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

*DINÂMICA DE NÃO LINEARIDADES ÓPTICAS EM
MACROMOLÉCULAS E OLIGÔMEROS*

Cleber Renato Mendonça

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

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Carlos Zilio

São Carlos
2000

Dedico este trabalho aos meus pais que em sua simplicidade sempre me incentivaram, e à Regina o mais belo presente que a vida poderia me dar.

Agradecimentos

Ao Prof. Sérgio Carlos Zilio pela amizade, apoio, orientação e principalmente pelo exemplo de seriedade e profissionalismo desde os tempos de iniciação científica.

Ao Prof. Osvaldo Novaes (Chu) pela ajuda e incentivos constantes.

Ao amigo e companheiro de laboratório Lino Misoguti pela ajuda e discussões.

Aos Profs. Luiz Antônio (IFSC) e Marcel Tabak (IQSC) pelos equipamentos gentilmente cedidos para a realização dos experimentos de fluorescência e tempo de vida.

Ao Prof. Marcassa pelo apoio e incentivos.

Aos meus pais pelas oportunidades e sacrifícios.

À Regina pelo amor, companheirismo e compreensão.

A tia Lúcia por sempre acreditar que eu poderia aprender.

Ao Bruno pela bagunça e gritaria de todo o dia.

Ao meu grande amigo Casé, companheiro de muitas batalhas, por estar sempre ao meu lado. Alguns irmãos encontramos pela vida.

Aos amigos e companheiros do laboratório de óptica não linear, Joatan (Jojoca), Newton, Nescau, Carlinhos, Danielzinho, Fernandão e Leonardo (Tche) pela ajuda, incentivos e principalmente pela amizade.

Ao pessoal do grupo de polímeros: David, Xuxa, Super Débora, Totó, Luzzi, Renato e Giacometti pela ajuda e amizade. Essa moçada é ponta firme.

Aos meus velhos amigos de graduação: Mineiro, Marconi, Hari, Max, Cris (Rodelinha), Abdala, Fábio, Luiz Alberto, Eti, Marquinhos, Jabah, Fernandinho, Claudinha, Marleta e Zépa.

Aos demais companheiros do grupo: Aparecida, André, Braz, Cláudia, Cida, Cristina, Daniel, Edson, Flávio, Gustavo, Kilvia, Leandro, Marília, Marilde, Marcel, Mônica, Philipe, Ricardo, Salete, Serginho, Tiago, Wander, Washington, Wanius, por tornarem a realização desse trabalho mais agradável.

À Izabel e Glaucia pelo apoio administrativo. Sem elas tudo seria muito mais difícil.

Ao Gilberto Rui e Evaldo e ao pessoal da oficina de óptica pelo apoio técnico.

À FAPESP pelo apoio financeiro.

Índice

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	v
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii

Capítulo 1 – Introdução	1
--------------------------------	---

Capítulo 2 – Alguns conceitos de óptica não linear	9
2.1 Introdução	9
2.2 Propagação da luz e sua interação linear com a matéria	10
2.3 Meio óptica não linear	14
2.4 Processos não lineares	18
2.4.1 Reorientação molecular	18
2.4.2 Distorção eletrônica	20
2.4.3 Eletrostricção	21
2.4.4 Mudanças térmicas do índice de refração	22
2.5 Processos não lineares ressonantes	23
2.6 Origem das não linearidades microscópicas em sistemas orgânicos	25
2.7 Referências bibliográficas	29

Capítulo 3 – A técnica de varredura-Z	30
3.1 Introdução	30
3.2 A técnica de varredura-Z	32
3.2.1 Refração não linear	35
3.2.2 Absorção não linear	36
3.2.2.1 Absorção de dois fótons	37
3.2.2.2 Absorção saturada reversa	38
3.2.3 Detalhes do sistema experimental	41

3.3 Varredura-Z com análise de Fourier.....	43
3.4 Extensões experimentais do método de varredura-Z.....	48
3.5 Referências bibliográficas.....	51
Capítulo 4 – A técnica de varredura-Z com trem de pulsos.....	53
4.1 Introdução.....	53
4.2 Descrição da técnica.....	55
4.3 Análise teórica.....	58
4.4 Demonstração da técnica.....	59
4.5 Referências bibliográficas.....	63
Capítulo 5 - Dinâmica da não linearidade em bis-fitalocianina de Yb....	64
5.1 Introdução.....	64
5.2 Propriedades ópticas lineares da YbPc ₂	66
5.3 Dinâmica das propriedades ópticas não lineares da YbPc ₂	68
5.4 Referências bibliográficas.....	75
Capítulo 6 - Derivados do álcool furfurílico.....	76
6.1 Introdução.....	76
6.2 Cinética da auto-reação do álcool furfurílico.....	79
6.2.1 Introdução.....	79
6.2.2 Caracterização das moléculas geradas pela auto-reação.....	79
6.2.3 Medidas de varredura-Z com análise de Fourier.....	84
6.2.4 Cinética da auto-reação.....	86
6.3 Dinâmica da não linearidade óptica do éter-difurfurílico.....	90
6.4 Dinâmica da não linearidade do AF puro.....	95
6.5 Referências bibliográficas.....	98
Capítulo 7 – Compostos azo-aromáticos.....	100
7.1 Introdução.....	100
7.2 Estudo da dinâmica das propriedades ópticas não lineares.....	102
7.3 Referências Bibliográficas.....	105

Capítulo 8 - Conclusões e Perspectivas.....	106
--	------------

Apêndice A - Distorção do pulso em segundo harmônico na condição de casamento de fase imperfeito.....	113
A.1 Introdução.....	113
A.2 Análise teórica.....	114
A.3 Experimento.....	119
A.4 Resultados e discussões.....	120
A.5 Referências bibliográficas.....	124

Apêndice B - Armazenamento óptico em filmes LB de polímeros azo- aromáticos.....	125
B.1 Introdução.....	125
B.2 Caracterização dos filmes LB.....	127
B.3 Armazenamento óptico.....	129
B.4 Grades de relevo superficiais.....	132
B.5 Conclusões.....	133
B.6 Referências bibliográficas.....	134

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Dispersão das partes real e imaginária do índice de refração complexo de um material com absorção em ω_0	13
Figura 3.1 - Arranjo experimental da técnica de varredura-Z.....	32
Figura 3.2 - Efeito lente na técnica de varredura-Z para o caso $n_2 > 0$	34
Figura 3.3 - Simulação teórica da varredura-Z para o caso de amostras que apresentam absorção não linear.....	38
Figura 3.4 - Diagrama de níveis de energia utilizado para explicar o mecanismo de ASR em compostos macrocíclicos.....	40
Figura 3.5 - Medida de varredura-Z para uma amostra de CS_2 em 532 nm.....	42
Figura 3.6 - Arranjo experimental da técnica de varredura-Z resolvida em frequência.....	44
Figura 3.7 - Diagrama mostrando a idéia básica da técnica de varredura-Z com análise de Fourier.....	46
Figura 4.1 - Trem de pulsos adquirido quando a amostra está longe do foco.....	56
Figura 4.2 - Envoltória do trem de pulsos para a solução de DR1.....	57
Figura 4.3 - Ilustração da técnica de varredura-Z com trem de pulsos.....	57

Figura 4.4 - Mudança no índice de refração induzida pela luz ao longo do trem de pulsos para o CS ₂ (a), clorofórmio (b), benzeno (c) e solução de DR1 (d).....	60
Figura 4.5 – Envoltória do trem de pulsos truncado.....	62
Figura 5.1 - Molécula de bis-fitalocianina de Yb.....	65
Figura 5.2 - Espectro de absorção da solução de YbPc ₂ , e diagrama de níveis de energia.....	66
Figura 5.3 - Espectro de fluorescência da solução de YbPc ₂ para excitação em 532 nm.....	68
Figura 5.4 - Absorção não linear ao longo do trem de pulsos.....	69
Figura 5.5 - Modelo de seis níveis utilizado para simular os resultados experimentais.....	69
Figura 5.6 - ΔT_{pv} ao longo do trem de pulsos.....	72
Figura 6.1 - Molécula de álcool furfurílico.....	76
Figura 6.2 - Reação de obtenção de polímeros do álcool furfurílico.....	77
Figura 6.3 - Espectro de absorção para o álcool furfurílico puro.....	78
Figura 6.4 - Espectro de absorção para a solução durante o processo de polimerização.....	78
Figura 6.5 - Espectro de absorção do AF (a) recém destilado (linha sólida) e (b) após o envelhecimento.....	80

Figura 6.6 - Espectro de fragmentação das moléculas produzidas pelo envelhecimento do AF.....	81
Figura 6.7 - Espectros de absorção e fluorescência de uma solução de EDF em DCM.....	82
Figura 6.8 - Intensidade de fluorescência em função da potência do laser para o álcool furfurílico puro.....	83
Figura 6.9 - (a) ΔR_{pv} em função da frequência de modulação f e (b) Dependência de ΔZ_{pv} com a frequência de modulação.....	85
Figura 6.10 - Dependência de n_2 com o comprimento de onda para o AF....	86
Figura 6.11 - (a) Fluorescência e (b) sinal da varredura-Z para uma amostra de AF durante o processo de envelhecimento.....	87
Figura 6.12 - Absorção não linear ao longo do trem de pulsos.....	90
Figura 6.13 - Modelo de quatro níveis, usado para simular os resultados experimentais.....	91
Figura 6.14 - ΔT_{pv} ao longo do trem de pulsos para o EDF.....	93
Figura 6.15 - Variação da transmitância entre o pico e o vale ao longo do trem de pulsos para o AF destilado.....	96
Figura 7.1 - Isomerização <i>cis-trans</i> em azobenenos.....	100
Figura 7.2 - Molécula de DR13.....	101
Figura 7.3 - Espectro de absorção da solução de DR13 em clorofórmio.....	102

Figura 7.4 - Diferença de transmitância entre o pico e o vale (ΔT_{pv}) ao longo do trem de pulsos para a solução de DR13.....	103
Figura A.1 - Dependência da intensidade de SH com a intensidade do feixe fundamental para diferentes valores de ΔkL	117
Figura A.2 - Perfis temporais do pulso em SH resultantes de um feixe fundamental com um perfil temporal Gaussiano.....	118
Figura A.3 - SH gerado para o trem de pulsos fundamental mostrada na inserção em diferentes condições de casamento de fase e ajustes teóricos.....	121
Figura A.4 - Perfis transversais para a fluência do pulso central do envelope <i>Q-switch</i>	122
Figura B1 - Estrutura química dos azo-polímeros estudados.....	127
Figura B2 - Espectro de absorção de um filme LB misto de DR19-MDI e de uma solução do mesmo polímero em DMSO/ $CHCl_3$	128
Figura B3 - Sequência de leitura e escrita no filme LB misto de DR19-MDI.....	129
Figura B4 - Dependência da amplitude da birrefringência e do tempo para atingir 50% do valor máximo de birrefringência em função da potência do laser de escrita, para o filmes misto de DR19-MDI.....	130
Figura B5 - Perfil da grade impressa no filme LB de HPDR13 obtido através de AFM.....	133

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores típicos do índice de refração não linear.....	22
Tabela B1: Resultados obtidos nos polímeros azo-aromáticos.....	131

Resumo

Nesta tese estudamos a dinâmica das não linearidades ópticas em compostos orgânicos, mais especificamente em amostras de bis-ftalocianina de itérbio, derivados do álcool furfurílico e compostos azo-aromáticos. Para que a dinâmica dos processos ópticos não lineares pudesse ser investigada nesses materiais, desenvolvemos uma extensão experimental à técnica de varredura-Z convencional, denominada de varredura-Z com trem de pulsos. Nesta técnica, o trem de pulsos de um laser *Q-switched/mode-locked* é convenientemente empregado para o estudo da dinâmica de processos não lineares no intervalo de 10 a 1000 ns, permitindo a discriminação entre não linearidades rápidas e processos lentos ou acumulativos. Os resultados obtidos através desta técnica nos diversos materiais estudados, complementados com medidas ópticas lineares, tornaram possível a determinação da origem dos processos não lineares refrativos e absorcivos, permitindo também a determinação dos parâmetros espectroscópicos do estado excitado.

Abstract

This work reports the dynamic nonlinear optical properties of organic compounds, namely, ytterbium bis-phthalocyanine, furfuryl alcohol derivatives and azo-aromatic compounds. In order to carry out this investigation we developed an experimental extension to the standard Z-scan technique, named Z-scan with pulse trains. In this method, pulse trains contained in *Q-switched/mode-locked* lasers can be advantageously used to study dynamic optical nonlinearities in the 10-1000 ns time interval, allowing the discrimination between fast and slow (cumulative) nonlinear effects. The results obtained in the compounds studied with this technique, complemented with linear optical measurements, permitted the nonlinear refraction and absorption origin to be determined, allowing the characterization of excited state spectroscopic parameters.

“A mais profunda emoção que podemos experimentar é inspirada pelo senso de mistério.”

Albert Einstein

Capítulo 1 – Introdução

A partir do desenvolvimento do laser em 1960, observou-se que a presença de altas intensidades luminosas pode provocar mudanças nas propriedades ópticas dos materiais, alterando, por exemplo, seu índice de refração ou coeficiente de absorção. Quando isso ocorre, a luz que provocou a mudança nas propriedades do material também tem suas características afetadas de uma maneira não linear. Usualmente essa situação é descrita de modo aproximado por uma expansão da polarização em uma série de potências do campo elétrico, onde $\chi^{(1)}$ é a susceptibilidade linear e $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$, etc definem o grau de não linearidade da resposta de um meio ao campo. Desde este desenvolvimento inicial, vários fenômenos ópticos não lineares foram estudados e uma nova fronteira na ciência e tecnologia, denominada fotônica, emergiu. A fotônica é uma ciência multidisciplinar que envolve várias áreas do conhecimento e tem boas perspectivas de aplicações na área de transmissão de informação, processamento de imagens, etc. Como um exemplo, podemos citar a utilização da óptica como uma nova

opção tecnológica para a geração, transmissão e processamento de sinais com altas velocidades. Para que as taxas de transmissão e processamento de sinais ópticos sejam elevadas é necessário o chaveamento ultra-rápido da luz, que pode ser conseguido apenas com dispositivos puramente ópticos (*all-optical switching*). Este tipo de chaveamento está baseado em fenômenos de óptica não linear, mais especificamente no efeito Kerr eletrônico em meios ultra-rápidos, que por sua vez está ligado à susceptibilidade de terceira ordem do meio [1].

Além da motivação do ponto de vista de aplicações em fotônica, deve-se destacar a importância do estudo das propriedades ópticas não lineares do ponto de vista de pesquisa básica, que permitirá a compreensão dos mecanismos responsáveis pelas não linearidades ópticas, ou de maneira geral, da interação da luz com a matéria. Neste sentido cumpre destacar que atualmente, nenhum material, seja ele orgânico ou inorgânico, possui os requisitos técnicos e econômicos necessários para que possa ser aplicado em dispositivos práticos. Sendo assim, muitas pesquisas vêm sendo realizadas em diversos tipos de materiais, sobretudo moléculas orgânicas, em busca de compostos que apresentem altos coeficientes não lineares e propriedades ópticas lineares adequadas, além de possuírem um baixo custo de produção.

Os materiais orgânicos emergiram como uma importante classe de meios ópticos não lineares que oferecem tanto oportunidade para a pesquisa básica, quanto para aplicações tecnológicas. Dentre as diversas classes de materiais orgânicos com potenciais aplicações em optoeletrônica e dispositivos ópticos não lineares, destaca-se a de estruturas π -conjugadas, que envolvem ligações simples e duplas alternadas [2-4]. Nestas estruturas, os elétrons π estão deslocalizados em um comprimento de ligação efetivo e podem mover-se sobre o comprimento total da molécula. Este comportamento deslocalizado dos elétrons π torna sua distribuição eletrônica altamente deformável, originando altas não linearidades ópticas, mesmo sob condições não ressonantes (isto é, na região de transparência óptica do material) [2]. Além de exibirem grandes não linearidades ópticas não ressonantes, os materiais orgânicos também oferecem grande flexibilidade para a otimização da resposta óptica não linear, através da manipulação de sua estrutura molecular. Para aumentar as propriedades ópticas não lineares de um dado

material, pode-se, por exemplo, aumentar sua conjugação. Outra opção na manipulação de moléculas orgânicas é a introdução de átomos metálicos, criando sistemas denominados de organometálicos [2,5,6]. Estes sistemas oferecem possibilidades ímpares para a manipulação estrutural das moléculas, possibilitando a engenharia molecular de novos materiais. Além disso, a inserção de átomos metálicos em estruturas conjugadas influencia o comportamento dos elétrons π , podendo acarretar importantes modificações na não linearidade óptica.

O desenvolvimento de novos materiais com altas não linearidades e tempos de resposta curtos, e a busca pelo entendimento de suas origens, são aspectos que motivam o estudo de materiais orgânicos. A origem da não linearidade pode estar relacionada a vários processos físicos diferentes, que podem, em princípio, ser distinguidos pelos seus tempos de resposta, com o uso de diferentes técnicas experimentais. Dentre os vários métodos empregados para a investigação de não linearidades de terceira ordem, a técnica de varredura-Z destaca-se pela sua sensibilidade e simplicidade experimental [7,8]. No entanto, da maneira como foi originalmente proposta por Sheik-Bahae e colaboradores [7,8], esta técnica não permite a determinação dos tempos de resposta das não linearidades investigadas. Por outro lado, a utilização de métodos de excitação e prova aliados à técnica de varredura-Z permite a resolução temporal de processos rápidos, num intervalo limitado pela duração do pulso utilizado, e pelo tempo de atraso entre o pulso de excitação e o de prova [9]. Apesar disso, estes métodos são complexos do ponto de vista operacional, pois exigem uma sobreposição perfeita dos feixes e uma separação eficiente entre eles após a passagem pela amostra. Além disso, estas técnicas permitem apenas a observação da evolução temporal dos efeitos não lineares após a excitação da amostra e não durante o processo de excitação. Isto significa que a formação da não linearidade em processos cumulativos não pode ser acompanhada, o que pode trazer problemas na interpretação dos resultados. Por exemplo, medidas de varredura-Z em sais de polianilina resultam em índices de refração não linear com diferentes sinais quando medidos com pulsos de picosegundos e com o trem de pulsos de um laser *Q-switched/mode-locked* [10,11]. Esta discrepância deve-se provavelmente a processos cumulativos e métodos para identificá-los são necessários.

Levando em consideração estas dificuldades e limitações, desenvolvemos nesta tese um método que utiliza apenas um feixe, onde o trem de pulsos de um laser *Q-switched/mode-locked* pode ser convenientemente empregado no estudo da dinâmica de processos não lineares no intervalo de 10 a 1000 ns [12]. Da mesma maneira que a técnica de varredura-Z com dois feixes, esse método permite a discriminação entre efeitos não lineares rápidos e lentos. Esta técnica foi empregada na caracterização óptica não linear de novos materiais orgânicos, com o objetivo de determinar a origem dos processos observados e suas potencialidades em futuras aplicações tecnológicas. Os materiais estudados nesta tese foram a bis-ftalocianina de itérbio, derivados de álcool furfurílico e compostos azoaromáticos.

A bisftalocianina de itérbio [13,14] é uma molécula orgânica, onde dois anéis ftalocianínicos são coordenados a um íon central metálico (itérbio). Esse tipo de molécula pode exibir altos valores para a susceptibilidade de terceira ordem em consequência de sua alta conjugação. Devido à alta estabilidade e flexibilidade para a alteração de suas propriedades ópticas através da mudança em sua estrutura, ftalocianinas são materiais promissores para a manufatura de dispositivos ópticos. Este material, da mesma forma que as porfirinas, apresenta o mecanismo de absorção saturada reversa que vem sendo intensamente estudado para a elaboração de dispositivos limitadores ópticos.

Outra classe de materiais estudada foi a de derivados do álcool furfurílico. Este composto possui atividade química para a formação de polímeros conjugados [15]. Assim, o entendimento das propriedades ópticas de seus derivados, bem como do processo de polimerização desse material, pode levar ao surgimento de uma nova classe de polímeros condutores, com propriedades ainda não exploradas. Neste trabalho, investigamos a dinâmica de formação do éter di-furfurílico a partir da auto-reação do álcool furfurílico, assim como a dinâmica dos processos de absorção e refração não lineares na amostra de éter di-furfurílico.

Compostos azo-aromáticos são materiais que podem ser usados num grande número de aplicações, como por exemplo, dispositivos de armazenamento óptico, moduladores e geradores de segundo harmônico [16,17]. Nesta tese, investigamos as

propriedades ópticas não lineares de uma solução de Vermelho Disperso 1 (*Disperse Red 1*- DR1), através da técnica de varredura-Z com trem de pulsos. Durante a investigação das propriedades ópticas não lineares dos compostos azoaromáticos, observamos e estudamos as características do processo de armazenamento óptico em filmes de Langmuir-Blodgett (LB) de diferentes polímeros azoaromáticos [18]. O mecanismo de armazenamento óptico está relacionado à orientação molecular que advém da fotoisomerização dos grupos azoaromáticos. Realizamos também, pela primeira vez em filmes LB, a impressão de grades de relevo superficiais em filmes de azopolímeros.

Este trabalho está organizado com segue: no Capítulo 2, apresentamos algumas noções básicas de óptica não linear e alguns comentários sobre as origens físicas das não linearidades ópticas. A técnica de varredura-Z convencional é descrita no Capítulo 3, onde apresentamos os aspectos teóricos envolvidos e as principais extensões introduzidas nesta técnica. Uma descrição detalhada da técnica de varredura-Z com trem de pulsos, desenvolvida neste trabalho é apresentada no Capítulo 4. Nos Capítulos 5, 6 e 7 apresentamos os resultados obtidos com a técnica de varredura-Z com trem de pulsos na amostras de bis-fitalocianina de itérbio, derivados de álcool furfurílico e em uma solução de *Disperse Red 1*, respectivamente. Nestes capítulos são apresentadas também medidas complementares de óptica linear necessárias para a compreensão dos processos observados. Por fim, no Capítulo 8, tecemos algumas considerações finais e propomos sugestões para a continuação desse trabalho. Durante a implementação da técnica de varredura-Z com trem de pulsos observamos a influência de um efeito cascata de não linearidades no perfil temporal e espacial da envoltória *Q-switch* do segundo harmônico do laser utilizado, quando são introduzidas mudanças nas condições de casamento de fase. A investigação desse processo, bem como uma análise teórica dos resultados obtidos pode ser encontrada no Apêndice A. Um resumo dos resultados obtidos para o processo de armazenamento óptico nos diferentes filmes azoaromáticos e também a formação de grades de relevo superficiais nestes filmes encontram-se no Apêndice B. No final da tese, apresentamos uma lista dos artigos publicados e trabalhos apresentados em congressos, relacionados à execução deste trabalho de doutorado.

Referências bibliográficas

- [1] Y. R. Shen, “*The principles of nonlinear optics*”, Wiley, New York, 1984.
- [2] P. N. Prasad and D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, Wiley-Interscience, New York, 1991.
- [3] *Contemporary Nonlinear Optics*, edited by G. P. Agrawal, R. W. Boyd, Academic Press, New York, 1992.
- [4] Ch. Bosshard, K. Sutter, Ph. Prête, J. Hulliger, M. Flörsheimer, P. Kaatz and P. Günter, *Organic Nonlinear Optical Materials - Advances in Nonlinear Optics*, Gordon and Breach Publishers, Amsterdam, 1995.
- [5] T. Gotoh, T. Kondoh, K. Egawa, and K. Kubodera, *J. Opt. Soc. Am.* **B6**, 703 (1989).
- [6] Q. Gong, Z. Xia, Y. Zou, X. Meng, L. Wei, and F. Li, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 381 (1991).
- [7] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. Wei, D. Hagan, and E. W. Van Stryland, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-26**, 760 (1990).
- [8] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, and E. W. Van Stryland, *Opt. Lett.* **14**, 995 (1989).
- [9] F. B. Benvenuti, A. M. R. Galletti, C. Carlini, G. Sbrana, P. Brushi, A. Nannini, *Polymer* **38**, 4973 (1997).
- [10] P. S. Batista, M. F. De Souza, *Synthetic Metals* **101**, 635 (1999).
- [11] C. R. Mendonça, A. Dhanabalan, D. T. Balogh, L. Misoguti, D. S. dos Santos Jr, M. A Pereira-da-Silva, J. A. Giacometti, S. C. Zilio, O. N. Oliveira Jr, *Macromolecules*, **32**, 1493 (1999).
- [12] L. Misoguti, C. R. Mendonça, and S. C. Zilio, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 11 (1999)
- [13] R. Aroca, R. E. Clavijo, C. A. Jennings, G. J. Kovacs, J. M. Duff, and R. O. Loutty, *Spectrochimica Acta A* **45**, 957 (1989).
- [14] C. R. Mendonça, L. Gaffo, L. Misoguti, W. C. Moreira, O. N. Oliveira Jr., and S. C. Zilio, *Chem. Phys. Lett.* **323**, 300 (2000).

- [15] M. Choura, N. M. Belgacem, and A. Gandini, *Macromolecules* **29**, 383 (1996).
- [16] S. Xie, A . Natansohn, and P. Rochon, *Chem. Mater.* **5**, 403 (1993).
- [17] A . Natansohn, S. Xie and P. Rochon, *Macromolecules* **25**, 5531 (1992).
- [18] C. R Mendonça, A. Dhanabalan, D. T. Balogh, L. Misoguti, D. S. dos Santos Jr, M. A Pereira-da-Silva, J. A. Giacometti, S. C. Zilio, O. N. Oliveira Jr, *Macromolecules*, **32**, 1493 (1999).

“Não existiria vida se o mundo não fosse não linear.”

C. B. de Araújo

Capítulo 2 – Alguns conceitos de óptica não linear

2.1 Introdução

O experimento de geração de segundo harmônico realizado por Franken *et al.* [1] marcou o nascimento da óptica não linear. Neste experimento eles fizeram propagar a luz proveniente de um laser de rubi operando em 694.2 nm através de um cristal de quartzo e observaram a emissão de luz ultravioleta (347.1 nm) pelo cristal. Este processo foi o primeiro efeito óptico não linear observado no qual um feixe de excitação coerente gera outro feixe coerente. Porém, a óptica não linear abrange muitos outros fenômenos além do processo de geração de segundo harmônico. Ela lida com a interação não linear da luz com a matéria e trata, por exemplo, dos processos de alteração das propriedades ópticas de uma material induzidos por luz.

Neste capítulo fazemos uma abordagem um tanto quanto superficial sobre a interação da luz com a matéria, enfatizando aqueles processos não lineares que são de interesse para a explicação dos resultados obtidos neste trabalho. O leitor que quiser se aprofundar nos conceitos mais fundamentais da óptica não linear deverá fazer uso de textos tradicionais sobre o assunto [2].

2.2 Propagação da luz e sua interação linear com a matéria

Meios moleculares, como cristais orgânicos ou sólidos poliméricos, geralmente são não condutores e não magnéticos, e apresentam elétrons que estão fortemente ligados aos núcleos. Nestes materiais, trata-se a interação da luz com a matéria como um dielétrico sujeito a um campo elétrico. Esta aproximação é muitas vezes denominada de aproximação de dipolo, pois a distribuição de carga induzida na molécula pelo campo pode ser aproximada por um dipolo induzido. O campo aplicado polariza as moléculas no meio, deslocando-as de suas posições de equilíbrio, induzindo um momento de dipolo μ_{ind} dado por [3]:

$$\mu_{ind} = -er \quad (2.1)$$

onde e é a carga eletrônica e r é o deslocamento induzido pelo campo. A polarização volumétrica total, P , resultante desse dipolo induzido, pode ser escrita como [3]:

$$P = -Ner \quad (2.2)$$

onde N é a densidade eletrônica do meio.

