th} das várias amostras, obtidos pela técnica VZRF.

Concentração (x 10 ⁻⁴ molar)	Δn^{th} (x 10 ⁻⁶)
3.1	-1
0.79	-0.24
0.28	-0.12

A variação do índice de refração com a temperatura ($dn/d\theta$) para as várias concentrações é obtida usando a eq. (1.16) e os valores do tempo térmico da Tabela 4.3. Eles estão apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Valores da variação do índice de refração com a temperatura.

Concentração (x 10 ⁴ molar)	dn/dθ (x 10 ⁻⁵ K ⁻¹)
3.1	-1.3
0.79	-1.3
0.28	-1.7

O valor tabelado de $dn/d\theta$ para o DMSO é $-3.5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ [11-12]. A diferença entre os valores obtidos pela técnica de VZRF e o tabelado pode ser justificada da seguinte forma. Dos espectros de absorção e emissão (Fig. 4.3 e Fig. 4.5), pode-se considerar um sistema quântico aproximado, que é representado por dois níveis de energia, sendo que o nível excitado é uma banda, como mostra a Fig. 4.11. As moléculas transicionam do estado fundamental para o excitado absorvendo fótons. Uma parte da energia desses fótons é convertida em fônons térmicos, e a outra é emitida como fótons de comprimento de onda maior. Como nem toda a energia dos fótons é convertida em calor, a eq. (1.16) necessita de uma correção que leve em conta a eficiência quântica do sistema. Com os valores dos máximos do espectro de absorção e emissão, é possível obter a eficiência quântica, que é dada, onde $\phi = \lambda_{abs} / \lambda_{em}$, sendo λ_{abs} o comprimento de onda do máximo da absorção e λ_{em} relativo ao máximo da emissão. Desta forma, a eq. (1.16) fica:

$$\Delta n^{th} = \frac{dn}{d\theta} \frac{I_0 \alpha T_{th}}{\rho C_p} (1 - \phi)$$

(4.3)

Figura 4.11 – Sistema de dois níveis quânticos.

Dos espectros de absorção e emissão, foi obtido um valor para a eficiência quântica de 0.96. Na Tabela 4.6, é mostrado um novo resultado com a correção da eficiência quântica para $(dn/d\theta)$.

Tabela 4.6 – Valores de $(dn/d\theta)$ calculados com a correção relativa à eficiência quântica.

Concentração ($\times 10^{-4}$ molar)	$dn/d\theta$ ($\times 10^{-4}$ K $^{-1}$)
3.1	-3.4
0.79	-3.3
0.28	-4

Os valores corrigidos estão em boa concordância com o valor tabelado para o DMSO, indicando que os resultados para as propriedades ópticas obtidas nesta seção estão relacionadas a efeitos térmicos no solvente.

4.3.2 Medidas da não linearidade através da técnica de varredura-Z com trem de pulsos (VZTP)

Um grande número de experimentos de varredura-z é feito com lasers de Nd:YAG Q-switched e mode-locked que geram trens de pulsos. Este tipo de laser é capaz de fornecer intensidades de pico da ordem de centenas de GW/cm² durante um curto intervalo de tempo (dezenas de picosegundos). A utilização desses lasers pode ocasionar diferenças nas medidas das não linearidades ópticas devidas ao fato de a envoltória Q-switch conter vários pulsos. Como foi discutido no Capítulo III, quando o tempo de relaxação for superior ao intervalo de tempo entre os pulsos, pode haver a coexistência de dois processos (instantâneos e acumulativos). Em consequência disto, pode existir uma diferença de resultados para um mesmo material, dependendo de como a medida é realizada. Um exemplo já relatado na

literatura é o da polianilina, onde se obteve $n_2 = 5.9 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{W}$ para um único pulso com largura temporal de 35 ps [13]. Usando um trem contendo vários pulsos separados de 13 ns e com duração de 70 ps, obteve-se o valor de $n_2 = -6.4 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{W}$ [14]. A discrepância entre esses dois valores está relacionada à presença de processos acumulativos. Para um único pulso, o resultado obtido está relacionado ao processo eletrônico (rápido), enquanto que, com o trem de pulsos completo, o resultado está relacionado à formação de uma lente térmica devida à absorção da luz do laser. A contribuição de cada um dos pulsos se soma, pois o tempo de relaxação da lente térmica é da ordem de ms, e o tempo entre os pulsos é da ordem de 13 ns. Em consequência disso, pode haver um mascaramento da não-linearidade eletrônica, pois o processo de difusão de formação da lente térmica ainda está ocorrendo, e não linearidades térmicas são geralmente várias ordens de grandeza superiores às eletrônicas e apresentam n_2 negativo.

