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

Não linearidades ópticas em azocompostos

Leonardo De Boni

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

Orientador: Sérgio Carlos Zilio

São Carlos - SP
2004

*Essa tese é dedicada aos meus pais
e minha namorada, Juliana,
a quem devo muito pelo apoio durante esses anos*

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao meu orientador, Sérgio Carlos Zílio, pela orientação, apoio, idéias, ensinamentos e discussões que me proporcionaram adquirir uma boa experiência na área de óptica não linear ao longo do mestrado e do doutorado.

Da mesma forma, agradeço ao professor Dr. Cleber Renato Mendonça, que, durante esse período, teve um papel importante com suas sugestões e visões a respeito do trabalho. Tenho-o como um segundo orientador na construção desta tese.

Ao Dr. Lino Misoguti, gostaria de agradecer pela ajuda no laboratório, ensinamentos experimentais, apoio e vários dias de reflexão sobre os problemas físicos.

Aos camaradas Newton M Barbosa Neto e Paulo Franzen, pelas discussões, opiniões e filosofias sobre tudo o que fazíamos. Evoluímos muito na óptica não linear graças à nossa interação não linear.

A vontade de descobrir como os “brinquedos” físicos funcionam fazem dessas pessoas que citei e do nosso grupo de pesquisa algo inesquecível.

Gostaria de agradecer, em especial, aos membros do Grupo de Polímeros, Professor Dr. Osvaldo N. Oliveira Jr., Doutora Débora T. Balogh e meu camarada David Sotero dos Santos Jr. pelo suporte químico e pelo fornecimento dos compostos. Além disso, suas opiniões e discussões sobre os azocompostos contribuíram muito para o entendimento dos resultados obtidos nesta tese.

Da mesma forma, à professora Dr. Tereza T. D. Atvars da Unicamp e seu aluno Valter e à Doutora Sahori B. Yamaki pelo fornecimento dos diazobenzenos e pelas discussões sobre os compostos.

Aos professores que contribuíram para a minha formação desde o ensino fundamental, passando pela graduação e pós-graduação.

Ao professor Dr. Ilde G. da Silva e ao Dr. Samuel L. Oliveira pelas discussões.

Aos colegas e amigos de laboratório Daniel, Danielzinho, Jairo, Marcos e Pablo.

Ao IFSC e à USP e aos órgãos de fomento: Capes, Fapesp, CNPq e Finep.

Por fim, ao bom e velho rock'n'roll.

Sumário

Lista de figuras	i
Lista de tabelas	ix
Resumo	xi
Abstract	xiii
Capítulo 1: Introdução	1
1.1 Referências bibliográficas	6
Capítulo 2: Alguns conceitos de óptica não linear	7
2.1 Introdução	7
2.2 A alteração da polarização do meio	7
2.2.1 Introdução	7
2.2.2 A polarização de segunda ordem	9
2.2.3 A polarização de terceira ordem	10
2.2.3.1 Índice de refração não linear e automodulação de fase	12
2.2.3.2 Absorção não linear de dois fótons	15
2.2.3.2.1 Regras de seleção	19
2.2.3.2.2 Efeitos de engrandecimento por ressonância	19
2.2.4 Efeitos não lineares de estados excitados	21
2.2.4.1 Alguns exemplos de efeitos de absorção de fótons pelo estado excitado	23
2.2.4.1.1 Efeito de saturação da absorção	25
2.2.4.1.2 Efeito de absorção saturada reversa	27
2.3 Não linearidades ópticas em materiais orgânicos	28
2.3.1 Introdução	28
2.3.2 Conjugação de moléculas orgânicas	28
2.4 Não linearidades microscópicas	31
2.4.1 Momento de dipolo elétrico	31
2.4.2 Grupos doadores e aceitadores de carga e simetrias	31
2.5 Conclusão	32
2.6 Referências bibliográficas	33
Capítulo 3: Algumas propriedades dos compostos azoaromáticos	35
3.1 Introdução	35
3.2 Azocorantes	35
3.3 A molécula de azobenzeno (Azo)	36

3.3.1 Isomerização do azobenzeno	37
3.4 Outros compostos azoaromáticos	41
3.4.1 Algumas aplicações dos compostos azoaromáticos	42
3.5 Características estruturais e espectroscópicas de alguns azocompostos.....	43
3.6 Propriedades ópticas lineares e sua dependência da estrutura molecular e da temperatura	48
3.6.1 Introdução	48
3.6.2 Mudança dos espectros de absorção com a temperatura	48
3.6.2.1 Mudança dos espectros de absorção com a variação da temperatura em diferentes solventes	54
3.7 Espectros de Fluorescência.....	55
3.8 Conclusão.....	56
3.9 Referências bibliográficas	57
Capítulo 4: Tempo de isomerização a partir da excitação $P \rightarrow P^*$	59
4.1 Introdução.....	59
4.2 Experimento de excitação e prova (pump-probe)	60
4.3 Relaxação dos azocompostos a partir da excitação da transição $P \rightarrow P^*$...	62
4.4 Conclusão.....	67
4.5 Referências bibliográficas	68
Capítulo 5: A técnica de varredura-Z.....	69
5.1 Introdução.....	69
5.2 Montagem experimental da técnica de varredura-Z.....	70
5.3 Não linearidades cúbicas - absorção não linear.....	74
5.3.1 Ajuste dos efeitos de absorção não linear	75
5.4 Aparato experimental de VZ em femtossegundos	78
5.5 A técnica de varredura-Z com trem de pulsos.....	79
5.5.1 Introdução	79
5.5.2 Aparato de varredura-Z com trem de pulsos e com pulsos únicos (VZPU) usados nos experimentos com azocompostos.....	81
5.6 Conclusão.....	82
5.7 Referências bibliográficas	83
Capítulo 6: Não linearidades ópticas no regime de femtossegundos.....	85
6.1 Introdução.....	85
6.2 Técnica experimental utilizada.....	86
6.3 Não linearidades ópticas de estado excitado	86

6.3.1 Introdução	86
6.3.2 Metodologia experimental	87
6.3.3 Espectros da absorção de estado excitado	88
6.3.4 Efeitos de refração não linear	93
6.4 Espectros não lineares de absorção de dois fótons degenerados	94
6.4.1 Introdução	94
6.4.2 Metodologia experimental	94
6.4.3 Seções de choque de absorção de dois fótons	95
6.4.3.1 Influência do comprimento de conjugação na absorção de dois fótons.....	98
6.4.3.2 Engrandecimento da absorção de dois fótons e quebra de simetria	99
6.4.3.3 Dependência da absorção de dois fótons com a posição da banda $p \rightarrow p^*$	104
6.4.3.4 Dependência da absorção de dois fótons com a temperatura.....	106
6.4.4 Refração não linear	108
6.5 Conclusão.....	108
6.6 Referências bibliográficas	109
Capítulo 7: Dinâmica de fotoisomerização	111
7.1 Introdução.....	111
7.2 Metodologia experimental.....	112
7.3 Descrição da dinâmica de fotoisomerização em picossegundos	112
7.3.1 Simulações da dinâmica de fotoisomerização.....	118
7.3.2 A dinâmica de fotoisomerização em nanossegundos	120
7.4 Refração não linear em picossegundos	122
7.5 Conclusão.....	123
7.6 Referências bibliográficas	124
Capítulo 8: A técnica de varredura-Z com pulso de luz branca.....	125
8.1 Introdução.....	125
8.2 O pulso de luz branca	125
8.2.1 Introdução	125
8.2.2 Alargamento espectral	126
8.2.3 Dispersão temporal de frequências (chirp).....	127
8.3 Montagem experimental para a VZLB	128
8.4 Dependência espacial e temporal do efeito	130

8.5 Absorções não lineares obtidas com a técnica de varredura-Z com pulsos de luz branca.....	131
8.5.1 Espectro não linear de absorção de dois fótons.....	131
8.5.2 Espectro não linear de absorção de fótons por estado excitado	132
8.5.2 Dependência da potência da LB	135
8.5 Conclusão.....	135
8.6 Referências bibliográficas	136
Capítulo 9: Conclusões	137
Apêndice A: Seção de choque de absorção de dois fótons	141
Apêndice B: Nomenclatura química dos azocompostos	145
Apêndice C: Algoritmo de simulação.....	147
Apêndice D: Lista de artigos publicados e submetidos.....	149

Lista de figuras

Figura 2.1 - Diagrama de efeitos paramétricos relacionados a $c^{(2)}$. (a) Geometria da interação. As flechas representam a energia do fóton. (b) Diagrama de níveis de energia. As linhas tracejadas horizontais representam os níveis virtuais.

Figura 2.2 – Representação dos efeitos de autofocalização (a) e autodesfocalização (b). O perfil espacial gaussiano induz índices de refração no material que dependem da distribuição radial da intensidade.

Figura 2.3 - Diagrama de níveis de energia para absorção de dois fótons. $\hbar\omega$ representa a energia de um fóton. As linhas contínuas são níveis reais do material, e a linha pontilhada representa um nível virtual.

Figura 2.4 - Representação esquemática do engrandecimento do efeito de absorção por ressonância. Em (a), observa-se a aproximação entre a energia do fóton e a energia fixa do estado intermediário $|j\rangle$. Em (b), há uma representação gráfica do engrandecimento quando a parte entre parênteses do denominador da equação visualizada tende a zero.

Figura 2.5 - Representação esquemática da dinâmica populacional entre diferentes estados de um material.

Figura 2.6 - Análise temporal do efeito de absorção saturada para um pulso de largura temporal à meia altura de 100 ps. Em (a), observa-se a alteração das populações dos estados do material. Já em (b), é possível ver a mudança do coeficiente de absorção do material. Também é observada a deformação no pulso gaussiano.

Figura 2.7 - Análise temporal do efeito de absorção saturada reversa para um pulso de largura temporal à meia altura de 100 ps. Em (a), observa-se a alteração das populações dos estados do material. Já em (b), é possível ver a mudança do coeficiente de absorção do material. Também é observada a deformação no pulso gaussiano.

Figura 2.8 - Representação esquemática das ligações transversais p e da ligação inter-nuclear s . Os orbitais não estão em suas escalas reais.

Figura 2.9 - Esquema ilustrativo de uma estrutura conjugada. Observa-se a alternância entre as ligações simples, duplas e triplas.

Figura 2.10 - Linhas de força do potencial eletrostático de uma molécula saturada, à esquerda, e de uma molécula conjugada, à direita. A deslocalização das cargas é maior na molécula da direita devido aos elétrons p .

Figura 2.11 - Alteração da distribuição de cargas para uma estrutura conjugada. A alternância induzida pelo campo proporciona a formação de um momento de dipolo elétrico proporcional ao comprimento de conjugação.

Figura 3.1 - Em (a), é apresentada a estrutura da molécula de azobenzeno (Azo), cujo peso molecular é 182 g/mol. Os pontos pretos no nitrogênio representam os elétrons não ligados. Em (b), o espectro de absorção do azobenzeno dissolvido em Dimetil Sulfóxido (DMSO) na concentração de 1.32×10^{17} moléculas/cm³. Nesse espectro, são apresentadas as transições $p \rightarrow p^*$ e $n \rightarrow p^*$ do grupo azo.

Figura 3.2 - Isômeros *trans* e *cis* do azobenzeno. As duas formas podem ser ativadas via luz, que promove as transições do grupo azo (cor escura). A isomerização de *cis* para *trans* é permitida também termicamente.

Figura 3.3 - Mecanismos ilustrativos de rotação e inversão da molécula de azobenzeno [4]. A rotação acontece quando a ligação p da dupla é desfeita.

Figura 3.4 - Curva de energia potencial para os mecanismos de rotação (a) e inversão (b) da molécula de azobenzeno.

Figura 3.5 - Espectro de absorção de um aminoazobenzeno (a) e de um pseudoestilbeno (b). A força dos grupos doadores e aceitadores de carga desloca a transição $p \rightarrow p^*$ para o vermelho do espectro eletromagnético.

Figura 3.6 - Estruturas moleculares, nomes, abreviaturas, massas molares (PM) em g/mol e espectros de absorção linear ($-\log_{10} I/I_0$) dos azocompostos dissolvidos em DMSO estudados nesta tese. Os espectros lineares representam a absorção dos compostos no isômero mais estável, *trans*, e mostram as bandas $n \rightarrow p^*$ e $p \rightarrow p^*$ do grupo azo obtidas com a deconvolução gaussiana para os aminoazobenzenos e pseudoestilbenos.

Figura 3.7 - Esquema ilustrativo do aparato experimental de medida de absorção linear em função da temperatura.

Figura 3.8 - Alteração dos espectros de absorção de dois compostos dissolvidos em DMSO em função da temperatura. Pode-se visualizar o decréscimo da absorção relacionada à transição $p \rightarrow p^*$ (linha sólida). No último espectro, na figura adicional, observa-se o comportamento linear do decréscimo da absorbância com o aumento da temperatura para 520 nm. A não alteração das propriedades químicas das moléculas é observada nos espectros tracejados, os quais descrevem o retrocesso da temperatura, mostrando a reversibilidade do efeito. As outras amostras também apresentaram o mesmo efeito.

Figura 3.9 - Ângulos de torção em torno das ligações dupla, f_d , e simples, f_s , da molécula de estilbeno.

Figura 3.10 - Isomerização facilitada pelo aumento da temperatura. Em (a), a solução com 100% de isômeros *trans* do azobenzeno apresenta um comportamento semelhante ao dos azocompostos da figura 3.8. No detalhe em (b), a solução dos dois isômeros (*cis* e *trans*) apresenta um comportamento que só pode ser explicado pelo aumento da população de *trans* após o aquecimento. A linha sólida é apenas um guia para os olhos.

Figura 3.11 - Variação do espectro de absorção com a variação da temperatura para o DR13 em diferentes solventes.

Figura 3.12 - Fluorescência de alguns azoaromáticos dissolvidos em DMSO.

Figura 4.1 - Aparato experimental de excitação e prova em femtossegundos. P: polarizador; ED: espelho dielétrico; I: íris; L: lente convergente; LV: lâmina de vidro; A: amostra; B: Anteparo; F: filtro de intensidade; D: detector PIN.

Figura 4.2 - Evolução temporal da transmitância para diferentes comprimentos de excitação. A curva contínua representa o pulso de 120 fs do laser de excitação e prova. No detalhe, é possível ver o tempo de vida entre 500 e 560 nm permanecer aproximadamente constante. A linha sólida é apenas um guia para os olhos.

Figura 4.3 - Tempos de decaimento observados no DR19-Cl a partir da excitação em 530 nm. Em (a), observam-se duas retas representando os ajustes lineares para os tempos de 2.7 e 17 ps. Em (b), observa-se o decaimento exponencial para a relaxação e a formação do isômero *cis*, indicativo de a transmitância não retornar ao valor inicial.

Figura 4.4 - Esquema dos níveis de energia para os azocompostos. t_1 representa o tempo de isomerização (ou relaxação) a partir do estado excitado $p \rightarrow p^*$ para o estado fundamental. t_2 descreve o tempo de relaxação térmica para o solvente.

Figura 5.1 - Arranjo experimental utilizado na técnica de varredura-Z. DF: Divisor de feixe; D1, D2: Detectores e L: Lente convergente.

Figura 5.2 - Efeito de lente induzida para $n_2 > 0$. a) Amostra longe do foco (efeito linear). b) A lente convergente induzida aumenta a convergência do feixe antes do foco, aumentando sua divergência na abertura. c) Após o foco, o efeito não linear diminui a divergência do feixe na abertura.

Figura 5.3 - Transmitância normalizada em função da posição da amostra. A curva contínua representa um material com $n_2 > 0$, e a tracejada um material com $n_2 < 0$.

Figura 5.4 - Separação da distribuição gaussiana temporal em partes para a interação com as equações de taxa. t_{pul} é a largura temporal do pulso a e^{-2} da altura total.

Figura 5.5 - Simulações para diferentes efeitos de absorção não linear a partir da interação de distribuições temporais gaussianas de intensidade com equações de taxa que descrevem um certo material. As curvas apresentam resultados de absorções saturada (linha sólida), saturada reversa seguida de saturada (linha pontilhada) e de dois fótons (linha tracejada). O efeito não linear é realçado na região definida pelo intervalo Rayleigh.

Figura 5.6 - Aparato experimental de VZ em femtossegundos. P: polarizador; ED: espelho dielétrico; I: íris; L: lente convergente; FE: filtro espacial; A: amostra; F: filtro de intensidade; D: detector PIN.

Figura 5.7 - Simulação dos efeitos rápidos e acumulativos. Também é apresentada a envoltória típica proveniente do laser Antares, cujos tempos do pulso, entre os pulsos e da envoltória completa são mostrados.

Figura 5.8 - Aparato experimental de VZ em picossegundos. C.P: célula Pockels; P: polarizador; L: lente convergente; F: filtro de intensidade; SF: Separador de feixe; D: detector.

Figura 6.1 - Assinaturas-Z para a molécula de DO3 em diferentes comprimentos de onda. A potência média do laser foi mantida constante (0.03 mW). Essas curvas descrevem um efeito típico de absorção saturada, ou seja, a seção de choque do estado excitado é menor que a do estado fundamental.

Figura 6.2 - Variação da transmitância (ΔT) em função do comprimento de onda para pseudoestilbenos e diazobenzenos. Observa-se uma tendência em seguir o espectro de absorção da banda $p \rightarrow p^*$ depois de aproximadamente 500 nm. Antes de 500 nm, nota-se que o efeito não linear deixa de seguir a absorção linear devido à superposição das bandas $n \rightarrow p^*$ e $p \rightarrow p^*$. A linha contínua é apenas um guia para os olhos

Figura 6.3 - Em (a), observa-se o diagrama de dois níveis de energia que descreve os efeitos não lineares nos azocompostos no regime de femtossegundos. Em (b), observa-se o ajuste para a curva experimental de transmitância normalizada medida com a solução de DO3 (quadrados). A linha sólida representa o ajuste com

o diagrama de dois níveis de energia com a seção de choque de estado excitado nula.

Figura 6.4 - Variação da transmitância em função do comprimento de onda para o efeito de absorção de dois fótons da molécula de DR19. A linha contínua é apenas um guia para os olhos. No detalhe, observam-se as medidas de varredura-Z para alguns comprimentos de onda e seus respectivos ajustes.

Figura 6.5 - Valores das seções de choque de absorção de dois fótons degenerados em função do comprimento de onda para diferentes azocompostos. Observam-se dois comportamentos característicos: um é o aumento da seção de choque com a proximidade do fóton do laser ao estado real, e o outro é o aparecimento de uma banda próxima a 1000 nm para os pseudoestilbenos. A linha contínua é apenas um guia para os olhos.

Figura 6.6 - Ajuste da seção de choque de absorção de dois fótons para o DR13 com a equação (6.6) (linha contínua). Observa-se que esse ajuste falha na descrição do efeito a partir de 13000 cm^{-1} .

Figura 6.7 - Ajustes da seção de choque de absorção de dois fótons para os azocompostos com a equação (6.7) (linha contínua). A inserção de outro estado em aproximadamente 33000 cm^{-1} ajusta a tendência do efeito próximo à transição real.

Figura 6.8 - Ajuste com o termo de engrandecimento para as seções de choque de absorção de dois fótons dependentes da força do sistema *push-pull*.

Figura 6.9 - Dependência do efeito de absorção de dois fótons com a temperatura da amostra. No detalhe, observa-se o decréscimo da transmitância normalizada com a temperatura.

Figura 7.1 - Transmitância normalizada do DO3 para diferentes intensidades do pulso único em 532 nm.

Figura 7.2 - Diagrama de três níveis de energia usado para descrever a dinâmica de fotoisomerização dos azocompostos.

Figura 7.3 - Transmitância normalizada em função da intensidade do pulso do laser para alguns azocompostos. A linha contínua representa o ajuste com o uso do diagrama de três níveis de energia. Os detalhes para o DO3, DR13 e DR19-Cl mostram a posição da banda $p \rightarrow p^*$ em relação ao comprimento de onda de excitação (532 nm).

Figura 7.4 - Algumas simulações do comportamento da transmitância normalizada para o DR19-Cl. A seção de choque de absorção do estado fundamental do isômero *trans* é mantida a mesma para os diferentes valores para o isômero *cis*.

Figura 7.5 - Gráficos em 3 dimensões da evolução temporal da população em função da intensidade para os estados fundamentais *trans* (a) *cis* (b) e para o estado excitado (c). Em (d), é possível observar a dinâmica para o coeficiente de absorção, a . No tempo de 150 ps, equivalente ao centro do pulso, é possível observar o forte decréscimo do coeficiente de absorção (a) descrito pelo acúmulo de população no estado excitado (c).

Figura 7.6 - Alteração da transmitância normalizada em função dos pulsos da envoltória. O acréscimo na transmitância normalizada é indicativo da maior transferência de população para o isômero *cis*. As linhas sólidas representam o ajuste com os parâmetros usados para descrever os efeitos da figura 7.3. No detalhe do 3R, podem ser observadas algumas simulações feitas com a alteração do tempo térmico, t_{ct} .

Figura 8.1 - Dispersão no tempo das frequências que compõem o espectro de luz branca. Em (a), observa-se o instante em que a polarização de cada componente espectral é alterada pelo efeito Kerr óptico. Em (b), é apresentado o ajuste quadrático (linha contínua) da curva de dispersão.

Figura 8.2 - Aparato experimental da técnica de varredura-Z com pulsos de luz branca. I: Íris; L1, L2, L3 e L4: lentes convergentes; E: espelhos; F: filtro de cor e FI filtro de intensidade.

Figura 8.3 - Em (a), podem ser observadas várias curvas de varredura-Z para diferentes comprimentos de onda do pulso de luz branca em função da posição z

para o DR13. Em (b), é apresentado o valor de transmitância normalizada em $z = 0$ (foco da lente do aparato de VZ) em função do comprimento de onda.

Figura 8.4 - Em (a), (b) e (c), são apresentadas as variações das transmitâncias em função do comprimento de onda para os experimentos de VZLB (linha contínua) e VZ em femtossegundos ($\square$, $\circ$ e $\star$). Em (d), são apresentadas diferentes curvas de VZ obtidas com a VZLB para o composto RB. Cada uma delas está associada a um comprimento de onda.

Figura 8.5 - Variação da transmitância em função do comprimento de onda para a técnica de VZLB (linha contínua) e VZ tradicional em femtossegundos ($\square$, $\circ$) (Capítulo 6).

Figura 8.6 - Em (a), observa-se uma forma ilustrativa da construção do espectro de LB através de várias gaussianas. Em (b), é mostrada a simulação (linha sólida) do espectro de absorção de fótons por estado excitado ($\square$) obtido através da interação entre a construção aproximada do espectro de LB e as equações de taxa que descrevem os azocompostos.

Figura 8.7 - Evolução temporal das populações dos estados fundamental (a) e excitado (b) em função do tempo e do comprimento de onda da envoltória de LB. Em (b), observa-se o acúmulo de população para os comprimentos de onda para o azul devido aos comprimentos de onda iniciais.

Lista de tabelas

Tabela 2.1 - Alguns efeitos não lineares associados a $c^{(3)}$.

Tabela 3.1 - Concentrações dos azocompostos (N_0), em moléculas/cm³, usadas nos experimentos. As concentrações apresentadas devem ser multiplicadas por 10^{17} e apresentam um erro de ± 0.05 .

Tabela 4.1 - Tempos de isomerização, t_1 em ps, dos azocompostos em DMSO para diferentes comprimentos de onda de excitação da transição $p \rightarrow p^*$. Os tempos estão em picossegundos.

Tabela 6.1 - Máxima seção de choque de absorção, em GM, para os monoazobenzenos e diazobenzenos com erro de ± 100 GM. Os diazobenzenos apresentam aproximadamente o dobro do comprimento da molécula em relação aos monoazobenzenos.

Tabela 7.1 - Seções de choque de absorção em 532 nm do estado fundamental dos isômeros *trans* e *cis*. s_t foi obtido do espectro linear e s_c do ajuste da transmitância normalizada com o diagrama de 3 níveis de energia.

Resumo

Neste trabalho, são estudadas as alterações das propriedades ópticas lineares e não lineares de soluções de azocompostos devidas aos mecanismos de isomerização e às alterações das propriedades estruturais com a temperatura. A dependência da transição $p \rightarrow p^*$ com a estrutura linear dos azocompostos é notada já nas medidas dos espectros de absorção em função da temperatura para o isômero *trans*.

Através do conhecimento dos níveis de energia e dos tempos de relaxação via isomerização, foi possível obter a dinâmica entre os isômeros *cis* e *trans*. As medidas não lineares forneceram propriedades interessantes associadas aos estados de energia dos compostos. Por exemplo, através de experimentos de varredura-z e de excitação e prova, foi possível ver que os azocompostos apresentam uma alta transparência quando excitados, a qual desaparece com o término da isomerização. Medidas em função do comprimento de onda mostraram que a transparência observada está presente em toda a banda $p \rightarrow p^*$ e não ocorre na banda $n \rightarrow p^*$. Também foi observado que o tempo de isomerização muda de acordo com o comprimento de onda de excitação, o que pode estar relacionado com a superposição das duas bandas. Os resultados obtidos em femtossegundos foram essenciais para descrever o processo dinâmico de fotoisomerização, observado, por completo, através de medidas com varredura-Z em picossegundos e nanossegundos. Essas medidas forneceram os valores das seções de choque dos isômeros *cis*, que são difíceis de serem quantificadas devido ao curto tempo de vida desse isômero.

Além dos resultados ressonantes, foram feitos experimentos de absorção de dois fótons em femtossegundos usando a técnica de varredura-Z. Esses estudos mostraram a dependência das seções de choque de absorção de dois fótons com características estruturais das moléculas, tais como comprimento de conjugação, grupos *push-pull* e planaridade.

Os resultados ressonantes e não ressonantes obtidos em femtossegundos serviram de base para a calibração da técnica de varredura-Z com pulsos de luz branca. Essa técnica se mostrou adequada para a obtenção dos espectros das não linearidades ópticas ressonantes e não ressonantes em uma única medição (de 5 minutos), diminuindo assim flutuações do laser durante o experimento.

Abstract

This work reports on the temperature dependence of linear and nonlinear properties of azocompounds solutions due to isomerization mechanisms. The dependence of $p \rightarrow p^*$ transitions on the linear structure of azocompounds is already noticeable in the measurements of absorption spectra as function of the temperature for the *trans* isomer.

Knowing the energy levels and the relaxation times through isomerization, it was possible to obtain the exchange dynamics between *cis* and *trans* conformations. Nonlinear measurements provided interesting properties associated with the energy levels of the compounds. For example, through Z-scan and pump-probe experiments, it was possible to verify that azocompounds present a high transparency when excited and that this transparency disappears when the isomerization ends. The wavelength change has shown that the observed transparency is present along the complete $p \rightarrow p^*$ band, but not in the $n \rightarrow p^*$ band. It was also observed that the isomerization time changes with the exciting wavelength, which may be related to the superposition of both bands. The results obtained with femtoseconds pulses were essential to completely describe the photoisomerization process observed with Z-scan measurements using picoseconds and nanoseconds pulses. These measurements provided values of the cross-section of the *cis* conformation, which are difficult to be quantified due to the short lifetime of this isomer.

Besides resonant results, experiments of two-photon absorption in the femtosecond regime using the Z-scan technique were made. These studies shown the dependence of the two photons absorption cross-section on structural features of molecules such as conjugation length, push-pull groups and planarity.

The resonant and nonresonant results obtained with femtoseconds have provide the calibration of the Z-scan technique with white light pulses. This technique has been found able to obtain the spectra of resonant and nonresonant nonlinearities in a single measurement (about 5 minutes), diminishing laser fluctuation during the experiment.

Capítulo 1

Introdução

Um pouco depois do surgimento do laser em 1961 [1], a óptica não linear [2,3] nasceu com o experimento de geração de segundo harmônico feito por Franken *et al.* [4]. Até os dias de hoje, esse ramo da física é muito importante no contexto da pesquisa básica e aplicada a materiais diversos. Com o avanço da tecnologia dos *lasers* e com a manipulação dos materiais orgânicos (engenharia molecular), foi possível a descoberta de novos fenômenos não lineares e sua aplicação na produção de novas tecnologias, tais como amplificadores e osciladores paramétricos [5], memória óptica via absorção de dois fótons [6], formação de imagens via fluorescência de dois fótons [7], terapia fotodinâmica para tratamento de câncer [8] e outras. Com isso, a óptica não linear se tornou uma área multidisciplinar, pois os resultados experimentais obtidos em seus estudos começaram a interessar não somente aos físicos, mas também aos profissionais de áreas como química e engenharia. Foi também devido aos avanços tecnológicos que a óptica não linear pôde se estender na área de espectroscopia, facilitando a obtenção de informações sobre as propriedades dos materiais quando estão em seus estados excitados. Os efeitos não lineares relacionados com esses estados são amplamente estudados e são importantes para o entendimento de propriedades ópticas não lineares dos diversos materiais que têm sido concebidos.

Como se sabe, os dispositivos optoeletrônicos e eletrônicos estão nos seus limites de capacidade em tempo de processamento de informações. Uma das alternativas para solucionar essa limitação é a aplicação de fenômenos puramente ópticos (*all-optical switching*) [9] para o tratamento de informações. A aplicação de campos ópticos intensos produzidos por *lasers* na matéria condensada proporciona o aparecimento de efeitos não lineares que atuam sobre a própria luz, de forma a

alterar as condições de propagação do feixe no material. Esse fenômeno tem sido visto com grande interesse pelos pesquisadores, pois possibilita a manipulação puramente óptica de um sinal luminoso, sendo possível atingir velocidades de processamento consideravelmente mais altas. Com base nessa filosofia de pesquisa, surgiu a área denominada Fotônica, que visa a aplicabilidade de fótons, no lugar de elétrons, para se substituir boa parte dos equipamentos eletrônicos, inclusive o próprio computador. Mas, como essa idéia é recente e ainda está se desenvolvendo, as propriedades necessárias para a concepção de uma tecnologia puramente óptica ainda estão em fase de estudos e de aprimoramento de resultados. Por isso, ainda existe um maior teor de pesquisa básica que de aplicada. Por exemplo, ainda não foram criados materiais que forneçam respostas não lineares ótimas com tempos rápidos e que sejam viáveis economicamente para a implementação de dispositivos práticos. Sendo assim, dentro da óptica não linear, muitas pesquisas vêm sendo feitas na tentativa de obter tais materiais.

O conhecimento das estruturas das moléculas, de seus estados excitados e de como estes se comportam quando interagem com a luz é importante para o desenvolvimento de novos dispositivos. Por isso, a manipulação de estruturas moleculares para melhorar tais efeitos de interação com a luz é essencial para preencher lacunas nas quais o material não manipulado não apresenta os resultados desejados. Mas os conhecimentos essenciais dessas propriedades ópticas, como foi mencionado, só são possíveis através da melhoria das tecnologias de pesquisa, que evoluíram e ainda evoluem em termos de proporcionar ferramentas cada vez mais eficazes para analisar os efeitos em uma grande região do espectro eletromagnético. Essas ferramentas também proporcionam estudos relacionados com o tempo de permanência dos efeitos induzidos pela luz na amostra. Com isso, é possível mapear a evolução temporal de tais efeitos e verificar aqueles compatíveis com os tempos almejados para dispositivos fotônicos.

Várias são as classes de materiais usados na pesquisa cujo foco principal é a interação com a luz. Entre elas, existe a dos materiais orgânicos, que vêm apresentando grandes novidades nos processos ópticos não lineares. Dentro dessa imensa classe de materiais, os que ganham maior atenção são os compostos orgânicos *p*-conjugados, pois apresentam propriedades eletrônicas especiais que possibilitam o aumento das respostas não lineares [10]. A conjugação, que é a alternância entre ligações simples, duplas e até triplas por uma grande extensão molecular, possibilita a indução de altas polarizabilidades com a incidência de

campos eletromagnéticos [11]. Em outras palavras, a deslocalização dos elétrons p por toda a cadeia molecular caracteriza uma distribuição eletrônica altamente deformável quando campos eletromagnéticos são aplicados, mesmo que não sejam ressonantes (fora da região de absorção do material) [10]. Além de exibir grandes não linearidades ópticas devidas à conjugação, a estrutura dos materiais orgânicos pode ser alterada para maximizar ainda mais os efeitos existentes. Por exemplo, a manipulação do comprimento de conjugação ou a adição de átomos metálicos [12] ou de sistemas *push-pull* podem influenciar fortemente as não linearidades para determinados comprimentos de onda da luz incidente.

Nos últimos tempos, uma classe de materiais orgânicos chamados de azocompostos vem sendo amplamente usada em pesquisas relacionadas à manipulação da luz. Esses materiais apresentam diversas propriedades estruturais e ópticas que interessam aos estudos puramente ópticos. Uma característica muito especial dessa classe de materiais é a presença de dois isômeros estruturais [13] (*cis-trans*) que podem ser comutados por luz. Essa característica é bem conhecida e é chamada de fotoisomerização. Quando estão em conformações diferentes, esses materiais apresentam propriedades ópticas também diferentes. Por exemplo, as bandas de absorção dessas moléculas são deslocadas para outros comprimentos de onda quando a molécula altera sua conformação. As propriedades ópticas de birrefringência e dicroísmo [14] dos azocompostos também são muito exploradas. Muitas das pesquisas feitas sobre esses compostos visam a utilização dessas propriedades para a confecção de materiais com propriedades de armazenamento óptico e formação de grades de relevo [15]. Outras propriedades ópticas e químicas desses compostos são estudadas e aplicadas no desenvolvimento de tecnologias de ponta, como chaves ópticas e químicas e cristais líquidos [16].

Nessa classe de compostos, boa parte da pesquisa básica é feita sobre a molécula de azobenzeno, mas existem outras moléculas azobenzênicas de grande importância. Essas moléculas apresentam propriedades de isomerização, birrefringência e dicroísmo, além das propriedades de estados excitados, que podem ser diferentes das do azobenzeno. No entanto, essa classe de moléculas apresenta certo déficit quanto às pesquisas em óptica não linear com pulsos curtos e ultracurtos. Levando em conta esses vários aspectos, é importante uma análise mais detalhada dessas moléculas, pois é grande o interesse no entendimento de suas propriedades para o desenvolvimento de dispositivos ópticos.

A motivação principal desta tese foi o estudo óptico linear e não linear de

compostos azobenzênicos em solução, os quais apresentam certas semelhanças com a molécula de azobenzeno, mas possuem outras características ópticas e estruturais. Em geral, a literatura apresenta resultados das propriedades não lineares relacionadas com efeitos de segunda ordem, poucos de terceira ordem e ressonantes. A maior parte dos estudos é feita com essas moléculas adicionadas a cadeias poliméricas. Ao contrário, o presente trabalho apresenta um estudo amplo sobre as propriedades ópticas de azocompostos em solução levando em conta a alteração das estruturas moleculares, bem como a mudança dos níveis de energia. A utilização de diversos compostos foi pensada com o intuito de se observar a mudança das não linearidades ópticas causada pela alteração das estruturas moleculares. As diferentes estruturas obtidas através da mudança dos substituintes (sistemas *push-pull*), bem como da duplicação do comprimento de conjugação forneceram resultados interessantes.

Neste trabalho, são reportados os espectros não lineares relacionados com os níveis excitados de alguns azocompostos, bem como a dinâmica populacional das duas estruturas da molécula. Também foram feitas medidas de efeitos não ressonantes, como os de absorção de dois fótons, e tentativas de medida de absorção de três fótons. Também foi feito um estudo visando verificar a alteração das propriedades ópticas lineares em função da energia térmica dada ao material. Esse resultado serviu também para as pesquisas de propriedades não lineares dependentes da temperatura.

Para que os resultados de não linearidades ressonantes e não ressonantes fossem obtidos, foram utilizadas as técnicas experimentais de varredura-Z [17] em picossegundos e em femtossegundos. Uma extensão dessa técnica em picossegundos, conhecida como varredura-Z com trem de pulsos [18], foi usada para o estudo da dinâmica populacional das duas estruturas de azocompostos (*cis-trans*). Os tempos de vida relacionados com a transição $p - p^*$ foram obtidos com a técnica de bombeio e prova (*pump-probe*) utilizando um laser de femtossegundos. Os resultados obtidos concordaram com os resultados conhecidos para o azobenzeno na literatura.