O campo elétrico dentro do material é reduzido pela polarização que se opõe ao campo externamente aplicado, por um fator de $1 + \varepsilon$, onde ε é a constante dielétrica do meio. Se a amplitude do campo é relativamente baixa, a polarização do meio é linear no campo aplicado e pode ser expressa em termos da susceptibilidade $\chi^{(1)}$ como [3,4]:

$$\vec{P} = \chi^{(1)} \cdot \vec{E} \quad (2.3)$$

onde a constante de proporcionalidade está relacionada à constante dielétrica por [3,4]:

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\chi^{(1)} \quad (2.4)$$

A susceptibilidade é um tensor de segunda ordem que relaciona as componentes do vetor polarização às componentes do vetor campo elétrico. Ela contém todas as informações sobre o meio, necessárias para relacionar a polarização em uma direção particular às várias componentes cartesianas do vetor campo elétrico em uma direção arbitrária. A natureza oscilatória das componentes do campo pode ser descrita no domínio temporal como um campo elétrico propagante, $E(r,t)$, que varia no espaço e no tempo. Consequentemente, a resposta do material expressa pela sua polarização P e sua susceptibilidade linear são também temporal e espacialmente dependentes. Alternativamente, podemos usar a representação no domínio da frequência, onde o campo elétrico $E(\omega, k)$ é descrito por sua frequência de oscilação ω e seu vetor de onda k . Ambas as representações são convenientes para entendermos vários aspectos do comportamento óptico.

A permissividade elétrica $\varepsilon(\omega)$ para um meio linear em frequências ópticas está relacionada à susceptibilidade linear $\chi^{(1)}$ por uma equação análoga à eq. (2.4), e descreve a resposta óptica linear de um meio, como a absorção e a refração. A resposta óptica de um meio é representada, de forma equivalente por seu índice de refração. Para um meio isotrópico temos [3] :

$$n_c^2(\omega) = \varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi\chi^{(1)}(\omega) \quad (2.5)$$

Devido às ressonâncias em moléculas e sólidos associadas com movimentos eletrônicos e nucleares, o índice de refração, e portanto a constante dielétrica são quantidades complexas. Próximo a uma ressonância correspondente a uma absorção eletrônica, por exemplo, o índice de refração complexo é dado por [3,4]:

$$n_c = n + ik \quad (2.6)$$

A parte real de n é responsável pela refração enquanto que a parte imaginária (k) descreve a absorção da luz num meio dielétrico. Para um meio óptico linear, o índice de refração independe da intensidade do campo elétrico.

O campo elétrico da radiação eletromagnética que se propaga num meio não condutor descrito pela permissividade elétrica ε satisfaz a equação de ondas [3,4]:

$$\nabla^2 E = -\frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} \quad (2.7)$$

onde c é a velocidade da luz e ε é a constante dielétrica. Esta equação relaciona variações temporais e espaciais do campo elétrico da luz através da resposta do material. Tal resposta é especificada pela susceptibilidade elétrica, $\chi^{(l)}$, e tem papel fundamental no entendimento da interação do campo com o meio.

Para o cálculo de $\chi^{(l)}$ em geral se usa o modelo semi-clássico onde os átomos ou moléculas que compõem a matéria são tratados como um sistema quântico de dois níveis, enquanto que o campo eletromagnético é tomado como sendo uma variável clássica [5]. Entretanto, para fins pedagógicos é bastante comum o uso do modelo clássico de Lorentz [3,4], onde os átomos ou moléculas são considerados como osciladores harmônicos amortecidos submetidos a um campo elétrico clássico de frequência ω . O uso deste modelo, bastante difundido na literatura, leva-nos à expressão:

$$n^2 = \varepsilon = 1 + 4\pi\chi^{(l)} = 1 + \frac{Ne^2}{m} \frac{4\pi}{\omega_0^2 - 2i\Gamma\omega - \omega^2} \quad (2.8)$$

onde e é a carga eletrônica, ω_0 é a frequência natural do oscilador, Γ é a constante de amortecimento, cuja origem se deve à radiação emitida pelo elétron acelerado, e N é o número de osciladores por unidade de volume. Quando N é pequeno, o valor absoluto do segundo termo da direita é muito menor do que um. Assim as partes real (n) e imaginária (k) da eq.(2.6) podem ser aproximadas por:

$$n = 1 - \frac{Ne^2}{m} \frac{2\pi(\omega^2 - \omega_0^2)}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (2\Gamma\omega)^2} \quad (2.9)$$

$$k = \frac{Ne^2}{m} \frac{4\pi\Gamma\omega}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (2\Gamma\omega)^2} \quad (2.10)$$

O comportamento dessas expressões para frequências próxima a ω_0 é mostrado esquematicamente na Fig. 2.1. A absorção, dada pela parte imaginária, é maior na frequência de ressonância ω_0 . O índice de refração é maior do que um para baixas frequências e aumenta à medida que ω aproxima-se de ω_0 . Este é o caso da dispersão normal, que é exibida por muitos materiais transparentes na região do espectro visível, uma vez que a ressonância encontra-se na região do ultra-violeta. Nas proximidades da ressonância a dispersão torna-se anômala, pois o índice de refração diminui com o aumento da frequência.

Figura 2.1 – Dispersão das partes real e imaginária do índice de refração complexo de um material com absorção em ω_0 .

Este tratamento simples ilustra algumas propriedades lineares importantes exibidas por materiais orgânicos. O entendimento e controle das propriedades ópticas

lineares são extremamente importantes para a observação e utilidade prática de propriedades não lineares.

2.3 Meio óptico não linear

Quando um meio está sujeito a um campo elétrico intenso, como o de um pulso de luz laser, a resposta da polarização no material não é adequadamente descrita pela eq. (2.3). Supondo que o campo da luz é pequeno quando comparado com o campo atômico, podemos expandir a polarização numa série de potências do campo E [2,3,5,6]:

$$\vec{P} = \chi^{(1)} \cdot \vec{E} + \chi^{(2)} : \vec{E}\vec{E} + \chi^{(3)} : \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots \quad (2.11)$$

Nesta expressão, as quantidades $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ são conhecidas como susceptibilidades não lineares de segunda e terceira ordem, respectivamente. O coeficiente $\chi^{(2)}$ é um tensor de terceira ordem e sua magnitude descreve a intensidade do processo de segunda ordem. O termo $\chi^{(3)}$ descreve processos de terceira ordem e é um tensor de quarta ordem [2]. Os termos que descrevem processos de ordens mais altas são difíceis de serem observados para a maioria dos materiais. Desta forma, limitamos nossas discussões aos efeitos de segunda e terceira ordens. Podemos escrever a eq. (2.11) como:

$$\vec{P} = \chi_{\text{eff}} \vec{E} \quad (2.12)$$

que é análoga à eq. (2.3). Porém, χ_{eff} é dependente da amplitude do campo E e isto traz consequências importantes para as ondas ópticas. Trocando $\chi^{(1)}$ por χ_{eff} nas expressões deduzidas na seção anterior, observamos que o índice de refração n , a fase da onda, $\frac{2\pi}{\lambda}nz$ e sua velocidade $v = \frac{c}{n}$, tornam-se dependentes do campo elétrico.

A manifestação do comportamento não linear pode ser claramente observada substituindo uma onda plana com frequência ω na equação da expansão da polarização (2.11). Isto nos fornece:

$$P = \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - kz) + \chi^{(2)} E_0^2 \cos^2(\omega t - kz) + \chi^{(3)} E_0^3 \cos^3(\omega t - kz) \quad (2.13)$$

onde $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ é o vetor de propagação.

Usando identidades trigonométricas para $\cos^2\theta$ e $\cos^3\theta$ podemos reescrever esta equação como:

$$P = \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - kz) + \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_0^2 [1 + \cos(2\omega t - 2kz)] + \chi^{(3)} E_0^3 \left[\frac{3}{4} \cos(\omega t - kz) + \frac{1}{4} \cos(3\omega t - 3kz) \right] \quad (2.14)$$

A eq. (2.14) mostra a presença de novas componentes de frequência que se devem à polarização não linear. O termo de segunda ordem origina uma contribuição independente da frequência e outra em 2ω . Isto sugere que uma polarização constante deve aparecer num material não linear de segunda ordem, quando é apropriadamente irradiado. Este fenômeno é denominado de retificação óptica. O outro termo corresponde à geração de segundo harmônico. O termo de terceira ordem indica repostas nas frequências 3ω e ω . O termo na frequência 3ω descreve o processo de geração de terceiro harmônico, que no âmbito da mecânica quântica pode ser entendido como a destruição de três fótons de frequência ω e a conseqüente criação de um outro com frequência 3ω . O termo na frequência ω , relativo ao processo de terceira ordem na eq. (2.14), descreve uma contribuição não linear para a polarização na mesma frequência do campo incidente; este termo conduz a uma contribuição não linear ao índice de refração experimentada por uma onda na frequência ω [2,3,6]. O índice de refração de um material sujeito a esse tipo de não linearidade pode ser representado por:

$$n = n_0 + \frac{12\pi^2}{cn_0^2} \chi^{(3)} I \quad (2.15)$$

onde n_0 é o índice de refração linear do material e I é a intensidade da onda incidente. Desta forma, podemos definir o índice de refração não linear de um meio como:

$$n_2 = \frac{12\pi^2 \chi^{(3)}}{cn_0^2} \quad (2.16)$$

Os meios que possuem esse comportamento são denominados de meios tipo Kerr, pois esse efeito é chamado de efeito Kerr óptico. O efeito Kerr corresponde a um índice de refração que depende da intensidade e é potencialmente importante para chaveamento puramente óptico de alta velocidade. Um processo que pode ocorrer como resultado de um índice de refração dependente da intensidade é a auto-focalização ou auto-desfocalização induzida pela auto-modulação de fase [2]. Este processo ocorre quando um feixe de luz com distribuição transversal de intensidade não uniforme, propaga-se através de um meio tipo Kerr. Nessas condições, o material age como uma lente (positiva se $n_2 > 0$, e negativa caso contrário), causando uma alteração na propagação do feixe.

Efeitos não lineares de terceira ordem podem ser visualizados como processos de mistura de quatro ondas, onde ondas nas frequências $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ interagem para produzir uma nova onda na frequência ω_4 . Em geral, as ondas podem ter qualquer combinação de frequência que satisfaça a conservação de *momentum*. Este coeficiente usualmente é representado por $\chi^{(3)}(-\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$. Para a geração de terceiro harmônico, por exemplo, ele torna-se $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ [2,6].

Num meio não linear a equação de ondas deve ser modificada para incluir a influência do meio nas variações temporais e espaciais do campo elétrico. Assim, esta equação torna-se:

$$\nabla^2 E(\omega) = -\frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 E(\omega)}{\partial t^2} - \frac{4\pi}{c} \frac{\partial^2 P_{NL}}{\partial t^2} \quad (2.17)$$

onde P_{NL} é a polarização não linear, tendo a polarização linear já sido incluída em ε . A eq. (2.17) descreve o acoplamento de várias ondas através do termo de polarização não linear P_{NL} . As condições de casamento de fase são determinadas pela conservação de *momentum*, e determinam a geração e propagação dos novos campos.

Como pudemos observar nas discussões anteriores, os termos pares e ímpares na expansão da polarização conduzem a tipos fundamentalmente diferentes de resposta não linear. Neste ponto, gostaríamos de mencionar que as contribuições dos termos não lineares de segunda e terceira ordem dependem das propriedades de simetria do meio. Uma contribuição de $\chi^{(2)}$ só pode ocorrer em meios não-centrosimétricos, enquanto que contribuições de $\chi^{(3)}$ podem vir de meios sem nenhuma simetria especial [2].

De maneira análoga ao caso da susceptibilidade linear, as susceptibilidades não lineares, $\chi^{(n)}$, podem ser calculadas através do modelo semi-clássico, usando o método perturbativo [2]. Alternativamente, o modelo clássico de Lorentz pode ser empregado, considerando-se termos não harmônicos do tipo $a_n x^n$ para a força exercida pelo campo elétrico [2,5,6]. A adição de termos não harmônicos impede a solução direta da equação diferencial que descreve o movimento eletrônico ou molecular. Para resolvê-la, supomos que a contribuição não harmônica para a polarização é pequena quando comparada ao termo harmônico ou linear, e aproximamos a solução por uma série de potências no deslocamento x . Com este procedimento determinamos a susceptibilidade de segunda ordem, por exemplo, com sendo composta por dois termos:

$$\chi^{(2)}(2\omega) = Na_2 \frac{e^3}{m^2} \frac{I}{(\omega_0^2 - 2i\Gamma\omega - \omega^2)(\omega_0^2 - 4i\Gamma\omega - 4\omega^2)} + c.c. \quad (2.18)$$

e

$$\chi^{(2)}(0) = Na_2 \frac{e^3}{m^2} \frac{I}{\omega_0^2(\omega_0^2 - 2i\Gamma\omega - \omega^2)} + c.c. \quad (2.19)$$

O termo $\chi^{(2)}(2\omega)$ está relacionado à resposta do oscilador em 2ω , levando ao fenômeno de geração de segundo harmônico. O termo $\chi^{(2)}(0)$ mostra um processo não linear que leva à geração do processo de retificação óptica.

Generalizando a análise, e considerando que o campo possui componentes em frequências arbitrárias ω_1 e ω_2 , aparecerão termos do tipo $\chi^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)$ e $\chi^{(2)}(\omega_1 - \omega_2)$, que através das equações de Maxwell são fontes para novos campos eletromagnéticos naquelas frequências. Adicionando o próximo termo não harmônico, $a_3 x^3$ na equação diferencial do átomo clássico, e procedendo de maneira similar, obtemos soluções contendo termos com três componentes de frequência, que levam a uma variedade de processos de terceira ordem, incluindo geração de terceiro harmônico e mistura de quatro ondas $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$.

2.4 Processos não lineares

Existem vários mecanismos físicos que podem produzir uma variação induzida no índice de refração de um material. A presença ou competição de dois ou mais mecanismos dificulta a interpretação das não linearidades ópticas, já que muitas técnicas experimentais não permitem a discriminação entre efeitos com diferentes origens. A seguir, descrevemos brevemente alguns dos processos mais frequentemente observados.

2.4.1 Reorientação molecular

O efeito de reorientação molecular é geralmente bastante forte e, conseqüentemente, tem recebido grande atenção. Ele ocorre em líquidos e gases compostos de moléculas anisotrópicas, cujas polarizabilidades ópticas são diferentes nas diferentes coordenadas espaciais [7].

O caso mais simples é o de uma molécula simétrica, cuja polarizabilidade ao longo do eixo z , α_{zz} , é diferente da polarizabilidade perpendicular, α_{xx} . Na ausência de um campo elétrico, as moléculas estão orientadas aleatoriamente. Desta forma, o índice de refração é isotrópico. A aplicação de um campo óptico induz na molécula um momento de dipolo na direção do campo. O campo então interage com o momento de dipolo induzido e exerce um torque proporcional a $(\alpha_{zz} - \alpha_{xx})E^2$. Desde que o momento

induzido e o campo têm a mesma fase e frequência, este torque promove uma rotação que buscará alinhar a molécula com o campo. Uma rotação infinitesimal das moléculas produz uma mudança no índice de refração paralelo ao campo dada por [2,7] :

$$\delta n = \frac{3}{2} \delta n_s \left[\cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right] \quad (2.20)$$

onde

$$\delta n_s = \frac{4\pi}{3} \frac{(n_0^2 + 2)^2}{9n_0} N (\alpha_{zz} - \alpha_{xx}) \quad (2.21)$$

N é a densidade de moléculas e θ é o ângulo entre a molécula e o campo elétrico. A média é feita sobre todas as orientações com um peso dado pela distribuição de Boltzmann, que reflete a energia de interação: $(\alpha_{zz} - \alpha_{xx})E^2 \cos^2 \theta$. Para um alinhamento completo ($E \rightarrow \infty$), $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1$ e $\delta n = \delta n_s$. O termo $(n_0^2 + 2)/3$ é conhecido como fator de campo local de Lorentz e deve ser usado para levar em conta o campo devido aos dipolos nas vizinhanças. Para uma pequena fração de alinhamento, Close *et al.* [7] derivaram a seguinte expressão aproximada para o índice de refração:

$$n_2 = \frac{1}{15n_0} \left(\frac{n_0^2 + 2}{3} \right)^4 \left[\frac{4\pi}{3} N \right] \frac{(\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2}{kT} \quad (2.22)$$

Como um exemplo, no caso do CS_2 , $\delta n_s = 0.58$ e $n_2 = 1.7 \times 10^{-11}$ esu. O índice de refração perpendicular ao feixe é reduzido por uma quantidade igual a metade do valor da mudança na direção paralela. Consequentemente, a birrefringência é:

$$\delta n_{//} - \delta n_{\perp} = \frac{1}{2} n_2 \langle E \rangle^2 \quad (2.23)$$

Se usamos luz circularmente polarizada ao invés de luz linearmente polarizada, a mudança no índice de refração é apenas um quarto menor. Se o campo óptico é repentinamente desligado, o alinhamento das moléculas tende a se tornar aleatório através de colisões com moléculas vizinhas. O mesmo tipo de processo ocorre para a orientação de moléculas polares num campo elétrico *dc*. Para este caso, Debye mostrou que o tempo de relaxação dielétrica está relacionado à viscosidade pela expressão [7]:

$$\tau_D = \frac{4\pi\eta a^3}{kT} \quad (2.24)$$

onde a é o raio do volume molecular e η é a viscosidade do meio. Se o alinhamento volta a ser aleatório através de um processo difusivo, o tempo de relaxação τ de um efeito Kerr *ac* é igual a um terço do tempo de relaxação dielétrica

$$\tau = \frac{1}{3} \tau_D \quad (2.25)$$

Em alguns líquidos, a perda do alinhamento pode resultar de uma única colisão. Neste caso, $\tau = \tau_D = \tau_C$, onde τ_C é o tempo médio da colisão.

2.4.2 Distorção eletrônica

Em fluídos compostos por moléculas isotrópicas e em sólidos, uma contribuição importante ao índice não linear deve-se à polarizabilidade eletrônica não linear. Este efeito surge de uma distorção opticamente induzida da distribuição de carga eletrônica. Ele é essencialmente instantâneo ($\tau \sim 10^{-15}$ s) e geralmente menor em magnitude do que o efeito Kerr orientacional (tipicamente $n_2 \sim 10^{-13}$ esu) [7]. Neste caso, a diferença entre a mudança no índice induzido paralelo e perpendicular ao campo elétrico (birrefringência) é determinada por propriedades de simetria do material. Para um meio isotrópico $\delta n_{\perp} = (1/3) \delta n_{\parallel}$.

A contribuição eletrônica para o índice de refração não linear de um material está presente em todos os materiais. Exceto por uma correção devido à dispersão, esta contribuição pode ser diretamente relacionada à susceptibilidade não linear de terceira ordem $\chi^{(3)}$, que está ligada à geração de terceiro harmônico e à mistura de quatro ondas.

Comentário:

2.4.3 Eletrostricção

A eletrostricção também pode contribuir para o índice de refração não linear. A densidade de energia εE^2 de uma onda eletromagnética intensa pode causar uma deformação (processo de tensionamento) no material, resultando numa variação da densidade, que por sua vez altera o índice de refração. A magnitude do índice de refração no estado estacionário é [2,7]:

$$n_2 = \frac{n_0 \beta}{2\pi} \left(\rho \frac{\partial n}{\partial \rho} \right)^2 \quad (2.26)$$

onde ρ é a densidade e β é a compressibilidade volumétrica. A magnitude de n_2 pode ser razoavelmente elevada, tipicamente entre 10^{-11} e 10^{-12} esu, e seu tempo de resposta está associado à propagação acústica no material. O tempo de resposta é da ordem do raio da seção do feixe dividida pela velocidade do som, o que tipicamente fornece 10^{-8} a 10^{-9} s [7].

2.4.4 Mudanças térmicas do índice de refração

Efeitos térmicos também podem contribuir para o índice de refração não linear. Usualmente o índice de refração não linear térmico é negativo, e produz um efeito de auto-desfocalização. Em geral, existem duas componentes para a variação termicamente induzida no índice de refração. Uma surge de um efeito puramente térmico a volume constante, e a outra da expansão térmica. Podemos escrever a variação do índice de refração com a temperatura como:

$$\frac{dn}{dT} = \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial n}{\partial \rho} \right)_T \frac{\partial \rho}{\partial T} \quad (2.27)$$

O primeiro termo deve-se à mudança na entropia, e pode ser rápido, embora sua magnitude não seja elevada. A contribuição gerada pela expansão térmica tem um tempo de resposta mais lento, similar ao processo de eletrostricção. A relaxação dessas duas contribuições é muito lenta, sendo determinada pela difusão do calor para fora do feixe (tipicamente entre 10^{-3} e 1s) [6,7]. Variações termicamente induzidas no índice de refração, usualmente não são importantes para pulsos de pico segundos, exceto no caso onde os efeitos podem ser integrados sobre um trem de pulsos.

Na Tabela 1, apresentamos alguns dos mecanismos responsáveis pelo índice de refração não linear, juntamente com valores típicos de n_2 , $\chi^{(3)}$ e a escala temporal característica da resposta não linear [7].

Tabela 1: Valores típicos do índice de refração não linear

<i>Mecanismo</i>	n_2 (cm^2/W)	$\chi^{(3)}$ (esu)	<i>Tempo de resposta</i> (s)
Polarização eletrônica	10^{-16}	10^{-14}	10^{-15}
Orientação eletrônica	10^{-14}	10^{-12}	10^{-12}
Eletrostricção	10^{-14}	10^{-12}	10^{-9}
Absorção atômica saturada	10^{-10}	10^{-8}	10^{-8}
Efeitos térmicos	10^{-6}	10^{-4}	10^{-3}

2.5 Processos não lineares ressonantes

A resposta óptica não linear de um meio aumenta à medida que a frequência da luz aproxima-se de uma ressonância do material. Por exemplo, a susceptibilidade de terceira ordem $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)$, responsável pela dependência do índice de refração com a intensidade, é realçada quando a frequência óptica aproxima-se de ressonâncias de um ou dois fótons [2]. Contudo, uma ressonância eletrônica pode contribuir para o índice de refração dependente da intensidade de uma outra forma. Uma vez que a susceptibilidade

linear $\chi^{(1)}$ é diferente para espécies no estado excitado e no estado fundamental, haverá uma variação na susceptibilidade, $\Delta\chi^{(1)}$, que depende da densidade de espécies no estado excitado. Este termo dependente da população, também contribui para a dependência do índice de refração com a intensidade [8].

De maneira geral, o valor da mudança do índice de refração induzida pela luz pode ser encontrado supondo duas contribuições possíveis para o processo não linear: uma surgindo de efeitos eletrônicos rápidos e outra de processos acumulativos lentos relacionados à população do estado excitado. Neste caso, podemos expandir a polarização de acordo com [9]:

$$P = \chi_g^{(1)} E + \chi_g^{(3)} EEE + \eta(\chi_e^{(1)} - \chi_g^{(1)})E + \dots \quad (2.28)$$

onde η é a fração de moléculas no estado excitado, $\chi_g^{(n)}$ representa a susceptibilidade não linear de n-ésima ordem do estado fundamental e $\chi_e^{(1)}$ é a susceptibilidade linear das moléculas no estado excitado. Considerando que as espécies excitadas são produzidas através de processos de absorção de um fóton e que o estado excitado é caracterizado por um tempo de relaxação τ , a fração de moléculas no estado excitado pode ser descrita através da seguinte equação de taxa:

$$\frac{d\eta}{dt} = -\frac{\eta}{\tau} + (1-\eta)W_{up} \quad (2.29)$$

onde $(1-\eta)$ é a fração de moléculas que permanecem no estado fundamental, $W_{up} = \sigma I / \hbar \omega$ é a taxa de bombeamento para o estado excitado, I é a intensidade da luz e σ é a seção de choque de absorção de um fóton. A solução da eq. (2.29) fornece o seguinte resultado:

$$\eta(t) = \frac{\sigma(\omega)}{\hbar \omega} e^{-t/\tau} \int_{-\infty}^t I(t') e^{t'/\tau} dt' \quad (2.30)$$

Como I é proporcional a E^2 , o termo que se refere à população do estado excitado, também denominado de incoerente, contribui para a susceptibilidade com a mesma potência do campo elétrico que o termo de terceira ordem instantâneo $\chi^{(3)}$. O comportamento temporal de η depende da cinética de formação e relaxação das espécies excitadas, com a sequência de chegada dos pulsos na amostra. Para uma não linearidade com resposta instantânea e tempos de decaimento menores que a largura do pulso do laser, obtém-se para um pulso temporalmente gaussiano: $\langle \Delta n \rangle_j = \frac{n_2 I_j}{\sqrt{2}}$, onde I_j é a intensidade do j -ésimo pulso e n_2 é o índice de refração não linear associado ao termo coerente da eq. (2.28). Por outro lado, para não linearidades acumulativas que apresentam um tempo de decaimento muito maior que a largura do pulso, obtém-se, independentemente do perfil temporal do pulso: $\langle \Delta n_c \rangle_j = \frac{n_{2c} F_j}{2}$, onde $F_j = \int I(t') dt'$ é a fluência do pulso e n_{2c} é o índice de refração não linear cumulativo relacionado à população do estado excitado.

Além de provocar uma dependência do índice de refração com a intensidade, efeitos populacionais gerados em regime ressonante podem induzir uma dependência do coeficiente de absorção de um meio com a intensidade. Exemplos de efeitos desse tipo são os mecanismos de absorção saturada e absorção saturada reversa. Este último, por ter sido observado em nossos experimentos, será melhor discutido no próximo capítulo. Os resultados apresentados nesta seção serão retomados em capítulos posteriores, uma vez que os experimentos realizados nesta tese foram feitos em regime ressonante.

2.6 Origem das não linearidades microscópicas em sistemas orgânicos

Compostos orgânicos são materiais moleculares que representam um conjunto de unidades moleculares quimicamente ligadas, que interagem fracamente umas com as outras no volume, através da interação de Van der Waals. Neste caso, a resposta não linear de sistemas orgânicos pode ser descrita primariamente como oriunda da deformação da nuvem eletrônica de cada molécula, que surge devido à presença do

campo elétrico de um pulso óptico intenso. Em outras palavras, a não linearidade óptica em materiais orgânicos é de natureza molecular. Este comportamento é muito diferente para semicondutores inorgânicos ou cristais iônicos, nos quais não se pode identificar unidades moleculares no volume. Conseqüentemente, a não linearidade nesses sistemas é um efeito volumétrico.

Estruturas orgânicas exibem diferentes tipos de ligação: σ e π . Uma ligação σ é formada pela sobreposição de orbitais atômicos de dois átomos quimicamente ligados, ao longo dos eixos inter-nucleares. As ligações π são formadas pela sobreposição lateral dos orbitais transversais $2p$ de dois átomos ligados. Assim, quando um átomo de carbono forma uma ligação múltipla com outro átomo, apenas uma delas é do tipo σ . As ligações restantes são do tipo π .

Como a resposta não linear em materiais orgânicos é em princípio microscópica, a manifestação de não linearidades moleculares pode ser observada investigando-se fases gasosas ou soluções desses materiais. Medidas em soluções são freqüentemente usadas para obtenção de informações microscópicas não lineares. Na fase líquida, moléculas anisotrópicas também exibem outros tipos de não linearidades, não observadas no caso de materiais semicondutores e sais. Essas moléculas apresentam não linearidades ópticas orientacionais derivadas do alinhamento molecular na presença de um campo óptico (birrefringência opticamente induzida ou efeito Kerr óptico). Para moléculas anisotrópicas pequenas, o alinhamento óptico por reorientação molecular pode ocorrer em sub-picosegundos.

Uma classe distinta de materiais orgânicos são as estruturas conjugadas que envolvem, alternadamente, ligações simples e duplas. Nessas estruturas, os elétrons π estão deslocalizados sobre um comprimento de conjugação efetivo. As estruturas conjugadas exibem grandes não linearidades ópticas, mesmo sob condições não-ressonantes (isto é, na região de transparência óptica), que se devem principalmente aos elétrons π deslocalizados.

Materiais moleculares, além de exibirem grandes não linearidades ópticas não-ressonantes, oferecem também grande flexibilidade para a otimização da resposta óptica não linear através da manipulação de sua fabricação, tanto em nível molecular, quanto

volumétrico. Em nível molecular, pode-se utilizar da engenharia molecular para desenhar e sintetizar estruturas com grandes não linearidades microscópicas. As estruturas poliméricas, por exemplo, permitem modificações estruturais pela adição de grupos não lineares, tanto na cadeia principal (*polymer backbone*), quanto na cadeia lateral. Em nível volumétrico, pode-se preparar também diferentes tipos de estruturas, como por exemplo, cristais, monocamadas e multicamadas de filmes de Langmuir-Blodgett orientadas, polímeros amorfos e cristais líquidos. Materiais moleculares podem ainda ser fundidos em filmes, fibras ou em outros dispositivos. Técnicas litográficas e outros métodos de processamento podem ser usados para fazer guias de onda para circuitos fotônicos.

