Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos
Departamento de Física e Ciência dos Materiais

“Estudo e desenvolvimento de limitadores ópticos”

Newton Martins Barbosa Neto

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

Orientador: Prof. Dr. Sergio Carlos Zilio

São Carlos – São Paulo
Abril – 2005

*À minha querida esposa Luana pelo
seu amor e apoio, e a meus pais por
sempre acreditarem em seus filhos.*

*Minha terra tem palmeiras,
Onde canta o Sabiá;
As aves, que aqui gorjeiam,
Não gorjeiam como lá.
Nosso céu tem mais estrelas,
Nossas várzeas têm mais flores,
Nossos bosques têm mais vida,
Nossa vida mais amores.*

*Trecho do poema canção do exílio
de Gonçalves Dias.*

Agradecimentos

- Ao Prof. Dr. Sergio Carlos Zílio, pelo apoio, orientação e pela amizade que a mim dedicou durante todos esses anos.
- Ao Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça, por sua amizade, simplicidade e ensinamentos. A sua capacidade em ser justo e sempre procurar ajudar as pessoas são os melhores ensinamentos que alguém poderia receber. Muitíssimo obrigado.
- Ao Dr. Lino Misoguti pela amizade e pelo apoio que nunca me faltaram.
- Ao Prof. Dr. Alzir Batista e ao Dr. Luiz Dinelli do Departamento de Química da UFScar, pelo fornecimento das amostras de porfirina, sem as quais esse trabalho não teria se realizado, e também pelo tratamento amistoso e respeitoso que recebi aos longos desses anos.
- Aos Prof. Dr. Antonio José (jabá) e a Isabel pelo fornecimento das amostras de citocromo c.
- À minha esposa Luana, pelo amor e por me mostrar que a vida é muito mais do que simplesmente pensar.
- Aos meus pais pelo amor, incentivo e apoio que sempre deram a seus filhos ao longo de nossas vidas.
- Às minhas irmãs Fabíola e Fabrícia pela paciência que tiveram em me aturar até hoje, e aos meus amados sobrinhos, Luan e Lucas, por terem a sorte de me terem como tio (Ha!Ha!Ha!).
- Ao Ilde e ao Samuel pela amizade e pela grande ajuda que me deram na elaboração deste trabalho. Sem eles esta tese seria um trabalho muito menos interessante.
- Ao grande amigo Leonardo De Boni por todos esses anos de amizade, respeito e também de muita ralação.
- Ao amigo de república Daniel Luis, pela amizade convívio e paciência, apesar, é claro, da sua horrível mania de torcer pelo corinthians.
- Aos demais amigos do grupo de fotônica: Danielzinho Corrêa, Jonatas, Marcão, Paulo Franzen, Ubaldão e Alessandra cujo convívio e amizade tornaram este trabalho muito mais suportável.
- Aos técnicos do grupo de Fotônica, André e Ailton, pelo apoio técnico indispensável e pela amizade.

- Aos técnicos da oficina de óptica: Fernando, Luís, Marcão, Romeu e Almir pela paciência em me atender.
- À Isabel Sertori pelo precioso apoio na parte administrativa.
- À FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro.
- Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho e que minha débil mente me impediu de aqui citar. A eles o meu sincero obrigado.

Índice

Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas	ix
Lista de Símbolos	x
Resumo	xii
Abstract	xiii
1 – Introdução	1
<i>Referências</i>	6
2 – Fundamentos teóricos	8
2.1 – <i>Introdução</i>	8
2.2 – <i>A propagação da luz em meios materiais</i>	9
2.3 – <i>Óptica não linear</i>	12
2.3.1 – <i>Óptica não linear em meios transparentes</i>	13
2.3.2 – <i>Óptica não linear em meios ressonantes</i>	16
2.4 – <i>Absorção a partir de estados excitados</i>	17
2.5 – <i>Processos foto-físicos ressonantes em moléculas</i>	20
2.6 – <i>Variações no índice de refração causadas por efeito térmico</i>	22
<i>Referências</i>	25
3 – Limitação óptica	28
3.1 – <i>Introdução</i>	28
3.2 – <i>Geometrias ópticas</i>	32
3.3 – <i>Materiais e mecanismos ópticos limitadores</i>	40

<i>Referências</i>	47
4 – Absorvedores saturáveis reversos	51
4.1 – <i>Introdução</i>	51
4.2 – <i>Tetrapiridil porfirinas</i>	52
4.3 – <i>Dinâmica de estados excitados em tetrapiridil porfirinas regulares</i>	56
4.4 – <i>Dinâmica de estados excitados em tetrapiridil porfirinas irregulares</i>	65
4.4.1 – <i>Modelo para a dinâmica de estados excitados da CuTPyP</i>	68
4.4.2 – <i>Modelo para a dinâmica de estados excitados da NiTPyP</i>	71
4.5 – <i>Limitação de pulsos ultracurtos com moléculas de porfirina</i>	75
4.6 – <i>Éter di-furfurílico</i>	80
<i>Referências</i>	82
5 – Limitador óptico de múltiplas passagens (LMP)	86
5.1 – <i>Introdução</i>	86
5.2 – <i>LMP em regime de nanossegundos</i>	88
5.3 – <i>LMP em regime de subnanossegundos</i>	94
<i>Referências</i>	101
6 – Conclusão e perspectivas	103
Apêndice A : As técnicas de varredura-Z e varredura-Z com trem de pulsos	107
Apêndice B : Dinâmica de estados excitados no citocromo c.	118
Apêndice C : Produção bibliográfica.	128

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Modelo de três níveis. σ_{exc} é a seção de choque de absorção de um fóton do estado excitado e σ_g a do estado fundamental, τ_{10} e τ_{21} são os tempos de relaxação dos respectivos estados, e δ é a seção de choque de absorção de dois fótons. 18

Figura 2.2 – Diagrama de Jablonski. No diagrama A: absorção, F: fluorescência, P: fosforescência, RV: relaxação vibracional, CI: conversão interna, CIS: cruzamento intersistema. As flechas sólidas e pontilhadas simbolizam transições radiativas, já as flechas onduladas simbolizam transições não radiativas. 21

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. A linha vermelha representa o comportamento linear do sistema. Valores e escalas na figura são apenas ilustrativos. 30

Figura 3.2 – Curva de transmitância versus energia de entrada em um dispositivo de limitação óptica. 31