A técnica de VZTP foi empregada no estudo da dinâmica da não linearidade gerada para se poder distinguir os efeitos não lineares rápidos dos acumulativos. Foi usado o segundo harmônico ($\lambda = 532 \text{ nm}$) de um laser de Nd:YAG Q-switched e mode-locked (Antares 76 – YAG), com largura de pulso de 70 ps. A envoltória do Q-switch contém aproximadamente 20 destes pulsos, separados por 13.2 ns. Usou-se uma taxa de repetição de 10 Hz para evitar qualquer efeito térmico residual entre dois trens de pulsos consecutivos, já que os efeitos térmicos possuem um decaimento com tempo de vários ms. A montagem experimental já foi apresentada no Capítulo III, Fig. 3.12. Nas medidas de refração não linear foi utilizada uma abertura $S = 0.05$ e uma lente com distância focal de 12 cm. Para as medidas de absorção não linear, foi removida a abertura ($S = 1$). O diâmetro do feixe do laser no plano focal é de 50 μm . O sinal foi coletado por um detetor rápido (Thorlabs, tempo de resposta $\sim 1 \text{ ns}$) e observado por um osciloscópio digital de memória de 1

GHz (Tektronix TDS 684C) triggerado pelo próprio trem de pulsos. As amostras foram colocadas numa cubeta de quartzo com 2 mm de caminho óptico, mas, para o cálculo dos parâmetros não lineares das amostras, foram utilizados os comprimentos efetivos dados na Tabela 4.2.

4.3.2.1 Medidas da absorção não linear

Em meios absorvedores, a identificação de processos cumulativos relacionados à população de estados excitados é algo difícil de ser obtido com a simples análise da refração não linear. Estes processos possuem tempos de relaxação longos e normalmente estão misturados aos processos lentos gerados por efeitos térmicos, que geralmente são muito maiores. As medidas de absorção não linear permitem identificar tais processos acumulativos, pois eliminam os efeitos não lineares térmicos.

Nesta seção, são apresentados os resultados da absorção não linear para as configurações de envoltória completa e truncada nas concentrações de 3.1×10^{-4} M e 0.79×10^{-4} M. Não foi possível a medida da absorção não linear da concentração de 0.28×10^{-4} M, pois esta exigia uma alta potência média do laser (>4 mW), que poderia vir a danificar a cubeta de quartzo. Nos resultados, foi possível identificar um processo acumulativo da não linearidade de terceira ordem ligada a estados eletrônicos excitados. As potências médias utilizadas nas medidas da concentração de 3.1×10^{-4} M foram de 0.9 mW para a envoltória completa e de 0.65 mW para a truncada. Na concentração de 0.79×10^{-4} M, usou-se 2 mW para a envoltória completa e 1.5 mW para a truncada. Essas potências deram intensidades de pico da ordem de GW/cm^2 . Os resultados experimentais são apresentados na Fig. 4.12.

Figura 4.12 – Resultados experimentais da absorção não linear para as concentrações de 3.1×10^{-4} M (a) e 0.79×10^{-5} M (b). Ambas as figuras apresentam as medidas com envoltória completa (círculos vermelhos) e truncada (círculos azuis).

O efeito acumulativo nas medidas de absorção não linear pode ser verificado na Fig. 4.12. Para os primeiros pulsos (baixa intensidade) da envoltória completa, observa-se que não há efeito de absorção não linear, pois a transmitância normalizada é um. A partir do pulso -4 , a transmitância começa a diminuir em magnitude, o que significa que a amostra passou a absorver mais luz. No caso da envoltória truncada, a diminuição da transmitância ocorre logo no segundo pulso. Esta configuração apresenta uma alta intensidade de energia logo no primeiro pulso, e isto pode vir a iniciar algum mecanismo, como aumentar rapidamente a população de algum estado excitado. Normalmente, a diminuição da

absorção não linear está associada à absorção simultânea de dois fótons ou à absorção de um estado excitado (saturada reversa). Para descrever a dinâmica relacionada aos resultados experimentais da absorção não linear, foi proposto um modelo de seis níveis de energia [15] que descreve o mecanismo de absorção saturada reversa, visto que a probabilidade de ocorrer absorção simultânea de dois fótons é baixa e pode ser desconsiderada.