A resposta óptica não linear microscópica decorre da interação de uma molécula com o campo de radiação. Na aproximação de dipolo, esta interação distorce a nuvem eletrônica, criando um momento de dipolo induzido que é dado pela seguinte expansão em potências do campo elétrico da luz [2]:

$$\mu_{ind} = (\mu - \mu_0) = \alpha \cdot E + \beta : EE + \gamma : EEE + \dots \quad (2.31)$$

Nesta equação, μ_{ind} é o momento de dipolo induzido e μ e μ_0 são os momentos de dipolo total e permanente, respectivamente. A quantidade α é a polarizabilidade linear, que descreve a resposta linear do meio ao campo aplicado. Os coeficientes β e γ estão ligados, respectivamente às respostas macroscópicas não lineares de segunda e terceira ordens de um material e são chamadas de hiperpolarizabilidades de primeira e segunda ordem. Tais coeficientes são tensores de terceira e quarta ordem. [3]

O campo elétrico incidente em um material é modificado no interior deste, de acordo com fatores de correção de campo local. Este fator corrige o valor do campo externo aplicado, levando em conta o campo devido aos dipolos nas vizinhanças, de forma a determinar o campo elétrico sentido pelas moléculas. Geralmente, para amostras líquidas, são considerados fatores de correção de Lorentz, dados por:

$$f = \frac{n_0^2 + 2}{3} \quad (2.32)$$

onde n_0 é o índice de refração do material.

As propriedades macroscópicas exibidas por um dado material dependem também, além dos fatores de correção de campo local, da densidade e da orientação relativa dos dipolos microscópicos. No caso de um líquido isotrópico, em que as moléculas estão orientadas aleatoriamente, as medidas macroscópicas refletirão médias orientacionais das hiperpolarizabilidades. Por exemplo, para uma não linearidade de terceira ordem, $\chi^{(3)}$ pode ser relacionado à hiperpolarizabilidade γ através da expressão [2]:

$$\chi^{(3)} = Nf^4\gamma \quad (2.33)$$

onde N é a densidade de moléculas e f o fator de correção de campo local de Lorentz.

Neste capítulo, apresentamos uma discussão sobre a interação não linear da luz com a matéria, onde descrevemos alguns processos ópticos não lineares. Foi realizada também uma discussão a respeito da origem da não linearidade em materiais moleculares. No próximo capítulo faremos uma descrição dos aspectos teóricos e experimentais da técnica de varredura-Z, que foi o método por nós utilizado para a determinação das não linearidades dos materiais investigados.

2.7 Referências bibliográficas

- [1] P. A. Franken, A. E. Hill. C. W. Peters, and G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.* **7**, 118 (1961).
- [2] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, John Wiley & Sons Inc., 1984.
- [3] P. N. Prasad and D. J. Willians, *Introdction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, Wiley & Sons Inc., 1991
- [4] G. R. Fowles *Introduction to Modern Optics*, New York: Holt, Rinehart (1989).
- [5] A. Yariv, *Quantum Electronics*, John Wiley & Sons Inc., 1989.
- [6] G. C. Baldwin, *An Introduction to Nonlinear Optics*, Plenum Press, 1969
- [7] *Topics in Applied Physics* Vol. 18. *Ultrashort Light Pulses: Picosecond Techniques and Applications*, Editor: S. L. Shapiro, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York. (1977).
- [8] P. N. Prasad em *Contemporary Nonlinear Optics*, editado por: G. P. Agrawal e R. W. Boyd, Academic Press Inc., 1992.
- [9] Y. Pang, M. Samoc, and P. N. Prasad, *J. Chem. Phys.* **94**, 5282 (1991).

“For the sake of person of . . . different types, scientific truth should be presented in different forms, and should be regarded as equally scientific, whether it appears in the robust form and the vivid coloring of a physical illustration, or in the tenuity and paleness of a symbolic expression.”

James Clerk Maxwell

Capítulo 3 – A técnica de varredura-Z

3.1 Introdução

Várias técnicas têm sido usadas para a medida do índice de refração não linear. Entre elas temos: interferometria não linear [1], mistura de quatro ondas degeneradas [2], mistura de duas ondas quase degeneradas [3], rotação elíptica [4] e medidas de distorção do feixe [5]. Os três primeiros métodos, denominados interferometria não linear e mistura de ondas, são técnicas potencialmente sensíveis, mas requerem um aparato experimental complexo. Por outro lado, medidas de distorção de feixe são relativamente insensíveis e requerem uma análise detalhada da propagação da onda.

Em 1989 Sheik-Bahae *et al.* [6,7] desenvolveram um método para determinar o sinal e a magnitude do índice de refração não linear. Esta técnica, denominada de varredura-Z (*Z-scan*), está baseada em princípios de distorção espacial do feixe e oferece tanto sensibilidade quanto simplicidade experimental. Uma de suas principais características é permitir que se estime o índice de refração não linear, através de uma relação simples entre a variação da transmitância observada e a distorção de fase induzida, sem a necessidade de ajustes teóricos detalhados.

Neste capítulo faremos uma descrição geral da técnica de varredura-Z convencional, abordando os processos de refração e absorção não linear. Em seguida, apresentaremos alguns detalhes do experimento de varredura-Z convencional montado em nosso laboratório, utilizando um laser pulsado *Q-switched/modelocked*. Uma breve descrição sobre a técnica de varredura-Z com análise de Fourier também será apresentada neste capítulo, uma vez que ela foi utilizada para a obtenção de alguns resultados experimentais que serão apresentados em capítulos posteriores. Finalmente, na última seção deste capítulo, apresentaremos, brevemente, algumas extensões experimentais à técnica de varredura-Z, que são amplamente utilizadas e difundidas na literatura.

É importante destacar que a comparação entre a resposta óptica não linear obtida através de diferentes técnicas deve ser feita de maneira cuidadosa. Primeiramente, o comprimento de onda do laser utilizado é muito importante, visto que a susceptibilidade de terceira ordem depende fortemente do comprimento de onda, sendo inclusive aumentada nas proximidades de uma banda de absorção. A taxa de repetição e a duração do pulso do laser tem também uma grande importância. Mecanismos não lineares diferentes contribuem de maneira diferente para a susceptibilidade de terceira ordem: orientação molecular, eletrostricção, alinhamento atômico, mudança do equilíbrio populacional (redistribuição da população do estado fundamental entre os outros níveis) e excitações eletrônicas. A não linearidade puramente eletrônica pode ser comparada entre as diversas técnicas. Para cancelar todas as outras não linearidades dinâmicas que ocorrem em escalas temporais maiores que picosegundos, precisamos (em certas técnicas) um pulso de curta duração (picosegundos) e uma baixa taxa de repetição.

Geralmente, as medidas de óptica não linear são feitas tendo um material como referência. Na técnica de varredura-Z o material padrão utilizado é o dissulfeto de carbono (CS_2). Dado que existem diferentes valores para um mesmo material de referência na literatura, o valor que estamos usando nesta tese para o índice de refração não linear do CS_2 , é $n_2=3 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$, que é o resultado mais frequentemente encontrado. A seguir, descreveremos a técnica de varredura-Z, juntamente com a montagem experimental, otimização e calibração do sistema.

3.2 A técnica de varredura-Z

Num experimento de varredura-Z, o que se mede é a potência transmitida através de uma abertura, quando um feixe gaussiano focalizado atravessa uma amostra que se move ao longo do seu eixo de propagação. Para a eliminação de efeitos lineares, a potência transmitida para a amostra numa dada posição z , é dividida pela potência transmitida quando a amostra está distante do foco, onde os efeitos não lineares não estão presentes. Tal quantidade é denominada transmitância normalizada e é expressa por $T(z)=P(z)/P(z_{\infty})$. Assim, o resultado observado é uma curva da transmitância normalizada em função da posição z da amostra.

O aparato experimental da técnica de varredura-Z é mostrado na Fig. 3.1. Usando um feixe de laser gaussiano com foco estreito, mede-se a transmitância de um meio não linear através de uma abertura finita, descrita pela grandeza S , colocada no campo distante como função da posição z da amostra, medida com respeito ao plano focal.

Figura 3.1 - Arranjo experimental da técnica de varredura-Z.

Consideremos um meio tipo Kerr, com índice de refração não linear $n_2 > 0$, que inicialmente está distante do foco ($-z$). Nesta posição, a intensidade do feixe é baixa, ocorre uma refração não linear desprezível e então $T(z) = 1$. Movendo a amostra em direção ao foco, o aumento da intensidade provoca um aumento no efeito de auto-modulação de fase, e assim o efeito de lente induzida na amostra torna-se importante. Uma lente convergente ($n_2 > 0$) colocada antes do plano focal ($-z$), tende a aumentar a difração do feixe e a transmitância na abertura é reduzida, como mostra a Fig. 3.2(a). Com a amostra no lado positivo ($+z$) do foco, o efeito de lente colima o feixe e faz com que a transmitância na abertura aumente, como se vê na Fig. 3.2(b). Quando a amostra encontra-se em $z = 0$ é como se colocássemos uma lente fina no foco, o que resulta numa mudança mínima no padrão observado no campo distante. Para finalizar a varredura, a amostra é levada muito distante do foco e a transmitância retorna ao valor linear original.

Um mínimo de transmitância pré-focal (pico), seguido por um máximo de transmitância pós-focal (vale), como ilustra a Fig. 3.2(c), é típico de uma não linearidade refrativa positiva. Não linearidades negativas ($n_2 < 0$) induzem lentes divergentes e o comportamento é completamente análogo ao anterior, fornecendo uma configuração pico-vale invertida. Esta característica é um dos grandes méritos da técnica de *varredura-Z*, pois o sinal da não linearidade é imediatamente encontrado a partir do resultado. Veremos posteriormente que a magnitude da não linearidade também pode ser encontrada de maneira bastante simples.

Durante toda a medida, o detector D_1 mede os efeitos lineares, não lineares e as flutuações do laser, enquanto que o detector D_2 mede apenas as flutuações de modo e intensidade do laser. Assim, a divisão D_1/D_2 permite eliminar as flutuações do laser.

No fenômeno anteriormente descrito, devemos alertar que consideramos somente não linearidades refrativas, supondo que não linearidades absorcivas não estão presentes. A sensibilidade da técnica à refração não linear deve-se inteiramente à abertura e sua remoção elimina o efeito. Contudo, com a remoção da abertura ($S=1$), a técnica de *varredura-Z* ainda será sensível à absorção não linear. Desta forma, o coeficiente da absorção não linear pode ser extraído em um experimento sem a abertura.

Um experimento de varredura-Z pode então determinar separadamente a absorção e a refração não linear.

Figura 3.2 - Efeito lente na técnica de varredura-Z para o caso $n_2 > 0$. Quando a amostra está antes do foco (a) o feixe aparece mais expandido na posição do diafragma. Quando está após o foco (b), o feixe tende a ser colimado. Em (c) mostramos a transmitância normalizada $T(z)$ em função da posição da amostra ao longo do eixo Z.

A técnica de varredura-Z é um método simples para medirmos mudanças de fase do campo elétrico da luz. No campo distante, a transmitância do diafragma é uma medida direta da redistribuição de intensidade induzida pela não linearidade. Porém, tal redistribuição se deve à mudança de fase induzida no campo próximo, ou seja, na amostra que está próxima ao foco. Assim, podemos concluir que há uma limitação da sensibilidade intrínseca à técnica de varredura-Z em relação a outras técnicas onde a amostra permanece fixa, uma vez que todas as amostras possuem inomogeneidades em

seu volume e irregularidades nas suas superfícies que mudam a fase da frente de onda de maneira independente da intensidade, à medida que a amostra desloca-se (efeitos lineares). Se tais efeitos são pequenos, podemos sempre subtraí-los das medidas; porém se são grandes, podem alterar o perfil gaussiano de feixe dentro da amostra e a interpretação da medida torna-se inviável. Nas próximas seções desenvolveremos uma análise quantitativa que permite determinar o valor de n_2 , a partir das medidas experimentais.

3.2.1 Refração não linear

Nesta seção descrevemos a análise quantitativa usada para determinar o valor de n_2 , a partir das medidas experimentais obtidas pela técnica de varredura-Z. O acúmulo de fase não linear induzida é dado por:

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} L \Delta n \quad (3.1)$$

Considerando o caso de não linearidades cúbicas, a variação do índice de refração é proporcional à intensidade do laser, assim,

$$\Delta n = n_2 I \quad (3.2)$$

de forma que sobre o eixo óptico temos:

$$\Delta\Phi_0 = \frac{2\pi}{\lambda} L n_2 I_0 \quad (3.3)$$

onde I_0 é a intensidade no centro do feixe e $\Delta\Phi_0$ é a fase não linear acumulada no eixo óptico. Para pequenas variações de fase, o pico e o vale de uma varredura-Z ocorrem equidistantes da posição focal. Para não linearidades cúbicas, essa distância é de aproximadamente $0.86z_0$, de forma que a diferença entre o pico e o vale é dada por [6,7]:

$$\Delta Z_{pv} = 1.7 z_0 \quad (3.4)$$

Numa medida de varredura-Z, uma quantidade facilmente medida é a grandeza ΔT_{pv} , ou seja, a diferença de transmitância entre o pico e o vale. A variação dessa quantidade em função de $\Delta \Phi_0$ e da abertura no campo distante S é [6,7]:

$$\Delta T_{pv} = 0.406(1 - S)^{0.25} |\Delta \Phi_0| \quad (3.5)$$

Assim, a partir dessas expressões é possível determinar o valor de n_2 através de uma medida de varredura-Z.

3.2.2 Absorção não linear

Alguns materiais apresentam simultaneamente refração e absorção não lineares. Nestes materiais, a presença da absorção não linear causa alterações nas medidas feitas para a determinação da refração não linear. Sabemos que altas não linearidades em materiais estão relacionadas às transições ressonantes de um ou vários fótons. A absorção não linear nestes materiais pode ser decorrente da absorção de multi-fótons, saturação da absorção de um fóton, absorção saturada reversa ou absorção dinâmica de portadores livres.

Como já afirmamos anteriormente, podemos realizar uma medida de varredura-Z sem a abertura ($S = 1$) para determinarmos o coeficiente de absorção não linear. Tal experimento é insensível à refração não linear. As curvas de transmitância obtidas neste caso são simétricas com relação ao plano focal, onde possuem uma transmitância mínima (no caso de absorção de vários fótons e absorção saturada reversa) ou transmitância máxima (no caso de saturação da absorção). Através dessas curvas pode-se determinar os coeficientes de absorção não linear das amostras.

3.2.2.1 Absorção de dois fótons

Nesta seção apresentamos uma breve análise do processo de absorção de dois fótons [8]. A secção de choque de absorção neste caso é muitas ordens de grandeza menor do que a secção de choque do processo de absorção de um fóton. Assim, o processo de dois fótons torna-se importante à medida que a intensidade de luz incidente no material aumenta [9]. Podemos escrever a susceptibilidade não linear de terceira ordem como uma quantidade complexa:

$$\chi^{(3)} = \chi_R^{(3)} + i\chi_I^{(3)} \quad (3.6)$$

onde a parte real está relacionada à refração não linear através de:

$$\chi_R^{(3)} = 2n_0^2 \epsilon_0 c n_2 \quad (3.7)$$

(aqui $n_2(\text{SI})$ está relacionado com $n_2(\text{esu})$ através da seguinte fórmula de conversão: $n_2(\text{esu}) = cn_0/40\pi n_2(\text{m}^2/\text{W})$, onde c é a velocidade da luz no vácuo em (m/s)) e a parte imaginária está relacionada ao coeficiente de absorção de dois fótons, β , através da relação:

$$\chi_I^{(3)} = \frac{n_0^2 \epsilon_0 c^2}{\omega} \beta \quad (3.8)$$

Assim, o coeficiente de absorção do material pode ser escrito como uma função da intensidade:

$$\alpha(I) = \alpha + \beta I \quad (3.9)$$

Na prática, podemos extrair tanto a refração quanto a absorção não linear através da medida de varredura-Z. Primeiramente, realiza-se uma medida sem abertura ($S=1$), que é sensível apenas à absorção não linear, tendo um mínimo em $z=0$ (linha com tracejado longo na Fig. 3.3). Em seguida, nas mesmas condições, realiza-se uma medida

com a abertura na frente do detector ($S < 1$). Neste caso, o experimento é sensível também à refração não linear (linha com tracejado curto na Fig. 3.3). Podemos observar que esta curva tem características diferentes do caso puramente refrativo, pois a absorção não linear suprime o pico e intensifica o vale. Para obtermos apenas o coeficiente de refração não linear n_2 , fazemos a divisão da curva normalizada com $S < 1$ pela correspondente com $S = 1$ (linha sólida na Fig. 3.3), o que resulta numa curva de varredura-Z onde ΔT_{pv} está de acordo com o caso puramente refrativo.

Figura 3.3 - Simulação teórica da varredura-z para o caso de amostras que apresentam absorção não linear. A curva com tracejado curto corresponde à medida com $S=0.4$. A curva com tracejado longo corresponde à medida sem abertura, $S=1$. A curva sólida é a razão entre as duas primeiras.

3.2.2.2 Absorção saturada reversa

O efeito de absorção saturada reversa (ASR) ocorre quando a seção de choque de absorção do estado excitado (σ_e) é maior do que a do estado fundamental (σ_g). Desta forma, o coeficiente de absorção efetivo do material aumenta com a intensidade do feixe de excitação. Materiais que exibem o mecanismo de ASR vêm atraindo enorme interesse devido ao seu potencial uso em dispositivos limitadores ópticos, que podem ser usados, por exemplo, para a proteção dos olhos e de sensores contra a incidência de pulsos luminosos intensos [10,11].

A eficiência do processo de ASR, e conseqüentemente do mecanismo de limitação óptica, é determinada pela razão entre as secções de choque do estado excitado e fundamental (σ_e/σ_g). Esta razão depende do comprimento de onda utilizado e da dinâmica da população dos estados excitados no intervalo de tempo do pulso do laser empregado [11]. Diversos tipos de materiais vêm sendo estudados, numa busca por aqueles que apresentem melhores características para aplicações em dispositivos de limitação óptica. Os materiais que se mostraram mais promissores para essa finalidade são os compostos macrocíclicos, como as porfirinas e fitalocianinas coordenadas com átomos metálicos [12-14]. Nestes materiais, o mecanismo de ASR usualmente advém de um processo eficiente de cruzamento de sistema de um estado singlete excitado para um estado tripleto. Uma vez que tanto o estado singlete excitado quanto o estado tripleto possuem secções de choque de absorção maiores do que o estado fundamental, o mecanismo de ASR pode ser observado.

A descrição quantitativa do fenômeno de ASR em compostos macrocíclicos é feita, de maneira geral, através de um sistema de equações de taxa que descrevem as populações dos níveis de energia mostrados na Fig. 3.4. Ao absorverem luz no comprimento de onda adequado, moléculas no estado fundamental S_0 são promovida para o estado excitado S_1 . A população criada neste estado pode relaxar para o estado fundamental S_0 , com um tempo de vida τ_1 , ou sofrer um processo de cruzamento de sistema para o estado tripleto, com um tempo de vida τ_{isc} .

Figura 3.4 – Diagrama de níveis de energia utilizado para explicar o mecanismo de ASR em compostos macrocíclicos.

Uma vez populados os estados excitados singleto e tripleto, podem ocorrer processos de absorção do estado S_1 para S_n e de T_1 para T_n , com secções de choque σ_e^S e σ_e^T , respectivamente. As contribuições dos estados S_n e T_n são desprezadas, pois a população em cada um destes estados é muito pequena, uma vez que seus tempos de vida são muito curtos. Por simplicidade, a relaxação de T_1 para S_0 também foi desprezada. Desta forma, as equações de taxa que descrevem este sistema são:

$$\frac{dn_1}{dt} = \frac{n_2}{\tau_1} - \frac{\sigma_g}{h\nu} n_1 I \quad (3.10)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = \frac{\sigma_g}{h\nu} n_1 I - \frac{n_2}{\tau_1} - \frac{n_2}{\tau_{isc}} \quad (3.11)$$

$$\frac{dn_4}{dt} = \frac{n_2}{\tau_{isc}} \quad (3.12)$$

onde σ_g é a secção de choque de absorção do estado fundamental. τ_1 é o tempo de vida do nível S_1 , e τ_{isc} é o tempo de cruzamento de sistema. Este conjunto de equações pode ser numericamente resolvido, permitindo a determinação da dinâmica da população $n_i(t)$. Assim, a evolução temporal da absorção pode ser calculada de acordo com:

$$\alpha = N \{ n_1 \sigma_g + n_2 \sigma_e^S + n_4 \sigma_e^T \} \quad (3.13)$$

onde N é a concentração, σ_g , σ_e^S e σ_e^T são as secções de choque dos níveis em questão. A partir de um ajuste dos resultados experimentais com a solução numérica do sistema de equações de taxa apresentado, pode-se determinar as secções de choque dos estados excitados, bem como o tempo de cruzamento de sistema, no caso da realização de medidas da dinâmica da absorção.

A descrição do processo de ASR apresentado nesta secção é bastante geral. Contudo, o sistema de níveis de energia utilizado para descrever esse processo em diferentes materiais depende de características específicas do meio em questão. Ainda assim, a idéia básica do processo de ASR é a mesma apresentada nesta seção e será utilizada nos capítulos referentes à apresentação dos resultados experimentais.

3.2.3 Detalhes do sistema experimental

Na Fig. 3.1 mostramos a montagem experimental da técnica de varredura-Z. Neste sistema utilizamos um laser de Nd:YAG, operando em 532 nm ou 1.06 μm , no modo fundamental TEM_{00} . Este laser trabalha simultaneamente nos regimes *mode-locked* e *Q-switched* produzindo cerca de 20 pulsos de 70 ps numa envoltória de 200 ns. A focalização do feixe na amostra é feita com uma lente de distância focal de 12 cm. A detecção do sinal de referência e do sinal transmitido pela amostra é feita por um par de detectores idênticos. Os sinais elétricos dos detectores são processados por um *box car averager*, cujo sinal de referência é fornecido pela saída de sincronismo do *Q-switch* do laser. A amostra desloca-se sobre um dispositivo de translação acionado por um motor de passo e toda a aquisição é controlada pelo computador.

Considerando que as variações de transmitância a serem detectadas são menores do que 10%, devemos ter especial atenção com as flutuações de intensidade e modo do laser. Um sistema experimental com baixa flutuação pode ser obtido usando dois braços no experimento de varredura-Z. Num desses braços é colocada a amostra não linear, enquanto que no outro se mede apenas as flutuações de modo e intensidade. A divisão entre os sinais desses dois braços nos fornece um resultado onde as flutuações são compensadas.

Para a calibração do sistema utilizamos uma amostra de dissulfeto de carbono (CS_2) líquido, cujo índice de refração não linear é alto e bem conhecido. A amostra foi acondicionada numa cela de quartzo com 2 mm de espessura. Na Fig. 3.5, apresentamos o resultado obtido para essa amostra com abertura $S \approx 0$. A intensidade utilizada foi obtida através da calibração com o valor de $n_2 = 3 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$, encontrado na literatura [6] e fornece $I = 0.5 \text{ GW/cm}^2$ para o pulso central. O caminho inverso também pode ser

feito, ou seja, a partir da potência média do laser podemos determinar I e então encontrar o valor de n_2 . O valor obtido dessa forma está em bom acordo com o valor conhecido de n_2 . A partir desse resultado concluímos que o nosso sistema está calibrado e pode ser utilizado para a realização de medidas em outros materiais.

Figura 3.5 – Medida de varredura-Z para uma amostra de CS_2 em 532 nm, $S \approx 0$, $I_0 = 0.5 \text{ GW/cm}^2$ e $w_0 = 22 \mu\text{m}$. O valor encontrado para: $n_2 = 3 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$.

3.3 Varredura-Z com análise de Fourier

Além do sistema de varredura-Z que montamos com o laser pulsado (Nd:YAG), dispomos em nosso laboratório de um sistema de varredura-Z com lasers c.w. (lasers de argônio e de corante). Utilizamos este sistema para a realização de alguns experimentos que nos permitiram estudar características térmicas de alguns materiais orgânicos. A técnica por nós utilizada, denominada de varredura-Z com análise de Fourier [15], trata-se de uma extensão experimental à técnica de varredura-Z convencional, que permite aumentar sua sensibilidade. Esta técnica é adequada para discriminar efeitos térmicos de eletrônicos lentos, como aqueles presentes em absorvedores saturáveis.

Num experimento de varredura-Z em amostras que apresentam não linearidades lentas com luz modulada, o sinal que chega ao detector para uma dada posição z da amostra tem duas componentes distintas que podem ser escritas como:

$$I_d = F(z)[I + \delta(z,t)I^2] \quad (3.14)$$

onde o primeiro e o segundo termo entre colchetes na expressão acima, estão respectivamente relacionados com a transmitância linear e não linear. A função $F(z)$ inclui a integração radial e sua dependência em z leva em conta o espalhamento de luz devido as imperfeições superficiais da amostra. O termo $\delta(z,t)$ está relacionado com a transmitância não linear de acordo com $\Delta T(z,t) = \delta(z,t)I$, onde I é a intensidade no centro do feixe na posição focal ($r=z=0$). A dependência temporal deste termo considera o tempo característico T_1 , necessário para que o efeito não linear se manifeste. No caso de um efeito eletrônico, T_1 é o tempo de relaxação do estado excitado ou para que a amostra se aqueça no caso de um efeito térmico.

O aparato experimental utilizado para as medidas de varredura-Z com análise de Fourier é mostrado na Fig. 3.6. Uma descrição completa dessa técnica pode ser encontrada na referência [15]. Aqui nos limitaremos a expor apenas alguns aspectos fundamentais. O feixe de laser é modulado numa frequência f através de um *chopper* e focalizado na amostra que se desloca ao longo do eixo z . A transmissão através de uma abertura localizada no campo distante é medida em função do tempo.

Figura 3.6 - Arranjo experimental da técnica de varredura-z resolvida em frequência. E:espelhos, D:detector, A:abertura (no caso da técnica convencional) ou um disco opaco (no caso de “EZ-scan”)

A idéia principal desse método é discriminar, através da utilização de *lock-ins*, as componentes de Fourier da evolução temporal da transmitância. Como mostraremos a seguir, as componentes pares de Fourier estão associadas exclusivamente ao sinal não linear, enquanto que as componentes ímpares estão associadas principalmente ao sinal linear. Desta forma, fazendo uma discriminação entre as componentes de Fourier estaremos fazendo uma discriminação entre os efeitos linear e não linear.

Se não houvesse efeito não linear, de acordo com a eq.(3.14), a intensidade no detector seria apenas uma onda quadrada, que como sabemos possui apenas componentes de Fourier ímpares, como mostra a Fig. 3.7 (a) e (b). Assim, um *lock-in* é colocado para amplificar apenas a componente em f do sinal, ou seja, a primeira componente de Fourier da onda quadrada. Na verdade, para um material não linear, mesmo distante do foco, o segundo termo da eq.(3.14) também contribui para a componente na frequência f , porém como as não linearidades são baixas este termo é completamente negligenciável [15]. Assim, a componente em f deve-se basicamente aos efeitos lineares. Então a saída do *lock-in* em f será [15]:

$$I_{1f} = g_1 F(z) \frac{2}{\pi} I \quad (3.15)$$

onde g_1 é o ganho do *lock-in* em f , o termo $IF(z)$ está ligado à amplitude do sinal e o termo $(2/\pi)$ é a componente de Fourier de uma onda quadrada na frequência f [15].

O segundo termo na eq.(3.14) deve-se ao efeito não linear. No caso de um efeito não linear eletrônico com tempo de relaxação T_1 finito, este termo tem forma exponencial e portanto apresenta componentes de Fourier pares e ímpares, como mostra a Fig. 3.7 (c) e (d). Assim, devemos notar que devido ao efeito não linear, surgem componentes de Fourier nas frequências pares que não apareciam no caso anterior. Tais componentes, portanto, são puramente não lineares, de forma que colocando um *lock-in* para amplificar apenas a componente em $2f$ da evolução temporal do sinal, podemos isolar a não linearidade. A saída do *lock-in* em $2f$ será [15]:

$$I_{2f} = 2g_2 F(z) I f T_1 \left(\frac{1 - e^{-1/2 f T_1}}{\sqrt{1 + (4\pi f T_1)^2}} \right) \Delta T(z, f) \quad (3.16)$$

onde g_2 é o ganho do segundo *lock-in*, o termo $IF(z)$ está ligado à amplitude do sinal e os termos restantes correspondem à componente de Fourier na frequência $2f$ de uma onda com perfil exponencial [15].