Figura 3.3 – Limitador óptico desenvolvido por Leite *et al.*. Seu princípio de funcionamento é baseado na refração induzida por efeito de lente térmica. Neste trabalho os autores utilizaram como material absorvedor uma solução de nitrobenzeno para limitar um feixe laser contínuo com comprimento de onda de 488 nm. 32

Figura 3.4 – Limitador óptico com configuração óptica simples. W = diâmetro de entrada do feixe, F = foco da primeira lente. 33

Figura 3.5 – Configuração geométrica do limitador autoprotetor. A linha sólida representa o feixe em regime de baixa intensidade, enquanto a linha tracejada representa o feixe em regime de alta intensidade. 34

Figura 3.6 – Configuração geométrica do limitador óptico de potência monolítico. A linha sólida representa o feixe em regime de baixa intensidade e a tracejada representa o feixe em regime de alta intensidade. 35

Figura 3.7 – Configuração geométrica do limitador em associação. 36

Figura 3.8 – Geometria óptica bifocal. A_1 , A_2 , A_3 , são aberturas que definem a configuração $f/5$, junto com as lentes L_1 , L_2 , L_3 e L_4 . A lente L_5 coleta o feixe no detector e a abertura A_4 é utilizada para medir a energia da parte central do feixe. 37

Figura 3.9 – Visão superior do limitador óptico por reflexão interna total. N = normal à superfície do substrato, n_L = índice de refração do líquido protetor, n_{scb} = índice de refração da suspensão e θ_i = ângulo de incidência. 39

Figura 3.10 – Limitador óptico com cristais fotônicos. 45

Figura 4.1 – Molécula de tetrapiridil porfirina. $M = 2H^+$, Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} . A estrutura em vermelho corresponde ao anel porfirínico. 53

Figura 4.2 – Espectros de absorção de (a) H_2TPyP , (b) $ZnTPyP$, (c) $NiTPyP$ e (d) $CuTPyP$. 55

Figura 4.3 – Diagrama de Jablonski simplificado. 57

Figura 4.4 – Espectros de fluorescência para H_2TPyP (linha sólida) e $ZnTPyP$ (linha pontilhada). Excitação em 532 nm. 58

Figura 4.5 – Transiente de fluorescência para (a) H_2TPyP , (b) $ZnTPyP$. As linhas sólidas representam os ajustes obtidos supondo decaimento monoexponencial. 59

Figura 4.6 – Transmitância normalizada pela intensidade do pulso para (a) H_2TPyP , (b) $ZnTPyP$. As linhas sólidas representam os ajustes obtidos com o modelo de três níveis. As curvas inseridas são curvas típicas de varredura-Z, sendo obtidas com intensidades de pulso em torno de 4 GW/cm^2 . 60

Figura 4.7 – Medidas de varredura-Z com trem de pulsos para (a) H_2TPyP , (b) $ZnTPyP$. As linhas sólidas representam os ajustes obtidos com o modelo de cinco níveis. 62

Figura 4.8 – Varredura-Z em regime de femtossegundos para $CuTPyP$ (círculos abertos) e $NiTPyP$ (quadrados abertos). As curvas sólidas representam os ajustes obtidos com os respectivos modelos, apresentados nas seções 4.4.1 e 4.4.2. 67

Figura 4.9 – Transmitância normalizada versus intensidade do pulso para $CuTPyP$ (círculos abertos) e $NiTPyP$ (quadrados abertos). As linhas sólidas representam os

ajustes obtidos com os respectivos modelos, apresentados nas seções 4.4.1 e 4.4.2. 68

Figura 4.10 – Modelo que descreve a dinâmica de estados excitados da CuTPyP. (a) modelo de relaxação dos níveis excitados para as cobre porfirinas obtido da literatura, (b) modelo utilizado por nós para ajustarmos os dados de absorção de estados excitados. 69

Figura 4.11 – Modelo que descreve a dinâmica de estados excitados da NiTPyP. (a) modelo de relaxação dos níveis excitados para as níquel porfirinas obtido da literatura, (b) modelo utilizado por nós para ajustarmos os dados de absorção de estados excitados. 72

Figura 4.12 – Curva de varredura-Z obtida para a amostra de ZnTPyP em 470 nm. A linha sólida representa o ajuste obtido com o modelo de três níveis. 77

Figura 4.13 – Espectro de absorção linear (linhas sólidas) e da razão das seções de choque de absorção (círculos abertos) para as amostras de (a) H₂TPyP, (b) ZnTPyP, (c) NiTPyP e (d) CuTPyP. As linhas pontilhadas são apenas guias para os olhos. 78

Figura 4.14 – Espectro de absorção linear (linhas sólidas) e da razão das seções de choque de absorção (círculos abertos) para a amostra de H₂TPPS₄ em pH (a) 7.0 e (b) 4.0. As linhas pontilhadas são apenas guias para os olhos. 79

Figura 4.15 – Molécula de éter di-furfurílico 80

Fig. 4.16 – Espectro de absorção do éter di-furfurílico (linha preta) e bandas obtidas pela deconvolução do espectro (linhas vermelhas). 81

Figura 5.1 – Visão superior da cavidade do dispositivo de limitação de múltiplas passagens. EI = espelho injetor, EE = espelho extrator, Ee = espelhos esféricos. 87

Figura 5.2 – Arranjo experimental para medidas com o LMP em regime de nanossegundos: Ee = espelhos esféricos, EP = espelhos planos, PO = placa de meia onda, P = Polarizadores. 88

Figura 5.3 – Limitação óptica de múltiplas passagens para SCB em CS_2 com: 1 passagem, concentração C (círculos abertos); três passagens concentração C/3 sem superposição (círculos cheios); e três passagens, concentração C/3 com superposição (triângulos abertos). A linha sólida corresponde à transmitância linear da amostra que é de aproximadamente 60%. 89

Figura 5.4 – Limitação óptica de múltiplas passagens para o EDF com três passagens, com (círculos vazios) e sem (círculos preenchidos) superposição do feixe. A linha sólida representa transmitância linear da amostra de aproximadamente 50 %. 90

Figura 5.5 – Limitação óptica de múltiplas passagens para H_2TPyP com (círculos vazios) e sem (círculos preenchidos) superposição. A linha sólida representa transmitância linear da amostra de aproximadamente 60 %. 91

Figura 5.6 – Limitação óptica de múltiplas passagens para o chá chinês com três passagens, com (círculos vazios) e sem (círculos preenchidos) superposição do

feixe. A linha sólida representa transmitância linear da amostra de aproximadamente 2 %.