4.3.2.1.1 Modelo de seis níveis de energia para descrever a dinâmica da absorção não linear.

Na referência [15], é apresentada a dinâmica não linear da bis-phthalocianina em solução. Neste trabalho foi usado um modelo de seis níveis de energia para descrever o efeito de absorção saturada reversa associada ao estado tripleto. O resultado experimental se assemelha aos obtidos para a absorção não linear do TA. Os ajustes dos resultados experimentais apresentados na Fig. 4.12 foram obtidos com um sistema quântico equivalente ao proposto na referência [15]. Este modelo descreve a população dos estados fundamentais e excitados, (n_i) , do TA, como é mostrado na Fig. 4.13.

Figura 4.13 – Diagrama de seis níveis de energia usado para simular os resultados experimentais da absorção não linear.

A partir da Fig. 4.13, é possível escrever as equações de taxa para as populações dos níveis de energia. De acordo com esse modelo, moléculas no estado $|0\rangle$ são promovidas para o nível $|1\rangle$ pelo laser em 532 nm. A transição eletrônica de $|0\rangle$ para $|3\rangle$ pode ocorrer com a absorção simultânea de dois fótons, mas isto será desconsiderado, pois a seção de choque de absorção para este processo é muito baixa. Pela absorção de fótons do laser, as moléculas que estão no estado populado $|1\rangle$ podem ser promovidas para o nível excitado $|2\rangle$. Por outro lado, moléculas que estão no estado $|1\rangle$ podem decair radiativamente para o nível $|0\rangle$ e dependem de um tempo de vida T_{10} . Para o nível excitado $|2\rangle$, pode existir um decaimento radiativo para o estado $|1\rangle$ ou um cruzamento para um estado tripleto $|4\rangle$ através de uma acoplamento de spin que normalmente apresenta um tempo longo, T_{isc} . As populações dos estados excitados $|3\rangle$ (singleto) e $|5\rangle$ (tripleto) possuem tempos de vida muito curtos e podem ser desprezadas. Com essas considerações, as equações de taxa necessárias para descrever as frações de moléculas em cada estado são apresentadas da forma:

$$\frac{dn_0}{dt} = -n_0 W_{01} + \frac{n_1}{T_{10}} \quad (4.4)$$

$$\frac{dn_1}{dt} = n_0 W_{01} - n_1 W_{12} + \frac{n_2}{T_{21}} - \frac{n_1}{T_{10}} \quad (4.5)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = n_1 W_{12} - \frac{n_2}{T_{21}} - \frac{n_2}{T_{isc}} \quad (4.6)$$

$$\frac{dn_4}{dt} = \frac{n_2}{T_{isc}} \quad (4.7)$$

onde $W_{01} = \sigma_{01} I_0 / h\nu$ e $W_{12} = \sigma_{12} I_0 / h\nu$ são respectivamente as taxas de transição $|0\rangle$ para $|1\rangle$ e $|1\rangle$ para $|2\rangle$. O coeficiente $\sigma_{01} = \alpha / N_0$ é a seção de

choque de absorção, e N_0 é o número de moléculas no estado fundamental. A relação entre as seções de choque dos estados fundamentais é dada por $\sigma_{12} = \sigma_{01}/3$ e pode ser obtida pela análise do espectro de emissão, Fig. 4.5. Os valores das seções de choque dos estados são $\sigma_{01} = 1.6 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ e $\sigma_{12} = 5.4 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$. Como os tempos T_{10} e T_{21} obtidos dos espectros de emissão foram inferiores à resolução temporal da fotomultiplicadora (2 ns), foi considerado um valor de 1 ns para ambos. Os demais parâmetros foram obtidos dos ajustes dos pontos experimentais da Fig. 4.12, sendo estes T_{isc} (tempo de cruzamento), que ficou em torno de $(90 \pm 20) \text{ ns}$, $\sigma_{32} = 10^{-17} \text{ cm}^2$, que é a seção de choque entre os singletos, e $\sigma_{54} = (40 \pm 10) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$, que é a seção de choque entre os tripletos. Estes valores descrevem a evolução temporal da absorção não linear, que pode ser calculada de acordo com:

$$\alpha(t) = N(n_0\sigma_{01} + n_1\sigma_{12} + n_2\sigma_{23} + n_4\sigma_{45}) \quad (4.10)$$

onde N é a concentração.