Figura 3.7 - Diagrama mostrando a idéia básica da técnica. Em (a) temos o sinal detectado sem o efeito não linear; de acordo com eq. (3.14) a transmitância é uma onda quadrada que possui apenas componentes ímpares de Fourier (b). Em (c), devido ao efeito não linear a transmitância possui um formato exponencial, gerando componentes pares de Fourier (d).

Tendo discriminado a componente linear da não linear, as saídas dos dois *lock-ins* são coletadas pelo sistema de aquisição que faz a divisão entre elas, eliminando assim a função $F(z)$ e compensando eventuais flutuações do laser. Então como resultado, temos:

$$R(z, f) = \frac{I_{2f}}{I_f} = \frac{g_2}{g_1} \pi f T_1 \frac{(1 - e^{-1/2 f T_1})}{\sqrt{1 + (4 \pi f T_1)^2}} \Delta T(z, f) \quad (3.17)$$

A expressão acima relaciona o sinal medido através dos *lock-ins* $R(z, f)$, com a transmitância não linear $\Delta T(z, f)$, em função de alguns parâmetros experimentais e do tempo de relaxação do material. A dependência de ΔT com f deve-se ao tempo finito de relaxação do meio, ou seja, no final de um ciclo da modulação o sinal não linear não desapareceu completamente quando o *chopper* já está pronto para abrir novamente. Observamos que este efeito é importante para frequências maiores que $0.2/T_1$. A

dependência de ΔT com f , no caso específico de não linearidades populacionais lentas, está relacionada a população do estado excitado, que pode ser encontrada a partir da solução da equação de taxa do sistema. Como $\Delta T(z,0)$ é proporcional à população do estado excitado, temos [15]:

$$\Delta T(z, f) = \left(\frac{1 - e^{-1/2 f T_1}}{1 - e^{-1/f T_1}} \right) \Delta T(z, 0) \quad (3.18)$$

onde $\Delta T(z,0)$ é a transmitância não linear no regime estacionário. Neste caso, a eq. (3.17) fica:

$$R(z, f) = \frac{g_2}{g_1} \pi f T_1 \frac{1 - e^{-1/2 f T_1}}{\sqrt{1 + (4\pi f T_1)^2}} \left(\frac{1 - e^{-1/2 f T_1}}{1 - e^{-1/f T_1}} \right) \Delta T(z, 0) \quad (3.19)$$

e desde que T_1 seja conhecido, podemos encontrar a transmitância não linear $\Delta T(z,0)$, que está relacionada ao índice de refração não linear n_2 .

Além de prover um aumento da sensibilidade, esta técnica é adequada para distinguir entre efeitos não lineares lentos de origem térmica e eletrônica. Para tanto, uma série de medidas de varredura-Z, com diferentes frequências de modulação, deve ser feita. Uma análise da dependência da separação pico-vale ΔZ_{pv} , com a frequência de modulação f , revela a origem do efeito. No caso de efeitos eletrônicos, ΔZ_{pv} é constante em f ($\Delta Z_{pv}=1.7z_0$). Porém, no caso de não linearidades térmicas, ΔZ_{pv} tem um comportamento aproximadamente hiperbólico com f , para frequências maiores que 5 Hz [16].

A magnitude do índice de refração não linear, bem como o coeficiente de difusão térmica (D), podem ser obtidos assumindo que a eq. (3.19) seja válida para não linearidades térmicas. Definindo ΔR_{pv} como a diferença de $R(z,f)$ para as posições do pico e do vale, podemos medir a dependência de ΔR_{pv} com f . A relação entre o tempo de resposta térmico na posição do pico, z_p e a frequência de modulação f é [16]:

$$T_{th} = \frac{w(z_p)^2}{4D} = \frac{w_0^2}{4D} \left(1 + \left[\frac{z_p(f)}{z_0} \right]^2 \right) \quad (3.20)$$

onde w_0 é a cintura do feixe e $z_p(f)$ é uma função que estabelece a posição do pico como função da frequência de modulação f , que pode ser determinada experimentalmente. Usando a expressão para $R(z,f)$ (eq. (3.19)) com o tempo de resposta T_1 dado pelo tempo térmico T_{th} (eq. (3.20)), podemos ajustar os dados experimentais e obter tanto o valor de n_2 , quanto do coeficiente de difusão térmica D .

3.4 Extensões experimentais do método de varredura-Z

Desde a introdução da técnica de varredura-Z, que foi originalmente aplicada em meios transparentes e com absorção de dois fótons, várias extensões vêm sendo introduzidas para torná-la aplicável às diferentes situações físicas, bem como para aumentar sua sensibilidade. Extensões denominadas varredura-Z com duas cores vêm sendo usadas para a determinação do coeficiente de absorção não degenerada de dois fótons e do índice de refração não linear não degenerado [17,18]. Nestes experimentos, onde é necessário que dois feixes se superponham perfeitamente no interior da amostra, um feixe forte bombeia o material na região absorciva, enquanto um feixe fraco investiga a não linearidade óptica não degenerada, induzida por modulação cruzada de fase.

No que se refere ao aumento de sensibilidade da técnica de varredura-Z, foram propostas várias extensões. Herman *et al.* [19] propuseram que a colocação de uma lente entre a amostra e o plano de detecção triplicaria a sensibilidade da técnica. D. F. Grosz *et al.* [20] propuseram uma técnica denominada varredura-Z com duas lentes, que permite medidas mais rápidas e sensíveis, onde o deslocamento da amostra é desnecessário. Até onde temos conhecimento tais técnicas não foram realizadas experimentalmente. A utilização de um feixe com perfil *top hat* permite que a sensibilidade da técnica de varredura-Z seja aumentada por um fator de 2.5 em relação ao mesmo experimento realizado com um feixe de perfil gaussiano [21]. Em 1994, T.

Xia *et al.* [22] introduziram uma modificação simples capaz de aumentar a sensibilidade de forma que seja possível medir distorções da frente de onda da ordem de $\lambda/10^4$, quando acompanhada por métodos que compensem as flutuações espaciais do perfil do feixe. Nesta técnica a abertura é trocada por um disco opaco. Assim, o padrão luminoso observado no plano de detecção assemelha-se ao halo de um eclipse solar. Utilizando-se esta modificação, pode-se aumentar em até 15 vezes a sensibilidade da técnica convencional. No entanto, devemos salientar que o uso dessa técnica requer que tenhamos um feixe gaussiano de boa qualidade, além de um alinhamento bastante cuidadoso do disco.

A maioria dos experimentos realizados com a técnica de varredura-Z foram feitos em meios tipo Kerr com resposta rápida e na região espectral onde a amostra é transparente. Nestes casos, a frequência do laser está longe de qualquer ressonância do meio, o que implica em susceptibilidade não linear baixa, sendo necessária a utilização de altas intensidades para que o efeito seja observável. Em 1994, L. C. Oliveira *et al.* [23] propuseram uma extensão da técnica que possibilita a determinação do índice de refração não linear na região absorciva com um único feixe (caso degenerado). Nesta técnica, denominada varredura-Z resolvida no tempo com um único feixe, pode-se eliminar efeitos lineares parasíticos através da detecção temporal do sinal, o que aumenta a sensibilidade da técnica convencional. Usando-se um *chopper* para modular o sinal e um microcomputador para monitorar a evolução temporal da transmitância, pode-se eliminar os efeitos lineares. A aplicabilidade desta técnica a meios rápidos é limitada pela velocidade com a qual é possível se efetuar a modulação. Esta extensão do método permite a medida de distorções não lineares da frente de onda da ordem de $\lambda/10^4$.

No que diz respeito à resolução temporal, a extensão experimental mais utilizada é aquela onde dois feixes, um de excitação e outro de prova, incidem na amostra durante a execução de um experimento de varredura-Z. Este método, introduzido por Wang *et al.* [24], permite a resolução temporal de processos rápidos em um intervalo limitado pela duração do pulso utilizado (43 ps), e pelo tempo de atraso entre o pulso de excitação e o de prova (1ns). Para a investigação da dinâmica de processos não lineares num intervalo temporal entre 5 ns e 1 ms, pode-se utilizar um laser de prova *cw* [25].

No próximo capítulo apresentaremos uma extensão experimental à técnica de varredura-Z, denominada varredura-Z com trem de pulsos [26], por nós desenvolvida, na qual utilizamos a envoltória de um laser *Q-switched/mode-locked* para distinguir processos rápidos de efeitos acumulativos.

3.5 Referências bibliográficas

- [1] M. J. Weber, D. Milam and W. L. Smith, *Opt. Eng.* **17**, 463 (1978).
- [2] S. R. Friberg and P.W. Smith, *IEEE J. Quantum Electronics.* **QE-23**, 2098 (1987).
- [3] R. Aida, L. L. Chase and S.A. Payne, *J. Opt. Soc. Am.* **B4**, 875 (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 and E. W. Van Stryland, *Opt. Lett.* **14**, 995 (1989).
- [7] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. Wei, D. Hagan, and E. W. Van Stryland, *IEEE J. Quantum Electronics.* **QE-26**, 760 (1990).
- [8] A. S. Duarte, *Desenvolvimento de um sistema de medição do índice de refração não linear*, Tese de Mestrado apresentada ao IFGW, UNICAMP, 1992.
- [9] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, John Wiley & Sons Inc., 1984.
- [10] T. H. Wei, D. J Hagan, M. J. Sence, E. W. Van Stryland, J. W. Perry, and D. R. Coulter, *Appl. Phys. B* **54**, 46 (1992).
- [11] J. S. Shirk, *Optics & Photonics News*, April 2000, pp. 19.
- [12] J. W. Perry, K. Mansour, I. Y. S. Lee, X. L. Wu, P. V. Bedworth, C. T. Chen, D. Ng, S. R. Marder, P. Miles, T. Wada, M. Tian, and H. Sasabe, *Science* **273**, 1533 (1996).
- [13] J. S. Shirk, R. G. S. Pong, F. J. Bartoli, and A. W. Snow, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1880 (1993).
- [14] T. C. Wen, I. D. Lian, *Synt. Met.* **83**, 111 (1996).
- [15] C. R. Mendonça, L. Misoguti, and S. C. Zilio; *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2094 (1997) e C. R. Mendonça, *Desenvolvimento e aplicação da técnica de varredura-Z resolvida em frequência*, Tese de Mestrado apresentada ao IFSC, USP, 1996.

-
- [16] C. R. Mendonça, M. M. Costa, J. A. . Giacometti, F. D. Nunes, and S. C. Zilio, *Electron. Lett.* **34**, 116 (1998).
- [17] H. Ma, A. S. L. Gomes, Cid B. Araújo, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2666 (1991).
- [18] M. Sheik-Bahae, J. Wang, R. DeSalvo, D. J. Hagan and W. Van Stryland, *Opt. Lett.* **17**, 258 (1992).
- [19] J. A. Hermann and B. Chapple, *Appl. Mod. Opt.* **38**, 1035 (1991).
- [20] D. F. Groz, H. L. Fragnito, and E. Palange, *The Two Lenses Z-scan Technique* (1994).
- [21] W. Zhao and Palffy-Muhoray, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1613 (1993).
- [22] T. Xia, D. J. Hagan, M. Sheik-Bahae and E. W. Van Stryland, *Opt. Lett.* **19**, 317 (1994)
- [23] L. C. Oliveira, and S. C. Zilio, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 2121 (1994).
- [24] J. Wang, M. Sheik-Bahae, A. A. Said, D. J. Hagan, and E. W. Stryland, *J. Opt. Soc. Am.* **11**, 1009 (1990).
- [25] D. O Caplan, G. S. Kanter, and P. Kumar, *Opt. Lett.* **21**, 1324 (1996).
- [26] L. Misoguti, C. R. Mendonça, and S. C. Zilio, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1531 (1999).

“Diante dos fatos nem rir nem chorar, mas compreender.”

Spinoza

Capítulo 4 - A técnica de varredura-z com trem de pulsos

4.1 Introdução

A investigação das propriedades ópticas não lineares de materiais orgânicos tem sido objeto de estudo de muitos trabalhos teóricos e experimentais, devido à possibilidade de serem utilizados em dispositivos fotônicos [1,2]. Como vimos, a operação destes dispositivos está baseada na variação do índice de refração induzida pela luz, que por sua vez está relacionada à parte real da susceptibilidade não linear de terceira ordem. Além disso, outros aspectos que motivam o estudo dos materiais orgânicos são o desenvolvimento de novos materiais com altas não linearidades e curtos tempos de resposta, e a busca pelo entendimento de suas origens.

De acordo com o que foi apresentado no Capítulo 2, a origem da não linearidade pode estar relacionada a vários processos físicos diferentes, que podem, em princípio, ser distinguidos pelos seus tempos de resposta, através do uso de diferentes técnicas experimentais. Dentre os vários métodos empregados para a investigação de não linearidades de terceira ordem, a técnica de varredura-Z destaca-se por sua sensibilidade e simplicidade experimental [3,4]. No entanto, da maneira

como foi proposta por Sheik-Bahae *et al.* [3,4], esta técnica não permite a determinação dos tempos de resposta das não linearidades investigadas. Sendo assim, Wang *et al.* [5] introduziram um método de excitação e prova que, aliado à técnica de varredura-Z, permite a resolução temporal de processos rápidos, em um intervalo limitado pela duração do pulso utilizado (43 ps), e pelo tempo de atraso entre os pulsos (1ns). Recentemente, Samoc *et al.* [6] usaram esta técnica para o estudo de polímeros conjugados no regime de femtosegundos.

Nas técnicas de excitação e prova para a investigação da dinâmica de processos não lineares, num intervalo temporal entre 5 ns e 1 ms, pode-se utilizar um laser de prova *cw* [7]. Neste caso, podem ser observados processos lentos como difusão e recombinação de portadores livres, assim como mudanças termicamente induzidas no índice. Do ponto de vista operacional, desde que estes métodos usam dois feixes colineares, pode haver problemas para a obtenção de uma sobreposição perfeita dos feixes e também para sua separação após a passagem pela amostra. Além disso, esta técnica permite apenas a observação da evolução temporal dos efeitos não lineares após a excitação da amostra e não durante o processo de excitação. Isto significa que a formação da não linearidade em processos cumulativos não pode ser acompanhada. Por exemplo, medidas de varredura-Z em saís de polianilina resultam em índices de refração não linear com diferentes sinais quando medidos com pulsos de picosegundos e com o trem de pulsos de um laser *Q-switched/mode-locked* [8,9]. Esta discrepância deve-se provavelmente a processos acumulativos e métodos para identificá-los são necessários. Este tipo de preocupação foi exposto recentemente em medidas realizadas em uma solução de fitalocianina, onde usando um pulso de 18 ps observou-se uma não linearidade positiva, em consequência de um efeito eletrônico rápido [10]. No entanto, quando todo o envelope de um laser *Q-switched/mode-locked* foi usado, observou-se uma não linearidade de sinal oposto, que deve estar relacionada ao efeito de lente térmica. Nesta investigação, da mesma maneira que nos demais trabalhos, os autores não se preocupam em analisar o processo de formação da não linearidade, ou seja, o processo acumulativo e sua evolução temporal não são investigados.

Para sanar esta dificuldade e permitir a investigação da dinâmica da resposta não linear, elaboramos uma extensão experimental à técnica de varredura-Z, denominada varredura-Z com trem de pulsos [11], que será apresentada neste

capítulo. Neste método, que utiliza apenas um feixe, o trem de pulsos de um laser *Q-switched/mode-locked* é empregado para estudar a dinâmica do processo não linear no intervalo de 10-1000 ns, permitindo a discriminação entre processos rápidos e acumulativos.

4.2 Descrição da técnica

Como vimos na seção anterior, a técnica de varredura-Z com trem de pulsos, da mesma forma que a técnica de varredura-Z com dois feixes, permite a discriminação entre efeitos não lineares rápidos e lentos, com a vantagem de permitir a investigação de processos acumulativos. A montagem experimental utilizada é idêntica à da técnica de varredura-Z convencional [3,4]. Como laser de excitação utilizamos o segundo harmônico de um laser de Nd:YAG *Q-switched/mode-locked*, que produz pulsos de 70 ps em 532 nm, em trens de pulsos contendo 20 pulsos (separados por 13.2 ns) a uma taxa de repetição de 10 Hz. Essa baixa taxa de repetição é utilizada para evitar processos acumulativos entre trens de pulsos (envoltória *Q-switch*) consecutivos. O diâmetro do feixe no plano focal é de 40 μm , sendo as amostras líquidas colocadas em uma cubeta de quartzo com 2 mm de caminho óptico. O sinal é adquirido através de um dectetor rápido (tempo de resposta de 1 ns) e então levado para um osciloscópio digital de 400 MHz. Este osciloscópio é disparado por um pulso originado na caixa de controle do *Q-switch*, com um atraso ajustado através de um *box-car*. O osciloscópio perfaz várias médias e então o resultado é transferido para o computador através de um sistema de aquisição.

Quando a amostra está longe do plano focal adquirimos o trem de pulsos semelhante ao ilustrado na Fig. 4.1. Nesta posição, nenhum efeito não linear é esperado. O computador encontra a posição e a altura de cada pico e o mais intenso é arbitrariamente denominado de “0”. A altura de cada pico é proporcional à fluência ($F = \int I(t')dt'$) de cada pulso, tendo em vista que o sistema de detecção tem um tempo de resposta muito mais longo do que a duração do pulso (70 ps). O valor absoluto da fluência do pulso pode ser encontrado pela determinação cuidadosa da potência média do pulso e da cintura do feixe no plano focal w_0 . Por outro lado, o valor absoluto da intensidade pode ser encontrado através de uma medida de

varredura-Z, para cada pulso em uma amostra cujas propriedades não lineares sejam bem conhecidas. No nosso caso utilizamos o CS₂.

Para a execução das medidas de calibração da intensidade em 532 nm, deve-se assegurar que o cristal gerador de segundo harmônico do laser utilizado esteja perfeitamente alinhado. Observamos que pequenas alterações no ângulo desse cristal afetam tanto o perfil temporal, quanto o perfil espacial do laser, o que pode conduzir a problemas na interpretação dos resultados obtidos com a técnica de varredura-Z, sobretudo no caso de efeitos acumulativos. Essa distorção no perfil temporal e espacial da envoltória *Q-switch* em segundo harmônico, está relacionado com as condições de casamento de fase. A investigação desse processo, bem como uma análise teórica dos perfis obtidos, pode ser encontrada no Apêndice A.

Figura 4.1 – Trem de pulsos adquirido quando a amostra está longe do foco. Os pulsos estão separados por 13.2 ns.

Para processos eletrônicos rápidos (tempo de resposta menor do que a duração do pulso), cada pulso individual apresenta um efeito não linear proporcional à sua intensidade, caracterizando uma não linearidade instantânea. À medida que a amostra é deslocada em torno do foco, a forma global da envoltória *Q-switch* não se altera, mas somente sua altura. Porém, para efeitos com tempos de resposta superiores a alguns nanosegundos, cada pulso apresenta uma contribuição acumulativa oriunda dos pulsos anteriores, o que provoca uma distorção na envoltória *Q-switch*, principalmente em seu lado direito, conforme mostra a Fig. 4.2

para uma solução de DR1. Esses comportamentos são ilustrados esquematicamente na Fig. 4.3

Figura 4.2 – Envoltória do trem de pulsos para a solução de DR1 quando a amostra está longe do foco (círculos abertos), próxima ao pico de transmitância (triângulos) e próxima ao vale (quadrados) de uma medida de varredura-Z.

Figura 4.3 - Ilustração da técnica de varredura-Z com trem de pulsos: (a) O tempo de resposta do material é mais curto que a separação entre os pulsos. Assim, efeitos acumulativos não são gerados. (b) O tempo de resposta da não linearidade é lento. Neste caso, a contribuição dos pulsos anteriores passa a ser importante, originando processos acumulativos.

Para executar medidas de varredura-Z com o trem de pulsos, a amostra é deslocada em torno do foco e a cada posição z , um trem de pulsos é registrado. A altura do pico para cada tempo é normalizada à sua correspondente para a amostra

longe do foco. Com este procedimento, gera-se um conjunto de curvas de varredura-Z, uma para cada pico, e a variação de transmitância entre o pico e o vale, ΔT_{pv} , pode ser então determinada. Repetindo-se a medida sem a abertura ($S=1$) elimina-se a absorção não linear, conforme discutido no Capítulo 3. Usando a expressão $\Delta T_{pv}=0.406 (1-S)^{0.25} \Delta\phi_{NL}$, obtém-se a fase não linear, $\Delta\phi_{NL}=(2\pi/\lambda)\Delta n L_{ef}$, onde λ é o comprimento de onda, $L_{ef}=(1-e^{-\alpha L})/\alpha$ e Δn é a mudança no índice de refração induzida pela luz.

Este procedimento permite mapear a evolução temporal da não linearidade ao longo da envoltória *Q-switch* e assim verificar se o processo não linear é cumulativo ou instantâneo. Se o conjunto de ΔT_{pv} é proporcional à intensidade dos pulsos da envoltória, temos um efeito instantâneo com tempo de resposta menor que 5 ns. Porém, se o conjunto de ΔT_{pv} não segue o perfil de intensidade dos pulsos do envelope, temos efeitos acumulativos presentes no processo não linear.

4.3 Análise teórica

Na seção 2.8, mostramos que no caso de não linearidades ressonantes podem existir duas contribuições para o processo não linear: uma surgindo de efeitos eletrônicos rápidos e outra de processos acumulativos lentos relacionados à população do estado excitado [12]. Para uma não linearidade instantânea, com tempos de resposta menores que a largura do pulso do laser, obtém-se para um pulso temporalmente gaussiano: $\langle \Delta n \rangle_j = \frac{n_2 I_j}{\sqrt{2}}$, onde I_j é a intensidade do j -ésimo pulso e n_2 é o índice de refração não linear associado ao termo coerente [4]. Por outro lado, para não linearidades acumulativas que apresentam um tempo de decaimento muito maior que a largura do pulso, obtém-se, independentemente do perfil temporal do pulso: $\langle \Delta n_c \rangle_j = \frac{n_{2c} F_j}{2}$, onde $F_j = \int I_j(t') dt'$ é a fluência do pulso e n_{2c} é o índice de refração não linear cumulativo relacionado à população do estado excitado [4]. Contudo, o efeito acumulativo e a subsequente relaxação dos pulsos anteriores devem ser levados em conta e a mudança total no índice de refração observada no j -ésimo pulso pode ser escrita como:

$$\langle \Delta n \rangle_j = \frac{n_2 I_j}{\sqrt{2}} + \frac{n_{2C}}{2} \sum_{i < j} F_i \exp\{-(j-i)\Delta t / \tau\} \quad (4.1)$$

onde Δt é o intervalo de tempo entre dois pulsos consecutivos no trem de pulso (13.2 ns no nosso caso). Assim, o primeiro termo da eq. (4.1) é oriundo de efeitos não lineares rápidos (sub-nanosegundos) enquanto que a somatória leva em conta as contribuições que se acumularam (e relaxaram com tempo característico τ) nos pulsos anteriores ao j -ésimo. Esta equação pode ser usada para ajustar os dados experimentais e permite a determinação do tempo de resposta do processo cumulativo, bem como dos índices de refração não lineares. Nesse ponto, gostaríamos de enfatizar que embora a técnica permita uma determinação imediata da dinâmica do efeito (acumulativo ou instantâneo), a determinação do tempo de resposta do efeito lento depende do ajuste da eq. (4.1) aos dados experimentais. A expressão mostrada nesta seção é bastante geral. Contudo, para cada material é necessário um ajuste cuidadoso que leve em conta características próprias do meio em questão e assim, outros processos acumulativos podem ser acrescentados, de maneira fenomenológica, para explicar a resposta do material.

4.4 Demonstração da técnica

Tendo descrito a técnica de varredura-Z com trem de pulsos experimental e teoricamente, pretendemos agora, para demonstrar seu funcionamento, aplicá-la a alguns materiais cujas propriedades ópticas não lineares já foram amplamente estudadas. Para essa finalidade, foram escolhidos o clorofórmio (CHCl_3), o benzeno e uma solução do corante *Disperse Red 1* (DR1) dissolvida em etanol (concentração de $8.5 \times 10^{-3} \text{ mg/cm}^3$), que são materiais que apresentam diferentes comportamentos temporais. O corante DR1 é um composto azo-aromático que apresenta o processo de foto-isomereização *trans-cis*, que vem sendo utilizado em dispositivos moleculares de armazenamento óptico [13]. No nosso caso, estamos interessados apenas na origem do efeito não linear de terceira ordem relacionado ao processo ressonante. O clorofórmio e o benzeno são materiais que já foram investigados anteriormente através de experimentos de *Optical Kerr Gate* e apresentam não linearidades 20 e 3 vezes menores do que o CS_2 , respectivamente [14].

A Fig. 4.4 apresenta a variação induzida no índice de refração obtida através da técnica de varredura-Z com trem de pulsos para as amostras estudadas. Na Fig. 4.4(a), apresentamos o resultado para a amostra de CS₂ (material de referência). Podemos observar que para esse material Δn segue a envoltória *Q-switch*, indicando um efeito rápido não acumulativo. Este resultado demonstra a confiabilidade dessa técnica, uma vez que o tempo de resposta do efeito não linear nesta amostra é da ordem de alguns picosegundos. Para o clorofórmio, Δn segue a envoltória *Q-switch*, indicando um efeito rápido não acumulativo. O resultado apresentado na Fig. 4.4(b) foi obtido com uma potência média de 4.4 mW, que corresponde a uma intensidade de 13 GW/cm² para o pico “0”, calibrada através da amostra de CS₂. Ajustando os dados experimentais ao primeiro termo da eq. (4.1) encontramos um valor positivo para n_2 igual a $(1.2 \pm 0.2) \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$. Esse valor é 25 vezes menor do que o valor obtido para o CS₂, o que demonstra uma boa concordância com a razão 1:20 reportada na Ref. 14.

Figura 4.4 – Mudança no índice de refração induzida pela luz ao longo do trem de pulsos para o CS₂ (a), clorofórmio (b), benzeno (c) e solução de DR1 (d). As linhas representam os ajustes obtidos através da eq. (4.1), com os parâmetros expostos no texto.

O comportamento obtido para a mudança do índice de refração no benzeno, mostrado na Fig. 4.4(c), revela claramente a coexistência de um processo rápido e de um efeito acumulativo com sinais invertidos. No início do trem de pulsos, Δn tem a tendência de seguir a envoltória *Q-switch*. Porém, após alguns pulsos, o efeito acumulativo negativo suplanta o processo rápido. Esta medida foi realizada com uma potência média de 2.8 mW, o que corresponde a uma intensidade de 8.3 GW/cm² no pulso central. A linha tracejada representa o ajuste obtido com a eq. (4.1), tendo sido utilizados os parâmetros $n_2 = (4.5 \pm 0.7) \times 10^{-15}$ cm²/W, para o processo instantâneo e $n_{2c} = -(1.2 \pm 0.2) \times 10^{-5}$ cm²/J para o efeito acumulativo. O tempo de relaxação, τ , deste processo é muito mais longo que a duração da envoltória *Q-switch* e não pode ser determinado com exatidão. O valor encontrado para o índice de refração não linear do processo instantâneo é aproximadamente duas vezes menor do que o valor apresentado na Ref. 14. Nossa interpretação para o efeito acumulativo observado é de que ele esteja relacionado com um processo de bolhas de cavitação induzidas pelo laser [15]. Para verificarmos esta hipótese utilizamos a técnica de varredura-Z com dois feixes, onde através de um laser de He-Ne *cw* determinamos o tempo de vida do efeito acumulativo negativo. O valor de 50 μ s, encontrado para o tempo de vida, é típico para processos de bolhas de cavitação. Este efeito é muito sensível à presença de impurezas no volume focal. Sendo assim, ele pode ser observado mesmo para amostras transparentes quando são utilizadas altas intensidades luminosas.

