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

"LIMITAÇÃO ÓPTICA EM COMPLEXOS DE PORFIRINA E METALOPORFIRINA"

NEWTON MARTINS BARBOSA NETO

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

ok
USP/IFSC/SBI
8-2-001382

Orientador:
Prof. Dr. Sergio Carlos Zilio

Comissão Julgadora:
Prof. Dr. Sergio Carlos Zilio (IFSC-USP)
Prof. Dr. Luiz Antonio de Oliveira Nunes (IFSC-USP)
Prof. Dr. Iouri Borissevitch (FFCLRP-USP)

São Carlos – São Paulo
2001

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

Barbosa Neto, Newton Martins

"Limitação óptica em complexos de porfirina e metaloporfirina"/ Newton Martins Barbosa Neto – São Carlos, 2001

Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2001 páginas: 75
Área: Física Básica
Prof. Dr. Sergio Carlos Zilio

1. Limitação óptica, 2. Porfirina, 3. Absorção saturada reversa

I. Título

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos

Caixa Postal 369
13560-970 São Carlos, SP
Av. Trabalhador São-carlense, 400,
13566-590 São Carlos, SP

Fone/Fax 16 273 9777
www.if.sc.usp.br
wladerez@if.sc.usp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE NEWTON MARTINS BARBOSA NETO APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 20 DE ABRIL DE 2001

COMISSÃO JULGADORA:

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

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

Prof. Dr. Iouri Borissevitch/FFCLRP/USP

"Nunca poderemos desacreditar dos seres humanos, pois nós mesmo somos seres humanos."

Albert Einstein

Ao meu pai, Francisco Benedito da Costa Barbosa por ter me dado um cérebro, e a minha mãe Maria Medeiros Brasil Barbosa por ter me dado um coração. Pois um homem que pensa e ama é com certeza um homem realizado.

Agradecimentos

- Primeiramente a Deus por ter-me feito forte nos momentos necessários. "O temor do senhor é o princípio da sabedoria".
- Ao professor Sérgio Carlos Zilio pela orientação, apoio, profissionalismo e seriedade com que orienta seus alunos.
- Ao Clebão, essa figuraça que Deus colocou no mundo com o dom supremo de ajudar e ensinar à todos que cruzam seu caminho, a ele devo meus primeiros passos no belo caminho da óptica não linear. Por isso e muito mais sou eternamente grato.
- A Luana meu amor, que mesmo distante esteve sempre presente em minha mente e coração em cada momento desse trabalho.
- Ao velho Joatan, pela amizade, apoio, companheirismo, tolerância, os almoços de Domingo (bem isso eu agradeço também a Elvira).
- Ao professor Luís Gustavo Marcassa pelo apoio e pelo empréstimo do laser de ns sem o qual este trabalho não teria sido realizado, a ele o meu muito obrigado.
- Ao professor Vanderlei Bagnato pelo apoio.
- Ao professor Luís Antônio de Oliveira Nunes pelo empréstimo do GSH e também pela disponibilidade, sempre que possível, na ajuda com medidas.
- Ao velho Ilde Guedes e a Adri pela forte amizade e pelo apoio certo e na horas certas, sempre!
- Ao professor Reginaldo de Jesus Napolitano pelos muitos ensinamentos em física fundamental. Sua disponibilidade em ajudar pessoas é sem dúvida um exemplo a ser seguido.

- Aos demais professores do IFSC, cujos cursos assistidos por mim foram de fundamental importância no processo de minha formação. São eles os professores: José Carlos Egues, Lidério Ioriate Jr., Luís Nunes de Oliveira e Bernard Joaquim Mokros.
- Ao grande Carlinhos (cabeção), pelo apoio e ensinamentos com o ajustes das medidas, e pela amizade e alegre convívio durante esses anos. A ele agradeço também ter-me ensinado como olhar o lado filosófico do conhecimento técnico.
- A Claudinha pela presença amiga e por ter sido uma das poucas pessoas a ter compactuado comigo na admiração de uma certa obra literária.
- Aos amigos da sala 44:Leonardo de Boni (Tchê) Paulo Franzen, e o Hamilton, por sua amizade e apoio.
- As Meninas Superpoderosas Cris, Cida e Salete que com seus superpoderes sempre ajudaram e alegraram a todos neste grupo.
- As minhas irmãs Fabíola e Fabrícia, por terem durante todos esses anos suportado meus comportamento um tanto intelectualoide. E também ao meu sobrinho Luan que ele cresça com saúde e paz.
- Aos amigos do grupo de óptica: Flávio, Daniel, Kílvia, Aderson, Aida, Gugs, Serginho, Mônica (a mãe da Thaisinha), Nescau, Wânius, Leandro (monstrinho), Tiago, Igor, Juliana, Carla, Lia, Cida Tuboy, Marcel, Braz, por tornarem esse trabalho mais suportável.
- A Érica pela valiosa ajuda com as medidas e com a cofecção das figuras desta tese.
- Aos demais amigos do Instituto de Física: Silvio, Rodrigo, Clodoaldo, Iuri, Paulinho, Wander, Edson, Samuel, Tânia, Sandro, Alessandra, Person, Brito, Edson e todos os outros a qual minha débil mente aqui ausentou.

- Aos inesquecíveis amigos do departamento de Física da UFC, com os quais tive o prazer de conviver durante minha graduação: Pato, Wandenberg, Gomes, Ewerton, Múcio, Santana, Mário Henrinque, Tarciro, Isabel, entre muitos outros.
- Aos valiosos amigos da cantina do curso de Engenharia de alimentos da UFC: Natália, Francisco, Lucinha, Claudio, Charminho, Josi, Morgana, e todos os outros, a eles minha eterna amizade e saudade. Esse pessoal é sangue bom!
- Aos amigos paraenses que hoje se encontram espalhados por esse mundo, na bela porém árdua aventura de se aprender Física: Waldeci, Ricardo, Kelem, Fidel, Akira, Cleber, Marcão, Fabrício, Lucinha, Wallon, Wilson, Moisés, Breno entre outros.
- As secretárias do grupo de óptica, Isabel e Gláucia, pelo apoio administrativo,
- Aos técnicos da oficina de óptica e mecânica pelo apoio, e pela paciência em me atender.
- Ao CNPq pelo apoio financeiro.
- E fim a todas as pessoas que contribuíram para que este trabalho saísse da esfera dos sonhos e se tornasse uma realidade. A estes o meu agradecimento sincero.

Sumário

Lista de figuras i

Lista de tabelas iii

Resumo iv

Abstract v

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO 1

CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTOS DE ÓPTICA NÃO LINEAR 7

2.1 – INTRODUÇÃO 7

2.2 – A TEORIA ELETROMAGNÉTICA DA LUZ 8

2.3 – A PROPAGAÇÃO DA LUZ EM MEIOS MATERIAIS 10

2.4 – PROCESSOS ÓPTICOS LINEARES 13

2.5 – PROCESSOS ÓPTICOS NÃO LINEARES 17

2.5.1 – Introdução 17

2.5.2 – Efeito Kerr óptico, automodulação de fase e autofocalização 19

2.5.3 – Efeitos não lineares ressonantes 22

2.5.4 – Absorção saturada 24

2.6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 27

CAPÍTULO 3 – LIMITADORES ÓPTICOS 28

3.1 – INTRODUÇÃO 28

3.2 – TIPOS DE LIMITADORES 32

3.3 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 41

CAPÍTULO 4 – SEÇÃO EXPERIMENTAL 43

4.1 – INTRODUÇÃO 43

4.2 – CONFIGURAÇÃO SIMPLES 44

4.3 – CONFIGURAÇÃO BIFOCAL 46
4.4 – MATERIAIS UTILIZADOS 48
4.5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 53

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES 54
5.1 – INTRODUÇÃO 54
5.2 – A LIMITAÇÃO ÓPTICA E O MODELO FENOMENOLÓGICO 55
5.2.1. – Resultados de limitação 55
5.2.2 – O modelo teórico 58
5.2.3 – Limitação com configuração bifocal 62
5.2.4 – Discussões 64
5.3 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 67

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 68

APÊNDICE A – PROGRAMA DE AJUSTE DO MODELO DE CINCO NÍVEIS 71

Lista de figuras

Figura 2.1 – Relação de dispersão do índice de refração com a freqüência do campo incidente em um material com ressonância ω_0. 16

Figura 2.2 – Efeito de auto-focalização em um meio tipo Kerr. 22

Figura 2.3 – Sistema de níveis utilizado para explicar absorção saturada 25

Figura 3.1 – Energia de transmitida em função da energia de entrada em Limitadores ópticos 30

Figura 3.2 – Curva TxE num dispositivo limitador óptico ideal 31

Figura 3.3 – Configuração do limitador óptico simples 34

Figura 3.4 – Limitador baseado em efeito de lente térmica 35

Figura 3.5 – Cristal fotônico atuando como limitador 38

Figura 3.6 – Limitador com configuração óptica bifocal 39

Figura 4.1 – Esquema do limitador óptico 44

Figura 4.2 – Esquema do limitador óptico bifocal 47

Figura 4.3 – (a) Estrutura da base livre (b) Estrutura da metaloporfirina 49

Figura 4.4 – Espectros de absorção linear (a) porfirina base livre, (b) níquel porfirina, (c) cobalto porfirina e (d) zinco porfirina 51

Figura 5.1 – Energia de saída e transmitância em função da energia de entrada para (a) e (b) TPyP e (c) e (d) ZnTPyP. 56

Figura 5.2 – Energia de saída e transmitância em função da energia de entrada para (a) e (b) CoTPyP e (c) e (d) NiTPyP. 57

Figura 5.3 – Diagrama de níveis do modelo utilizado para simular os resultados experimentais 58

Figura 5.4 – Dinâmica populacional para (a) TPyP e (b) ZntPyP 62

Figura 5.5 – Dinâmica populacional para (a) CoTPyP e (b) NitPyP 62

Figura 5.6 - Limitação óptica com configuração óptica bifocal 63

Figura A1 – Integração do pulso quadrado com um absorvedor saturável 72

Lista de tabelas

Tabela 5.1 – Figuras de mérito obtidas dos dados experimentais das Fig. 5.1 e 5.2 58

Tabela 5.2 – Valores dos parâmetros espectroscópicos extraídos das medidas de absorbância e dos ajustes das medidas de absorção não linear 61

RESUMO

Limitadores ópticos são dispositivos que apresentam alta transmitância para baixas intensidades de luz incidente e, inversamente, baixa transmitância para altas intensidades, sendo usados como protetores contra danos em sensores ópticos e olhos humanos. Com o objetivo de estudarmos novos materiais com mecanismos não lineares eficientes para o processo de limitação, bem como novas geometrias ópticas, apresentamos neste trabalho o desenvolvimento de um limitador óptico baseado na absorção saturada reversa de porfirinas e metaloporfirinas. Construímos também um dispositivo baseado na configuração óptica bifocal, usando porfirina como absorvedor saturável reverso. Além disso, obtivemos parâmetros espectroscópicos do estado excitado pelos ajustes teóricos das curvas de transmitância, através da resolução de equações de taxa.

Abstract

Optical limiters are devices with a high transmittance in the presence of low intensity light, and a considerable lower transmittance otherwise, been used as protectors against damage in optical sensors and human eyes. Aiming at searching for new materials and optical geometries efficients for optical limiting . We report on the development of an optical limiter based on the reverse saturable absorption in porphyrin and metalloporphyrins. We also built a device based on a cascade focus configuration, using free base porphyrin as the absorber. Besides, we obtain the excited state spectroscopy parameters by the theoretical fitting of transmittance curves, by solving a set of rate equations.

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

A óptica não linear estuda a resposta de um meio provocada pela modificação de suas propriedades ópticas devida à ação da luz. Embora as propriedades não lineares da constante dielétrica e da permeabilidade magnética fossem conhecidas há muito tempo [1], os processos ópticos não lineares tiveram que esperar até o inicio da década de sessenta para começarem a ser estudados experimentalmente [2]. Isto decorreu do fato de que tais processos necessitam de altas intensidades de campo eletromagnético para se manifestarem, o que só foi possível a partir do início da década de sessenta, com o advento das fontes de radiação laser [3]. Temos portanto, aproximadamente quarenta anos do nascimento da óptica não linear. Desde então ocorreram enormes avanços, não só no entendimento dos aspectos fundamentais que regem a interação da radiação com a matéria, como também no desenvolvimento de uma grande variedade de aplicações tecnológicas. Para frisar este último, citamos o nascimento de toda uma indústria optoeletrônica, e também a corrida para se alcançar

o desenvolvimento de dispositivos inteiramente fotônicos, ou seja, aqueles que funcionam apenas através da luz e de sua interação com a matéria, dispensando assim a atual tecnologia eletrônica. Devemos ter em mente que fenômenos ópticos são não lineares no sentido de que eles ocorrem quando a resposta do meio material ao campo depende da intensidade do campo eletromagnético aplicado.

Atualmente tem-se conhecimento de um vasto número de processos ópticos não lineares, sendo os mesmos refrativos, absorsivos, e conversão de freqüência, dentre outros. Nos últimos anos, importantes aplicações desses fenômenos tem sido utilizadas para o desenvolvimento de dispositivos, dentre os quais destacamos os limitadores ópticos, cujo princípio de funcionamento pode estar baseado numa variedade de mecanismos ópticos não lineares. Limitadores ópticos são dispositivos que apresentam uma alta transmitância para baixas intensidades e, inversamente, baixa transmitância para altas intensidades de luz incidente, sendo usados como protetores contra danos a sensores ópticos e olhos humanos. No caso particular do olho humano, o limiar de dano para um pulso com largura temporal de nanosegundos na região do visível é da ordem de $0{,}5\,\mu\,J/cm^2$ [4]. Vários tipos de abordagem podem ser feitas quando nos referimos à otimização de um dispositivo limitador. Podemos analisar a configuração óptica do dispositivo, sendo que a mesma pode ser desde um simples par de lentes com um material não linear localizado no foco da primeira [5], até uma configuração bifocal de lentes [6]. Podemos também estudar sua eficiência em relação ao tipo de mecanismo não linear utilizado para gerar a limitação, podendo esta ser gerada por: espalhamento não linear [7], mudanças de polarização [8], absorção saturada reversa (ASR) [9], efeito térmico [10], auto-focalização [11], entre outros. Além disso, podemos analisar o efeito da combinação de diferentes materiais com diferentes processos ópticos não lineares, seja por associação [6] como é o caso da

geometria bifocal, seja na utilização de limitadores híbridos onde dois ou mais materiais podem ser misturados visando a combinação de seus respectivos efeitos não lineares [12].

Uma grande variedade de materiais não lineares pode ser utilizada na geração de limitação óptica. Por ser uma variável de grande importância no desenvolvimento do limitador, a busca de novos materiais com boas propriedades ópticas não lineares constitui um ramo de grande perspectiva em pesquisa. Cada vez mais se tem buscado materiais com bons tempos de resposta, comparado ao perfil temporal da radiação incidente, e com grandes valores de não linearidades. Dentre os materiais utilizados em dispositivos limitadores ópticos passivos podemos citar: dissulfeto de carbono (CS_2) [5], ftalocianinas e metaloftalocianinas [13], bis-ftalocianinas [14] corantes [15], nanotubos de carbono [7], e até partículas de tinta preta em suspensão [16]. A combinação dos fatores citados acima irá determinar uma maior ou menor eficiência do dispositivo de limitação, bem como nos fornecer uma variedade de possibilidades para a limitação dos diferentes tipos de radiação possíveis (quanto ao seu comprimento de onda e perfil temporal).

Dentre os mecanismos não lineares citados, um dos mais eficientes na geração do processo de limitação é o de absorção saturada reversa (ASR), no qual está baseado o limitador óptico construído nesse trabalho. Tal efeito ocorre quando a seção de choque do estado excitado é maior do que a seção de choque do estado fundamental, sendo que quando populamos o estado excitado temos um aumento na seção de choque de absorção efetiva do material, diminuindo assim sua transmissão. Uma descrição mais detalhada desse fenômeno será dada na seção (2.5.2).

Neste trabalho apresentamos a construção de dispositivos limitadores ópticos, tanto com configuração óptica simples como com configuração bifocal, baseados em

mecanismos de absorção saturada reversa em porfirinas e metaloporifirinas. A porfirina utilizada neste trabalho foi a tetrapiridilporfirina (TPyP) e as metaloporfirinas foram as tetrapiridil porfirina de zinco (ZnTPyP), de cobalto (CoTPyP) e níquel (NiTPyP). A primeira foi simplificadamente denominada de porfirina base livre, e as metaloporfirinas de zinco porfirina, cobalto porfirina e níquel porfirina, respectivamente. A diferença entre a porfirina base livre e as metaloporfirinas é que a primeira possui dois íons de hidrogênio H^+ ligados a dois átomos de nitrogênio no anel porfirínico, enquanto que nas metaloporfirinas esses prótons são substituídos pelos respectivos metais M^{2+}, no centro do anel porfirínico. O estudo das propriedades ópticas não lineares desses materiais vem demostrando sua grande potencialidade na manufatura de dispositivos ópticos, principalmente na construção de limitadores devido ao processo de absorção saturada reversa.