A análise dos resultados da absorção não linear apresentaram um efeito acumulativo relacionado à população de estados tripletos. Como a transição radiativa do nível $|4\rangle$ para o estado fundamental (singlete) é proibida, o tempo de vida deste estado tripleto se torna longo, e a população do mesmo aumenta cada vez mais. O estado $|4\rangle$ apresenta uma seção de choque alta, favorecendo um aumento da absorção não linear, que é proporcional à sua população. Esta característica é típica de uma absorção saturada reversa.

As aproximações feitas nesta seção convergiram para uma descrição da absorção não linear com características de absorção saturada reversa. Esta pode ser aceita, pois, caso os efeitos fossem associados à absorção simultânea de dois fótons, não existiriam efeitos acumulativos como os mostrados na Fig. 4.12, visto

que o tempo de vida do estado $|3\rangle$ é da ordem de picossegundos. Um estudo teórico detalhado dos níveis de energia e a obtenção exata dos tempos das transições dos estados fundamentais são necessários para uma melhor descrição da absorção não linear. Este trabalho pode vir a modificar alguns dos parâmetros dos ajustes experimentais, mas não o caráter do processo observado.

Na próxima seção, serão apresentadas as medidas das refrações não lineares obtidas pela técnica de VZTP, onde serão discriminados processos de características térmicas (cumulativos) e de população do estado singlete excitado $|2\rangle$ (instantâneo).

4.3.2.1 Medidas da refração não linear

Foram executadas as medidas nas três concentrações utilizando o trem de pulsos completo e truncado. A configuração de pulso completo possui uma envoltória contendo 20 pulsos com as características descritas no Capítulo III, o que permite realçar os efeitos cumulativos. Foram utilizadas as potências médias ($\bar{P}$) de 0.1 mW, 0.55 mW e 0.9 mW respectivamente para as concentrações de 3.1×10^{-4} M, 0.79×10^{-4} M e 0.28×10^{-4} M. Com estas potências médias, o pulso mais intenso em cada envoltória possui intensidade (I_0) de 0.25 GW/cm², 0.98 GW/cm² e 2 GW/cm² para as respectivas potências apresentadas acima. Com a célula Pockels, foi obtida uma envoltória truncada com 14 pulsos e as potências médias permaneceram as mesmas da envoltória completa. As intensidades do primeiro pulso (-2 na configuração completa) são respectivamente 0.77 GW/cm², 1.2 GW/cm² e 2.2 GW/cm². Estes valores são 100 vezes superiores aos dos primeiros pulsos da envoltória completa. Não foi possível observar absorção não linear para estas intensidades. Com isso, foi determinado n_2 sem que os efeitos da absorção não linear, que poderiam estar presentes, fossem descontados.

Os resultados de ambas as configurações proporcionam a observação de efeitos acumulativos proporcionais às concentrações do tetrâmero. Se o efeito não linear fosse instantâneo (tempo bem menor que 13.2 ns), ΔT_{pv} seguiria o formato da envoltória. O primeiro pulso (alta intensidade) da envoltória truncada, rotulado como -2, gerou uma não linearidade positiva ligada à população dos estados excitados do TA. A partir do segundo pulso, -1, a não linearidade positiva passa a ser influenciada pelos processos acumulativos ligados à formação da lente térmica. Como consequência, observa-se uma inversão do sinal da não linearidade. Para ilustrar a inversão do sinal da não linearidade, são apresentados na Fig. 4.14 os resultados experimentais da envoltória truncada para as três concentrações do TA.

Figura 4.14 – Resultados da técnica VZTP com a envoltória truncada para as concentrações (a) 0.28×10^{-4} M, (b) 0.79×10^{-4} M e (c) 3.1×10^{-4} M. A linha tracejada separa os sinais das não linearidades. As linhas contínuas representam os ajustes utilizando os efeitos acumulativos obtidos pela eq. (3.39).