Além do estudo das propriedades ópticas de azocompostos, foi possível propor uma nova técnica experimental de medições de não linearidades ressonantes e não ressonantes. A técnica intitulada varredura-Z com luz branca [19] é capaz de fornecer o espectro das não linearidades com apenas uma medição. Os resultados obtidos são semelhantes aos medidos experimentalmente com a técnica tradicional de varredura-Z monocromática [17]. Essa conclusão foi

possível pela comparação direta entre os resultados dessa nova técnica e aqueles obtidos através da técnica de varredura-Z tradicional em femtossegundos para os azocompostos apresentados nesta tese. A concordância desses resultados com ajustes teóricos forneceu uma ótima confiança na técnica, que já foi usada na obtenção dos espectros não lineares em outras amostras que não são apresentadas aqui.

Esta tese está organizada da seguinte maneira: no Capítulo 2, são apresentadas algumas noções básicas sobre óptica não linear e sua aplicação em materiais orgânicos. Também são apresentados, com certo detalhe, alguns efeitos importantes para o entendimento da tese. O Capítulo 3 introduz importantes características químicas e físicas dos materiais estudados. Também já são mostrados alguns resultados experimentais relacionados com estudos ópticos lineares que servem para detalhar algumas propriedades físicas dessa classe de moléculas. Os primeiros resultados não lineares são mostrados no Capítulo 4, especificamente as medidas experimentais que forneceram os tempos de vida dos estados excitados das diferentes amostras e sua dependência com o comprimento de onda. A técnica experimental de varredura-Z e uma de suas extensões, a técnica de varredura-Z com trem de pulsos, são introduzidas no Capítulo 5, dando ênfase aos efeitos de absorção não linear devidos aos estados excitados e de absorção de dois fótons. No Capítulo 6, são mostrados os espectros obtidos com pulsos de femtossegundos, tanto para a região da banda de absorção (absorção de fótons por estados excitados) quanto para a região transparente (absorção de dois fótons). Também são apresentados resultados de absorção de dois fótons dependente da temperatura. O Capítulo 7 fornece resultados obtidos com um laser de picossegundos relacionados com a dinâmica populacional dos dois isômeros (*cis-trans*) dos azocompostos aqui estudados. A técnica de varredura-Z com luz branca é introduzida no Capítulo 8. Essa técnica foi desenvolvida com base nos dados do Capítulo 6 e entra em acordo com a técnica de varredura-Z com pulsos de femtossegundos. No Capítulo 9, são apresentadas algumas considerações finais e propostas para a continuidade deste trabalho. Logo depois, alguns apêndices são usados para descrever, com maiores detalhes, certos conceitos complementares para o entendimento desta tese.

1.1 Referências bibliográficas

- [1] T. H. Maiman, *Nature* **187**, 493 (1960).
- [2] Y. R. Shen, “*Principles of Nonlinear Optics*”, John Wiley & Sons (1984).
- [3] R. W. Boyd, “*Nonlinear Optics*”, Academic Press (1992).
- [4] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters and G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.* **7**, 118 (1961).
- [5] C. C. Wang, and G. W. Racette, *Appl. Phys. Lett.* **6**, 169 (1965).
- [6] X. Wang, L. J. Krebbs, M. Al-Muri, H. E. Pudavar, S. Ghosal, C. Liebow, A. Nagy, A. A. Schally and P. N. Prasad, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **96**, 11081 (1999).
- [7] K. D. Belfield, X. Ren, E. W. Van Stryland, D. J. Hagan, V. Dubikowski and E. J. Meisak, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 1217 (2000).
- [8] J.D. Bhawalkar, G. S. He, P. N. Prasad, *Rep. Prog. Phys.* **59**, 1041 (1996).
- [9] G. I. Stegman and A. Miller, in “*Photonic Switching*”, editado por: J. Midwinter, Academic Press, **1**, 88 (1992).
- [10] P. N Prasad and D. J. Williams, “*Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*”, Wiley-Interscience (1991).
- [11] “*Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*”, editado por: H. S. Nalwa and S. Miyata, CRC Press (1997).
- [12] J. S. Shirk, J. R. Lindle, F. J. Bartoli and M. E. Boyle, *J. Phys. Chem.* **96**, 5847 (1992).
- [13] G. Wyman, *Chem. Rev.* **55**, 625 (1955).
- [14] M. Born, E. Wolf, “*Principles of Optics*”, John Wiley & Sons (1980).
- [15] “*Photoreactive Organic Thin Films*”, editado por: Z. Sekkat and W. Knoll, Academic Press (2002).
- [16] C. T. Imrie, T. Schleeh, F. E. Karasz and G. S. Attard, *Macromolecules* **26**, 539 (1992).
- [17] M. Sheik-Bahae, A. A. Said and E. W. Van Stryland, *Opt. Lett.* **14**, 955 (1989).
- [18] L. Misoguti, C. R. Mendonça and S. C. Zilio, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1531 (1999).
- [19] L. De Boni, A. A. Andrade, L. Misoguti, C. R. Mendonça and S. C. Zilio, *Opt. Express* **12**, 3921 (2004).

Capítulo 2

Alguns conceitos de óptica não linear

2.1 Introdução

A óptica não linear nasceu com o experimento de geração de segundo harmônico feito por Franken *et al.* em 1961 [1]. Nessa ocasião, foi observado que um cristal de quartzo gerava luz com o dobro da frequência incidente quando recebia alta intensidade de luz proveniente de um laser de rubi. Após esse experimento, muitos outros fenômenos ópticos não lineares foram observados. Alguns têm origem na distorção da nuvem eletrônica ou no alinhamento molecular, enquanto outros surgem de transições eletrônicas para estados excitados. O crescimento da óptica não linear e sua atual importância para o desenvolvimento de novas tecnologias se devem à existência de *lasers* que abrangem diferentes escalas de tempo e com altas intensidades de luz. Além disso, a engenharia molecular vem produzindo novos materiais com características específicas para a otimização dos efeitos não lineares. Nas próximas seções, são apresentados alguns fenômenos não lineares importantes para o entendimento deste trabalho, bem como a teoria que os descreve.

2.2 A alteração da polarização do meio

2.2.1 Introdução

Quando o campo elétrico, $\vec{E}$, da luz incide em um material, gera uma polarização, $\vec{P}$, das cargas. Os fenômenos observados na luz devidos a essa polarização induzida são bem conhecidos e fazem parte dos estudos lineares da óptica. Entre esses fenômenos, estão as refrações, reflexões, espalhamentos lineares da luz e outros. Nesses casos, os elétrons do material podem ser descritos pelo modelo de osciladores harmônicos amortecidos em que a força atuante é a

eletromagnética. A solução dessa equação de movimento fornece a susceptibilidade elétrica do material, c , com a qual se pode obter a curva de dispersão do índice de refração e da absorção do material [2].

Quando os campos eletromagnéticos que incidem na matéria são intensos, chegando próximo aos valores dos campos interatômicos ($\sim 10^8$ V/cm), a força eletromagnética passa a perturbar as cargas de forma não harmônica. Essa perturbação é responsável pelo aparecimento dos efeitos não lineares sentidos pelo próprio campo. Esse novo comportamento das cargas frente ao intenso campo elétrico pode então ser descrito por um oscilador não harmônico, como mostra a expressão:

$$\underbrace{m\ddot{x} + mg\dot{x} + Kx}_{\text{Oscilador Harmônico}} = -eE - ax^2 - bx^3 + \dots \quad (2.1),$$

sendo m a massa do elétron, g o coeficiente de amortecimento do material, K a constante de mola, e a carga do elétron, a e b termos não harmônicos da força. Por exemplo, a solução da equação (2.1) levando em conta apenas o termo linear e o não linear bx^3 fornece, de forma aproximada, a susceptibilidade de terceira ordem $c^{(3)}$. Levando em conta também os outros termos não harmônicos, fornece as susceptibilidades não lineares de várias ordens que descrevem a polarização do material. Nesses casos, a polarização induzida no meio deixa de ser linear em relação ao campo, e a susceptibilidade elétrica do material passa a ser uma função do campo elétrico da luz, $\vec{P} = c(\vec{E}) \cdot \vec{E}$. Essa polarização pode ser descrita, de forma aproximada, em termos de uma série de potências do campo elétrico [3, 4]:

$$\vec{P} = c^{(1)} \cdot \vec{E} + c^{(2)} : \vec{E}^2 + c^{(3)} \cdot \vec{E}^3 + c^{(4)} :: \vec{E}^4 + \dots + c^{(n)} \cdot \vec{E}^n \quad (2.2),$$

em que o primeiro termo representa a polarização linear do meio, e os demais termos estão relacionados à polarização não linear induzida.

A susceptibilidade elétrica do material é uma grandeza complexa, e podem ser obtidos diferentes efeitos de interação entre a luz e a matéria das partes real e imaginária. Por exemplo, é possível descrever o aparecimento do índice de refração não linear, n_2 , a partir da parte real da susceptibilidade elétrica de terceira ordem $c^{(3)}$ [3,4]. Da parte imaginária, é possível descrever o efeito de absorção de dois

fótons pela matéria [3,4]. Além desses, é possível descrever efeitos como geração de terceiro harmônico, soma ou diferença de frequência e outros efeitos paramétricos [3,4].

2.2.2 A polarização de segunda ordem

Os efeitos não lineares induzidos na matéria podem ser usados para o desenvolvimento de novos equipamentos. Os efeitos resultantes da interação da luz com a matéria geram outras frequências de luz com alta potência e propriedades similares às dos *lasers*, ampliando ainda mais as possibilidades de estudo da óptica não linear. Por exemplo, os efeitos não lineares de segunda ordem são muito usados em osciladores e amplificadores paramétricos para a criação de outros comprimentos de onda através da interação da luz com um cristal não linear [3,4].

Um campo elétrico forte com frequência ω que incide em um cristal não linear pode induzir processos que dependem de $\chi^{(2)}$, como geração de segundo harmônico (GSH), soma de frequência (SF) e diferença de frequência (DF). Esses fenômenos podem ser facilmente vistos na análise direta da polarização de segunda ordem $\vec{P}^{(2)}(t) = \chi^{(2)} : \vec{E}^2(t)$, em que $\vec{E}(t) = \vec{E}e^{-i\omega t} + c.c.$ (c.c = complexo conjugado). A substituição do campo na equação para $\vec{P}^{(2)}(t)$ fornece termos que apresentam dependência quadrática do campo elétrico da luz incidente. Esses termos podem ser visualizados na seguinte expressão:

$$\vec{P}^{(2)}(t) = 2\chi^{(2)} : \vec{E}\vec{E}^* + \chi^{(2)} : \vec{E}\vec{E}e^{-2i\omega t} + \chi^{(2)} : \vec{E}\vec{E}e^{2i\omega t} \quad (2.3),$$

em que se pode observar a criação de um campo que oscila com o dobro da frequência do campo incidente. Se existirem dois campos com frequências diferentes, ω_1 e ω_2 , ao invés de um único campo incidente, é possível, além da geração do segundo harmônico, a soma e diferença dessas frequências. Isso pode ser observado na equação (2.4), na qual os termos entre parênteses na exponencial são os responsáveis pela oscilação dos campos gerados pelo cristal com a soma ou a diferença das frequências incidentes.

$$\vec{P}^{(2)}(t) = 2\chi^{(2)} : (\vec{E}_1\vec{E}_1^* + \vec{E}_2\vec{E}_2^*) + \chi^{(2)} : [\vec{E}_1\vec{E}_1e^{-2i\omega_1 t} + \vec{E}_1^*\vec{E}_1e^{2i\omega_1 t} + \vec{E}_2\vec{E}_2e^{-2i\omega_2 t} + \vec{E}_2^*\vec{E}_2e^{2i\omega_2 t} + 2\vec{E}_1\vec{E}_2e^{-i(\omega_1+\omega_2)t} + 2\vec{E}_1^*\vec{E}_2^*e^{i(\omega_1+\omega_2)t} + 2\vec{E}_1\vec{E}_2^*e^{-i(\omega_1-\omega_2)t} + 2\vec{E}_1^*\vec{E}_2e^{i(\omega_1-\omega_2)t}] \quad (2.4).$$

Esses processos são descritos pela parte real da susceptibilidade de segunda ordem e são chamados de efeitos paramétricos, ou seja, efeitos nos quais a transição envolvida é representada por um nível virtual. No entanto, os estados quânticos reais do material não são alterados. Uma representação bem conhecida para efeitos paramétricos como GSH, SF e DF [4] é mostrada na figura 2.1.

[3,4]

Figura 2.1 – Diagrama de efeitos paramétricos relacionados a $c^{(2)}$. (a) Geometria da interação. As flechas representam a energia do fóton. (b) Diagrama de níveis de energia. As linhas tracejadas horizontais representam os níveis virtuais.

Uma análise semelhante pode ser feita para os demais termos da polarização, e assim novos fenômenos não lineares podem ser descritos.

2.2.3 A polarização de terceira ordem

Efeitos paramétricos parecidos com os descritos por $c^{(2)}$ também são observados nas susceptibilidades não lineares mais altas, como a de terceira ordem, $c^{(3)}$. Além disso, é possível descrever efeitos não-paramétricos, ou seja, efeitos que envolvem transições para estados de energia reais da matéria nas quais a energia do sistema não precisa ser conservada. Essa susceptibilidade tem um importante papel na óptica não linear, pois introduz efeitos relacionados à alteração do índice de refração do material e da absorção de dois fótons.

Os novos fenômenos que surgem a partir da polarização não linear e que dependem de $c^{(3)}$ podem ser explicados pelo aumento em uma ordem da dimensão do tensor da susceptibilidade. A forma do tensor de terceira ordem pode ser visualizada na seguinte expressão [5]:

$$c_{xxxx}^{(3)}(w_4; w_1, w_2, w_3) = \frac{Ne^4}{4\hbar^3} \sum_{lm} \frac{x_{gl} x_{lm} x_{lm} x_{ng}}{D(w_1)D(w_1 + w_2)D(w_3)} + 47 \text{ termos análogos} \quad (2.5),$$

na qual N indica a densidade de átomos (íons, elétrons), $x_{\text{índice}}$ é o elemento da matriz de dipolo elétrico, e $\hbar$ é a constante de Planck dividida por 2π . Já os termos no denominador descrevem as ressonâncias associadas aos campos que interagem com o material. Pode-se observar também que alguns desses termos descrevem ressonâncias associadas à soma dos campos incidentes e têm as seguintes formas [5]:

$$D(w_1) = w_{1g} - w_1 - i\Gamma_{1g} \quad (2.6),$$

$$D(w_1 + w_2) = w_{ng} - w_1 - w_2 - i\Gamma_{ng} \quad (2.7) \text{ e}$$

$$D(w_3) = w_{ng} - w_3 - i\Gamma_{ng} \quad (2.8),$$

sendo $\Gamma_{\text{índice}}$ a taxa de relaxação entre os estados em questão. Quando alguma dessas ressonâncias coincide com um estado real do material, a parte ressonante de $c^{(3)}$ destaca-se em relação às demais, e assim é possível o estudo detalhado desse nível de energia. Na tabela 2.1, são listados alguns efeitos originados a partir da susceptibilidade não linear de terceira ordem [5]. Outra possibilidade é a observação do efeito de absorção de dois fótons, que está relacionado com a parte imaginária de $c^{(3)}$.

Tabela 2.1 - Alguns efeitos não lineares associados a $c^{(3)}$.

Fenômenos associados a $c^{(3)}$	Combinação das frequências w_1, w_2 e w_3
Absorção de dois fótons	$w_1 = -w_3, w_2 = w, w_4 = w$
Efeito Kerr	$w_1 = w_2 = -w_3 = w, w_4 = w$
Efeito Raman estimulado	$w_1 \neq w_2 \neq w_3, w_1 - w_2 = w_{ng}$
Soma de frequência	$w_1, w_2, w_3, w_4 = w_1 + w_2 + w_3$
Geração de terceiro harmônico	$w_1 = w_2 = w_3 = w, w_4 = 3w$

Com os atuais *lasers* de alta intensidade, como os de femtossegundos, já é possível observar efeitos não lineares de ordens mais altas, como as absorções simultâneas de três e quatro fótons, respectivamente relacionadas às susceptibilidades de quinta, $c^{(5)}$, e sétima ordem $c^{(7)}$ [6]. Esses efeitos não são

detalhados neste trabalho, pois não é seu foco principal.

2.2.3.1 Índice de refração não linear e automodulação de fase

Um dos efeitos causados pelos altos campos elétricos dos *lasers* é a alteração momentânea do índice de refração do material (n), conhecido como efeito Kerr óptico [3]. A variação momentânea, Δn , do módulo do índice de refração depende da intensidade de luz e de uma constante própria do material, chamada índice de refração não linear, n_2 . Essa constante está relacionada diretamente com a parte real de $c^{(3)}$, $n_2 = 3\text{Re}(c^{(3)})/4n_0^2\epsilon_0$, em que ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo, e n_0 é o índice de refração linear do material. Com isso, o índice de refração pode ser escrito da seguinte forma:

$$n(I(r, t)) = n_0 + \Delta n = n_0 + n_2 I(r, t) \quad (2.9),$$

sendo I a intensidade de luz incidente no material. Nota-se, com essa expressão, que o índice de refração do material depende das coordenadas espacial, r , e temporal, t , do laser. Isso induz efeitos não uniformes com o mesmo perfil do laser na amostra. Pode-se visualizar esse efeito quando se utiliza um feixe laser com um perfil espacial gaussiano, por exemplo: $I(r) = I_0 e^{-r^2/w^2}$, sendo I_0 a intensidade em $r=0$ e w o raio do perfil transversal do feixe. Substituindo esse perfil na expressão (2.9), observa-se que o índice de refração do material apresenta uma dependência da posição em relação ao perfil do feixe, como mostra a seguinte equação:

$$n(r) = n_0 + n_2 I_0 e^{-r^2/w^2} \quad (2.10).$$

Uma consequência dessa distribuição radial do índice de refração é um efeito denominado automodulação de fase transversal do campo elétrico do próprio feixe laser. Ou seja, devido à indução de um perfil de índices de refração, no caso gaussiano, ao longo da parte iluminada da amostra, o feixe tem sua velocidade de propagação alterada dependendo da posição em relação ao centro do feixe. Isso pode ser explicado pela alteração da fase do campo elétrico, ou seja, a luz tem uma variação de fase radial dada por:

$$\Delta f(r) = kn_2 I(r)L \quad (2.11),$$

em que k é o módulo do vetor de onda no vácuo, e L é a espessura do material. Essa alteração na fase do campo elétrico gera uma curvatura positiva ou negativa na frente de onda, dependendo do sinal do índice de refração não linear. Por exemplo, um material com $n_2 > 0$ tem um aumento do índice de refração da borda para o centro da região iluminada pelo feixe, causando um efeito similar ao de uma lente convergente. Em consequência, o campo elétrico no centro se propaga com uma velocidade menor que nas bordas do feixe, provocando sua autofocalização. Já para um material com $n_2 < 0$, há uma inversão da distribuição dos índices de refração, e o efeito é de autodesfocalização, similar ao de uma lente divergente. Esses efeitos podem ser visualizados de forma qualitativa na figura 2.2, sendo o efeito de autofocalização representado pela figura 2.2(a) e o de autodesfocalização pela figura 2.2(b). Em (a), aumento do caminho óptico no material (pontilhado) representa o aumento do índice de refração total da amostra. Em (b), o pontilhado representa a diminuição desse índice.

Figura 2.2 – Representação dos efeitos de autofocalização (a) e autodesfocalização (b). O perfil espacial gaussiano induz índices de refração no material que dependem da distribuição radial da intensidade.

Além da influência de $c^{(3)}$ sobre o índice de refração do material, existe outro efeito não linear que pode produzir uma alteração semelhante no feixe do laser. Esse efeito é originado na absorção de luz pelo material, que é convertida em energia térmica através da relaxação dos níveis de energia. Ou seja, o índice de

refração do material é modificado com a alteração local da temperatura, q . De forma semelhante ao efeito de $c^{(3)}$, o efeito não linear de origem térmica apresenta dependência do perfil espacial e temporal do feixe laser, além de certas propriedades do material, como o calor específico, C_p , a condutividade térmica, k_t e o coeficiente termo-óptico, dn/dq . Esse efeito não linear pode ser facilmente confundido com os efeitos ocasionados por $c^{(3)}$ e deve ser cuidadosamente medido, pois apresenta semelhanças no resultado de auto-ação sobre o feixe do laser. Essa semelhança pode ser notada, por exemplo, quando um feixe de perfil gaussiano é usado. É produzido um gradiente de temperatura que diminui do centro para as bordas do feixe, produzindo também o efeito de uma lente, mas agora térmica. Pode-se associar à lente térmica um índice de refração não linear térmico, n_2^t , da seguinte forma [3]:

$$n_2^t = \frac{dn}{dq} f(r, C_p, a, r, t, t) \quad (2.12),$$

na qual $t^{-1} = t_e^{-1} + T_t^{-1}$ [7], sendo t_e o tempo de exposição da amostra ao laser, $T_t = w^2 r C_p / 4k_t$ o tempo térmico, a o coeficiente de absorção do material e r a densidade do material. A função f descreve o transporte de calor na amostra, que depende da energia absorvida em certo tempo e da sua dissipação para o resto do material [8].

Em solução, o efeito térmico gerado apresenta características semelhantes às do efeito eletrônico com $n_2 < 0$, mas com uma peculiaridade associada à relaxação térmica do material, que é muito mais lenta que os efeitos eletrônicos populacionais. A dependência da coordenada temporal implica duas dinâmicas diferentes para a lente térmica de índices de refração. Ao tempo de exposição, t_e , está associada a formação do perfil térmico dos índices. Já o tempo térmico, T_t , descreve a relaxação da lente térmica, ou seja, a homogeneização da temperatura. É possível descrever a variação do índice de refração com a temperatura levando em conta os parâmetros térmicos da amostra [9]:

$$\Delta n = \frac{dn}{dq} \frac{a}{r C_p} I_0 t = n_2^t I_0 t \quad (2.13).$$

Para feixes gaussianos que apresentam largura temporal do pulso menor que o tempo térmico, t é igual ao tempo do pulso, t_p . A expressão (2.13) pode ser reescrita usando a fluência do pulso ($F = \int I(t)dt$), que é $F = 2I_0 t_p$, uma distribuição média da intensidade no tempo. Assim a equação (2.13) fica:

$$\langle \Delta n \rangle = \frac{1}{2} \frac{dn}{dq} \frac{a}{rC_p} F = n_2^t F \quad (2.14).$$

Os efeitos térmicos ocasionados pela absorção de luz pelo material com *lasers* pulsados apresentam características semelhantes às características da formação de lente térmica por *lasers* contínuos [9]. Essas semelhanças estão relacionadas com os tempos de formação e de relaxação térmica da lente, o qual tende ao tempo de difusão térmica no solvente no caso de soluções [9]. Essas características descrevem os efeitos de refração vistos em soluções de azocompostos [10,11] para pulsos de picossegundos. Isso é citado no Capítulo 7 como observação para o não aparecimento de não linearidades eletrônicas refrativas nas moléculas estudadas nesta tese.

2.2.3.2 Absorção não linear de dois fótons

A absorção de dois fótons foi vista experimentalmente pela primeira vez por Kaiser e Garrett em 1961 [4] e é amplamente estudada até os dias de hoje para o desenvolvimento de novos dispositivos, tais como limitadores ópticos por absorção de dois fótons e microscópios por fluorescência de dois fótons. Além de estudos aplicados, as medidas de absorção de dois fótons em materiais são importantes para o entendimento das características dos níveis de energia e seu comportamento em relação à radiação eletromagnética incidente. Dentro dessa linha de pesquisa, é tradicional a obtenção dos espectros de absorção de dois fótons [3,12] de materiais diversos. Isso viabiliza o conhecimento detalhado e a aplicação desses materiais. Além da simples obtenção dos espectros de absorção de dois fótons, é importante caracterizar se esses efeitos são puros ou se estão misturados a processos de outra natureza [6,12,13]. Por isso, é importante o uso de pulsos ultracurtos para as medidas de efeitos instantâneos de dois fótons.

A absorção de fótons é um fenômeno relacionado com a alteração do estado de energia da molécula. Quando o material absorve simultaneamente dois *quantas* de energia eletromagnética (fótons) que combinados dão a diferença em

energia entre os estados envolvidos na transição, seu estado de energia é alterado. Com isso, a absorção da molécula passa a ser descrita por novos termos que só aparecem quando a densidade de fótons por unidade de tempo é extremamente alta. Ou seja, além do coeficiente de absorção linear, a_0 , surgem coeficientes de absorção multifotônicos. No caso de absorção de dois fótons, o coeficiente de absorção é conhecido como b ou a_2 . A absorção total do material passa a ser escrita da seguinte forma:

$$a(l) = a_0 + bl \quad (2.15),$$

sendo b a quantidade relacionada com a parte imaginária de $c^{(3)}$. A relação entre o coeficiente de absorção de dois fótons e a parte imaginária de $c^{(3)}$ tem a seguinte forma [14]:

$$\text{Im } c^{(3)} = c_I^{(3)} = \frac{n_0^2 e_0 c^2}{w} b \quad (2.16),$$

sendo c a velocidade da luz no vácuo.

Da mesma forma que para o coeficiente de absorção de um fóton, existe uma quantidade definida como seção de choque de absorção de dois fótons, d ou s_2 , relacionada com o coeficiente de absorção de dois fótons. Essa seção de choque descreve a probabilidade de a transição ocorrer. A relação entre essas duas quantidades é $b = dN_0/\hbar w$, sendo N_0 a quantidade de moléculas ou íons ou elétrons que podem ser excitados via absorção de dois fótons para um estado de maior energia. Um diagrama de níveis de energia pode ser usado para visualizar o fenômeno de absorção instantânea de dois fótons como o mostrado na figura 2.3.

Figura 2.3 – Diagrama de níveis de energia para absorção de dois fótons. $\hbar w$ representa a energia de um fóton. As linhas contínuas são níveis reais do material, e a linha pontilhada representa um nível virtual.

Nesse diagrama, os estados reais do material são representados por linhas sólidas $|0\rangle$ e $|1\rangle$. Da interação do campo eletromagnético com o material, surge um nível intermediário virtual representado por $|v\rangle$ (linha pontilhada). O eixo do tempo mostra a possibilidade de os dois fótons absorvidos pelo material estarem defasados de certa quantidade de tempo. Essa separação no tempo é permitida pelo princípio de incerteza de Heisenberg [15] e está relacionada com a quantidade dada por $\hbar/\Delta E$, sendo ΔE a diferença de energia entre o nível virtual e o mais próximo nível de energia real do material [4]. Em outras palavras, o efeito de absorção de dois fótons não precisa ser totalmente instantâneo, desde que ocorra dentro do tempo permitido pelo princípio de incerteza. Outra característica vinda do princípio de incerteza e da flutuação do nível virtual em energia é o aumento do tempo entre as absorções dos dois fótons. A proximidade, em energia, entre o nível virtual e o primeiro nível excitado (real) faz com que o denominador ΔE seja menor, aumentando assim o tempo entre as absorções.

Uma maneira de descrever o processo de transferência de população do estado fundamental $|0\rangle$ para o primeiro estado excitado $|1\rangle$ é através de equações de taxa. Essas equações são amplamente usadas para descrever processos que envolvem transferências de população entre vários estados do material por absorções de um, dois, três ou mais fótons. Por exemplo, para a absorção de dois fótons, são necessárias apenas duas equações diferenciais acopladas, visto que existem apenas dois níveis reais:

$$\frac{dn_0(t)}{dt} = -n_0(t)W_{01} + \frac{n_1(t)}{t} \quad (2.17) \text{ e}$$

$$\frac{dn_1(t)}{dt} = +n_0(t)W_{01} - \frac{n_1(t)}{t} \quad (2.18),$$

nas quais n_0 e n_1 representam as frações de moléculas nos respectivos estados, e t é o tempo de relaxação do primeiro nível excitado para o nível fundamental. Quando este tempo é muito maior que a largura temporal do pulso do laser, o segundo termo pode ser desprezado, simplificando ainda mais as equações (2.17) e (2.18). Desprezando o termo de relaxação para o estado fundamental, suas soluções são exponenciais de carga e descarga. A quantidade W_{01} descreve a taxa de transição por absorção de dois fótons do estado fundamental para o estado

excitado e apresenta a forma $W_{01} = dI^2/(\hbar w)^2$.

Com o mapeamento da população obtido com as equações (2.17) e (2.18), é possível descrever a variação da intensidade do feixe ao longo de uma amostra com uma espessura L , pois os coeficientes de absorção, tanto o linear quanto o não linear, dependem da fração de população que se encontra nos estados do material. Porém, uma vez que a população transferida para o estado excitado é desprezível ($n_0(t) \approx 1$), em processos de absorção de dois fótons, não é necessário o uso de métodos de equação de taxa para determinar o coeficiente de absorção de dois fótons, sendo possível obter $T(z)$ analiticamente [14].

A variação de intensidade no material é dada pela Lei de Beer, $dI/dz' = -a(I)I$ [3,4], sendo $a(I)$ a expressão dada pela equação (2.15) e z' a coordenada de propagação do feixe dentro do material. Essa expressão fica mais clara se for escrita da seguinte forma:

$$\frac{dI}{dz'} = -a_0 I - bI^2 \quad (2.19),$$

sendo que, para um material fino e um feixe com intensidade $I(z, t, r)$, em que t e r descrevem a distribuição temporal e espacial respectivamente, e z a posição do material em relação ao feixe laser, a solução dessa equação é:

$$\frac{I_s(z, t, r)}{I(z, t, r)} = \frac{1}{I(z, t, r)} \left\{ \frac{a_0 e^{-a_0 L}}{\left[\frac{a_0}{I(z, t, r)} + b(1 - e^{-a_0 L}) \right]} \right\} \quad (2.20a),$$

em que $I_s(z, t, r)$ é a intensidade que sai da amostra. No caso em que o material não apresenta absorção linear, $a_0 \approx 0$, ou seja, é transparente para o campo óptico aplicado, a intensidade do feixe transmitida pela amostra depende apenas do efeito de absorção de dois fótons, e a equação (2.20a) se reduz a:

$$I_s(z, t, r) = \frac{I(z, t, r)}{1 + bLI(z, t, r)} \quad (2.20b).$$

A transmitância da amostra em função da posição z é obtida com a integração

espacial e temporal da equação (2.20b), apresentada detalhadamente na referência [14] e que fornece:

$$T(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-bI(z,0)L]^m}{(m+1)^{3/2}} \quad (2.21)$$

2.2.3.2.1 Regras de seleção

A absorção de dois fótons apresenta algumas características muitas vezes necessárias para o entendimento de certos fenômenos que aparecem em vários materiais. Por exemplo, as regras de seleção para a absorção de dois fótons por dipolo de transição são diferentes daquelas para a de um fóton. A transição entre estados de diferentes paridades via dipolo de transição é permitida para quantidades ímpares de fótons absorvidos. Quando os estados em questão apresentam a mesma paridade, a transição entre eles é permitida por números pares de fótons. Devido a essas regras, estados excitados não acessados por absorção de um fóton podem aparecer quando medidas de absorção de dois fótons são feitas [16], e estados acessados com a absorção de um fóton podem deixar de ser observados por absorção de dois fótons [17]. Isso ocorre porque, quando há simetria em relação a algum eixo principal, a descrição dos estados excitados pode ser aproximada pelo modelo do poço de potencial [15], no qual os estados de energia apresentam uma distribuição de paridade bem comportada seguindo a alternância entre funções de onda ímpares e pares. Mas tudo isso deixa de ser válido se o material não apresentar um eixo de simetria em relação às cargas. Neste caso, o potencial pode ser assimétrico, e, por isso, as regras de seleção podem ser “quebradas”. Sendo assim, estados observados apenas por absorção de um fóton também podem ser acessados por absorção de dois fótons [18].

2.2.3.2.2 Efeitos de engrandecimento por ressonância

Uma característica importante que vale para todas as absorções multifotônicas é o engrandecimento por ressonância do efeito da absorção. No caso de absorção de dois fótons, isso ocorre quando a energia de um deles se aproxima da energia do estado excitado, cujo processo pode ser visualizado esquematicamente na figura 2.4. A descrição desse fenômeno é obtida da teoria de perturbação dependente do tempo para a equação de Schrödinger [19] quando é desenvolvida até segunda ordem na perturbação (ver Apêndice A). Vinda dessa

expansão, a seção de choque de absorção de dois fótons para uma certa frequência do laser, $\mathbf{n}$, é dada pela equação [20, 21]:

$$d(\mathbf{n}) = C_1 n^2 g(2\mathbf{n}) |S_{f0}|^2 \quad (2.22),$$

sendo C_1 a constante de normalização, $g(2\mathbf{n})$ a forma de linha típica que descreve a transição de dois fótons e S_{f0} o tensor de absorção de dois fótons. A forma de linha, $g(2\mathbf{n})$, é descrita pela expressão [21]:

$$g(2\mathbf{n}) = \frac{1}{P} \frac{\Gamma_{f0}}{(\mathbf{n}_{f0} - 2\mathbf{n})^2 + \Gamma_{f0}^2} \quad (2.23),$$

sendo $\mathbf{n}_{f0}$ a frequência de transição do estado excitado. Essa função descreve a forma da banda de absorção de dois fótons, que é Lorentziana na maioria dos casos. Como se pode notar pelo denominador da equação (2.23), a banda de absorção de dois fótons é centrada teoricamente na frequência da radiação óptica que apresenta a metade da frequência do estado real final.

Levando em conta apenas um estado intermediário $|j\rangle$ (mostrado na figura 2.4) no cálculo de soma sobre todos os estados em questão (SOS-Sum-Over-States), o tensor de absorção de dois fótons entre o estado fundamental, $|0\rangle$, e o estado excitado final $|f\rangle$ pode ser descrito da seguinte forma [21]:

$$|S_{f0}|^2 = \frac{4}{5} \frac{|\mathbf{m}_{j0}|^2 |\mathbf{m}_{jf}|^2}{(\mathbf{n}_{j0} - \mathbf{n})^2 + \Gamma_{j0}^2} \quad (2.24),$$

na qual $\mathbf{m}_{j0}$ e $\mathbf{m}_{jf}$ representam os momentos de dipolo de transição entre os estados. As quantidades $\mathbf{n}_{j0}$ e Γ_{j0} descrevem respectivamente a frequência de transição e o fator de amortecimento do estado intermediário (real), que equivale à largura de banda. Pode-se descrever o fenômeno de engrandecimento através do denominador da equação (2.24), que contém as frequências do estado intermediário e do campo óptico (entre parênteses). Quando a energia desse campo se aproxima da do estado intermediário, $\mathbf{n}_{j0}$, a parte entre parênteses do

denominador da equação (2.24) tende a zero, o que eleva a probabilidade de transição por absorção de dois fótons descrita pelo tensor. Isso pode ser visualizado de forma qualitativa na figura 2.4b.

Figura 24 – Representação esquemática do engrandecimento do efeito de absorção por ressonância. Em (a), observa-se a aproximação entre a energia do fóton e a energia fixa do estado intermediário $|j\rangle$. Em (b), há uma representação gráfica do engrandecimento quando a parte entre parênteses do denominador da equação visualizada tende a zero.

Esses efeitos são importantes para o tratamento dos resultados de absorções multifotônicas e são usados para explicar alguns espectros de absorção de dois fótons contidos nesta tese.

2.2.4 Efeitos não lineares de estados excitados

Os efeitos ópticos não lineares podem estar associados à alteração da população dos estados de energia do material. Quando um meio é excitado para um estado de energia mais elevado, a polarização linear do material, $\vec{P} = \epsilon^{(1)} \cdot \vec{E}$, não é mais válida para descrevê-lo. Nesse caso, considerando dois níveis de energia, $\epsilon = n_g \epsilon_g + n_e \epsilon_e$, em que ϵ_g e ϵ_e representam respectivamente as susceptibilidades elétricas relacionadas com o estado fundamental e com o excitado. A susceptibilidade elétrica linear das moléculas em configurações mais excitadas é diferente da susceptibilidade das moléculas no estado fundamental, sendo escrita por:

$$\epsilon = \epsilon_g + n_e(\epsilon_e - \epsilon_g) \quad (2.25),$$

uma vez que $n_g + n_e = 1$. O termo n_e descreve a fração de população no estado excitado, N_e / N_0 , sendo $N_0 = N_g + N_e$ o número total de moléculas do sistema e N_e e N_g as populações dos estados excitado e fundamental respectivamente.