Este trabalho está organizado da seguinte maneira: no capítulo 2 apresentamos noções fundamentais de óptica não linear bem como a origem física dos mecanismos não lineares discutidos nessa dissertação. No capítulo 3 apresentamos uma introdução geral sobre os tipos de limitadores ópticos já desenvolvidos bem como seus princípios de funcionamento. O arranjo experimental dos dispositivos desenvolvidos por nós (configuração simples e bifocal), bem como as propriedades óticas lineares e estrutura das móleculas dos materiais utilizados, são discutidos no capítulo 4. No capítulo 5 apresentamos os resultados de limitação óptica observados nos dispositivos e comparamos as eficiências dos materiais não lineares utilizados através do cálculo das figuras de mérito. Apresentamos também a construção e os resultados obtidos com a configuração bifocal, ressaltando a importância do CS_2 como dispositivo protetor no limitador, o que faz com que ocorra um aumento na sua eficiência. Discutimos também neste capítulo o modelo de níveis utilizado para ajustar as curvas de limitação óptica e

as considerações físicas feitas durante o cálculo que simulou a interação da luz com o material não linear. A partir dos ajustes apresentamos os valores dos parâmetros espectroscópicos dos estados excitados, os quais são utilizados para se obter curvas da dinâmica da densidade de moléculas nos estados quando o material interage com o pulso de 7 ns do laser. Por fim, no capítulo 6 apresentamos as conclusões finais deste trabalho, juntamente com as perspectivas futuras de pesquisa que podem ser realizadas com limitadores ópticos no que diz respeito ao desenvolvimento de geometrias mais eficientes e a busca por novos materiais e novos mecanismos limitadores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] N. Bloemberg, *"Nonlinear Optics"*, W. A. Benjamin Inc. Publishers, (1965), New York.

[2] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters and G. Weireich, Phys. Rev. Lett. **7**, 118 (1961).

[3] T. H. Maiman, Nature **187**, 493 (1960).

[4] J. S. Shirk, Optics & Photonics News, 19 (April 2000).

[5] M. J. Soileau, W. E. Williams, and E. W. V. Stryland, IEEE J. Quantum. Electron. **QE19**, 731(1983).

[6] F. E. Hernández, S. Yang, E. W. Van Stryland, and D. J. Hangan, Opt. Lett. **25**, 1180 (2000).

[7] X. Sun, R. Q. Yu, G. Q. Xu, T.S. A. Hor, and W. Ji, Appl. Phys. Lett. **73**, 3632 (1998).

[8] G. E. Dovgalenko, M. Klotz, G. J. Salamo and G. L. Wood, Appl. Phys. Lett. **68**, 287 (1996).

[9] C. R. Giuliano, and L.D.Hess, IEEE J. Quantum. Electron. **QE3**, 358 (1967).

[10] R. C. C. Leite, S. P. S. Porto and T. C. Damen, Appl. Phys. Lett. **10**, 100 (1967).

[11] W. E. Willians, M. J. Soileau and E. W. Van Stryland, Opt. Com. **50**, 256 (1984).

[12] B. L. Justus, A. J. Campillo, and A. L. Huston, Opt. Lett. **19**, 673 (1994).

[12] J. S. Shirk, R. G. S. Pong, F. J. Bartolli, and A. W. Snow, Appl. Phys. Lett. **63**, 1880 (1993).

[14] T. C. Wen, and I. D. lian, Synth. Met. **83**, 111 (1996).

[15] B. L. Justus, A. L. Huston, and A. J. Campillo, Appl. Phys. Lett. **63**, 1483 (1993).

[16] K. Mansour, M. J. Soileau, and E. W. Van Stryland, J. Opt. Soc. Am. B **9**, 1100 (1992).

CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTOS DE ÓPTICA NÃO LINEAR

2.1- INTRODUÇÃO

Ao se estudar a interação da luz com a matéria, uma classe muito especial de fenômenos surge como conseqüência da dependência das propriedades ópticas do meio com a intensidade do campo eletromagnético. Tais fenômenos são conhecidos como efeitos ópticos não lineares.

A geração de processos ópticos não lineares em meios materiais é governada pela equação de ondas [1], onde a variação temporal da polarização não linear do meio atua como uma nova fonte de campo. Essa equação é uma conseqüência direta das equações de Maxwell, sendo uma parte significativa dos fenômenos não lineares (particularmente a interação da luz com moléculas em solução) explicados por modelos semi-clássicos, onde descrevemos a propagação do campo óptico pela teoria

eletrodinâmica clássica e o comportamento da matéria em conseqüência da interação com a luz pela teoria quântica.

Num processo óptico não linear, luz com alta intensidade incide sobre o material provocando alterações nas propriedades do mesmo, que por sua vez passa a agir como fonte de campo, alterando assim a propagação da luz que passa por ele. No presente capítulo discutimos alguns conceitos que serão úteis no entendimento das idéias discutidas nesse texto.

2.2- A TEORIA ELETROMAGNÉTICA DA LUZ

A teoria eletromagnética da luz surgiu com o advento da teoria dinâmica das ondas eletromagnéticas elaborada por Maxwell na segunda metade do século XIX [2], e explica o comportamento de propagação da luz tanto no vácuo quanto em qualquer tipo de meio material. Esta teoria é baseada nas chamadas equações de Maxwell [3]:

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho \tag{2.2.1}$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \tag{2.2.2}$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \tag{2.2.3}$$

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{J} \tag{2.2.4}$$

onde a eq. (2.2.1), denominada de lei de Gauss, descreve a origem do vetor deslocamento elétrico devido à presença de cargas livres, e a eq. (2.2.2) representa a

lei de Faraday da indução. Já a eq. (2.2.3) reflete a ausência de monopolos magnéticos enquanto que a eq. (2.2.4), conhecida como lei de Ampère, expressa o surgimento do campo magnético por correntes e pela variação temporal do campo elétrico (corrente de deslocamento).

Essas equações relacionam os campos elétrico e magnético, e descrevem o processo de interação desses campos com a matéria quando auxiliadas pelas equações constitutivas.

$$\vec{D} = \varepsilon_o \vec{E} + \vec{P} \tag{2.2.5}$$

$$\vec{B} = \mu_o(\vec{H} + \vec{M}) \tag{2.2.6}$$

onde $\vec{P}$ e $\vec{M}$ são respectivamente os momentos de dipolo elétrico e magnético por unidade de volume.

É facilmente demonstrado com um pouco de cálculo vetorial que, partindo das equações de Maxwell podemos descrever a propagação de campos elétricos e magnéticos que oscilam no tempo através de uma equação de ondas, cuja forma irá depender das propriedades do meio onde esses campos se propagam. Fazendo isto e verificando que essas ondas se propagavam no vácuo com uma velocidade igual à da luz, Maxwell suspeitou acertadamente ser esta última uma onda eletromagnética que se propaga no espaço.

2.3- A PROPAGAÇÃO DA LUZ EM MEIOS MATERIAIS

Com a demonstração de que a luz é uma onda eletromagnética que se propaga oscilando no tempo, é de se esperar que quando um raio de luz incide sobre um meio material, os campos oscilantes interajam com as moléculas presentes no mesmo, fazendo com que essas respondam a estes campos. Essa resposta dependerá do tipo de meio e da maneira com que esses campos excitam a matéria.

É fácil demonstrar que num meio dielétrico, isolante e isotrópico, o campo elétrico oscilante da luz pode ser descrito por uma equação geral de ondas dada por [4]:

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{E}) + \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = -\mu_o \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} \qquad (2.3.1)$$

onde a polarização $\vec{P}$ está relacionada ao campo elétrico pela equação:

$$\vec{P} = \varepsilon_o \chi(\vec{E})\vec{E} \qquad (2.3.2)$$

sendo $\chi(\vec{E})$ a susceptibilidade elétrica do meio, um dos principais parâmetros no estudo da óptica de materiais. Se a função $\chi(\vec{E})$ for conhecida, podemos inseri-la na eq. (2.3.2) e com isso resolver a equação de ondas (2.3.1), determinando assim todas as propriedades de propagação da onda. Todavia, isso nem sempre é uma tarefa fácil tendo em vista que a forma da função susceptibilidade depende de uma série de

fatores intrínsecos ao material. Para contornar esse problema é comum, no caso de meios transparentes, expandir-se a função $\chi(\vec{E})$ em séries de potência $\vec{E}$, uma vez que a resposta do meio as potências maiores do que um são geralmente pequenas. Quando isto é feito, a eq. (2.3.2) pode ser escrita como [1]:

$$\vec{P} = \varepsilon_o\chi^{(1)} \cdot \vec{E} + \varepsilon_o\chi^{(2)} \cdot \vec{E}\vec{E} + \varepsilon_o\chi^{(3)} \cdot \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \cdots \qquad (2.3.3)$$

onde $\chi^{(1)}$ é a susceptibilidade elétrica linear e $\chi^{(2)}, \chi^{(3)}, \ldots, \chi^{(n)}$, são os tensores susceptibilidades que definem o grau da não linearidade do meio em resposta ao campo elétrico aplicado.

Se campos ópticos são pouco intensos, tal que a polarização do meio pode ser descrita apenas pelo termo linear na expansão de $\vec{P}$, a equação de ondas é linear e as soluções são consideravelmente simplificadas em virtude de uma série de fatores, entre eles o princípio da superposição, que nos garante que a soma de soluções distintas de uma equação linear também será solução da equação. Um exemplo da observação desse fenômeno em óptica é o fato de que duas ondas de luz ao se cruzarem, não se modificam ou se espalham [5]. Utilizando novamente a suposição de que a onda se propaga num meio dielétrico isotrópico e isolante, e substituindo o termo linear da polarização na eq. (2.3.1), podemos ver que a propagação da luz em tais meios será governada por:

$$\nabla^2 \vec{E} = \frac{K_e}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \qquad (2.3.4)$$

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

onde K_e, é a constante dielétrica do meio e c é a velocidade da luz no vácuo.

As soluções da eq. (2.3.4), auxiliadas pelas condições de contorno apropriadas, descreverão completamente a evolução temporal do campo eletromagnético através do meio dielétrico. Tais soluções são da forma:

$$\vec{E}(r,t) = \vec{E}_o\, e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} + c.c \qquad (2.3.5)$$

onde $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ e $\omega = 2\pi\nu$, sendo λ e ν o comprimento e a freqüência da onda, respectivamente. Todavia, quando os campos são suficientemente intensos, a polarização deve ser descrita por:

$$\vec{P} = \varepsilon_o \chi^{(1)} \vec{E} + \vec{P}^{NL} \qquad (2.3.6)$$

onde $\vec{P}^{NL} = \varepsilon_o \chi^{(2)} \vec{E}\vec{E} + \varepsilon_o \chi^{(3)} \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \cdots$. Assim é fácil demostrarmos, pela substituição de (2.3.6) em (2.3.1), que a propagação de ondas intensas em meios dielétricos e isotrópicos é descrita por:

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{K_e}{c^2}\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \mu_o \frac{\partial^2 \vec{P}^{NL}}{\partial t^2} \qquad (2.3.7)$$

onde as soluções tem a mesma forma apresentada em (2.3.5), com a diferença que agora podem ser geradas pelo termos fonte, $\frac{\partial^2 \vec{P}^{NL}}{\partial t^2}$, soluções de campo com novas componentes de freqüência.

2.4 – PROCESSOS ÓPTICOS LINEARES

Para ilustrarmos os processos ópticos lineares que podem ocorrer na matéria, é bastante útil supor a interação da luz com um meio dielétrico isotrópico e não condutor, sendo o comportamento dos elétrons no mesmo descrito classicamente. Devido à presença do campo óptico, os elétrons do meio sofrem um deslocamento $\vec{r}$ em relação a sua posição de equilíbrio, gerando assim uma polarização dada por:

$$\vec{P} = -Ne\vec{r} \tag{2.4.1}$$

sendo N o número de elétrons por unidade de volume e **e** a carga do elétron. Como o campo elétrico é oscilante no tempo, a interação elétron-átomo (que atua como força restauradora), faz com que os elétrons das camadas mais externas se movimentem como osciladores harmônicos amortecidos, cujo movimento é descrito por [4]:

$$\frac{d^2\vec{r}}{dt^2} + \Gamma\frac{d\vec{r}}{dt} + \frac{K}{m}\vec{r} = -\frac{e}{m}\vec{E} \tag{2.4.2}$$

sendo $\Gamma \frac{d\vec{r}}{dt}$ o termo de amortecimento e K a constante elástica. Se supormos que o movimento dos elétrons varia harmonicamente com o tempo de maneira semelhante ao campo elétrico, ou seja, que $\vec{r}$ possa ser escrito como $\vec{r} = \vec{r}_o e^{-i\omega t}$ (o que é razoável para baixas intensidades de campo), encontraremos de (2.4.1) e (2.4.2) que a polarização pode ser descrita por:

$$\vec{P} = \frac{(ne^2/m)}{(-\omega^2 - i\omega\Gamma + \omega_o^2)}\vec{E} \qquad (2.4.3)$$

onde $\omega_o^2 = \frac{K}{m}$ é a freqüência de ressonância dos elétrons oscilantes.

Podemos ver da eq. (2.4.3) que a dependência da polarização com o campo caracteriza o comportamento linear do meio que interage com a luz segundo (2.4.2). Substituindo (2.4.3) em (2.3.1) verifica-se que a solução da equação resultante será:

$$\vec{E} = \vec{E}_o e^{i(kz-\omega t)} \qquad (2.4.4)$$

para uma onda se propagando na direção z, sendo k dado por

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2}\left\{1 + \frac{ne^2}{m\varepsilon_o(\omega_o^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega)}\right\} \qquad (2.4.5)$$

que é um número imaginário e pode ser expresso como $k = k_r + ik_i$. Assim, a eq. (2.4.4) pode ser reescrita como:

$$\vec{E} = \vec{E}_o\, e^{-k_i z} e^{i(k_r z - \omega t)} \tag{2.4.6}$$

onde podemos ver o termo de amortecimento indicando que quando a onda progride sua energia é absorvida pelo meio. Todavia, como o índice de refração pode ser escrito como:

$$n = \frac{c}{\omega} k \tag{2.4.7}$$

ele também será um número complexo, escrito como $n = n_r + in_I$. Se supormos que a densidade de moléculas N é pequena, o segundo termo da eq. (2.4.5) será muito menor do que 1, e da expansão dessa expressão podemos facilmente concluir que:

$$\mathrm{Re}(n) = 1 + \frac{Ne^2}{2m\varepsilon_o}\left\{\frac{(\omega_o^2 - \omega^2)}{(\omega_o^2 - \omega^2)^2 + (\Gamma\omega^2)}\right\} \tag{2.4.8a}$$

$$\mathrm{Im}(n) = \frac{Ne^2}{2m\varepsilon_o}\left\{\frac{(\Gamma\omega^2)}{(\omega_o^2 - \omega^2)^2 + (\Gamma\omega^2)}\right\} \tag{2.4.8b}$$

As equações (2.4.8a) e (2.4.8b) expressam a dependência das partes real e imaginária do índice de refração com a freqüência do campo, que é denominada dispersão [5]. As mesmas estão mostradas na Fig. 2.1.

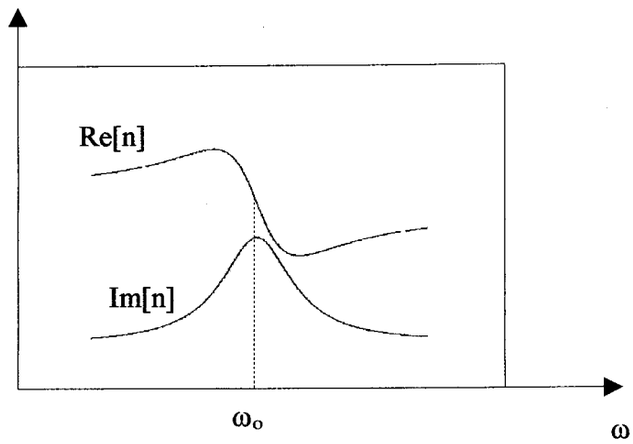


Figura 2.1- Relação de dispersão do índice de refração com a freqüência do campo incidente em um material com ressonância ω_o

O termo linear $\chi^{(1)}$ além de ser responsável pelo índice de refração e absorção lineares, também da origem ao fenômeno da birrefringência, que ocorre em materiais anisotrópicos. Da eq. (2.4.3) podemos ver que tanto o índice de refração quanto a absorção lineares são relacionados a $\chi^{(1)}$ por:

$$n_o = \sqrt{1 + \mathrm{Re}\,\chi^{(1)}} \tag{2.4.9a}$$

$$\alpha = \frac{\omega}{n_o^2}\mathrm{Im}\,\chi^{(1)} \tag{2.4.9b}$$

Tudo o que foi analisado nesta seção ilustra fenômenos lineares decorrentes da interação da luz com a matéria. A seguir analisaremos processos não lineares decorrentes dessa interação e que constituem o cerne deste trabalho.

2.5 – PROCESSOS ÓPTICOS NÃO LINEARES

2.5.1 – Introdução

Com o início dos estudos dos processos ópticos não lineares, desde que Franken *et al.* [6] observaram pela primeira vez a geração de segundo harmônico ao passarem a radiação proveniente de um laser de rubi através de um cristal de quartzo, uma grande quantidade de processos ópticos não lineares já foram observados em diversos materiais. O processo de geração de segundo harmônico acima citado, está associado ao termo de segunda ordem, $\chi^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2; \omega_1; \omega_2)$, da eq. (2.3.3). Outros efeitos ópticos não lineares de segunda ordem já observados são: geração de soma e diferença de freqüências [1,7], amplificação paramétrica [8], retificação óptica [9], entre outros.