Como os resultados do primeiro pulso não apresentavam efeitos acumulativos, foi possível obter os valores das não linearidades eletrônicas refrativas. As eqs. (3.19) e (3.37) foram usadas para o cálculo dos n_{2e} , sendo que os comprimentos efetivos foram retirados da Tabela 4.2, e as intensidades foram

aqueias apresentadas no início desta seção. Os resultados são apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Valores de (n_{2e}) calculados a partir dos resultados experimentais obtidos com a envoltória truncada .

Concentração (x 10 ⁻⁴ molar)	n_{2e} (x 10 ⁻¹⁴ cm ² /W)
3.1	1.9
0.79	0.33
0.28	0.13

A normalização dos valores experimentais do índice de refração não linear eletrônico pelas respectivas concentrações fornece uma independência destes em relação à variação do número de tetraanilinas. Dentro do erro experimental, pode-se obter um valor médio para $n_{2e}/\alpha = 4 \times 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{W}$, como demonstra a Fig. 4.15. Este valor constante realça a unicidade do efeito eletrônico, eliminando suspeitas de efeitos acumulativos no próprio pulso “-2”, indicando que, para o presente caso, o tempo de formação da lente térmica apresenta valores superiores à largura temporal do pulso (70 ps). Caso contrário, para uma não linearidade negativa acumulativa, os valores de n_{2e}/α diminuiriam de magnitude com o aumento da concentração, visto que o tempo de formação da lente depende da razão entre o número de moléculas de TA e DMSO.

Figura 4.15 – Valores de n_{2e} normalizados pelos respectivos coeficientes de absorção.

Com a não linearidade eletrônica determinada, é possível fixar o primeiro termo da eq. (3.39), facilitando a obtenção dos valores para os processos acumulativos. Como as medidas experimentais da refração não linear não apresentam efeitos de absorção não linear, pode-se descartar um processo acumulativo relacionado aos estados tripleto, mencionados na seção 4.3.2.1. Um melhor resultado dos efeitos acumulativos pode ser obtido com as medidas da refração não linear para a envoltória completa. Esta configuração realça o acúmulo da não linearidade, apresentado na Fig. 4.16. Os ajustes teóricos foram feitos no aplicativo Matemática, onde variou-se o segundo termo da eq. (3.39), relacionado aos processos acumulativos que dependem da fluência de cada pulso. Neste caso, o pulso mais intenso da envoltória foi arbitrariamente rotulado como o de número zero.

Figura 4.16 – Resultados da técnica VZTP com a envoltória completa para as concentrações (a) 0.28×10^{-4} M, (b) 0.79×10^{-4} M e (c) 3.1×10^{-4} M. Os resultados estão normalizados pelas respectivas potências usada em cada concentração. As linhas contínuas representam os ajustes feitos com a eq. (3.39).

O tempo de ajuste usado foi muitas ordens de grandeza superior ao intervalo de tempo entre os pulsos (tempo térmico). Em consequência disto, a exponencial do segundo termo da eq. (3.39) pode ser excluída. Nesta aproximação,

o processo acumulativo do efeito não linear está relacionado a um processo térmico, à formação de uma lente térmica. Na Fig. 4.17, são apresentados os valores calculados para n_2^{th} .

Figura 4.17 - Dependência linear de n_2^{th} em relação à concentração das amostras.

Pode-se fazer uma comparação entre os resultados experimentais de $n_2^{th}/\alpha(1-\phi)$ para cada uma das concentrações e o valor calculado para o DMSO a partir de dados tabelados. O do DMSO pode ser obtido por $(dn/d\theta)/(\rho C_p)$ [9], usando-se os valores ρ , C_p , $dn/d\theta$ encontrados nas referências 11 e 12. Calculou-se $n_2^{th}/\alpha_{DMSO} = -1.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{J}$, e os valores experimentais são apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Resultados experimentais de $n_2^{th}/\alpha(1-\phi)$.

Concentração (x 10 ⁻⁴ molar)	n_2^{th}/α (x 10 ⁻⁴ cm ³ /J)
3.1	-1.6
0.79	-2.1
0.28	-1.5

Os resultados experimentais de $n_2^{th}/\alpha(1-\phi)$ estão em boa concordância com o valor tabelado. Associa-se a pequena diferença entre os dois resultados a erros experimentais relacionados aos coeficientes de absorção, α , e a imprecisões nas medidas das potências médias.