92

Figura 5.7 – Limitação óptica de múltiplas passagens para SCB com sete passagens, com (círculos vazios) e sem (círculos preenchidos) superposição do feixe. A linha sólida representa transmitância linear da amostra, que é de aproximadamente 12 %.

93

Figura 5.8 – Arranjo experimental do LMP modificado. Ee, espelhos esféricos; CP, célula Pockels; L, lentes; D1, D2, D3, detectores.

94

Figura 5.9 – Limitação óptica de múltiplas passagens para SCB, na configuração de uma (quadrados abertos), duas (círculos preenchidos), três (triângulos preenchidos) e quatro (estrelas abertas) passagens. As linhas sólidas são apenas guias de olhos.

95

Figura 5.10 – Luz espalhada (quadrados cheios), e perfil de intensidade de entrada (círculos abertos) para a configuração de quatro passagens: (a) primeira passagem, (b) segunda passagem, (c) terceira passagem (d) quarta passagem.

97

Fig. 5.11 – Transmitância normalizada versus energia de entrada para: uma (quadrados abertos), duas (círculos cheios), três (triângulos cheios) e quatro (estrela aberta) passagens, no regime de picossegundos.

98

Fig. 5.12 – Energia de saída versus energia de entrada para SCB/CS₂ em regime de femtossegundos para: uma (quadrados abertos) e três passagens (círculos fechados). A linha sólida representa a transmissão linear do sistema ($\approx 60\%$), e as linhas pontilhadas são apenas guias de olhos.

99

Figura A1 – (a) Arranjo experimental para medida de varredura – Z e (b) curva de transmitância normalizada em função da posição para o efeito de refração não linear.

108

Figura A2 – (a) Arranjo experimental para medida de varredura – Z sem abertura e (b) curva de transmitância normalizada em função da posição para o efeito de absorção não linear.

111

Figura A3 – Trem de pulsos com representação gráfica dos processos não lineares (a) rápidos e (b) acumulativos.

113

Figura A4 – Aparato experimental de Varredura – Z utilizado nas medidas de VZTP e de pulso único (70 ps). CP: célula Pockels; P: polarizador; L: lentes; D: detector.

114

Figura B1 – Grupo heme da molécula de citocromo c. A figura menor, mostra o grupo heme ligado as cadeias polipeptídicas.

119

Figura B2 – Espectro de absorbância da solução aquosa de citocromo c oxidado.

120

Figura B3 – Transmitância normalizada em função da intensidade do pulso. A linha sólida representa o ajuste obtido com o modelo de três níveis. A figura inserida é uma típica curva de absorção saturada obtida com varredura – Z. 121

Figura B4 – Modelo de três níveis, usado para descrever a dinâmica de estados excitados singlete, da molécula de citocromo c. 121

Figura B5 – Sinal de transmitância do feixe de prova como função do atraso em relação ao feixe de bombeamento. A linha sólida representa o ajuste obtido com um decaimento monoexponencial. 124

Figura B6 – Transmitância normalizada como função da intensidade dos pulsos de 120 fs e 532 nm. A linha sólida é o ajuste obtido com o mesmo sistema de três níveis utilizado em regime de picossegundos. 125

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Processos não lineares de segunda ordem. ω_1 e ω_2 , são as frequências de entrada e ω_3 é a frequência de saída do meio não linear 14

Tabela 2.2 – Processos não lineares de terceira ordem. ω_1 , ω_2 , ω_3 são as frequências de entrada e ω_4 é a frequência de saída do meio não linear 15

Tabela 4.1 – Parâmetros espectroscópicos e razão entre as seções de choque de absorção dos estados excitados e fundamental para H_2TPyP e $ZnTPyP$. 64

Tabela 4.2 – Parâmetros espectroscópicos e razão entre as seções de choque de absorção dos estados excitados e fundamental para $CuTPyP$ e $NiTPyP$. 75

Lista de Símbolos

A	Absorção.
ABS	Absorbância
AS	Absorção saturada.
ASR	Absorção saturada reversa.
CI	Conversão interna.
CIS	Cruzamento intersistema.
EDF	Éter di-furfurílico.
E_s	Energia de saída.
E_e	Energia de entrada.
E_{lim}	Energia de limitação.
E_{max}	Energia de entrada máxima.
F	Fluorescência.
FRT	Fluorescência resolvida no tempo.
FM	Figura de mérito.
ID	Intervalo dinâmico.
LMP	Limitador de múltiplas passagens.
NTC	Níveis de transferência de carga.
P	Fosforescência.
RV	Relaxação vibracional.
TFD	Terapia fotodinâmica.
H ₂ TPyP	Tetrapiridil porfirina base livre.
CuTPyP	Cobre tetrapiridil porfirina.
NiTPyP	Níquel tetrapiridil porfirina.
TPyP	Tetrapiridil porfirina.
ZnTPyP	Zinco tetrapiridil porfirina.
χ	Susceptibilidade elétrica.

σ_{exc}	Seção de choque de absorção do estado excitado.
σ_{g}	Seção de choque de absorção do estado fundamental.
$\sigma_{\text{exc}}^{\text{S}}$	Seção de choque de absorção do primeiro estado excitado singleto.
$\sigma_{\text{exc}}^{\text{T}}$	Seção de choque de absorção do primeiro estado excitado Tripleto.
$\tau_{\text{nl}}^{\text{S}}$	Tempo de decaimento dos estados singleto mais excitados.
$\tau_{\text{nl}}^{\text{T}}$	Tempo de decaimento dos estados tripleto mais excitados.
τ_{cis}	Tempo de cruzamento intersistema.
τ_{10}^{S}	Tempo de decaimento do primeiro estado singleto para o estado fundamental.