Sabe-se que quando o meio não linear apresenta simetria de inversão (como em líquidos isotrópicos) todos os termos de ordem par na expansão dada pela eq. (2.3.3) desaparecem. Podemos verificar tal fato aplicando o modelo de Lorentz para osciladores atômicos com potenciais não lineares para os casos de meios centro e não centro-simétricos. Embora esse modelo apresente as limitações de um modelo puramente clássico ao tratar de sistemas atômicos, é possível se ter uma boa noção de tal fato. Quando lidamos com meios centro-simétricos, os processos não lineares

predominantes são aqueles associados ao termo de ordem três na expansão da polarização, $\chi^{(3)}(\omega_4 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3, \omega_1, \omega_2, \omega_3)$. Exemplos de não linearidades associadas a este termo são: geração de terceiro harmônico [1], efeito Kerr [10], efeito Raman estimulado [11], entre outros.

Além dos efeitos até aqui citados, outra classe de efeitos ópticos não lineares muito interessante ocorre nos meios absorvedores e podem ser conseqüência da absorção de dois fótons (associado ao termo de ordem três) [12] , da saturação da absorção [1] e da absorção saturada reversa [13,14]. Embora façamos aqui uma breve discussão sobre eles, voltaremos a abordá-los com mais detalhes na seção 2.5.3.

Nos processos de absorção de dois fótons ocorre a absorção simultânea de um par de fótons, que excita o material. Todavia, como tal processo é um processo de alta ordem, sua seção de choque é muitas ordens de magnitude menor do que processos de absorção de um único fóton. Tal fenômeno é freqüentemente utilizado como técnica espectroscópica complementar à espectroscopia de absorção linear e também para o estudo de estados excitados de átomos, que não podem ser excitados por absorção de um fóton [15]. Já o processo de saturação da absorção ocorre quando o coeficiente de absorção diminui na presença de campos ópticos intensos. Nesses casos, o coeficiente de absorção é descrito como uma função da intensidade por:

$$\alpha = \frac{\alpha_o}{1 + \left(\frac{I}{I_s}\right)} \tag{2.5.1}$$

sendo I_s a intensidade de saturação e α_o o coeficiente de absorção a baixas intensidades. Podemos interpretar fisicamente esse efeito como sendo um bombeio

ressonante da população do estado fundamental para o estado excitado em um sistema de dois níveis, restando um número menor de átomos no estado de energia mais baixa capazes de absorver os fótons incidentes.

Nesta seção analisaremos alguns dos processos ópticos não lineares que foram descobertos ao longo desses anos e que estão relacionados com o efeito de limitação óptica.

2.5.2 – Efeito Kerr óptico, automodulação de fase e autofocalização

O efeito Kerr óptico é caracterizado pela mudança que ocorre no índice de refração do meio, ocasionado pela alta intensidade do feixe incidente. Para verificarmos como isso ocorre vamos supor um meio tipo $\chi^{(3)}$ centro simétrico, onde a expansão da polarização se reduz a:

$$\vec{P} = \chi^{(1)}\vec{E} + \chi^{(3)}\vec{E}\cdot\vec{E}\cdot\vec{E} \qquad (2.5.2)$$

Reagrupando a expressão acima é fácil verificarmos a polarização pode ser escrita em termos de uma susceptibilidade efetiva dada por:

$$\chi_{eff} = \chi^{(1)} + \Delta\chi \qquad (2.5.3)$$

onde $\Delta\chi = \chi^{(3)}|E|^2$. Como $I = \frac{|E|^2}{2} n_o \varepsilon_o c$, podemos escrever $\Delta\chi$ em função da intensidade como:

$$\Delta\chi = \frac{2\chi^{(3)}}{n_o \varepsilon_o c} I. \tag{2.5.4}$$

Como o índice de refração do meio está relacionado à sua susceptibilidade por $n^2 = 1 + \chi$, qualquer acréscimo em χ implicará num acréscimo no índice de refração do material. Assim, $\Delta n = \frac{\partial n}{\partial \chi}\Delta\chi = \frac{\Delta\chi}{2n}$, que substituindo na eq. (2.5.4) resulta em:

$$\Delta n = \frac{\chi^{(3)}}{n_o^2 \varepsilon_o c} I = n_2 I \tag{2.5.5}$$

onde podemos ver que a variação sofrida pelo índice de refração é proporcional à intensidade do campo óptico incidente. Desta forma, podemos escrever o índice de refração efetivo do material como:

$$n = n_o + n_2 I \tag{2.5.6}$$

onde

$$n_2 = \frac{\chi^{(3)}}{n_o^2 \varepsilon_o c} \tag{2.5.7}$$

é conhecido como índice de refração não linear. Como o índice de refração é adimensional, n_2 deverá ter unidade de cm^2/KW e sua ordem de magnitude é de 10^{-16}

a 10^{-14} para vidros, 10^{-17} a 10^{-7} em vidros dopados, 10^{-10} a 10^{-6} para materiais orgânicos e 10^{-10} a 10^{-2} em semicondutores.

Uma conseqüência do efeito Kerr óptico em meios materiais é o efeito conhecido como automodulação de fase, que é a mudança na fase experimentada pela onda ao se propagar por um meio onde o índice de refração foi alterado. A diferença de fase adquirida por um campo óptico de intensidade I ao viajar por um meio tipo Kerr de comprimento L é $\phi = knL = k(n_o + n_2 I)L$, que resulta em

$$\Delta\phi = kn_2 LI \tag{2.5.8}$$

onde tal variação é proporcional a intensidade do feixe.

Se supormos um feixe com perfil transversal de intensidade gaussiano, a variação no índice de refração do material terá o mesmo perfil, ocasionando assim uma distribuição radial no índice de refração do meio dada por:

$$n(r) = n_o + n_2 I_o e^{-2r^2/w^2} \tag{2.5.9}$$

Como conseqüência disso, teremos diferentes variações na mudança de fase do feixe ao longo de sua seção transversal devido ao efeito de automodulação de fase.

Se a não linearidade é positiva ($n_2 > 0$), o índice não linear induzido no centro será maior do que na periferia do meio, devido ao perfil gaussiano do feixe. Como conseqüência, o feixe experimentará um atraso na sua parte central, ocasionando assim uma distorção da frente de onda. Podemos então analisar o fenômeno como sendo a indução de uma lente no meio material, cujo foco dependerá da intensidade e

diâmetro do feixe incidente. Para o caso de um meio material cujo o índice de refração não linear é negativo, teremos o mesmo processo físico, com a diferença de que a lente induzida será divergente. Este fenômeno provoca a auto-focalização e auto-desfocalização da luz para materiais com $n_2 > 0$ e $n_2 < 0$,respectivamente. A figura abaixo ilustra esse processo para o caso de $n_2>0$.

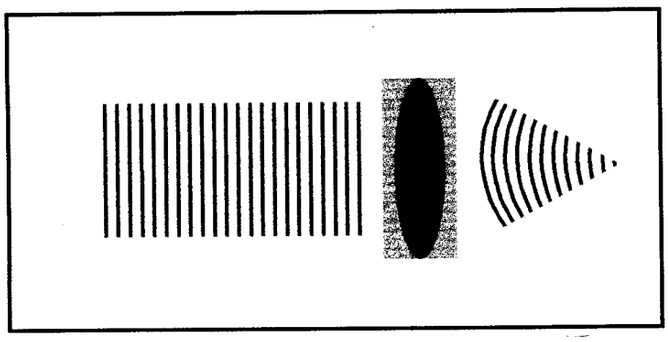


Figura 2.2- Efeito de auto-focalização em um meio tipo Kerr, com $n_2>0$.

2.5.3 – Efeitos não lineares ressonantes

Processos físicos capazes de realçar efeitos ópticos não lineares são denominados de efeitos não lineares ressonantes [13], e ocorrem quando a freqüência da radiação utilizada se aproxima de uma ressonância do material. Quando efeitos eletrônicos ressonantes são produzidos pela absorção de um fóton, pode-se induzir uma dependência no índice de refração diferente da mostrada na eq. (2.5.6). Isto se deve ao fato de que a susceptibilidade $\chi^{(1)}$ é diferente para espécies no estado excitado e no estado fundamental. Temos então uma mudança na susceptibilidade

$\Delta\chi^{(1)}$ que dependerá da densidade de espécies no estado excitado. Assim a polarização pode ser expandida na forma [16]:

$$\vec{P} = \chi_g^{(1)}\vec{E} + \chi_g^{(3)}\vec{E}\vec{E}\vec{E} + \eta(\chi_e^{(1)} - \chi_g^{(1)})\vec{E} + \cdots \qquad (2.5.10)$$

onde η é a fração de moléculas no estado excitado e $\chi_g^{(1)}(\chi_e^{(1)})$ corresponde à susceptibilidade quando todas as moléculas estão no estado fundamental (excitado).

Considerando que a absorção ressonante que promoveu as espécies para o estado excitado é caracterizada por um tempo de relaxação τ, podemos descrever a fração de moléculas bombeadas para o estado excitado pela seguinte equação de taxa:

$$\frac{d\eta}{dt} = -\frac{\eta}{\tau} + (1-\eta)W \qquad (2.5.11)$$

onde $(1-\eta)$ é a fração de moléculas que permanecem no estado fundamental. $W = \frac{\sigma I}{\hbar\omega}$, onde I é a intensidade da luz e σ é a seção de choque de absorção de um fóton, que dependente do comprimento de onda da luz. A solução da eq. 2.5.11 resulta em:

$$\eta(t) = \frac{\sigma(\omega)}{\hbar\omega} e^{-t/\tau} \int_{-\infty}^{t} I(t')e^{t'/\tau}dt' \qquad (2.5.12)$$

Como I é proporcional E^2, o termo de estado excitado também contribui para susceptibilidade com a mesma potência do campo elétrico que o termo de $\chi^{(3)}$. Assim, teremos dois termos capazes de gerar mudanças no índice de refração, um proveniente de efeitos eletrônicos rápidos ($\chi^{(3)}$) e outro proveniente de efeitos eletrônicos lentos ($\Delta\chi^{(1)}$) que são relacionados à população dos estados excitados.

2.5.4 – Absorção saturada

Em geral, os processos absorcivos, em altas intensidades produzem saturação da absorção ou absorção saturada reversa (ASR), sendo este um dos mais eficientes para produzir limitação óptica. Embora tenham origem no mesmo mecanismo físico, a ASR diminui a transmissão do material com o aumento da intensidade da luz incidente, enquanto que a saturação da absorção aumenta-a. Para entendermos o mecanismo de saturação podemos analisar o que ocorre no diagrama de níveis da Fig. 2.3, quando luz de alta intensidade incide sobre meio. A seção de choque efetiva de um material é dada, para o sistema da Fig 2.3 como:

$$\sigma_{eff} = \eta_o\sigma_{01} + \eta_1\sigma_{12} = \sigma_{01} + \eta_1(\sigma_{12} - \sigma_{10}) \qquad (2.5.13)$$

onde na passagem usamos $\eta_o + \eta_1 = 1$, sendo η_i a fração de moléculas no estado $|i\rangle$, (i=1 ou 2) e σ_{01} e σ_{12} as seções de choque de absorção das transições $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ e $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$, respectivamente.

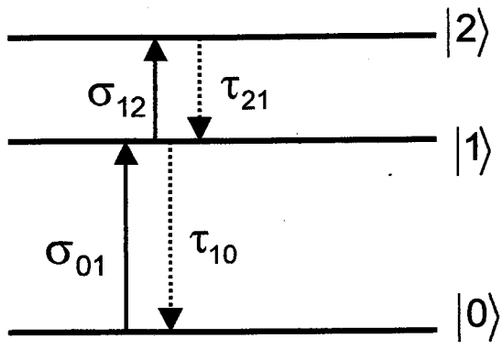


Figura 2.3- Sistema de níveis utilizado para explicar absorção saturada

Quando radiação suficientemente intensa transfere parte da população do estado fundamental $|0\rangle$ para o estado excitado $|1\rangle$, a seção de choque efetiva, que inicialmente recebia contribuição apenas de σ_{01} (uma vez que todos as moléculas se encontravam no estado $|0\rangle$), passa a receber contribuição também de σ_{12}, podendo ser esta última tanto maior quanto menor do que σ_{01}. Da análise de eq. (2.5.13) pode-se ver que se $\sigma_{12} > \sigma_{10}$ temos $\sigma_{eff} > \sigma_{01}$, e assim haverá um aumento da absorção efetiva do material, provocando uma diminuição na sua transmitância. Temos então o efeito de absorção saturada reversa. Por outro lado, se $\sigma_{12} < \sigma_{10}$, ocorre o oposto (aumento da transmitância) e neste caso dizemos haver uma saturação da absorção. A eficiência da geração deste efeito é maior, quanto maior for a eficiência do sistema em despopular o estado fundamental e popular o estado excitado.

Vamos supor que a radiação incidente seja um pulso de largura temporal τ. Para que este pulso faça a absorção saturada se manifestar é preciso, além da diferença entre as seções de choque de absorção do estado fundamental e estado

excitado, que o tempo de decaimento τ_{10} seja lento comparado com a largura do pulso τ de forma que o estado excitado seja populado a tempo a ser visto pelo pulso de radiação. Ademais, τ_{21} é sempre muito menor que τ_{10} e assim não há população apreciável no nível $|2\rangle$. Quando isso ocorre, o pulso passa a ver um sistema com uma seção de choque de absorção efetiva alterada, o que consequentemente modifica sua transmissão, pois o coeficiente de absorção é descrito como:

$$\alpha = N\sigma_{eff} \tag{2.5.14}$$

sendo N a concentração molecular da solução.

Como o efeito de ASR é um dos mais eficiente nos processos de limitação óptica, o mesmo é um dos pontos principais deste trabalho. Embora a descrição apresentada nesta seção para o processo de ASR seja bastante geral, é de grande utilidade didática na explicação do fenômeno.

IFSC-USP INFORMAÇÃO

2.6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Academic Press, (1992), San Diego.

[2] *Scientific Papers of James Clerk Maxwell*, **Vol1**, Dover publications (1965), New York

[3] J. D. Jackson, *Eletrodinâmica Clássica*, Guanabara Dois, Rio de Janeiro.

[4] G. R. Fowles, *Introduction to Modern Optics,* Dover Publications Inc,. 2ºedição, New York.

[5] G. C. Baldwin, *An Introduction to Nonlinear Optics,* Plenum Press, (1969), New York.

[6] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters and G. Weireich, Phys. Rev. Lett. **7**, 118 (1961).

[7] C. C. Wang and G. W. Racette, Appl. Phys. Lett. **6**, 169 (1965).

[8] J. A. Giordmaine and R. C. Miller, Phys. Rev. Lett. **14,** 973 (1965).

[9] L. de Boni, *Propriedades Ópticas de Tetrâmeros de Anilina em Solução,* Dissertação de mestrado apresentada ao IFSC/USP (2000).

[10] C. R. Mendoça, L. Misoguti, F. F. Dall'Agnol e S. C. Zilio, Rev. Bra. Ens. Fis. **21**, 272 (1999).

[11] J. A. Giordmaine, Physcs. Today., 39 (January 1969).

[12] W. Kaiser and C. G. Garret, Physi. Rev. Lett. **7**, 229 (1961).

[13] C. R. Mendonça, *Dinâmica de Não Linearidades Ópticas em Macromoléculas e Oligômeros"*, Tese de doutorado apresentada ao IFSC/USP (2000).

[14] J. S. Shirk, Optics and Photonics News, 19 (April 2000).

[15] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, John Wiley & Sons, (1984), New York.

[16] Y. Yang, M. Samoc, and P. N. Prasad, J. Chem. Phys. **94**, 5282 (1991).

CAPITULO 3 – LIMITADORES ÓPTICOS

3.1 – INTRODUÇÃO

Com o advento da optoeletrônica e da fotônica, sistemas que utilizam laser como parte fundamental de seu funcionamento são cada vez mais comuns nos dias de hoje. Como exemplo, na área militar o emprego desses sistemas vem se tornando cada vez mais essencial. Todavia, ao se trabalhar com dispositivos laser corre-se o risco de causar danos em fotosensores ou em outros componentes, existindo também o perigo constante para pessoas que trabalham diretamente com fontes de radiação laser de sofrerem algum tipo de dano, principalmente danos visuais. No caso de atividades bélicas, a probabilidade de um acidente envolvendo danos aos olhos quando sistemas laser são utilizados é muito grande, devido às altas intensidades das fontes de radiação e também ao fato de que normalmente os soldados utilizam uma série de dispositivos ópticos (binóculos, miras, periscópios) que são capazes de concentrar feixes distantes diretamente sobre a retina. Isto sem contar com o fato de

que sistemas de guias de mísseis utilizam sensores que podem ser danificados pela incidência de pulsos laser.