A partir dessa nova distribuição de moléculas em diferentes estados de energia, a polarização ressonante do material passa a ser escrita como:

$$\vec{P} = \mathbf{c}_g^{(1)} \cdot \vec{E} + \frac{N_e}{N_0} (\mathbf{c}_e^{(1)} - \mathbf{c}_g^{(1)}) \cdot \vec{E} \quad (2.26),$$

Essa descrição da polarização deixa de ser linear com o campo elétrico, pois a fração de população do estado excitado depende da intensidade da luz, a qual equivale ao quadrado do campo elétrico. Assim o segundo termo da equação (2.26) apresenta um caráter não linear em relação ao campo elétrico, mas depende da susceptibilidade linear dos estados fundamental e excitado. A susceptibilidade não linear apresentada na equação (2.2) é acrescida de termos ressonantes que dependem da fração de população dos estados da molécula.

Fazendo algumas considerações para o caso de um material centro-simétrico, ou seja, com susceptibilidades não lineares pares nulas [3,4], pode-se escrever a nova polarização não linear da seguinte forma:

$$\vec{P} = \mathbf{c}_g^{(1)} \cdot \vec{E} + \mathbf{c}_g^{(3)} : \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \frac{N_e}{N_0} (\mathbf{c}_e^{(1)} - \mathbf{c}_g^{(1)}) \cdot \vec{E} + \dots \quad (2.27).$$

Essa nova polarização contém efeitos ressonantes e não ressonantes induzidos pelo campo elétrico de um feixe laser. Mas, quando os efeitos populacionais estão presentes, podem encobrir os efeitos não ressonantes, como os relacionados com $\mathbf{c}_g^{(3)}$, dificultando sua quantificação. Já os efeitos ressonantes são facilmente quantificáveis. A evolução dos efeitos não lineares relacionados com a população de estados excitados pode ser monitorada através de equações de taxa que descrevem todas as transições envolvidas. A evolução temporal da população de um certo estado excitado pode ser descrita pela equação de taxa [22]:

$$\frac{dn_e(t)}{dt} = -\frac{n_e(t)}{t} + (1 - n_e(t)) \frac{\mathbf{s}(\mathbf{w})I}{\hbar \mathbf{w}} \quad (2.28),$$

na qual $s(w)$ é a seção de choque para a absorção de um fóton, $\hbar w$ é a energia do fóton, e t é o tempo de relaxação do estado excitado. A quantidade $s(n)/\hbar w$ descreve a taxa de transição via absorção de um fóton do estado fundamental para o estado excitado. A solução dessa equação é dada por:

$$n_e(t) = \frac{s(v)}{\hbar w} e^{-t/t} \int_{-\infty}^t I(t') e^{t'/t} dt' \quad (2.29).$$

Dentro da integral, há a intensidade da luz I e t' , que é definido como $t' = t / (1 + I/I_{sat})$, sendo $I_{sat} = \hbar w/s$ a intensidade de saturação do meio, que ocorre conforme o estado de menor energia é despovoado [3,4].

A evolução temporal das populações de cada estado fornece um coeficiente de absorção dinâmico para o material. Por exemplo, para um material que apresenta dois estados excitados, a absorção passa a ser:

$$a(t) = N_0(n_0(t)s_{01} + n_1(t)s_{12}) \quad (2.30),$$

na qual s_{01} e s_{12} são as seções de choque de absorção de um fóton referentes respectivamente à transição do estado fundamental para o primeiro excitado e à transição deste para o segundo excitado. Com isso, é possível descrever a intensidade de saída I_s para um feixe laser com intensidade de entrada I_0 que passou por uma amostra fina de espessura L através da solução da lei de Beer, $dI/dz' = -a(I)I$, sendo $a(I)$ agora equivalente a $a(t)$. Assim sendo, a intensidade de saída é descrita da seguinte forma:

$$I_s(t) = I_0 \exp(-N_0 L(n_0(t)s_{01} + n_1(t)s_{12})) \quad (2.31).$$

Pode-se notar um comportamento exponencial em relação à espessura do material. Ou seja, a intensidade do feixe vai sendo atenuada com a sua propagação.

2.2.4.1 Alguns exemplos de efeitos de absorção de fótons pelo estado excitado

Os diferentes efeitos de absorção relacionados à dinâmica populacional de estados excitados podem ser facilmente simulados por equações de taxa que

descrevem os estados de energia envolvidos. Com essa simulação, é possível obter a evolução temporal do coeficiente de absorção do material.

Uma forma de visualizar os diferentes efeitos relacionados com a absorção de fótons por estados excitados é através da simulação de um material fictício que apresenta, por exemplo, três níveis de energia como os mostrados na figura 2.5.

Figura 25 – Representação esquemática da dinâmica populacional entre diferentes estados de um material.

Com base nisso, pode-se escrever um sistema de equações de taxa acopladas que representam a evolução temporal das populações dos estados do material e os possíveis caminhos de excitação e relaxação entre os níveis de energia:

$$\frac{dn_0(t)}{dt} = -n_0(t)W_{01} + \frac{n_1(t)}{t_{10}} \quad (2.31),$$

$$\frac{dn_1(t)}{dt} = -n_1(t)W_{12} + n_0(t)W_{01} - \frac{n_1(t)}{t_{10}} + \frac{n_2(t)}{t_{21}} \quad (2.32) \text{ e}$$

$$\frac{dn_2(t)}{dt} = +n_1(t)W_{12} - \frac{n_2(t)}{t_{21}} \quad (2.33),$$

sendo $W_{i i'} = s_{i i'} I / \hbar \omega$ a taxa de transição entre os estados i e i' , que depende da seção de choque de absorção de um fóton entre os mesmos. Os tempos de relaxação entre esses estados são descritos pelas quantidades t_{10} e t_{21} . Com a

alteração dos valores da seção de choque e dos tempos de vida, é possível descrever efeitos de absorção reversa e de saturação da absorção.

2.2.4.1.1 Efeito de saturação da absorção

O efeito de saturação da absorção ocorre quando um material apresenta uma seção de choque de estado excitado menor que a do estado fundamental, ou seja, a absorção do material passa a ser menor quando parte das moléculas estão em estados excitados. Devido a esse efeito, o perfil temporal do pulso laser é alterado dinamicamente com o coeficiente de absorção.

Para explicar o efeito de absorção saturada, é tomado o sistema representado pela figura 2.5 como exemplo, considerando que s_{01} é duas vezes maior que s_{12} , e os tempos de vida dos estados são da ordem de centenas de picossegundos. O feixe laser que induz a alteração da população apresenta um perfil temporal gaussiano com largura à meia altura de aproximadamente 100 ps. Com esses parâmetros sendo colocados nas equações de taxa (2.31), (2.32) e (2.33), podem-se observar alterações nas populações (figura 2.6a), no perfil temporal do laser e no coeficiente de absorção do material, (figura 2.6b). A distorção do perfil do feixe pode ser visualizada quando se comparam os máximos das curvas que representam a intensidade de entrada e de saída, figura 2.6b. Nessa comparação, pode-se observar que a frente do pulso fica deformada, e seu pico é deslocado para outro tempo.

Figura 2.6 – Análise temporal do efeito de absorção saturada para um pulso de largura temporal à meia altura de 100 ps. Em (a), observa-se a alteração das populações dos estados do material. Já em (b), é possível ver a mudança do coeficiente de absorção do material. Também é observada a deformação no pulso gaussiano.

O efeito de saturação da absorção é dependente da relação entre a duração do pulso do laser e o tempo de relaxação dos estados excitados. Por exemplo, quando o tempo de relaxação do estado excitado é muito menor que a largura temporal do pulso, a transferência de população entre os estados pode ser considerada estacionária, e a absorção do material pode ser descrita por [23]:

$$a = a_0 / (1 + I_0 / I_{sat}) \quad (2.34).$$

Essa relação descreve como o coeficiente de absorção do material varia com a intensidade incidente na amostra. Quando a intensidade é muito pequena, o coeficiente de absorção é praticamente o coeficiente linear do material. Com o aumento da intensidade, observa-se que o coeficiente de absorção diminui assintoticamente até a metade, quando $I_0 = I_{sat}$.

Normalmente o efeito de saturação da absorção é usado no desenvolvimento de dispositivos para *lasers (mode-locked)*, como absorvedores saturáveis [24], que possibilitam o estreitamento da largura temporal dos pulsos.

2.2.4.1.2 Efeito de absorção saturada reversa

O efeito de absorção saturada reversa ocorre quando a seção de choque do estado excitado é maior que a do estado fundamental. Ou seja, o material absorve mais quando suas moléculas estão no estado excitado. Para esse caso, também foi feita uma simulação usando as mesmas condições do ensaio da seção 2.2.4.1.1. Os únicos parâmetros modificados são as seções de choque dos estados: s_{12} é duas vezes maior que s_{01} .

Figura 27 – Análise temporal do efeito de absorção saturada reversa para um pulso de largura temporal à meia altura de 100 ps. Em (a), observa-se a alteração das populações dos estados do material. Já em (b), é possível ver a mudança do coeficiente de absorção do material. Também é observada a deformação no pulso gaussiano.

O perfil temporal do laser também é alterado com esse efeito e pode ser visto na figura 2.7b. Pode-se observar um aumento da absorção do material em torno de 90 ps e, logo depois, um decréscimo. Esse decréscimo se deve ao fato de que a população do estado n_1 é rapidamente transferida para o estado n_2 , que não apresenta absorção no caso do modelo representado na figura 2.5.

Esse aumento dinâmico da absorção é usado em alguns dispositivos de proteção conhecidos como limitadores ópticos [25]. A maioria dos materiais nos quais são constatados efeitos de absorção saturada reversa é testada para a construção ou melhoria dos dispositivos de proteção contra pulsos ultra-intensos para diferentes regimes temporais [26].

Os efeitos relatados nas duas últimas seções são usados para descrever certos resultados observados nas moléculas estudadas nesta tese.

2.3 Não linearidades ópticas em materiais orgânicos

2.3.1 Introdução

Processos ópticos não lineares em materiais orgânicos ganharam considerável atenção devido à facilidade de se obterem resultados que podem ser aplicados em novas tecnologias. Muitas vezes, a ocorrência desses efeitos se deve à insaturação da molécula, ou seja, à presença de ligações do tipo p . Essas ligações apresentam um caráter fraco em relação às do tipo s e principalmente em relação às de materiais inorgânicos, podendo ser facilmente afetadas por campos ópticos de *lasers* com um potencial da ordem do potencial inter-atômico. Normalmente os compostos orgânicos apresentam uma boa quantidade dessas ligações intercaladas (conjugação) que podem se estender por todo o comprimento da molécula. Com isso, as não linearidades ópticas não ressonantes podem ser descritas como resultado das deformações das nuvens eletrônicas das moléculas que constituem o material orgânico. No final, pode-se dizer que as não linearidades macroscópicas observadas no material são resultantes da somatória dos efeitos das unidades moleculares [25].

2.3.2 Conjugação de moléculas orgânicas

Os átomos de carbono apresentam orbitais atômicos do tipo s e p , e sua ligação é possível devido à formação de orbitais moleculares s e p . O orbital molecular s é formado pela superposição espacial de dois orbitais do tipo s . Já o orbital molecular p é formado pela interação entre orbitais paralelos. Essas

ligações são possíveis devido ao fato de o átomo de carbono apresentar o fenômeno de hibridização que surge da superposição dos orbitais atômicos $2s$ e $2p$. Os orbitais híbridos possíveis de serem formados por essa superposição são sp^3 , sp^2 e sp . Dos orbitais híbridos sp^3 , são possíveis apenas ligações do tipo s . Os orbitais híbridos sp^2 e sp formam, além das ligações do tipo s , ligações do tipo p , que são mais fracas e permitem transições entre os estados p (ligante) e p^* (antiligante) via radiação eletromagnética na região do visível e UV próximo. Na figura 2.8, pode ser visualizado um esquema representativo para a molécula C_2H_2 ($H-C\equiv C-H$), com uma ligação s e duas p entre os carbonos.

Figura 2.8 – Representação esquemática das ligações transversais p e da ligação inter-nuclear s . Os orbitais não estão em suas escalas reais.

Uma estrutura que possui uma alternância contínua de ligações simples, duplas e até triplas entre átomos adjacentes é chamada estrutura conjugada, como a mostrada na figura 2.9. Essa estruturas permitem que os elétrons p se desloquem por toda a sua extensão. Essa deslocalização faz com que a distribuição de elétrons seja altamente deformável na presença de campos elétricos, permitindo induzir polarizações com facilidade mesmo fora de ressonância com o campo.

Figura 2.9 – Esquema ilustrativo de uma estrutura conjugada. Observa-se a alternância entre as ligações simples, duplas e triplas.

Além disso, a deslocalização altera fortemente o potencial eletrostático da molécula. Por exemplo, a comparação entre duas moléculas com o mesmo número de carbonos sendo uma delas totalmente saturada (sem ligações duplas ou triplas) é suficiente para se observar a diferença na distribuição de cargas ao longo das moléculas. Essa comparação pode ser visualizada na figura 2.10. Essa simulação é semelhante à da referência [27] e foi obtida através de um programa de química quântica (HyperChem), que pode fornecer várias propriedades de átomos e moléculas.

Figura 210 - Linhas de força do potencial eletrostático de uma molécula saturada, à esquerda, e de uma molécula conjugada, à direita. A deslocalização das cargas é maior na molécula da direita devido aos elétrons p .

Quando as estruturas conjugadas são excitadas por luz, ocorre uma transferência de elétrons entre os átomos adjacentes, proporcionando o surgimento de cargas opostas nos extremos, gerando um momento de dipolo induzido, p , proporcional à separação entre as cargas, x , (figura 2.11). Em outras palavras, o deslocamento desses elétrons gera polarizabilidades proporcionais ao comprimento de conjugação da molécula. Essa polarização de cargas induzidas é praticamente instantânea, relaxando ao estado inicial na escala de dezenas a centenas de picossegundos [28].

Figura 211 – Alteração da distribuição de cargas para uma estrutura conjugada. A alternância induzida pelo campo proporciona a formação de um momento de dipolo elétrico proporcional ao comprimento de conjugação.

2.4 Não linearidades microscópicas

2.4.1 Momento de dipolo elétrico

Como dito anteriormente, a interação do campo óptico com uma molécula pode alterar sua distribuição de carga. Com isso, além do momento de dipolo permanente [29], $\vec{m}_0$, surge um momento de dipolo induzido, $\vec{m}_{ind}$, perpendicular à incidência do campo elétrico. A composição desses dois momentos de dipolo gera um momento de dipolo total, $\vec{m}$, que apresenta a seguinte forma:

$$\vec{m} = \vec{m}_0 + \vec{m}_{ind} = \vec{m}_0 + \mathbf{a} \cdot \vec{E} + \mathbf{b} : \vec{E}\vec{E} + \mathbf{g} \therefore \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots \quad (2.35),$$

na qual $\mathbf{a}$ é a polarizabilidade linear, e $\mathbf{b}$ e $\mathbf{g}$ são respectivamente as hiperpolarizabilidades de primeira e segunda ordem da molécula. As duas últimas estão relacionadas respectivamente com os termos $c^{(2)}$ e $c^{(3)}$, que representam as respostas não lineares macroscópicas do material, vide equação (2.2). Cada molécula do material apresenta uma polarização individual que pode ser descrita por [25]:

$$p_i = m_{0i} + a_{ij}E_j + b_{ijk}E_jE_k + g_{ijkl}E_jE_kE_l + \dots \quad (2.36),$$

que equivale a escrever a polarização numa expansão em série de potências do campo elétrico para o efeito macroscópico.

2.4.2 Grupos doadores e aceptadores de carga e simetrias

Uma importante característica para o aumento das não linearidades microscópicas e conseqüentemente das macroscópicas, além do aumento do comprimento de conjugação, é a presença de grupos doadores e aceptadores de carga (*push-pull*). Quando estes estão interligados por uma ponte conjugada, a incidência de campos elétricos aumenta ainda mais a polarizabilidade da molécula. Isso se deve ao fato de que a inserção de grupo *push-pull* nos extremos das moléculas gera uma quebra de simetria [25]. Às vezes, sistemas doadores e aceptadores de carga podem influenciar a estrutura geométrica de moléculas longas e, ao invés de ajudarem no aumento das não linearidades, acabam causando uma diminuição. Isso pode ser explicado pelo fato de que a interação eletrostática entre os dois grupos pode torcer a estrutura molecular e assim diminuir a mobilidade dos

elétrons p [28]. As não linearidades ópticas em sistemas conjugados são favorecidas pela planaridade da estrutura molecular, pois, quanto maior a mobilidade dos elétrons p , maiores são as polarizabilidades induzidas na molécula [30]. Além das não linearidades, os efeitos lineares também são influenciados pela geometria da molécula.

2.5 Conclusão

Espera-se que este capítulo forneça informações suficientes para a compreensão dos resultados ópticos não lineares apresentados nos próximos capítulos. No capítulo seguinte, são apresentadas as moléculas usadas nesta tese e também algumas propriedades físicas e químicas interessantes.

2.6 Referências bibliográficas

- [1] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters and G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.* **7**, 118 (1961).
- [2] G. R. Fowles, “*Introduction to modern optics*”, New York: Dover Publications, Inc. (1989).
- [3] Y. R. Shen, “*Principles of Nonlinear Optics*”, John Wiley & Sons (1984).
- [4] R. W. Boyd, “*Nonlinear Optics*”, Academic Press (1992).
- [5] Cid B. Araújo “*Óptica Não-Linear*” VII Escola de Verão Jorge André Swieca, Departamento de Física – Universidade Federal de Pernambuco (2000).
- [6] F. Yoshino, S. Polyakov, M. Liu and G. Stegman, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 063902-1 (2003).
- [7] J. G. Tian, C. Zhang, G. Zhang and J. Li, *Appl. Opt.* **32(33)**, 6628 (1993).
- [8] F. F. Dall'Agnol, “*Aplicação da técnica de Varredura-Z para a determinação de parâmetros térmicos*”. Dissertação de Mestrado apresentada ao IFSC, USP (1998).
- [9] L. De Boni, “*Propriedades ópticas de tetrâmeros de anilina em solução*”. Dissertação de Mestrado apresentada ao IFSC, USP (2000).
- [10] C. R. Mendonça, “*Dinâmica de não linearidades ópticas em macromoléculas e oligômeros*”. Tese de Doutorado apresentada ao IFSC, USP (2000).
- [11] C. R. Mendonça, D. S. dos Santos, L. De Boni, O. N. Oliveira Jr. and S. C. Zilio, *Synth. Met.*, **(131)**, 1489 (2001).
- [12] B. Lawrence, W. E. Torruellas, M. Cha, M. L. Sundheimer, G.I. Stegman, J. Meth, S. Eternad and G. Baker, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 597 (1994).
- [13] W. E. Torruellas, B. L. Lawrence, G.I. Stegman and G. Baker, *Opt. Lett.*, **21**, 1777 (1996).
- [14] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. Wei, D. J. Hagan and E. W. Van Stryland, *IEEE J. Quantum Electron*, **26**, 760 (1990).
- [15] R. Eisberg e R. resnick, “*Física Quântica*”, Editora Campus (1986).
- [16] S. Polyakov, F. Yoshino, M. Liu and G. Stegeman, *Phys. Rev. B* **69**, 115421 (2004).
- [17] L. De Boni, A. A. Andrade, D. S. Correa , D. T. Balogh, S. C. Zilio, L. Misoguti and C. R. Mendonça, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 5221 (2004).
- [18] L. Antonov, K. Kamada, K. Ohta and F. S. Kamounah, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 1193 (2003).
- [19] J. J. Sakurai, “*Modern Quantum Mechanics*” Addison-Wesley (1994).

- [20] R. R. Birge and B. M. Pierce, *J. Chem. Phys.* **70**, 165 (1978).
- [21] K. Kamada, K. Ohta, Y. Iwase, and Kondo, *Chem. Phys. Lett.* **372**, 386 (2003).
- [22] Y. Pang, M. Samoc and P. N. Prasad, *J. Chem. Phys.* **94**, 5282, (1991).
- [23] L. Yang, R. Dorsinville, Q. Z. Wang, P. X. Ye and R. R. Alfano, *Opt. Lett.* **17**, 323 (1992).
- [24] G. E. Busch, K. S. Greve, G. L. Olson, R. P. Jones and P. M. Rentzepis, *Chem. Phys. Lett.* **33**, 412 (1975).
- [25] “*Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*”, editado por: H. S. Nalwa e S. Miyata, CRC Press (1997).
- [26] N. M. B. Neto, C. R. Mendonça, L. Misoguti and S. C. Zilio, *Appl. Phys. B* **78**, 1 (2004).
- [27] A. G. Bezerra Jr., “*Propriedades Ópticas Não-lineares de Materiais Orgânicos: Derivados de Retinal e Compostos Meso-iônicos*”, Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco (1998).
- [28] J. L. Brédas, C. Adant, P. Tackx and A. Persoons, *Chem. Rev.* **94**, 243 (1994).
- [29] J. R. Reitz, F. J. Milford and R. W. Christy, “*Fundamentos da Teoria Eletromagnética*”, Campus (1982).
- [30] L. De Boni, L. Misoguti, C. R. Mendonça and S. C. Zilio, *Anais da Comissão Brasileira de Óptica* - 2004.

Capítulo 3

Algumas propriedades dos compostos azoaromáticos

3.1 Introdução

Nas últimas décadas, o estudo dos processos não lineares em materiais orgânicos vem crescendo consideravelmente. Em parte, isso se deve à potencial aplicabilidade desses materiais em novas tecnologias como consequência do profundo entendimento das propriedades físicas, em especial, daquelas relacionadas a não linearidades ópticas e a processos eletro-ópticos. Baseada nesse conhecimento, foi possível a produção de novos materiais orgânicos com altas não linearidades, altos coeficientes eletro-ópticos e boa estabilidade mecânica, química e óptica. Tais características são fundamentais para o desenvolvimento de dispositivos direcionados à óptica integrada. Entre a vasta gama de compostos orgânicos, os compostos azoaromáticos ganharam grande atenção devida às propriedades físicas mencionadas. Neste capítulo, são mostradas algumas propriedades físico-químicas de azocompostos, especialmente, do azobenzeno e de alguns de seus derivados.

3.2 Azocorantes

Os azocorantes foram descobertos em 1858 por Griess [6] e são produzidos para diversos usos em diferentes setores da indústria até hoje.

Os corantes azoaromáticos possuem uma estrutura característica com um grupo $N=N$ entre anéis aromáticos que possibilita a transição entre o orbital ligante (p) e antiligante (p^*), formando um sistema de elétrons p . Esse sistema gera uma banda de absorção na região do UV-Vis semelhante à observada em moléculas de estilbeno, que possui o grupo $C=C$ entre os anéis aromáticos. Além disso, a presença de cada átomo de nitrogênio fornece dois elétrons não ligados que

formam orbitais do tipo n centrados entre os dois átomos de nitrogênio. Os elétrons n podem sofrer transições para o orbital antiligante p^* dependendo da simetria da molécula, gerando uma banda de absorção também na região do UV-Vis. Esta banda não é observada em sistemas C=C devido à inexistência de elétrons não ligados.

As distribuições de cargas para as transições $n \rightarrow p^*$ e $p \rightarrow p^*$ são fundamentalmente diferentes. A transição $n \rightarrow p^*$ é uma transição localizada no grupo azo (N=N), não tendo portanto caráter de transferência de carga. Esta transição pode ser descrita essencialmente pela formação de um elétron e uma lacuna, visto que a transferência de um elétron n para o orbital p^* gera um buraco positivo no átomo e adiciona um caráter negativo ao orbital p^* . Já a transição $p \rightarrow p^*$, por ser deslocalizada, apresenta caráter de transferência de carga, o que pode ser realçado com a adição de grupos doadores e aceptadores de carga. Essas transições estão geralmente separadas em energia, mas podem estar superpostas dependendo da simetria da molécula. Ambas as transições são usadas para descrever alguns efeitos não lineares observados nos azocompostos estudados nesta tese.

3.3 A molécula de azobenzeno (Azo)

O azobenzeno (Azo) é uma das moléculas azoaromáticas mais estudadas e, por isso, muitas de suas características físico-químicas são facilmente encontradas na literatura e servem como referência para o entendimento dos demais compostos azoaromáticos. Isso se deve ao fato de sua estrutura molecular ser a mais simples dessa família de compostos.

A molécula de azobenzeno é formada por dois anéis benzênicos interligados pelo grupo azo e pode ser observada na figura 3.1a. Essa molécula apresenta uma alternância de ligações simples e duplas ao longo de sua estrutura (conjugação), e isso pode possibilitar induções de polarizações elevadas quando campos elétricos são aplicados. Como mencionado na seção anterior, o grupo azo permite a ocorrência de duas transições na região do UV-Vis: uma dos elétrons não ligados do átomo de nitrogênio (elétrons n) para o orbital antiligante p^* ; outra dos elétrons p para o orbital molecular antiligante p^* do grupo azo. Essas transições podem ser visualizadas no espectro de absorção da figura 3.1b.

Figura 3.1 – Em (a), é apresentada a estrutura da molécula de azobenzeno (Azo), cujo peso molecular é 182 g/mol. Os pontos pretos no nitrogênio representam os elétrons não ligados. Em (b), o espectro de absorção do azobenzeno dissolvido em Dimetil Sulfóxido (DMSO) na concentração de 1.32×10^{17} moléculas/cm³. Nesse espectro, são apresentadas as transições $p \rightarrow p^*$ e $n \rightarrow p^*$ do grupo azo.

As posições e as amplitudes dessas bandas de transição podem ser alteradas com a mudança do solvente, dependendo de sua polaridade, ou ainda com a adição de grupos doadores ou aceitadores de elétrons nos anéis benzênicos. A banda da transição $p \rightarrow p^*$ é mais sensível a essas mudanças.

Nas próximas seções, são apresentadas algumas propriedades interessantes da molécula de azobenzeno que podem estar presentes nos demais compostos azoaromáticos.

3.3.1 Isomerização do azobenzeno

Uma das características mais exploradas das moléculas azoaromáticas é a capacidade de isomerização através das transições eletrônicas do grupo azo. Em 1937, Hartley [6] observou que, quando a molécula de azobenzeno é exposta à luz visível, certas propriedades ópticas são alteradas. Pela analogia com os efeitos de isomerização e com a alteração de propriedades como ponto de fusão e momento de dipolo elétrico de outras classes moleculares, Hartley concluiu sobre a existência de isômeros *trans* (E) e *cis* (Z), que foram confirmados através de medidas de raios X. O isômero *trans* é termodinamicamente mais estável que o *cis*, e, predomina sob temperatura e iluminação ambientes.

A isomerização via absorção de luz pode acontecer tanto de *cis* para *trans* quanto de *trans* para *cis*, e o isômero *cis* pode relaxar termicamente para *trans*. Quando o azobenzeno está em filmes poliméricos ou diluído em solventes, essa relaxação de *cis* para *trans* ocorre em algumas horas [8]. Esses dois isômeros podem ser observados na figura 3.2.

Figura 3.2 – Isômeros *trans* e *cis* do azobenzeno. As duas formas podem ser ativadas via luz, que promove as transições do grupo azo (cor escura). A isomerização de *cis* para *trans* é permitida também termicamente.

Algumas propriedades do azobenzeno são alteradas dependendo do tipo de isômero. Por exemplo, o comprimento de onda das transições $p \rightarrow p^*$ passa de 330 nm no isômero *trans* para 280 nm quando o azobenzeno está na forma *cis*. Já o da transição $n \rightarrow p^*$ passa de 450 nm para 430 nm. As amplitudes dessas transições também são fortemente alteradas. No caso da $p \rightarrow p^*$, a amplitude é duas vezes maior para o isômero *trans* do que para o *cis*. Já a amplitude da transição $n \rightarrow p^*$ do isômero *cis* é três vezes maior que a do *trans*. Isso pode ser observado pela alteração da cor da solução, que se torna amarelada na forma *cis*. O momento de dipolo elétrico passa de 1 Debye para 0.56 Debye para o *cis*. As probabilidades das transições $p \rightarrow p^*$ e $n \rightarrow p^*$ também sofrem considerável influência da alteração da estrutura. Por exemplo, por simetria, a transição $n \rightarrow p^*$ é permitida no isômero *cis*, mas proibida no isômero *trans*. O eventual aparecimento de uma pequena banda $n \rightarrow p^*$ no isômero *trans* se deve ao fato de que a molécula é levemente não planar, permitindo acoplamentos vibracionais que alteram as regras de seleção. Também é possível observar transições do elétron n no orbital p^* para outro estado mais excitado. Já a banda de transição $p \rightarrow p^*$ é favorecida pela planaridade da molécula e está associada à sua conjugação. A probabilidade de ocorrência desta transição decresce proporcionalmente à perda de planaridade do sistema conjugado. Isso foi observado em algumas medidas elaboradas nesta tese, tanto para o azobenzeno quanto para outras classes de azocompostos.

Existem dois mecanismos de isomerização *cis-trans* possíveis para o azobenzeno e outras moléculas azoaromáticas: um via rotação e outro via inversão. Esses dois mecanismos estão diretamente ligados à transição sofrida pela molécula. O caminho de rotação proposto por Shand *et al.* [4] ocorre quando a transição $p \rightarrow p^*$ acontece, desfazendo temporariamente a ligação p da dupla do grupo azo. Isso fornece mais um grau de liberdade para a molécula, que é a

rotação em torno da ligação do eixo da ligação s entre os nitrogênios. O caminho de inversão introduzido em 1966 por Curtin *et al.* ocorre quando há uma transição do tipo $n \rightarrow p^*$. Nesse caso, a transição de um elétron n para o orbital antiligante p^* gera uma re-hibridização do orbital sp , promovendo a isomerização. A isomerização térmica $cis \rightarrow trans$ ocorre pelo mecanismo de inversão. Para a molécula de estilbeno, como não há presença de transições $n \rightarrow p^*$, a isomerização só ocorre via rotação em torno do eixo da antiga dupla ($C=C$). A figura 3.3 mostra, de forma ilustrativa, os dois mecanismos de isomerização para os azobenzenos.

Figura 3.3 – Mecanismos ilustrativos de rotação e inversão da molécula de azobenzeno [4]. A rotação acontece quando a ligação p da dupla é desfeita.

Desde a introdução desses dois possíveis caminhos de isomerização cis - $trans$ para as moléculas azoaromáticas, muitas foram as explicações apresentadas na literatura para ver qual desses caminhos era o preferencial. Até hoje, ainda existem algumas divergências nos estudos experimentais e teóricos a respeito da isomerização das moléculas azoaromáticas. Muitas dessas divergências estão sendo solucionadas com o uso da espectroscopia ultra-rápida em femtossegundos e picossegundos, que vem detalhando, com uma boa resolução, os processos que ocorrem durante o mecanismo de isomerização. Isso é melhor relatado no Capítulo IV, no qual são mostradas algumas medidas interessantes para outros azoaromáticos.

Devido ao fato de o mecanismo de isomerização dos compostos azoaromáticos não acontecer de forma abrupta, as energias dos estados da molécula são alteradas de acordo com o ângulo, j (rotação) ou q (inversão), entre os anéis benzênicos. Por exemplo, Monti *et al.* [9] obtiveram as curvas de energia potencial para o mecanismo de rotação e inversão da molécula de azobenzeno, entrando em certa concordância com outros autores, como Rau e Cattaneo [10]. Este último autor enfatiza que o processo de rotação ocorre pela

transição $p \rightarrow p^*$, e a inversão pela transição $n \rightarrow p^*$. As curvas de energia potencial obtidas por Monti, para ambos os processos de isomerização, são apresentadas de forma qualitativa na figura 3.4, na qual pode-se visualizar a dependência da energia em relação aos ângulos de rotação e inversão. As curvas de energia potencial da figura 3.4 descrevem o caminho que a molécula excitada faz para retornar ao estado fundamental via isomerização. Ao invés das curvas de energia potencial, outros estudos teóricos mais recentes [11] apresentam as superfícies de energia potencial, nas quais é possível observar caminhos que envolvem ambos os mecanismos. Outras superfícies mais energéticas também são observadas para a transição $n \rightarrow p^*$.

Figura 3.4 – Curva de energia potencial para os mecanismos de rotação (a) e inversão (b) da molécula de azobenzeno.

Uma consequência forte do mecanismo de isomerização de moléculas azoaromáticas é a fraquíssima fluorescência à temperatura ambiente. Isso indica que o caminho de relaxação dos estados excitados é mais eficiente via isomerização, ou seja, a energia absorvida pela molécula é dissipada via relaxação roto-vibracional descrita pelas curvas de energia potencial. Uma relaxação direta (via emissão de fótons) pode ser observada quando os compostos azoaromáticos são condicionados a temperaturas em torno de 77 K [2]. Isso faz com que a molécula fique rígida, e o mecanismo de isomerização não seja mais o preferencial.

Estes dois últimos parágrafos abordam simplificada e os mecanismos e as curvas de energia potencial que surgem devido à isomerização dos compostos azoaromáticos. Um estudo mais profundo desses tópicos não é o foco principal desta tese. As seções apresentadas anteriormente foram elaboradas com base nas referências 1-7, nas quais é possível obter informações completas sobre a molécula de azobenzeno e sua isomerização.

3.4 Outros compostos azoaromáticos

Novas moléculas azoaromáticas podem ser criadas com a adição de grupos doadores ou aceitadores de carga à molécula de azobenzeno. Esses grupos alteram significativamente as propriedades eletrônicas, estruturais e ópticas da molécula. Por exemplo, a adição de grupos doadores ou aceitadores pode influenciar fortemente os espectros de absorção relacionados com o grupo azo. Dependendo da força dos grupos, os níveis eletrônicos são tão influenciados que é possível a inversão em energia das transições $p \rightarrow p^*$ e $n \rightarrow p^*$. Os mecanismos de isomerização sofrem certas alterações, já que os níveis de energia são modificados, mas, basicamente, a maioria dos compostos azoaromáticos apresenta um mecanismo de isomerização muito semelhante ao do azobenzeno. Estudos teóricos sobre as curvas de energia potencial e os mecanismos de isomerização de outros azocompostos ainda são difíceis de serem encontrados na literatura. Por isso, não são apresentadas aqui as curvas de potencial referentes às moléculas estudadas nesta tese.

As moléculas derivadas do azobenzeno são subdivididas em grupos definidos pelo espaçamento e pela inversão entre as bandas $n \rightarrow p^*$ e $p \rightarrow p^*$. Por exemplo, os aminoazobenzenos e pseudoestilbenos são caracterizados pela inversão das bandas do grupo azo [1]. Para essas moléculas, a transição $p \rightarrow p^*$ é menos energética do que a $n \rightarrow p^*$, característica contrária à do azobenzeno.

Entre esses dois grupos, existem algumas peculiaridades relacionadas com a separação das duas bandas. No caso dos aminoazobenzenos, uma banda é sobrepostas à outra, mas a inversão das energias das transições ainda não é muito realçada. Para os pseudoestilbenos, as bandas são mais separadas, e a sobreposição entre elas é menor. Os espectros de absorção característicos dessas duas classes são apresentados na figura 3.5, em que é possível visualizar o deslocamento da transição $p \rightarrow p^*$. A $n \rightarrow p^*$ é superposta à $p \rightarrow p^*$ e muito menos intensa. Nos aminoazobenzenos e pseudoestilbenos, a posição da banda $p \rightarrow p^*$ é mais sensível à mudança do solvente que no azobenzeno. Isso se deve ao fato de que os grupos doadores e aceitadores aumentam o caráter de transferência de carga da transição $p \rightarrow p^*$, deslocando a banda para o vermelho e aumentando a sensibilidade da molécula à polaridade do solvente. Como no azobenzeno, essas moléculas apresentam fluorescência em torno de 77 K, mas, sob temperatura ambiente, essa fluorescência é quase totalmente suprimida devido ao processo de isomerização. Os tempos de isomerização também são alterados

com o solvente. A isomerização térmica da estrutura *cis* para a *trans* é rápida quando comparada com a da molécula de azobenzeno [4]. Para os aminoazobenzenos e pseudoestilbenos, esses tempos são de algumas centenas de microssegundos, sendo possível serem mais rápidos ou mais lentos, dependendo da viscosidade do solvente. Devido a esse curto tempo de vida do isômero *cis*, é difícil obter seu espectro de absorção. Uma das pesquisas feitas nesta tese é a de obter a seção de choque para o isômero *cis* e o tempo de relaxação térmica de algumas moléculas dissolvidas em Dimetil Sulfóxido (DMSO).

Figura 3.5 – Espectro de absorção de um aminoazobenzeno (a) e de um pseudoestilbeno (b). A força dos grupos doadores e aceptores de carga desloca a transição $p \rightarrow p^*$ para o vermelho do espectro eletromagnético.