Resumo

Neste trabalho, com objetivo de desenvolvermos dispositivos de limitação óptica, estudamos o processo de absorção de estado excitados em um grupo de tetrapiridil porfirinas com diferentes substituintes centrais (2H^+ , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}). Para isso utilizamos a técnica de varredura – Z com pulsos de femto e picossegundos bem como com trem de pulsos. Desta forma, determinamos a dinâmica de absorção de estados excitados, para estas moléculas, obtendo parâmetros espectroscópicos tais como tempo de cruzamento intersistema, e as seções de choque de absorção dos primeiros estados excitados singleto e tripleto. Além disso, visando aproveitar os processos ópticos acumulativos de alguns materiais não lineares, em aplicação de limitação óptica, desenvolvemos uma nova geometria óptica denominada de limitador óptico de múltiplas passagens, a qual utiliza dois espelhos esféricos confocais e um espelho plano posicionado paralelamente a linha que une os espelhos esféricos.

Abstract

In this work, aiming to develop optical limiting devices, we have studied excited state absorption process in a group of tetrapyrrolyl porphyrins with different central substitutes (2H^+ , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}). We have employed Z-scan technique with femto and picosecond pulses as well as with pulse trains to determine the excited state absorption dynamics and obtain some spectroscopic parameters like intersystem crossing time and triplet and singlet excited state absorption cross-sections. Moreover, we have developed a new geometry for an optical limiter, named multipass optical limiter. It is formed by two confocal spherical mirrors together with a plane mirror placed in parallel with the line joining them.

*“É melhor acender uma vela do que
praguejar contra a escuridão.”
Adágio*

Capítulo 1 – Introdução

Com o início da utilização da radiação laser de alta intensidade no estudo das propriedades ópticas da matéria, uma grande quantidade de efeitos passaram a ser observados em laboratório [1]. Estes são denominados de efeitos ópticos não lineares, pois a resposta do meio ao estímulo da luz, depende de forma não linear com o campo elétrico desta [2]. Quando isto ocorre, a propagação da luz que provocou a modificação no material é afetada, num processo que denominamos de auto-ação. Essas modificações, nas propriedades ópticas do material, são descritas pela expansão da polarização em potências do campo elétrico, pelo menos para processos não ressonantes.

Além da necessidade de se entender os mecanismos básicos que regem a interação da luz com a matéria em regime de altas intensidades, os processos ópticos não lineares se destacam pela sua grande potencialidade de aplicação em fotônica. A fotônica é um ramo da tecnologia que lida principalmente com a geração, transmissão e processamento de sinais de luz. Assim, quanto maior o

número de processos ópticos não lineares conhecidos e entendidos, maior a possibilidade de desenvolvimento de novos dispositivos fotônicos.

Atualmente, um vasto número de efeitos ópticos não lineares já são conhecidos sendo estes basicamente efeitos refrativos, absorcivos, de conversão de frequência, entre outros [2,3]. Estes podem ser utilizados no desenvolvimento de diversos tipos de dispositivos fotônicos, dentre os quais destacamos os limitadores ópticos [4]. Limitadores ópticos são dispositivos que apresentam uma alta transmitância, que vem a cair rapidamente quando a intensidade da luz incidente aumenta. Em geral, estes são utilizados na proteção de sensores ópticos e de olhos humanos [4]. Mais especificamente, o interesse por limitadores ópticos vem aumentando devido ao surgimento de radiação pulsada com altíssimas intensidades. Estes pulsos possuem larguras temporais que vão do regime de femtossegundos até o de nanossegundos.

Os dispositivos de limitação são baseados em uma grande quantidade de processos ópticos não lineares, tais como refração não linear [2], absorção a partir de estados excitados [5], absorção multifotônica [3], espalhamento não linear [6], etc. Além do processo não linear empregado, o tipo de material e a geometria óptica do dispositivo desempenham um papel de grande importância na performance do limitador óptico. Por esta razão, a busca de novos materiais com boas propriedades ópticas não lineares e o desenvolvimento de novas geometrias ópticas se tornou um campo de profunda pesquisa nos últimos anos. Dentre os materiais empregados em limitadores ópticos podemos destacar, moléculas orgânicas e macrocíclicas [7,8], materiais semicondutores [9], nanomateriais em geral [10,11], entre outros.

Em especial, moléculas macrocíclicas tais como porfirinas e ftalocianinas, se destacam por apresentarem, em geral, um forte sinal de absorção saturada reversa e um rápido tempo de resposta [12], além é claro de sua fácil manipulação

estrutural o que permite que suas propriedades ópticas não lineares sejam otimizadas. Já a suspensão de nanopartículas pretas, do tipo *carbon black*, possui, além de um forte sinal de espalhamento não linear, que funciona como um excelente mecanismo de limitação, uma banda de absorção em toda região do visível que garante o seu funcionamento como limitador óptico em uma larga banda espectral [10].

Em relação às geometrias ópticas, temos desde configurações simples que utilizam apenas um par de lentes, com a amostra não linear posicionada no foco da primeira lente [4] até configurações mais elaboradas que utilizam diferentes materiais não lineares em associação [13], e configurações bifocais [14]. A combinação de diferentes tipos de mecanismos com diferentes geometrias, determina uma maior ou menor eficiência do limitador óptico, o que fornece uma grande variedade de possibilidades para limitação dos diferentes tipos de radiação, seja em relação ao comprimento de onda, seja em relação ao perfil temporal do pulso laser.

Neste trabalho, apresentamos no Cap. 2 uma idéia geral dos fundamentos teóricos da óptica não linear bem como dos mecanismos que determinam os processos foto-físicos em moléculas. Posteriormente, no Cap. 3 apresentamos uma visão geral dos dispositivos limitadores, abordando os principais limitadores desenvolvidos até o presente momento e analisando os mecanismos não lineares sobre os quais estes se baseiam.