Tal risco é maior, quando são utilizados lasers do tipo "Q-switched", capazes de gerar radiação pulsada com perfil temporal da ordem de nanosegundos, pois tais sistemas podem produzir pulsos com centenas de GW/ cm^2 de intensidade. No caso particular do olho humano, o limiar de dano para um pulso com essa largura temporal na região do visível é da ordem de 0.5 $\mu J/cm^2$ [1]. Como conseqüência, o desenvolvimento de dispositivos capazes de fornecer proteção a sensores e olhos humanos, vem se tornando um campo bastante profícuo de pesquisa, principalmente na última década. Nesse sentido, limitadores ópticos passivos figuram como excelentes candidatos para exercer essa função, levando grande vantagem sobre sistemas mecânicos tais como chaves eletro-ópticas. Isto se deve ao fato de seu tempo de resposta ser muito mais rápido, uma vez que para conseguir limitação óptica em radiação com nanosegundos de duração necessitamos de limitadores com tempo de resposta de subnanosegundos. Como já mencionado anteriormente, limitadores ópticos passivos são dispositivos cuja transmissão diminui com o aumento da intensidade da radiação incidente, sendo sua eficiência determinada, para um tipo específico de radiação, pela configuração óptica do limitador, pelo mecanismo de limitação e pelo material utilizado.

Um limitador ideal apresenta uma transmitância muito próxima da unidade para baixas intensidades de luz incidente, não prejudicando assim a visão normal, mas vem a cair quase que instantaneamente quando a intensidade incidente é elevada. Além disso, tal limitador deve proteger os sensores ópticos para os vários tipos de comprimentos de onda e perfis temporais possíveis.

O comportamento não linear dos materiais limitadores faz com que a intensidade de saída permaneça sempre abaixo de um certo valor desejado, não importando o quanto se aumente a intensidade incidente. No caso de um limitador ideal, a energia de saída aumenta linearmente com o aumento da energia de entrada até que se alcance um determinado valor máximo desejado (no caso a linha preta pontilhada na Fig. 3.1) a partir do qual ela mais aumentará, como é representado na linha verde da Fig. 3.1. A linha azul indica o comportamento de um suposto limitador óptico real, cujo processo de limitação não possui um limiar bem definido para o início do efeito de limitação e o crescimento da energia de saída com a energia de entrada se dá de uma maneira mais suave do que no caso em que não ocorre o processo de limitação (linha vermelha pontilhada).

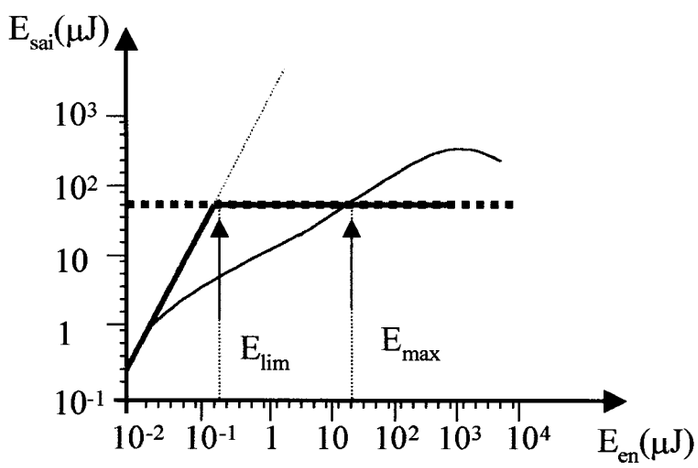


Figura 3.1 – Energia transmitida em função da energia de entrada em limitadores ópticos. A linha verde refere-se a um limitador óptico ideal, a linha azul a um suposto limitador real e a linha preta pontilhada ao máximo valor de energia de saída desejado.

Uma das maneiras pela qual medimos a eficiência de um limitador óptico é através de sua figura de mérito (FM). Na Fig. 3.1, E_{max} representa a máxima energia de

entrada para a qual o limitador real limitará a energia de saída abaixo do máximo desejado. Em outras palavras, garante-se o funcionamento do limitador apenas no intervalo $E \leq E_{max}$. Uma possível forma de obtermos a figura de mérito do limitador é a razão $\frac{E_{max}}{E_{lim}}$, onde E_{lim} é o ponto a partir do qual a energia de saída excederia o máximo valor desejado caso não houvesse limitação.

Uma outra maneira de analisarmos o processo de limitação é através da curva de transmitância pela energia de entrada (TxE). O comportamento observado quando o material apresenta limitação óptica é um decréscimo do valor da transmitância com o aumento da intensidade incidente. Isto decorre do fato de que a intensidade de saída de um limitador ideal passa a ter um valor máximo fixo não importando o quanto aumente a intensidade de entrada. Assim, como a transmitância é definida $T = \frac{I_{saída}}{I_{entrada}}$, ela tende a cair ao aumentarmos a intensidade de entrada. O gráfico TxE de um limitador ideal tem a forma mostrada na Fig. 3.2:

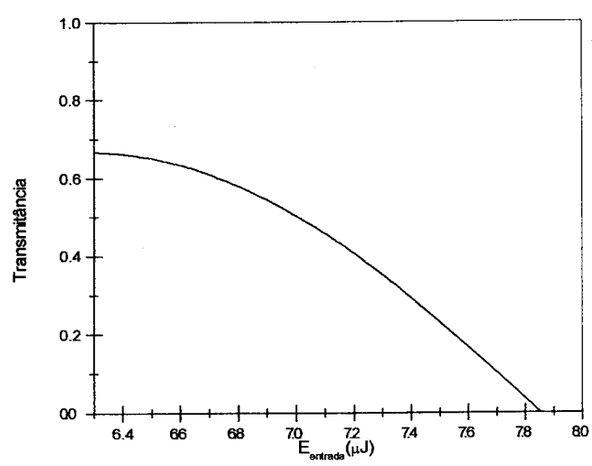


Figura 3.2 – Curva

Desta maneira, podemos definir a figura de mérito como:

$$FM = \frac{T_L}{T_{min}} \tag{3.1.1}$$

onde T_L é a transmitância no regime linear (baixas intensidades) e T_{min} é o menor valor de transmitância obtido para o limitador no regime de altas intensidades.

3.2 – TIPOS DE LIMITADORES

Até o momento, diversos tipos de limitadores já foram testados para diferentes tipos de radiação e intervalos de energia incidente. A grande maioria é baseada em fenômenos de refração e absorção não linear [2], e espalhamento devido à quebra óptica em partículas em suspensão [3]. A quebra óptica é geralmente verificada através de "flashes" provenientes do meio, resultantes da formação de plasma no mesmo [4]. Tal formação é conseqüência de um processo de avalanche de ionização eletrônica, que é iniciada pelo laser ao interagir com o material. Isso ocorre porque luz de alta intensidade pode certamente arrancar elétrons dos átomos (uma vez que a intensidade dos campos elétricos da radiação são da ordem de grandeza, ou maior do que os campos coulombianos em um átomo, que valem cerca de 10^8 V/cm). Assim, ao focalizarmos um laser no meio material, inicialmente teremos um pequeno número de elétrons ionizados, que se forem capazes de retirar energia suficiente do campo óptico, poderão ionizar mais átomos através de processos colisionais. Havendo repetições sucessivas dessas colisões, ocorrerá um aumento substancial no número de elétrons

ionizados, formando assim o plasma. Devemos tomar cuidado para não confundirmos o processo de quebra óptica com o de dano térmico induzido por laser. Neste último, o que ocorre é uma rápida conversão da energia absorvida pelo meio material em energia térmica, que faz com que ocorra um aumento de temperatura de forma a provocar dano nos meios materiais.

O tipo de mecanismo responsável pela limitação depende do material não linear utilizado na construção do dispositivo. Em função disso, a busca por novos materiais com boas propriedades ópticas não lineares vem se tornando um ramo com grande esforço em pesquisa nos últimos tempos. Cada vez mais se tem buscado materiais com bons tempos de resposta, comparado ao perfil temporal da radiação incidente, e com grandes valores de não linearidades. Dentre os materiais utilizados em dispositivos limitadores ópticos passivos podemos citar o dissulfeto de carbono (CS_2) [5], ftalocianinas e metaloftalocianinas [6], bis-ftalocianinas [7] corantes [8], nanotubos de carbono [9], e até partículas de tinta preta em suspensão [3]. A combinação dos fatores citados acima irá determinar uma maior ou menor eficiência do dispositivo de limitação, bem como nos fornecer uma variedade de possibilidades para a limitação dos diferentes tipos de radiação possíveis (quanto ao seu comprimento de onda e perfil temporal).

Dentre as configurações ópticas possíveis, destacamos a configuração óptica simples onde um material não linear é colocado no foco da primeira lente de um par de lentes, com um par de íris colocado na frente das lentes para determinação do número f do dispositivo, conforme mostra a Fig. 3.3.

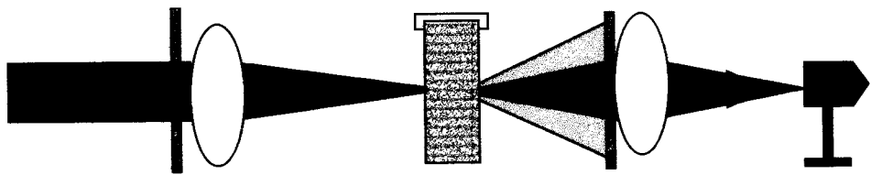


Figura 3.3 – Configuração do limitador óptico simples

Nesse tipo de limitador a eficiência do dispositivo (medido pelo valor de sua figura de mérito, FM, (eq.3.1.1)), é totalmente determinada pelo mecanismo não linear da amostra e por características ópticas tais como o foco das lentes, a abertura das íris e a posição de uma lente em relação a outra. A intensidade máxima de saída pode ser controlada pela concentração da amostra, uma vez que em geral o material utilizado é uma solução de material orgânico ou organometálico, onde tal parâmetro poder ser manipulado. Pode-se utilizar também algum líquido com grande efeito de autofocalização tal como CS_2 [10], bem como partículas suspensas em soluções, que possam a vir funcionar como centros espalhadores.

A limitação por espalhamento devido à partículas já é bem conhecida e talvez o exemplo mais familiar seja o limitador que usa suspensão de partículas de tinta preta [3]. Neste caso o meio não linear consiste de uma suspensão de partículas de tinta preta que tem dimensões da ordem de dezenas de nanometros, em água ou metanol. Para altas fluências ($F = \int I dt$), o aquecimento por absorção das partículas de tinta criam centros espalhadores de microplasma, que limitam efetivamente a fluência transmitida. Outros exemplos de limitadores baseado em espalhamento induzido por aquecimento incluem uma chave de polímero disperso em cristal líquido [11], e espalhamento por bolhas geradas por microcavitação em interface de suspensões de tinta preta e um dielétrico [12].

Pode-se também usar materiais com índice de refração não linear negativo tal que para altas intensidades temos formação de uma lente térmica. Um dispositivo como esse foi desenvolvido ao se passar um laser de argônio CW com λ=488 nm em uma cubeta de 1 cm de espessura contendo nitrobezeno[13]. Ao aumentarmos a intensidade da luz que produz a lente térmica, aumentamos a divergência do feixe e uma quantidade maior de luz é bloqueada por uma íris colocada na frente do detetor, limitando assim a energia transmitida, ver Fig.3.4. Neste dispositivo a abertura da íris determina uma maior ou menor eficiência no processo de limitação.

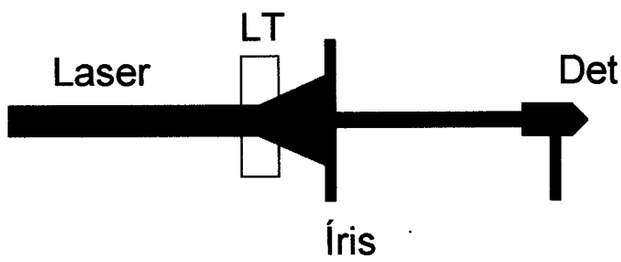


Figura 3.4 – Limitador baseado em efeito de lente térmica

O efeito de auto-focalização em dissulfeto de carbono CS_2 foi utilizado para se obter limitação óptica em radiação pulsada com 40 ps de duração em λ=1064 nm [5]. Este dispositivo usa a autofocalização para produzir aberrações de fase e quebra óptica induzida por laser, tendo uma transmissão próxima à unidade para potências de entrada abaixo da potência crítica P_c (potência acima da qual o material apresenta auto-focalização),e limitando a potência transmitida em um certo valor constante para potências acima de P_c. Uma maneira de aumentarmos a eficiência desse dispositivo é misturarmos outros compostos com propriedades não lineares que venham

como limitadores híbridos. Um dispositivo como esse foi obtido ao se dissolver corante nigrosin, que possui uma banda larga de absorção no visível, em (CS_2) [8]. Assim, depois da absorção do pulso de radiação pelo corante uma rápida relaxação não radiativa resulta em um forte aquecimento localizado no CS_2, levando à formação de uma lente térmica que desfocaliza o feixe, como resultado, parte da luz é bloqueada por uma íris próxima da lente coletora (ver Fig. 3.3), limitando assim a energia que chega ao detetor.

Uma outra forma de limitador híbrido é obtida quando colocamos partículas sólidas transparentes em um fluído com uma grande não linearidade refrativa, e cujo índice de refração a baixas intensidades case com o do sólido em suspensão. Nesse caso, quando aumentamos a intensidade incidente o efeito não linear do fluído provoca uma perda no casamento de índices fazendo com que o meio torne-se altamente espalhador. O efeito de espalhamento é usado para complementar o efeito refrativo do fluído, aumentando a eficiência do limitador. Justus *et al.* [14] desenvolveram um dispositivo deste tipo ao misturar micro-fibras de vidro à solução de nigrosin e CS_2. Isto acrescentou o espalhamento não linear à não linearidade térmica da solução, aumentando sua capacidade de limitação.

Dentre os mecanismos capazes de gerar limitação óptica, um dos mais eficientes é o de absorção saturada reversa (ASR), sendo a base do limitador óptico desenvolvido neste trabalho. Tal efeito ocorre quando a seção de choque do estado excitado é maior do que a seção de choque do estado fundamental. Quando populamos o estado excitado temos um aumento na seção de choque de absorção efetiva do material, diminuindo assim a transmissão linear do mesmo. Uma descrição mais detalhada desse fenômeno é fornecida na seção 2.5.2. Geralmente os materiais utilizados são aqueles cujas moléculas apresentam anéis macrocíclicos com

conjugação π (tal como ftalocianinas e porfirinas), pois esses materiais apresentam um forte sinal de ASR. Foi verificado que complexos de metaloftalocianinas contendo um átomo metálico central com grande valor de massa atômica exibem um aumento na sua performace da limitação para radiação com λ=532 nm e duração de nanosegundos [15]. Isto é conseqüência de um aumento na taxa de cruzamento intersistemas do estado singleto excitado para o estado tripleto, o que aumenta a população no estado com maior seção de choque de absorção durante a passagem do pulso laser. Como exemplo disto, podemos citar limitadores ópticos simples que usam ftalocianina de chumbo (PbPc) dissolvida em clorofórmio ($CHCl_3$) [2] para limitar pulsos de radiação de 532 nm com 8 ns de largura temporal. Esse dispositivo, com geometria f/5, apresentou um intervalo dinâmico de 10^3, a energia inicial para o processo de limitação foi em torno de 8 nJ e a energia máxima de saída ficou limitada em 70 nJ para uma energia incidente acima de 3 μJ . Quando comparado com um limitador equivalente baseado em efeito térmico que utiliza solução de I_2/CCl_4, este limitador baseado na ASR apresentou uma energia de início da limitação 15 vezes menor e uma transmissão a alta intensidade de 4 a 5 vezes mais baixa. Limitadores baseados em ASR que utilizaram ftalocianina de índio já foram testados e se mostraram também bastante eficientes [6].

Outra maneira de se obter limitação óptica é através da utilização de materiais denominados de cristais fotônicos, que utilizam uma variação do índice de refração para produzir limitação. Cristais fotônicos são materiais que apresentam uma modulação periódica espacial do índice de refração, e similarmente aos materiais semicondutores, apresenta intervalos de energia nos quais a propagação da luz é proibida ("band gap"), sendo então difratada ou refletida. Pode-se produzir cristais fotônicos para região do visível usando-se materiais conhecidos como vidros de

fotônicos para região do visível usando-se materiais conhecidos como vidros de nanocanais, que consistem de uma rede ordenada de buracos ou canais em uma matriz vítrea. Para a região do visível, o espaçamento entre os buracos é da ordem de 200 nm.

Para que esses materiais possam ser usados como limitadores ópticos, os nanocanais são preenchidos com algum material não linear cujo índice de refração inicialmente case com o do vidro. Assim, como não existe nenhuma modulação do índice de refração, os "gaps" das bandas desaparecerão e a transmissão é alta nesta situação. Todavia, quando luz intensa incide sobre a estrutura, o índice de refração do material não linear muda e os "gaps" das bandas passam a se pronunciar. Isto faz com que a transmissão do dispositivo caia, como em um limitador óptico. A Fig. 3.5 ilustra esse processo.