3.4.1 Algumas aplicações dos compostos azoaromáticos

As moléculas azoaromáticas são muito utilizadas em estudos de memórias ópticas, grades de relevo, cristais líquidos e outros mais [4,6]. Isso se deve aos fenômenos de fotoisomerização, fotoorientação, fotocromismo e birrefringência, que possibilitam a alteração opticamente controlada das propriedades estruturais da molécula. A maioria dos estudos com essas moléculas é feita quando estão ligadas, de alguma forma, a cadeias ou estruturas poliméricas. No caso de filmes poliméricos que apresentam azocorantes, é possível criar materiais não centrossimétricos e assim produzir efeitos ópticos não lineares, como a geração de segundo harmônico e a atividade eletro-óptica [7].

A fabricação de grades de relevo induzidas por luz tem sido muito explorada nos últimos anos [4]. As grades de relevo aparecem quando padrões de interferência feitos por laser são criados em um filme polimérico. Esses padrões induzem processos de fotoisomerização nos máximos da interferência, fazendo com que as moléculas dessas regiões migrem para onde a interferência é destrutiva, ou seja, lugares sem luz. O transporte de massa para as regiões escuras

não é bem conhecido ainda, mas acredita-se que o efeito de fotoisomerização é seu responsável. Como essas grades são induzidas por luz, é possível também apagá-las opticamente.

Outro efeito que ocorre em filmes com azopolímeros é a anisotropia óptica induzida pela luz. Quando sistemas azopoliméricos absorvem a luz linearmente polarizada de um laser, são excitados e, após algum tempo, relaxam para a conformação geométrica *cis* e, termicamente, para o isômero *trans*. Após relaxar para o isômero mais estável, *trans*, os cromóforos podem assumir qualquer direção, inclusive aquela em que o momento de dipolo da molécula fica perpendicular à direção de polarização do laser (campo elétrico do laser). Nessa configuração, a probabilidade de as moléculas absorverem cai drasticamente, e elas ficam “congeladas” nessa conformação durante o restante do processo de indução óptica. No final do processo, muitas moléculas estão nessa configuração, definindo uma situação de anisotropia. Da mesma forma que para as grades de relevo, a formação de memórias ópticas pode ser apagada via luz circularmente polarizada, cancelando assim o efeito de anisotropia.

Essas são algumas das várias aplicações possíveis dos azocompostos. Nas próximas seções, são apresentadas as moléculas azoaromáticas estudadas neste trabalho de doutorado e são descritas suas propriedades ópticas lineares quando dissolvidas em DMSO.

3.5 Características estruturais e espectroscópicas de alguns azocompostos.

Nesta seção, são apresentadas algumas características importantes das amostras estudadas no decorrer deste trabalho, as quais foram cedidas pelo Grupo de Polímeros do IFSC, sendo algumas da marca Sigma-Aldrich, com alta pureza, ideal para estudos ópticos. As amostras de DR19, DR19-CI, para-aminoazobenzeno e di-aminoazobenzeno foram sintetizadas pelo Grupo de Polímeros e também apresentam alta pureza. Os solventes usados são da marca Aldrich. As estruturas moleculares, em seu isômero mais estável, *trans*, são mostradas na figura 3.6 por ordem crescente da força dos grupos doadores e aceitadores de carga e do comprimento de conjugação efetivo. Nesta figura, também são apresentados os nomes e suas abreviaturas, bem como a massa molar (PM) de cada composto. Os respectivos espectros lineares das moléculas dissolvidas em DMSO são colocados ao lado, com indicações das concentrações e das bandas $p \rightarrow p^*$ e $n \rightarrow p^*$

obtidas com a deconvolução gaussiana. A molécula de azobenzeno já foi mostrada na figura 3.1 da seção 3.3. Os nomes químicos são apresentados no Apêndice B.

Aminoazobenzeno

para-aminoazobenzeno (Pamino)

PM 197.23

$C = 1.22 \times 10^{17}$ moléculas/cm³

Aminoazobenzeno

di-aminoazobenzeno (Diamino)

PM 212.25

$C = 1.13 \times 10^{17}$ moléculas/cm³

Pseudo-estilbeno

Laranja Disperso 3 (DO3)

PM 242.24

$C = 1.30 \times 10^{17}$ moléculas/cm³

Pseudo-estilbeno

Vermelho Disperso 1 (DR1)

PM 314.35

$C = 0.91 \times 10^{17}$ moléculas/cm³

Pseudo-estilbeno

Vermelho Disperso 19 (DR19)

PM 330.35

$C = 0.96 \times 10^{17}$ moléculas/cm³

Pseudo-estilbeno

Vermelho Disperso 13 (DR13)

PM 348.79

$C = 0.65 \times 10^{17}$ moléculas/cm³

Pseudo-estilbeno

Vermelho Disperso 19 com Cloro (DR19-Cl)

PM 364.78

$C = 0.66 \times 10^{17}$ moléculas/cm³

Di-azobenzeno

Corante 3R (3R)

PM 404.32

$C = 0.52 \times 10^{17}$ moléculas/cm³

Figura 3.6 – Estruturas moleculares, nomes, abreviaturas, massas molares (PM) em g/mol e espectros de absorção linear ($-\log_{10} I/I_0$) dos azocompostos dissolvidos em DMSO estudados nesta tese. Os espectros lineares representam a absorção dos compostos no isômero mais estável, *trans*, e mostram as bandas $n \rightarrow p^*$ e $p \rightarrow p^*$ do grupo azo obtidas com a deconvolução gaussiana para os aminoazobenzenos e pseudoestilbenos.

Pode-se observar que a banda $n \rightarrow p^*$ praticamente não é alterada com a mudança dos grupos doadores e aceitadores. Já a transição $p \rightarrow p^*$ é fortemente modificada pelo caráter do grupo, pois seu caráter de transferência de carga é aumentado pela adição de tais grupos ao sistema conjugado. Isso também é equivalente a alterar o momento de dipolo elétrico e de transição da molécula. O aumento efetivo do comprimento de conjugação pode fazer com que a energia de

algumas transições da molécula diminua quando combinado com a força dos grupos doadores e aceptadores de carga. O carácter dos grupos é descrito pelas constantes de Hammett, s . Por exemplo, o grupo $-NH_2$ apresenta uma constante de Hammett igual a -0.66 . Isso significa que o $-NH_2$ é um grupo doador de carga. Já o $-NO_2$, com $s = 0.78$, é um bom aceptador de carga [12, 13].

A adição desses grupos altera também a simetria da molécula. Os elétrons passam a sentir um potencial que não é mais simétrico, pois, de um lado da molécula, há um potencial mais eletronegativo e, do outro, um mais eletropositivo. Isso, de certa forma, interfere nas regras de seleção para as transições. Nesse caso, transições que eram proibidas por dipolo elétrico passam a ser permitidas. A alteração na simetria molecular serve para explicar alguns resultados obtidos para certos compostos.

Na tabela 3.1, são apresentadas as concentrações usadas, N_0 , e seus respectivos experimentos. Essas diferentes concentrações foram necessárias, pois certos experimentos exigem concentrações maiores para melhorar a resolução das medidas experimentais, como as medidas de absorção de dois fótons e as em picossegundos. Mesmo com diferentes concentrações, os resultados experimentais puderam ser comparados, mostrando concordância entre eles. Isso é um bom indicativo de que as amostras mais concentradas não apresentavam nenhum tipo de agregação ou distorção das propriedades ópticas lineares.

Tabela 3.1 – Concentrações dos azocompostos (N_0), em moléculas/cm³, usadas nos experimentos. As concentrações apresentadas devem ser multiplicadas por 10^{17} e apresentam um erro de ± 0.05 .

Legenda: Absorção Linear (AL). Absorção em função da temperatura (AxT). Não linearidades ressonantes (NLR) e absorção de dois fótons (DF) com laser de femtossegundos (FS) e com Luz Branca (LB). Absorção de dois fótons em função da temperatura (DFxT.). NLR em picossegundos com pulso único (PS) e trem de pulso (TP). Não realizadas (†).

Compostos	AL/AxT	NLR FS e LB	DFxFS	DFxLB	DFxT	NLR PS	NLR TP
Azo	1.32	†	†	†	†	†	†
Pamino	1.22	†	5.30	†	†	†	†
Diamino	1.13	†	5.40	†	†	†	†
DO3	1.30	1.30	6.24	†	†	3.90	1.30
DR1	0.91	0.91	4.77	†	†	2.87	0.91
DR19	0.96	0.96	4.90	†	4.90	2.70	0.96
DR13	0.65	0.65	4.30	†	4.30	2.50	0.65
DR19-CI	0.66	0.66	4.34	†	†	2.55	0.66

3R	0.52	0.52	7.86	7.86	†	1.95	1.04
SIII	0.53	0.48	8.10	8.10	†	2.18	1.06
SIV	0.49	0.49	7.30	7.30	†	1.83	0.98
RB	0.51	0.51	7.53	7.53	7.53	1.88	1.02

A próxima seção apresenta alguns resultados experimentais obtidos com os compostos azoaromáticos mostrados na figura 3.6. Esses resultados são apresentados neste capítulo porque estão ligados às propriedades ópticas lineares e à alteração da geometria das estruturas moleculares. Também são usados em algumas medidas não lineares apresentadas no Capítulo 6.

3.6 Propriedades ópticas lineares e sua dependência da estrutura molecular e da temperatura

3.6.1 Introdução

As energias dos fótons envolvidos nas transições eletrônicas na região do espectro visível são muitas ordens de magnitude superiores às energias térmicas sob temperaturas normais. Mas, mesmo sendo muito menor, a energia térmica dada às moléculas pode alterar, indireta mas significativamente, as energias e probabilidades das transições mais energéticas. Isso pode ocorrer porque alguns materiais apresentam grau de liberdade sensível à temperatura, como ângulos de torção, alteração do comprimento das ligações, etc. Nesta seção, são apresentados alguns resultados experimentais que enfatizam a alteração dos espectros de absorção com a energia térmica cedida aos azocorantes.

3.6.2 Mudança dos espectros de absorção com a temperatura

A alteração das estruturas moleculares dos compostos azoaromáticos apresentados na figura 3.6 com a temperatura foi visualizada indiretamente através dos espectros de absorção linear. A figura 3.7 apresenta, de forma ilustrativa, o sistema de medição. As medidas experimentais foram feitas com um fotosspectrômetro, Cary 17, adaptado a um sistema de variação da temperatura para amostras líquidas ou sólidas. Esse sistema é constituído de um porta-amostra de cobre, e sua base está fixa a um sistema de aquecimento. Um termopar foi preso próximo a um orifício passante feito no porta-amostra para fornecer o valor da temperatura no local onde a luz do monocromador passava. A variação da temperatura era monitorada em tempo real durante a obtenção dos espectros lineares. Para estabilizar a temperatura no valor desejado, foi usado um controlador

eletrônico de temperatura (Eurotherm) que aplicava uma rampa de tensão no regulador do aquecedor até chegar à temperatura desejada e a mantinha constante. Antes da medida do espectro linear, a solução ficava termalizando por alguns minutos. Em seguida, o espectrômetro era posto a fazer uma varredura do infravermelho próximo até o ultravioleta próximo, o que demorava 5 minutos em média. Após o término da medida, outra temperatura era selecionada, e o mesmo processo era repetido. Curvas de calibração em função da temperatura foram feitas para cada solvente, e foi constatado que a absorbância não era alterada na região visível do espectro. A cubeta, no caso das soluções, foi bem lacrada para evitar a evaporação do solvente.

Figura 3.7 – Esquema ilustrativo do aparato experimental de medida de absorção linear em função da temperatura.

Todas as medidas foram feitas da seguinte forma: iniciou-se a obtenção dos espectros com a temperatura ambiente do dia e aqueceu-se a amostra, de dez em dez graus, até a temperatura final, que ficou em torno dos 100 °C. Depois, foram obtidos alguns espectros retrocedendo a temperatura até a ambiente, os quais mostraram a reversibilidade do efeito, comprovando que as amostras não tinham sofrido nenhuma degradação ou reação devida ao aquecimento e que o solvente não tinha evaporado, não alterando a concentração. Os espectros obtidos estão relacionados com as concentrações mostradas na tabela 3.1, segunda coluna (AxT), usando o DMSO como solvente. Esses espectros apresentam as curvas para cada temperatura a que as amostras foram submetidas, tanto no aquecimento quanto no resfriamento.

A figura 3.8 mostra a dependência do espectro de absorção em relação à temperatura, o que pode ser facilmente visualizado na transição $p \rightarrow p^*$. Os elétrons p são deslocalizados, e a energia da transição referente a eles é alterada

com a mudança do comprimento de conjugação efetivo [7]. Em outras palavras, como o orbital p é um orbital que se estende ao longo de toda a molécula, torna-se susceptível às variações da estrutura molecular, como variações de comprimento ou planaridade. Já a transição $n \rightarrow p^*$ não mostra mudança tão significativa. Isso pode ser explicado pelo fato de que os elétrons n estão localizados no grupo azo e não participam da conjugação da molécula. A invariância da $n \rightarrow p^*$ pode ser visualizada também no espectro do azobenzeno na figura 3.10. Assim sendo, foi observada uma diminuição da banda de absorção com o aumento da temperatura para todos os azocorantes em seu isômero *trans*.

Figura 3.8 – Alteração dos espectros de absorção do DR19 e SIII dissolvidos em DMSO em função da temperatura. Pode-se visualizar o decréscimo da absorção relacionada à transição $p \rightarrow p^*$ (linhas sólidas). No detalhe do espectro do SIII para 520 nm, observa-se o comportamento linear do decréscimo da absorbância com o aumento da temperatura. A não alteração das propriedades químicas das moléculas é observada nos espectros tracejados, referentes ao retrocesso da temperatura, mostrando a reversibilidade do efeito.

A mudança da energia da transição $p \rightarrow p^*$ pode ser visualizada no pico da banda, $I_{\text{máx}}$, que se desloca para comprimentos de ondas menores com o aumento da temperatura. Isso pode ser explicado fazendo uma analogia com um elétron dentro de um poço de potencial com paredes variáveis [14]. Se a largura do poço representar o comprimento de conjugação e for alterada, sabe-se que as auto-energias do sistema também serão alteradas. Por exemplo, uma largura menor faz com que as energias dos auto-estados aumentem, enquanto que, para uma largura maior, ocorre o oposto. Com base nisso, se o calor dado à molécula conseguir alterar a estrutura molecular, diminuindo sua planaridade através de torções, e conseqüentemente diminuir o comprimento de conjugação, será análogo a diminuir a largura do poço. Nesse caso, pode-se concluir que a energia térmica dada às amostras diminui o comprimento de conjugação da molécula, deslocando as energias para o azul.

Resultados de simulações teóricas reportados por S. P. Kwasniewski *et al.* [15,16] em sistemas conjugados formados a partir da molécula de estilbeno, parente muito próximo dos azocompostos, mostram que a energia térmica cedida a moléculas lineares altera o comprimento de conjugação do sistema. Segundo eles, isso pode ocorrer de duas formas: uma é com a alteração do comprimento das ligações, e outra, muito mais provável, é com o aumento das torções em torno das ligações simples e duplas. O deslocamento do $I_{\text{máx}}$, também observado por eles, é descrito através da alteração do *gap* entre o HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e o LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), que é sensível a qualquer mudança nas ligações C-C e C=C, principalmente à torção em torno da ligação simples C-C, f_s . A figura 3.9, gerada com base na referência 16, mostra onde ocorrem as torções na molécula de estilbeno.

Uma referência mais antiga [17] afirma que o fenômeno de mudança da absorção em relação à temperatura ocorre devido ao aumento da amplitude do movimento de torção em torno da posição de equilíbrio da geometria planar da molécula. Segundo essa referência, quando a temperatura é baixa, a amplitude do movimento de torção diminui, ocorrendo um aumento na definição da estrutura vibrônica da transição, e assim a banda de absorção é deslocada para o vermelho. Ou seja, quanto menor a temperatura na qual a molécula se encontra, menores os ângulos de torção em torno do plano de equilíbrio. Assim a molécula está mais próxima de sua planaridade “ideal”, e, conseqüentemente, a transição é mais pura, diminuindo a presença dos modos vibracionais e rotacionais acoplados. Com isso,

pode-se concluir que o fenômeno observado nos espectros da figura 3.8 concorda com ambos os estudos citados.

Figura 3.9 – Ângulos de torção em torno das ligações dupla, f_d , e simples, f_s , da molécula de estilbeno.

Como já foi dito, o estilbeno e o azobenzeno são moléculas muito parecidas, tendo como única diferença o grupo vinileno (C=C) no lugar do azo. Com isso, podem ser usadas as mesmas explicações para descrever a alteração dos espectros lineares dos compostos azoaromáticos. Ou seja, o aumento da temperatura é responsável pela diminuição do comprimento de conjugação devido ao aumento da torção da molécula. Como as moléculas desse experimento estavam em seu isômero de menor energia, *trans*, pode-se afirmar que o calor máximo cedido não foi suficiente para isomerizá-las para o isômero *cis*. Como se sabe, para transpor a barreira de potencial entre os dois isômeros, é necessária uma energia de cerca de 50 kcal/mol para o azobenzeno [4], o que equivale a um aquecimento da amostra para mais de 1000 °C, temperatura distante da faixa aplicada na amostra. Por isso, pode-se concluir que a variação dos espectros se deve às torções em torno das ligações sem proporcionar isomerização, apenas modificando a planaridade da molécula e diminuindo o comprimento de conjugação efetivo.

Outro experimento interessante que ajudou a comprovar esse fato foi feito com duas soluções de azobenzeno dissolvido em DMSO com a mesma concentração dada na tabela 3.1. Uma das soluções continha 100% de isômeros *trans*, enquanto que a outra, previamente exposta à luz laser, apresentava os dois isômeros possíveis. A absorção de luz pela solução durante algumas horas gera uma população de azobenzenos em *cis*, e isso é visualizado pela alteração da cor da solução, que antes era incolor, ficando depois um pouco amarelada. Vale lembrar que o isômero *cis* do azobenzeno apresenta um tempo de vida de algumas

horas antes de retornar para o *trans*, tempo mais que suficiente para efetuar as medidas de variação da absorbância em função da temperatura (tempo de medida de 5 minutos).

Quando a temperatura da solução 100% em *trans* foi variada, foi observado um comportamento, mostrado na figura 3.10a, semelhante ao dos compostos da figura 3.8. Mas, quando a variação de temperatura foi ocasionada na solução que apresentava as duas estruturas, observou-se um comportamento diferente, mostrado na figura 3.10b, que só pode ser explicado termo isomerização da molécula *cis*. Neste caso, o aumento da temperatura promove a volta mais rápida do isômero *cis* para o *trans*, já que a barreira de potencial para esse isômero é muito menor [4]. No início do processo, observa-se um efeito de diminuição da absorbância da solução na banda $p \rightarrow p^*$ semelhante ao da solução 100% *trans*. A partir de certa temperatura, no caso 60 °C, a absorbância da $p \rightarrow p^*$ aumenta continuamente com o aumento da temperatura (aumento da população *trans*). Como se sabe, essa banda é cerca de 5 vezes mais intensa para o isômero *trans* [4], o que permite concluir que a taxa de retorno de *cis* para *trans* aumenta com o aumento da temperatura. Isso prova que o aumento da temperatura modifica a planaridade da molécula em *cis* através do aumento do ângulo de torção, diminuindo seu tempo de vida.

Figura 3.10 – Isomerização facilitada pelo aumento da temperatura. Em (a), a solução com 100% de isômeros *trans* do azobenzeno apresenta um comportamento semelhante ao dos azoscompostos da figura 3.8. No detalhe em (b), a solução dos dois isômeros (*cis* e *trans*) apresenta um comportamento que só pode ser explicado pelo aumento da população de *trans* após o aquecimento. A linha sólida é apenas um guia para os olhos.

3.6.2.1 Mudança dos espectros de absorção com a variação da temperatura em diferentes solventes

Um último teste foi elaborado para garantir que o efeito de mudança dos espectros de absorção com a variação da temperatura não estava relacionado com a alteração de alguma propriedade intrínseca do solvente. O DR13 foi dissolvido em vários solventes com diferentes polaridades, como o DMSO, NMP (n-metil pirrolidona), tolueno, metanol, etc. A concentração de moléculas do composto foi mantida para os diferentes solventes. A partir de cada solução, foram feitas medições do espectro de absorção em função da temperatura, e foi constatado que todas essas soluções apresentavam o mesmo efeito de variação da absorbância com a variação da temperatura. A única diferença entre eles é o deslocamento do pico de absorção da banda $p \rightarrow p^*$, que não está relacionado com a temperatura, mas sim com a polaridade do solvente, um efeito já observado na literatura [1-4]. A figura 3.11 mostra tais espectros para o DR13 em metanol e em tolueno.

Figura 3.11 – Variação do espectro de absorção com a variação da temperatura para o DR13 em diferentes solventes.

A independência da variação do espectro em relação à polaridade do solvente realça ainda mais que esse efeito está relacionado com as propriedades estruturais da molécula do azocomposto. Talvez a viscosidade do solvente contribua, de certa forma, para modificar o efeito de mobilidade da estrutura, mas, pelas amplitudes dos efeitos, pode-se observar que esta propriedade não é tão significativa, pelo menos nesses solventes. Outro resultado que revoga completamente o efeito do solvente foi observado com a presença de azocompostos adicionados a filmes poliméricos (*guest-host*). Os resultados obtidos foram idênticos aos obtidos em solução, comprovando que o efeito é originado na molécula dos azocompostos. Esses resultados serviram para testes preliminares de sensibilidade para a confecção de um termômetro óptico.

3.7 Espectros de Fluorescência

Os espectros de fluorescência dos azocompostos são importantes para quantificar um dos possíveis caminhos de relaxação do estado excitado. Além dos caminhos de isomerização apresentados nas curvas de energia potencial da figura 3.4, existe o caminho de relaxação direta via fluorescência. Como descrito na literatura, quando excitados, os compostos azoaromáticos em solução à temperatura ambiente usam preferencialmente o caminho de isomerização para relaxar para o estado fundamental [1-3]. Mas também é possível observar uma fraca fluorescência devida ao retorno de algumas moléculas pelo caminho direto sem alterar a conformação estrutural. Para mostrar que esse caminho pode ser ignorado na análise dos efeitos não lineares dos azocompostos, foram obtidos espectros de fluorescência de alguns azocompostos dissolvidos em DMSO.

Os espectros de fluorescência foram obtidos com um espectrômetro dispersivo, marca *Ocean Optics*. As soluções foram postas em uma cubeta de 2 mm de caminho óptico com as quatro faces polidas. A fluorescência emitida pelos compostos foi coletada por uma fibra óptica próxima à região de emissão. Esta foi produzida através da excitação das amostras usando o comprimento de onda de 488 nm de um laser de Argônio contínuo (Coherent), com potência de aproximadamente 1 W. Devido ao fato de a fluorescência ser muito fraca, quase imperceptível a olho nu, foi usado um tempo de integração de 1 segundo para resolver os espectros de fluorescência. Mesmo com uma potência elevada e com um tempo de integração longo, o sinal obtido pelo espectrômetro foi extremamente pequeno, indicando uma baixa quantidade de moléculas que retornam pelo caminho sem isomerização. A figura 3.12 apresenta alguns espectros de

fluorescência para essas amostras. É bom ressaltar que o fundo de escala do espectrômetro é de 4100 un. arb., e a máxima fluorescência obtida foi de apenas cerca de 100 un. arb.

Figura 3.12 – Fluorescência de alguns azoaromáticos dissolvidos em DMSO.

3.8 Conclusão

As informações e resultados dos experimentos apresentados neste capítulo são de grande importância para o entendimento das pesquisas não lineares apresentadas nos próximos capítulos. Muitas das propriedades ópticas não lineares estudadas nesses compostos foram observadas nas transições do grupo azo, e as explicações de algumas delas envolvem o fenômeno de isomerização, bem como a alteração das propriedades ópticas lineares com a variação da temperatura.

3.9 Referências bibliográficas

- [1] H. Rau, *Angew. Chem. Internat.* **12**, 224 (1973).
- [2] H. Rau, "Azo compounds. em *Photochromism - Molecules and Systems*", editado por: H. Dürr and H. Bouas-Laurent, Elsevier (1992).
- [3] H. Rau, "Photoisomerization of azobenzenes. em *Photochemistry and Photophysics*", editado por: J. F. Rabek, CRC Press (1990).
- [4] "Photoreactive Organic Thin Films", editado por: Z. Sekkat and W. Knoll, Academic Press (2002).
- [5] P. W. Atkins "Physical Chemistry", Oxford (1994).
- [6] D. S. dos Santos Jr., "Filmes Langmuir-Blodgett de poliuretanos funcionalizados com azobenzenos e suas propriedades de armazenamento óptico". Dissertação de Mestrado apresentada à área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais do IFSC, IQSC, EESC - USP (2000).
- [7] "Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers", editado por: H. S. Nalwa and S. Miyata, CRC Press (1997).
- [8] Z. Sekkat, J. Wood and W. Knoll, *J. Phys. Chem.* **99**, 17226 (1995).
- [9] S. Monti, G. Orlandi and P. Palmieri, *Chem. Phys.* **71**, 87 (1982).
- [10] P. Cattaneo e M. Pérsico, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 4739 (1999).
- [11] T. Ishikawa and T. Noro, *J. Chem. Phys.* **115**, 7503 (2001).
- [12] D. H. McDaniel and H. C. Brown, *J. Org. Chem.* **23**, 420 (1958).
- [13] J. Shorter, *Aust. J. Chem.* **51**, 524 (1994).
- [14] R. Eisberg e R. resnick, "Física Quântica", Editora Campus (1986).
- [15] S. P. Kwasniewski, J. P. Fransçois and M. S. Deleuze, *Inter. J. Quant. Chem.* **85**, 557 (2001).
- [16] S. P. Kwasniewski, J. P. Fransçois and M. S. Deleuze, *J. Phys. Chem. A* **107**, 5168 (2003).
- [17] J. Saltiel, J. Choi, D. F. Sears Jr., D. W. Eaker, F. B. Mallory and C. W. Mallory, *J. Phys. Chem.* **98**, 13162 (1994).

Capítulo 4

Tempo de isomerização a partir da excitação $p \rightarrow p^*$

4.1 Introdução

Uma das principais quantidades que devem ser obtidas para o entendimento dos processos relacionados com estados excitados do material é seu tempo de vida. Essa propriedade é um dos parâmetros importantes para a descrição da dinâmica populacional, sendo tão importante quanto a seção de choque de absorção de fótons. Por isso, tentar obter os valores desse tempo com uma boa precisão, é de grande importância para descrever a dinâmica populacional com melhor exatidão. É claro que isso é verdade quando a escala de tempo em que o experimento está sendo feito é da mesma ordem desse tempo de vida. Se os experimentos forem feitos em escalas de tempo muito menores, ele pode ser desconsiderado na descrição dos efeitos.

Na última década, os experimentos que medem indiretamente os tempos de vida deram um grande salto, pois, com o uso de *lasers* de algumas centenas ou até dezenas de femtossegundos, foi possível observar tempos extremamente curtos e monitorar reações químicas e formações e dissociações de moléculas [1]. Atualmente, podem-se observar diversos textos relacionados com a caracterização dos tempos de vida de diferentes tipos de moléculas para diferentes estados excitados e diferentes caminhos possíveis de retorno para o estado de menor energia. Em particular, já é possível encontrar vários resultados de tempos de relaxação relacionados com os azobenzenos, estilbenos e outros azocompostos [2-10].

Desde a década passada, os tempos de relaxação dos azocompostos estão sendo muito estudados, mas, até hoje, o mecanismo de relaxação não é bem compreendido. Nesses estudos, diferentes experimentos e simulações teóricas

foram feitos com o intuito de descrever a origem e o mecanismo de isomerização (rotação ou inversão) pelo qual a molécula de azobenzeno relaxa para o estado fundamental. Nesse tempo, algumas características dessa complicada dinâmica foram esclarecidas, mas outras ainda permanecem obscuras até os dias de hoje.

Nesta seção, são apresentados os tempos de relaxação da maioria dos azocompostos citados nesta tese. O intuito deste estudo é descrever a mudança da relaxação para o estado fundamental a partir de diferentes excitações da transição $p \rightarrow p^*$. Algumas especulações sobre esse mecanismo são feitas aqui com base em comparações com outros trabalhos encontrados na literatura, já que ainda é obscuro.

4.2 Experimento de excitação e prova (pump-probe)

Os tempos de vida a partir da excitação da transição $p \rightarrow p^*$ foram obtidos com a técnica de excitação e prova. Essas medidas foram feitas através do monitoramento da absorção transiente da molécula comprovada por um feixe de prova de baixa intensidade. Ou seja, o feixe de alta intensidade (excitação) promove uma quantidade elevada de moléculas para o estado excitado, alterando muito a absorção da amostra, que é recuperada com o passar do tempo. O monitoramento da re-população do estado fundamental é feito com um feixe pouco intenso, o qual não promove muitas moléculas para o estado excitado quando é absorvido. Esse feixe é atrasado no tempo em relação ao feixe de excitação por um valor Δt através de um mecanismo de translação, sendo possível monitorar a alteração da absorção no tempo.

O esquema experimental da técnica de excitação e prova é apresentado na figura 4.1. Nesse experimento é usado um laser de Ti:safira da marca Clark-MXR que emite pulsos em 775 nm amplificados e com largura temporal de 150 femtossegundos com uma taxa de repetição de 1 kHz. Esse pulso incide em um amplificador paramétrico óptico (TOPAS-Quantronix) que possibilita a geração de pulsos na faixa de 460 nm a 2600 nm. Os pulsos provenientes do amplificador paramétrico apresentam uma largura temporal em torno de 120 fs obtida através de medidas de auto-correlação em um cristal de treonina. O feixe que sai do TOPAS passa por um sistema de espelhos que elimina componentes espectrais indesejados. Após a seleção do comprimento de onda, o feixe é direcionado para o aparato de excitação e prova, sendo dividido em dois através de uma lâmina de vidro (LV). Ambos os feixes (excitação e prova) seguem para dois mecanismos de

translação motorizados e comandados via software, sendo, em seguida, direcionados para uma mesma lente de distância focal de 20 cm que os focaliza na mesma região do espaço onde a amostra é colocada. Após a passagem pela amostra, o feixe de excitação é obstruído por um anteparo (B), e o de prova incide em um detector PIN. O sinal é direcionado para um amplificador síncrono (EGG-Princeton) e depois para o mesmo software que controla o experimento. A calibração desse sistema foi feita com CS_2 e permitiu a obtenção do tempo de distorção da nuvem eletrônica (500 fs) e de alinhamento da molécula com a polarização do campo elétrico (1.7 ps). Tais tempos estão de acordo com os observados na literatura para o mesmo material.

Figura 4.1 - Aparato experimental de excitação e prova em femtossegundos. P: polarizador; ED: espelho dielétrico; I: íris; L: lente convergente; LV: lâmina de vidro; A: amostra; B: Anteparo; F: filtro de intensidade; D: detector PIN.

Uma peça importante desse experimento é o amplificador paramétrico, que gera diferentes comprimentos de onda e permite produzir a transição $p \rightarrow p^*$ em diferentes energias para se observar o acréscimo no tempo devido ao aumento das relaxações intra-banda e do caminho de isomerização. Na próxima seção, são apresentados os tempos de vida dos diferentes azocompostos com diferentes excitações da banda pp^* .

4.3 Relaxação dos azocompostos a partir da excitação da transição $p \rightarrow p^*$

O intuito principal do experimento de excitação e prova foi obter o tempo de relaxação dos azocompostos a partir da excitação em 532 nm para descrever a dinâmica populacional entre os dois isômeros possíveis, estudo mostrado no Capítulo 7. No entanto, para quantificar outros tempos que podem contribuir para a descrição da dinâmica molecular, foi feita uma varredura em energia. Assim sendo, nesta seção, são apresentados os tempos de relaxação dos azocompostos em que a transição $p \rightarrow p^*$ é menos energética que a $n \rightarrow p^*$, ou seja, os di-azobenzenos e os pseudoestilbenos, sendo que, nestes últimos, a transição $p \rightarrow p^*$ é parcialmente superposta à $n \rightarrow p^*$. Tais compostos foram dissolvidos em DMSO e se encontravam no seu estado de menor energia, *trans*, antes da excitação. Após a excitação, devido ao mecanismo de isomerização, é possível que haja a presença de isômero *cis*, mas esses relaxam para *trans* após algumas centenas de microssegundos. Devido ao fato de a taxa de repetição do laser ser de 1 kHz, o tempo entre dois pulsos é suficiente para que as condições iniciais sejam recuperadas. Mais adiante, os resultados obtidos são comparados com os já observados na literatura para alguns azoaromáticos, e algumas sugestões são colocadas no intuito de descrever o mecanismo principal (rotação ou inversão) pelo qual os azoaromáticos relaxam.

A evolução temporal da variação da transmitância para diferentes comprimentos de onda de excitação para a absorção do DR13 é mostrada na figura 4.2. Nessa figura, observa-se o aumento do tempo de fotoisomerização, t_1 , a partir da transição $p \rightarrow p^*$ conforme a energia de excitação aumenta. A partir de certo comprimento de onda, o tempo de decaimento tende a um valor constante. Uma explicação para esse comportamento pode estar relacionada com a curva de energia potencial do estado excitado, que pode ser semelhante à apresentada na figura 3.4. Ou seja, com o aumento da energia do fóton, a dinâmica de isomerização pode se tornar mais lenta devido ao aumento do caminho de relaxação [2, 3] (curva de energia potencial). Quando a molécula é excitada para o começo da banda (~ 600 nm), a relaxação para o estado fundamental é menor, o que é confirmado pelo tempo de aproximadamente 1.1 ps. À medida em que o comprimento de onda de excitação diminui, observa-se um aumento do tempo de relaxação. No entanto, a taxa desse crescimento diminui, e o tempo tende a um valor constante para comprimentos entre 530 nm e 560 nm. A partir de 505 nm,

observa-se que o tempo de relaxação volta a aumentar. Isso pode ser explicado pelo fato de que, além da transição $p \rightarrow p^*$, há o efeito devido à transição $n \rightarrow p^*$. Com essas duas transições ocorrendo, é possível que ambos os mecanismos modifiquem novamente o tempo de isomerização. Como a relaxação dessas moléculas para o estado fundamental envolve, além das relaxações vibracionais, a mudança dos ângulos entre os anéis benzênicos, esse processo pode ser dificultado pela viscosidade do solvente. Por exemplo, para solventes pouco viscosos como o hexano (0.3 cP), o tempo de relaxação é mais curto. Já para solventes mais viscosos como o etileno glicol (16.5 cP), o tempo é maior. Um comportamento semelhante foi observado para os demais azocompostos, e seus tempos são apresentados na tabela 4.1. Esses tempos foram obtidos a partir dos ajustes lineares de curvas parecidas com as da figura 4.2, mas em escala monolog.

Figura 4.2 - Evolução temporal da transmitância para diferentes comprimentos de excitação. A curva contínua representa o pulso de 120 fs do laser de excitação e prova. No detalhe, é possível ver o tempo de vida entre 500 e 560 nm permanecer aproximadamente constante. A linha sólida é apenas um guia para os olhos.

O detalhe apresentado na figura 4.2 mostra a variação da transmitância em função do comprimento de onda 2 ps após a excitação. Abaixo de 505 nm, é possível observar um aumento no tempo de relaxação. Para comprimentos de onda menores, surge uma transição para outro estado excitado. Esse estado foi observado com a alteração da absorção não linear obtida com o experimento de varredura-Z e é mostrado no Capítulo 6.

Tabela 4.1 – Tempos de isomerização, t_1 em ps, dos azocompostos em DMSO para diferentes comprimentos de onda de excitação da transição $p \rightarrow p^*$. Os tempos estão em picossegundos.

Não realizadas (†).