Os Caps. 2 e 3 servem para fundamentar a parte central desta tese, onde abordamos o estudo de limitadores ópticos de diversas formas. Inicialmente empregamos a técnica de varredura-Z [15] com pulsos de femtossegundos e picossegundos bem como com trem de pulsos [16] para caracterizar a absorção de estados excitados de uma classe de porfirinas: a tetrapiridil porfirina (TPyP). Nesta parte do trabalho visamos caracterizar essa classe de porfirinas, cuja absorção não

linear ainda não havia sido estudada, para potencializarmos seu uso em dispositivos de limitação óptica. Especificamente estudamos quatro tipos de TPyPs: a base livre, formada por dois íons H^+ no centro do anel, e as metalo-porfirinas formadas pelos íons Zn^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} . Os resultados referentes a este estudo são apresentados no Cap. 4 juntamente com uma análise geral das propriedades fotofísicas das porfirinas. No Cap. 5 apresentamos os resultados obtidos com o limitador de múltiplas passagens. Este limitador consiste de uma nova geometria óptica desenvolvida por nós, que visa aproveitar os processos ópticos não lineares acumulativos para incrementar a limitação óptica de certos materiais. Este é formado por dois espelhos esféricos e um plano em configuração de anel semelhante aos sistemas empregados na amplificação de pulsos ultracurtos [17]. Testamos essa geometria, para três tipos de mecanismos não lineares: a absorção saturada reversa, o efeito de refração por lente térmica e o espalhamento não linear por partículas em suspensão, tendo sido este empregado na limitação de pulsos de nanossegundos, picossegundos e femtossegundos. No Cap. 6, apresentamos as conclusões gerais da tese juntamente com as perspectivas de trabalhos futuros.

No Apêndice A apresentamos uma descrição da técnica de varredura – Z [15] e da técnica de varredura – Z com trem de pulsos [16], que foram utilizadas no estudo da dinâmica de absorção de estados excitados das tetrapiridil porfirinas. No Apêndice B, apresentamos o estudo feito sobre a absorção não linear da molécula de citocromo c, que nada mais é do que uma molécula de ferro-porfirina. Embora o citocromo c não tenha se mostrado um bom material para aplicações em limitação óptica, o seu estudo se justifica por se tratar de uma porfirina com grande potencial de aplicação em terapia fotodinâmica. Isto se deve principalmente a sua similaridade com as chamadas hematoporfirinas [18], que são os modelos biológicos básicos para as drogas usadas nessa terapia. Por fim, no Apêndice C

apresentamos uma lista dos trabalhos apresentados em congressos e publicados em revistas, durante a execução deste trabalho.

Referências

- [1] J. A. Giordmaine, “*Nonlinear Optics*”, Physics Today **January**, 39-44 (1969).
- [2] R. W. Boyd, “*Nolinear optics*”, Academics Press, San Diego (1992).
- [3] Y. R. Shen, “*The Principles of Nonlinear Optics*”, John Wiley & Sons, New York (1984).
- [4] J. S. Shirk, “*Protecting the war fighter’s vision in a laser-rich, battlefield environment*”, Optics & Photonics News **April**, 19-23 (2000).
- [5] C. R. Giuliano L. D. Hess, “*Nonlinear absorption of light: Optical saturation of electronic transition in organic molecules with high intensity laser radiation*”, IEEE J. Quantum Elect. **QE-3**, 358-370 (1967).
- [6] O. Durand, V. Grolier-Mazza, R. Frey, “*Picosecond-resolution study of nonlinear scattering in carbon black suspensions in water and ethanol*”, Opt. Lett. **23**, 1471-1473 (1998).
- [7] J. W. Perry, “*Organic and metal-containing reverse saturable absorbers for optical limiters*”, em Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers, Editado por H. S. Nalwa, S. Miyta, CRC Press, Boca Raton (1997).
- [8] J. W. Perry, K. Mansour, S. R. Marder, K. J. Perry, D. Alvarez Jr., I. Choong, “*Enhanced reverse saturable absorption and optical limiting in heavy-atom-substituted phthalocyanines*”, Opt. Lett. **19**, 625-627 (1994).
- [9] D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, M. J. Soileau, Y. Y. Wu, S. Guha, “*Self-protecting semiconductor optical limiters*”, Opt. Lett. **13**, 315-317 (1988).
- [10] K. Mansour, M. J. Soileau, E. W. Van Stryland, “*Nonlinear optical properties of carbon-black suspensions (ink)*”, J. Opt. Soc. Am. B **9**, 1100-1109 (1992).
- [11] L. Vivien, E. Anglaret, D. Riehl, F. Bacou, C. Journet, C. Goze, M. Andrieux, M. Brunet, F. Lafonta, P. Bernier, F. Hache, “*Single-wall carbon nanotubes for optical limiting*”, Chem. Phys. Lett. **307**, 317-319 (1999).

- [12] M. Calvete, G. Y. Yang, M. Hanack, *“Porphyrins and phthalocyanines as materials for optical limiting”*, Synth. Met. **141**, 231-243 (2004).
- [13] D. J. Hagan, T. Xia, A. A. Said, T. H. Wei, E. W. Van Stryland, *“High dynamic range passive optical limiters”*, Int. J. Nonlinear Opt. Phys. **2**, 483-501 (1993).
- [14] F.E. Hernández, S. Yang, E. W. Van Stryland, D. J. Hagan, *“High-dynamic-range cascaded-focus optical limiter”*, Opt. Lett. **25**, 1180-1182 (2000).
- [15] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T-H Wei, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, *“Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam”* IEEE J. Quantum Electron. **26**, 760-769 (1990).
- [16] L. Misoguti, C. R. Mendonça, S. C. Zilio, *“Characterization of dynamic optical nonlinearities with pulse trains”*, Appl. Phys. Lett. **74**, 1531-1533 (1999).
- [17] S. Backus, J. Peatross, C. P. Huang, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, *“Ti:sapphire amplifier producing millijoule-level 21-fs pulses at 1 kHz”*, Opt. Lett. **20**, 2000-2002 (1995).
- [18] D. Voet, J. G. Voet, *“Biochemistry”*, John Wiley & Sons Inc. 2^o ed., New York.

*“Não existe nada mais prático
do que uma boa teoria.”
Emmanuel Kant.*

Capítulo 2 – Fundamentos Teóricos

2.1 – Introdução

A óptica não linear estuda fenômenos causados pela modificação das propriedades ópticas do material devido à ação de campos eletromagnéticos. Tais fenômenos são considerados não lineares em virtude de sua resposta não depender linearmente com o campo elétrico gerador do estímulo. Devido ao fato de que a maioria dos processos ópticos não lineares necessita de altas intensidades de luz, somente com o advento da radiação laser [1] é que eles passaram a ser rotineiramente observados em laboratório.

Do ponto de vista fundamental, processos ópticos não lineares são consequência da interação do campo elétrico oscilante da luz com a nuvem eletrônica de átomos e/ou moléculas. Uma parte significativa desses fenômenos é explicada por modelos semi-clássicos, os quais descrevem a propagação da luz

pela teoria eletrodinâmica clássica e o comportamento da matéria pela teoria quântica.