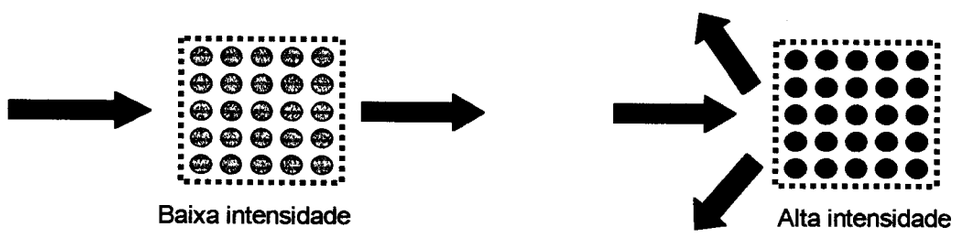


Figura 3.5 – Cristal fotônico atuando como limitador óptico

No dispositivo desenvolvido por Lin *et al.* [16] utilizou-se uma geometria óptica de f/20, conseguindo-se uma FM = 130 para pulsos com largura da ordem de milisegundos, ao preencher os buracos do cristal fotônico com o corante nigrosin. Limitação para pulsos da ordem de nanosegundos é obtida quando o material não linear utilizado para preencher os buracos é um absorvedor saturável reverso tal como a ftalocianina de chumbo.

Recentemente, Hernandez *et al.* [17] desenvolveram um dispositivo limitador onde associavam dois materiais não lineares em uma geometria óptica bifocal f/5. O arranjo experimental desse dispositivo está mostrado na Fig. 3.5: Ele consiste de uma célula de 1 cm de espessura contendo dissulfeto de carbono (CS_2) posicionado no primeiro foco e uma célula de 0.1 mm de espessura contendo ftalocianína de chumbo (PbPc) no segundo foco. As lentes L_1 e L_3 focalizam o feixe dentro das respectivas amostras e as aberturas A_1, A_2, e A_3 definem a geometria f/5 do dispositivo. L_2 e L_4 recolimam o feixe depois da primeira e da segunda células respectivamente. A abertura A_4 é colocada no plano focal da lente L_5, que tem uma distância focal de 1 m, e é usada para obtermos a energia E, que é definida como a energia que passa através de uma abertura no plano focal de 1.5 mrad.

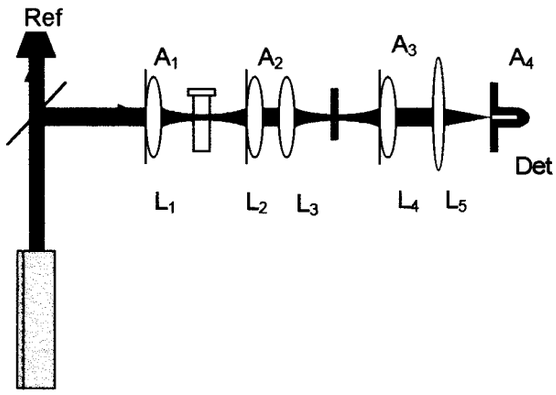


Figura 3.6 – Limitador com configuração óptica bifocal

A idéia desse dispositivo é combinar o efeito limitador dos dois materiais não lineares de maneira a obter uma maior eficiência do mesmo. O processo de limitação funciona usando a limitação do CS_2, que ocorre devido ao espalhamento provocado

por quebra óptica induzida por laser (que passa a ocorrer acima de um certo valor conhecido com potência crítica P_c), e a do PbPc que é devido a processo de absorção saturada reversa. Se usarmos como material limitador apenas a célula de PbPc (para isto retira-se o CS_2 do foco da primeira lente), tem-se que o dispositivo limitará até uma certa energia de entrada (47 μJ para a geometria de f/5 e célula de 0.1 mm de espessura, no caso de Hernadez *et al.*). Acima disso a célula com a solução sofre dano devido à alta intensidade do laser. Se usarmos somente a célula com CS_2 o processo de espalhamento gera uma limitação que é suficiente para amenizar a energia incidente sobre a célula com PbPc (essa energia é de 14 μJ para Hernadez *et al.*). Então, quando se coloca as duas células nos seus respectivos focos a célula de CS_2 protege a segunda célula aumentando o limite de dano do dispositivo (no caso de Hernandez o dispostivo funcionou até 1 mJ, que foi a máxima energia de entrada do experimento). Outras medidas feitas por Hernandez *et al.* usando uma célula de 2 cm de CS_2 e uma célula de PbPc com transmitância linear de 50%, mostraram que o dispositivo funcionou para energias de entrada de até 15 mJ, que foi o máximo conseguido no experimento, limitando a energia de saída abaixo de 1 μJ. Este resultados correspondem a uma FM de no mínimo 7500, sendo esta a mais eficiente já reportada até o momento.

3.3 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] J. S. Shirk, Optics & Photonics News, April, 19 (2000).

[2] J. S. Shirk, R. G.S. Pong, F. J. Bartolli, and A. W. Snow, Appl. Phys. Lett. **63**, 1880 (1993).

[3] K. Mansour, M. J. Soileau, and E. W. Van Stryland, J. Opt. Soc. Am. B **9**, 1100 (1992).

[4] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics,* Jonh Wiley & Sons, (1984) New York.

[5] M. J. Soileau, W. E. Williams, and E. W. Van Stryland, IEEE J. Quantum. Electronics. **QE19**, 731 (1983).

[6] J. W. Perry, K. Mansour, I. –Y. S. Lee, X.-L. Wu, P.V. Bedworth, C.-T. Chen, D. Ng, S.R. Mader, P. Miles, T. Wanda, M. Tian, and H. Sasabe, Science **273**, 1533 (1996).

[7] T. C. Wen, and I.D. Lian, Synth. Met. **83**, 111 (1996).

[8] B. L. Justus, A. L. Huston, and A. J. Campillo, Appl. Phys. Lett. **63**, 1483 (1993).

[9] X. Sun, R. Q. Yu, G. Q. Xu, T. S. A. Hor, and W. Ji, Appl. Phys. Lett. **73**, 3632 (1998).

[10] W. E. Williams, M. J. Soileau, and E. W. Van Stryland, Opt. Com. **50**, 256 (1984).

[11] F. Simoni, G. Cipparrone, C. Umeton, G. Arabia, and G. Chidichimo, Appl. Phys. Lett. **54**, 896 (1989).

[12] R. R. Michael, and C. M. Lawson, Opt. Lett. **17**, 1055 (1992).

[13] R. C. C. Leite, S. P. S. Porto, and T. C. Damen, Appl. Phys. Lett. **10**, 100 (1967).

[14] B. L. Justus, A. J. Campillo, and A. L. Huston, Opt. Lett. **19**, 673 (1994).

[15] J. W. Perry, K. Mansour, S.R. Marder, K. J. Perry, D. Alvarez Jr., and I. Choong, Opt. Lett. **19**, 625 (1994).

[16] H-B. Lin, R. J. Tonucci, and A. J. Campillo, Opt. Lett. **23**, 94 (1998).

[17] F. E. Hernández, S. Yang, E. W. Van Strylan, and D. J. Hagan, Opt. Lett. **25**, 1180 (2000).

CAPÍTULO 4 – SEÇÃO EXPERIMENTAL

4.1 – INTRODUÇÃO

Neste capítulo apresentaremos os arranjos experimentais dos limitadores construidos por nós, e discutiremos os procedimentos tomados durante o decorrer das medidas para garantir a linearidade do sistema, calibrar a intensidade de entrada e aquisicionar os dados. Também discorreremos a respeito dos materiais não lineares (porfirinas) utilizados no dispositivo, analisando a estrutura das moléculas, suas propriedade ópticas lineares e as diferenças existentes entre as propriedades fotofísicas dos mesmos, ocasionadas pela troca do íons metálico no anel central da molécula.

4.2 – CONFIGURAÇÃO SIMPLES

O dispositivo limitador com configuração simples usado por nós constitui-se numa cubeta com 1 cm de espessura contendo a amostra não linear localizada entre um par de lentes e posicionada no foco da primeira lente. A montagem experimental possui dois braços, sendo um denominado de principal (onde é posicionada a amostra) e o outro com caminho óptico semelhante, denominado de referência, que é utilizado para calibrarmos a intensidade de entrada. (ver Fig. 4.1). Na figura as lentes L_1 e L_2 possuem focos iguais 6 cm e as lentes L_3 e L_4 possuem focos iguais a 10 cm.

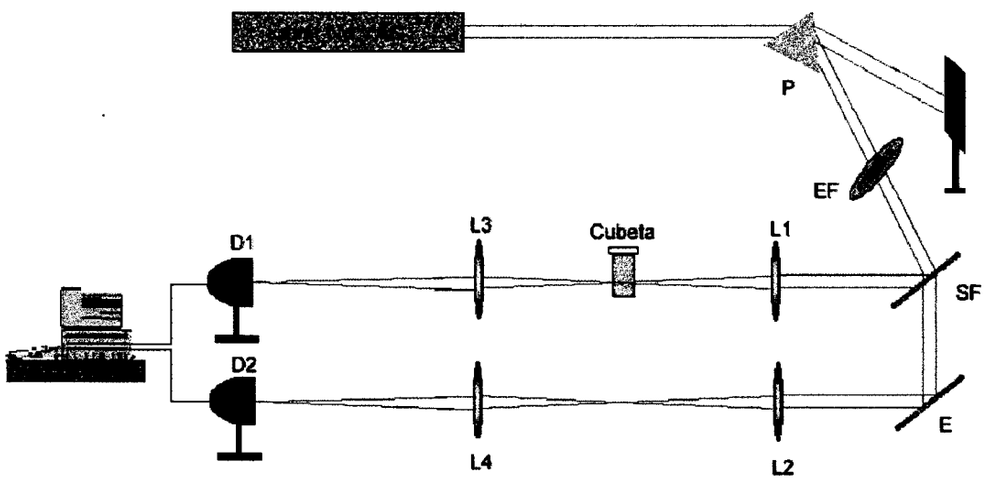


Figura 4.1 – Esquema do limitador óptico

No esquema mostrado na Fig. 4.1 utilizamos como fonte de radiação o segundo harmônico de um laser de estado sólido Nd:YAG Q-switched (Surelite, da Continuum), que fornece pulsos de 532 nm com 7 ns de duração (FWHM), operando a uma taxa de repetição de 10 Hz. O prisma P é utilizado para separar o segundo harmônico (532 nm)

do harmônico fundamental (1064 nm), fazendo com que apenas a porção com 532 nm seja utilizada no experimento. Depois de passar pelo suporte de espelhos EF (onde controlamos a intensidade de entrada substituindo espelhos com diferentes transmitâncias), o feixe incide sobre um separador de feixes de aproximadamente 50% que o separava em duas partes, uma que segue pelo caminho principal e outra que é refletida pelo espelho E na direção do caminho de referência.

É importante que durante a medida os detetores D1 e D2 trabalhem em regime linear, pois com isso podemos garantir que os efeitos não lineares são exclusivamente provenientes da amostra. Em razão disso verificamos a linearidade do sistema sempre antes de iniciarmos as medidas; para isto fazemos uma aquisição sem a cubeta com material não linear no caminho principal e dividimos o sinal do detetor D1 pelo do detetor D2. Esse procedimento também nos permite verificar o nível de flutuação do laser para o sistema, o que em nossos experimentos era algo em torno de ± 5%, além de nos fornecer a linha de referência com a qual calculamos a transmitância para medidas feitas com a amostra. Em seguida, colocamos a amostra no foco da lente L1 e utilizamos um programa desenvolvido em nosso laboratório para fazer com que a voltagem da lâmpada variasse de 1 a 1.40 KV em passos de 0.1 KV, variando assim a intensidade de entrada. Com a substituição de três espelhos no suporte EF (de substrato com a mesma espessura para evitar desalinhamento por refração) com diferentes transmitâncias conseguimos variar o intervalo de energia por pulso na entrada do limitador de 0.15 μJ a 3 mJ. A transmitância desse dispositivo à baixa intensidade, sem o material não linear e incluindo perdas por reflexão de Fresnel é de aproximadamente 21%.

Os sinais captados pelos detetores D1 e D2 são aquisicionados por um osciloscópio de 400 MHz e posteriormente os valores de pico desses sinais são

armazenados por um computador via uma placa GPIB para cada intensidade de entrada. Os valores de pico dos sinais de D1 e D2 são divididos entre si e normalizados pelo valor obtido quando a medida é feita sem a amostra não linear. Desta forma conseguimos medir o valor da transmitância para cada intensidade incidente, e com isso verificarmos sua variação com a mesma.

O detetor de referência D2 foi calibrado para cada uma das três regiões de medida através de um detetor de potência da OPHIR, modelo NOVA. Para realizarmos a calibração colocamos o detetor da OPHIR antes da lente L1 e medindo a potência média (em mW) de entrada no caminho principal. Simultaneamente medimos no osciloscópio o valor do sinal captado pelo detetor de referência D2 (em mV). Com isso obtivemos uma reta de calibração do sinal medido pelo detetor de referência (em mV) pela potência média de entrada no caminho principal (mW). Para convertermos essa reta de calibração para energia por pulso basta dividirmos o valor da potência média obtido pela taxa de repetição em que o laser opera.

4.3 – CONFIGURAÇÃO BIFOCAL

Além da configuração óptica simples, também montamos um dispositivo com configuração bifocal semelhante ao de Hernandez *et al.* [1] (mostrado na Fig. 4.2). O arranjo experimental consiste de uma cubeta de 1 cm de espessura com CS_2, posicionada no foco da lente L_1 (f=6cm), e a cubeta com 0.2 cm de espessura com porfirina base libre (TPyP) no foco da lente L_3 (f=10cm). As lentes L_2 (10 cm) e L_4 (6 cm) têm a função de recolimar o feixe após passar pelas cubetas C1 e C2, respectivamente. Já a lente L_5 (f=100 cm) focaliza o feixe no detetor D1, passando por um prisma de Dove PD e pela íris que se localiza no plano focal de L_5. A lente L_6 (f=6

cm) focaliza parte do feixe transmitido no separador de feixe para dentro do detetor de referência D2. Um fato importante é que o sistema deve ser alinhado já com a cubeta de CS_2 posicionada no caminho óptico, uma vez que a mesma apresenta efeitos ópticos lineares que modificam o foco efetivo do sistema. Os procedimentos de análise dos dados medidos, bem como a calibração da energia de entrada e a verificação da linearidade do sistema são feitos de modo semelhante ao descrito na seção 4.1, com o cuidado de que a verificação da linearidade do sistema para essa configuração era feita com a cubeta de CS_2 completamente fora do primeiro foco.

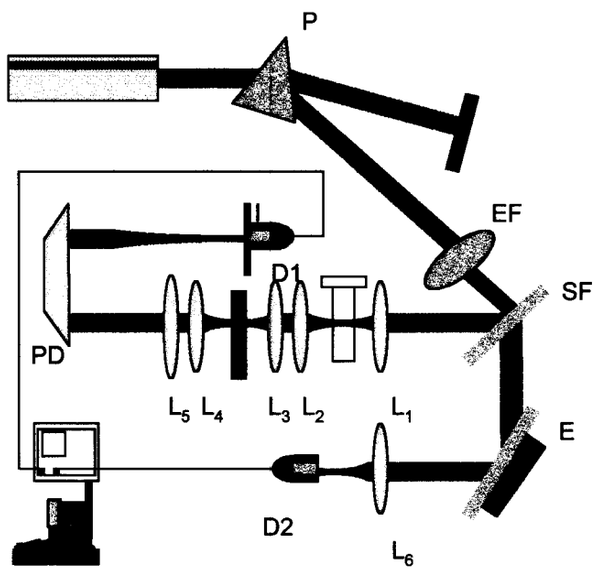


Figura 4.2 – Esquema do limitador óptico bifocal

A transmitância do sistema sem a amostra não linear no segundo foco é da ordem de 18% já considerando as perdas por reflexão de Fresnel. Nesta configuração realizamos três tipos de medidas: uma com a cubeta de CS_2 localizada no primeiro

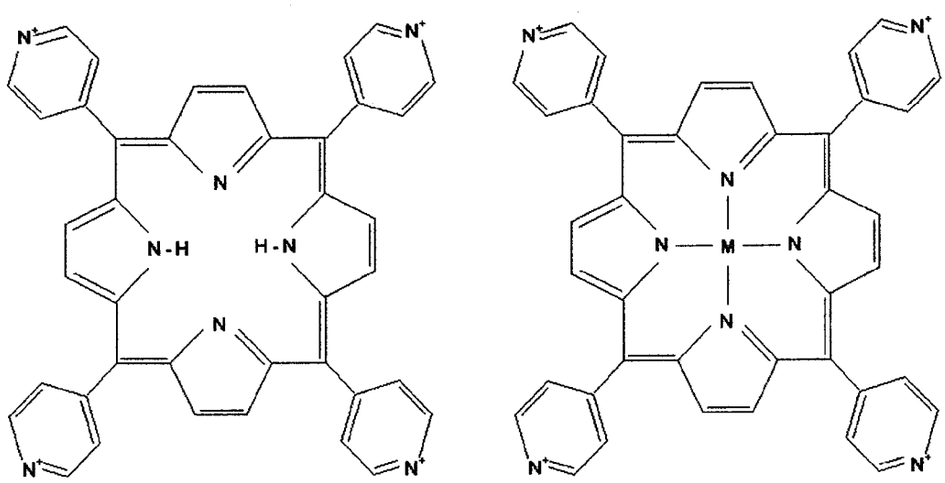
foco e sem a cubeta com TPyP no segundo foco, outra com a mesma completamente fora do primeiro foco e a cubeta com TPyP no segundo foco, e por fim medimos com a cubeta de porfirina no segundo foco e com a de CS_2 no primeiro. Com isso intencionamos verificar a importância da cubeta de CS_2 para a proteção do restante do sistema, aumentando assim sua eficiência.