Compostos	490 nm	505 nm	530 nm	545 nm	560 nm	580 nm	600 nm
DO3	4.0 ± 0.4	3.6 ± 0.4	2.4 ± 0.4	1.6 ± 0.4	†	†	†
DR19	3.5 ± 0.4	3.4 ± 0.4	2.5 ± 0.5	2.3 ± 0.3	1.5 ± 0.3	†	†
DR13	3.7 ± 0.7	3.3 ± 0.2	2.6 ± 0.4	2.7 ± 0.5	2.3 ± 0.5	1.6 ± 0.3	1.1 ± 0.3
DR19-Cl	3.9 ± 0.7	3.4 ± 0.3	2.7 ± 0.5	2.6 ± 0.4	2.4 ± 0.5	1.5 ± 0.4	1.0 ± 0.4
SIII	3.1 ± 0.4	3.0 ± 0.4	2.9 ± 0.4	3.0 ± 0.4	2.8 ± 0.4	†	†

A ordem de grandeza desses tempos está em perfeito acordo com a dos observados na literatura para o azobenzeno [2-9], trans-4-aminoazobenzeno [10] e 4-nitro-4'-(dimetilamino) azobenzeno [11]. As diferenças podem ser justificadas pelo uso de solvente diferente e pela posição relativa e alternância dos estados $n \rightarrow p^*$ e $p \rightarrow p^*$ dos diferentes compostos. No caso das moléculas apresentadas nesta tese, a transição $p \rightarrow p^*$ é menos energética que a $n \rightarrow p^*$, mesma forma da molécula da referência 11 e forma contrária à das referências [2-10]. Segundo B. Schimidt *et al.* [11], a adição de substituintes ao azobenzeno pode influenciar levemente o mecanismo de isomerização e conseqüentemente os tempos de relaxação.

Os tempos obtidos aqui, bem como os apresentados na literatura, estão diretamente ligados ao mecanismo de isomerização da molécula a partir da sua excitação. Em relação ao mecanismo de relaxação molecular, a maioria dos textos [2-11] não deixa bem claro qual é o principal mecanismo de retorno para o estado fundamental. Alguns afirmam que, para solventes bem viscosos como o etileno glicol, o caminho de rotação para o azobenzeno é bloqueado, e a isomerização se deve à inversão. Já em solventes de baixa viscosidade, são observados ambos os mecanismos [5]. Apesar dessas incertezas, um estudo teórico mais recente da molécula de azobenzeno descreve que a superfície de energia potencial relacionada com a transição $n \rightarrow p^*$ apresenta uma intersecção cônica com o estado fundamental para o mecanismo de rotação, facilitando sua ocorrência. Essa mesma intersecção pode ser observada para ambos os isômeros na transição $p \rightarrow p^*$, mas o processo de isomerização não ocorre nessa superfície, e sim depois da relaxação para a superfície da $n \rightarrow p^*$ [12,13]. Outro trabalho [5] afirma

que a isomerização *cis*→*trans* ocorre via rotação. Outro estudo teórico recente sobre o mecanismo de fotoisomerização feito por C. Ciminelli *et al.* [14] mostra que o caminho preferencial para a isomerização *trans*→*cis* e *cis*→*trans* é a torção (rotação) em torno da dupla ligação, independente de qual seja a transição. Segundo eles, o caminho de inversão não é energeticamente proibido, mas é muito menos favorável.

Além desses tempos rápidos relacionados com a isomerização, foi observado um tempo lento, t_2 , de aproximadamente 17 ps para todos os azocompostos e para qualquer comprimento de excitação, que pode ser observado na figura 4.3. Alguns trabalhos reportam que esse tempo está relacionado com a relaxação vibracional de estiramento do grupo azo (N=N) e do grupo C-N presente na molécula desde sua excitação. Com o passar do tempo, a energia vibracional vinculada a essa relaxação é transferida para o solvente [2,4,15,16]. Esse tempo pode contribuir para aumentar o tempo de fotoisomerização em função do comprimento de onda de excitação [16]. Na figura 4.3a, são mostrados os tempos $t_1=2.7$ ps e $t_2=17$ ps para o DR19-Cl excitado em 530 nm observados em uma varredura de 30 ps e os respectivos ajustes lineares. Na figura 4.3b (linha tracejada), observa-se que a transmitância não retorna a zero após 30 ps, o que pode ser justificado pela formação do isômero *cis*, que tem uma absorção linear do estado fundamental menor que a do isômero *trans*.

Figura 4.3 - Tempos de decaimento observados no DR19-CL a partir da excitação em 530 nm. Em (a), observam-se duas retas representando os ajustes lineares para os tempos de 2,7 e 17 ps. Em (b), observa-se o decaimento exponencial para a relaxação e a formação do isômero *cis*, indicativo de a transmitância não retornar ao valor inicial.

Com o intuito de esclarecer ao leitor, a origem desses tempos, é apresentado um diagrama esquemático para os níveis de energia na figura 4.4. Esta figura segue o modelo tradicional de energia, muito utilizado na literatura para descrever o mecanismo de fotoisomerização [3]. Esse mecanismo completo é descrito pelo tempo t_1 . Já o tempo t_2 descreve a termalização das moléculas do azocomposto. A relaxação radiativa, descrita pelo tempo t_r , pode ser descartada, pois a eficiência quântica de fluorescência é muito baixa [9]. Como o tempo t_1 foi obtido pela relaxação das moléculas a partir do estado excitado do isômero *trans* ($trans^*$), descreve apenas a isomerização a partir desse ponto para as conformações fundamentais *trans* e *cis*. Devido ao fato de o tempo de vida do isômero *cis* ser da ordem de microssegundos, não é possível formar uma população considerável desses isômeros para assim obter o tempo de relaxação a partir do estado excitado *cis*^{*}. Segundo as referências 2 e 3, medidas do tempo de relaxação do estado excitado *cis*^{*} feitas em moléculas de azobenzeno em solução mostram que é aproximadamente o mesmo do estado excitado *trans*^{*}. Isso indica que a dinâmica de isomerização é praticamente a mesma para ambos os isômeros excitados e que a taxa de transferência para os isômeros *trans* e *cis* a partir de ambas as configurações excitadas pode ser considerada a mesma.

Figura 4.4 Esquema dos níveis de energia para os azocompostos. t_1 representa o tempo de isomerização (ou relaxação) a partir do estado excitado $p \rightarrow p^*$ para o estado fundamental. t_2 descreve o tempo de relaxação térmica para o solvente.

4.4 Conclusão

Os resultados deste capítulo demonstram que os tempos de isomerização obtidos através da excitação $p \rightarrow p^*$ são coerentes com os tempos apresentados na literatura para outras moléculas parecidas. Esses tempos são usados na descrição dos efeitos não lineares de estados excitados apresentados nos Capítulos 6, 7 e 8.

4.5 Referências bibliográficas

- [1] A. H. Zewail, *Sci. Am.* **12**, 76 (1990).
- [2] T. Nägele, R. Hoche, W. Zinth and J. Wachtveitl, *Chem. Phys. Lett.* **272**, 489 (1997).
- [3] H. Satzger, S. Spörlein, C. Root, J. Wachtveitl, W. Zinth and P. Gilch, *Chem. Phys. Lett.* **372**, 216 (2003).
- [4] T. Fujino and T. Tahara, *J. Phys. Chem. A* **104**, 4203 (2000).
- [5] C-W. Chang, Y-C. Lu, T-T. Wang and E. W-G. Diau, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 10109 (2004).
- [6] I. K. Lednev, T-Q. Ye, R. E. Hester and John N. Moore, *J. Phys. Chem.* **100**, 13338 (1996).
- [7] J. Azuma, N. Tamai, A. Shishido and T. Ikeda, *Chem. Phys. Lett.* **288**, 77 (1998).
- [8] I. K. Lednev, T-Q. Ye, P. Matousek, M. Towrie, P. Foggi, F. V. R. Neuwahl, S. Umapathy, R. E. Hester and John N. Moore, *Chem. Phys. Lett.* **290**, 68 (1998).
- [9] T. Fujino, S. Y. Arzhantsev and T. Tahara, *J. Phys. Chem. A* **105**, 8123 (2001).
- [10] Y. Hirose, H. Yui, M. Fujinami and T. Sawada, *Chem. Phys. Lett.* **341**, 29 (2001).
- [11] B. Schmict, C. Sobotta, S. Malkmus, S. Laimgruber, M. Braun, W. Zinth and P. Gilch, *J. Phys. Chem. A* **108**, 4399 (2004).
- [12] T. Ishikawa, T. Noro and T. Shoda, *J. Chem. Phys.* **115**, 16 (2001).
- [13] E. W-G Diau, *J. Phys. Chem. A* **108**, 950 (2004).
- [14] C. Ciminelli, G. Granucci and M. Persico, *Chem. A Eur. J.* **10**, 2327 (2004).
- [15] P. Hamm, S. M. Ohline and W. Zinth *J. Chem. Phys.* **106**, 16 (1997).
- [16] M. Terazima, M. Takezaki, S. Yamaguchi and N. Hirota, *J. Chem. Phys.* **109**, 603 (1998).

Capítulo 5

A técnica de varredura-Z

5.1 Introdução

A técnica de varredura-Z (VZ) veio facilitar a obtenção de resultados ópticos não lineares em amostras líquidas ou sólidas. Desde quando foi proposta em 1989 por Sheik-Bahae *et al* [1,2], tornou-se referência entre os físicos que estudam essa classe de fenômenos. A simplicidade da montagem experimental aliada à fácil obtenção dos resultados fez desta uma das grandes técnicas para o detalhamento das propriedades ópticas não lineares da matéria.

A técnica consiste em fazer uma amostra transladar ao longo de um feixe laser focalizado em uma região do espaço. Essa focalização produz, ao longo do feixe, uma distribuição de intensidade cujo máximo se localiza na região do foco. A não linearidade induzida no material é proporcional a essa distribuição de intensidade, que passa a ser função da posição em relação ao foco. Os efeitos induzidos alteram localmente a polarizabilidade do meio, a qual distorce a curvatura do próprio feixe (efeito Kerr óptico). Essas variações no campo eletromagnético são detectadas no campo distante. Através da comparação da variação do efeito não linear com a do efeito puramente linear medido longe do foco (baixa intensidade), é possível obter os efeitos puramente não lineares induzidos na amostra.

Além da distorção espacial do feixe no campo distante devida à alteração do índice de refração, a técnica de VZ é capaz de obter efeitos relacionados com a absorção não linear de luz pelas moléculas, o que permite que seja usada na espectroscopia não linear da matéria. Com a aplicação dos altos campos elétricos de *lasers*, é possível medir a absorção de fótons por estados excitados e a absorção de multi-fótons de amostras líquidas e sólidas.

Com os atuais *lasers* de pulsos ultracurtos com altas intensidades capazes de produzir diferentes comprimentos de onda via soma e diferença de frequência, preenchendo todo o espectro visível e boa parte do infravermelho, é possível estudar como a não linearidade das moléculas depende da frequência da luz. Outra vantagem da técnica de VZ é a possibilidade de se obter a dinâmica populacional dos estados excitados dos materiais, já que é adaptável a qualquer tipo de laser, desde os de pulsos ultracurtos até os contínuos. Todos esses fatores fazem do experimento de VZ uma das técnicas experimentais mais utilizadas na área de óptica não linear.

Nas próximas seções, são mostradas algumas dessas características, bem como a simulação que pode ser usada para descrever os fenômenos de absorção medidos através dessa técnica.

5.2 Montagem experimental da técnica de varredura-Z

Antes da descrição teórica e dos efeitos possíveis de serem observados através da técnica de VZ, é importante descrever o aparato experimental necessário. Muitas variantes da técnica de VZ já foram introduzidas, algumas utilizando diferentes *lasers* [3,4,5,6], outras usando esquemas de detecção mais sensíveis [4,7]. Mas todas elas mantiveram basicamente as características originais do experimento de Sheik-Bahae (figura 5.1) descritas a seguir.

Em suma, o aparato experimental da técnica de VZ [1], que pode ser visto na figura 5.1, emprega um laser de perfil transversal gaussiano [8]. Um componente importante é a lente convergente que focaliza o feixe laser, gerando um gradiente de intensidade ao longo do qual a amostra é transladada. A introdução de uma abertura, S , na frente do detector D1 é essencial para observar a variação espacial do feixe no caso refrativo. Essa detecção é feita a uma distância muito maior que a região focal e que a região em que a amostra é transladada, e é chamada de campo distante. O detector D2 é usado para captar flutuações de intensidade e modo do feixe laser, e cada dado do experimento é normalizado pela sua respectiva referência. Normalmente esse segundo detector não é necessário, pois o processo de VZ é rápido, e a flutuação do laser durante uma mesma varredura pode ser considerada irrelevante. No caso de experimentos de medição de absorção não linear, é usada uma segunda lente convergente L que focaliza totalmente o feixe no detector D1. Isso é feito para se observar a variação da

intensidade de todo o feixe laser após a passagem pela amostra, descartando assim os efeitos refrativos.

Figura 5.1 – Arranjo experimental utilizado na técnica de varredura-Z. DF: Divisor de feixe; D1, D2: Detectores e L: Lente convergente.

Para um melhor entendimento de como o efeito não linear é monitorado pelo experimento de VZ, é apresentada uma representação qualitativa da alteração no feixe laser induzida pela não linearidade do material na figura 5.2. Por exemplo, quando um material de não linearidade positiva ($n_2 > 0$) é transladado em torno da região focal ($z=0$ na figura 5.1), o feixe sofre uma divergência ou convergência dependendo da posição da amostra em relação ao foco, alterando a transmitância detectada. Quando a amostra translada longe do foco (módulo de z muito maior que o intervalo de Rayleigh), a intensidade do laser não é suficiente para produzir efeitos não lineares, e o detector registra um sinal constante com z (figura 5.2a). Esse sinal equivale à transmitância linear da amostra, que serve como referência para o cálculo da transmitância normalizada para os demais pontos. Portanto, $TN = 1$ na região distante do foco. A translação da amostra para regiões próximas ao foco, onde a intensidade é suficientemente forte para produzir efeitos não lineares, induz um efeito de lente convergente, pois o índice de refração segue o perfil gaussiano do laser, ou seja, o centro da região iluminada da amostra apresenta um efeito não linear maior que o nas regiões periféricas. Isso faz com que a frente de onda do campo eletromagnético sinta diferentes índices de refração e assim altere sua curvatura. Para $z < 0$, essa mudança diminui a transmitância do feixe pela abertura ($TN < 1$), como mostra a figura 5.2b. Na posição do foco ($z = 0$), o efeito não linear de lente induzida produz uma transmitância unitária, pois essa lente é muito fina ($TN = 1$). Para $z > 0$, o efeito de lente convergente induzida faz com que o feixe laser seja focalizado, aumentando a transmitância na abertura ($TN > 1$), como mostrado na figura 5.2c.

Figura 5.2 – Efeito de lente induzida para $n_2 > 0$. a) Amostra longe do foco (efeito linear). b) A lente convergente induzida aumenta a convergência do feixe antes do foco, aumentando sua divergência na abertura. c) Após o foco, o efeito não linear diminui a divergência do feixe na abertura.

O resultado de uma medida de VZ é a transmitância normalizada (TN), que é a razão da transmitância da amostra com efeitos não lineares (região focal) pela transmitância sem efeitos não lineares (longe do foco). Uma curva típica de TN é apresentada na figura 5.3 para uma amostra com $n_2 > 0$ (curva contínua). Nessa figura, pode-se observar uma diminuição na transmitância antes da posição focal, representando assim a figura 5.2b (vale). Como a lente induzida é fina e está no foco da lente, o efeito não linear não altera a focalização da lente real, e, com isso, a transmitância retorna ao seu valor inicial. Após a passagem pelo foco, observa-se um aumento na transmitância referente à figura 5.2c (pico). As laterais do gráfico, onde a curva tende à unidade, mostram a ausência de efeitos não lineares, representando assim a figura 5.2a. No caso em que a não linearidade é negativa ($n_2 < 0$), é observada a inversão do sinal da VZ (curva tracejada), pois o efeito não linear induz uma lente divergente na amostra. Além do sinal da não linearidade, a curva típica de VZ fornece a magnitude do efeito, que pode ser obtida através da diferença de transmitância entre o pico e o vale ΔT_{PV} . O índice de refração não linear, além de depender do comprimento de onda, I , está relacionado com a variação de transmitância entre o pico e o vale da seguinte forma [1, 2]:

$$n_2 = \frac{\Delta T_{PV} I \sqrt{2}}{2p \cdot 0.406(1-S)^{0.25} I_0 L_{ef}} \quad (5.1),$$

sendo I_0 a intensidade de pico, S a transmitância linear da abertura e $L_{ef} = (1 - e^{-(aL)})/a$ [2] o caminho óptico efetivo do material. Caso o material não

apresente absorção linear ($a = 0$), o caminho óptico efetivo é igual ao caminho óptico real do material, L .

Figura 5.3 – Transmitância normalizada em função da posição da amostra. A curva contínua representa um material com $n_2 > 0$, e a tracejada um material com $n_2 < 0$.

Outra quantidade que pode ser obtida diretamente de uma curva de VZ para efeitos não lineares instantâneos (não populacionais) é o intervalo de Rayleigh, z_0 , que está relacionado com a quantidade Δz_{PV} mostrada na figura 5.3. Segundo Sheik-Bahae *et al.*, quando a mudança de fase do campo elétrico induzida pelo efeito não linear é pequena, tem-se que $\Delta z_{PV} = 1.7 z_0$ [2]. O intervalo Rayleigh é um dado importante do experimento de VZ, pois carrega as informações espaciais do feixe nas proximidades do foco da lente. O raio do feixe na posição focal também pode ser obtido através desse parâmetro pela expressão:

$$w_0^2 = z_0 I / p \quad (5.2).$$

Conhecido o raio do feixe no foco, é possível obtê-lo em qualquer posição da VZ, o que é importante para a construção da curva teórica. Para um feixe gaussiano, a expressão que fornece esse raio é dada por [10]:

$$w^2(z) = w_0^2 (1 + z^2 / z_0^2) \quad (5.3).$$

Efeitos refrativos não lineares produzidos em materiais conhecidos, como CS_2 e vidro, foram usados para calibrar parâmetros importantes, como w_0 e a

largura temporal do laser, necessários para o cálculo da intensidade e para o ajuste das curvas de varredura-Z de absorção.

É importante ressaltar que a figura 5.3 representa fenômenos não lineares refrativos, e que isso é observado com a abertura em frente ao detector ($S < 1$). Para fenômenos de absorção não linear, a abertura deve ser removida ($S = 1$), e o sinal obtido (transmitância normalizada) é diferente e pode ser observado mais adiante na figura 5.5.

5.3 Não linearidades cúbicas - absorção não linear

A princípio, a técnica de VZ foi elaborada para a obtenção de não linearidades que dependessem cubicamente do campo elétrico da luz, como o efeito Kerr óptico, a absorção de dois fótons e a absorção de fótons por estado excitado. Hoje em dia, essa técnica também é usada para observações de não linearidades de ordens mais altas do campo, como absorções de três e quatro fótons [9]. No artigo em que Sheik-Bahae *et al.* [2] introduzem a teoria da técnica, são abordadas não linearidades cúbicas refrativas e de absorção de dois fótons. Como as medidas ópticas não lineares desta tese estão relacionadas apenas com os efeitos de absorção não linear dos azocompostos (dois fótons e de estado excitado), a parte refrativa da teoria não é abordada aqui, mas pode ser vista na referência 2.

A teoria usada por Sheik-Bahae [2] para descrever os efeitos de absorção não é completa para os efeitos ressonantes com mais de dois estados de energia envolvidos, já que descreve apenas a transição do estado fundamental para o primeiro estado excitado, desconsiderando o deslocamento de população. Por isso, o resultado obtido é um valor efetivo do efeito não linear que está ocorrendo, não havendo uma discriminação das diferentes absorções relacionadas aos diferentes estados excitados. Em outras palavras, todos os estados excitados que podem fazer parte do efeito são transformados em um único estado excitado efetivo. Por isso, deve ser usada uma abordagem diferente para descrever separadamente a parcela do efeito populacional de cada estado excitado. Essa mesma abordagem pode ser aplicada no caso de absorção de dois ou mais fótons. Por esse motivo, é proposto aqui um método diferente de cálculo obtido a partir da generalização de alguns aspectos da teoria de Sheik-Bahae *et al.* [2]. Os ajustes das curvas experimentais de absorção dois fótons obtidos através de ambas as descrições

deram resultados muito parecidos para as seções de choque de absorção de dois fótons, o que mostrou a validade do algoritmo proposto.

Os efeitos de absorção não linear (ressonantes e multifotônicos) são obtidos com a focalização completa do feixe laser transmitido pela amostra no detector. Assim sendo, todos os efeitos relacionados com a alteração da intensidade da luz devida aos efeitos refrativos (autofocalização e autodesfocalização do feixe) são ignorados. Isso torna a análise do resultado mais simples, pois todas as variações não lineares da fase do campo óptico podem ser desprezadas, e o monitoramento do efeito passa a ser simplesmente relacionado com a variação não linear do número de fótons (variação da intensidade). Essa variação pode ser modelada através de equações de taxa que descrevem os níveis de energia envolvidos no efeito de absorção não linear, como apresentado no Capítulo 2. A curva típica para esse efeito pode ser construída passo a passo a partir dessas equações de taxa, as quais dependem de alguns valores conhecidos da amostra e de outros fornecidos pelo experimento de VZ, além das características temporais e espaciais do pulso do laser. Tais valores são a potência do feixe, raio do feixe no foco, seções de choque do estado fundamental das moléculas e tempos de vida das relaxações.

5.3.1 Ajuste dos efeitos de absorção não linear

As simulações dos diferentes efeitos de absorção não linear podem ser feitas a partir das respectivas equações de taxa e de alguns resultados do experimento de VZ. O conhecimento da forma temporal e espacial do pulso é importante para o cálculo das distribuições de intensidade espaciais e temporais usadas no termo de bombeio (W) das equações de taxa apresentado na seção 2.2.4.1. Por exemplo, para um pulso laser gaussiano, a intensidade de pico é descrita por $I_0 = 2P/pw^2$, sendo a potência dada por $P = \bar{P}/\sqrt{p}(f_{rep}t_{pul})$, em que $\bar{P}$ é a potência média, f_{rep} representa a frequência de repetição do laser, t_{pul} é a largura temporal do pulso gaussiano a e^{-2} da altura total, e $\sqrt{p}$ vem da média temporal para um pulso gaussiano. Quando é conhecida a distribuição temporal de intensidade, representada esquematicamente na figura 5.4, é possível dividi-la em partes e introduzir cada uma delas individualmente e em ordem nas equações de taxa que descrevem o material não linear. Sendo assim, a parte seguinte é influenciada pela alteração das condições iniciais devida à parte anterior.

Figura 5.4 - Separação da distribuição gaussiana temporal em partes para a interação com as equações de taxa. t_{pul} é a largura temporal do pulso a e^{-2} da altura total.

Para entender melhor como essas simulações são capazes de construir os resultados de VZ, segue aqui a lógica de interação entre cada divisão do pulso com as equações de taxa que descrevem as populações dos estados de energia. Os efeitos não lineares obtidos com a técnica de VZ são dependentes da intensidade para cada posição da varredura. Essa intensidade é dada pela potência distribuída na área da seção transversal do feixe, a qual é função da posição em relação ao foco da lente. Assim sendo, para uma posição z , é obtida a distribuição temporal da intensidade (figura 5.4), que deve ser dividida em várias partes. Cada uma dessas partes é introduzida individualmente nas equações de taxa para o cálculo das populações dos estados. Logo após a interação individual de uma parte, a população é modificada e usada como condição inicial para a interação com a próxima parte da distribuição temporal. Através desse processo, é possível obter o coeficiente de absorção para cada intervalo da distribuição. Por exemplo, para um material fictício com espessura L fina, concentração de moléculas N_0 e três níveis de energia, a distribuição temporal do coeficiente de absorção pode ser expressa em função da variação das populações no tempo, $n_i(t)$, por:

$$a(t) = N_0 [n_0(t)s_{01} + n_1(t)s_{12} + n_2(t)s_{23}] \quad (5.4),$$

sendo s_{ij} a seção de choque de absorção entre os estados i e j . Com isso, pode-se calcular quanto da intensidade é absorvido para cada intervalo da distribuição temporal. A intensidade não absorvida, I , pode ser obtida pela solução da lei de Beer (seção 2.2.4), no caso:

$$I(t) = I_0 \exp\{-N_0 L [n_0(t)s_{01} + n_1(t)s_{12} + n_2(t)s_{23}]\} \quad (5.5).$$

No final desse procedimento, as parcelas da distribuição de intensidade

não absorvidas são integradas, representando a intensidade total de saída I_s do feixe após a passagem pela amostra. Conhecidas as intensidades de entrada I_0 e de saída, pode-se obter a transmitância da amostra para determinado z , $T = I_s / I_0$. A divisão de T pela transmitância linear da amostra, TL , equivale ao resultado de VZ, ou seja, à transmitância normalizada:

$$TN = \frac{T}{TL} = \frac{T}{I_0 \exp(-N_0 L a_0)} \quad (5.6),$$

sendo a_0 o coeficiente de absorção linear do material. Como o raio do feixe, dado pela equação (5.3), e I_0 dependem da posição z da amostra, esse procedimento deve ser repetido para cada posição z , gerando uma simulação como a mostrada na figura 5.5. Um algoritmo qualitativo do programa que simula esses resultados pode ser visto no Apêndice C.

A figura 5.5 mostra alguns resultados simulando ensaios de VZ. São apresentadas simulações de efeitos de absorção saturada ($s_{01} > s_{12}$) (linha sólida), de absorção saturada reversa seguida de uma absorção saturada ($s_{01} < s_{12} > s_{23}$) (linha pontilhada) e de absorção de dois fótons (linha tracejada) para uma amostra fictícia.

Figura 5.5 - Simulações para diferentes efeitos de absorção não linear a partir da interação de distribuições temporais gaussianas de intensidade com equações de taxa que descrevem um certo material. As curvas apresentam resultados de absorções saturada (linha sólida), saturada reversa seguida de saturada (linha pontilhada) e de dois fótons (linha tracejada). O efeito não linear é realçado na região definida pelo intervalo Rayleigh.

Além dos efeitos descritos por Sheik-Bahae *et al.* [2], essa metodologia permite descrever efeitos de absorção de fótons por estados excitados e mostrou-se muito eficiente para a descrição de efeitos não lineares ressonantes em alguns compostos como porfirinas [11], clorofilas [12] e tetrâmeros de anilina [13], bem como absorções de dois fótons [14]. Na literatura, é possível encontrar vários trabalhos que usam simulações com equações de taxa para descrever efeitos de absorção de dois fótons [15] e de absorção de fótons por estados excitados [16] obtidos com a técnica de VZ. É possível também encontrar simulações de resultados de experimentos de limitação óptica [17,18]. A descrição dos efeitos de absorção dinâmica por equações de taxa é uma ferramenta poderosa, pois, além de fornecer o comportamento das absorções dos estados excitados com ótima precisão, fornece também a troca de população entre os estados do sistema (dinâmica populacional). Outra qualidade do uso dessas equações, bem enfatizada na referência 15, é a possibilidade de se obter indiretamente o tempo de vida para um certo estado. Através de medidas em função da intensidade, é possível observar as alterações na absorção de um certo estado e assim ajustar o tempo de vida que descreva esse efeito.

Todos os efeitos de absorção não linear desta tese foram ajustados com essa metodologia, tanto para os experimentos ressonantes e de absorção de dois fótons com pulsos de femtossegundos quanto para os efeitos não lineares acumulativos com pulsos de picossegundos. Com relação à técnica de varredura-Z com pulsos de luz branca (VZLB), algumas aproximações foram usadas, mas foi mantida a parte principal do algoritmo, que é a descrição dos efeitos com equações de taxa. As particularidades em relação à técnica de VZLB são mostradas no Capítulo 8 junto com os resultados não lineares medidos.

5.4 Aparato experimental de VZ em femtossegundos

O aparato experimental de VZ em femtossegundos usado nas medidas não lineares de absorção de dois fótons e ressonante (figura 5.6) é constituído de um laser de Ti:safira da marca Clark-MXR que emite pulsos em 775 nm amplificados e com largura temporal de 150 femtossegundos com uma taxa de repetição de 1 kHz. Esse pulso incide em um amplificador paramétrico (TOPAS-Quantronix) que gera radiação com características laser na faixa de 460 nm a 2000 nm. Os pulsos provenientes do TOPAS apresentam uma largura temporal em torno de 120 fs obtida através de medidas de auto-correlação em um cristal de treonina. Esse feixe passa por um sistema de espelhos que separa as diferentes

componentes espectrais do comprimento de onda desejado. Devido à amplificação e à geração de novas frequências, o modo transversal da radiação vinda do TOPAS não é totalmente gaussiano [10] (TEM_{00}). Por isso, esse feixe passa por um filtro espacial que elimina consideravelmente os outros modos. Após a filtragem do modo, que agora pode ser considerado gaussiano, o feixe é direcionado para o experimento de VZ, que é constituído de uma lente convergente de distância focal de 11 cm e de um sistema de translação de amostra controlado via *software* (elaborado em LabView 5.0). A detecção é feita por um detector PIN, e seu sinal é direcionado para um amplificador síncrono (EGG-Princeton) e re-direcionado para o mesmo *software* de controle da varredura.

Figura 5.6 - Aparato experimental de VZ em femtossegundos. P: polarizador; ED: espelho dielétrico; L: íris; L: lente convergente; FE: filtro espacial; A: amostra; F: filtro de intensidade; D: detector PIN.

5.5 A técnica de varredura-Z com trem de pulsos

5.5.1 Introdução

A técnica de varredura-Z com trem de pulsos (VZTP) foi elaborada por C. R. Mendonça *et al.* [4,19] e se tornou uma técnica importante para a obtenção de não linearidades acumulativas de absorção e refração em diferentes tipos de materiais. A grande particularidade dessa técnica é a utilização de um laser com um pacote de largura temporal de aproximadamente 300 nanossegundos composto por

pulsos *lasers* de cerca de 100 ps separados por 13 ns, como mostra a figura 5.7. Esse trem de pulsos é proveniente de um laser (Antares – Coherent) de Nd:YAG Q-switched com modos travados. Cada pulso fundamental (1064 nm) do trem é dobrado em frequência (532 nm) e apresenta uma largura temporal de aproximadamente 100 ps calibrada com a refração não linear do CS₂.

Figura 5.7 Simulação dos efeitos rápidos e acumulativos. Também é apresentada a envoltória típica proveniente do laser Antares, cujos tempos do pulso, entre os pulsos e da envoltória completa são mostrados.

Essa técnica é capaz de separar efeitos não lineares instantâneos de efeitos acumulativos devido à sequência de pulsos da envoltória. Por isso, quando as não linearidades produzidas na amostra são rápidas, cada pulso da envoltória induz uma não linearidade proporcional à sua intensidade que se desfaz rapidamente antes da chegada do pulso seguinte. Quando o processo não linear é lento, ou seja, apresenta um tempo de vida relativamente longo, o desaparecimento da não linearidade não ocorre antes da chegada do próximo pulso, e assim a não linearidade remanescente é somada à nova não linearidade induzida. Isso pode ser visualizado qualitativamente na figura 5.7.

Desde seu desenvolvimento, essa técnica se mostrou apta para medições de diferentes efeitos relacionados com efeitos de absorção com diferentes origens. Por exemplo, é amplamente usada em medidas da dinâmica não linear de materiais que apresentam estados singletos e tripleto, como porfirinas [11], bis-fitalocianinas [19], clorofilas [12] e outros [20]. Além disso, a técnica é tão sensível que pode ser usada na dinâmica de reações químicas [22]. Em relação às medidas de refração, quando as amostras apresentam efeitos de lente térmica, é possível obter os parâmetros associados à formação e difusão do calor no solvente [23, 24].

A técnica de VZTP foi utilizada nos experimentos de dinâmica populacional dos isômeros *cis* e *trans* de azocompostos para comprovar a existência do isômero

cis após a absorção de luz pela molécula em *trans*, bem como para quantificar o tempo de retorno térmico para o isômero *trans*. Também foi usada na confirmação de que as não linearidades refrativas observadas nas amostras de azocompostos dissolvidos em DMSO são de origem térmica (Capítulo 7).

5.5.2 Aparato de varredura-Z com trem de pulsos e com pulsos únicos (VZPU) usados nos experimentos com azocompostos

Desde a elaboração da técnica, algumas variantes relacionadas com o sistema de detecção, bem como com a extração de pulsos da envoltória foram introduzidas. O aparato experimental mostrado nesta seção (figura 5.8) é o atualmente usado nas medições não lineares com trem de pulsos e com um pulso único (PU) extraído da envoltória através de uma célula Pokels e um polarizador de calcita. Como a distância entre os pulsos da envoltória é de aproximadamente 13 ns, é necessária a utilização de detectores com tempo de resposta inferior. No caso, são usados detectores com resolução de 1 ns (Thorlabs), o suficiente para resolver a envoltória completa, mostrada na figura 5.7. Os sinais adquiridos pelos detectores são direcionados para um osciloscópio de 1.2 GHz (Quantronix) comandado via GPIB por um computador (*software* elaborado em LabView 5.0). O mesmo programa comanda a translação da amostra pela região focal e foi elaborado para obter varreduras contínuas. Para a focalização do feixe, foi usada uma lente com distância focal de 12 cm.

Figura 5.8 - Aparato experimental de VZ em picossegundos. CP: célula Pockels; P: polarizador; L: lente convergente; F: filtro de intensidade; SF: Separador de feixe; D: detector.

A configuração de pulso único foi usada para a obtenção das não linearidades de absorção em 532 nm em função da intensidade do pulso laser com o intuito de se observar a dinâmica dos efeitos de absorção saturada. Todos os experimentos de VZ em picossegundos foram feitos com uma taxa de repetição do laser em 10 Hz, o que dá um período de 100 ms entre as envoltórias ou entre um pulso único e outro. Essa baixa taxa de repetição é suficiente para eliminar efeitos térmicos acumulativos longos, como efeito de difusão térmica em solventes (lente térmica)

5.6 Conclusão

Este capítulo teve como intuito apresentar uma das técnicas experimentais e algumas de suas variantes usadas na obtenção dos diferentes efeitos ópticos não lineares presentes nas moléculas de azocompostos.

5.7 Referências bibliográficas

- [1] M. Sheik-Bahae, A. A. Said and E. W. Van Stryland, *Opt. Lett.* **14**, 995 (1989).
- [2] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. Wei, D. Hagan and E. W. Van Stryland, *IEEE J. Quantum Electronics*. **QE-26**, 760 (1990).
- [3] H. Ma, A. S. L. Gomes and Cid B. de Araújo, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2666 (1991).
- [4] C. R. Mendonça, L. Misoguti and S. C. Zilio, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2094 (1994).
- [5] L. Misoguti, C. R. Mendonça and S. C. Zilio, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1531 (1999).
- [6] G. S. He, T-C. Lin, P. N. Prasad, R. Kannan, R. A. Vaia and L-S. Tan, *J. Phys. Chem. B* **106**, 11081 (2002).
- [7] T. Xia, D. J. Hagan, M. Sheik-Bahae and W. Van Stryland, *Opt. Lett.* **19**, 317 (1994).
- [8] R. K. Wangsness, “*Eletromagnetic Fields*”, John Wiley & Sons, 2ª edição (1986).
- [9] F. Yoshimo, S. Polyakov, M. Liu and G. Stegman, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 063902-1 (2003).
- [10] A. Yariv, “*Quantum Electronics*”, John Wiley & Sons (1986).
- [11] N. M. B. Neto, L. De Boni, J. J. Rodrigues, L. Misoguti, C. R. Mendonça, L. R. Dinelli, A. A. Batista and S. C. Zilio, *J. Porphyr. Phthalocya.* **7**, 452 (2003).
- [12] D. S. Correa, L. De Boni, D. S. dos Santos, N. M. B. Neto, O. N. Oliveira Jr., L. Misoguti, S. C. Zílio and C. R. Mendonça, *Appl. Phys. B* **74**, 559 (2002).
- [13] P. L. Franzen, L. De Boni, D. S. Santos Jr., C. R. Mendonça, S. C. Zílio, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19180 (2004).
- [14] L. De Boni, A. A. Andrade, D. S. Correa, D. T. Balogh, S. C. Zilio, L. Misoguti and C. R. Mendonça, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 5221 (2004).
- [15] S. Polyakov, F. Yoshimo, M. Liu and G. Stegman, *Phys. Rev. B*. **69**, 115421 (2004).
- [16] Y. Huang, Y. Yuan, J. Ding, Z. Sun and H. Zeng, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4855 (2002).
- [17] A. Kobayakov, D. J. Hagan and E. W. Van Stryland, *J. Opt. Soc. Am. B* **17**, 1884 (2000).
- [18] R. Lepkowicz, A. Kobayakov, D. J. Hagan and E. W. Van Stryland, *J. Opt. Soc. Am. B* **19**, 94 (2002).
- [19] C. R. Mendonça, “*Dinâmica de Não Linearidades ópticas em Macromoléculas e Oligômeros*”. Tese de Doutorado apresentada ao IFSC, USP (2000).
- [20] C. R. Mendonça, L. Gaffo, L. Misoguti, W. C. Moreira, O. N. Oliveira and S. C. Zílio, *Chem. Phys. Lett.* **323**, 300 (2000).