No presente capítulo apresentamos as idéias gerais que fundamentam os processos ópticos não lineares, principalmente no que se refere a efeitos não lineares provenientes da interação da radiação com a matéria em regime ressonante. Uma especial atenção é dada para processos absorcivos de estados excitados, por serem vitais para o entendimento dos resultados apresentados no Cap. 4. Além disso, apresentamos uma discussão sobre os possíveis processos foto-físicos moleculares e fazemos uma breve análise sobre o processo de lente térmica, por ser este utilizado como um dos mecanismos na limitação de múltiplas passagens.

2.2 – A propagação da luz em meios materiais

A propagação da luz, seja no vácuo ou em meios materiais, é explicada pela teoria eletromagnética da luz, desenvolvida por James Clerck Maxwell na segunda metade do século XIX. Segundo Maxwell, todos os fenômenos eletromagnéticos são descritos por quatro leis fundamentais, que são sucintamente escritas na forma das Eqs. (2.2.1-4) [2].

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho \quad (2.2.1)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.2.2)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (2.2.3)$$

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

A Eq. (2.2.1), denominada lei de Gauss, descreve a origem do vetor deslocamento elétrico devido à presença de cargas livres. A Eq. (2.2.2) é a lei da indução de Faraday. 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). Nas equações de Maxwell, $\vec{D}$ representa o vetor corrente de deslocamento, $\vec{E}$ o campo elétrico, $\vec{H}$ o campo magnético, $\vec{B}$ a indução magnética, $\vec{J}$ a densidade de corrente livre, e ρ a densidade de cargas livres.

Essas equações relacionam os campos elétrico e magnético, e descrevem sua interação com a matéria quando auxiliadas pelas equações constitutivas

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (2.2.5)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \left(\vec{H} + \vec{M} \right) \quad (2.2.6)$$

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

Podemos demonstrar que, partindo das equações de Maxwell, a propagação dos campos elétrico e magnético que compõem a luz são escritos como soluções de uma equação de ondas, cuja forma depende das propriedades do meio. Supondo por exemplo, um meio dielétrico, isolante e isotrópico, a propagação da luz será descrita por [3]:

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{E}) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} \quad (2.2.7)$$

sendo que a polarização do meio se relaciona com o campo elétrico através de

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi(\vec{E}) \vec{E} \quad (2.2.8)$$

Na Eq. (2.2.8), $\chi(\vec{E})$ é a susceptibilidade elétrica. A susceptibilidade é um dos principais parâmetros no estudo da óptica em materiais, sendo a sua forma funcional com o campo elétrico determinada explicitamente pelas propriedades do meio.

Supondo a intensidade do campo elétrico baixa o suficiente, de modo a ser a polarização uma função linear deste, podemos escrever a equação que governa a propagação de uma onda num meio isotrópico, isolante e dielétrico como:

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{K_e}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (2.2.9)$$

onde $K_e = 1 + \chi$ é a constante dielétrica do meio e c é a velocidade da luz no vácuo.

As soluções da Eq. (2.2.9), juntamente com as condições de contorno apropriadas, descrevem a evolução temporal e espacial do campo elétrico no meio dielétrico. Estas são da forma

$$\vec{E}(\mathbf{r}, t) = \vec{E}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + \text{c.c.} \quad (2.2.10)$$

onde, $k = 2\pi/\lambda$ e $\omega = 2\pi\nu$, sendo λ o comprimento de onda da luz e ν sua frequência. As Eqs. (2.2.9) e (2.2.10) descrevem o comportamento da luz ao interagir com um meio dielétrico isotrópico em regime linear, sendo capaz de descrever os fenômenos ópticos observados no escopo da óptica linear. Todavia, por não serem

tais fenômenos considerados neste trabalho, não faremos nenhuma análise mais profunda destes. Maiores detalhes sobre os efeitos ópticos lineares são encontrados nas referências [3-5].

2.3 – Óptica não linear

Os processos ópticos não lineares, observados pela primeira vez por Franken *et al.* em 1961 [6], surgem quando a radiação utilizada passa a ser suficientemente intensa. De forma geral, estes processos podem ser resumidos em duas categorias: processos paramétricos e não paramétricos. Processos paramétricos são aqueles em que os estados quânticos inicial e final do sistema são idênticos [7]. Neste tipo de processo, a população é removida do estado inicial por um curtíssimo período de tempo, passando a residir em um nível virtual. Pelo princípio de incerteza, o intervalo de tempo em que a população reside no nível virtual é da ordem de $\hbar/\Delta E$, sendo ΔE a diferença de energia entre o nível virtual e o nível real mais próximo. São exemplos desse tipo de processo, os efeitos de geração de segundo harmônico [6], mistura de quatro ondas [8] e amplificação paramétrica [9]. Ao contrário, os processos não paramétricos envolvem a transferência de população entre níveis reais. Processos de absorção de estados excitados [10], absorção multifotônica [11], espalhamento Raman estimulado [12], entre outros, são exemplos de processos ópticos não paramétricos. Neste trabalho lidamos principalmente com efeitos não paramétricos.

2.3.1 – Óptica não linear em meios transparentes

Quando tratamos de processos ópticos não lineares em meios transparentes, a maioria destes são paramétricos, ao contrário do que ocorre quando estudamos processos ópticos não lineares em meios absorvedores. Para o caso de meios transparentes, a resposta do meio material ao estímulo da luz, surge da interação do seu campo elétrico com os momentos de dipolo do meio material. Desta forma, para entendermos essas respostas devemos analisar o comportamento dos momentos de dipolo por unidade de volume no meio quando este interage com a luz, ou seja, a sua polarização [7,11].