Finalmente, a Fig. 4.4(d) apresenta a mudança no índice de refração induzida pela luz para uma solução de *Disperse Red1* [16], obtida com uma potência média de 0.1 mW, que corresponde a uma intensidade do pulso central de 0.3 GW/cm². Neste caso, observamos uma não linearidade predominantemente acumulativa. O ajuste destes dados à eq. (4.1), mostrado pela linha sólida na figura, fornece o valor $n_{2c} = -(5.4 \pm 0.8) \times 10^{-4}$ cm²/J. Novamente, o tempo de relaxação da não linearidade acumulativa é muito longo para ser determinado com a presente técnica. Acreditamos que o efeito acumulativo observado neste material esteja relacionado a processos térmicos, uma vez que a luz laser utilizada neste experimento é intensamente absorvida por este composto. Deste modo, os resultados mostrados até aqui, indicam claramente que esta técnica pode ser utilizada para a discriminação entre não linearidade rápidas e acumulativas em novos materiais.

Além do trem de pulsos completo da envoltória *Q-switch*, também podemos utilizar uma célula *Pockels* entre dois polarizadores cruzados, para truncar a primeira metade da envoltória *Q-switch*. Nesta configuração, o primeiro pulso da envoltória é suficientemente intenso para possibilitar a observação de efeitos eletrônicos rápidos antes do aparecimento dos efeitos acumulativos. Na Fig. 4.5 mostramos o trem de pulsos truncado usado neste tipo de experimento. Resultados obtidos com essa configuração serão apresentados nos capítulos posteriores.

Figura 4.5 – Envoltória do trem de pulsos truncado.

Os resultados apresentados até aqui comprovam a aplicabilidade da extensão à técnica de varredura-Z, por nós proposta, para a discriminação entre processos rápidos e acumulativos. Esse método emprega o trem de pulsos para mapear a evolução temporal da não linearidade ao longo da envoltória *Q-switch* e pode ser aplicado com outras técnicas ópticas não lineares como, por exemplo, experimentos de *Optical Kerr Gate*. O desenvolvimento e a utilização desse método são extremamente importantes para que possamos, além da magnitude, determinar a dinâmica do processo não linear. A seguir apresentamos alguns resultados da aplicação dessa técnica aos materiais que foram objetos de estudo de nosso programa de doutorado.

4.5 Referências bibliográficas

- [1] G. T. Boyd, *Polymers for nonlinear optics*, em *Polymers for Electronic and Photonic Applications*, editado por C. P. Wong, (Academic, Boston, Mass., 1993) pp. 467-505.
- [2] M. G. Kuzysk, *Polymers as third order nonlinear optical materials*, em *Polymers for Electronic and Photonic Applications*, editado por C. P. Wong, (Academic, Boston, Mass., 1993) pp. 467-505.
- [3] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, and E. W. Van Stryland, *Opt. Lett.* **14**, 995 (1989).
- [4] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. Wei, D. Hagan, and E. W. Van Stryland, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-26**, 760 (1990).
- [5] J. Wang, M. Sheik-Bahae, A. A. Said, D. J. Hagan, and E. W. Stryland, *J. Opt. Soc. Am.* **B11**, 1009 (1990).
- [6] M. Samoc, A. Samoc, and B. Luther-Davies, *J. Opt. Soc. Am.* **B15**, 817 (1998).
- [7] D. O Caplan, G. S. Kanter, and P. Kumar, *Opt. Lett.* **21**, 1324 (1996).
- [8] M. Samoc, A. Samoc, B. Luther-Davies, J. Swiatkiewicz, C. Q. Jin, and W. White, *Opt. Lett.* **20**, 2478 (1995).
- [9] D. V. Petrov, A. S. L. Gomes, C. B. de Araújo, J. M. Souza, W. M. de Azevedo, J. V. de Melo, and F. B. Diniz, *Opt. Lett.* **20**, 554 (1995).
- [10] T. H. Wei, T. H. Huang, and M. S. Lin, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2505 (1998).
- [11] L. Misoguti, C. R. Mendonça, and S. C. Zilio, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1531 (1999).
- [12] Y. Pang, M. Samoc, and P. N. Prasad, *J. Chem. Phys.* **94**, 5282 (1991).
- [13] P. Rochon, J. Gosselin, A. Natanshon, and S. Xie, *Appl. Phys Lett.* **60**, 4 (1992).
- [14] P. P. Ho, and R. R. Alfano, *Phys. Rev. A* **20**, 2170, (1979).
- [15] P. Giovanneschi and D. Dufresne, *J. Appl. Phys.* **58**, 651 (1985).
- [16] M. Irie and W. Schnabel, *Macromolecules* **14**, 1246 (1981).

“Não sei como posso parecer aos olhos do mundo, mas quanto a mim, vejo-me apenas como um menino brincando na praia e me divertindo em encontrar de quando em quando um seixo mais liso ou uma concha mais bonita, enquanto o grande oceano da verdade jaz incógnito à minha frente.”

Isaac Newton

Capítulo 5 - Dinâmica da não linearidade da bis-fitalocianina de Yb

5.1 Introdução

Fitalocianinas são moléculas orgânicas macrocíclicas planares que podem exibir altos valores para a susceptibilidade de terceira ordem como consequência de sua alta conjugação [1]. Para alterar as propriedades ópticas não lineares, pode-se aumentar o tamanho da molécula pela adição de anéis periféricos ou construindo-se estruturas em camadas, denominadas de bis-fitalocianinas, nas quais dois anéis fitalocianínicos são coordenados a um íon central metálico. Devido à sua excelente estabilidade e a possibilidade de alterar suas propriedades ópticas através de mudanças em sua estrutura, fitalocianinas e bis-fitalocianinas são materiais promissores para a manufatura de dispositivos ópticos. Desta forma, elas representam uma classe de compostos que vêm atraindo uma atenção considerável em decorrência do seu potencial uso em dispositivos limitadores ópticos para a proteção dos olhos e sensores de pulsos intensos de luz. [2]

O princípio básico de funcionamento de dispositivos limitadores ópticos baseia-se no mecanismo de absorção saturada reversa (ASR), que ocorre quando a

seção de choque de absorção do estado excitado é maior do que a do estado fundamental, conforme mostramos no Cap. 3. Este mecanismo, usualmente advém de um processo eficiente de cruzamento entre sistemas de um estado singleto excitado para um estado tripleto, que compete com o decaimento radiativo direto para o estado fundamental. Como a eficiência da ASR depende diretamente das propriedades dos estados excitados, faz-se necessária a sua caracterização. Tendo em vista a procura por novos materiais que apresentem ASR, assim como a necessidade de métodos para caracterizá-los, acreditamos que a utilização da técnica de varredura-Z com trem de pulsos (apresentada no Capítulo anterior) possa contribuir para esse tipo de investigação.

Com este objetivo, neste capítulo estudamos as propriedades ópticas lineares e não lineares em uma solução de bisftalocianina de Yb (YbPc_2), cuja molécula é apresentada na Fig. 5.1. Este composto, constituído de dois anéis ftalocianínicos, coordenados através de um átomo de Yb, tem sido amplamente estudado principalmente no que diz respeito a suas propriedades de fotocondutividade e reatividade química. Através da técnica de varredura-Z com trem de pulsos, estudamos a dinâmica da resposta óptica não linear refrativa e absorciva nesta molécula em 532 nm. Observamos o mecanismo de ASR e determinamos os parâmetros espectroscópicos dos estados excitados. Foram também realizadas medidas de absorção linear e fluorescência, que auxiliaram na interpretação dos resultados obtidos com a técnica de varredura-Z com trem de pulsos.

Figura 5.1 – Molécula de bis-ftalocianina de Yb.

5.2 Propriedades ópticas lineares da YbPc₂

Para a investigação das propriedades ópticas da YbPc₂, essa molécula foi sintetizada de acordo com o método descrito na Ref. 3. Primeiramente, uma mistura de acetato de fitalonitrila (1:8 molar) foi aquecida a uma temperatura de 300⁰ C por duas horas. O produto foi purificado através de uma coluna cromatográfica, dissolvido em clorofórmio até uma concentração de $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ e caracterizado em um espectrofotômetro na região do ultra-violeta e do visível. Todos os experimentos, incluindo aqueles que usam a técnica de varredura-Z, foram realizados com a amostra colocada em um cubeta de quartzo com 2 mm de caminho óptico.

A Fig. 5.2 mostra que o espectro de absorção da solução de YbPc₂ é bastante similar ao observado na literatura para outras moléculas de bis-ftalocianinas com diferentes íons metálicos. Este espectro está de acordo com o diagrama de níveis de energia da LuYbPc₂ apresentado na Ref. 4, mostrado também na Fig. 5.2.

Figura 5.2 – Espectro de absorção da solução de YbPc₂. Na inserção temos o diagrama de níveis de energia para a LuYbPc₂ obtido através de cálculos com o método VEH (*valence-effective Hamiltonian*) [4].

A estrutura por volta de 650 nm, denominada de banda Q, é atribuída às transições dos estados orbitais moleculares separados $\pi(a_{2u})$ para os orbitais $\pi^*(e_g^*)$. A banda em torno de 460 nm corresponde à transição dos níveis profundos $\pi(e_g)$ para os orbitais semi-ocupados $\pi(a_{2u})$, enquanto a banda B (Soret), que aparece na região do ultra-violeta, é atribuída à transição entre os níveis $\pi(b_{2u})$ e $\pi^*(e_g^*)$. De acordo com o espectro de absorção, tanto a banda Q quanto à transição $e_g \rightarrow a_{2u}$ podem, em princípio, ser excitadas quando luz em 532 nm (comprimento de onda do laser utilizado nos experimentos de óptica não linear) é utilizada. Para comprovarmos se realmente a banda Q e a transição $e_g \rightarrow a_{2u}$ são excitadas por luz em 532 nm, realizamos medidas do espectro de fluorescência da solução de YbPc₂ em clorofórmio, que está apresentado na Fig. 5.3. A concentração da amostra utilizada nessas medidas foi de 3×10^{16} moléculas/cm³ [5]. Podemos observar duas emissões distintas, uma em torno de 550 nm e outra em torno de 697 nm. Estas duas emissões correspondem aos decaimentos da transição $e_g \leftarrow a_{2u}$ e da banda Q, respectivamente. Desta forma, fica claro que para excitação em 532 nm, tanto a banda Q, quanto a transição $e_g \rightarrow a_{2u}$, participam dos processos ópticos envolvidos. Medidas do espectro de fluorescência realizadas com excitação em outros comprimentos de onda (362 nm, 460 nm e 592 nm) corroboram essa afirmação. O resultado apresentado na Fig. 5.3 nos permite dizer que a transição $e_g \rightarrow a_{2u}$ é o principal caminho de excitação, uma vez que a fluorescência observada em torno de 550 nm é mais intensa. A fluorescência menos intensa (aproximadamente 15% do total), observada em torno de 697 nm (banda Q), indica a presença de um caminho secundário para o mecanismo de excitação. Os tempos de vida das fluorescências observadas para excitação em 532 nm são de 4 ns, para a emissão em torno de 550 nm e de 5 ns, para a emissão em torno de 697 nm [5].

De acordo com o resultados apresentados nesta seção, podemos propor um diagrama de níveis de energia (apresentado na próxima seção) que será utilizado para explicar a origem das não linearidades ópticas [5, 6].

Figura 5.3 – Espectro de fluorescência da solução de YbPc₂ para excitação em 532 nm.

5.3 Dinâmica das propriedades ópticas não lineares da YbPc₂

A dinâmica das propriedades ópticas não lineares na solução de YbPc₂ foi investigada através da técnica de varredura-Z com trem de pulsos em 532 nm [6,7]. O aparato experimental e a descrição desta técnica foram apresentados no capítulo anterior e nenhum detalhe será apresentado aqui. A Fig. 5.4 mostra o resultado experimental obtido para a absorção não linear com o pulso completo (círculos sólidos) e truncado pela célula Pockels colocada entre dois polarizadores cruzados (círculos abertos).

Figura 5.4 – Absorção não linear ao longo do trem de pulsos. Os círculos sólidos correspondem ao trem de pulsos completo, enquanto os círculos abertos são os resultados obtidos com o envelope truncado. As linhas representam as curvas teóricas com parâmetros dados no texto.

Para explicarmos estes resultados, vamos considerar o diagrama de seis níveis de energia ilustrado na Fig. 5.5, que é uma simplificação do diagrama mostrado na Fig. 5.2, porém é mais complexo que aquele apresentado na Fig. 3.4.

Figura 5.5 – Modelo de seis níveis utilizado para simular os resultados experimentais.

Existem dois estados iniciais possíveis, $|0\rangle$ e $|1\rangle$, pois duas bandas distintas ($a_{2u} \rightarrow e_g^*$ e $e_g \rightarrow a_{2u}$) podem absorver no comprimento de onda laser utilizado. Excitadas por um laser em 532 nm, moléculas no estado $|0\rangle$ podem ser promovidas para o nível $|1\rangle$, enquanto moléculas no nível $|1\rangle$ podem ser excitadas para o nível $|2\rangle$. Um processo de absorção de dois fótons ($e_g \rightarrow e_g^*$) poderia também ser considerado. No entanto, nós observamos que ele tem pouca influência nos resultados observados. Por outro lado, moléculas excitadas para o nível $|1\rangle$ podem decair radiativamente para o nível $|0\rangle$, enquanto que aquelas excitadas para o nível $|2\rangle$ podem, tanto decair radiativamente para o nível $|1\rangle$, quanto sofrerem um cruzamento entre sistemas para o estado tripleto $|4\rangle$. Os estados excitados singleto $|3\rangle$ e tripleto $|5\rangle$ têm um tempo de vida muito curto, não apresentando assim população. As equações de taxa usadas para descrever as frações de moléculas, n_i , em cada nível são:

$$\frac{dn_0}{dt} = -n_0 W_{01} + \frac{n_1}{T_{10}} \quad (5.1)$$

$$\frac{dn_1}{dt} = n_0 W_{01} - n_1 W_{12} + \frac{n_2}{T_{21}} - \frac{n_1}{T_{10}} \quad (5.2)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = n_1 W_{12} - \frac{n_2}{T_{21}} - \frac{n_2}{T_{isc}} \quad (5.3)$$

$$\frac{dn_4}{dt} = \frac{n_2}{T_{isc}} \quad (5.4)$$

onde $W_{01} = \sigma_{01} I / h\nu$ e $W_{12} = \sigma_{12} I / h\nu$ são as taxas de transição; T_{10} e T_{21} são os tempos de vida dos níveis $|1\rangle$ e $|2\rangle$, respectivamente, e T_{isc} é o tempo de cruzamento inter-sistema. Este conjunto de equações foi numericamente resolvido, utilizando-se o

padrão de intensidade do trem de pulsos do laser *Q-switched/mode-locked* usado nos experimentos, permitindo a determinação da dinâmica da população $n_i(t)$. A evolução temporal da absorção não linear pode ser calculada de acordo com:

$$\alpha(t) = N\{n_0\sigma_{01} + n_1\sigma_{12} + n_2\sigma_{23} + n_4\sigma_{45}\} \quad (5.5)$$

onde N é a concentração, e σ_{23} e σ_{45} são as secções de choque dos estados excitados. As secções de choque dos estados iniciais σ_{01} e σ_{12} foram determinadas pelas medidas da absorção linear em 532 nm ($\alpha_0 = N[\sigma_{01} + \sigma_{12}]$), utilizando-se à razão entre as secções de choque obtidas pela medida de fluorescência ($\sigma_{01}/\sigma_{12} \approx 5$). Tal procedimento resultou em $\sigma_{01} = (2.4 \pm 0.2) \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ e $\sigma_{12} = (0.5 \pm 0.1) \times 10^{-18} \text{ cm}^2$. O cálculo numérico foi realizado com $T_{10} = 4 \text{ ns}$ e $T_{21} = 5 \text{ ns}$, valores obtidos através das medidas de fluorescência resolvidas no tempo. As linhas sólidas na Fig. 5.4 representam os ajustes teóricos obtidos com os valores $\sigma_{23} = (1.0 \pm 0.4) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$, e $\sigma_{45} = (4 \pm 1) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ e $T_{isc} = (25 \pm 5) \text{ ns}$ [6]. Estes valores estão em bom acordo com aqueles encontrados na literatura para outras ftalocianinas, porém devemos salientar que eles dependem do comprimento de onda utilizado (532 nm). Para determinarmos a seção de choque no centro da banda precisaríamos utilizar um laser sintonizável.

Quando a envoltória completa é utilizada (círculos sólidos), pode-se observar uma pequena saturação para os primeiros pulsos, relacionada ao crescimento da população do nível $|1\rangle$. Depois deste processo inicial, o nível $|2\rangle$ começa a ser populado, permitindo então uma transferência de população para o estado de tripleto $|4\rangle$. Como este estado possui uma secção de choque de absorção maior do que a do nível $|2\rangle$, ocorre o processo de ASR. Se a transição $e_g \rightarrow a_{2u}$ não é levada em conta em nosso modelo, o platô observado para os primeiros pulsos não aparece. Quando o envelope truncado é utilizado (círculos abertos), o primeiro pulso é suficientemente intenso para transferir uma população considerável para o nível $|2\rangle$, possibilitando assim uma transferência para o estado de tripleto e um processo de ASR imediato.

Na Fig. 5.6 apresentamos os resultados obtidos para a refração não linear através da técnica de varredura-Z com trem de pulsos. Esses resultados indicam a

existência de processos distintos contribuindo para a refração não linear da solução de YbPc₂. As medidas foram feitas em uma concentração de $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Figura 5.6 – ΔT_{pv} ao longo do trem de pulsos. Os círculos sólidos correspondem ao trem de pulsos completo, enquanto os círculos abertos são os resultados obtidos com o envelope truncado. As linhas representam as curvas teóricas com parâmetros dados no texto.

Este resultado pode ser explicado com um modelo fenomenológico que inclui um efeito de lente térmica e efeitos eletrônicos associados à população dos níveis $|2\rangle$ e $|4\rangle$. Como vimos no Capítulo 3, a diferença de transmitância normalizada entre o pico e o vale pode ser relacionada com a variação induzida no índice de refração, Δn , através da expressão: $\Delta T_{pv} = 0.406 (1-S)^{0.25} (2\pi/\lambda) \Delta n L_{eff}$, onde λ é o comprimento de onda, S é a transmissão da abertura e L_{eff} é o comprimento efetivo da amostra. De acordo com os argumentos apresentados na Ref. 6, Δn pode ser expresso fenomenologicamente como:

$$\begin{aligned} \langle \Delta n \rangle_j = & \frac{n_2^{th}}{2} \sum_{i < j} F_i + \frac{n_2^S}{2} \sum_{i \leq j} F_i \exp\{-(j-i)\Delta t / T_{21}\} + \\ & + \frac{n_2^T}{2} \sum_{i \leq j} F_i [1 - \exp\{-(j-i)\Delta t / T_{isc}\}] \end{aligned} \quad (5.6)$$

onde o primeiro termo na expressão leva em conta o efeito de lente térmica cujo tempo de relaxação é considerado infinito por ser muito mais longo que a duração da envoltória *Q-switch*. O segundo termo está relacionado com o acréscimo da população do estado singleto devido à absorção de sucessivos pulsos do trem. Tal população surge instantaneamente para cada pulso e posteriormente relaxa com um tempo característico T_{21} . O terceiro e último termo tem sua origem na criação da população do estado de tripleto. Neste caso o estado tripleto é populado com um tempo característico T_{isc} , porém sua relaxação (que ocorre pela fosforescência) é desprezível durante os 200 ns de duração da envoltória *Q-switch*. Δt é o intervalo de tempo entre dois pulsos consecutivos e F_i é a fluência do i -ésimo pulso. Quando o envelope completo é utilizado (círculos sólidos) observamos um efeito térmico predominante, e as contribuições associadas às populações dos níveis singleto e tripleto podem ser desprezadas. A linha sólida representa o ajuste teórico obtido com $n_2^{th} = -(8.0 \pm 0.8) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{J}$. Por outro lado, quando o pulso truncado é usado (círculos abertos), não linearidades associadas com a população dos estados tripleto e singleto puderam ser observadas antes do aparecimento do efeito térmico. A linha sólida representa o ajuste obtido com os parâmetros $n_2^{th} = -(7.8 \pm 0.8) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{J}$, $n_2^S = (1.6 \pm 0.3) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{J}$, $n_2^T = (6.2 \pm 0.8) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{J}$ para as não linearidades térmica, do estado de singleto e do estado de tripleto, respectivamente [6].

Wei *et al.* [8] reportaram sinais opostos para a não linearidade em uma solução de CAP (ftalocianina de cloro e alumínio) em diferentes regimes temporais. Para um pulso *Q-switch* completo, estes autores observaram uma não linearidade negativa que foi atribuída a efeitos térmicos e do tripleto, enquanto que para um único pulso de 18 ps, a não linearidade positiva observada foi atribuída à população do singleto. Em nosso experimento pudemos, além de observar os diferentes efeitos, discriminar a contribuição de cada um deles para a não linearidade observada.

Neste capítulo, apresentamos o estudo da dinâmica das não linearidades ópticas em uma solução de YbPc₂. Através das medidas de absorção não linear realizadas com a técnica de varredura-Z e de experimentos complementares como o espectro de absorção e fluorescência, pudemos determinar os parâmetros espectroscópicos do estado excitado. A técnica de varredura-Z com trem de pulsos mostrou-se bastante simples e conveniente para a investigação das propriedades ópticas de moléculas orgânicas. No próximo capítulo mostramos os resultados obtidos com os derivados do álcool furfurílico.

5.4 Referências bibliográficas

- [1] J. S. Shirk, J. R. Lindle, F. J. Bartoli, and M. E. Boyle, *J. Phys. Chem.* **96**, 5847 (1992).
- [2] T. H. Wei, D. J Hagan, M. J. Sence, E. W. Van Stryland, J. W. Perry, and D. R. Coulter, *Appl. Phys. B* **54**, 46 (1992).
- [3] R. Aroca, R. E. Clavijo, C. A. Jennings, G. J. Kovacs, J. M. Duff, and R. O. Loutty, *Spectrochimica Acta A* **45**, 957 (1989).
- [4] T. C. Wen, and L. D. Lian, *Synt. Metals* **83**, 111 (1996).
- [5] C. R. Mendonça, D. S. dos Santos Jr., L. De Boni, O. N. Oliveira Jr., and S. C. Zilio, *Synth. Metals* (*in press*).
- [6] C. R. Mendonça, L. Gaffo, L. Misoguti, W. C. Moreira, O. N. Oliveira Jr., and S. C. Zilio, *Chem. Phys. Lett.* **323**, 300 (2000).
- [7] L. Misoguti, C. R. Mendonça, and S. C., Zilio *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1531 (1999).
- [8] T. H. Wei, T. H. Huang, and M. S. Lin, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2505 (1998).

Capítulo 6 - Derivados do álcool furfurílico

6.1 Introdução

O álcool furfurílico, mostrado na Fig. 6.1, é um produto da redução catalítica do furfural, que por sua vez é obtido do processamento dos rejeitos agrícolas gerados na produção do milho, da aveia, do álcool e da madeira [1-3]. Sistemas conjugados que contém anéis furânicos (anel aromático com quatro carbonos e um oxigênio) vem sendo objeto de grande atenção, pois podem ser usados para a síntese de polímeros e resinas com aplicações em recobrimento de superfícies [3,6].

Figura 6.1 – Molécula de Álcool Furfurílico.

A formação de polímeros a partir do álcool furfurílico (AF) acontece através de um processo de condensação induzido por um ácido, sendo muito sensível à concentração do álcool, à força do ácido (pH) e à temperatura. O processo de

crescimento da cadeia, ou seja, de polimerização é feito através de uniões sucessivas de unidades furânicas com grupos metilênicos, seguido da eliminação de moléculas de água [1]. (Fig. 6.2).

Figura 6.2 – Reação de obtenção de polímeros do álcool furfurílico.

Como dissemos anteriormente, a reação de polimerização do AF é mediada por um ácido, porém a luz e a temperatura também induzem a resinificação. A polimerização ocorre em estágios, levando à formação de uma solução de oligômeros, primeiramente de cor azul que se torna verde, ficando finalmente com uma coloração marrom. O processo de alteração da cor está relacionado ao aumento da concentração e do tamanho da cadeia dos oligômeros, e reflete os diversos estágios da reação de polimerização. No entanto, estes oligômeros atingem um tamanho crítico, menor do que 15 meros, a partir do qual começam a ocorrer ramificações na cadeia [3,4], que interrompem o seu crescimento linear. Para ilustrar a polimerização do AF, apresentamos nas Figs. 6.3 e 6.4 seus espectros de absorção antes e durante o processo de polimerização. O álcool furfurílico puro apresenta uma forte e estreita banda de absorção de um fóton em torno de 270 nm, correspondente à transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel furânico (Fig. 6.3). Durante o processo de polimerização (Fig. 6.4) surgem várias bandas de absorção na região do visível. A banda centrada em 460 nm é atribuída à presença de grupos metilênicos característicos de sistemas conjugados. As outras bandas estão relacionadas às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ de oligômeros com diferentes tamanhos de conjugação.

Figura 6.3 – Espectro de absorção para o álcool furfurílico puro.

Figura 6.4 – Espectro de absorção para a solução durante o processo de polimerização.

O entendimento do processo de polimerização do AF e, conseqüentemente, dos mecanismos de ramificação, pode levar ao surgimento de uma nova classe de polímeros condutores com propriedades ópticas e elétricas ainda não exploradas [7-9]. Além disso, o controle do tamanho dos oligômeros e conseqüentemente do comprimento de conjugação, pode permitir um aprimoramento da resposta óptica não linear destes materiais. Além da reação de polimerização induzida por um ácido, as moléculas de AF sofrem também um processo de envelhecimento induzido por luz e calor, denominado de auto-reação. Neste processo, cuja dinâmica é bastante lenta, são formadas moléculas derivadas do AF, que, em princípio, podem afetar o processo de polimerização desse composto.

Neste capítulo, como um primeiro passo para a compreensão do processo de polimerização e das propriedades ópticas não lineares dos derivados de AF, investigamos a cinética de formação do éter di-furfurílico (EDF), um dos produtos da auto-reação do AF. Estudamos também a dinâmica dos processos de absorção e refração não lineares na amostra de EDF, onde observamos o mecanismo de ASR. Esse resultado abre uma nova linha de pesquisa em compostos derivados do AF, indicando sua potencial aplicação em dispositivos de limitação óptica.

6.2 Cinética da auto-reação do álcool furfurílico

6.2.1 Introdução

O AF puro é um líquido incolor, conforme mostra a Fig. 6.3. Porém, na presença de luz difusa e calor, seu espectro de absorção apresenta um deslocamento batocrômico, devido ao processo de auto-reação. Uma vez que as moléculas formadas pela auto-reação podem afetar a evolução da polimerização do AF, o estudo da cinética do processo de auto-reação se faz bastante interessante.

Utilizando a técnica de varredura-Z com análise de Fourier [10] e medidas de fluorescência, estudamos os primeiros estágios da cinética de auto-reação do AF. Até onde temos conhecimento, esta é a primeira vez que a técnica de varredura-Z é utilizada para acompanhar a evolução temporal de uma reação química. Combinando essas duas técnicas, podemos monitorar a presença de diferentes produtos da auto-reação; enquanto as medidas de varredura-Z detectam todos os tipos de moléculas que absorvem na região do visível, as medidas de fluorescência são mais seletivas e detectam apenas a presença do éter di-furfurílico (EDF). A identificação das espécies geradas pela auto-reação foi feita através de técnicas analíticas.

6.2.2 Caracterização das moléculas geradas pela auto-reação

O AF adquirido comercialmente (Sigma Aldrich) foi purificado através de destilação à pressão reduzida, resultando num líquido incolor. O espectro de absorção na região do UV-Vis, mostrado na Fig. 6.5, apresenta apenas uma banda de absorção centrada em 270 nm, relacionada à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel furânico [9]. Contudo, à medida que a solução envelhece por alguns dias à temperatura e iluminação ambiente, seu espectro de absorção sofre o já mencionado deslocamento batocrômico devido ao processo de auto-reação [3,6], como mostra a linha pontilhada na Fig. 6.5.

Figura 6.5 – Espectro de absorção do AF (a) recém destilado (linha sólida) e (b) após o envelhecimento por vários dias à temperatura ambiente (linha pontilhada).