- [21] C. R. Mendonça, N. M. B. Neto, P. S. Batista, M. F. de Souza and S. C. Zilio, *Chem. Phys. Lett.* **361**, 383 (2002).
- [22] C. R. Mendonça, P. S. Batista, M. F. de Souza and S. C. Zílio, *Chem. Phys. Lett.* **343**, 499 (2001).
- [23] V. Pilla, C. R. Mendonça, D. Balogh and S. C. Zilio, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **374**, 487 (2002).
- [24] L. De Boni, “*Propriedades ópticas de tetrâmeros de anilina em solução*”. Dissertação de Mestrado apresentada ao IFSC, USP (2000).

Capítulo 6

Não linearidades ópticas no regime de femtossegundos

6.1 Introdução

O efeito óptico observado durante um experimento pode ser uma mistura de efeitos com origens distintas. Para se estudar e quantificar cada um deles, é necessária uma análise em diferentes regimes temporais. Por exemplo, um material pode apresentar um efeito rápido e outro lento relacionados com estados de energia distintos das moléculas. Se for usado um laser de pulso curto, apenas o efeito rápido poderá ser observado. Já com um laser de pulso mais longo, observam-se ambos os efeitos simultaneamente, o que não permite quantificar cada um separadamente. No entanto, se o efeito rápido já tiver sido quantificado pelo experimento com pulsos curtos, poderá ser descontado do efeito composto obtido com um laser de pulsos mais longos. Essa diferença é, portanto, equivalente ao efeito lento. Alguns resultados obtidos na literatura com *lasers* de larguras temporais diferentes mostram a importância de pulsos ultracurtos para discriminar efeitos puros, ou seja, relacionados com um único estado do material [1-3]. Por esse motivo, foram realizados experimentos em diferentes regimes temporais.

No caso dos azocompostos estudados, os efeitos rápidos (relacionados ao isômero *trans*) foram discriminados com experimentos em femtossegundos e serviram de base para as medidas dos efeitos mais lentos (relacionados com o isômero *cis*) em picossegundos (Capítulo 7).

Outro fator importante da utilização de pulsos ultracurtos é a possibilidade de se observarem efeitos que necessitam de uma grande intensidade de fótons em um regime de tempo extremamente curto, como as absorções multifotônicas. Nos últimos anos, o número de artigos que descrevem efeitos de absorção de três [3-5], quatro [3] ou mais fótons em materiais orgânicos cresceu razoavelmente, já que

moléculas que não apresentavam absorções multifotônicas com *lasers* com largura temporal longa passaram a ser re-estudas agora com *lasers* de femtossegundos.

Dentro dessa mesma linha de pesquisa, os pulsos ultracurtos proporcionaram a construção de amplificadores paramétricos ópticos com características mais estáveis, altas intensidades e larguras temporais da mesma ordem das dos *lasers* geradores. Esses equipamentos permitem obter o comportamento das absorções multifotônicas para toda a região do visível e boa parte do infravermelho. Com isso, muitas teorias puderam ser empregadas para descrever esses fenômenos e suas alterações com a modificação da estrutura molecular. Foi com esse intuito que foram analisados os efeitos de diferentes azocompostos neste trabalho.

Neste capítulo, são apresentados os resultados de não linearidades ópticas para os diferentes azocompostos listados no Capítulo 3. Tais estudos abrangeram a observação dos efeitos não lineares de estados excitados (ressonância), bem como dos efeitos de absorção de dois fótons (fora da ressonância). Também são apresentados alguns modelos e teorias usados para descrever os efeitos observados e relacioná-los com a estrutura molecular.

6.2 Técnica experimental utilizada

Todas as medidas não lineares de absorção de fótons por estado excitado e de dois fótons apresentadas neste capítulo foram feitas com a técnica de varredura-Z com laser de femtossegundos descrita na seção 5.4. As medidas que envolvem a absorção de dois fótons em função da temperatura utilizaram o aparato experimental de aquecimento da amostra citado na seção 3.6.2 acoplado ao sistema de varredura-Z. Como tais efeitos estão relacionados com a absorção da luz pelo material, foi usada a configuração sem abertura ($S = 1$) citada na seção 5.2.

6.3 Não linearidades ópticas de estado excitado

6.3.1 Introdução

O detalhamento da absorção de fótons por estados excitados de moléculas é de grande interesse para a descrição do comportamento dos níveis de energia e sua interação com a radiação eletromagnética. Determinar como tais moléculas se comportam quando interagem com diferentes frequências do campo eletromagnético é importante para gerar um modelo teórico que represente melhor

a molécula. A varredura em energia de tais efeitos não lineares pode descrever diferentes comportamentos para um mesmo estado excitado. Por exemplo, um nível de energia pode não apresentar absorção para certo comprimento de onda porque a energia entre esse estado e o seguinte apresenta um *gap* maior que a energia do fóton usado. Mas, para um fóton de energia maior, a transição pode ocorrer, e assim é possível quantificar os parâmetros associados a esse outro estado.

Nesta seção, são apresentados os efeitos não lineares de estado excitado para alguns dos azocompostos citados no Capítulo 3. Em especial, tais estudos foram feitos nos diazobenzenos e pseudoestilbenos, pois apresentam um deslocamento da transição $p \rightarrow p^*$ para o vermelho em função dos substituintes. Os aminoazobenzenos apresentam a transição $p \rightarrow p^*$ localizada muito para o azul, sendo assim inviável o detalhamento do espectro não linear de estado excitado através do aparato experimental utilizado. Esses experimentos foram feitos com esses azocompostos dissolvidos em DMSO com as concentrações listadas na tabela 3.1 (coluna NLR FS).

6.3.2 Metodologia experimental

Os espectros não lineares de estado excitado foram obtidos através de medidas de varredura-Z para diferentes comprimentos de onda de excitação da transição $p \rightarrow p^*$ para cada azocomposto. Para uma determinada intensidade, varias medidas foram feitas para comprovar a não degradação dos azocompostos e para observar a flutuação estatística das assinaturas-Z. Algumas assinaturas típicas de varredura-Z em função do comprimento de onda são apresentadas na figura 6.1 para a solução de DO3. Os demais compostos apresentaram um comportamento semelhante para a absorção de fótons por estado excitado. Tais medidas foram feitas com uma potência média de 0.03 mW para todos os comprimentos de onda, o que equivale a uma intensidade de aproximadamente 40 GW/cm². Como o tempo de isomerização térmica *cis*→*trans* é menor que o tempo entre os pulsos (1 ms), a condição inicial das moléculas no estado fundamental *trans* é restabelecida. Tais medidas demonstram que a absorção de fótons por estado excitado é nula. Como foi descrito no Capítulo 1, quando o material apresenta um aumento na transmitância da luz do laser, significa que as moléculas que foram excitadas diminuem sua absorção.

Figura 6.1 – Assinaturas-Z para a molécula de DO3 em diferentes comprimentos de onda. A potência média do laser foi mantida constante (0.03 mW). Essas curvas descrevem um efeito típico de absorção saturada, ou seja, a seção de choque do estado excitado é menor que a do estado fundamental.

6.3.3 Espectros da absorção de estado excitado

Nesta seção, são apresentados os espectros de absorção de fótons por estado excitado para os pseudoestilbenos e diazobenzenos obtidos com a técnica de varredura-Z. O comportamento da absorção após a excitação da transição $p \rightarrow p^*$ é muito semelhante para as diferentes moléculas (figura 6.2). Acima de aproximadamente 500 nm, observa-se que a variação da transmitância (ΔT) da amostra segue a forma do espectro de absorção. Abaixo de 500 nm, na direção do azul, ΔT deixa de seguir o espectro de absorção e começa a diminuir assintoticamente.

Tais comportamentos podem ser descritos pela ocorrência de dois efeitos diferentes. Um deles está relacionado com a diminuição do coeficiente de absorção devida à transparência das moléculas excitadas para o primeiro estado excitado S_1 . Como a energia do fóton não proporciona uma transição para um segundo estado excitado, S_n , os elétrons são acumulados no orbital p^* deixando de absorver a luz restante do pulso laser. O esvaziamento do estado fundamental, S_0 , faz com que o coeficiente de absorção linear da amostra diminua proporcionalmente ao número de moléculas promovidas para S_1 . Isso reflete a tendência da transmitância em seguir

o espectro de absorção a partir de 500 nm. O outro comportamento, que descreve a tendência antes de 500 nm (mais significativa para alguns pseudoestilbenos), é explicado pela superposição das transições $p \rightarrow p^*$ e $n \rightarrow p^*$. Essa superposição mascara a verdadeira banda referente à transição $p \rightarrow p^*$. Nessa região, além da absorção dos elétrons p do grupo azo, existe a absorção dos elétrons n dos nitrogênios. No caso, isso não contribui para o efeito de transparência do material, já que o estado final não é o mesmo da transição $p \rightarrow p^*$. Como foi citado nos Capítulos 3 e 4, os elétrons n deslocados para um outro orbital p^* , que é diferente do orbital do p^* da $p \rightarrow p^*$ do grupo azo (estados diferentes mostrados nas curvas de potencial das figuras 3.4 e 4.4), podem ser promovidos para outro estado mais excitado [6]. Isso gera um aumento da absorção e conseqüentemente diminuição mais acentuada da transmitância observada antes de 500 nm. Para descrever esse efeito, mais acentuado no DO3 devido a maior proximidade entre os máximos das bandas, seria necessário saber a seção de choque da $n \rightarrow p^*$. No entanto, essa transição está encoberta pela $p \rightarrow p^*$ e por um teio de uma banda no ultravioleta, dificultando sua discriminação. Além desse parâmetro, seria necessária uma seção de choque que descrevesse a absorção para um estado mais excitado, o que necessitaria de três níveis de energia para modelar o processo. Isso não é apresentado aqui devido às incertezas nessas seções de choque de absorção, pois várias combinações poderiam vir a ajustar o efeito.

Na figura 6.2, são apresentadas as variações das transmitâncias para os pseudoestilbenos e diazobenzenos. Os espectros de absorção linear (pontilhado) e a deconvolução gaussiana (tracejado) foram inseridos para facilitar a observação das tendências dos efeitos.

Figura 6.2 – Variação da transmitância (ΔT) em função do comprimento de onda para pseudoestilbenos e diazobenzenos. Observa-se uma tendência em seguir o espectro de absorção da banda $p \rightarrow p^*$ depois de aproximadamente 500 nm. Antes de 500 nm, nota-se que o efeito não linear deixa de seguir a absorção linear devido à superposição das bandas $n \rightarrow p^*$ e $p \rightarrow p^*$. A linha contínua é apenas um guia para os olhos.

Esses espectros não lineares refletem a transmitância da amostra após a excitação do elétron p para o orbital antiligante p^* . Como essa transição

apresenta um tempo de vida de picossegundos (Capítulo 4), essa transparência desaparece após a relaxação para o estado fundamental e é a mesma monitorada pelo experimento de excitação e prova do qual se obteve o tempo de vida. Esse efeito de transparência parece estar de acordo com a literatura, já que alguns trabalhos relatam uma transparência para a molécula de azobenzeno [6] após a excitação, que desaparece após a relaxação para o estado fundamental.

Os ajustes dos resultados de transmitância normalizada obtidos com o experimento de varredura-Z podem comprovar que a transparência para os diferentes comprimentos de onda está relacionada com o fato de a seção de choque de absorção do estado excitado ser nula para a transição $p \rightarrow p^*$. Tais ajustes dependem de alguns parâmetros como as seções de choque de absorção do estado fundamental, s_{01} , e o tempo de vida do estado excitado. Do espectro de absorção linear do material, pode-se obter s_{01} pela seguinte relação:

$$s_{01} = a/N_0 = \ln(10^A)/LN_0 \quad (6.1),$$

na qual N_0 é a concentração de moléculas, e a é o coeficiente de absorção linear obtido a partir do espectro de absorbância, A , e depende do caminho óptico da amostra L .

Como o efeito é dinâmico, ou seja, depende das populações nos estados, os ajustes foram feitos com o uso de equações de taxa. Para ajustar o efeito observado nos espectros da figura 6.2, foram necessários apenas dois níveis de energia para descrever a molécula no isômero *trans*, visto que a dinâmica relacionada com *cis* não é estabelecida nesse regime temporal. No diagrama de níveis de energia mostrado na figura 6.3a, o estado S_1 não apresenta absorção para outro estado mais excitado, ou seja, sua seção de choque de absorção é nula. A tendência abaixo de 500 nm de não seguir o espectro de absorção linear pode ser descrita, com exceção do DO3, apenas considerando a seção de choque de absorção da transição $p \rightarrow p^*$ estimada nessa região a partir da deconvolução gaussiana do espectro de absorção linear. Um efeito semelhante foi observado para a molécula de MEH-PPV, e uma teoria parecida usando dois níveis de energia foi usada para descrever os resultados de transparência obtidos em femtossegundos [8].

Figura 6.3 – Em (a), observa-se o diagrama de dois níveis de energia que descreve os efeitos não lineares nos azocompostos no regime de femtossegundos. Em (b), observa-se o ajuste para a curva experimental de transmitância normalizada medida com a solução de DO3 (quadrados). A linha sólida representa o ajuste com o diagrama de dois níveis de energia com a seção de choque de estado excitado nula.

De acordo com o modelo da figura 6.3a, moléculas no estado S_0 são promovidas pelo laser para o nível mais elevado, S_1 ($p \rightarrow p^*$). As moléculas que relaxaram para o fundo da banda decaem pelo caminho de isomerização representado pelo tempo t_1 . Uma transição dessas moléculas para um estado mais excitado não é possível porque a seção de choque de absorção é nula. Todos os efeitos de absorção de mais de um fóton são ignorados devido à baixa probabilidade de absorção em comparação com a absorção de um fóton (efeitos ressonantes muito superiores aos efeitos não ressonantes). As equações de taxa que descrevem o modelo da figura 6.3a são apresentadas a seguir:

$$\frac{dn_0(t)}{dt} = -n_0(t)W_{01} + \frac{n_1(t)}{t_1} \quad (6.2) \text{ e}$$

$$\frac{dn_1(t)}{dt} = +n_0(t)W_{01} - \frac{n_1(t)}{t_1} \quad (6.3),$$

sendo $n_{\text{índice}}(t)$ a fração de população do estado e $W_{01} = \frac{S_{01}}{\hbar \omega}$ a taxa de transição do estado fundamental para o primeiro estado excitado. Como o tempo de

relaxação t_1 é longo, as moléculas acumuladas em S_1 fornecem a transparência para descrever o efeito.

A resolução dinâmica (seção 5.3.1) dessas equações de taxa em função do tempo do pulso do laser proporcionou a obtenção de um coeficiente de absorção variável no tempo conforme as populações dos níveis são modificadas:

$$a(t, I) = N_0 (n_0(t)s_{01}(I) + n_1(t)s_{1n}(I)) \quad (6.4),$$

sendo I o comprimento de onda do laser.

Como o termo relacionado com a população do primeiro estado excitado apresenta uma seção de choque de absorção nula, $s_{1n}(I) = 0$, o coeficiente de absorção total do material depende apenas da fração de população que está no estado fundamental. Por isso, observa-se que o efeito de variação da transmitância segue o perfil do espectro de absorção linear da transição $p \rightarrow p^*$. Isso equivalente a fazer uma medida de absorção linear de um material com uma concentração menor. No caso da molécula de DO3, a transição para um segundo estado mais excitado pode descrever a tendência em não seguir a transparência referente à transição $p \rightarrow p^*$. Antes de 480 nm, isso pode ser descrito com um modelo de três níveis de energia com uma seção de choque $s_{1n}(I)$ não nula.

Os resultados apresentados nesta seção foram importantes para o entendimento das transparências observadas após a excitação da transição $p \rightarrow p^*$ e são usados para descrever os efeitos observados no regime de picossegundos. Um efeito de transparência com uma dinâmica da ordem de picossegundos pode ser empregado na confecção de dispositivos como absorvedores saturáveis para *lasers*, que têm, como função, diminuir a largura temporal do pulso do laser.

6.3.4 Efeitos de refração não linear

Dois efeitos de refração não linear foram observados nessas amostras com o aparato de varredura-Z em femtossegundos para diferentes comprimentos de onda. Um deles está associado com a refração térmica acumulativa entre os pulsos do laser. A diminuição da taxa de repetição do laser de 1 kHz para 10 Hz foi suficiente para extinguir esse efeito. O outro efeito observado está relacionado puramente com a alteração do índice de refração do solvente. Nenhum efeito de

refração pôde ser observado devido à diferença de susceptibilidade da molécula entre o estado fundamental e o excitado.

6.4 Espectros não lineares de absorção de dois fótons degenerados

6.4.1 Introdução

Os efeitos ópticos e elétricos dos materiais são extremamente sensíveis à alteração das propriedades estruturais. Por exemplo, através da quebra de simetria das cargas ou do aumento do comprimento da cadeia molecular, pode-se induzir ou amplificar efeitos em regiões do espectro eletromagnético que até então não existiam ou eram pequenos. A possibilidade de observar a alteração das seções de choque de absorção de dois fótons em função da adição de grupos doadores ou aceitadores de carga, do comprimento de conjugação e da alteração das propriedades térmicas pode revelar algumas características não observadas em experimentos de óptica linear.

Por isso, foram feitos estudos de absorção de dois fótons para diferentes compostos azoaromáticos. Basicamente esses compostos são formados a partir de moléculas de azobenzene ligadas umas às outras (formando diferentes comprimentos de conjugação) ou com a adição de diferentes substituintes. Foi feito um estudo detalhado para revelar a importância desses substituintes no efeito de interação com a luz e também a influência do aumento do comprimento de conjugação da molécula na amplificação dos efeitos não lineares. Tal experimento foi feito com esses azocompostos dissolvidos em DMSO com as concentrações listadas na tabela 3.1 (colunas DF FS e DFxT).

6.4.2 Metodologia experimental

A transmitância normalizada devida à absorção de dois fótons foi obtida através de medidas de varredura-Z no intervalo de 1100 nm até próximo à banda de absorção referente à transição $p \rightarrow p^*$. Uma potência média de 0.10 mW , o que equivale a uma energia de 0.1 μ J por pulso, foi usada na obtenção dos resultados para evitar a contribuição de efeitos espúrios, como geração de luz branca no solvente. Os espectros não lineares de absorção de dois fótons para cada um dos compostos, como o da figura 6.4 para DR19, foram construídos a partir da variação da transmitância para os diferentes comprimentos de onda.

Figura 6.4 – Variação da transmitância em função do comprimento de onda para o efeito de absorção de dois fótons da molécula de DR19. A linha contínua é apenas um guia para os olhos. No detalhe, observam-se as medidas de varredura-Z para alguns comprimentos de onda e seus respectivos ajustes.

6.4.3 Seções de choque de absorção de dois fótons

As seções de choque de absorção de dois fótons, $d = b\hbar\omega/N_o$, apresentadas em GM ($1\text{GM} = 1 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s moléculas}^{-1} \text{ fóton}^{-1}$), são obtidas diretamente do ajuste das curvas de varredura-Z (detalhe da figura 6.4). Como foi comentado nos Capítulos 2 e 5, o efeito de absorção de dois fótons pode ser ajustado por equações de taxa, mas, quando a população excitada é muito pequena, torna-se mais conveniente o uso do modelo feito por Sheik-Bahae apresentado pela expressão (2.21). Esta descreve a transmitância do material em função da posição da amostra em relação ao foco da lente de VZ. A equação (2.21) (primeira igualdade da equação 6.5) pode ser simplificada para descrever o efeito de absorção de dois fótons usando apenas os dois primeiros termos da soma. Os termos para $m > 1$ são desprezíveis uma vez que mesmo b já é muito pequeno.

$$T(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-bI(z,0)L]^m}{(m+1)^{3/2}} = 1 - \frac{bLI(z,0)}{2^{3/2}} + \dots \quad (6.5).$$

Os ajustes feitos com a equação (6.5) e os feitos com equações de taxa, ou seja, usando a alteração da população no tempo, entraram em acordo. Isso foi

confirmado com a comparação das seções de choque de absorção de dois fótons em diferentes compostos orgânicos, como MEH-PPV [8], citocromo-c [9] e uma classe de moléculas denominadas *Y-shaped* [10]. Tais trabalhos ajudaram na calibração da técnica de VZ para a obtenção de efeitos de absorção de dois fótons com o modelo de Sheik-Bahae e com a metodologia de cálculo com equações de taxa. No entanto, vale salientar que, em outros casos, resultados obtidos com esses diferentes métodos de cálculo podem não concordar. Um efeito de saturação da absorção de dois fótons devido ao esvaziamento do estado fundamental já foi observado na literatura para polímeros fotoluminescentes. A descrição do efeito com equações de taxa, ao invés do modelo de Sheik-Bahae, foi necessária para concordar com os resultados experimentais [11], já que a dinâmica populacional era importante.

Os espectros para os compostos azoaromáticos referentes às seções de choque de absorção de dois fótons calculadas pela equação (6.5) são apresentados na figura 6.5 com os respectivos espectros de absorção linear.

Figura 6.5 – Valores das seções de choque de absorção de dois fótons degenerados em função do comprimento de onda para diferentes azocompostos. Observam-se dois comportamentos característicos: um é o aumento da seção de choque com a proximidade do fóton do laser ao estado real, e o outro é o aparecimento de uma banda próxima a 1000 nm para os pseudoestilbenos. A linha contínua é apenas um guia para os olhos.

As medições desses espectros de absorção de dois fótons mostraram o quanto pode ser importante um experimento em diferentes comprimentos de onda, já que podem ser visualizados diferentes fenômenos que não poderiam ser quantificados caso fosse feita uma medição de um único comprimento de onda. A análise desses espectros mostra três efeitos interessantes que surgem para esses

diferentes azocompostos. Um é aproximadamente a duplicação da seção de choque de absorção de dois fótons para o caso dos diazobenzenos (SIII, SIV, RB) em comparação com os aminoazobenzenos e pseudoestilbenos próximo à banda $p \rightarrow p^*$. Outro é o aumento crescente da seção de choque de absorção de dois fótons quando a energia do fóton se aproxima da energia do estado real, a banda $p \rightarrow p^*$ no caso. O terceiro, somente observado nos pseudoestilbenos, é o aparecimento de uma banda centrada aproximadamente em 1000 nm.

6.4.3.1 Influência do comprimento de conjugação na absorção de dois fótons

Como os efeitos ópticos lineares e não lineares induzidos na matéria dependem das propriedades elétricas, como condutividade e polarizabilidade, que, por sua vez, dependem de como são as distribuições de carga, podem ser influenciados pela alteração da estrutura da molécula. Por exemplo, se o comprimento de conjugação de uma molécula for aumentado de alguma forma, os efeitos elétricos e ópticos também serão. Como se sabe, efeitos de absorção de fótons estão associados aos momentos de dipolo elétrico das moléculas, podendo, portanto, ser alterados pela distribuição das cargas elétricas na molécula. Em particular, existem trabalhos na literatura que mostram como os efeitos ópticos dependentes da susceptibilidade elétrica de segunda e terceira ordem são influenciados pelo comprimento de conjugação de diferentes moléculas orgânicas [12]. Cálculos teóricos em sistemas poliméricos como o polidiacetileno [13,14] também comprovam a tendência do aumento dos efeitos de terceira ordem, $\epsilon^{(3)}$, proporcionalmente ao comprimento de conjugação do material.

Com base nisso, pode-se dizer que o aumento do efeito de absorção de dois fótons observado nos diazobenzenos (figura 6.5) pode ser justificado pelo aumento do tamanho da molécula, que é aproximadamente o dobro do das moléculas de aminoazobenzenos e pseudoestilbenos. Como a seqüência da conjugação é mantida por toda a extensão da molécula, esse aumento do tamanho equivale ao aumento do comprimento de conjugação. Pode-se observar na tabela 6.1 que as moléculas com aproximadamente os mesmos comprimentos apresentam aproximadamente o mesmo valor máximo de seção de choque de absorção de dois fótons e que, para os diazobenzenos, esse máximo é aproximadamente o dobro em relação aos monoazobenzenos.

Tabela 6.1 – Máxima seção de choque de absorção, em GM, para os monoazobenzenos e diazobenzenos com erro de ± 100 GM. Os diazobenzenos apresentam aproximadamente o dobro do comprimento da molécula em relação aos monoazobenzenos.

Monoazocompostos							Diazocompostos		
Pamino	Diamino	DO3	DR1	DR19	DR13	DR19-Cl	SIII	SIV	RB
700	700	600	600	600	800	800	1600	1600	1800

6.4.3.2 Engrandecimento da absorção de dois fótons e quebra de simetria

O efeito de aumento da absorção de dois fótons (com a proximidade entre a energia do fóton e a da banda $p \rightarrow p^*$) e o aparecimento de uma banda centrada em aproximadamente 1000 nm podem ser descritos pela teoria de perturbação dependente do tempo, como apresentado na seção 2.2.3.2.2 e no Apêndice A. Como os espectros de absorção de dois fótons já foram apresentados na figura 6.5, esta seção tem por prioridade explicar sua construção com o uso da teoria de perturbação e de alguns parâmetros obtidos em outros experimentos, como espectro de absorção, tempo de vida e absorção de fótons por estado excitado.

Para explicar o surgimento da banda em 1000 nm para alguns azocompostos, deve ser analisada a regra de seleção para a transição $p \rightarrow p^*$. Já é bem conhecido na literatura que, para moléculas simétricas, estados proibidos por absorção de um fóton são permitidos por absorções de dois fótons e vice-versa [15-18]. Para os pseudoestilbenos, a presença dos grupos *push-pull* gera uma assimetria na estrutura que pode alterar essas regras de seleção. Assim, transições proibidas por dipolo via absorção de dois fótons passam a ser permitidas, causando o aparecimento da banda em aproximadamente 1000 nm. Um efeito similar foi observado por L. Antonov *et al.* [18] em sistemas $D-p-A$ que apresentam um caráter forte para os grupos doador (D) e aceitador (A). Contudo, a banda em 1000 nm já não é evidenciada nas soluções de aminoazobenzeno e diazobenzeno, o que indica que os grupos laterais não apresentam influência significativa na simetria da molécula, não alterando as regras de seleção para as transições por momento de dipolo elétrico.

A banda adicional bem como o efeito de aumento podem ser ajustados pela equação (2.22), que descreve a seção de choque de absorção de dois fótons em função da frequência do campo óptico. Essa equação é constituída dos termos de engrandecimento (equação (2.24)) e da forma de linha da banda de absorção de

dois fótons (equação (2.23)). A equação (6.6) é equivalente à equação (2.22), apenas apresentando de forma explícita os dois termos (o primeiro é o de engrandecimento, e o segundo é a forma de linha da banda de dois fótons):

$$d(n) \propto \left[\frac{n^2}{(n_{j0} - n)^2 + \Gamma_{j0}^2} \right] \cdot \left[\frac{A_{f_1}}{(n_{f_0} - 2n)^2 + \Gamma_{f_0}^2} \right] \quad (6.6),$$

sendo n a frequência do campo óptico incidente no material, n_{f_0} a frequência de transição do estado excitado, n_{j0} e Γ_{j0} respectivamente a frequência de transição do estado intermediário e o fator de amortecimento do primeiro estado excitado e $A_{f_1} = C |m_{f_10}|^2 \Delta m_{f_10} \Gamma_{f_10} \cdot m_{f_10}$ e $\Delta m_{f_10} = m_{f_1f_1} - m_{b0}$ são respectivamente o momento de dipolo de transição entre o estado fundamental e o estado final $|f_1\rangle$ e a diferença entre os momentos de dipolo permanente dos estados $|0\rangle$ e $|f_1\rangle$. Como não existe estado real entre o estado fundamental e p^* , o que implica $n_{f_0} = n_{j0}$, o termo de engrandecimento só é significativo quando a frequência do fóton se aproxima da frequência da transição $p \rightarrow p^*$.

Através dessa equação, a tentativa de descrever o comportamento das seções de choque de absorção de dois fótons em função de n é feita para o DR13 (figura 6.6). Os parâmetros de entrada para esse ajuste conhecidos de outros experimentos são $n_{j0} \approx 19000 \text{ cm}^{-1}$, $\Gamma_{f_10} \approx 2000 \text{ cm}^{-1}$ e $\Gamma_{j0} \approx 2000 \text{ cm}^{-1}$. Do centro da banda de absorção de dois fótons, pode ser obtida a frequência de transição do estado final, ou seja, n_{f_0} equivale a n_{j0} . Isso pode ser melhor entendido quando se observa o denominador do segundo termo $(n_{f_0} - 2n)$. O máximo da banda de dois fótons faz esse termo nulo, o que indica que $n_{f_0} = 2n$. Por exemplo, o centro da banda da absorção de dois fótons fica em 1000 nm ($n = 10000 \text{ cm}^{-1}$), o que indica que o estado excitado p^* fica em 500 nm ($n = 20000 \text{ cm}^{-1}$).

O único parâmetro ajustável é A_{f_1} , já que carrega termos desconhecidos de dipolo e constantes de normalização. A figura 6.6 mostra que o ajuste com a equação (6.6) falha na reprodução do efeito a partir de 13000 cm^{-1} , pois não descreve o aumento observado próximo à banda $p \rightarrow p^*$. Essa falha pode ser explicada pelo fato de que, próximo a 13000 cm^{-1} , o termo (A_{f_1}) é pequeno e assim

atenua o termo de engrandecimento. Sendo assim, foi necessário modificar o modelo para explicar, além da banda em 1000 nm, o efeito de aumento de absorção de dois fótons a partir de 13000 cm^{-1} .

Figura 6.6 – Ajuste da seção de choque de absorção de dois fótons para o DR13 com a equação (6.6) (linha contínua). Observa-se que esse ajuste falha na descrição do efeito a partir de 13000 cm^{-1} .

A divergência entre o efeito e o ajuste pode ser eliminada se for considerado um segundo estado final $|f_2\rangle$, localizado mais para o UV em relação à banda $p \rightarrow p^*$. A inserção desse estado gera uma segunda banda de absorção de dois fótons que contribui para descrever o efeito em 14000 cm^{-1} junto com o engrandecimento. Essa transição é representada pelo terceiro termo na seguinte expressão:

$$d(n) \propto \left[\frac{n^2}{(n_{j0} - n)^2 + \Gamma_{j0}^2} \right] \cdot \left[\frac{A_{f_1}}{(n_{f_10} - 2n)^2 + \Gamma_{f_10}^2} + \frac{A_{f_2}}{(n_{f_20} - 2n)^2 + \Gamma_{f_20}^2} \right] \quad (6.7),$$

sendo n_{f_20} a frequência do segundo estado excitado e $A_{f_2} = C|m_{i0}|^2|m_{2f_1}|^2\Gamma_{f_20}$, em que m_{2f_1} representa o momento de dipolo de transição. Conforme a frequência do

fóton se aproxima da frequência da transição $p \rightarrow p^*$, o estado $|f_1\rangle$ passa a ser o estado intermediário ($n_{f_1 0} = n_{j_0}$) entre o estado fundamental e o $|f_2\rangle$.

Nesse caso, devido à presença da segunda banda de absorção de dois fótons próxima à transição $p \rightarrow p^*$, o termo de engrandecimento influencia a descrição da seção de choque de absorção de dois fótons. Como o valor de A_{f_2} não é pequeno na região em torno de 14000 cm^{-1} , ao invés de atenuar, ele gera um fator multiplicativo que junto com o engrandecimento por ressonância (primeiro termo da equação (6.7)) aumenta significativamente o efeito de absorção de dois fótons. Esse termo somado ao atenuado por A_{f_1} passa a descrever a forma das seções de choque de absorção de dois fótons. Além dos parâmetros fixos apresentados no ajuste da figura 6.6, são usados como parâmetros de ajuste A_{f_2} e $n_{f_2 0}$. Os ajustes, agora para todos os azocompostos, são apresentados na figura 6.7, para os quais os valores ajustáveis foram $n_{f_2 0} \approx 33000 \text{ cm}^{-1}$ e $\Gamma_{f_2 0} \approx 5000 \text{ cm}^{-1}$.

Figura 6.7 – Ajustes da seção de choque de absorção de dois fótons para os azocompostos com a equação (6.7) (linha contínua). A inserção de outro estado em aproximadamente 33000 cm^{-1} ajusta a tendência do efeito próximo à transição real.

Os ajustes da figura 6.7 mostram que o aumento observado próximo à banda $p \rightarrow p^*$ tem a transição de dois fótons para outro estado excitado como principal responsável além do efeito de engrandecimento [19]. Pode-se afirmar que parte desse aumento é gerado por uma segunda banda de absorção de dois fótons.

Um efeito de absorção de dois fótons degenerados parecido foi observado em diacetilenos com substituintes, e uma teoria semelhante foi usada para explicar o drástico aumento da seção de choque de absorção de dois fótons com a proximidade entre a energia do laser e a da banda de absorção [20]. Também é

possível ver efeitos de engrandecimento para absorções de dois fótons não degenerados, explicados com uma teoria semelhante levando em conta os termos referentes aos diferentes campos ópticos incidentes no material [21,22].

6.4.3.3 Dependência da absorção de dois fótons com a posição da banda $P \rightarrow P^*$

A alteração da banda $P \rightarrow P^*$ está relacionada com a mudança da força dos grupo *push-pull*, o que implica alterações dos valores dos momentos de dipolo permanente. Para moléculas com um comprimento de conjugação aproximadamente igual, o aumento da força do grupo *push-pull*, ou seja, do momento de dipolo permanente implica um aumento da seção de choque de absorção de dois fótons [23-26]. Outra propriedade alterada é o momento de dipolo de transição e a energia entre as transições. A alteração do *gap* (energia da transição) pode vir a influenciar o comportamento da absorção de dois fótons. Por exemplo, o engrandecimento por ressonância é influenciado pelo deslocamento da banda.

Uma maneira de visualizar esse efeito é fixando um comprimento de onda próximo à transição $P \rightarrow P^*$, no caso 730 nm, e observando as seções de choque de absorção de dois fótons para os diferentes grupos *push-pull*, que podem ser representados pela posição em frequência ou em energia do máximo da absorção linear, como apresentado na figura 6.8. O comportamento descrito nessa figura pode ser ajustado usando novamente a equação (6.7) com algumas considerações. Por exemplo, como foi mostrado na figura 6.6, o termo que apresenta A_{f_1} contribui muito pouco (próximo a 13000 cm^{-1}) e pode ser considerado como uma constante de *off-set*, C_{f_1} , quando multiplicada pelo termo de engrandecimento. Ou seja, o efeito de dois fótons devido à banda em 1000 nm já é tão pequeno que amortece o efeito de engrandecimento. Ao contrário de A_{f_1} , A_{f_2} apresenta um valor significativo por representar a banda que se encontra próxima ao efeito de engrandecimento, não o amortecendo. No entanto, também pode ser considerado como uma constante, C_{f_2} , pois o estado final $|f_2\rangle$ está situado em aproximadamente 33000 cm^{-1} para todas as moléculas, como mostram os ajustes da figura 6.7. Tais constantes entram como variáveis de ajuste. Com essas simplificações, a expressão (6.7) fica:

$$d(n) \propto C_{f_1} + \frac{C_{f_2} n^2}{(n_{j0} - n)^2 + \Gamma_{j0}^2} \quad (6.8).$$

Logo, esta equação apresenta como variável, ao invés da frequência do laser, a frequência que descreve os centros da banda $p \rightarrow p^*$, $n_{j0} = n_{f_0}$, para cada sistema *push-pull*, o que equivale a deslocar o termo de engrandecimento.

Figura 6.8 – Ajuste com o termo de engrandecimento para as seções de choque de absorção de dois fótons dependentes da força do sistema *push-pull*.

Com o ajuste da figura 6.8 (linha sólida), observa-se que o efeito de engrandecimento por ressonância é importante para descrever o aumento dos valores da seção de choque de absorção de dois fótons. Somente a segunda banda de absorção de dois fótons não é suficiente para descrever a variação da seção de choque para um mesmo comprimento de onda em diferentes compostos de dimensões semelhantes. O termo de engrandecimento, que carrega a frequência do estado intermediário, proporciona o aumento das seções de choque proporcionalmente à aproximação da energia do fóton à da transição real. De uma certa forma, essa análise mostra a validade do modelo usado para descrever a seção de choque de absorção de dois fótons usando como variável o efeito de engrandecimento.

Resultados semelhantes foram observados para a hiperpolarizabilidade de segunda ordem em compostos orgânicos com diferentes grupos doadores e aceptores de carga [12].