Quando o campo elétrico é suficientemente intenso, a função susceptibilidade passa a ser dependente deste. Caso a forma da função $\chi(E)$ seja conhecida, podemos inseri-la na expressão da polarização e com isso resolver a Eq. (2.2.7). Contudo, isso nem sempre é uma tarefa trivial, considerando-se que a forma funcional de $\chi(E)$ depende de uma série de propriedades intrínsecas do material. Para contornar esse problema é possível valer-se de métodos perturbativos, uma vez que, em geral, a contribuição não linear para a função susceptibilidade é apenas um pequeno desvio do seu comportamento linear. Assim, a função polarização é expandida de modo a considerar termos de mais altas ordens na dependência com o campo elétrico, sendo escrita como:

$$\vec{P} = \underbrace{\epsilon_0 \chi^{(1)} \cdot \vec{E}}_{P^{(1)}} + \underbrace{\epsilon_0 \chi^{(2)} \cdot \vec{E} \vec{E}}_{P^{(2)}} + \underbrace{\epsilon_0 \chi^{(3)} \cdot \vec{E} \vec{E} \vec{E}}_{P^{(3)}} + \dots \quad (2.3.1)$$

onde, $\chi^{(1)}$ é a susceptibilidade elétrica linear e $\chi^{(2)}, \chi^{(3)}, \dots, \chi^{(n)}$, são os tensores susceptibilidade que definem a ordem da não linearidade do meio. Associado a cada um dos tensores susceptibilidade de ordem maior do que um, temos

processos não lineares que podem ser desde a simples criação de um campo elétrico DC no meio até a conversão de frequência.

Quando o meio não linear é centro-simétrico (como em líquidos isotrópicos) todos os termos de ordem par na expansão (2.3.1) desaparecem. Tal fato pode ser verificado pelo modelo do oscilador clássico de Lorentz para um meio com e sem simetria de inversão [7]. Este modelo fornece uma boa visão da origem dos processos ópticos não lineares embora apresente algumas limitações decorrentes do fato de ser um modelo puramente clássico.

Desta forma, quando lidamos com meios sem simetria de inversão os processos não lineares associados ao termo $\chi^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2; \omega_1, \omega_2)$ são predominantes. Estes são obtidos inserindo-se o termo de polarização associado a $\chi^{(2)}$ na Eq. (2.2.7) e utilizando o fato da variação na amplitude do campo não linear ser pequena quando comparada ao comprimento de onda da luz. Esta aproximação, denominada SVEA (*slowly varying envelope approximation*), é detalhadamente descrita na Ref. [7]. Na Tab. 2.1, resumimos alguns efeitos associados a $\chi^{(2)}$ [7].

Tabela 2.1 – Processos não lineares de segunda ordem. ω_1 e ω_2 , são as frequências de entrada e ω_3 é a frequência de saída do meio não linear

Processo não linear	Combinações de frequência
Soma de frequências	$\omega_1, \omega_2, \omega_3 = \omega_1 + \omega_2$
Amplificação paramétrica	$\omega_1, -\omega_2, \omega_3 = \omega_1 - \omega_2$
Geração de segundo harmônico	$\omega_1 = \omega_2 = \omega, \omega_3 = 2\omega$
Retificação óptica	$\omega_1 = 0, \omega_3 = \omega_2 = \omega$

Fisicamente, os processos de segunda ordem surgem do fato de que a polarização não linear associada a este termo atua como fonte de radiação na

frequência $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$. Atualmente, os processos de segunda ordem são amplamente utilizados em uma série de aplicações tanto na indústria, quanto em equipamentos de pesquisa científica [13].

Todavia, quando o meio não linear apresenta centro de inversão os processos do tipo $\chi^{(3)}(\omega_4 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$ passam a ser os de mais baixa ordem. Matematicamente, estes são obtidos da mesma forma que os processos de segunda ordem, só que agora a polarização não linear associada ao termo $\chi^{(3)}$ é que funciona como fonte de radiação na equação de ondas. Estes processos despertam especial interesse para este trabalho por serem de fácil observação em moléculas orgânicas [14-16]. Na Tab. 2.2, são resumidos alguns dos processos não lineares de terceira ordem [7].

Tabela 2.2 – Processos não lineares de terceira ordem. $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ são as frequências de entrada e ω_4 é a frequência de saída do meio não linear

Processo não linear	Combinações de frequência
Soma de frequências	$\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$
Geração de terceiro harmônico	$\omega_1 = \omega_2 = \omega_3, \omega_4 = 3\omega$
Efeito Kerr	$\omega_1 = \omega_2 = -\omega_3 = \omega, \omega_4 = \omega$
Efeito Raman estimulado	$\omega_1 \neq \omega_2 \neq \omega_3, \omega_3 = \omega_1 - \omega_2$
Absorção de dois fótons	$\omega_1 = -\omega_3, \omega_2 = \omega, \omega_4 = \omega$

Vale ressaltar que os dois últimos processos da Tab. 2.2, embora sejam não ressonantes, são não paramétricos, uma vez que o estado quântico final da molécula quando estes ocorrem, não é igual ao inicial.

Para a observação de efeitos ópticos não lineares de ordem mais altas do que 3 são necessários altos valores de campo elétrico, os quais se encontram no limite de dano da maioria dos materiais. Tal fato torna a observação destes efeitos

difíceis de serem obtidas e por isso não serão descritos aqui. Todavia, a análise para estes tipos de processo é uma extensão da análise feita para $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$.

2.3.2 – Óptica não linear em meios ressonantes

Sempre que a frequência da radiação utilizada se aproxima de uma banda de absorção do material, ocorrem processos físicos capazes de acentuar os efeitos ópticos não lineares. Tais processos são denominados ressonantes, uma vez que a frequência dos fótons utilizados coincide com a diferença de energia entre os níveis fundamental e excitado do material. Quando estes processos são produzidos, pode-se induzir uma diferença tanto na absorção quanto no índice de refração do material. A diferença provocada na absorção do material se deve ao fato de que as seções de choque de absorção dos estados excitado e fundamental podem ser diferentes, sendo uma descrição detalhada desse processo apresentada na seção 2.4.

Em relação à refração não linear, modificações podem ocorrer como consequência de $\chi^{(1)}$ ser diferente para espécies no estado fundamental ($\chi_g^{(1)}$) e excitado ($\chi_e^{(1)}$). Temos então uma mudança na susceptibilidade do material $\Delta\chi^{(1)} = \chi_e^{(1)} - \chi_g^{(1)}$, que depende da densidade de espécies no estado excitado. Assim a expansão da polarização descrita na Eq. 2.3.1, passa a ser escrita por [17]:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \left(\chi_g^{(1)} \vec{E} + \eta \Delta\chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(2)} \vec{E} \vec{E} + \chi^{(3)} \vec{E} \vec{E} \vec{E} + \dots \right) \quad (2.3.2)$$

onde η é a fração de espécies no estado excitado.