4.4 – MATERIAIS UTILIZADOS

As porfirinas e metaloporfirinas constituem uma importante classe de moléculas que podem ser encontradas na natureza em uma grande variedade de formas. Por serem moléculas que possuem elétrons com alta conjugação π [2] apresentam propriedades ópticas não lineares tais como saturação da absorção, absorção saturada reversa e/ou refração dependente da intensidade. Os estudos das propriedades fotoquímicas e fotofísicas de compostos de porfirina e metaloporfirina tem atraído um especial interesse já há algum tempo, devido a sua forte absorção de luz na região do visível, suas propriedades de estado excitado (responsáveis pela limitação óptica) e as suas importantes atividades fotobiológicas [3]. No caso desta última podemos citar a fotossíntese, já que a clorofila é um tipo de metaloporfirina cujo íon central é o Mg^{2+} [4]. As metaloporfirinas também desempenham um importante papel em processos bioquímicos, sendo a ferro-porfirina relacionada tanto ao transporte de oxigênio como à transferência de elétrons na hemoglobina [5].

Das várias aplicações das porfirinas, podemos citar a sua capacidade como limitador óptico via processo de absorção saturada reversa (sendo este caso o cerne deste trabalho), e também a sua utilização em terapias denominadas de fotodinâmicas (PDT) contra o câncer, onde a mesma é utilizada na detecção e extirpação de tecidos

cancerosos devido a sua grande afinidade por estes. Nos limitadores desenvolvidos neste trabalho, utilizamos como material não linear soluções de tetrapiridilporfirina (TPyP) também denominadas de porfirina base livre dissolvida em clorofórmio ($CHCl_3$), e metalotetrapiridilporfirinas (MTPyP) dissolvidas em uma solução de 10% de $MeOH/CHCl_3$, simplificadamente denominadas de metaloporfirina. Essas moléculas foram sintetizadas segundo a referência [6]. A estrutura das tetrapiridilporfirinas possue um anel central com 16 átomos, tendo a contribuição de quatro anéis pirrólicos que estão ligados por átomos de carbono através de uma ligação coordenada π.Também possuem quatro grupos piridinas ligadas aos meso carbonos, podendo ser estabilizada por um átomo metálico central no caso das metaloporfirinas ou dois átomos de hidrogênio no caso da porfirina base livre, os quais estão fracamente ligados aos átomos de nitrogênio (Fig. 3.6a e 3.6b). Neste trabalho utilizamos metaloporfirinas, com íons centrais Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}.



(a) (b)

Figura 4.3: (a) estrutura da base livre (b) porfirina metaloporfirina

Pode-se ver na Fig. 4.3 que os diversos tipos de porfirinas existentes possuem em comum um macrocíclo de elétrons π. Devido a esse sistema de elétrons π-conjugados, as transições eletrônicas encontram-se na faixa do visível e ultravioleta, possuindo de um modo geral duas bandas no espectro de absorção. A banda entre 500 e 600 nm é chamada banda Q e a outra por volta de 400 nm, é chamada banda B ou banda Soret, sendo algumas ordens de grandeza mais intensa que a primeira. Na porfirina base livre a banda Q é subdividida em quatro sub-bandas, sendo duas associadas a dois ramos vibracionais. Com a inclusão do metal no macrocíclo estas quatros bandas se reduzem a apenas duas; todavia a banda B permanece a mesma, salvo pequenos desvios. A intensidade e a posição das bandas dependem da natureza dos íons substituintes. Os espectros de absorção mostrando as respectivas bandas Q (que é a banda excitada pelo o comprimento de onda usado nos experimentos) dos materiais utilizados neste trabalho são mostrados na Fig. 4.4.

Esses espectros de absorção foram medidos num espectrômetro Carry 17 com o uso de uma cubeta de 2 mm de espessura, sendo as concentrações das soluções da ordem de 10^{16} moléculas/cm^3. De acordo com os espectros de absorção podemos ver que para uma radiação com 532 nm (comprimento de onda da radiação utilizado nos experimentos) apenas a banda Q é excitada.

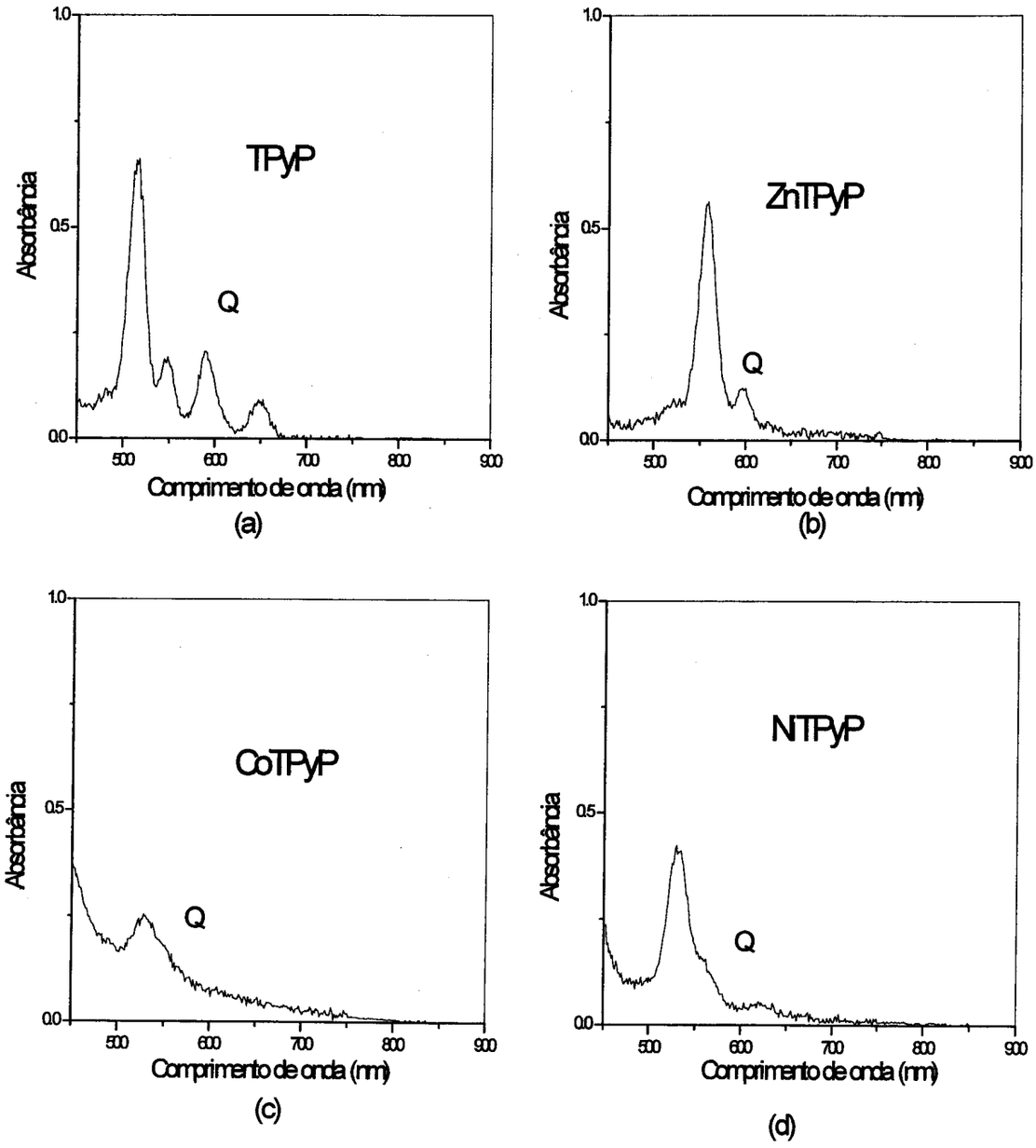


Figura 4.4 – Espectros de absorção linear (a) porfirina base livre, (b) níquel porfirina, (c) cobalto porfirina e (d) zinco porfirina

Em relação as suas propriedades fotofísicas, as porfirinas podem ser definidas como regulares ou irregulares. As porfirinas regulares são aquelas cujos espectros de absorção e emissão são determinados essencialmente pelos elétrons π do anel porfirínico, sofrendo apenas uma pequena perturbação dos anéis dos substituintes centrais. São exemplos desta classe de porfirinas a porfirina base livre e as metaloporfirinas cujo íon central são íons de camadas fechadas (camada d^0 ou d^{10}). Íons metálicos que possuem essa propriedade encontram-se nos grupos: IA, IIA, IIIA, IIB, IIIB, IVB e VB da tabela periódica. Metaloporfirinas dos grupos IVA e VA e que possuem altos estados de oxidação (Si(IV), Ge(IV), Sn(IV), Pb(IV), P(V), As(V), Sb(V)) também possuem uma configuração de camada fechada sendo portanto classificadas como porfirinas regulares. As porfirinas irregulares possuem íons metálicos de transição com diferentes estados de valência, sendo as camadas d e f incompletas. Nessas porfirinas os elétrons das camadas não preenchidas interagem fortemente com os elétrons π do anel porfirínico, provocando uma perturbação significante nas propriedades fotofísicas em comparação às porfirinas regulares. As propriedades de absorção e emissão são alteradas, e os tempos de vida de estado excitado tornam-se curtos, apresentando ausência de fluorecência. Entre as porfirinas utilizadas neste trabalho temos que a zinco porfirina (ZnTPyP) e a porfirina base livre classificam-se como porfirinas regulares, enquanto que a cobalto porfirina (CoTPyP) e a níquel porfirina (NiTPyP) são porfirinas irregulares. Nos resultados das medidas de limitação óptica que serão apresentados no próximo capítulo tal fato influenciou bastante as propriedades limitadoras dos materiais, sendo o comportamento da CoTPyP semelhante ao da NiTPyP, e o TPyP semelhante ao da ZnTPyP, como esperado.

4.5 – REFERÊNCIAS BIBLOGRÁFICAS

[1] F. E. Hernández, S.Yang, E. W. V. Stryland and D. J. Hagan, Opt. Lett.**25**,1180 (2000).

[2] I. E. Borissevitch, N. Rakov, G. S. Maciel, and C. B. de Araújo, Nonl. Opt. **00**, 1 (2000).

[3] K. Kalyanasundaram, *Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes*, Academic Press, (1992) San Diego,.

[4] D. Voet and J. G. Voet, *Biochemistry*, Jonh Wiley & Sons Inc., Second Edition, New York.

[5] K. M. T. de Oliveira, *Estudo Quântico Semi-Empírico I.N.D.O de Monômeros e Dímeros de Ferro-Porfirina*, Dissertação de mestrado apresentada ao IQSC, USP (1996).

[6] L. R. Dinelli, *Metaloporfirinas Bimetaladas com A 5, 10, 15, 20 piridilporfirina contendo complexos fosfínicos de rutênio periféricos*, Dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Química da UFScar, (1999).

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 – INTRODUÇÃO

Neste capítulo apresentamos um estudo comparativo, via figura de mérito, dos limitadores ópticos utilizando porfirinas (TPyP) e metaloporfirinas (MTPyP) como meio não linear. Discutimos o modelo fenomenológico de cinco níveis utilizado para ajustar as medidas, com o qual obtivemos os valores de parâmetros espectroscópicos tais como seção de choque de estado excitado, tempo de decaimento e tempo de cruzamento intersistemas do sistema singleto para o tripleto. As seções de choque do estado fundamental para cada um dos materiais foram obtidas dos espectros de absorção (Fig. 3.7) uma vez que conhecíamos os valores das respectivas concentrações moleculares. Obtidos os parâmetros espectroscópicos do estado excitado calculamos a dinâmica de população dos níveis moleculares durante a interação com um pulso de duração de 7 ns (perfil temporal utilizado no experimento)

supondo ser o pulso uma caixa quadrada de intensidade I_o. Apresentamos também os resultados experimentais obtidos com um limitador construído com uma geometria óptica bifocal no qual utilizamos como meios limitadores a porfirina base livre (TPyP) em uma cubeta de 0.2 cm de espessura e dissulfeto de carbono CS_2 em uma cubeta de 1 cm de espessura. Neste caso verificamos a eficiência do CS_2 como material protetor do absorvedor saturável reverso.

5.2 – A LIMITAÇÃO ÓPTICA E O MODELO FENOMENOLÓGICO

5.2.1 – Resultados da limitação

A capacidade de limitação das porfirínas (TPyP, ZnTPyP, CoTPyP e NiTPyP), foi investigada utilizando a geometria óptica simples [1] como descrita no Cap. 3, onde medimos a transmissão não linear em função da energia de entrada. O comportamento dos resultados indica uma limitação por absorção saturada reversa (ver seção 2.5.2), sendo este efeito não linear já reportado na literatura para porfirínas semelhantes as utilizadas por nós [2,3]. As Fig. 5.1 e 5.2 apresentam os resultados obtidos para os experimentos de limitação óptica, onde a transmitância e a energia de saída são mostradas em função da energia de entrada (círculos abertos) juntamente com as curvas de ajustes teórico, obtidas através do modelo fenomenológico (linhas sólidas) para cada uma das porfirínas. A queda da transmitância assim como a mudança da tangente da curva de energia de saída caracterizam o processo de limitação óptica para esses materiais, sendo a figuras de mérito calculadas das curvas de transmitância (eq. 3.1.1), a partir dos resultados experimentais das Fig. 5.1 e 5.2.

INFORMAÇÃO

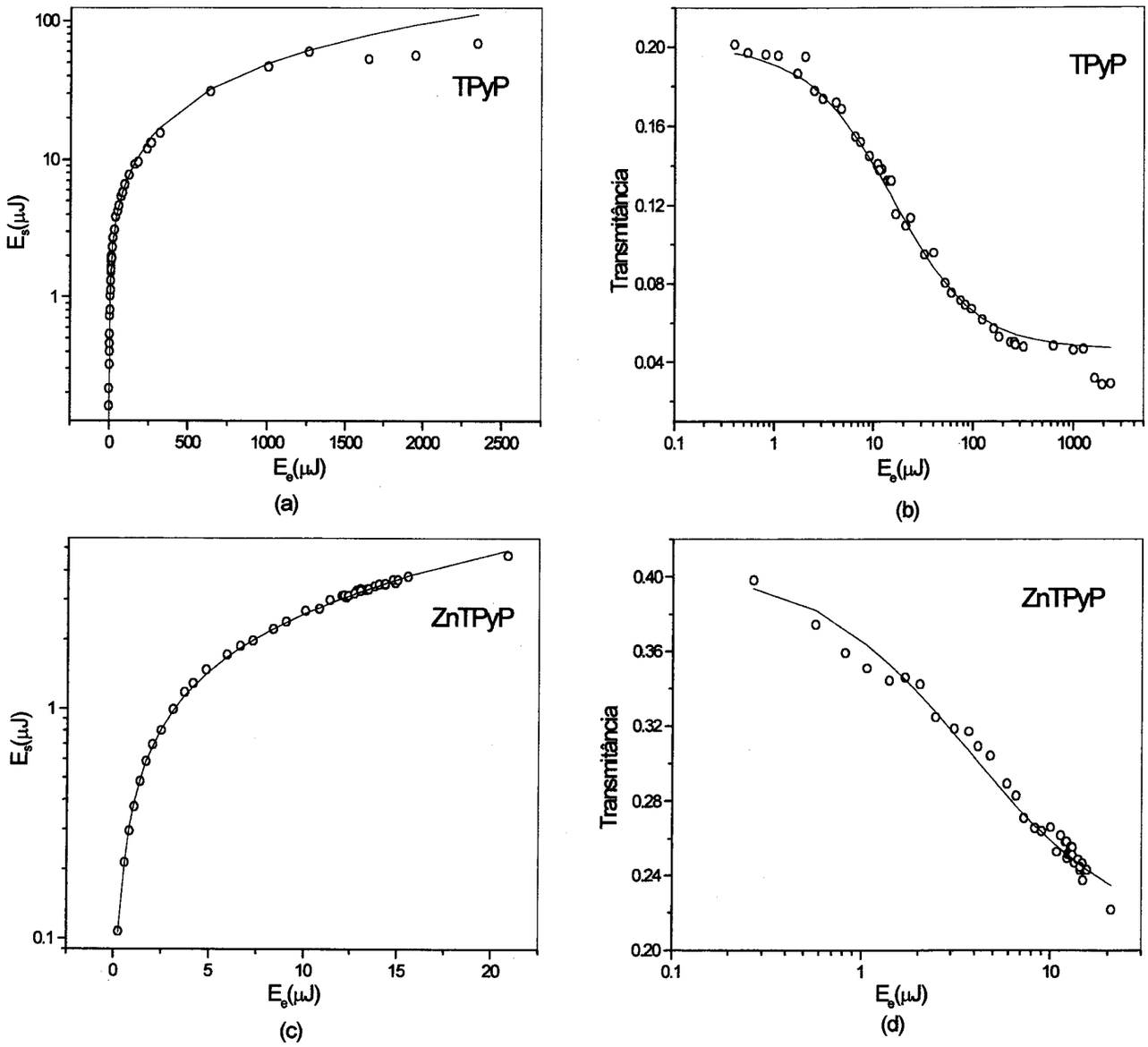


Figura 5.1 – Energia de saída e transmitância em função da energia de entrada para (a) e (b) TPyP e (c) e (d) ZnTPyP. Os círculos abertos são os resultados experimentais e as linhas sólidas os ajustes teóricos.