6.4.3.4 Dependência da absorção de dois fótons com a temperatura

Como foi mostrado no Capítulo 3, a probabilidade de que ocorra a transição $p \rightarrow p^*$ é influenciada pela alteração da estrutura da molécula. Em outras palavras, a força de oscilador da transição $p \rightarrow p^*$, que pode ser obtida do espectro de absorção linear e que reflete o momento de dipolo de transição, é alterada pela planaridade da molécula. A diminuição da força de oscilador foi observada com o aumento da temperatura das soluções, o que ocorre através do aumento das torções em torno das ligações da molécula.

Um efeito semelhante foi observado para a transição via absorção de dois fótons em função da temperatura das soluções. Nesse caso, foram feitas medidas de VZ no máximo do efeito de absorção de dois fótons com uma potência média de 0.09 mW. As amostras medidas foram DR19, DR13 e RB nas concentrações apresentadas na tabela 3.1 (DFxT). A temperatura foi alterada de 10 em 10 graus entre 20 °C e 110 °C. A dependência linear da variação da transmitância (ΔT) em função da temperatura é observada na figura 6.9 para a amostra de RB. As demais amostras apresentaram comportamento semelhante.

Figura 6.9 – Dependência do efeito de absorção de dois fótons com a temperatura da amostra. No detalhe, observa-se o decréscimo da transmitância normalizada com a temperatura.

A partir das curvas de transmitância normalizada mostradas no detalhe da figura 6.9 e da equação (6.5), obtiveram-se os valores das seções de choque de absorção de dois fótons em função da temperatura, que seguem um comportamento linear decrescente. A seção de choque de absorção de dois fótons em 20 °C é de aproximadamente 1800 GM. Em 110 °C, essa seção de choque cai para aproximadamente 1200 GM. Esse decréscimo pode ser explicado pela alteração do momento de dipolo de transição, que está associado à área da curva que descreve a transição $p \rightarrow p^*$. Como é conhecido, a área da curva descreve a força de oscilador da transição, e o momento de dipolo de transição é proporcional a essa área. Logo, o decréscimo dessa área equivale a diminuir o momento de dipolo de transição. Além disso, a diminuição da planaridade diminui o comprimento de conjugação da molécula, pois as torções diminuem a mobilidade dos elétrons.

Se fosse possível saber como são os momentos de dipolo dos compostos no estado excitado e como eles são alterados indiretamente pela temperatura, a modificação da seção de choque de absorção de dois fótons com a temperatura poderia ser ajustada pela equação (6.8). Nesse caso, C_{f_1} seria apenas um termo constante para 670 nm, e o denominador do segundo termo também seria constante. Isso porque a frequência de excitação é mantida fixa, e a variação da posição da banda $p \rightarrow p^*$ pode ser desprezada.

A variável dependente da temperatura aparece em C_{f_2} , que é onde estão os termos relacionados com os momentos de dipolo de transição para a banda $p \rightarrow p^*$ e para o estado mais excitado $|f_2\rangle$. Pelos espectros de absorção linear em função da temperatura apresentados no Capítulo 3, obtém-se que a área do espectro relacionada com a transição $p \rightarrow p^*$, que é proporcional ao momento de dipolo de transição $m_{f_1,0}$, decresce linearmente com o aumento da temperatura. Isso é um bom indicativo que pode servir para descrever a tendência da variação linear da seção de choque de absorção de dois fótons com a temperatura.

Como foi apresentado no Capítulo 3, com o resfriamento da amostra o espectro de absorção linear recai sobre o espectro inicial do material antes da elevação da temperatura, comprovando que o aquecimento não degradou o material. O mesmo procedimento de resfriamento foi feito nas medições de absorção de dois fótons, e a seção de choque de absorção à temperatura ambiente correspondeu com a do composto antes de elevar a temperatura.

6.4.4 Refração não linear

As refrações não lineares observadas fora da transição apresentaram sinal de $n_2 < 0$, equivalente a uma lente divergente de índices de refração induzidos. Como esse efeito apresenta o mesmo sinal da refração não linear térmica e a possibilidade da absorção de dois fótons ocasiona um efeito térmico na amostra, medidas em função da taxa de repetição foram feitas. O decréscimo da taxa de repetição do laser de 1kHz para 10 Hz foi suficiente para extinguir o efeito de refração, comprovando que o efeito de absorção de dois fótons ocasionava a formação de uma lente térmica. Resultados de efeitos refrativos acumulativos induzidos por absorção de dois fótons já foram observados em sistemas orgânicos, e que os efeitos estavam relacionados à indução de uma lente térmica [27].

6.5 Conclusão

Os efeitos não lineares de estado excitado apresentados neste capítulo mostram que, durante a transição $p \rightarrow p^*$, surge uma transparência com um tempo superior à largura temporal do laser. Esse efeito concorda com os resultados apresentados no Capítulo 4.

Os efeitos de absorção de dois fótons mostram que as seções de choque são dependentes do comprimento de conjugação da molécula e das forças dos grupos doadores e aceptadores de carga. Se a força desse sistema for grande, observa-se que a simetria da molécula é alterada, e surge uma banda no dobro do comprimento de onda da transição $p \rightarrow p^*$ associada à transição de dois fótons, que passa a ser permitida por dipolo elétrico. Além disso, esses efeitos podem ser descritos pela teoria de perturbação dependente do tempo, e o comportamento das seções de choque em função do comprimento de onda pode ser ajustado com transições para diferentes estados dos azocompostos. Não foram observados efeitos de absorção de três fótons para a região de 1200 nm a 1800 nm.

Muitos dos resultados obtidos neste capítulo servem para o entendimento dos efeitos tratados no Capítulo 7 e para a calibração da técnica de varredura-Z com pulso de luz branca apresentada no Capítulo 8.

6.6 Referências bibliográficas

- [1] B. Lawrence, W. E. Torruellas, M. Cha, M. L. Sundheimer, G.I. Stegman, J. Meth, S. Eternad, and G. Baker, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 597, (1994).
- [2] F. Yoshino, S. Polyakov, M. Liu and G. Stegman, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 063902-1, (2003).
- [3] S. Polyakov, F. Yoshino, M. Liu and G. Stegman, *Phys. Rev. B* **69**, 115421 (2004).
- [4] G. S. He, P. P Markowicz, T. C. Lin, P. N Prasad, *Nature* **415**, 767 (2002)
- [5] C. Zhan, D. Li, D. Zhang, Y. Li, D. Wang, T. Wang, Z. Lu, L. Zhao, Y. Nie and D. Zhu, *Chem. Phys. Lett.* **353**, 138 (2002).
- [6] "Photoreactive Organic Thin Films", editado por: Z. Sekkat and W. Knoll, Academic Press (2002).
- [7] J. J. Sakurai, "Modern Quantum Mechanics" Addison-Wesley (1994).
- [8] L. De Boni, A. A. Andrade, D. S. Correa, D. T. Balogh, S. C. Zilio, L. Misoguti and C.R. Mendonca, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 5221 (2004).
- [9] A.A. Andrade, N. M. B Neto, L. Misoguti, L. De Boni, S. C. Zilio and C. R. Mendonça, *Chem. Phys. Lett.* **390**, 4 (2004).
- [10] K. Feng, L. De Boni, L. Misoguti, C. R. Mendonça, M. Meador, F. L. Hsu and X. R. Bu, *Chem. Comm.* **10**, 1178 (2004).
- [11] R. Schroeder and B. Ullrich, *Opt. Lett.* **27**, 1285 (2002).
- [12] "Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers", editado por: H. S. Nalwa and S. Miyata, CRC Press (1997).
- [13] Z. Shuai and J. L. Brédas, *Phys. Rev. B* **44**, 5962 (1992).
- [14] Z. Shuai and J. L. Brédas, *Phys. Rev. B* **46**, 4395 (1992).
- [15] R. R. Birge, B. Parsons, Q. W. Song and J. R. Tallent, "Molecular Electronics", editado por J. Jortner and M. Ratner, Blackwell Science (1997).
- [16] Wl. Peticola, *A. Rev. Phys. Chem.* **18**, 233 (1967).
- [17] D. P. Craig, T. Thirunamachandran "Molecular Quantum Electrodynamics – Introduction to radiation molecule interaction" Dover Publications (1998).
- [18] L. Antonov, K. Kamada, K. Ohta and F. S. Kamounah, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 1193 (2003).
- [19] L. De Boni, L. Misoguti, S. C. Zilio and C. R. Mendonça, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (submetido).
- [20] K. Kamada, K. Ohta, Y. Iwase and K. Kondo, *Chem. Phys. Lett.* **372**, 386 (2003).

- [21] J. M. Hales, “*Chemical Structure – Nonlinear Optical Property Relationships for a Series of Two-Photon Absorbing Fluorene Molecules*”. Tese de Doutorado apresentada a School of Optics, UCF (2004).
- [22] J. M. Hales, D. J. Hagan and E. W. V. Stryland, *J. Chem. Phys.* **121**, 3152 (2004).
- [23] L. De Boni, J. J. Rodrigues Jr., D. S. dos Santos Jr., C. H. T. P. Silva, D. T. Balogh, O. N. Oliveira Jr., S.C. Zílio, L. Misoguti and C. R. Mendonça, *Chem. Phys. Lett.* **361**, 209 (2002).
- [24] L. De Boni, J. J. Rodrigues Jr., D. S. dos Santos Jr., C. H. T. P. Silva, D. T. Balogh, O. N. Oliveira Jr., S.C. Zílio, L. Misoguti and C. R. Mendonça, *Chem. Phys. Lett.* **374**, 684 (2002).
- [25] L. De Boni, C. J. L. Constantino, L. Misoguti, R. F. Aroca, S.C. Zílio and C. R. Mendonça, *Chem. Phys. Lett.* **371**, 744 (2002).
- [26] A. A. Andrade, S. B. Yamaki, L. Misoguti, S. C. Zílio, T. D. Z. Atvars, O. N. Oliveira Jr. and C. R. Mendonça, *Opt. Matt. In press*, (2004).
- [27] K. Kamada, K. Matsunaga, A. Yoshino and K. Ohta, *J. Opt. Soc. Am. B* **20**, 529 (2003).

Capítulo 7

Dinâmica de fotoisomerização

7.1 Introdução

Para detalhar a dinâmica de fotoisomerização dos azocompostos, é necessária uma análise temporal dos efeitos gerados por cada população. Como mencionado anteriormente, a dinâmica de fotoisomerização do azobenzeno pode ser obtida através de medidas do espectro de absorção de uma solução 100% *trans* e de outra mista. Isso é possível devido ao longo tempo de vida (algumas horas) do isômero *cis*, tempo mais que suficiente para efetuar a medida. No entanto, para o caso dos azocompostos estudados aqui, esse processo não é tão simples, já que o isômero *cis* tem um tempo de vida de microssegundos [1], tempo insuficiente para efetuar a medida. Por isso, foi necessário encontrar outra maneira de analisar a população *cis*.

Através de medidas de varredura-Z com pulso único (VZPU) em picossegundos, é possível formar uma população razoável de isômeros *cis*. No entanto, o efeito não linear observado se deve também à população de isômeros *trans*. Mas, como os efeitos relacionados com o *trans* já são conhecidos através de medições em femtossegundos (Capítulo 6), pode-se determinar a parcela do efeito observado em picossegundos referente puramente ao isômero *cis*. Também foram realizados experimentos com a técnica de varredura-Z com trem de pulsos (VZTP) para confirmar os resultados obtidos com VZPU.

As técnicas de VZPU e VZTP foram usadas, por exemplo, nas medidas ópticas não lineares de estados excitados em porfirinas [2], clorofilas [3] e fitalocianinas [4]. O uso da VZPU possibilitou detalhar melhor os efeitos relacionados com os estados singletos. Com o conhecimento da dinâmica dos singletos e com as medições feitas com a VZTP, conseguiu-se obter a influência da

dinâmica dos estados tripletos nos efeitos não lineares.

7.2 Metodologia experimental

Para descrever a dinâmica de fotoisomerização para os diferentes azocompostos, foram feitas medidas de VZPU e VZTP sem abertura para diferentes potências do laser no comprimento de onda de 532 nm. O aparato experimental é o mesmo da figura 5.8. O raio do feixe no foco da lente de 12 cm é de 25 μm , e a largura temporal dos pulsos (calibrada através da refração não linear do CS_2) é de ~ 100 ps. A taxa de repetição do laser foi mantida em 10 Hz para evitar efeitos acumulativos térmicos entre os pulsos e as envoltórias, o quais poderiam prejudicar as medidas de absorção não linear. Os compostos foram dissolvidos em DMSO com as concentrações apresentadas na tabela 3.1 (coluna NLR PS). Foram usadas amostras mais concentradas para realçar o efeito de transparência do estado excitado. Medidas de transmitância normalizada através de VZPU para diferentes intensidades são apresentadas na figura 7.1 para o DO3. Nessas curvas, observa-se o aumento da transmitância da amostra com a intensidade.

Figura 7.1 – Transmitância normalizada do DO3 para diferentes intensidades do pulso único em 532 nm.

7.3 Descrição da dinâmica de fotoisomerização em picossegundos

Como dito anteriormente, para descrever os processos dinâmicos de fotoisomerização, são necessárias medidas que enfatizem a diferença entre os efeitos ocasionados por cada isômero. Uma maneira de se observar o mecanismo de isomerização é monitorando a alteração de alguma propriedade, como a absorção da amostra, com a variação da intensidade do pulso do laser. Com o

aumento da intensidade, é possível produzir uma população considerável do isômero *cis* e obter as variações na absorção devidas à diferença entre as populações dos dois isômeros antes que essa população retorne à sua conformação mais estável. As alterações em função da intensidade podem ser descritas com alguns parâmetros conhecidos e com um modelo de equações de taxa que descreve os níveis do material.

Os efeitos de transmitância normalizada em função da intensidade podem ser ajustados usando um sistema de níveis de energia que representam os isômeros e o estado excitado comum a ambos. Esse diagrama é semelhante ao apresentado na figura 4.4, mas, como a única transição envolvida é a $p \rightarrow p^*$, é apresentado simplificado na figura 7.2. Além disso, são usados alguns resultados obtidos com os experimentos de femtossegundos, como o tempo de isomerização para a conformação *trans* e a seção de choque de absorção do estado excitado nula em 530 nm, o que explica a transparência dos azocompostos quando excitados na p^* .

Figura 7.2 – Diagrama de três níveis de energia usado para descrever a dinâmica de fotoisomerização dos azocompostos.

De acordo com o diagrama de 3 níveis de energia da figura 7.2, moléculas inicialmente em S_{0trans} são promovidas pela absorção de fótons para S_{1trans} e relaxam não radiativamente para o fundo da banda. A partir desse ponto, as moléculas podem seguir via isomerização tanto para S_{0trans} , descrita pelo tempo de isomerização t_t , quanto para S_{0cis} , descrita por t_c . As moléculas que isomerizaram para *cis*, S_{0cis} , podem ser promovidas pela absorção de fótons para S_{1cis} ou relaxar termicamente para o isômero *trans*, S_{0trans} . Moléculas que foram excitadas para S_{1cis} decaem não radiativamente para o fundo da banda, a partir de onde podem isomerizar tanto para S_{0trans} quanto para S_{0cis} , com as mesmas taxas

descritas pelos tempos t_t e t_c respectivamente. Esse processo transfere populações entre ambos os isômeros. Depois de muitos ciclos, existe uma população significativa de ambos os isômeros. A absorção efetiva do material depende dessa dinâmica de população, já que cada estado apresenta uma seção de choque de absorção diferente.

Como não há uma barreira de potencial entre S_{1tran} e S_{1cis} nem excitação para um estado superior, esses estados podem ser representados como um nível comum para ambos os isômeros (S_1). Por isso, a relaxação não radiativa das moléculas excitadas até o ponto de mínima energia do nível S_1 é desprezível para as equações de taxa e está embutida no tempo total de isomerização a partir desse ponto. A divisão do estado fundamental em dois níveis é devida à existência de barreira de potencial e ao tempo t_{ct} de transição entre os isômeros, que gera uma divisão de população momentânea. Essa separação é fundamental para descrever a mudança da absorção devida à fotoisomerização. O tempo térmico de relaxação do isômero *cis* para o *trans*, t_{ct} , é mantido constante (em torno de alguns microssegundos), já que é muito grande quando comparado com a largura temporal do pulso (100 ps). Por isso, esse termo não aparece nas equações de taxa. As relaxações diretas (radiativas) não são consideradas, pois a fluorescência dos compostos é praticamente nula (Capítulos 3 e 4).

As equações de taxa que descrevem o modelo da figura 7.2 são:

$$\frac{dn_{0t}(t)}{dt} = -n_{0t}(t)W_{tS_1} + \frac{n_{S1}(t)}{t_t} \quad (7.1),$$

$$\frac{dn_{0c}(t)}{dt} = -n_{0c}(t)W_{cS_1} + \frac{n_{S1}(t)}{t_c} \quad (7.2) \text{ e}$$

$$\frac{dn_{S1}(t)}{dt} = +n_{0t}(t)W_{tS_1} + n_{0c}(t)W_{cS_1} - \frac{n_{S1}(t)}{t_c} - \frac{n_{S1}(t)}{t_t} \quad (7.3),$$

sendo $n_{indice}(t)$ a fração de população em cada estado, $W_{tS_1} = s_t I / \hbar \omega$ e $W_{cS_1} = s_c I / \hbar \omega$ as taxa de transição do estado fundamental dos isômeros *trans* e *cis* respectivamente para o estado excitado S_1 . s_t e s_c são as seções de choque de absorção do estado fundamental para os isômeros *trans* e *cis* respectivamente, e

I é a intensidade do pulso. A resolução numérica dessas equações de taxa fornece a variação da população dos estados ($n_i(t)$) dentro do pulso de 100 ps. Com isso, é possível descrever a evolução temporal da absorção, $a(t)$, calculada de acordo com a seguinte expressão:

$$a(t) = n_{0t}(t)s_t + n_{0c}(t)s_c \quad (7.4),$$

na qual o primeiro termo descreve a absorção do estado fundamental do isômero *trans*, e o segundo representa a absorção do estado fundamental *cis*. A população deslocada e acumulada no estado excitado deixa de participar da descrição do coeficiente de absorção do material, já que a seção de choque do estado excitado é nula (Capítulo 6). O resultado mais importante desse acúmulo de população no estado excitado é a forte e rápida transparência induzida nos azocompostos.

Com o uso dessas equações de taxa e de alguns parâmetros obtidos de outros experimentos, é possível ajustar (linha sólida) os gráficos de transmitância normalizada no foco em função da intensidade para os azocompostos (figura 7.3). Todos esses gráficos foram obtidos com um comprimento de onda de excitação de 532 nm. Um dos parâmetros necessários é a seção de choque do estado excitado nula, obtida no Capítulo 6. Outro parâmetro relacionado com o estado excitado é o tempo de relaxação via isomerização, que fica em torno de 2.5 ps para o comprimento de onda de 532 nm (Capítulo 4). A seção de choque de absorção do estado fundamental do isômero *trans* pode ser obtida pelo coeficiente de absorção linear a_0 à temperatura ambiente e é descrita por $s_t = a_0/N_0$.

Figura 7.3 – Transmitância normalizada em função da intensidade do pulso do laser para alguns azocompostos. A linha contínua representa o ajuste com o uso do diagrama de três níveis de energia. Os detalhes para o DO3, DR13 e DR19-Cl mostram a posição da banda $p \rightarrow p^*$ em relação ao comprimento de onda de excitação (532 nm).

Os diferentes comportamentos observados na transmitância normalizada para os diferentes compostos podem ser explicados pela posição da banda $p \rightarrow p^*$ em relação ao comprimento de onda de excitação. Por exemplo, o DR19-Cl e o DR13 apresentam aproximadamente a mesma concentração, e suas bandas de

absorção estão praticamente na mesma posição (centradas em 532 nm). Como apresentam uma alta absorção, a transmitância linear é baixa, mas a não linear é alta, já que o estado excitado é transparente. Vale lembrar que a transmitância normalizada é diretamente proporcional à transmitância não linear e inversamente proporcional à transmitância linear. Por isso, ambos os compostos apresentam um aumento acentuado da transmitância normalizada em função da intensidade.

No entanto, é notável a diferença entre eles e o DO3, por exemplo, que apresenta o centro da banda deslocado em relação ao comprimento de onda de excitação, ou seja, a absorção linear não é tão grande em relação ao DR13 e ao DR19-Cl, o que faz com que a transmitância linear seja maior. Além disso, menos moléculas são promovidas para o estado excitado (transparente), o que também não favorece muito o aumento da transmitância não linear. A composição desses dois fatores faz com que a transmitância normalizada do DO3 apresente um aumento discreto com a intensidade em relação ao DR13 e ao DR19-Cl.

Os ajustes das transmitâncias normalizadas da figura 7.3 fornecem a seção de choque de absorção do estado fundamental para o isômero *cis* de cada azocomposto (tabela 7.1). A razão entre as seções de choque S_t e S_c para 532 nm está de acordo com a razão entre as absorbâncias para ambos os isômeros. Além disso, a pequena flutuação do tempo de isomerização em torno de 2.5 ps no ajuste mostrou que os tempos de relaxação do estado excitado são aproximadamente iguais para ambos os isômeros, o que condiz com a literatura [5,6]. O espectro de absorção da conformação *cis* para o DR1 em filmes também pode ser encontrado na literatura [4,7].

Tabela 7.1 – Seções de choque de absorção em 532 nm do estado fundamental dos isômeros *trans* e *cis*. S_t foi obtido do espectro linear e S_c do ajuste da transmitância normalizada com o diagrama de 3 níveis de energia.

Compostos	S_t ($\times 10^{-17}$ cm ²)	S_c ($\times 10^{-17}$ cm ²)
DO3	4.8 ± 0.4	4.1 ± 0.6
DR1	10.5 ± 0.4	8.5 ± 0.7
DR19	10.6 ± 0.4	8.7 ± 0.6
DR13	11.5 ± 0.4	9.5 ± 0.8
DR19-Cl	11.6 ± 0.4	9.7 ± 0.6
SIII	9.8 ± 0.5	9.0 ± 0.6
SIV	13.0 ± 0.5	11.3 ± 0.9
SRB	12.5 ± 0.5	10.8 ± 0.8
Dye 3R	5.0 ± 0.5	4.2 ± 0.9

7.3.1 Simulações da dinâmica de fotoisomerização

Nesta seção, são apresentadas algumas simulações que descrevem o comportamento da dinâmica populacional dos azocompostos em relação à alteração dos parâmetros de ajuste: a seção de choque de absorção do isômero *cis* (s_c) e o tempo de isomerização ($t \approx t_t \approx t_c$). Os dados mantidos constantes são, por exemplo, a seção de choque de absorção do estado fundamental do isômero *trans* (s_t) e a seção de choque de absorção do estado excitado (nula). Nestas simulações, foi usado um pulso com perfil temporal gaussiano com largura temporal à meia altura de aproximadamente 100 ps, reproduzindo o pulso do laser. A mudança desses parâmetros alterou significativamente o comportamento da transmitância normalizada em função da intensidade para a solução de DR19-Cl (figura 7.4).

Figura 7.4 – Algumas simulações do comportamento da transmitância normalizada para o DR19-Cl. A seção de choque de absorção do estado fundamental do isômero *trans* é mantida a mesma para os diferentes valores para o isômero *cis*

Nessa figura, é possível notar que o comportamento da transmitância normalizada é significativamente alterado com os parâmetros de ajuste s_c e t . É possível ver três comportamentos significativos. O primeiro (Δ), que ocorre com a eliminação das transições e relaxações relacionadas com o isômero *cis* ($s_c = 0$),

mostra que o efeito de transparência aumenta mais que o efeito observado experimentalmente. Isso mostra que a presença do isômero *cis* é necessária para descrever a dinâmica populacional real.

O segundo efeito (○ e X) ocorre quando o tempo de isomerização aumenta. Nesse caso, o efeito de transmitância normalizada começa a saturar mesmo para intensidades baixas (1-2 GW/cm²). Isso é ocasionado pelo grande acúmulo de população no estado excitado. Tempos superiores a 20 ps ocasionam um efeito similar, mas a saturação do efeito ocorre para intensidades cada vez menores. O tempo inferior a 3 ps diminui o efeito de saturação da transparência.

O terceiro efeito observado é quando a seção de choque do isômero *cis* é maior que a do *trans*. Para essa condição, existem dois comportamentos diferentes. Um é quando s_c é um pouco maior que s_t (□). Nesse caso, após várias isomerizações, a população formada em *cis* aumenta a taxa de transição para o estado excitado, descrevendo assim um aumento no efeito de transparência. Em aproximadamente 5 GW/cm², é possível observar uma suave mudança na derivada da curva, o que descreve uma tendência à saturação. O outro comportamento observado ocorre quando s_c é muito maior que s_t (◇). Nesse caso, devido à alta seção de choque do isômero *cis*, sua população aumenta o coeficiente de absorção da amostra, suprimindo o efeito de transparência.

Como foi mostrado na tabela 7.1, a seção de choque, s_c , real do DR19-CI é um pouco menor que s_t , o que equivale à simulação representada por ☆. Essa pequena diferença faz com que a taxa de transição para o estado excitado decresça quando a população é transferida para o isômero *cis*, e conseqüentemente menos população é acumulada no estado excitado, diminuindo o efeito de transparência.

Essas simulações demonstram que é necessário o isômero *cis* para descrever corretamente a dinâmica populacional e que s_c é um pouco menor que s_t . Baseado nisso, é possível obter o comportamento das populações nos níveis de energia e do coeficiente da absorção do material em função da intensidade de luz do laser a partir da simulação do resultado real de transmitância normalizada. A figura 7.5 mostra a evolução temporal das populações dos estados fundamentais *trans* (a) e *cis* (b) e do estado excitado (c) e a evolução temporal do coeficiente de absorção (d) para o DR19-CI.

Figura 7.5 – Gráficos em 3 dimensões da evolução temporal da população em função da intensidade para os estados fundamentais *trans*(a) *cis*(b) e para o estado excitado (c). Em (d), é possível observar a dinâmica para o coeficiente de absorção, α . No tempo de 150 ps, equivalente ao centro do pulso, é possível observar o forte decréscimo do coeficiente de absorção (α) descrito pelo acúmulo de população no estado excitado (c).

7.3.2 A dinâmica de fotoisomerização em nanossegundos

Para comprovar a existência do isômero *cis* e que a sua seção de choque é um pouco inferior à do isômero *trans*, foram feitas algumas medidas de absorção não linear com a envoltória completa proveniente do laser de picossegundos (Antares), como apresentado na técnica de VZTP no Capítulo 5. Como a envoltória de ~ 300 ns apresenta uma distribuição discreta de pulsos com largura temporal de 100 ps, é possível observar a população do isômero *cis* acumulada entre um pulso e outro.

Como o tempo entre os pulsos (13 ns) é maior que o tempo de isomerização (~ 2.5 ps), toda a população excitada por um pulso da envoltória relaxa para os estados fundamentais *cis* ou *trans* antes da chegada do próximo pulso da envoltória. Isso significa que, se houver população sendo transferida para

o isômero *cis*, o próximo pulso a chegar na amostra sentirá um coeficiente de absorção diferente: menor se a seção de choque de *cis* for menor que a de *trans*, ou maior se for o contrário. Assim sendo, se s_c for menor, a transmitância normalizada cresce ao longo da envoltória devido ao acúmulo crescente de população na conformação *cis*. Como essas medidas são feitas em potências pequenas, a população acumulada no estado excitado dentro da largura temporal de um pulso é desprezível. Por isso, o aumento da transmitância normalizada entre os pulsos está relacionado apenas com a população dos isômeros e reflete a razão entre as seções de choque.

O comportamento da transmitância normalizada em função dos pulsos da envoltória é apresentado na figura 7.6. As linhas contínuas descrevem os ajustes feitos com o diagrama de energia mostrado na figura 7.2 usando os parâmetros de ajuste das curvas da figura 7.3.

Figura 7.6 – Alteração da transmitância normalizada em função dos pulsos da envoltória. O acréscimo na transmitância normalizada é indicativo da maior transferência de população para o isômero *cis*. As linhas sólidas representam o ajuste com os parâmetros usados para descrever os efeitos da figura 7.3. No detalhe do 3R, podem ser observadas algumas simulações feitas com a alteração do tempo térmico, t_{ct} .

Um parâmetro importante que é um dos responsáveis pelo comportamento da transmitância normalizada observada é o tempo de retorno térmico do isômero *cis* para o *trans* t_{ct} [8], que descreve o acúmulo de população na conformação *cis*. A alteração do tempo de isomerização térmica, t_{ct} , modifica o patamar final dos ajustes da figura 7.6. Se esse tempo for menor que o tempo da envoltória, significa que as moléculas isomerizadas para *cis* pelos primeiros pulsos relaxam termicamente para *trans* antes do término da envoltória, diminuindo a transmitância. Isso pode ser observado no detalhe da figura 7.6 para o 3R em 1.5 ns, 15 ns e 150 ns. Nota-se que, com a proximidade desse tempo aos 300 ns da envoltória, o retorno térmico *cis*→*trans* deixa de ser tão significativo. Para t_{ct} muito maior que o tempo da envoltória (curvas para 1.5 μ s e 1.5 ms), essa relaxação é desprezível. A partir dos ajustes experimentais de VZTP, sabe-se que o tempo de isomerização térmica dos compostos estudados (superior a microssegundos) é muito maior que a largura temporal da envoltória utilizada, o que indica que não há tempo suficiente para que uma quantidade significativa de moléculas em *cis* relaxe termicamente para *trans*. No entanto, esse valor de t_{ct} não pode ser quantificado precisamente, já que as curvas são praticamente as mesmas para tempos muito superiores ao da envoltória. O que se pode afirmar é que esse tempo é superior a microssegundos, o que não contradiz os tempos relatados na literatura.

7.4 Refração não linear em picossegundos

As refrações não lineares obtidas com as técnicas de VZTP e VZPU usando uma íris em frente ao detector indicaram que a variação do índice de refração das soluções é de origem térmica [9]. A formação da lente térmica é iniciada logo após a excitação e está presente dentro do pulso de 100 ps. Quase a totalidade da energia do laser absorvida pela transição $p \rightarrow p^*$ é rapidamente dissipada para o solvente, visto que o estado excitado relaxa via isomerização em 2.5 ps sem emitir luz. Em outras palavras, toda a energia absorvida pelo composto é convertida em calor para o solvente. Como o feixe apresenta um perfil gaussiano, o aquecimento do material é maior no centro do perfil espacial do que nas bordas, o que gera uma distribuição de temperatura também gaussiana, como mostrado na seção 2.2.31. O efeito dessa distribuição de índices de refração é equivalente a uma curva de refração para $n_2 < 0$, ou seja, uma lente divergente. O tempo de relaxação da lente térmica (em torno 1.9 ms) pode ser obtido com o ajuste das refrações geradas pelos pulsos da envoltória completa do laser [9] e é o mesmo

encontrado para o tetrâmero de anilina dissolvido em DMSO [10]. Isso é um indicativo forte de que o efeito é térmico e relacionado com o solvente. Através desse tempo e do conhecimento da cintura do feixe, é possível obter a difusividade térmica das soluções e a condutividade térmica do solvente, o que pode ser facilmente encontrado em *Handbooks* [11].

7.5 Conclusão

Este capítulo teve como meta principal descrever o efeito dinâmico de fotoisomerização nos diferentes azocompostos partindo do modelo de 3 níveis que alterna as populações entre os dois isômeros a partir da excitação $p \rightarrow p^*$. Os ajustes usando resultados de outras técnicas experimentais mostraram um excelente acordo com os dados experimentais de VZPU e VZTP. Além disso, foi possível obter indiretamente a seção de choque de absorção do estado fundamental da conformação *cis*, além da concordância com o tempo de isomerização térmica. Os resultados de refração não linear mostraram que o efeito refrativo que surge nos materiais é de origem térmica, e sua dissipação está relacionada com a difusividade térmica do solvente.

7.6 Referências bibliográficas

- [1] "Photoreactive Organic Thin Films", editado por: Z. Sekkat and W. Knoll, Academic Press (2002).
- [2] N. M. B. Neto, L. De Boni, J. J Rodrigues, L. Misoguti, C. R. Mendonça, L. R. Dinelli, A. A. Batista and S. C. Zilio, *J. Porphyr. Phthalocya.* **7**, 452 (2003).
- [3] D. S. Correa, L. De Boni, D. S. dos Santos, N. M. B. Neto, O. N. Oliveira Jr., L. Misoguti, S. C. Zílio and C. R. Mendonça, *Appl. Phys. B* **74**, 559 (2002).
- [4] C. R. Mendonca, L. Gaffo, L. Misoguti, W. C. Moreira, O. N. Oliveira and S. C. Zílio, *Chem. Phys. Lett.* **323**, 300 (2000).
- [5] T. Nägele, R. Hoche, W. Zinth and J. Wachtveitl, *Chem. Phys. Lett.* **272**, 489 (1997).
- [6] H. Satzger, S. Spörlein, C. Root, J. Wachtveitl, W. Zinth and P Gilch, *Chem. Phys. Lett.* **372**, 216 (2003).
- [7] R. Loucif-Saibi, K. Nakatami, J. A. Dumont and Z. Sekkat, *Chem. Mater.* **5**, 229 (1993).
- [8] S. B. Yamaki, M. G. de Oliveira and T. D. Z. Atvars, *J. Braz. Chem. Soc.* **15**, 253 (2004).
- [9] C. R. Mendonca, D. S. dos Santos, L. De Boni, O. N. Oliveira Jr. and S. C. Zilio, *Synth. Met.*, **(131)**, 1489 (2001).
- [10] L. De Boni, "Propriedades ópticas de tetrâmeros de anilina em solução". Dissertação de Mestrado apresentada ao IFSC, USP (2000).
- [11] J. A. Riddick, W. B. Bunger and T. K. Sakano, "Organic Solvents, Physical Properties and Methods of Purification", CRC Press (1992).

Capítulo 8

A técnica de varredura-Z com pulso de luz branca

8.1 Introdução

Neste capítulo, é introduzida a técnica de varredura-Z com luz branca (VZLB) [1], que permite a obtenção de efeitos ópticos não lineares em função do comprimento de onda de excitação em uma única varredura. Com isso, resultados de VZ tradicional obtidos depois de várias horas de medição podem ser obtidos em apenas alguns minutos através da técnica de VZLB. Isso possibilita economia do tempo de uso do laser, medições em amostras instáveis quimicamente e monitoramento de reações químicas. Essa técnica se mostrou eficaz tanto para medidas não lineares ressonantes, como absorção saturada e saturada reversa, quanto para medidas não ressonantes de absorção de dois fótons.

8.2 O pulso de luz branca

8.2.1 Introdução

A luz branca gerada em materiais transparentes vem sendo utilizada em diferentes áreas de pesquisa, tais como metrologia óptica [2], tomografia óptica coerente [3], caracterização de materiais [4-6] e amplificadores paramétricos [7].

Dos efeitos não lineares descobertos, a geração de luz branca (LB) é um dos mais espetaculares gerados na matéria condensada [8]. Embora sua origem não seja bem conhecida, sabe-se que materiais transparentes expostos a altos campos elétricos de *lasers* de femtossegundos produzem uma luz característica denominada supercontínuo [7]. Essa denominação se deve a algumas características como coerência e alta potência para uma banda espectral grande. Sua forma, potência e largura espectral dependem do material usado [9].

8.2.2 Alargamento espectral

A descrição do fenômeno de geração do pulso supercontínuo tem sido feita principalmente com base no efeito da automodulação de fase. Nesta seção, o alargamento espectral devido à automodulação de fase em um meio do tipo Kerr é abordado com certa simplicidade. Como foi comentado no Capítulo 2, um meio do tipo Kerr é aquele que apresenta um índice de refração dependente da intensidade de luz incidente dado por $n = n_0 + n_2 I(t)$, sendo n_0 e n_2 os índices de refração linear e não linear respectivamente e $I(t)$ a intensidade de luz incidente. Como se sabe, a fase do campo elétrico que propaga em um meio é descrita por:

$$f(t) = w_0 t - kz = w_0 t - \frac{w_0}{c} nz \quad (8.1),$$

em que, t e z são respectivamente as coordenadas temporal e espacial de propagação do feixe, w_0 é a frequência do campo elétrico da luz, k é o vetor de onda, e c é a velocidade da luz. Se o índice de refração for substituído na equação (8.1), pode-se observar que a fase apresenta uma dependência da intensidade do pulso, como é mostrado por:

$$f(t) = w_0 t - \frac{w_0}{c} n_0 z - \frac{w_0}{c} z n_2 I(t) \quad (8.2).$$

Calculando a frequência instantânea do campo elétrico, $w(t)$, obtida através de $df(t)/dt$, observa-se que surgem novas frequências além da frequência do campo incidente:

$$w(t) = w_0 - \frac{w_0}{c} z n_2 \frac{dI(t)}{dt} \quad (8.3).$$

Essa expressão apresenta explicitamente a dependência da forma do pulso incidente no material. Por exemplo, para um pulso com uma distribuição temporal gaussiana, é produzida uma alteração nas frequências do campo elétrico em torno de w_0 tanto para o azul quanto para o vermelho.