A eficiência da técnica de VZTP pode ser observada com clareza na Fig. 4.18, onde são apresentados os resultados experimentais para a concentração de 0.79×10^{-4} M. Nesta se observa a diferença entre os resultados das configurações de envoltória truncada e completa, e nota-se como tal técnica é adequada para separar os processos instantâneos dos processos acumulativos térmicos.

Figura 4.18 – Diferença entre a técnica de VZTP para envoltória completa (a) e truncada (b). Em (b) o primeiro ponto é positivo, representando a não linearidade eletrônica, em seguida há a inversão deste sinal.

Os resultados obtidos com a técnica de VZTP mostraram a presença de não linearidades instantâneas devidas à população de estados excitados do TA e um subsequente processo acumulativo relacionado à formação da lente térmica. Da não linearidade acumulativa, foi possível obter e comparar a não linearidade

térmica com o valor para o DMSO calculado com dados tabelados. Isto mostrou que a não linearidade acumulativa está relacionada ao solvente, e o tempo de ajuste da exponencial da eq. (3.39) deve ser o tempo térmico.

4.4 Referências

- [1] M. G. Roe, J. M. Ginder, R. P. McCall, K. R. Cromack, and A. J. Epstein, Synth. Met. **29**, E425 (1989).
- [2] O. Kwon and M. L. Mckee, J. Phys. Chem. B **104**, 1686 (2000).
- [3] W. J. Zhang, J. Feng, A. G. MacDiarmid and A. J. Epstein, Synth. Met. **84**, 119 (1997).
- [4] A. G. MacDiarmid, Y. Zhou, J. Feng, Synth. Met. **100**, 131 (1999).
- [5] C. R. Mendonça, D. S. dos Santos, Jr., L. De Boni, D. T. Balogh, O. N. Oliveira, Jr., S. C. Zilio, Adv. Mater. **12 (15)**, 1126 (2000).
- [6] F. Zuo, R.p. McCall, J. M. Ginder, M. G. Roe, J. M. Leng and A. J. Epstein, Synth. Met. **29**, E445 (1989).
- [7] J. Libert, J. Cornil, D. A. dos Santos, and J. L. Brédas, Phys. Rev. B **56 (14)**, 8638 (1997).
- [8] C. R. Mendonça, M. M. Costa, J. A. Giacometti, F. D. Nunes and S. C. Zilio, Electr. Lett. **34 (1)**, 116 (1998).
- [9] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T Wei, D. Hagan and E. W. Van Stryland, IEEE J. Quantum Electronics. QE-26, 760 (1990).
- [10] F. F. Dall'Agnol, "*Aplicação da Técnica de Varredura-Z para a Determinação de Parâmetros Térmicos*", Dissertação de Mestrado apresentada ao IFSC, USP (1998).
- [11] J. A. Riddick, W. B. Bunger, T. K. Sakano, "*Organic Solvents, Physical Properties and Methods of Purification*", John Wiley & Sons, Volume II, 4th edition.
- [12] D. R. Lide, "*CRC Handbook of Chemistry and Physics*", CRC Press, Inc., 73rd edition (1992).
- [13] D. V. Petrov, A. S. L. Gomes, C. B. de Araújo, J. M. de Souza, W. M. de Azevedo, J. V. de Melo and F. B. Diniz, Opt. Lett. **20**, 554 (1995).

- [14] M. Samoc, A. Samoc, B. Luther-Davies, J. Swiatkiewicz, C. Q. Jin, and J. W. White, Opt. Lett. **20**, 2478 (1995).
- [15] C. R. Mendonça, L. Gaffo, L. Misoguti, W. C. Moreira, O. N. Oliveira Jr., S. C. Zilio, Chem. Phys. Let. **323**, 300 (2000).

Todo homem, por natureza, quer saber.
Aristóteles

Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

Este trabalho apresentou um estudo experimental das propriedades ópticas de tetrâmeros de anilina dissolvidos em DMSO em três concentrações diferentes. O emprego das técnicas de VZ resolvida em frequência e com trem de pulsos propiciou um entendimento dos fenômenos ópticos não lineares das amostras.