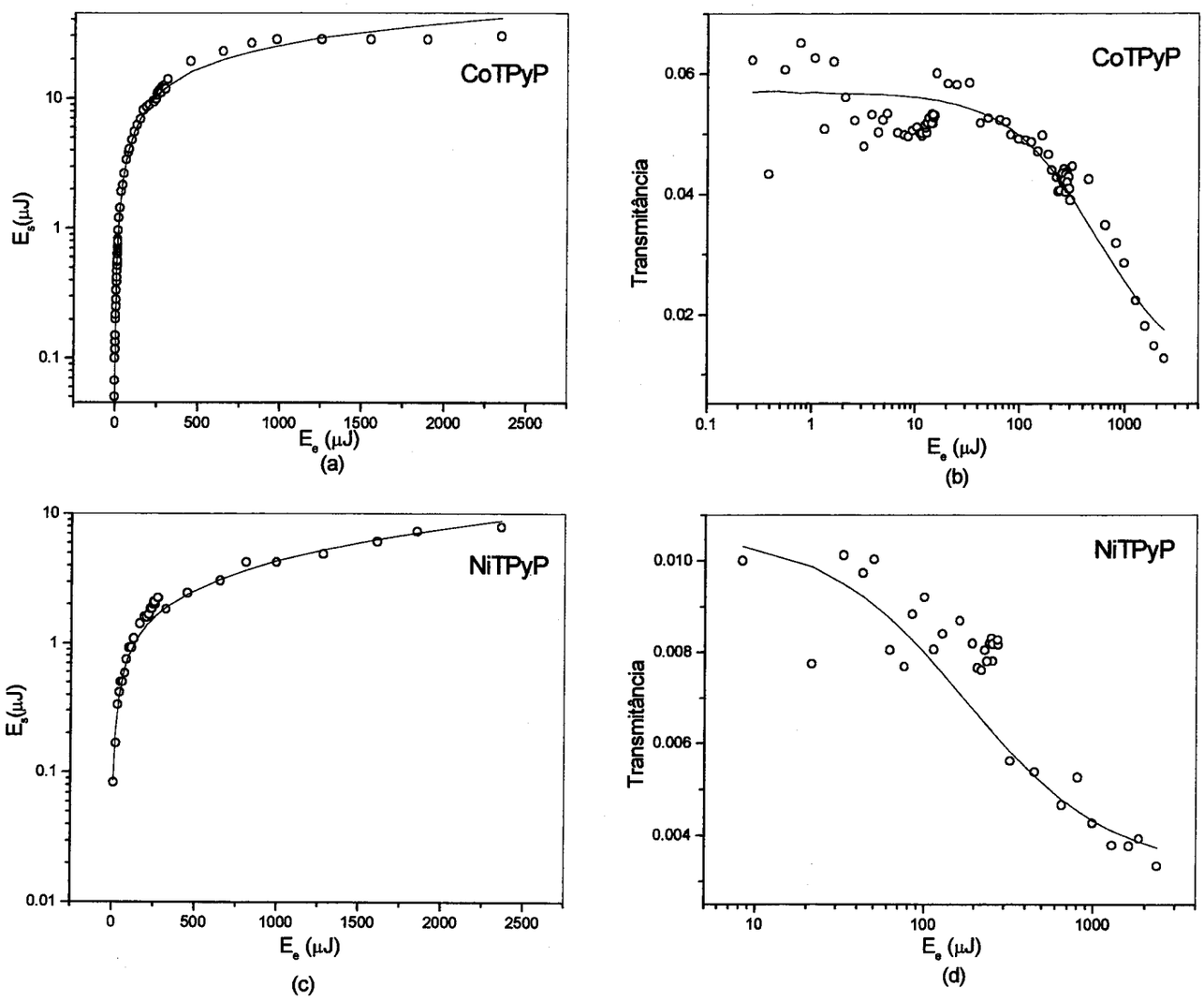


Figura 5.2 – Energia de saída e transmitância em função da energia de entrada para (a) e (b) CoTPyP e (c) e (d) NiTPyP. Os círculos abertos são os resultados experimentais e as linhas sólidas os ajustes teóricos.

A Tabela 5.1 mostra os valores das figura de mérito para o limitador de geometria simples com cada uma das porfirinas utilizada nos experimentos, juntamente com as respectivas concentrações.

Tabela 5.1 – Figuras de mérito obtidas dos dados experimentais das Fig 5.1 e 5.2

Material	Concentração (10^{16} cm^{-3})	FM
TPyP	8.9	7.7
ZnTPyP	6	1.9
CoTPyP	6.2	6
NiTPyP	6.6	3.3

5.2.2 – O modelo teórico

O modelo teórico utilizado foi um modelo de cinco níveis, com um estado fundamental singleto $|0\rangle$, dois estados singletos excitados $|1\rangle$ e $|2\rangle$, e dois estados tripletos excitados $|3\rangle$ e $|4\rangle$, conforme mostra a Fig. 5.3. Esse modelo é usualmente utilizado para explicar as propriedades fotofísicas de complexos de porfirina e é apresentado na Ref. [4]. A banda Q corresponde à transição $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$, sendo a única excitada pelo comprimento de onda utilizado nas medidas (λ= 532 nm) [5].

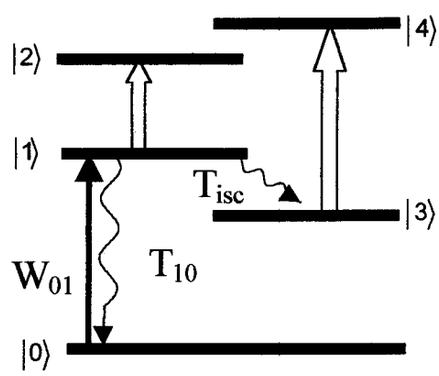


Figura 5.3 – Diagrama de níveis do modelo utilizado para simular os resultados experimentais

As moléculas excitadas para o nível $|1\rangle$ podem tanto decair radiativamente para o nível $|0\rangle$, como podem sofrer um cruzamento intersistemas para o estado tripleto $|3\rangle$, com um tempo de cruzamento T_{isc}. Estamos considerando que os estados excitados singleto $|2\rangle$ e tripleto$|4\rangle$ tem um tempo de vida muito curto, não conseguindo ambos serem populados, e que o tempo de decaimento do estado tripleto $|3\rangle$ para o estado fundamental $|0\rangle$ é infinito comparado com a largura temporal do pulso de radiação, o que faz com que ele $|3\rangle$, não seja despopulado via decaimento para o estado fundamental.

No modelo supomos um pulso com perfil temporal de uma caixa quadrada com intensidade I_o e largura temporal de 7 ns, a qual é subdividida em setenta pedaços de 0.1 ns. Este procedimento nos permite simular a influência do efeito de absorção saturada reversa dentro do próprio pulso. Como a espessura da cubeta que contém a amostra é de 1 cm, e como a distância percorrida pelo pulso em um tempo de 7 ns é de aproximadamente 2 m, podemos supor que a amostra é fina. Isto faz com que o coeficiente de absorção seja função apenas do tempo, não sendo função da posição z. Tal suposição simplifica consideravelmente a resolução do sistema de equações que determina a evolução dinâmica do coeficiente de absorção. Uma descrição detalhada do programa numérico utilizado para simular o modelo teórico é fornecida no apêndice, ao final da tese. A dinâmica de interação do pulso de luz com as moléculas de porfirina é obtida através da solução numérica do sistema de equações de taxa que descreve as frações de moléculas em cada estado do sistema de cinco níveis mostrado na Fig 5.3. Estas equações são:

$$\frac{dn_o}{dt} = -n_o W_{01} + \frac{n_1}{\tau_{10}} \tag{4.2.1}$$

$$\frac{dn_1}{dt} = n_o W_{01} - \frac{n_1}{\tau_{10}} - \frac{n_1}{\tau_{isc}} \tag{4.2.2}$$

$$\frac{dn_3}{dt} = \frac{n_1}{\tau_{isc}} \tag{4.2.3}$$

onde $W_{01} = \frac{\sigma_{01} I}{h\nu}$ é a taxa de transição $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$, sendo σ_{01} a seção de choque do estado fundamental, I a intensidade do pulso, h a constante de Planck e ν a freqüência da radiação. τ_{10} e τ_{isc} são respectivamente o tempo de decaimento do estado $|1\rangle$ para o estado $|0\rangle$ e o tempo de cruzamento intersistema. Resolvendo o sistema de equações de taxa, temos em mãos a dinâmica da fração de moléculas em cada nível, n_i, e com isso podemos determinar a evolução temporal da absorção não linear ao interagir com cada pulso através de :

$$\alpha(t) = N\left\{ n_0\sigma_{01} + n_1\sigma^{s}_{exc} + n_3\sigma^{T}_{exc} \right\} \tag{4.2.4}$$

sendo N a concentração molecular da solução e σ^{s}_{exc} e σ^{T}_{exc} as seções de choque dos estados excitados. Na Tabela 5.2 apresentamos parâmetros obtidos através do ajuste dos dados experimentais, lembrando que os valores das seções de choque do estado fundamental foram obtidos das medidas de absorbância.

Tabela 5.2 – Valores dos parâmetros espectroscópicos extraídos das medidas de absorbância e do ajustes das medidas de absorção não linear

	TPyP	ZnTPyP	CoTPyP	NiTpyP
σ_{01} ($x10^{-17}cm^2$)	1.8	1.5	4.6	6.8
σ^{s}_{exc} ($x10^{-17}$ cm^2)	2.2	2	6.5	8
σ^{T}_{exc} ($x10^{-17}cm^2$)	9.6	3.6	15	11
τ_{10} (ns)	0.18	2	$2x10^{-3}$	$5x10^{-3}$
τ_{isc} (ns)	15	6	25	15

Com base nos resultados obtidos, e usando o modelo de cinco níveis para calcular os parâmetros espectroscópicos, foi possível simular a dinâmica das moléculas nos estados durante a interação da radiação com as soluções de porfirina. As populações são determinadas apenas para os níveis $|0\rangle, |1\rangle$ e $|3\rangle$, uma vez que o nosso modelo supõe que os níveis $|2\rangle$ e $|4\rangle$ não são significativamente populados. A simulação foi feita supondo uma intensidade do feixe de entrada de $6x10^7$ W/cm^2 para porfirinas regulares, e de $6.7x10^9$ W/cm^2 para porfirinas irregulares. Notamos que a intensidade para a qual as porfirinas irregulares exibem modificação apreciável na população é da ordem de 100 vezes maior do que para as porfirinas regulares. A simulação das porfirinas irregulares para intensidades da ordem das utilizadas com as regulares mostrou não haver modificação significativa das populações. Essas dinâmicas de população são mostradas nas Fig 5.4 e 5.5

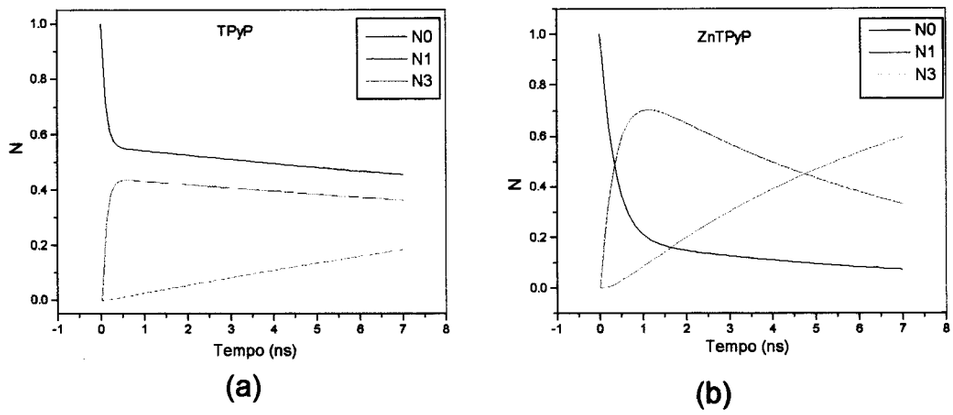


Figura 5.4 – Dinâmica populacional para: (a) TPyP e Zn TPyP

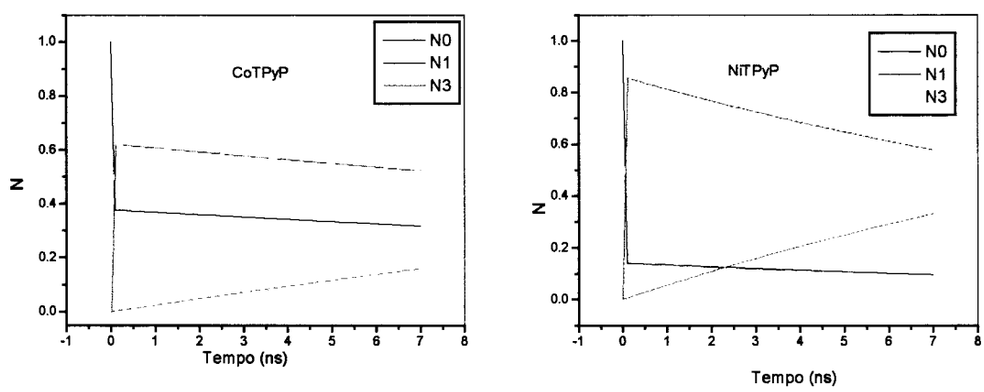


Figura 5.5 – Dinâmica populacional para: (a) CoTPyP e (b) NiTPyP.

5.2.3 – Limitação com configuração bifocal

Uma outra configuração óptica utilizada neste trabalho foi a configuração óptica bifocal [6], montada como descrito no Cap. 4, onde utilizamos a porfirina base livre como absorvedor saturável. O resultado obtido com essa configuração é mostrado na Fig. 5.6. Nele podemos ver medidas feitas com o CS_2 fora (círculos abertos) e no

(quadrados cheios) primeiro foco do limitador, bem como medidas da limitação apenas com o CS_2 (triângulos verdes). Fica aparente, do resultado mostrado na Fig. 5.6, que o CS_2 protege a segunda cubeta de danos pois esta não sofre danos quando a medida é feita com o CS_2 posicionado no primeiro foco do dispositivo. Todavia, ao retiramos o CS_2 do primeiro foco, a cubeta localizada no segundo veio a denificar-se para uma energia de entrada um pouco menor do que 500 μJ.

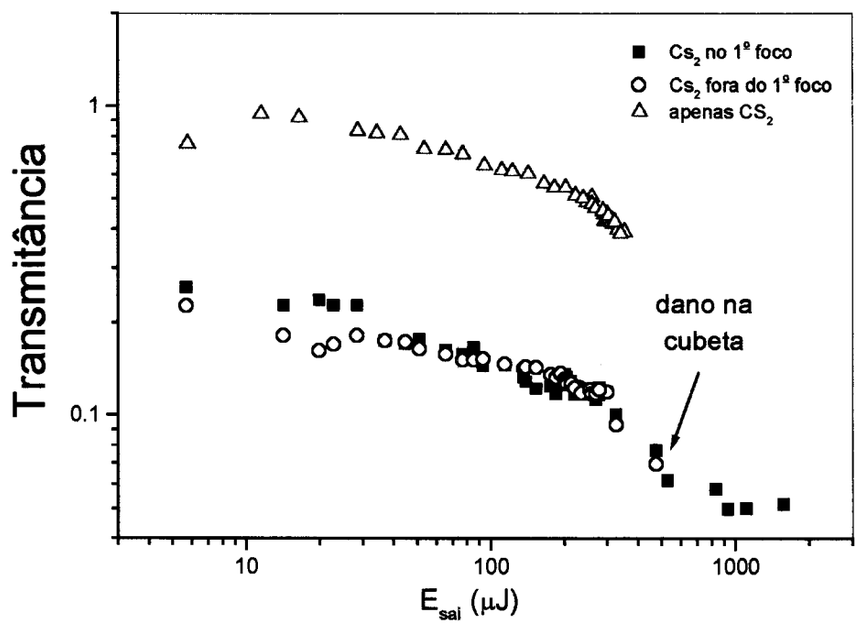


Figura 5.6 – Limitação óptica com configuração óptica bifocal

Este resultado era esperado, uma vez que a idéia apresentada para este tipo de limitador é associar os mecanismos não lineares de dois ou mais materiais, visando uma maior eficiência do dispositivo. Com isso podemos ver a importância do efeito do CS_2 no primeiro foco evitando que a intesidade incidente na cubeta com absorverdor

ultrapasse o valor para o qual a mesma sofre dano. Devemos frisar que a limitação recebe contribuições dos dois efeitos, sendo o absorvedor o material que determina a transmitância mínima a ser alcançada pelo dispositivo. A função do CS_2 é a de evitar ou retardar ao máximo que a intensidade para a qual a segunda cubeta se danifique seja alcançada. Isso aumenta o intervalo de energia de entrada para o qual o absorvedor continua operando. Nosso objetivo com esse experimento foi o de testar essa nova geometria, no intuito de no futuro estudarmos novos absorvedores saturáveis reversos com essa nova e eficiente configuração, visando com isso conseguirmos limitadores com figuras de mérito com grandes valores (da ordem de 10^4).