A identificação das moléculas derivadas do AF, que surgiram como produtos dos primeiros estágios da auto-reação, foi feita através de técnicas analíticas. Primeiramente, realizamos uma análise cromatográfica com um aparelho Shimadzu GC-17A, usando hidrogênio como fase móvel e um detector de condutividade térmica (TCD) numa coluna do tipo DB1. Esta análise mostrou que após 6 h de envelhecimento, a amostra é composta de 99.56% de AF puro. Porém, pode-se também observar a presença de dois outros compostos com as concentrações de 0.30% e 0.14%. Estes dois compostos foram isolados e concentrados para possibilitar sua análise e identificação através da técnica de espectrometria de massa, realizada em um aparelho Shimadzu GC-MS QP5000. Os espectros de fragmentação mostrados na Fig. 6.6 são similares aos encontrados nas Refs. 11 e 12. As estruturas observadas nesses espectros podem ser diretamente associadas com o éter di-furfurílico (EDF) e seu isômero funcional, 5-furfuril-furfuril álcool (5FFA), cujas fórmulas moleculares são mostrados na Fig. 6.6.

Figura 6.6 – Espectro de fragmentação das moléculas produzidas pelo envelhecimento do AF após 6 h à temperatura ambiente: (a) éter di-furfurílico(EDF) e (b) 5-furfuril-furfuril álcool (5FFA).

Cada um desses compostos foi diluído em di-clorometano (DCM) e colocado numa cubeta com caminho óptico de 2 mm para a determinação de seu espectro de absorção. Observamos que apenas o EDF absorve apreciavelmente na região do visível, conforme mostra o lado esquerdo da Fig. 6.7. A deconvolução desse espectro de

absorção resultou em três bandas centradas em 275, 340 e 400 nm, mostradas pelas linhas pontilhadas na Fig 6.7. A amostra de 5FFA apresenta absorção desprezível no visível, sendo que a única absorção importante está associada à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel furânico, e ocorre na região do ultravioleta (270 nm). A absorção de luz devido ao EDF resulta numa emissão fluorescente, cujo espectro depende fortemente do comprimento de onda de excitação, devido à existência das três bandas de absorção. No lado direito da Fig. 6.7 mostramos o espectro de emissão obtido em um espectrofluorímetro Hitachi F-4500, quando a amostra é excitada em 500 nm, ou seja, apenas a banda de absorção centrada em torno de 400 nm é excitada. Também foram realizadas medidas de fluorescência resolvida no tempo, que forneceram um tempo de vida de 2.7 ns para esta emissão.

Figura 6.7 – Espectros de absorção e fluorescência de uma solução de EDF em dicloro metano (DCM). A emissão foi obtida para excitação em 500 nm.

Não observamos nenhuma fluorescência associada ao 5FFA, visto que este composto não absorve na região do visível. Desta forma, expondo a solução de AF

envelhecida à luz de um laser de argônio operando em 514.5 nm, pode-se usar a intensidade de fluorescência observada para determinar a evolução temporal do número de moléculas de EDF, formadas durante a auto-reação. Contudo, como a amostra obviamente possui uma alta concentração de AF puro, é necessário que tenhamos certeza que a fluorescência observada não está relacionada a um processo de absorção de dois fótons desta molécula. Isto foi verificado através de medidas da intensidade de fluorescência em função da potência do laser de excitação (argônio, operando em 514.5 nm). O comportamento linear observado na Fig. 6.8 indica que nenhum processo de absorção de dois fótons está presente. Assim, atribuímos a fluorescência a uma pequena quantidade de moléculas de EDF que absorvem e emitem luz na região do visível.

Figura 6.8 – Intensidade de fluorescência em função da potência do laser para o álcool furfurílico puro.

6.2.3 Medidas de varredura-Z com análise de Fourier

A concentração e o número de diferentes espécies formadas pela auto-reação dependem do estágio de envelhecimento do AF. Após algumas semanas, um grande

número de moléculas derivadas pode ser encontrado, tornando a análise da auto-reação bastante complexa. Assim, neste trabalho, nos limitamos a estudar apenas os primeiros estágios da auto-reação do AF, onde apenas os dois compostos observados através da cromatografia gasosa estão presentes, e são responsáveis pelos processos ópticos observados. Como mencionamos na seção anterior, medidas de fluorescência podem ser usadas para monitorar o número de moléculas de EDF formadas. Porém, ainda precisamos de outra técnica para detectar moléculas não luminescentes e para esse propósito escolhemos a técnica de varredura-Z com análise de Fourier, exposta na seção 3.3.

Primeiramente, utilizamos a técnica de varredura-Z com análise de Fourier [10] para investigar o índice de refração não linear da solução de AF envelhecida. Esta técnica permite discriminar entre processos não lineares de origem térmica e eletrônica lenta, possibilitando assim a observação dos cromóforos que surgirem durante o processo de envelhecimento [13]. Usamos como fonte de luz um laser de argônio (488 e 514.5 nm) e um laser de corante operando com Rodamina 590 (570-615 nm). Foi observada uma não linearidade negativa, típica de processos térmicos em amostras líquidas. Para nos certificarmos sobre a origem térmica do índice de refração não linear, realizamos medidas para várias frequências de modulação f . A Fig. 6.9(b) mostra a dependência na separação pico-vale, ΔZ_{pv} , com f em 514.5 nm. Este comportamento é característico de efeitos térmicos [13]. Para baixas frequências, temos uma difusão de calor considerável na amostra, com um tempo que depende do tamanho da cintura do feixe. Como consequência, a lente termicamente induzida torna-se mais larga do que o perfil gaussiano do feixe, resultando em um ΔZ_{pv} também mais largo. Para altas frequência não há difusão significativa de calor e a lente térmica segue o perfil gaussiano do feixe. Neste caso, ΔZ_{pv} é mais estreito e tende ao valor de $1.7z_0$, predito por Sheik-Bahae *et al.* [14] para altas frequências. O mesmo comportamento foi observado para outros comprimentos de onda.

Figura 6.9 - (a) ΔR_{pv} em função da frequência de modulação f e ajuste teórico (linha sólida) (b) Dependência de ΔZ_{pv} com a frequência de modulação e ajuste teórico (linha sólida) obtido através de uma função $1/f + \text{constante}$.

O índice de refração não linear e o coeficiente de difusão térmica podem ser obtidos através da expressão para $R(z,f)$, dada pela eq. (3.19), juntamente com a eq. (3.20). Definindo ΔR_{pv} como a diferença entre os valores de $R(z,f)$ nas posições do pico e do vale, medimos a dependência de ΔR_{pv} com f , mostrada na Fig. 6.9(a). Usando a expressão para $R(z,f)$, eq. (3.19), com o tempo térmico dado pela eq. (3.20), podemos ajustar os dados experimentais, como mostra a curva sólida nesta figura. Obtivemos $n_2 = -(6.3 \pm 0.2) \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{W}$ e $D = (7.0 \pm 0.3) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$, que está em bom acordo com o valor apresentado na literatura para a difusividade térmica do álcool furfurílico puro [15]. Realizamos também medidas em outros comprimentos de onda. Na Fig. 6.10, podemos observar que n_2 aumenta para o azul, onde a energia do fóton incidente é mais alta, como esperado para não linearidades térmicas associadas a processos radiativos. Como as moléculas de AF não absorvem nos comprimentos de onda dos lasers utilizados, acreditamos que o efeito térmico observado através da técnica de varredura-Z com análise de Fourier, deva-se a uma pequena quantidade de cromóforos, originados da auto-reação do AF. Assim, esta técnica pode ser utilizada para auxiliar na investigação da cinética da auto-reação.

Figura 6.10 – Dependência de n_2 com o comprimento de onda. O efeito não linear térmico observado pode ser atribuído às espécies formadas durante a auto-reação do AF que absorvem e emitem, na região do visível.

6.2.4 Cinética da auto-reação

À medida em que a auto-reação evolui, a concentração de moléculas derivadas aumenta de uma maneira bastante característica. Como discutimos na seção 6.2.2, o 5FFA não pode ser detectado opticamente, pois não absorve nem emite quando excitado com luz em 514.5 nm. Assim, tanto a técnica de varredura-Z quanto as medidas de fluorescência serão proporcionais apenas à concentração de EDF. Na Fig. 6.11(a) observamos que a intensidade de fluorescência aumenta linearmente nas primeiras 115 h de envelhecimento, tornando-se depois constante. A partir dos resultados da análise cromatográfica realizada após 6 h de envelhecimento, podemos estimar que a fluorescência estabiliza-se para uma concentração de EDF cerca de 5% do total. A evolução temporal da grandeza ΔR_{pv} , medida em $f = 50$ Hz, é apresentada na Fig. 6.11(b). Neste caso, observamos um comportamento crescente do sinal da não linearidade com tempo. Porém, podemos observar claramente duas diferentes taxas de

crescimento. O tempo para o qual o sinal de varredura-Z muda sua taxa de crescimento corresponde aquele em que a intensidade de fluorescência torna-se constante.

Figura 6.11 – (a) Fluorescência e (b) sinal da varredura-Z para uma amostra de AF durante o processo de envelhecimento à temperatura ambiente. O comprimento de onda de excitação utilizado foi de 514.5 nm. As linhas sólidas foram desenhadas apenas para guiar os olhos.

Para explicarmos este comportamento, propomos um modelo que considera apenas os estágios iniciais da auto-reação do AF. Inicialmente, duas moléculas de AF se

combinam para produzir uma molécula EDF ou uma de 5FFA. O aumento linear observado para a concentração de EDF, tanto através da técnica de varredura-Z, quanto pela medida de luminescência, está relacionado à variação desprezível na concentração de AF, uma vez que o número de moléculas derivadas criadas neste estágio da auto-reação é pequeno. Neste caso, a equação de taxa para a evolução do EDF é dada por:

$$\frac{d[N_{EDF}]}{dt} = K_1 [N_{AF}]^2 \quad (6.1)$$

onde $[N_{EDF}]$ e $[N_{AF}]$ são as concentrações de EDF e AF respectivamente e K_1 é a constante de reação para o processo de dimerização. Supondo que $[N_{AF}]$ é constante, conforme argumentamos anteriormente, obtemos uma dependência linear para $[N_{EDF}]$ dada por:

$$[N_{EDF}] = K_1 [N_{AF}]^2 t \quad (6.2)$$

Termos adicionais que levam em conta a reação entre o EDF e o AF, e entre dois EDF não foram considerados, pois estes mecanismos produziriam uma dependência não linear com o tempo, o que claramente não reproduz nossos resultados experimentais. Como a concentração de EDF estabiliza em aproximadamente 5% após 115 h, podemos estimar o valor da constante $K_1 = (7.0 \pm 0.5) \times 10^{-9} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Depois que uma concentração crítica de dímeros (EDF) é atingida, novas reações começam a acontecer. Porém, a partir deste ponto os compostos formados nos passos anteriores da reação, EDF e 5FFA, passam a ser os reagentes e não os produtos, como no caso anterior. Neste segundo estágio da auto-reação, os novos compostos originados das estruturas diméricas estabilizam a concentração de EDF, como pode ser observado pelo sinal de fluorescência mostrado na Fig. 6.11(a). O aumento na taxa de crescimento do sinal de varredura-Z pode ter duas origens distintas. Primeiro, as novas moléculas geradas podem possuir um coeficiente de absorção maior do que o EDF, contudo esta hipótese não pode ser confirmada, pois a fração de luz absorvida é extremamente

pequena. Uma outra hipótese, e provavelmente a mais pertinente, é a de que os tetrâmeros formados neste estágio da auto-reação não fluorescem. Desta forma, o calor emitido através de processos não radiativos é mais alto, propiciando um efeito de lente térmica mais pronunciado.

A equação de taxa para a concentração de EDF no segundo estágio da auto-reação é muito mais complexa, pois envolve, em princípio, reações entre duas moléculas de EDF, e entre uma molécula de EDF e uma de 5FFA. Neste caso, também não consideramos a reação entre moléculas de EDF e AF já que este processo não apareceu no primeiro estágio da auto-reação. Assim, a equação de taxa que descreve esta etapa da auto-reação é:

$$\frac{d[N_{EDF}]}{dt} = K_1[N_{AF}]^2 - K_2[N_{EDF}]^2 - K_2'[N_{EDF}][N_{5FFA}] = 0 \quad (6.3)$$

onde K_2 e K_2' são as constantes de reação do EDF. Consideramos nesta expressão apenas o caso estacionário, pois as medidas de fluorescência mostram que a concentração de EDF nesta etapa é constante. A eq. (6.3) não pode ser diretamente resolvida pois não conhecemos a dependência temporal de $[N_{5FFA}]$. Contudo, uma estimativa grosseira da constante K_2 , pode ser realizada se o último termo da eq. (6.3) for desprezado. Este procedimento nos permite estimar a razão $K_2/K_1 \approx 900$, ou seja, a auto-reação do EDF é mais efetiva do que a do AF.

Tendo investigado a cinética da auto-reação do AF, passamos a investigar a presença de não linearidades rápidas neste sistema, através de medidas de varredura-Z com trem de pulsos. Na próxima seção apresentamos os resultados obtidos com essa técnica no EDF, um dos compostos identificados no processo de auto-reação.

6.3 Dinâmica da não linearidade óptica do éter-difurfurílico

Assim como no estudo da YbPc_2 , a dinâmica da não linearidade óptica do EDF foi caracterizada através da técnica de varredura-Z com trem de pulsos [16,17]. A Fig. 6.12 mostra o resultado experimental obtido para a absorção não linear com o pulso completo (círculos sólidos) e truncado (círculos abertos), para uma concentração de 1.2×10^{19} moléculas/cm³. Para explicar estes resultados, vamos considerar o diagrama de quatro níveis de energia ilustrado na Fig. 3.4 e repetido na Fig. 6.13 para a continuidade da leitura. Este sistema foi construído com base nas informações obtidas pelos espectros de absorção linear e fluorescência, e também pelo resultado observado para a dinâmica da absorção não linear.

Figura 6.12 – Absorção não linear ao longo do trem de pulsos. Os círculos sólidos (a) correspondem ao trem de pulsos completo, enquanto os círculos abertos (b) são os resultados obtidos com o envelope truncado. As linhas representam as curas teóricas com parâmetros dados no texto.

Figura 6.13 – Modelo de quatro níveis, usado para simular os resultados experimentais.

Quando excitadas pelo laser em 532 nm, as moléculas que se encontram no estado $|0\rangle$ serão promovidas para o nível $|1\rangle$. Estas moléculas podem tanto decair radiativamente para o nível $|0\rangle$, com tempo de relaxação T_{10} , quanto sofrerem um cruzamento entre sistemas para o estado tripleto $|3\rangle$. Os estados excitados singlete $|2\rangle$ e tripleto $|4\rangle$ tem um tempo de vida muito curto, não apresentando assim população apreciável. As equações de taxa usadas para descrever a frações de moléculas, n_i , em cada nível são:

$$\frac{dn_0}{dt} = -n_0 W_{01} + \frac{n_1}{T_{10}} \quad (6.4)$$

$$\frac{dn_1}{dt} = n_0 W_{01} - \frac{n_1}{T_{10}} - \frac{n_1}{T_{isc}} \quad (6.5)$$

$$\frac{dn_3}{dt} = \frac{n_1}{T_{isc}} \quad (6.6)$$

onde $W_{01} = \sigma_{01} I / h\nu$ é a taxa de transição entre os níveis $|0\rangle$ e $|1\rangle$. T_{10} é o tempo de vida dos níveis $|1\rangle$, e T_{isc} é o tempo de cruzamento de sistema. Este conjunto de equações foi

resolvido numericamente, de maneira similar ao caso da YbPc₂. A evolução temporal da absorção não linear pode ser calculada de acordo com:

$$\alpha(t) = N\{n_0\sigma_{01} + n_1\sigma_{12} + n_3\sigma_{34}\} \quad (6.7)$$

onde N é a concentração, σ_{01} , σ_{12} e σ_{34} são as secções de choque dos níveis em questão.

A seção de choque do estado fundamental σ_{01} foi determinada pela medida da absorção linear em 532 nm ($\alpha_0 = N\sigma_{01}$), resultando em $\sigma_{01} = (3.0 \pm 0.3) \times 10^{-19} \text{ cm}^2$. O cálculo numérico foi realizado com $T_{10} = 2.7 \text{ ns}$, valor obtido pela medida do tempo de vida da fluorescência. As linhas sólidas na Fig. 6.14 representam os ajustes teóricos obtidos com os valores $\sigma_{12} = (8 \pm 2) \times 10^{-19} \text{ cm}^2$, e $\sigma_{34} = (8 \pm 2) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ e $T_{isc} = (200 \pm 40) \text{ ns}$. Novamente destacamos que estes valores de seção de choque não se referem ao centro da banda, cujo comprimento de onda desconhecemos. Pode-se observar que usando a envoltória completa (círculos sólidos) ou truncada (círculos abertos), o valor da transmitância rapidamente diminui, exibindo desde o início um processo de ASR. Isto ocorre pois à medida que o nível $|1\rangle$ começa a ser populado, pode haver uma transferência de população para o estado de tripleto $|3\rangle$ que possui uma seção de choque de absorção maior do que a dos outros níveis.

Desses resultados podemos observar que o tempo de cruzamento de sistema T_{isc} obtido para o EDF é consideravelmente maior do que àquele observado para a YbPc₂ no Capítulo 5 ($T_{isc} = 25 \text{ ns}$). No caso da YbPc₂, a presença do íon metálico de itérbio aumenta a interação spin-órbita, favorecendo o acoplamento entre os estados singlete e tripleto. O mesmo tipo de efeito não é observado no caso do EDF, uma vez que esse composto é um material orgânico que não possui átomos metálicos em sua estrutura. Assim, o tempo de cruzamento de sistema para esse composto é mais elevado. Essa característica pode não ser desejada do ponto de vista da aplicação desse material como um dispositivo limitador óptico. Por outro lado, este material apresenta uma seção de choque do estado excitado com vezes maior do que a do estado fundamental. Essa alta razão entre as secções de choque é muito conveniente para a construção de dispositivos

de limitação óptica. Com este resultado, mostramos que compostos derivado do AF exibem o efeito de ASR e podem, em princípio, serem utilizados em dispositivos fotônicos de limitação óptica.

Na Fig. 6.14 apresentamos as medidas de refração não linear para a solução de EDF, obtidas usando a técnica de varredura-Z com trem de pulsos em duas configurações diferentes [16,17]. A curva (a) mostra o resultado obtido com a envoltória *Q-switch* completa para uma intensidade de $I = 1.9 \text{ GW/cm}^2$ no pulso central. Na curva (b) é mostrado o resultado obtido com a envoltória truncada com uma intensidade $I = 2.1 \text{ GW/cm}^2$ para o pulso mais alto. Nesta configuração o primeiro pulso é intenso o bastante para induzir um efeito eletrônico mensurável antes de ocorrerem contribuições acumulativas.

Figura 6.14 – ΔT_{pv} ao longo do trem de pulsos. Os círculos sólidos, curva (a), correspondem ao trem de pulsos completo, enquanto os círculos abertos, curva (b), são os resultados obtidos com o envelope truncado. As linhas representam as curvas teóricas com parâmetros dados no texto.

Os resultados mostrados na Fig. 6.14 indicam que o processo não linear observado tem caráter acumulativo. Este resultado pode ser explicado com um modelo que inclui um efeito de lente térmica e efeitos eletrônicos associados à população dos níveis $|1\rangle$ (singleto) e $|3\rangle$ (triplete) de maneira similar ao que acontece na YbPc₂. De acordo com os argumentos apresentados no Capítulo 5, Δn pode ser expresso como:

$$\begin{aligned} \langle \Delta n \rangle_j = & \frac{n_2^{th}}{2} \sum_{i < j} F_i + \frac{n_2^S}{2} \sum_{i \leq j} F_i \exp\{-(j-i)\Delta t / T_{21}\} + \\ & + \frac{n_2^T}{2} \sum_{i \leq j} F_i [1 - \exp\{-(j-i)\Delta t / T_{isc}\}] \end{aligned} \quad (6.8)$$

onde novamente, o primeiro termo na expressão leva em conta o efeito de lente térmica, o segundo está relacionado à população instantânea do estado singleto e seu subsequente decaimento, e o terceiro e último termo tem sua origem na criação da população do estado de triplete. Como anteriormente, Δt é o intervalo de tempo entre dois pulsos consecutivos e F_i é a fluência do i -ésimo pulso.

A medida realizada com a envoltória completa (círculos sólidos), pode ser ajustada considerando-se apenas as contribuições do efeito térmico e do processo relacionado à população do estado de triplete ($|3\rangle$). Esses dois efeitos, por serem acumulativos e com tempos longos, predominam quando a envoltória *Q-switch* completa é utilizada. A linha sólida na Fig. 6.16(a), representa o ajuste teórico obtido com $n_2^{th} = -(2.5 \pm 0.4) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{J}$ e $n_2^T = -(2.0 \pm 0.4) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{J}$. Por outro lado, quando o pulso truncado é utilizado (círculos abertos), a não linearidade associadas à população do estado singleto também pode ser observada antes do aparecimento dos efeitos lentos. A linha sólida da Fig. 6.16(b) representa o ajuste obtido com os parâmetros $n_2^{th} = -(2.0 \pm 0.4) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{J}$, $n_2^S = -(1.0 \pm 0.2) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{J}$, $n_2^T = -(3.5 \pm 0.6) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{J}$ para as não linearidades térmica, do estado singleto e do estado de triplete, respectivamente.

Nesta seção, apresentamos o estudo da dinâmica das não linearidades ópticas em uma solução de EDF. O processo de ASR observado está ligado à dinâmica da

população dos estados excitados, mais especificamente a população do estado tripleto. A observação desse fenômeno abre uma nova fronteira para o estudo desse tipo de material como dispositivo de limitação óptica. Os resultados obtidos e o modelo proposto para a refração não linear nos permitiram discriminar contribuições devidas aos efeitos térmicos e populacionais.

6.4 Dinâmica da não linearidade do AF puro

Nesta seção apresentamos os resultados preliminares da investigação das propriedades ópticas não lineares do AF puro. Esses experimentos foram realizados com a amostra de AF imediatamente após o processo de destilação e os resultados, embora preliminares, constituem o primeiro passo para a investigação das propriedades ópticas não lineares durante o processo de polimerização do AF.

Na Fig. 6.15 apresentamos os resultados obtidos com a técnica de varredura-Z com trem de pulsos para o AF puro destilado. Podemos observar que o AF puro apresenta um comportamento muito similar ao observado para o benzeno no Capítulo 4, ou seja, a coexistência de um processo rápido positivo e de um efeito cumulativo com sinal negativo. No início do trem de pulsos observamos um efeito que tende a seguir a envoltória do *Q-switch*, porém após alguns pulsos, o efeito cumulativo negativo começa a tornar-se importante. Acreditamos que o efeito positivo observado esteja relacionado a uma não linearidade eletrônica rápida, enquanto o efeito negativo esteja relacionado a um processo térmico devido à absorção das poucas moléculas criadas pela auto-reação que ocorre logo após a destilação.

Figura 6.15 – Variação da transmitância entre o pico e o vale ao longo do trem de pulsos para o AF destilado.

Na Fig 6.15 não realizamos o ajuste teórico para a determinação do tempo característico do efeito cumulativo pois, como já dissemos anteriormente, para que esse ajuste seja efetuado é necessário que se tenha uma compreensão global de todos os processos que surgem no material. Acreditamos que, após as medidas das não linearidades durante as etapas da reação de polimerização, teremos dados suficientes para propormos o mecanismo responsável pela não linearidade e assim promover todos os ajustes necessários. A partir desses resultados, propomos uma metodologia para a investigação das etapas do processo de polimerização, baseada na alteração do sinal, e consequentemente do mecanismo responsável pela não linearidade. Assim, realizaremos várias medidas de varredura-Z com trem de pulsos em uma solução de AF durante o processo de polimerização. No início do processo, devido ao aumento da cadeia e do comprimento da conjugação esperamos observar um acréscimo no sinal da não linearidade positiva rápida. No transcorrer da reação, devido ao aumento da concentração de dímeros não conjugados e o surgimento das ramificações, esperamos observar uma inversão no sinal da não linearidade, que passa a ser cumulativa. Através

da análise da evolução da magnitude e sinal da não linearidade, pretendemos modelar a cinética dessa reação.

Uma primeira análise de alguns resultados preliminares mostraram que nos primeiros estágios da polimerização, a solução apresenta uma não linearidade positiva predominantemente instantânea, embora uma contribuição cumulativa, provavelmente associada aos dímeros, pode ser observada. Após aproximadamente 48 horas do início da reação, a solução começa a se tornar levemente amarela e a apresentar fluorescência. A partir desse ponto observamos uma inversão no sinal da não linearidade, que passa a ser negativo e a assumir valores muito elevados. Pretendemos agora realizar um novo experimento, onde paralelamente à técnica de varredura-Z, realizaremos medidas de absorção resolvida no tempo, para assim, correlacionarmos os dados de óptica não linear à cinética da reação. Com esses resultados em mãos, esperamos determinar a cinética da reação de polimerização, e assim contribuir para a compreensão do processo de conjugação em cadeias lineares e a sua conversão em cadeias ramificadas.

6.5 Referências bibliográficas

- [1] Batista, P. S., Dissertação de Mestrado de Mestrado, IFSC-USP, 1999.
- [2] A. Gandini, *Macromolecules*, **29**, 3839 (1996).
- [3] M. Choura, N. M. Belgacem, and A. Gandini, *Macromolecules* **29**, 3839 (1996).
- [4] I. S. Chuang, G. E. Maciel, and G. E. Myers, *Macromolecules* **17**, 1087 (1984).
- [5] A. Gandini, in *Comprehensive Polymer Science* - 1st Supplement, edited by S. L. Aggarwal and S. Russo, (Pergamom Press, Oxford, 1989), pp. 528-573.
- [6] A. P. Dunlop and F. N. Peters, *The Furans. American Chemical Society Monograph Series* n. 119 (Reinhold Pub. Corp. New York, 1953).
- [7] F. B. Benvenuti, A. M. R. Galletti, C. Carlini, G. Sbrana, P. Brushi, and A. Nannini, *Polymer* **38**, 4973 (1997).
- [8] P. S. Batista and M. F. De Souza, *Synth. Met.* **101**, 635 (1999).
- [9] R. González, R. Martínez, and P. Ortís, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* **13**, 517 (1992).
- [10] C. R. Mendonça, L. Misoguti, and S. C. Zilio, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2094 (1997).
- [11] Q. N. Porter, *Mass Spectrometry of Heterocyclic Compounds*, 2nd edition (John Wiley & Sons, New York, 1985), pp. 147-197.
- [12] E. D. Loughran, E. M. Wewerka, and G. J. Hammons, *J. Heterocyclic Chem.* **9**, 57 (1972).
- [13] C. R. Mendonca, M. M. Costa, J. A. Giacometti, F. D. Nunes and S. C. Zilio, *Electron. Lett.* **34**, 116 (1998).
- [14] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, and E. W Van Stryland, *Opt. Lett.* **14**, 955 (1989).
- [15] *Industrial Solvents Handbook*, edited by E. W. Flick (Noyes Data Corporation, New Jersey, 1991), pp. 397.
- [16] L. Misoguti, C. R. Mendonça, and S. C. Zilio, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1531 (1999).

- [17] C. R. Mendonça, L. Gaffo, L. Misoguti, W. C. Moreira, O. N. Oliveira Jr., and S. C. Zilio, *Chem. Physt. Lett.* **323**, 300 (2000).

Capítulo 7 - Compostos azo-aromáticos

7.1 Introdução

Compostos azo-aromáticos são materiais que apresentam anéis aromáticos ligados aos átomos de nitrogênio do grupo azo ($N=N$), constituindo toda uma família de corantes, de acordo com a variação dos elementos ligados ao anel aromático. É bem estabelecido que este tipo de composto exibe dois isômeros geométricos, *trans* e *cis*, conforme mostra a Fig. 7.1. O isômero *trans* é geralmente mais estável do que o *cis*, sendo que a interconversão entre estas duas formas pode ser induzida por luz, num processo denominado de foto-isomerização, ou por calor [1].

Figura 7.1 - Isomerização *cis-trans* em azobenenos.

Compostos azo-aromáticos são materiais bastante promissores para a construção de uma série de dispositivos ópticos, explorando características como, por exemplo, geração de segundo harmônico, armazenamento óptico e formação de grades de relevo superficiais [1-3]. Durante a realização dos estudos relativos aos processos ópticos não lineares nesses materiais, nos deparamos com os efeitos de memória óptica e formação de grades de relevo superficiais. Ambos os efeitos são gerados pelo mecanismo de foto-isomerização, característica desses compostos. Em colaboração com o Grupo de Polímeros do IFSC, foram estudados vários filmes de Langmuir-Blodgett de diversos polímeros azoaromáticos, cujos principais resultados são apresentados de maneira resumida no Apêndice B.