Os espectros de absorção das concentrações forneceram os coeficientes de absorção para o comprimento de onda do laser. Isto foi importante para explicar os fenômenos não lineares associados à população de estados singletos excitados e à formação da lente térmica devida ao fato da energia do fóton ser parcialmente convertida em calor. As medidas dos espectros de emissão revelaram a existência de duas bandas, possivelmente relacionadas às transições do estado excitado para os dois estados fundamentais. Estes resultados são inéditos na literatura. Estas bandas de emissão não são observadas na polianilina porque, com o aumento do comprimento da cadeia polimérica, toda luz absorvida é convertida em vibrações na cadeia. Embora não tenha sido possível obter os valores absolutos dos tempos de vida dessas transições, pode-se determinar que eles são inferiores a 2 ns, e isto foi importante para a análise dos processos não lineares.

Os resultados obtidos com a técnica de VZRF mostraram a existência de uma não linearidade negativa relacionada à formação de lente térmica, com tempo de relaxação térmica de milisegundos, como esperado. A convergência dos resultados para as três concentrações demonstraram que essas propriedades não dependem das concentrações de TA. Os parâmetros térmicos obtidos, como difusividade térmica, condutividade térmica e variação do índice de refração com a temperatura, estão relacionados ao solvente usado, e seus valores estão em concordância com os valores tabelados.

A técnica de VZTP possibilitou a discriminação dos processos rápidos e acumulativos. Com os resultados inéditos da absorção não linear, foi possível observar a existência de uma absorção saturada reversa relacionada à população de um estado tripleto, não conhecido nas moléculas de tetraanilina. Os ajustes desses resultados a um modelo de seis níveis de energia forneceram parâmetros importantes para a caracterização da dinâmica dos processos acumulativos do estado tripleto. Já as medidas de refração com a configuração de envoltória truncada revelaram uma não linearidade eletrônica instantânea positiva relacionada à população do estado excitado singleto e que depende da concentração dos tetrâmeros. Este caráter instantâneo está em acordo com as medidas dos tempos de vida das emissões, pois são processos com tempos inferiores a 2 ns. A subsequente inversão do sinal da não linearidade está relacionada à formação de lente térmica devida à absorção de luz pelos tetrâmeros. O tempo de relaxação deste efeito é o tempo térmico fornecido pela técnica de VZRF. Com os resultados experimentais das não linearidades térmicas obtidos em ambas as técnicas, foi possível calcular os valores para a variação do índice de refração com a temperatura, e estes apresentaram uma boa concordância entre si e com os valores tabelados. Os resultados da não linearidade relacionada à população de estados singletos dos tetrâmeros são inéditos na literatura. Mas é possível observar

um acordo entre estes resultados e os referentes à polianilina, pois esta também apresenta uma inversão do sinal devida à formação de uma lente térmica, como foi relatado no início do Capítulo IV. A não linearidade positiva está associada ao mesmo mecanismo da tetraanilina: população de estado singleto. Na PANI não existem as transições radiativas do estado singleto para os estados fundamentais, como as que ocorrem na tetraanilina. Isso faz com que toda a energia do fóton seja convertida em calor, não havendo assim a possibilidade de uma formação de população de estados tripleto e uma subsequente absorção saturada reversa.

Por fim, o estudo das propriedades ópticas da tetraanilina em solução revelou a existência de processos distintos para a dinâmica não linear e a existência de estados tripleto com alta seção de choque de absorção que não existem na PANI e que podem existir em outros oligômeros de anilina.

Em função disto são propostos futuros estudos para a caracterização da dinâmica da tetraanilina dopada em blendas com PVA/GLUT e filmes de Langmuir-Blodgett. A utilização de um único pulso com largura temporal de 70 picosegundos será razoável para confirmar a não linearidade positiva gerada pelos estados singleto. Outros estudos com medidas não degeneradas e a utilização do comprimento de onda de 1064 nm podem verificar a existência de absorção simultânea de dois fótons. A utilização da técnica de hiper-Rayleigh pode determinar a primeira hiperpolarizabilidade. E um estudo equivalente ao citado acima pode ser feito sobre outros oligômeros de anilina. Um futuro estudo detalhado dos espectros de emissão e da subsequente caracterização dos tempos de vida será necessário para uma melhor descrição dos resultados relacionados à absorção não linear, além, é claro, de um estudo teórico (cálculo teórico) que forneça um modelo mais aproximado para a descrição desta e das possíveis populações dos estados em questão e que se adeque melhor aos resultados experimentais.