5.2.4 – Discussões

Os resultados obtidos mostraram um processo de limitação para a geometria óptica utilizada (≈f/7,5), sendo este satisfatoriamente ajustado por um processo de absorção saturada reversa simulado por um sistema de cinco níveis. As soluções de TPyP e ZnTPyP apresentam um início de limitação óptica para intensidade da ordem de $3x10^6$ W/cm^2, que é cerca de 100 vezes menor do que a energia a partir da qual as soluções de CoTPyP e NiTPyP começam seu processo de limitação, sendo a intensidade inicial para estes últimos da ordem $2x10^8$ W/cm^2. Em relação à energia máxima em que as soluções ainda limitam, tanto a solução de TPyP como as soluções de CoTPyP e NiTPyP, continuaram a limitar até o sistema atingir a máxima intensidade de entrada possível, que é da ordem de $6.7x10^9$ W/cm^2, enquanto que a solução de ZnTPyP sofreu fotodegradação para intensidades próximas de $6.6x10^7$ W/cm^2. Este fato prejudica a eficiência dos limitadores baseados em ZnTpyP, embora a princípio o

mesmo pareça ser um bom limitador, por ter seu processo de ASR ativado para uma intensidade duas ordens de grandeza menor em comparação ao CoTPyP e NiTPyP. Podemos ver claramente através da Fig. 5.3, que mostra a densidade populacional de moléculas que as soluções de TPyP e ZnTPyP tem seus processos de ASR já ativados para intensidades da ordem $6x10^7$ W/cm^2, estando seu estado tripleto satisfatoriamente populado ao longo da interação com o pulso de luz. Todavia, as soluções de CoTPyP e NiTPyP ainda não sofreram mudanças significativas nas suas populações, embora os parâmetros espectroscópicos de estado excitado (τ_{isc}, σ^T_{exc} e σ^S_{exc}) encontrados sejam da mesma ordem de grandeza para todos os materiais estudados. Isto ocorre, provavelmente pelo fato do o tempo de vida do primeiro estado excitado do sistema singleto, ser muito mais rápido para o CoTPyP e NiTPyP do que para o TPyP e ZnTPyP (ver Tabela 5.2). Isto faz com que seja muito mais difícil despopular o estado fundamental, fazendo com que o efeito de ASR para CoTPyP e NiTPyP precisem de intensidades maiores para se manifestar. Em função desses fatos, o material que apresentou a melhor eficiência no processo de limitação foi o TPyP, apresentando a maior figura de mérito (ver Tabela. 5.1), sendo seguido pelo: CoTPyP, NiTPyP e ZnTPyP.

As seções de choque de estado fundamental obtidas das medidas de absorção linear, bem como os tempos de vida do primeiro estado singleto excitado estão em bom acordo com resultados obtidos para a TTP (tetrafenilporfirina) reportados na literatura [7]. Isto é esperado uma vez que a diferença entre as porfirinas estudadas neste trabalho TPyP e as TPP é a troca do grupo piridil, (ligados aos mesocarbonos do anel porfirinico) pelo grupo fenil. Tal fato não altera significativamente as propriedades espectroscópicas das porfirinas uma vez que as mesmas são devidas principalmente aos elétrons do anel porfirínico. Dependendo do caso, também dependem do dopante

central do anel, mas não dos grupos periféricos ligados aos mesoscarbonos quando estes são moléculas semelhantes (como fenil e piridil). Já as propriedades de estado excitado foram obtidas do ajuste, como variáveis de entrada do programa. Isso pode fazer com que as mesmas contenham erros consideráveis uma vez que podíamos ter outro grupo de valores para τ_{isc}, σ_{exc}^{S} e σ_{exc}^{T}, que ajustassem satisfatoriamente os resultados experimentais. Todavia, como a nossa principal preocupação neste trabalho é construirmos os dispositivos de limitação e verificarmos a capacidade limitadora dos materiais, tal fato pode ser considerado de importância secundária. Medidas com técnicas de óptica não linear tais como varredura-Z com trem de pulsos (VZTP) [8], pump-probe, fluorescência resolvida no tempo, entre outras, que são capazes de nos fornecer algumas dessas variáveis, serão realizadas no intuito de entendermos melhor os aspectos fundamentais da dinâmica de interação dessas moléculas com a luz, bem como nos fornecer parâmetros de estado excitados mais precisos.

A fato do comportamento da TPyP ser parecido com o da ZnTPyP, e o da CoTPyP parecido com o NiTPyP, pode ser interpretado de uma maneira geral, notando-se que as porfirnas TPyP e ZnTPyP são regulares, onde o constituinte central do anel porfirínico não interage substancialmente com os elétrons do anel, devido ao fato de não possuírem elétrons desemparelhados em camadas vazias. Portanto as propriedades espectroscópicas do material são determinadas inteiramente pelos elétrons π conjugados do anel. Já as porfirinas CoTPyP e NiTPyP, são irregulares, onde os íons metálicos centrais possuem camadas d e f semipreenchidas e por isso interagem de forma significativa com os elétrons π conjugados do anel porfirínico, alterando assim suas propriedades espectroscópicas.

5.3 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] J. S. Shirk, Opt. Phot. News, 19 April (2000).

[2] I. E. Borissevitch, N. Rakov, G. S. Maciel, and C. B. de Araújo, Nonlin. Opt. **00**, 1 (2000).

[3] W. Su, and T. M. Cooper, Chem. Mater **10**, 1212 (1998).

[4] K. Kalyanasundaram, *Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes*, Academic Press, (1992) San Diego,.

[5] K. M. T. de Oliveira, *Estudo Químico Quântico Semi-Empírico I.N.D.O.de Monômeros e Dímeros de Ferro-Porfirina*, Dissertação de mestrado apresentada ao IQSC – USP (1996).

[6] F. E. Hernández, S. Yang, E. W. Van Strylan, and D. J. Hagan, Opt. Lett. **25**, 1180 (2000).

[7] W. Blau, H. Byrne, W. M. Dennis, and J. M. Kelly, Opt. Com. **56**, 25 (1985).

[8] L. Misoguti, C. R. Mendonça, and S. C. Zilio, Appl. Phys. Lett. **74**, 1531 (1999).

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho foram construídos e testados limitadores ópticos com duas configurações ópticas diferentes: a configuração simples (≈f/7,5) e a bifocal. O primeiro é baseado no processo de absorção saturada reversa do composto tetrapiridilporfirina (TPyP) e de algumas metalotetrapiridilporfirnas (MTPyP), e o segundo é baseado na associação do efeito de autofocalização do CS_2 e no efeito de ASR da TPyP. Os íons metálicos utilizados para substituir o H_2 no centro do anel da TPyP foram: zinco, cobalto e níquel.

Para o limitador simples concluímos que todos os compostos aqui analisados apresentaram efeito de ASR, funcionado então como dispositivo limitador óptico. Todavia, suas figuras de mérito apresentaram um valor baixo quando comparadas com outros limitadores reportados na literatura. Isso se deve provavelmente a uma baixa eficiência desses complexos de porfirina na geração de ASR, bem como ao fato de que a própria configuração geométrica do dispositivo não estar otimizada, sendo tal otimização um dos problemas a serem resolvidos no futuro.

Quando comparados entre si podemos listar em ordem decrescente de figura de mérito os limitadores baseados em: TPyP>CoTPyP>NiTPyP>ZnTPyP. Os processos de limitação da TPyP e ZnTPyP começam para intensidades muito menores do que para CoTPyP e NiTPyP. Tal comportamento se deve provavelmente ao fato de que tanto a TPyP e a ZnTPyP são porfirinas regulares, ou seja o dopante central perturba de forma muito débil os elétrons do anel conjugado devido ao fato serem átomos de camada preenchida. Já a CoTPyP e a NiTPyP são porfirinas irregulares, ou seja, nesses casos os íons centrais (Co^{+2} e Ni^{+2}) são metais com camadas d semi-preenchidas, que interagem de maneira considerável com os elétrons do anel porfirínico. Essa interação gera acoplamentos spin-órbita através de termos de troca de Coulomb que são capazes de diminuir o tempo de vida do estado excitado singleto. Nossas simulações verificam que apenas o tempo de decaimento do primeiro estado excitado singleto para o estado fundamental diminui(T_{10}, no diagram da Fig. 5.3) , enquanto o tempo de cruzamento intersistema (T_{isc}, Fig. 5.3) aumenta no caso do Co^{+2} e Ni^{+2} comparados com os resultados para o átomo de Zn^{+2}. Levando em consideração que em nossas análises (ver modelo da Fig. 5.3) supomos o tempo de decaimento do estado tripleto excitado para o estado fundamental (esta é uma forma de despopularmos o estado de maior seção de choque de absorção) infinito comparado com a largura do laser utilizado, temos que a diminuição de T_{10} com o aumento de T_{isc} fazem com que ocorra uma diminuição do efeito de ASR. Embora o composto de ZnTPyP apresente bons parâmetros de estado excitado para geração de ASR, ele apresentou problemas de fotodegradação para energias de entrada da ordem de 500 μJ, o que faz com que sua eficiência como limitador óptico fique comprometida.

Os resultados obtidos para os parâmetros espectrosópicos, tanto das medidas de absorção linear quanto dos ajustes teóricos estão de acordo com resultados obtidos na literatura para compostos semelhantes, e mostram que esses compostos possuem uma

pequena razão entre as seções de choque de absorção do estado excitado e do estado fundamental. Isto explica os baixos valores de FOM obtidos para os limitadores.

Futuramente pretendemos estudar a influência de novos íons metálicos centrais e de grupos periféricos, ligados tanto aos mesocarbonos quanto aos carbonos do grupo pirrólicos, sobre esses parâmetros. Para isso utilizaremos técnicas capazes de observar a evolução dinâmica dos efeitos, visando com isso obtermos limitadores mais eficientes.

Com a configuração bifocal obtivemos resultados que mostraram a eficiência do CS_2 no primeiro foco como protetor do absorvedor saturável. Infelizmente, por ser o nosso dispositivo limitado a energias de entrada de no máximo 3 mJ não pudemos, alcançar a máxima energia até onde ele poderia ser capaz de funcionar sem sofrer algum tipo de dano, seja ele na cubeta ou no próprio material.

Pretendemos no futuro melhorar o sistema de controle de energia de entrada visando obtermos energias de entrada muito superiores a essas, e com isso sermos capazes de construir limitadores com grandes figuras de mérito, uma vez que a configuração bifocal se mostrou a mais eficiente até o momento.

APÊNDICE – PROGRAMA DE AJUSTE DO MODELO DE CINCO NÍVEIS

O modelo de cinco níveis para um absorvedor saturável reverso utilizado neste trabalho para ajustar as medidas de limitação óptica é simulado por um programa feito no software "*Matemática*" que resolve numericamente o sistema de equações de taxa para as populações n_i.

A suposição de ser a amostra fina faz com que o coeficiente de absorção dependa apenas do tempo e a lei de Beer pode ser escrita como:

$$\frac{dI}{dz} = -I\alpha(t) \qquad \text{(A1)}$$

onde N é a concentração molecular da solução e a intensidade do feixe.

A solução da equação A1 é:

$$I = I_o \exp(-L\alpha(t)) \qquad \text{(A2)}$$

onde I é a intensidade depois do pulso ter passado pela amostra.

Como queríamos simular a interação do pulso com o meio, subdividimos o mesmo em vários intervalos iguais com uma mesma fração largura temporal total. Depois resolve-se o sistema de equações de taxa para cada um desses pequenos intervalos, renovando-se sempre a condição inicial das populações nos estados, pois o intervalo posterior encontrará uma distribuição de população alterada pelo pulso prévio. Para obtermos a influência do pulso total do material sobre o pulso basta somarmos as intensidades de cada intervalo após sua interação com o meio. Mas isso é equivalente a obtermos a fluência final depois que o pulso inteiro passa pelo material:

$$F_{saída} = \int_0^{\tau} I dt = I_o \int_0^{\tau} \exp(-L\alpha(t))dt \qquad (A3)$$

Então, como conhecemos a fluência inicial, basta dividirmos uma pela outra para obtermos a transmitância total após o pulso ter interagido com o meio.

Graficamente podemos analisar este processo observando a figura A1 abaixo:

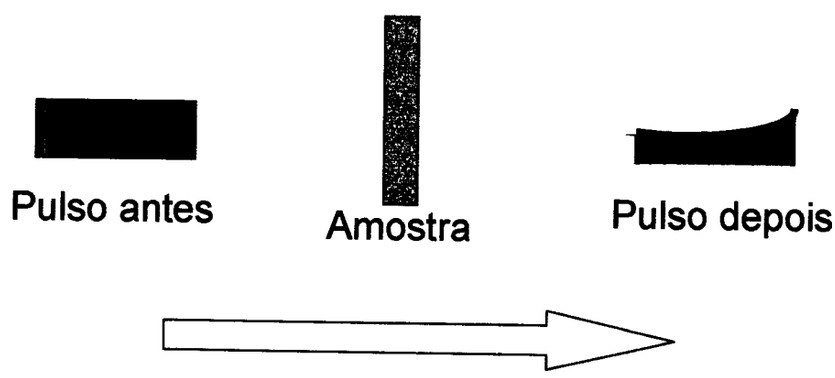


Figura A1 – Interação de pulso caixa quadrada com um absorverdor saturável reverso

A área sob o pulso equivale à fluência do mesmo. Após interagir com a amostra cada intervalo sofre um decréscimo no valor de sua área que depende da população

inicial deixada pelo intervalo prévio. Com a subdivisão do pulso em partes iguais podemos extrair não só a fluência do pulso após a interação com o meio, como também analisarmos a variação da densidade populacional dos estados no diagrama de níveis do modelo.

A lista do programa é apresentada abaixo, com a indicação das subrotinas.

Programa Numérico Para Simulação da Interação do Pulso com o meio.

```
*****************************************************************************************
LISTA INICIAL DE INTENSIDADES
*****************************************************************************************

intensidade=List[0.00114,0.00155, 0.00233, 0.00311, 0.0049, 0.00586, 0.00727, 0.00876,
0.01195, 0.01353, 0.01867, 0.02102, 0.02572, 0.03101, 0.03414, 0.03414, 0.03132,
0.03132, 0.03257, 0.03915, 0.04135, 0.0426, 0.04741, 0.05988, 0.06737, 0.09232,
0.11415, 0.14971, 0.17466, 0.21458, 0.23704, 0.27633, 0.35431, 0.4591, 0.51836,
0.67805, 0.7529, 0.75789, 0.74292, 0.76288, 0.92118, 1.82212, 2.86477, 3.59362,
4.68689, 5.53721, 6.67097
];

For[j=0,j<=46,j++
{


inte=N[(Part[intensidade,j])*10^9];

*****************************************************************************************
PARÂMETROS FIXOS
*****************************************************************************************

c=3*10^10;
lamb=532*10^(-7);
ni=c/lamb;
h=6.626*10^(-34);

*****************************************************************************************
PARÂMETROS DE ENTRADA
*****************************************************************************************

sg12=4.6*10^(-17);
sg23=6.5*10^(-17);
sg45=15*10^(-17);

t21=0.2*10^(-11);
tisc=25*10^(-9);
```

```
w12=N[sg12*inte/(h*ni)];

*****************************************************************************************
                                CONDIÇÕES INICIAIS
*****************************************************************************************

      n1i=1;
      n2i=0;
      n4i=0;

*****************************************************************************************
                                DIVISÃO DO PULSO
*****************************************************************************************

 numero=70;
 passo=7*10^(-9)/numero;
 soma=0;

For[i=0,i<=69,i++
{

        Clear[t];

        t=.;

        Clear[tempo];

        tempo=N[passo];

*****************************************************************************************
                          SISTEMA DE EQUAÇÕES DE TAXA
*****************************************************************************************

        Eq1=NDSolve[{
           n1'[t]==n2[t]/t21 - n1[t]*w12,
           n2'[t]==-n2[t]/t21 + n1[t]*w12 - n2[t]/tisc,
           n4'[t]==n2[t]/tisc,
           n1[0]==n1i,n2[0]==n2i,n4[0]==n4i},
           {n1[t],n2[t],n4[t]},{t,0,tempo}];

        t=tempo;

        N1=n1[t]/.Eq1[[1]];
        N2=n2[t]/.Eq1[[1]];
        N4=n4[t]/.Eq1[[1]];

*****************************************************************************************
                          RENOVAÇÃO DAS CONDIÇÕES INICIAIS
*****************************************************************************************

        n1i=N1;
```

```
n2i=N2;
n4i=N4;

*****************************************************************************************
                                CÁLCULO DE α(t)
*****************************************************************************************

alfa=1*(6.23*10^16)*N[(sg12*N1+sg23*N2+sg45*N4)];
soma+=N[Exp[-alfa]];

*****************************************************************************************
                              PARÂMETROS DE SAÍDA
*****************************************************************************************

"Print["n1=",N[N1],"n2=",N[N2],"n4=",N[N4],"tot=",N[N1+N2+N4]];"
"Print[N[N4]];"
}];
Print[N[soma*passo*inte]];
```