Apenas recentemente, surgiu o interesse no estudo das propriedades ópticas não lineares de terceira ordem em compostos azo-aromáticos. Neste capítulo, apresentamos a dinâmica das propriedades ópticas não lineares em regime ressonante (532 nm), obtidas através da técnica de varredura-Z com trem de pulsos [4] em uma solução de *Disperse Red 13* (DR13, 2-[4-(2-cloro-4 nitrofenilazo)-N-etil-fenilamino]etanol) em clorofórmio. Na Fig. 7.2, apresentamos a estrutura molecular do DR13.

Figura 7.2 –Molécula de DR13.

7.2 Estudo da dinâmica das propriedades ópticas não lineares

A amostra de DR13 foi dissolvida em clorofórmio em uma concentração de 2.5×10^{-5} M e caracterizada em um espectrofotômetro Hitach U2001. A Fig. 7.3 mostra o espectro de absorção da solução de DR13. Como podemos observar, a amostra apresenta uma forte banda de absorção de um fóton em torno de 500 nm, correspondente à transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$.

Figura 7.3 –Espectro de absorção da solução de DR13 em clorofórmio.

Na Fig. 7.4 mostramos os resultados experimentais para a refração não linear obtidos tanto com o pulso completo quanto com o pulso cortado [5]. O pico mais intenso do trem de pulsos é denominado de zero. Esta figura mostra que a não linearidade observada é predominantemente cumulativa e tem sinal negativo ($n_2 < 0$).

Figura 7.4 –Diferença de transmitância entre o pico e o vale (ΔT_{pv}) ao longo do trem de pulsos. O quadrados correspondem ao trem de pulsos completo, enquanto os círculos são os resultados obtidos com o envelope truncado. As linhas sólidas são os ajustes obtidos com os parâmetros dados no texto.

Este resultado pode ser explicado com um modelo que considera apenas um efeito acumulativo de origem térmica, ou seja, as contribuições relacionadas com a população do estado excitado podem ser desprezadas. Como já vimos, a diferença de transmitância entre o pico e o vale pode ser relacionada a mudança induzida no índice de refração por [6]:

$$\Delta T_{pv} = 0.406(1-S)^{0.25} \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n L_{ef} \quad (7.1)$$

onde λ é o comprimento de onda, S é a abertura e $L_{ef} = \frac{(1-e^{-\alpha_0 L})}{\alpha_0}$. De acordo com

os argumento apresentados nos Capítulos 2 e 4, Δn pode ser expresso como:

$$\langle \Delta n \rangle_j = \frac{n_2^{th}}{2} \sum_{i < j} F_i \quad (7.2)$$

que leva em conta apenas o efeito lento de origem térmica. Nesta expressão, F_i é a fluência do i -ésimo pulso, e n_2^{th} é a magnitude do processo não linear. Quando a envoltória *Q-switch* completa é usada (quadrados), observamos uma não linearidade predominantemente acumulativa. A linha sólida na Fig. 7.4 represente o ajuste teórico obtido através da expressão (7.2) com $n_2^{th} = -(4.9 \pm 0.7) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{J}$. Mesmo usando a envoltória truncada (círculos), o que favorece a observação de efeitos rápidos, apenas um processo não linear acumulativo associado à formação de uma lente térmica pode ser observado. A linha sólida representa o ajuste obtido com o parâmetro $n_2^{th} = -(4.5 \pm 0.7) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{J}$ para a não linearidade térmica [7].

O sinal negativo obtido para a não linearidade em nossas medidas está de acordo com os resultados obtidos na Ref. 8, onde um sistema de dois níveis foi utilizado para explicar o efeito observado. Contudo, no nosso caso acreditamos que o efeito acumulativo observado tem origem térmica relacionada à geração de calor quando a amostra é submetida a excitação ressonante. Cabe ressaltar que, em nossos experimentos, estamos observando o processo de construção da lente térmica e não sua difusão.

7.3 Referências bibliográficas

- [1] S. Xie, A. Natansohn, and P. Rochon, *Chem. Mater.*, **5**, 403 (1993).
- [2] A. Natansohn, S. Xie, and P. Rochon, *Macromolecules* **25**, 5531 (1992).
- [3] C. R. Mendonça, A. Dhanabalan, D. T. Balogh, L. Misoguti, D. S. dos Santos Jr, M. A. Pereira-da-Silva, J. A. Giacometti, S. C. Zilio, and O. N. Oliveira Jr, *Macromolecules*, **32**, 1493 (1999).
- [4] L. Misoguti, C. R. Mendonça, and S. C. Zilio, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1531 (1999).
- [5] C. R. Mendonça, L. Gaffo, L. Misoguti, W. C. Moreira, O. N. Oliveira Jr., and S. C. Zilio, *Chem. Phys. Lett.* **323**, 300 (2000).
- [6] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. Wei, D. J. Hagan, and E. W. Van Stryland, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE26**, 760 (1990).
- [7] C. R. Mendonça, D. S. dos Santos Jr., L. De Boni, O. N. Oliveira Jr., S. C. Zilio, *Synth. Metals (in press)*.
- [8] R. Rangel-Rojo, S. Yamada, H. Matsuda, and D. Yankelevich, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1246 (1998).

Capítulo 8 - Conclusões e Perspectivas

Nesta tese estudamos a dinâmica de processos ópticos não lineares em compostos orgânicos, mais especificamente em amostras de bis-ftalocianina de Yb, derivados do álcool furfurílico e compostos azo-aromáticos. Para que a dinâmica dos processos ópticos não lineares pudesse ser investigada nesses materiais, desenvolvemos uma extensão experimental à técnica de varredura-Z convencional, denominada de varredura-Z com trem de pulsos. Esta técnica permite a discriminação entre não linearidades rápidas e cumulativas. No Capítulo 4, esta técnica foi apresentada e empregada em alguns materiais, de forma a comprovar sua aplicabilidade. Nos Capítulos 5, 6 e 7 ela foi utilizada para o estudo da dinâmica da não linearidade óptica em alguns materiais orgânicos. No Capítulo 5 estudamos a molécula de bis-ftalocianina de Yb. Determinamos a origem do processo não linear refrativo ressonante neste composto e também os parâmetros espectroscópicos do estado excitado. A utilização da técnica de varredura-Z com trem de pulsos mostrou-se bastante conveniente para investigar moléculas orgânicas macrocíclicas, como por exemplo, porfirinas e ftalocianinas. Assim, esta técnica pode ser usada como uma ferramenta para o estudo da viabilidade do emprego de uma determinada porfirina em aplicações médicas (terapia foto-dinâmica). No Capítulo 6 investigamos as propriedades ópticas dos derivados de álcool furfurílico. Estudamos a cinética dos primeiros estágios da auto-reação do AF. Isolamos um dos compostos originados dessa auto-reação, o EDF, o qual investigamos através da técnica de varredura-Z com trem de pulsos. Os resultados obtidos com esses materiais nos permitirão iniciar a investigação da polimerização do AF e entender o mecanismo de ramificação que ocorre neste processo. Finalmente, no Capítulo 7 investigamos a não linearidade

óptica de terceira ordem em uma solução de DR13, um composto azo-aromático amplamente estudado devido às suas propriedades de armazenamento óptico. O efeito que observamos neste material tem caráter predominantemente cumulativo, para excitação ressonante.

Nos Apêndices A e B, apresentamos alguns resultados que obtivemos durante o desenvolvimento do programa de doutorado. No Apêndice A, apresentamos um estudo sobre a distorção temporal e espacial no pulso em segundo harmônico, devido ao efeito cascata não linear. No Apêndice B, é apresentado um resumo dos resultados obtidos para o processo de armazenamento óptico e gravação de grades de relevo superficiais, que realizamos em diversos filmes LB de azo-polímeros.

Do ponto de vista da caracterização das propriedades ópticas não lineares, a técnica de varredura-Z com trem de pulsos pode ser utilizada em diversos materiais, como, por exemplo, em fitalocianina, porfirinas e materiais poliméricos. Este tipo de pesquisa já vêm sendo realizadas no Laboratório de Óptica Não Linear do Grupo de Óptica do IFSC. Ademais, esta mesma técnica pode ser utilizada com o laser operando em 1064 nm, a fim de se obter informações acerca da dispersão dos coeficientes não lineares obtidos.

Além disso, como perspectiva de trabalhos subsequentes, pode-se utilizar a mesma sistemática da técnica de varredura-Z com trem de pulso em outras técnicas de medidas ópticas não lineares como, por exemplo, a técnica de *optical Kerr gate*.

A seguir, listamos o artigos publicados e submetidos no período de desenvolvimento desta tese, bem como as comunicações em congressos e simpósios.

Artigos publicados em revistas internacionais.

- 1- *Surface Enhanced Raman Imaging of Langmuir-Blodgett azopolymer films*
C. J. L. Constantino, R. F. Aroca, **C. R. Mendonça**, S. V. Mello, D. T. Balogh, and O. N. Oliveira Jr., *Spectrochimica Acta A* (in press)
- 2- *Microscopic Raman Scattering Imaging of Langmuir-Blodgett Surface Relief Gratings*
C. J. L. Constantino, R. F. Aroca, **C. R. Mendonça**, S. V. Mello, D. T. Balogh, S. C. Zilio, O. N. Oliveira Jr., *Adv. Functional Materials* (in press)
- 3- *Dynamic Nonlinear Optical Properties in DR13-Chloroform Solution*
C. R. Mendonça, D. S. dos Santos Jr., L. De Boni, O. N. Oliveira Jr., S. C. Zilio, *Synth. Metals* (in press).
- 4- *Optical properties of ytterbium bis-phthalocyanine solution*
C. R. Mendonça, L. Gaffo, W. C. Moreira, O. N. Oliveira Jr., and S. C. Zilio, *Synth. Metals* (in press).
- 5- *Optical storage in mixed Langmuir-Blodgett (LB) films of disperse Red 19*
D. S. dos Santos Jr., **C. R. Mendonça**, D.T. Balogh, A. Dhanabalan, J. A. Giacometti, S. C. Zilio, and O. N. Oliveira Jr., *Synth. Metals* (in press).
- 6- *Dichroism induced by photoisomerization of aniline tetramers in polymeric films*
C. R. Mendonça, D. S. dos Santos Jr., L. De Boni, D. T. Balogh, O. N. Oliveira Jr., S. C. Zilio, *Adv. Mat.* **12**, 1126 (2000).
- 7- *Characterization of dynamic optical nonlinearities in ytterbium bis-phthalocyanine solution*
C. R. Mendonça, L. Gaffo, L. Misoguti, W. C. Moreira, O. N. Oliveira Jr., and S. C. Zilio, *Chem. Phys. Lett.* **323**, 300 (2000).
- 8- *Second Harmonic pulse distortion by imperfect phase matching*
C. R. Mendonça, L. Misoguti, and S. C. Zilio, *Opt. Commun.* **174**, 481 (2000).
- 9- *Chromophore aggregation hampers photoisomerization in Langmuir-Blodgett films of stearyl ester of disperse red- 13 (DR13St)*
D. S. dos Santos Jr., **C. R. Mendonça**, D. T. Balogh, A. Dhanabalan, A. Cavalli, L. Misoguti, J. A. Giacometti, S. C. Zilio, and O. N. Oliveira Jr.; *Chem. Phys. Lett.* **317**, 1 (2000).
- 10- *Optical storage in aniline oligomers.*
D. S. dos Santos Jr., **C. R. Mendonça**, D. T. Balogh, L. De Boni, S. C. Zilio, and O. N. Oliveira Jr, *Abst. Pap. Am. Chem. S.* **218**: U435, Part2 (1999).
- 11- *Characterization of dynamic optical nonlinearities with pulse trains*
L. Misoguti, **C. R. Mendonça**, and S. C. Zilio, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1531 (1999).

- 12- *Storage studies of Langmuir-Blodgett (LB) films of methacrylate copolymers derivatized with disperse Red-13*
Dhanabalan, **C. R. Mendonça**, D. T. Balogh, L. Misoguti, C. J. L. Constantino, J. A. Giacometti, S. C. Zilio, and O. N. Oliveira Jr., *Macromolecules* **32**, 5277 (1999).
- 13- *Optically induced birefringence and surface relief gratings in composite Langmuir-Blodgett (LB) films of poly [4'-[[2-(methacryloyloxy)ethyl]ethylamina]-2-chloro-4-nitroazaobenzene] (HPDR13) and cadmium stearate*
C. R. Mendonça, A. Dhanabalan, D. T. Balogh, L. Misoguti, D. S. dos Santos Jr., M. A. Pereira-da-Silva, J. A. Giacometti, S. C. Zilio and O. N. Oliveira Jr., *Macromolecules* **32**, 1495 (1999).
- 14- *Optical storage in mixed Langmuir-Blodgett (LB) films of disperse red-19 isophorone polyurethane and cadmium stearate.*
Dhanabalan, D. S. dos Santos Jr., **C. R. Mendonça**, L. Misoguti, D. T. Balogh, J. A. Giacometti, S. C. Zilio, and O. N. Oliveira Jr., *Langmuir* **15**, 4560 (1999).
- 15- *Mixed Langmuir and Langmuir-Blodgett (LB) films of Disperse Red-13 dye derivatized methacrylic homopolymer (HPDR13) and cadmium stearate.*
A. Dhanabalan, D. T. Balogh, **C. R. Mendonça**, A. Riul Jr., C. J. L. Constantino, J. A. Giacometti, S. C. Zilio and O. N. Oliveira Jr., *Langmuir* **14**, 3614 (1998).
- 16- *Nonlinear refractive indices of polystyrene film doped with azobenzene dye Disperse Red 1.*
C. R. Mendonça, Mauro M. Costa, J. A. Giacometti, F. D. Nunes and S. C. Zilio, *Electron. Lett.* **34**, 116 (1998).

Artigos Publicados em Revistas Nacionais.

- 1- *Lentes esféricas: uma demonstração para alunos do segundo grau.*
L. Misoguti, **C. R. Mendonça**, A. M. Tuboy, R. Habesch, V. S. Bagnato, *Rev. Bras. Ens. Fís.* **19**, 448 (1997).
- 2- *Demonstrações de reflexão total interna para alunos do segundo grau.*
C. R. Mendonça, L. Misoguti, S. R. Muniz, A. M. Tuboy, V. S. Bagnato, *Rev. Bras. Ens. Fís.* **20**, 296 (1998).
- 3- *Demonstração de um efeito de óptica não linear usando a técnica de varredura-z em uma amostra de chá chinês.*
C. R. Mendonça, L. Misoguti, F. F. Dall'Agnol, S. C. Zilio, *Rev. Bras. Ens. Fís.* **20**, 272 (1999).

Artigos submetidos para publicação em revistas nacionais e internacionais.

- 1- *Nonlinear optical properties of polyaniline liquid solutions*
V. Pilla, **C. R. Mendonça**, D. T. Balogh, and S. C. Zilio, *Opt. Lett.* (submetido)
- 2- *Optical storage in mixed Langmuir-Blodgett (LB) films of azopolymers and cadmium stearate*
C. R. Mendonça, D. S. dos Santos Jr., D. T. Balogh, Z. C. Zilio, O. N. Oliveira Jr., *Adv. Functional Materials* (submetido)
- 3- *Reverse saturable absorption in di-furfuryl ether solution*
C. R. Mendonça, P. S. Batista, M. F. de Souza and S. C. Zilio, *J. Phys. Chem.* (submetido)
- 4- *Radiação Térmica de Corpo Negro*
J. J. Rodrigues Jr., **C. R. Mendonça**, L. G. Marcassa, *Rev. Bras. Ens. Fís.* (submetido)
- 5- *Dynamic nonlinear absorption in di-furfuryl ether*
C. R. Mendonça, P. S. Batista, M. F. de Souza and S. C. Zilio, *Chem. Phys. Lett.* (em preparação)
- 6- *Optical storage dependence on the excitation wavelength in polystyrene films doped with azobenzene dye Disperse Red 1*
C. R. Mendonça, L. Misoguti, J. A. Giacometti, O. N. Oliveira Jr., and S. C. Zilio, *Appl. Phys. Lett.* (em preparação)

Comunicações em congressos e simpósios.

- 1- XX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada: Caxambu, MG, Brasil; de 10 a 14 de junho de 1997.
 - *Discriminação de efeitos não-lineares com diferentes tempos de resposta por varredura-z resolvida em frequência.*
 - *Propriedades ópticas lineares e não-lineares do vidro fluoroindato dopado com Cr^{+3}*
- 2- Symposium on Lasers and Their Applications 1997 SLA/97: Campinas, SP, Brazil; de 3 a 5 de dezembro de 1997
 - *Nonlinear refractive indices of polystyrene films doped with azobenzene dye Disperse Red 1*
 - *Nonlinear refractive indices of mixed Langmuir and Langmuir-Blodgett (LB) films of disperse red-13 dye derivatized methacrylic homopolymer (HPDR13) and cadmium stearate*
- 3- XXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada: Caxambu, MG, Brasil; de 2 a 6 de junho de 1998

- *Discriminação de efeitos não-lineares com diferentes tempos de resposta por varredura-z resolvida em frequência*
 - *Optical Properties of Furfurylic Alcohol and their oligomers*
 - *Optical Sotarage in Langmuir-Blodgett (LB) films of disperse red – 13 dye derivatizes methacrylic homopolymer (HPDR13) and cadmium stearate*
 - *Pico-second Opircal Kerr Gate in Chinese Tea*
- 4- Simpósio sobre Ciência e Engenharia de Materiais no Mercosul: Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brasil; de 5 a 8 de Outubro de 1998
- *Obtenção de filmes de Langmuir-Blodgett poliméricos para utilização em armazenamento óptico e fotofabricação de superfícies holográficas*
- 5- VII International Macromolecular Colloquium: Canela, RS, Brazil; in September 7 to 10, 1998
- *Optical Storage Studies in Mixed Langmuir-Blodgett Films of Disperse Red-19 Derivatized Polyurethane and Cadmium Stearate*
- 6- XXII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada: São Lourenço, MG, Brasil; de 11 a 15 de maio de 1999
- *Investigation of dynamic nonlinear optical processes with pulse trains.*
 - *Optical Storage and Holographic Grating in Mixed LB films of HPDR13 and Cadmium Stearate.*
 - *Oscillatory Z-Scan Technique.*
- 7- CLEO/QELS'99 Conference on Laser and Electro-Optics AND Quantum Electronics and Laser Science Conference
Baltimore, Maryland, USA; May 25-27, 1999
- *Third Order nonlinear optical properties of ytterbium bisphthalocyanine.*
- 8- 4th Brazilian Symposium on Glasses and Related Material; Ouro Preto, MG, Brazil; November 24-27, 1999.
- *Time-resolved Z-scan measurements of fast and cumulative third order nonlinearities in Cd(S,Se) doped glass.*
- 9- 5^o Congresso Brasileiro de Polímeros; Águas de Lindóia, SP, Brasil; 7 a 10 de novembro de 1999.
- *Induced dichroism in aniline oligomers: optical memory effect in aniline compounds.*
- 10- CLEO/QELS 2000 Conference on Laser and Electro-Optics and Quantum Electronics and Laser Science Conference
San Francisco, California, USA; May 7-12, 2000
- *Optical storage in DR19-MDI Langmur-Blodgeett (LB) films*

11- XXIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada: São Lourenço, MG, Brasil; de 9 a 13 de maio de 2000

- *Dynamic nonlinear optical absorption and refraction in ytterbium bis-phthalocyanine.*
- *Characterization of dynamic optical nonlinearities in aniline tetramers solution with pulse trains.*
- *Medidas da dinâmica de não-linearidades ópticas em vidros dopados com CdS_xSe_{1-x} .*

12- ICSM 2000 International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals

Gastein, Austria; July 15-21, 2000

- *Dynamic Nonlinear Optical Properties in DR13-Chloroform Solution*
- *Optical storage in mixed Langmuir-Blodgett (LB) films of disperse Red 19*
- *Optical properties of ytterbium bis-phthalocyanine solution*

Apêndice A - Distorção do pulso em segundo harmônico na condição de casamento de fase imperfeito

A.1 Introdução

Efeitos não lineares de terceira ordem baseados em processos de segunda ordem em cascata, têm atraído bastante atenção pelas suas potenciais aplicações em dispositivos de chaveamento óptico [1]. Um grande número de estudos foram conduzidos para investigar a dependência das características do feixe fundamental (perdas e distorção de fase não linear) com as condições de casamento de fase. Através do processo em cascata, grandes variações de fase podem ser observadas em cristais com altas não linearidades de segunda ordem, utilizando-se intensidades significativamente mais baixas do que as requeridas para não linearidades de terceira ordem em meios transparentes, o que é bastante conveniente no contexto de dispositivos fotônicos [1]. Além disso, a magnitude e o sinal da não linearidade efetiva de terceira ordem podem ser ajustados através de alterações nas condições de casamento de fase, o que abre um novo leque de possibilidades para o desenvolvimento de dispositivos ópticos. Como um exemplo, através de uma não linearidade Kerr negativa rápida num processo cascata, pode-se introduzir a auto-compressão de pulsos ultra-curtos, na presença de dispersão de velocidade de grupo positiva [2]. Na maioria dos estudos realizados acerca do efeito cascata, enfatiza-se a influência deste efeito nas propriedades do feixe fundamental. Estudos similares, onde o processo de cascata é investigado no feixe de segundo harmônico, são raros.

Pretendemos aqui contribuir com estes estudos, apresentando uma análise do formato temporal do pulso de segundo harmônico, quando são introduzidas mudanças nas condições de casamento de fase e na intensidade do feixe fundamental. Mostramos que o perfil temporal do feixe de segundo harmônico pode assumir diferentes formas, tendo importantes implicações em modelamento de pulsos ópticos, que é importante em muitas aplicações incluindo telecomunicações, processamento de sinais e espectroscopia. A técnica mais comum de engenharia de pulsos usa a filtragem das componentes ópticas de frequência, dispersas espacialmente, através de uma grade [3-6]. Recentemente, no entanto, Imeshev *et al.* [7] propuseram um método alternativo para o modelamento de pulsos, usando geração de segundo harmônico com grades de Fourier sintéticas, em condição de quase casamento de fase. Esta técnica permite a produção de formas de onda em segundo harmônico quase que arbitrárias, em dispositivos compactos. Rassoul e colaboradores investigaram a geração de segundo harmônico para pulsos intensos de femtosegundos, longe da condição de casamento de fase [8]. Neste caso, as não linearidades em cascata envolvendo processos de $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$, introduzidas por automodulação ou modulação cruzada de fase, podem ser usadas para a compressão temporal ou o modelamento de pulsos.

As técnicas mencionadas acima são utilizadas no regime de femtosegundos, tirando vantagem da composição espectral larga do pulso. Até onde temos conhecimento, não existe método similar para os domínios temporais de nano ou picosegundos. Como os resultados que apresentamos aqui dependem da intensidade do campo e das condições de casamento de fase, e não de sua composição espectral, acreditamos que este método possa ser aplicado para a modelagem de pulsos no regime de nanosegundos.

A.2 Análise teórica

O efeito cascata de segunda ordem pode ser usado para induzir fases não lineares em materiais com altos valores de $\chi^{(2)}$ e para controlar a intensidade do feixe fundamental, promovendo um efeito similar ao de “transistoramento” de luz [9]. O processo em cascata ocorre quando não linearidades ópticas de ordens mais baixas contribuem para a geração de não linearidades de ordens superiores. No efeito cascata de segunda ordem apresentado aqui, uma porção da luz dobrada em

freqüência é convertida de volta para a freqüência fundamental com um deslocamento de fase. Consequentemente, as mudanças na fase e amplitude do feixe fundamental afetam o processo de geração de segundo harmônico.

A teoria necessária para descrever as distorções temporais e espaciais do pulso de segundo harmônico (SH) que observamos foi primeiramente discutida por Armstrong *et al.* [10]. Posteriormente, Eckardt e Reintjes [11] fizeram algumas modificações nesta teoria para prever as limitações de casamento de fase em cristais com alta eficiência de geração de segundo harmônico. Eimelr [12] também adequou a análise teórica de Armstrong *et al.* para estudar a geração de segundo harmônico (GSH) com pulsos de intensidade constante e distribuição transversal uniforme. Nesta seção, apresentaremos apenas a teoria necessária para explicar nossos resultados experimentais.

As equações de onda acopladas que governam a evolução do feixe fundamental, $E_1(\omega)$, e do feixe em SH, $E_2(\omega)$, ao longo de um cristal não centro-simétrico são [10]:

$$\frac{dE_1(z')}{dz'} = -\frac{i\omega}{4cn_\omega} \chi^{(2)}(\omega; 2\omega, -\omega) E_2 E_1^* \exp\{-i\Delta kz'\} , \quad (\text{A.1a})$$

$$\frac{dE_2(z')}{dz'} = -\frac{i\omega}{2cn_{2\omega}} \chi^{(2)}(2\omega; \omega, \omega) E_1 E_1 \exp\{i\Delta kz'\} , \quad (\text{A.1b})$$

onde $n_{2\omega}$ e n_ω são os índices de refração associados às freqüências do segundo harmônico e fundamental, respectivamente. Estas equações podem ser re-arranjadas, para obtermos apenas uma equação que descreve a evolução do feixe no segundo harmônico como:

$$\frac{d^2 E_2}{dz'^2} - i\Delta k \frac{dE_2}{dz'} + 2\Gamma^2 \left(1 - \frac{n_{2\omega}}{n_\omega} \left| \frac{E_2}{E_0} \right|^2 \right) E_2 = 0 \quad (\text{A.2})$$

onde $\Delta k = k_{2\omega} - 2k_\omega = (2\omega/c)(n_{2\omega} - n_\omega)$ é o vetor de casamento de fase e z' é a profundidade de propagação dentro da amostra. O parâmetro

$$\Gamma = \frac{\omega d_{ef} |E_0|}{c \sqrt{n_{2\omega} n_{\omega}}} \quad (\text{A.3})$$

com $d_{ef} = \chi^{(2)}(2\omega; \omega, \omega) / 2$, foi introduzido para simplificar a equação. A razão $n_{2\omega}/n_{\omega}$ pode ser escrita como $n_{2\omega}/n_{\omega} = 1 + \Delta k / 2k$. O último termo é muito menor do que 1 e pode ser desprezado para os valores de Δk usados em nossos experimentos.

A solução exata da eq. (A.2) para o caso onde a intensidade inicial de luz em SH é zero, é dada pela função elíptica de Jacobi [10-12]:

$$I_{2\omega} = I_0 V^2 \text{sn}^2 \left(\frac{\Gamma L}{V} \middle| V^4 \right) \quad (\text{A.4})$$

onde $I_{2\omega}$ é a intensidade do SH gerada, I_0 é a intensidade do feixe fundamental incidente,

$$\frac{1}{V} = \frac{\Delta s}{4} + \sqrt{1 + \left(\frac{\Delta s}{4} \right)^2} \quad (\text{A.5})$$

com $\Delta s = \Delta k / \Gamma$, e o sinal da raiz quadrada é escolhido de maneira que $V > 0$. A função Jacobiana pode ser calculada numericamente como o limite superior da integral elíptica:

$$\int_0^{\text{sn}} \frac{dy}{\sqrt{(1 - V^4 y^2)(1 - y^2)}} = \frac{\Gamma L}{V} \quad (\text{A.6})$$

Para o caso particular $\Delta k = 0$ ($\Delta s = 0$, $V = 1$) e $\Delta s \gg 1$ ($\Gamma \rightarrow 0$, depleção desprezível) obtemos as soluções bem conhecidas $I_{2\omega} = I_0 \tanh^2(\Gamma L)$ e $I_{2\omega} = I_0 (\Gamma L)^2 \text{sinc}^2(\Delta L/2)$, respectivamente [13]. A fase do SH gerado pode também ser obtida analiticamente e resulta em $\phi = (\pi - \Delta k L) / 2$, a qual não depende da intensidade do feixe fundamental. Esta expressão está de acordo com resultados numéricos reportados por Belostotsky *et al.* para ondas incidentes de intensidades desiguais [14].