A automodulação de fase é um dos processos que descrevem a geração de luz branca, mas não é suficiente para simular completamente o alargamento

espectral. Outros fatores devem ser levados em conta, como o comportamento dos elétrons na banda de condução [10].

8.2.3 Dispersão temporal de frequências (*chirp*)

Quando um pulso de LB, constituído por diferentes comprimentos de onda, passa por meios ópticos como lentes, filtros e outros, sofre uma dispersão positiva da velocidade de grupo. Em outras palavras, comprimentos de onda menores sentem índices de refração maiores, e sua velocidade de propagação diminui inversamente. O resultado dessa dispersão é o alargamento temporal do pulso. Como as componentes espectrais estão defasadas no tempo, a parte vermelha do pulso pode induzir efeitos na amostra antes da incidência dos demais comprimentos de onda. Sendo assim, os efeitos gerados pelo azul, por exemplo, podem depender daqueles acumulados por comprimentos de onda maiores. Por isso, é importante saber como é a dispersão temporal das frequências do pulso de LB antes de usá-lo em qualquer experimento.

Normalmente, para se descobrir o tempo entre as componentes espectrais de um pulso de LB ultracurto, são feitas medidas em amostras que apresentam não linearidades rápidas (não acumulativas), como o efeito Kerr óptico não ressonante. A caracterização do *chirp* para o pulso de LB utilizado foi feita através do efeito Kerr óptico (OKE) monitorado por um aparato de excitação e prova (*pump-probe*) semelhante ao mostrado na figura 4.1. Foi utilizada uma amostra de hexano em uma cubeta de 2 mm de caminho óptico posicionada no foco de uma lente onde o feixe de excitação e o de prova se superpõem espacialmente. O efeito induzido por um pulso de excitação com alta potência em 700 nm e 120 fs abre uma curta janela temporal para a transmissão do pulso de prova. O feixe de luz branca passa por dois polarizadores de calcita, um colocado antes da amostra e outro depois. Os polarizadores estão cruzados entre si, o que possibilita uma transmitância nula do feixe no detector e, além disso, estão com uma polarização de 45° em relação ao feixe de excitação.

Quando o feixe de excitação incide no hexano, gera uma anisotropia no índice de refração, alterando o estado de polarização do feixe de prova, que passa a ser transmitido pelo segundo polarizador. Como esse efeito não é acumulativo, apenas a componente espectral que estiver casada no tempo com o feixe de excitação é alterada e, portanto, transmitida pelo segundo polarizador. Sendo assim, o efeito para cada componente espectral pode ser obtido com o atraso no

tempo do espectro de LB em relação ao pulso de excitação (fixo no tempo). Isso pode ser visualizado na figura 8.1a.

A luz transmitida é captada por um espectrômetro que registra a intensidade de luz durante varredura temporal dessa componente espectral em relação ao efeito induzido. No final da medida de OKE, é obtida uma curva de dispersão para as frequências como a mostrada na figura 8.1b. Essa curva pode ser ajustada (linha contínua) por um polinômio de segundo grau. Observa-se que o pulso de LB (linha tracejada) apresenta um alargamento temporal de aproximadamente 4 ps entre 500 nm e 750 nm. Esse *chirp* pode ser considerado alto, mas pode ser explicado pelo fato de que, além de vários componentes ópticos, existe a dispersão proporcionada pela água contida na cubeta onde a luz branca é gerada.

Figura 8.1 – Dispersão no tempo das frequências que compõem o espectro de luz branca. Em (a), observa-se o instante em que a polarização de cada componente espectral é alterada pelo efeito Kerr óptico. Em (b), é apresentado o ajuste quadrático (linha contínua) da curva de dispersão.

8.3 Montagem experimental para a VZLB

Para gerar o pulso de luz branca (LB), é utilizado um laser de Ti:safira (CPA-2001, CLARK-MXR com pulsos de 150 fs e 0.3 mJ em 775 nm com taxa de repetição de 1 kHz. Como mostra a figura 8.2, esses pulsos são focalizados por uma lente com distância focal de 10 cm (L1) em uma célula de quartzo com 4 cm de comprimento contendo água destilada. O feixe de bombeio em 775nm é eliminado por um filtro (F) que transmite somente comprimentos de onda menores que 750 nm. Isso garante que a alta intensidade do pulso do laser (775 nm) não incide na amostra, evitando efeitos espúrios de absorção de dois fótons, geração de luz branca no próprio solvente e outros mais. A energia de um pulso de luz branca fica em torno de 5 μ J. Após a passagem pelo filtro, o feixe é re-colimado por L2 e

direcionado para a configuração tradicional de varredura-Z. A lente L3 usada para focalizar o feixe na amostra apresenta uma distância focal de 5 cm. Após a passagem pela amostra, o feixe é atenuado por um filtro de intensidade (FI) e focalizado na entrada de um fibra-óptica pela lente L4. Essa fibra-óptica apresenta um sistema xyz de alinhamento preciso e está conectada a um osciloscópio portátil com resolução de aproximadamente 1 nm (USB 2000, Ocean Optics).

Figura 8.2 – Aparato experimental da técnica de varredura-Z com pulsos de luz branca. I: íris; L1, L2, L3 e L4: lentes convergentes; E: espelhos; F: filtro de cor e FI filtro de intensidade.

As medidas de VZ são feitas com a translação da amostra ao longo do foco da lente L3 (figura 8.2). Durante a medição, o sinal adquirido corresponde à transmitância do pulso de LB que não foi absorvido pelo material em função da posição z da amostra relativa ao foco da lente. Para cada ponto da varredura, é feita uma média de 1000 aquisições do pulso de luz branca pelo espectrômetro, o que atenua a flutuação do sinal entre os pontos da varredura. Cada uma dessas médias é adquirida ponto a ponto pelo programa que comanda o experimento de VZ (LabView). Ao final de uma varredura completa, que dura em torno de 5 min, cada comprimento de onda do espectro é analisado separadamente, e as assinaturas-Z são construídas individualmente. Cada uma dessas curvas Z é normalizada pela transmitância linear da amostra referente ao seu comprimento de onda adquirida no primeiro ponto da medição, ou seja, para z muito longe do foco. Esse processo fornece as transmitâncias normalizadas tradicionais da varredura-Z

para cada comprimento de onda. As varreduras-Z obtidas desse experimento são apresentadas na figura 8.3a para o DR13 em DMSO.

Figura 8.3 – Em (a), podem se observadas várias curvas de varredura-Z para diferentes comprimentos de onda do pulso de luz branca em função da posição z para o DR13. Em (b), é apresentado o valor de transmitância normalizada em $z = 0$ (foco da lente do aparato de VZ) em função do comprimento de onda.

8.4 Dependência espacial e temporal do efeito

Uma lente singleto de BK7 focaliza diferentes comprimentos de onda em diferentes posições devido à aberração cromática. Para comprovar que isso não altera os efeitos observados, foi usado um dubleto acromático, que focaliza todos os comprimentos de onda na mesma posição. A concordância entre ambos os resultados foi completa. Foram observados os mesmos valores para resultados de absorção não linear ressonante e de dois fótons. De certa forma, as diferentes posições focais geradas pela lente singleto podem ser desprezadas, já que o foco para cada uma das cores da luz branca ocorre dentro do intervalo de Rayleigh das outras cores.

O resultado medido pela técnica de VZLB pode apresentar uma dependência da largura temporal do pulso. No caso de absorções não lineares ressonantes, a população alterada pelo começo do pulso de LB influencia o processo de absorção do restante do pulso, sendo necessária uma análise temporal. Já quando medidas de absorção de dois fótons são feitas, essa influência é desprezível, pois a população excitada é muito pequena quando comparada à de qualquer processo ressonante. Esse assunto é melhor explicado na análise dos

resultados obtidos com a técnica de VZLB nos azocompostos.

8.5 Absorções não lineares obtidas com a técnica de varredura-Z com pulsos de luz branca.

8.5.1 Espectro não linear de absorção de dois fótons

A técnica de VZLB mostrou-se adequada para a obtenção do espectro não linear de absorção de dois fótons em uma única medição. Para conferir sua validade, foram medidos os espectros de absorção de dois fótons de diazobenzenos (SIII, SIV, RB) dissolvidos em DMSO nas concentrações apresentadas na tabela 3.1 (coluna DFxLB), as mesmas usadas no experimento de absorção de dois fótons com luz de banda estreita (Capítulo 6). Para essa medida, a potência total do pulso de LB ficou em torno de 5 μJ e foi suficiente para produzir o efeito de absorção de dois fótons na região transparente do material. A figura 8.4 mostra a semelhança entre os efeitos observados com VZLB (linha sólida) e com VZ tradicional ($\square$, $\circ$ e $\star$).

Figura 8.4 – Em (a), (b) e (c), são apresentadas as variações das transmitâncias em função do comprimento de onda para os experimentos de VZLB (linha contínua) e VZ em femtossegundos ($\square$, $\circ$ e $\star$). Em (d), são apresentadas diferentes curvas de VZ obtidas com a VZLB para o composto RB. Cada uma delas está associada a um comprimento de onda.

A forte queda em 600 nm (começo da banda de absorção) é ocasionada

pelo efeito de absorção linear do material. Nessa região, o efeito ressonante começa a dominar o efeito de absorção de dois fótons. A transmitância normalizada para o efeito ressonante é uma curva de absorção saturada, que é contrária à curva de absorção de dois fótons. Por isso, existe uma competição entre os dois efeitos não lineares nessa região.

Outra característica desses resultados é a degenerescência do processo de absorção de dois fótons. Devido ao *chirp* do pulso de luz branca, é possível garantir que os comprimentos de onda chegam em tempos diferentes na amostra. Como o processo de absorção de dois fótons é instantâneo, ocorre somente com fótons que chegam aproximadamente ao mesmo tempo, ou seja, de mesma cor. Por isso, ocorre o mesmo processo da VZ tradicional.

8.5.2 Espectro não linear de absorção de fótons por estado excitado

Outro resultado interessante obtido com a técnica de VZLB é o espectro de absorção de fótons por estados excitados em uma única medição. Da mesma forma que para os espectros de absorção de dois fótons, foram usadas as medidas em femtossegundos (Capítulo 6) como comparação para os resultados da VZLB. A potência total do pulso de LB incidente nas soluções ficou em $\sim 5 \mu\text{J}$. As amostras usadas foram os pseudoestilbenos e diazobenzenos dissolvidos em DMSO com as concentrações apresentadas na tabela 3.1 (coluna NLR LB), as mesmas usadas no experimento de VZ ressonante apresentado no Capítulo 6. Além desses, foram usados o tetrâmero de anilina dissolvido em DMSO [1], a bis-fitalocianina dissolvida em clorofórmio e algumas porfirinas. Todos os resultados apresentaram ótima concordância com as medidas feitas com a técnica de VZ tradicional usando pulsos de femtossegundos provenientes do amplificador paramétrico. O acordo entre ambas as técnicas pode ser visto na figura 8.5, na qual são apresentadas as variações da transmitância em função do comprimento de onda para o DR1, DR19, DR19-Cl e SIII.

Figura 8.5 – Variação da transmitância em função do comprimento de onda para a técnica de VZLB (linha contínua) e VZ tradicional em femtossegundos ($\square$, $\circ$) (Capítulo 6).

Esse espectro também pode ser simulado com a interação do pulso de luz branca com as mesmas equações de taxa utilizadas na simulação da seção 6.3.3. Para isso, são necessárias algumas considerações sobre o pulso de luz branca e alguns parâmetros como potência e cintura do feixe. Para a simulação usando o pulso de luz branca e as equações de taxa, foi feita a suposição de que o espectro de luz branca é composto de um trem de pulsos gaussianos. Foram considerados pulsos distanciados de 10 nm para representar aproximadamente a largura espectral de um pulso proveniente do TOPAS. A potência de cada pulso é definida pela intensidade do espectro de LB para o comprimento de onda do centro do pulso gaussiano. A largura temporal desses pulsos foi obtida indiretamente do ajuste da absorção de dois fótons em 620 nm medida com VZLB para os diazobenzenos. Nessa calibração, foram usadas a seção de choque de absorção de dois fótons em 620 nm (Capítulo 6) e a potência desse comprimento de onda obtida do espectro de LB. A cintura do feixe é uma variável que independe da intensidade e foi ajustada a partir da própria curva de VZ experimental. Com esses parâmetros, obteve-se uma largura de pulso em torno de 170 fs. Mesmo sendo uma construção aproximada do espectro de LB, foi possível obter uma concordância entre as variações das transmitâncias dos espectros da figura 8.6.

Na figura 8.6a, é apresentada de forma ilustrativa a construção do espectro de LB pelo trem de gaussianas. A figura 8.6b mostra o ajuste (linha sólida) do espectro de absorção de fótons por estado excitado obtido com o experimento de VZLB. Esse ajuste foi feito com o trem de pulsos gaussianos interagindo com as equações de taxa que descrevem o processo para o DR13, mostradas no Capítulo 6. Os parâmetros de entrada foram o tempo de isomerização (Capítulo 4), as

seções de choque do estado fundamental e a seção de choque do estado excitado (nula).

Figura 8.6 – Em (a), observa-se uma forma ilustrativa da construção do espectro de LB através de várias gaussianas. Em (b), é mostrada a simulação (linha sólida) do espectro de absorção de fótons por estado excitado ($\square$) obtido através da interação entre a construção aproximada do espectro de LB e as equações de taxa que descrevem os azocompostos.

Como foi explicado no Capítulo 6, a transparência observada nos espectros ressonantes é justificada pelo acúmulo de moléculas no estado excitado devido à alta potência dos pulsos de VZ (~ 0.03 mW). No entanto, no pulso de LB, são observadas diferentes potências para cada comprimento de onda (figura 8.6a), o que não ocorre no caso da VZ tradicional. Abaixo de 560 nm, nota-se que a potência da luz branca decresce rapidamente e fica inferior a 0.01 mW. Nessa região, a população acumulada no estado excitado seria menor, e a transparência produzida seria inferior, distorcendo a curva de VZLB em relação à de VZ tradicional. Mesmo assim, observa-se que os resultados não são diferentes, o que pode ser justificado pelo tempo de relaxação do estado excitado, que fica muito próximo do tempo do pulso de luz branca. Com isso, as moléculas promovidas no começo da interação com o pulso de LB ($\sim 650 - 560$ nm) vão sendo acumuladas no estado excitado e lá permanecem durante a passagem do restante do pulso. Essa população produz um efeito de transparência superior ao que seria produzido pelos comprimentos de onda com baixa potência, o que faz com que o efeito nessa região siga o mesmo efeito em femtossegundos. O acúmulo de população no estado excitado logo no começo do pulso de LB proporciona que o restante do pulso, independente da potência, obtenha o espectro de estado excitado do material (ESA). O acúmulo de população no estado excitado durante o processo pode ser observado na figura 8.7b.

Figura 8.7 – Evolução temporal das populações dos estados fundamental (a) e excitado (b) em função do tempo e do comprimento de onda da envoltória de LB. Em (b), observa-se o acúmulo de população para os comprimentos de onda para o azul devido aos comprimentos de onda iniciais.

Caso houvesse um segundo estado excitado para a transição $p \rightarrow p^*$, poderiam ser quantificadas as seções de choque de absorção entre ambos os estados.

8.5.2 Dependência da potência da LB

Algumas medições de absorção de dois fótons e de estado excitado foram feitas em diferentes potências para o feixe de LB. Observou-se o decréscimo da amplitude dos efeitos com a diminuição da potência. Para o caso da absorção de dois fótons, o efeito some rapidamente com o decréscimo da potência. Já para as absorções de estado excitado, o efeito deixa de acompanhar a transparência quando a potência é muito pequena.

8.5 Conclusão

A concordância entre os resultados obtidos com a técnica tradicional de VZ em femtossegundos e com a técnica de VZLB mostrou que a última é adequada para medir os espectros não lineares de estados excitados e de absorção de dois fótons em diferentes materiais. A simulação teórica mostrou que, devido ao *chirp* do pulso, a população acumulada no estado excitado participa dos processos não lineares para os outros comprimentos de onda. Essa técnica torna possível fazer medidas que demoram um tempo longo (várias horas) em apenas alguns minutos.

8.6 Referências bibliográficas

- [1] L. De Boni, A. A. Andrade, L. Misoguti, C. R. Mendonça and S. C. Zilio, *Opt. Express* **12**, 3921 (2004).
- [2] M. Bellini and T. W. Hans, *Opt. Lett.* **25**, 1049 (2000).
- [3] Y. M. Wang, Y. H. Zhao, J. S. Nelson, Z. P. Chen and R. S. Windeler, *Opt. Lett.* **28**, 182 (2003).
- [4] G. S. He, T. C. Lin, P. N. Prasad, R. Kannan, R. A. Vaia and L. S. Tan, *Opt. Exp.* **10**, 566 (2002).
- [5] R. A. Negres, J. M. Hales, A. Kobaykov, D. J. Hagan and E. W. Van Stryland, *IEEE J. Quant. Elect.* **38**, 1205 (2002).
- [6] R. A. Negres, “*Ultrafast material spectroscopy for material characterization*”. Tese de Doutorado apresentada a School of Optics, UCF (2004).
- [7] “*The supercontinuum laser source*” editado por R.R Alfano, Springer-Verlag, (1989).
- [8] R. R. Alfano, S. L. Shapiro, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 584 (1970).
- [9] A. Brondeur and S. L. Chin, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4406 (1998).
- [10] M. Kolesik, G. Katona, J. V. Moloney and E. M. Wright, *Appl. Phys. B* **77**, 185 (2003).

Capítulo 9

Conclusões

Nesta tese, foram apresentadas as propriedades ópticas lineares e não lineares de vários azocompostos em solução exploradas através de algumas técnicas experimentais como a de varredura-Z em diferentes regimes temporais e de excitação e prova. Os resultados observados são explicados usando equações de taxa que descrevem as transições envolvidas. Além disso, o uso da teoria de perturbação dependente do tempo foi útil na descrição do comportamento dos efeitos de absorção de dois fótons. Os resultados obtidos mostraram uma relação dos efeitos ópticos lineares e não lineares com a estrutura química dos compostos e possibilitaram as seguintes conclusões:

(i) O estudo do tempo de isomerização mostrou que esse processo é influenciado pela energia de excitação da molécula. No caso, observou-se um acréscimo nesse tempo com o aumento da energia do fóton. Em aproximadamente 490 nm, observa-se um aumento mais significativo nesse tempo que pode estar relacionado à transição mais energética $n \rightarrow p^*$.

(ii) Com a alteração devida aos sistemas *push-pull*, as bandas $n \rightarrow p^*$ e $p \rightarrow p^*$ foram distanciadas uma da outra, e efeitos associados à absorção de fótons por estados excitados puderam ser observados. Nesse caso, concluiu-se que a transição $p \rightarrow p^*$ apresenta uma seção de choque de estado excitado nula, o que descreve a transparência após a excitação. Em contrapartida, a proximidade de ambas as bandas mostrou que a transição $n \rightarrow p^*$ diminui a transparência ocasionada pela transição $p \rightarrow p^*$, o que é facilmente observado para o DO3.

(iii) Com os resultados de absorção de dois fótons foi possível observar que sua seção de choque cresce com o aumento do comprimento de conjugação.

Além disso, observou-se que, devido à força do sistema *push-pull*, surgem transições de absorção de dois fótons para estados que eram permitidos somente por um fóton. Isso se deve à alteração da simetria das moléculas e à conseqüente “quebra” das regras de seleção para a transição por momento de dipolo elétrico. Foi observado também um engrandecimento do efeito dependente da posição da banda $p \rightarrow p^*$ no espectro. O deslocamento da banda $p \rightarrow p^*$ altera o valor da seção de choque de absorção de dois fótons para um mesmo comprimento de onda. Outro fator observado foi um decréscimo linear da absorção de dois fótons associado à diminuição, também linear, do momento de dipolo de transição ocasionado pelo aquecimento da amostra.

(iv) Os resultados obtidos para o tempo de fotoisomerização e para a seção de choque da transição $p \rightarrow p^*$ (nula) foram essenciais para descrever a dinâmica populacional dos isômeros *cis* e *trans* dos diferentes azocompostos. Com as técnicas de varredura-Z em picossegundos com pulso único e trem de pulsos, foi possível observar a formação de população do isômero *cis* e, com isso, obter a seção de choque de absorção dessa conformação. A análise desses resultados comprovaram que a transição $p \rightarrow p^*$ do isômero *cis* apresenta uma seção de choque menor que a do *trans*. As medições com o trem de pulsos apresentaram um acúmulo de população no isômero *cis* com um tempo de relaxação superior a microssegundos.

(v) Os efeitos de refração não linear observados tanto em femtossegundos quanto em picossegundos estão associados à formação de uma lente térmica com tempo de relaxação associado à difusividade térmica do solvente.

Os resultados ópticos não lineares obtidos com os diferentes regimes temporais estão de acordo com algumas propriedades observadas para a molécula de azobenzeno e outros azocompostos na literatura.

Uma nova técnica experimental, denominada varredura-Z com pulsos de luz branca, foi elaborada a partir da comparação direta das não linearidades obtidas com a técnica de varredura-Z tradicional nos azocomposto e outras amostras. O acordo entre ambas foi completo, o que propiciou a confiança nos resultados obtidos com a luz branca. A grande vantagem dessa técnica, em relação à tradicional é a economia no tempo da obtenção das não linearidades.

Como sugestões para trabalhos futuros são propostos:

(i) Explorar as alterações das propriedades ópticas ressonantes com a

temperatura. Uma vez que a conformação é alterada, e isto pode dar origem a um efeito não linear mais intenso da transição $n \rightarrow p^*$, a qual é aumentada com a diminuição da planaridade dos azocompostos. Dentro desse mesmo assunto, pode-se fazer um estudo para descrever a dependência do tempo de fotoisomerização e do tempo térmico entre os isômeros *cis* e *trans* com o aumento da temperatura. Como foi observado para o azobenzeno, o tempo de retorno térmico do isômero *cis* para o *trans* é diminuído com o aquecimento. Com a utilização da técnica de VZLB é possível obter a não linearidade completa (ressonante e não ressonante) em função do aquecimento da amostra.

(ii) Estudar as mesmas propriedades ópticas não lineares em outros solventes e em filmes poliméricos. Esse detalhamento pode fornecer a dependência dos tempos de isomerização com a alteração da viscosidade e até com bloqueio desse mecanismo.

(iii) Desenvolver um termômetro óptico, baseado na propriedade de alteração da absorção da $p \rightarrow p^*$ com a temperatura.

(iv) Usar espectrômetro não linear de pulsos de luz branca para mapear os efeitos não lineares de estado excitado. Como esse espectrômetro é feito a partir de um sistema de excitação e prova, talvez seja possível mapear as curvas de energia potencial durante o processo de isomerização.

Apêndice A

Seção de choque de absorção de dois fótons

Para um elétron em um sistema atômico perturbado por um campo eletromagnético, a seção de choque de absorção de dois fótons pode ser obtida pela teoria de perturbação dependente do tempo. Nesse caso, a expansão do potencial perturbativo deve ser feita no Hamiltoniano simplificado, que descreve as interações do elétron com o campo eletromagnético, $\vec{A}$, e com o núcleo, H_0 [1{ J. J. Sakurai, “*Modern Quantum Mechanics*” Addison-Wesley (1994).}]:

$$H = \underbrace{\frac{1}{2m} \vec{p}^2 + V_0}_{H_0} + \underbrace{\frac{q}{cm} \vec{A} \cdot \vec{p}}_{V(t)} \quad (\text{a1}),$$

em que q e m são a carga e a massa do elétron respectivamente, V_0 representa o potencial escalar do sistema não perturbado, c é a velocidade da luz, e $\vec{p}$ é o momento do elétron no átomo não perturbado. O termo $\vec{A} \cdot \vec{p}$ representa o momento que pode ser transferido do campo para o elétron.

Sobre o Hamiltoniano, dado pela equação (a1), pode-se aplicar a teoria de perturbação dependente do tempo [1]:

$$\frac{d}{dt} C_k(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_n C_n(t) V_{kn} e^{-i w_{kn} t} \quad (\text{a2}),$$

em que $w_{kn} = (E_k^{(0)} - E_n^{(0)})/\hbar$, sendo $E_i^{(0)}$ a energia de cada estado e $\hbar$ a constante de Planck dividida por 2π . Os coeficientes $C_k(t)$ e $C_n(t)$ descrevem a

probabilidade de a partícula estar no estado k ou n . A equação (a2) mostra que, se o sistema no estado n sofrer a influência de um potencial perturbativo, pode ser promovido para o estado k . Como, em geral, é difícil obter $C_k(t)$ de forma exata, usa-se uma expansão perturbativa $C_k(t) = C_k^{(0)} + C_k^{(1)} + C_k^{(2)} + \dots$. A partir dessa expansão e sabendo-se que o sistema em $t = 0$ está totalmente em n , pode-se obter de H_0 que $C_k^{(0)} = d_{kn}$ independentemente do tempo. Substituindo essa constante no lugar de $C_n(t)$ na equação (a2) e resolvendo, obtém-se $C_k^{(1)}$, que representa o primeiro termo da expansão da perturbação:

$$\frac{d}{dt} C_k^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} \sum_n d_{kn}(t) e^{-i\omega_{kn}t} \frac{q}{mc} \langle k | \vec{A} \cdot \vec{p} | n \rangle = \frac{1}{i\hbar} e^{-i\omega_{kn}t} \frac{q}{mc} \langle k | \vec{A} \cdot \vec{p} | n \rangle \quad (\text{a3}).$$

Com essa constante, pode-se obter da mesma maneira o segundo termo, $C_k^{(2)}$, e assim por diante de forma iterativa. Para continuar a resolução de (a3), pode-se considerar um campo monocromático dado pela onda plana $\vec{A} = A_0 \hat{e} \exp i(-\vec{k} \cdot \vec{r} + \omega t)$, sendo $\vec{k}$ o vetor de onda, ω a frequência de oscilação e $\hat{e}$ o vetor unitário:

$$C_k^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} \frac{qA_0}{mc} \int e^{-i\omega_{kn}t} \langle k | \hat{e} \cdot \vec{p} e^{i(\frac{\omega}{c} \hat{n} \cdot \vec{r})} | n \rangle e^{i\omega t} dt \quad (\text{a4}).$$

Para simplificar o termo entre os *brackets*, pode-se fazer a aproximação de dipolo, que considera o comprimento de onda muito maior que as dimensões atômicas.

Nesse caso, expande-se o termo da onda plana $e^{i(\frac{\omega}{c} \hat{n} \cdot \vec{r})} = 1 + \frac{i\omega}{c} \hat{n} \cdot \vec{r} + \dots$.

Considerando apenas o primeiro termo da expansão, (a4) fica:

$$C_k^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} \frac{qA_0}{mc} \langle k | \hat{e} \cdot \vec{p} | n \rangle \int e^{-i(\omega_{kn} - \omega)t} dt \quad (\text{a5}).$$

O termo $\langle k | \hat{e} \cdot \vec{p} | n \rangle = \hat{e} \cdot \langle k | \vec{p} | n \rangle$ pode ser simplificado, sabendo que

$[\vec{r}, H_0] = \vec{r}H_0 - H_0\vec{r} = \frac{i\hbar}{m} \vec{p}$, ou seja, $\frac{i\hbar}{m} \langle k | \vec{p} | n \rangle = \langle k | \vec{r}H_0 | n \rangle - \langle k | H_0\vec{r} | n \rangle$, o que fornece

$\langle k|\vec{p}|n\rangle = \frac{im}{\hbar}(E_k - E_n)\langle k|\vec{r}|n\rangle$. Com isso e integrando a equação (a5) no tempo, obtém-se:

$$C_k^{(1)} = \frac{1}{\hbar} \frac{qA_0}{c} w_{kn} \hat{e} \cdot \langle k|\vec{r}|n\rangle \left(\frac{1 - e^{-i(w_{kn}-w)t}}{i(w_{kn}-w)} \right) \quad (a6).$$

Conhecendo $C_k^{(1)}$, a probabilidade de ocorrer a transição por absorção de um fóton entre os estado k e n é dada por $|C_k^{(1)}|^2$. Mas, como o problema em questão é a absorção de dois fótons, deve-se obter o próximo termo da expansão, $C_k^{(2)}$, a partir de $C_k^{(1)}$. Assim sendo, como não existe transição por absorção de um fóton para o estado k , mas exclusivamente de dois fótons, o termo que descreve a absorção de um fóton promove o elétron para um estado virtual v , e $C_k^{(2)}$ fica:

$$C_k^{(2)} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{q^2 A_0^2 w^2}{c^2} \sum_v \underbrace{\frac{w_{kv} w_{vn}}{w^2} \left[\frac{\hat{e} \cdot \langle k|\vec{r}|v\rangle \langle v|\vec{r}|n\rangle \cdot \hat{e}}{(w_{vn} - w)} \right]}_{S_{kn}} \left(\frac{e^{-i(w_{kn}-2w)t}}{(w_{kn}-2w)} \right) \quad (a7),$$

sendo S_{kn} o tensor que descreve a absorção de dois fótons. O termo $\frac{w_{kv} w_{vn}}{w^2}$ pode ser omitido sem alterar o valor da soma.

Da mesma forma que para $C_k^{(1)}$, a transição por absorção de dois fótons pode ser obtida com $|C_k^{(2)}|^2$. Com isso, é possível descrever o número de moléculas promovidas para o estado k em função do tempo por $N_k(t) = N_n(0) |C_k^{(2)}|^2$. A variação da população no tempo é dada por $\frac{dN_k(t)}{dt} = N_n W_{nk}^{(2)}$, sendo $W_{nk}^{(2)}$ a taxa de bombeio para uma transição de dois fótons, que contém o tensor de absorção de dois fótons, as formas de linha que descrevem o estado final via absorção de dois fótons, $g_m(2w)$, e a largura de banda do laser, $g_l(w)$. Essa taxa de bombeio é descrita por:

$$\begin{aligned}
 W_{nk}^{(2)} &= \iint |C_k^{(2)}|^2 g_m(2\bar{w}) g_l(\bar{w}) d\bar{w} \\
 &= \frac{q^4 A_0^4}{\hbar^4 c^4} \iint |S_{kn}|^2 \left(\frac{e^{-i(w_{kn}-2w)t}}{(w_{kn}-2w)} \right)^2 \bar{w}^4 g_m(2\bar{w}) g_l(\bar{w}) d\bar{w}
 \end{aligned} \tag{a8}.$$

Considerando que a largura de banda do laser é estreita em relação à banda do material e fazendo certas transformações [1] no termo entre parêntese da integral, a expressão (a8) é simplificada:

$$W_{nk}^{(2)} = 8p \frac{q^4 A_0^4}{\hbar^4 c^4} |S_{kn}|^2 w^4 g_m(2w) \tag{a9}.$$

Para simplificar ainda mais, pode-se descrever A_0 em termos do fluxo de fótons, $f = \frac{w^2 A_0^2}{2m_0 c \hbar w}$, e em termos da constante de estrutura fina, $a = \frac{q^2 \hbar c}{4p e_0}$, sendo m_0 e e_0 a permeabilidade magnética e a permissividade elétrica do vácuo respectivamente e $m_0 e_0 c^2 = 1$. Com isso, chega-se a:

$$W_{nk}^{(2)} = 128p^3 a^2 f^2 w^2 |S_{kn}|^2 g_m(2w) \tag{a10}.$$

Um parâmetro puramente molecular para a absorção de dois fótons é a seção de choque de absorção de dois fótons, que pode ser obtida da razão entre a taxa de transição e o fluxo de fótons, ou seja:

$$d_{kn}(w) = \frac{W_{nk}^{(2)}}{f^2} = 128p^3 a^2 w^2 |S_{kn}|^2 g_m(2w) \tag{a11},$$

o que equivale, para $w = 2pcn$, à expressão 2.22:

$$d(n) = C_1 n^2 g(2n) |S_{f0}|^2 \tag{a12},$$

em que C_1 carrega todas as constantes da expressão (a11).

Apêndice B

Nomenclatura química dos azocompostos

Azobenzeno → difenil diazeno (Azo)

p-aminoazobenzeno → 4 - amino azobenzeno (Pamino)

di-aminoazobenzene → 4, 4' diamino azobenzeno (Diamino)

Laranja disperso 3 → 4 nitro, 4' amino azobenzeno (DO3)

Vermelho disperso 1 → N-Etil-N-(2-hidroxietil)-4- nitroazobenzeno (DR1)

Vermelho disperso 19 → 4'-(bis(2-hidroxietil)amino)-4-nitroazobenzeno (DR19)

Vermelho disperso 13 → N-Etil-N-(2-hidroxietil)-2-cloro-4-nitroazobenzeno (DR13)

Vermelho disperso 19-Cl → 4'-(bis(2-hidroxietil)amino)-2-cloro-4-nitroazobenzeno (DR19-Cl)

Corante 3R → 4-(N-etil-N-(2-hidroxietil)amino-4'-(4-nitrofenilazo)azobenzeno (3R)

Sudan III → 3'(2-azo-naftol) azobenzeno (SIII)

Sudan IV → 2' metil, 2 metil, 5 (2-azo-naftol) azobenzeno (SIV)

Sudan RB → 3' metil, 2 metil, 3 (2-azo-naftol) azobenzeno (RB)

Apêndice C

Algoritmo de simulação

Apêndice D

Lista de artigos publicados e submetidos

- C. R. Mendonca, D. S. dos Santos, L. De Boni, O. N. Oliveira Jr. and S. C. Zilio, *Synth. Met.*, **(131)**, 1489 (2001).
- D. S. Correa, L. De Boni, D. S. dos Santos, N. M. B. Neto, O. N. Oliveira Jr., L. Misoguti, S. C. Zílio and C. R. Mendonça, *Appl. Phys. B* **74**, 559 (2002).
- L. De Boni, J. J. Rodrigues Jr., D. S. dos Santos Jr., C. H. T. P. Silva, D. T. Balogh, O. N. Oliveira Jr., S.C. Zílio, L. Misoguti and C. R. Mendonça, *Chem. Phys. Lett.* **361**, 209 (2002).
- L. De Boni, J. J. Rodrigues Jr., D. S. dos Santos Jr., C. H. T. P. Silva, D. T. Balogh, O. N. Oliveira Jr., S.C. Zílio, L. Misoguti and C. R. Mendonça, *Chem. Phys. Lett.* **374**, 684 (2002).
- L. De Boni, C. J. L. Constantino, L. Misoguti, R. F. Aroca, S.C. Zílio and C. R. Mendonça, *Chem. Phys. Lett.* **371**, 744 (2002).
- N. M. B. Neto, L. De Boni, J. J Rodrigues, L. Misoguti, C. R. Mendonça, L. R. Dinelli, A. A. Batista and S. C. Zilio, *J. Porphyr. Phthalocya.* **7**, 452 (2003).
- K. Feng, L. De Boni, L. Misoguti, C. R. Mendonça, M. Meador, F. L. Hsu and X. R. Bu, *Chem. Comm.* **10**, 1178 (2004).

- L. De Boni, A. A. Andrade, D. S. Correa , D. T. Balogh, S. C. Zilio, L. Misoguti and C. R. Mendonca, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 5221 (2004).

- L. De Boni, A. A. Andrade, L. Misoguti, C. R. Mendonça and S. C. Zilio, *Opt. Express* **12**, 3921 (2004).

- A.A. Andrade, N. M. B Neto, L. Misoguti, L. De Boni, S. C. Zilio and C. R. Mendonça, *Chem. Phys. Lett.* **390**, 4 (2004).

- N. M. B Neto, A.A. Andrade, L. De Boni, L. Misoguti, S. C. Zilio and C. R. Mendonça, *Appl. Phys. B* **76**, 751 (2004).

- P. L. Franzen, L. De Boni, D. S. Santos Jr., C. R. Mendonça, S. C. Zilio, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19180 (2004).

- L. De Boni, L. Misoguti, S. C. Zilio and C. R. Mendonça, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (aceito).