O tratamento apresentado acima é adequado para o caso de ondas planas monocromáticas com intensidade constante. Para pulsos incidentes com distribuições temporais e espaciais não uniformes, diferentes eficiências no processo de GSH ocorrerão entre as porções de alta e baixa intensidade do pulso. Isto leva a uma distorção tanto no perfil espacial quanto no perfil temporal do pulso gerado em SH. Este assunto foi tratado por Perlov e Roth [15], que através de cálculos numéricos determinaram a eficiência do processo de GSH para o caso de perfis temporais e espaciais Gaussianos, como função da intensidade do feixe fundamental e também das condições de casamento de fase. A Fig. A.1 pode ser obtida pela solução da eq. (A.2), e mostra como mudanças em ΔkL e I_0 afetam $I_{2\omega}$.

Existem situações onde a intensidade do SH gerado diminui à medida que a intensidade do feixe fundamental aumenta. Este comportamento assemelha-se ao de dispositivos limitadores ópticos, onde a intensidade de saída satura para um dado valor, independente de qualquer aumento na intensidade de entrada.

Figura A.1 – Dependência da intensidade de SH com a intensidade do feixe fundamental para diferentes valores de ΔkL . Este resultado foi obtido diretamente da solução da eq. (4) com $d_{\text{ef}}=3.1 \text{ pm/V}$, $L=5.3 \text{ mm}$ e $n_{\omega}=1.7475$.

Como a intensidade do pulso fundamental evolui no tempo, o pulso em SH gerado pelo cristal não linear terá um perfil temporal completamente diferente do fundamental. Isto pode ser obtido diretamente pela eq. (A.4), supondo que Γ (e então V) são dependentes do tempo. Como um exemplo, se considerarmos um pulso de perfil temporal gaussiano (FWHM de 100 ps e $I_{\max}=0.4 \text{ GW/cm}^2$) com uma distribuição transversal uniforme para o feixe fundamental (uma *sech* produz o mesmo resultado), o SH gerado apresenta formas não usuais, conforme mostra a Fig. A.2.

Figura A.2 – Perfis temporais do pulso em SH resultantes de um feixe fundamental com um perfil temporal gaussiano 100 ps e $I_{\max}=0.4 \text{ GW/cm}^2$. Aqui foram empregados os mesmos parâmetros da Fig. A.1.

À medida que ΔkL aumenta, o perfil do SH sofre um alargamento e pode ainda apresentar dois ou três máximos. Este resultado pode ser entendido de acordo com a Fig. A.1. Para um valor qualquer de ΔkL , no limite de baixas intensidades do feixe fundamental, o SH gerado aumenta proporcionalmente à intensidade do feixe fundamental. Para pequenos valores de ΔkL , por exemplo 0.8, $I_{2\omega}$ apresenta uma saturação próximo ao valor de intensidade máxima do feixe fundamental, $I_{\max}$,

causando um alargamento no perfil temporal. À medida que ΔkL aumenta para valores próximos a 1.25, $I_{\max}$ pode estar em uma região onde $I_{2\omega}$ decresce com I_0 , e o pulso em SH gerado apresenta uma depleção no centro. Para valores mais altos de ΔkL (por exemplo 2.75), $I_{2\omega}$ apresenta um perfil com três máximos.

A discussão apresentada acima se aplica apenas a pulsos com perfis transversais uniformes. Para pulsos com uma distribuição gaussiana, os resultados acima só podem ser empregados se apenas a porção central ($r \ll w$) do feixe for analisada. Caso contrário, deve-se realizar uma integração radial, o que altera a forma das curvas descritas na Fig. A.2. Outro ponto que deve ser considerado refere-se à evolução temporal do sinal. Desde que o pulso é relativamente curto, a forma exata do pulso $I_{2\omega}(t)$ é difícil de ser determinada. Em nossos experimentos, utilizamos um detector com tempo de resposta de 1 ns, o que nos fornece apenas a fluência do pulso. Assim, para interpretar nossos resultados, devemos realizar uma integração temporal.

A.3 Experimento

A distorção do perfil temporal do pulso em SH, que decorre da condição de não casamento de fase, foi demonstrada com um cristal de KTP com 5.3 mm de espessura, crescido hidro-termicamente e orientado para casamento de fase do tipo II. O feixe fundamental em 1064 nm é produzido por um laser de Nd:YAG *Q-switched/mode-locked*, emitindo pulsos de 100 ps (que supomos serem gaussianos) em trens de pulso contendo aproximadamente 20 pulsos separados por 13.2 ns, com uma taxa de repetição de 100 Hz. O feixe é colimado e possui um diâmetro de 1.3 mm. Um detector com tempo de resposta de aproximadamente 1 ns é utilizado, juntamente com um osciloscópio digital de 400 MHz, disparado pelo pulso da eletrônica do *Q-switch*, para a aquisição do perfil temporal dos pulsos. O osciloscópio perfaz médias que são adquiridas por um sistema de aquisição controlado por um computador pessoal. A largura de aproximadamente 2 ns observado para cada pulso é limitada pelo osciloscópio usado. A altura de cada pulso é proporcional à fluência daquele pulso, pois o sistema de detecção tem um tempo de resposta muito mais lento do que a duração do pulso (100 ps). Assim sendo, nosso experimento não permite a observação direta dos perfis temporais, como aqueles mostrados na Fig. A.2, mas somente sua fluência. Como precisamos fazer uma

integração para calcular a fluência, a intensidade máxima de cada pulso gaussiano precisa ser determinada. Isto foi feito por um procedimento de calibração, realizado através da técnica de varredura-Z com uma amostra de CS₂.

A.4 Resultados e discussões

Quando o feixe fundamental colimado passa pelo cristal de KTP em condição de perfeito casamento de fase ($\Delta kL=0$), o SH gerado obedece a relação usual $I_{2\omega}=I_0 \tanh^2(\Gamma L)$. Então, o trem de pulso em SH segue o quadrado do trem de pulso fundamental no limite de baixas intensidades, enquanto que para altas intensidades a dependência é quase linear. Contudo, quando o ângulo do cristal é alterado, tal que $\Delta kL \neq 0$, formatos não usuais do trem de pulsos começam a aparecer. A Fig. A.3 apresenta os perfis obtidos para três diferentes parâmetros de casamento de fase, quando apenas a porção central do feixe é selecionada através de uma pequena abertura. Os pontos representam os valores máximos dos picos no trem de pulsos, enquanto as linhas sólidas representam o ajuste teórico conseguido pela integração temporal de perfis temporais, similares aos mostrados na Fig. A.2., o que se faz necessário para a obtenção da fluência de cada pulso. Uma concordância satisfatória entre a teoria e o experimento pode ser observada. Os pequenos desvios observados devem-se provavelmente ao fato de que o feixe fundamental não é perfeitamente colimado, de modo que o valor de ΔkL não pode ser exatamente definido. Além disso, o perfil transversal gaussiano do feixe impõe uma variação radial de intensidade, a qual tentamos eliminar através da observação apenas na parte central do feixe com uma abertura. Ainda assim, existe uma pequena distribuição radial de intensidades que pode ser responsável pelos desvios observados, pois que neste caso I_0 não é bem definido.

Figura A.3 – SH gerado para o trem de pulsos fundamental mostrada dentro da figura. As condições de casamento de fase são : $\Delta kL=0.8$ (quadrados), 1.25 (círculos) e 2.75 (triângulos). As linhas sólidas representam os ajustes teóricos encontrados pela integração temporal da eq. (A.4), supondo um pulso fundamental com perfil temporal gaussiano.

Além da distorção temporal do trem de pulsos em SH, devemos esperar também uma distorção no perfil transversal. Para observar esse efeito, selecionamos apenas o pulso central mais intenso de todo o trem de pulsos e monitoramos seu formato espacial para diferentes condições de casamento de fase, através da varredura de uma abertura ao longo da direção transversal. Com este procedimento, pudemos estudar a fluência do pulso em função da coordenada radial, cujos resultados são mostrados na Fig. A.4.

Figura A.4 –Perfis transversais para a fluência do pulso central do envelope *Q-switch* com a) $\Delta kL=0$ e b) $\Delta kL=3.8$. Os perfis teóricos são mostrados em c) e d), para os mesmos valores de ΔkL .

Em condições de casamento de fase perfeito ($\Delta kL=0$) o perfil transversal é gaussiano, conforme ilustra a Fig. A.4a. À medida que aumentamos o valor de ΔkL , diferentes formatos são observados, como mostra a Fig. A.4b para $\Delta kL=3.8$. Embora não esteja indicado na figura, a escala vertical do perfil **b** foi multiplicada por um fator de 5 quando comparada com **a**. Esta distribuição transversal da fluência também pode ser descrita pela teoria apresentada anteriormente. Uma integração temporal do perfil esperado para o pulso central, em cada posição transversal, é mostrada na Fig. A.4c para $\Delta kL=0$, e na Fig. A.4d para $\Delta kL=3.8$. Novamente, os dados experimentais podem ser descritos pela teoria descrita na seção A.2. A pequena discrepância observada entre os perfis **b** e **d** deve-se, provavelmente, ao tamanho finito da abertura usada no sistema experimental, o que suaviza o vale teoricamente previsto.

Uma possível dependência da fase do SH gerado com a intensidade do feixe fundamental foi determinada através de experimentos de varredura-Z. O feixe fundamental foi focalizado com uma lente de distância focal de 15 cm em um spot de 40 μm . O SH correspondente ao pulso central da envoltória foi observado no campo distante, à medida que o cristal de KTP foi transladado em torno da posição focal. Se uma fase não linear fosse induzida, deveríamos observar uma assinatura de varredura-Z assimétrica devido ao efeito lente. Contudo, nós observamos apenas curvas simétricas em relação a $z=0$, o que confirma a predição teórica que a fase do SH gerado não depende de I_0 .

Investigamos aqui a distorção do pulso em SH devido à condição de casamento de fase em cristais não lineares altamente eficientes. Os resultados obtidos são válidos no limite onde a dispersão da velocidade de grupo pode ser desprezada, que é o caso do pulso de 100 ps usado neste trabalho. Como nosso sistema de detecção tem um tempo de resposta maior do que a duração do pulso, nossos resultados são indiretos, pois medimos a fluência e não a intensidade de cada pulso. Além disso, nossos resultados podem ser descritos pelas teorias existentes após uma integração temporal do perfil do pulso. Um resultado mais direto pode ser conseguido se um sistema de detecção mais rápido for utilizado (*streak camera*) ou se a intensidade for medida através de técnicas de convolução (*optical Kerr gate*).

A.5 Referências bibliográficas

- [1] G. I. Stegeman, M. Sheik-Bahae, E. W. Van Stryland, and G. Assanto, *Opt. Lett.* **18**, 13 (1993).
- [2] R. DeSalvo, D. J. Hagan, M. Sheik-Bahae, G. Stegeman, E. W. Van Stryland, and H. Vanherzeele, *Opt. Lett.* **17**, 28 (1992).
- [3] A. M. Weiner, *Prog. Quantum Electron.* **19**, 161 (1995).
- [4] A. Efimov, C. Schaffer, and D. H. Reitze, *J. Opt. Soc. Am. B* **12**, 1968 (1995).
- [5] C. W. Hillegas, J. X. Tull, D. Goswami, D. Strickland, and W. S. Warren, *Opt. Lett.* **19**, 737 (1994).
- [6] D. Meshulach, D. Yelin, and Y. Silberberg, *J. Opt. Soc. Am. B* **15**, 1615 (1998).
- [7] G. Imeshev, A. Galvanauskas, D. Harter, M. A. Arbore, M. Proctor, and M. M. Fejer, *Opt. Lett.* **23**, 864 (1998).
- [8] R. M. Rassoul, A. Ivanov, E. Freysz, M. A. Ducasse, and F. Hache, *Opt. Lett.* **22**, 268 (1997).
- [9] D. J. Hagan, Z. Wang, G. Stegman, E. W. Van Stryland, M. Sheik-Bahae and G. Assanto, *Opt. Lett.* **19**, 1305 (1994).
- [10] J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, and P. Pershan, *Phys. Rev.* **127**, 1918, (1962).
- [11] R. C. Eckardt and J. Reintjes, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-20**, 1178, (1984).
- [12] D. Eimerl, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-23**, 575, (1987).
- [13] Y. R. Shen, *The principles of nonlinear optics*, Wiley, New York, 1984.
- [14] A. L. Belostotsky, A. S. Leonov, and A. V. Meleshko, *Opt. Lett.* **19**, 857 (1994).
- [15] D. Perlov and M. Roth, *Appl. Opt.* **36**, 5010, (1997).

Apêndice B - Armazenamento óptico em filmes LB de polímeros azo-aromáticos

B.1 Introdução

Polímeros azo-aromáticos são materiais que podem ser usados para um grande número de aplicações em fotônica [1-11], principalmente na construção de dispositivos ópticos de armazenamento de informação (memórias ópticas). Durante a execução deste projeto de doutorado, foram estudadas as características do processo de armazenamento óptico em vários polímeros azo-aromáticos na forma de filmes ultra-finos de Langmuir-Blodgett (LB) [12], o que possibilita um controle da espessura e uniformidade superficial dos filmes produzidos. O primeiro polímero investigado foi o HPDR13, um derivado metácrílico do corante DR13. Neste material, caracterizamos os processos de foto-isomerização, gravação de grades de relevo superficiais opticamente induzidas e armazenamento óptico, sendo que este último foi estudado em função da potência do laser de escrita e também da espessura do filme LB [3]. Com a intenção de analisar a presença de eventuais efeitos cooperativos no processo de armazenamento óptico, foram estudados copolímeros

metácrilicos de DR13 (HEMA-DR13), similares ao HPDR13, com diferentes concentrações do cromóforo. Estes resultados revelaram que efeitos cooperativos entre grupos azo vizinhos e, principalmente, efeitos de origem térmica governam o mecanismo de orientação molecular, afetando as características do processo de armazenamento óptico [13]. Em seguida, estudamos o efeito de memória óptica em filmes LB de isofurano poliuretano com DR19 (DR19-IDPI), o que nos possibilitou estudar este mecanismo em um diferente grupo azoaromático (DR19) [14].

A utilização da técnica de LB para a deposição de filmes finos possibilita, além de um excelente controle da espessura e uniformidade superficial do filmes, um ordenamento da estrutura molecular quando são usados materiais anfífilos. Entretanto, filmes LB formados de materiais não anfífilos como, por exemplo, polímeros metácrilicos e poliuretanos contendo azo-corantes não possibilitam o controle do ordenamento molecular pela técnica de LB. Desta forma, sintetizamos recentemente um composto semi-anfifílico contendo DR13 (DR13St), para que pudéssemos investigar a influência do ordenamento molecular no processo de armazenamento óptico. Observamos que este tipo de molécula possui uma forte tendência para a formação de agregados, o que inviabiliza o processo de orientação molecular, e como consequência, o mecanismo de memória óptica. Uma descrição mais detalhada deste trabalho pode ser encontrada na Ref. 15.

Neste apêndice, apresentaremos de maneira bastante resumida os resultados obtidos para o processo de armazenamento óptico nos diversos azo-polímeros estudados. Exporemos de maneira mais direta as medidas obtidas em um poliuretano contendo DR19, denominado DR19-MDI. Esses resultados serão comparados com os obtidos nos filmes de DR19-IDPI [14], HEMA-DR13 [13] e HPDR13 [3]. As diferentes características observadas para o efeito de memória serão relacionadas com os aspectos estruturais distintos de cada um dos azo-polímeros. Na Fig. B1 apresentamos a estrutura química do HEMA-DR13, HPDR13, DR19-IDPI e DR19-MDI.

Figura B1 – Estrutura química dos azo-polímeros estudados.

B.2 Caracterização dos filmes LB

Os azo-polímeros estudados nesse projeto formam monocamadas de Langmuir estáveis, no entanto, apenas um pequeno número de camadas pode ser transferido uniformemente para o substrato na forma de filmes LB. Para aumentar a taxa de transferência e conseqüentemente produzir filmes de boa qualidade, foi adotada a técnica de filmes LB mistos, onde o azo-polímero de interesse é co-depositado com estearato de Cd [16]. Este método mostrou-se bastante eficiente para a produção de filmes LB uniformes e reprodutíveis.

A Fig. B2 apresenta o espectro de absorção na região do visível de um filme LB misto de DR19-MDI e estearato de Cd (61 camadas). O espectro de uma solução de DR19-MDI em DMSO/ CHCl_3 também é apresentado para comparação. Como pode ser visto na figura o máximo de absorção para o filme LB (465 nm) é deslocado para o azul por 10 nm em comparação com a solução (475 nm), indicando um processo de agregação do tipo H dos cromóforos no filme LB [17]. O tipo de agregação observado neste filme (agregação H) é oposto ao obtido para o HPDR13 e DR19-IPDI, onde observamos um deslocamento do máximo de absorção para o vermelho. No caso do copolímero HEMA-DR13, nenhum deslocamento significativo da banda de absorção foi observado. As diferenças no comportamento

da agregação nestes polímeros devem estar relacionadas a suas estruturas e, conseqüentemente à sua organização no filme LB.

Figura B2 – Espectro de absorção de um filme LB misto (61 camadas) de Dr19-MDI e estearato de Cd (linha sólida) e de uma solução do mesmo polímero em DMSO/CHCl₃ (linha pontilhada).

As propriedades volumétricas das amostras poliméricas foram estudadas através da técnica de DSC (*Differential Scanning Calorimetry*). As temperaturas de transição vítrea (T_g) determinadas foram 145, 56 e 138 °C para os polímeros DR19-MDI, HPDR13 e DR19-MDI, respectivamente. Para os copolímeros (HEMA-DR13), as temperaturas de transição vítrea ficam na faixa de 82 a 64 °C, dependendo da composição. Os valores distintos determinados para a temperatura de transição vítrea indicam as diferenças estruturais entre os polímeros, e influenciarão as características do processo de armazenamento óptico, como veremos na próxima seção.

B.3 Armazenamento óptico

No processo de memória óptica, a informação é armazenada na forma de birrefringência opticamente induzida, como resultado da orientação molecular induzida pelo processo de foto-isomerização. A birrefringência foi induzida no filme LB usando um laser de Nd:YAG contínuo operando em 532 nm, com um ângulo de polarização de 45° com respeito a orientação da polarização do feixe de prova. Um laser de He-Ne de baixa potência, operando em 632.8 nm e passando entre dois polarizadores cruzados, foi usado como laser de prova (laser de leitura) para medir a birrefringência induzida na amostra. Um resultado típico de um experimento de memória óptica em um filme LB misto de DR19-MDI e estearato de Cd (50/50% wt, 61 camadas) é apresentado na Fig. B3. Enquanto o feixe de escrita está desligado, nenhuma transmissão do feixe de prova pode ser observada, indicando que os cromóforos estão orientados aleatoriamente. Contudo, quando o feixe de escrita é ligado no ponto A, a transmissão aumenta até atingir um valor de saturação. Quando o feixe de escrita é desligado no ponto B, a transmissão decresce para 80% do seu valor de saturação (ponto C) e permanece praticamente a mesma por vários dias. A birrefringência induzida pode ser opticamente apagada incidindo-se um feixe de luz circularmente polarizada. Este feixe torna a orientação das moléculas aleatórias, removendo a anisotropia do filme.

Figura B3 – Sequência de Leitura e escrita no filme LB misto de DR19-MDI.

Investigamos também a influência da potência do laser de escrita na birrefringência opticamente induzida, conforme mostra a Fig. B4. A birrefringência induzida aumenta com a potência do laser de escrita até aproximadamente 8 mW, atingindo um valor de saturação para potências superiores (curva a). O mesmo tipo de comportamento foi observado para os filmes LB mistos de HPDR13 [3], HEMA-DR13 [13] e DR19-IPDI [14], porém nestes materiais a saturação foi obtida para potências de aproximadamente 2 mW. Acreditamos que o maior valor encontrado para a potência de saturação no DR19-MDI esteja relacionado a sua maior rigidez estrutural. O tempo necessário para que 50% do valor máximo de birrefringência seja atingido, $T_{50\%}^{\text{escr}}$ decresce drasticamente com o aumento da potência do laser de escrita até aproximadamente 8 mW (curva b). A birrefringência residual (ponto C na Fig. B3) observado para este filme é de 80% do valor máximo de birrefringência. Este valor é consideravelmente maior do que aqueles observados para os outros azopolímeros investigados, conforme mostra a Tabela 1.

Figura B4 – Dependência da amplitude da birrefringência (curva a) e do tempo para atingir 50% do valor máximo de birrefringência (curva b) em função da potência do laser de escrita, para o filmes misto de DR19-MDI (61 camadas).

Na Tabela 1, apresentamos algumas características do efeito de memória óptica dos polímeros estudados durante este projeto. Inserimos também nesta tabela os valores das temperaturas de transição vítrea (T_g) e da concentração de cromóforos em cada um dos polímeros, para que possamos interpretar os resultados obtidos.

Tabela B1. Resultados obtidos nos polímeros azo-aromáticos

	Máximo de Δn	$T_{50\%}^{escr}$ (s)	Residual Signal	$T_{50\%}^{relax}$ (s)	T_g ($^{\circ}C$)	Conteúdo de Corante (%)
HEMA-DR13	0.04	1.6	0.73	0.8	82	18
HEMA-DR13	0.05	0.9	0.64	0.7	79	24
HEMA-DR13	0.06	0.7	0.52	1.3	72	42
HEMA-DR13	0.07	0.5	0.48	1.6	64	64
HPDR13	0.12	1.0	0.35	3.0	56	83
DR19-IPDI	0.013	0.8	0.70	0.6	138	59
DR19-MDI	0.026	2.8	0.80	0.9	145	56

O valor máximo atingido pela birrefringência varia com o inverso da T_g , ou seja, quanto maior a rigidez do polímero menor será o valor máximo de Δn . No caso do DR19-MDI e DR19-IPDI, este comportamento inverte-se, contudo pequenas discordâncias podem estar relacionadas com as diferentes taxas de foto-isomerização e de aquecimento dos filmes. Pelos dados da Tabela 1, podemos observar que o valor residual da birrefringência é diretamente proporcional a T_g . Isso mostra que quanto maior for a rigidez do polímero, maior será a porcentagem de moléculas que permanecerão alinhadas, após o desligamento do laser de escrita.

Esperávamos que o tempo necessário para atingir 50% do valor máximo de birrefringência ($T_{50\%}^{relax}$) aumentasse com o valor de T_g , pois quanto maior a rigidez do polímero maior deveria ser o tempo de relaxação dos cromóforos. Porém, isso não foi observado experimentalmente e, portanto, não deve ser o efeito predominante. Contudo, da Tabela 1 podemos ver que o $T_{50\%}^{relax}$ é diretamente proporcional à concentração de corante, o que mostra que o efeito predominante no mecanismo de relaxação dos cromóforos na ausência de luz é o efeito cooperativo. O

tempo de escrita, $T^{\text{escr.}}_{50\%}$, é diretamente proporcional a T_g . Isso se deve ao fato de que quanto mais rígido o polímero maior será a dificuldade de promover a orientação molecular. Contudo, como esse processo ocorre na presença de luz, outros fatores podem influenciar essa dinâmica, tais como o aquecimento e a taxa de fotoisomerização. Esse comportamento não foi observado para o DR19-IPDI, pois como o valor de Δn induzido é bastante pequeno, nem todos os processo podem estar ocorrendo na dinâmica do efeito de memória óptica.

B.4 Grades de relevo superficiais

As propriedades de armazenamento óptico exibidas por polímeros azo-aromáticos, têm sido consideradas para possíveis dispositivos de memória e armazenamento de imagem através da geração de grades holográficas [3,18]. Assim sendo, o estudo da criação de grades holográficas locais neste tipo de material é de grande interesse. O mecanismo pelo qual tais grades são impressas, ainda encontra-se sobre investigação, sendo que vários modelos foram propostos. Muitos autores atribuem sua formação a movimentação das cadeias poliméricas, quando submetidas a radiação laser, num processo que está relacionado a fotoisomerização [3,18]. A profundidade do perfil impresso e a eficiência da difração dependem do tempo de exposição do filme à radiação eletromagnética. O procedimento pelo qual tais grades são criadas, é bastante simples. Basicamente produz-se um padrão de interferência entre dois feixes, num comprimento de onda onde o filme absorva, sobre a superfície do filme de LB. A grade formada pode ser analisada por um microscópio de força atômica (AFM), e o perfil observado é mostrado na Fig. B5. Para este filme, observa-se um espaçamento típico de 2 μm e uma profundidade de 300 Å, após uma exposição durante 2 minutos no laser de Nd:YAG operando em 532 nm, com potência média de 4 mW.

Figura B5 – Perfil da grade impressa no filme LB de HPDR13, obtido através de AFM.

A formação de grades holográficas em filmes LB de polímeros aromáticos é pioneira, e no momento estamos determinando os parâmetros experimentais (tempo de exposição a radiação e potência utilizada na impressão) para a obtenção de melhores grades, e compreensão do mecanismo envolvido.

B.5 Conclusões

Nesta seção, apresentamos os resultados do processo de armazenamento óptico em um filme LB de DR19-MDI. Apresentamos uma tabela onde várias características do efeito de memória óptica são apresentadas. Mostramos que os diferentes aspectos observados estão relacionados principalmente com a T_g , embora o $T_{50\%}^{\text{rela}}$ está relacionado a efeitos cooperativos.

A.6 Referências bibliográficas

- [1] J. Maack, R. C. Ahuja, D. Mobius, H. Tachibana, M. Matsumoto, *Thin Solid Films* **242**, 122 (1994).
- [2] T. Ikeda, O. Tsutsumi, T. Sasaki, *Synth. Met.* **81**, 289 (1996).
- [3] C. R. Mendonça, A. Dhanabalan, D. T. Balogh, L. Misoguti, D. S. dos Santos Jr, M. A. Pereira-da-Silva, J. A. Giacometti, S. C. Zilio, O. N. Oliveira Jr, *Macromolecules* **32**, 1493 (1999).
- [4] R. Loucif-Saibi, K. Nakatani, J. A. Delaire, M. Dumont, Z. Sekkat, *Chem. Mater.* **5**, 229 (1993).
- [5] A. Natansohn, P. Rochon, J. Gosselin, S. Xie, *Macromolecules* **25**, 2268 (1992).
- [6] S. Xie, A. Natansohn, P. Rochon, *Chem. Mater.* **5**, 403 (1993).
- [7] A. Natansohn, P. Rochon, C. Barrett, A. Hay, *Chem. Mater.* **7**, 1612 (1995).
- [8] M. Ho, A. Natansohn, C. Barrett, P. Rochon, *Can. J. Chem.* **73**, 1773 (1995).
- [9] M. Ho, A. Natansohn, P. Rochon, *Macromolecules* **29**, 44 (1996).
- [10] T. S. Lee, D. Y. Kim, X. L. Jiang, L. Li, J. Kumar, S. Tripathy, *Macromol. Chem. Phys.* **198**, 2279 (1997).
- [11] H. Akiyana, K. Kudo, K. Ichimura, S. Yokoyama, M. Kakimoto, Y. Imai, *Langmuir* **11**, 1033 (1995).
- [12] G. G. Roberts, *Langmuir-Blodgett Films*, Plenum Press: New York, 1990.
- [13] A. Dhanabalan, C. R. Mendonça, D. T. Balogh, L. Misoguti, C. J. L. Constantino, J. A. Giacometti, S. C. Zilio, O. N. Oliveira Jr., *Macromolecules* **32**, 5277 (1999).
- [14] A. Dhanabalan, D. S. dos Santos Jr., C. R. Mendonça, L. Misoguti, D. T. Balogh, J. A. Giacometti, S. C. Zilio, O. N. Oliveira Jr. *Langmuir* **15**, 5560 (1999).
- [15] D. S. Dos Santos Jr., C. R. Mendonça, D. T. Balogh, A. Dhanabalan, A. Cavalli, L. Misoguti, J. A. Giacometti, S. C. Zilio, O. N. Oliveira Jr., *Chem. Phys. Lett.* **317**, 1 (2000).
- [16] A. Dhanabalan, D. T. Balogh, C. R. Mendonça, A. Riul Jr., C. J. L. Constantino, J. A. Giacometti, S. C. Zilio, O. N. Oliveira Jr., *Langmuir* **14**, 3614 (1998).

- [17] H. Menzel, B. Weichart, A. Schmidt, S. Paul, W. Knoll, J. Stumpe, T. Fischer, *Langmuir* **10**, 1926 (1994).
- [18] X. L. Jiang, L. Li, J. Kumar, D. Y. Kim, S. K. Tripathy, *Appl. Phys. Lett* **72** **20**, 2502 (1998).