Considerando que o estado excitado do material é caracterizado por um tempo de relaxação τ , podemos descrever a evolução temporal da fração de moléculas neste pela equação de taxa:

$$\frac{d\eta}{dt} = -\frac{\eta}{\tau} + (1-\eta)W \quad (2.3.3)$$

sendo $(1-\eta)$ a fração de moléculas no estado fundamental e $W = \frac{\sigma I}{\hbar\omega}$ a taxa de bombeamento da transição. A solução da Eq. (2.3.3) é:

$$\eta(t) = \frac{\sigma(\omega)}{\hbar\omega} e^{-t/\tau} \int_{-\infty}^t I(t') e^{t'/\tau} dt' \quad (2.3.4)$$

Como a intensidade, $I(t)$, é proporcional ao quadrado do campo elétrico, o termo em $\chi^{(1)}$ do estado excitado também contribui para polarização com a mesma potência do campo elétrico que o termo de terceira ordem. Assim, no regime de excitação ressonante, o índice de refração não linear pode depender tanto de efeitos eletrônicos rápidos, provenientes de $\chi^{(3)}$, quanto de efeitos eletrônicos lentos relacionados à população dos estados excitados.

2.4 – Absorção a partir de estados excitados

Dentre os processos ópticos não lineares, os processos absorcivos despertam bastante interesse devido a sua grande potencialidade de aplicação tanto em limitadores ópticos [18] como em chaves ópticas [19]. Basicamente, a absorção não linear pode ser de dois tipos: absorção simultânea ou seqüencial de

fótons. No primeiro caso, estados excitados não ressonantes com a frequência da radiação incidente são populados pela absorção simultânea de mais de um fóton, sendo este representado pelas setas pontilhadas na Fig. 2.1. São exemplos desse tipo de não linearidade, qualquer processo de absorção multifotônica (absorção de dois, três fótons, etc.) [11].

O segundo caso é também conhecido como absorção a partir de estados excitados [10]. Neste, a molécula é promovida para o primeiro estado excitado pela absorção de um único fóton e em seguida, absorve outro fóton antes de decair para o estado fundamental, sendo excitada para um estado de mais alta energia. Estes são representados pelas setas sólidas na Fig. 2.1.

Figura 2.1 – Modelo de três níveis. σ_{exc} é a seção de choque de absorção de um fóton do estado excitado e σ_g a do estado fundamental, τ_{10} e τ_{21} são os tempos de relaxação dos respectivos estados, e δ é a seção de choque de absorção de dois fótons.

Para entendermos a origem do efeito de absorção a partir de estados excitados, vamos supor que uma molécula tenha seus níveis de energia descritos pela Fig. 2.1, sendo excitada pela absorção de um único fóton. A seção de choque de absorção efetiva deste material é escrita como:

$$\sigma_{eff} = \eta_0 \sigma_g + \eta_1 \sigma_{exc} = \sigma_g + \eta_1 (\sigma_{exc} - \sigma_g) \quad (2.4.1)$$

onde temos que $\eta_0 + \eta_1 = 1$, sendo η_0 e η_1 as frações de moléculas nos estados fundamental e excitado, respectivamente. σ_g e σ_{exc} correspondem às seções de choque de absorção por um fóton das transições $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ e $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$, respectivamente.

Quando a maioria das moléculas se encontra no estado fundamental ($\eta_1 \approx 0$), apenas a absorção do estado fundamental contribui para a seção de choque de absorção efetiva do material. Todavia, quando uma parte significativa da população de moléculas é transferida do estado fundamental para o primeiro estado excitado, a seção de choque efetiva passa a depender também de σ_{exc} . Assim, da Eq. (2.4.1), percebe-se que, se $\sigma_{exc} < \sigma_g$ temos $\sigma_{eff} < \sigma_g$, e portanto uma diminuição da absorção efetiva do material é observada. Este processo é denominado de absorção saturada (AS). Por outro lado, se $\sigma_{exc} > \sigma_g$ temos que $\sigma_{eff} > \sigma_g$ e observa-se um aumento da absorção efetiva do material. Para este caso dizemos que ocorre um processo de absorção saturada reversa (ASR).

Em resumo, para que os processos de AS e ASR sejam eficientes, o sistema deve apresentar basicamente duas características. A primeira é ter a seção de choque de absorção do estado excitado diferente da do estado fundamental (ou maior ou menor, dependendo do processo que se deseja, se ASR ou AS). A segunda é que o tempo de relaxação do primeiro estado excitado seja maior do que a largura temporal dos pulsos de radiação laser empregados. Isto garante que o pulso laser consegue medir uma fração apreciável da população no estado excitado. Neste trabalho uma atenção maior será dada ao processo de ASR, por se tratar de um dos principais mecanismos de geração de limitação óptica.

Em moléculas, processos de absorção de estados excitados podem ocorrer tanto nos estados excitados singleto quanto nos estados excitados tripleto.

Portanto, apresentamos na próxima seção, uma descrição detalhada dos principais processos foto-físicos presentes nestes materiais.

2.5 – Processos foto-físicos ressonantes em moléculas

Entendemos por processo foto-físico, aquele em que a molécula é levada para diferentes estados energéticos, preservando sua identidade química. Nos processos foto-físicos, o excesso de energia oriundo da absorção de luz é dissipado através de mecanismos de relaxação dos estados excitados. De acordo com o número de espécies envolvidas estes podem ser classificados como processos unimoleculares ou bimoleculares. No primeiro, a energia luminosa absorvida é dissipada por mecanismos presentes na própria molécula, enquanto que no segundo, a energia é transferida de uma molécula para outra. Nesta seção, analisamos apenas processos unimoleculares por serem estes os existentes nas moléculas investigadas neste trabalho.

Processos foto-físicos unimoleculares podem ser entendidos de uma maneira fenomenológica através de um diagrama de energia conhecido como diagrama de Jablonski [20]. A Fig. 2.2 mostra um esquema geral deste diagrama, onde são apresentados os estados singlete fundamental S_0 , e excitados S_1 e S_n e os estados tripleto excitados T_1 e T_n . Neste diagrama também são apresentados os níveis vibracionais juntamente com os possíveis processos de relaxação intrabanda. Entende-se por estado singlete o estado cuja configuração eletrônica da molécula apresenta spins antiparalelos, gerando um momento de spin total zero. Já no estado tripleto a configuração eletrônica é formada por spins paralelos, resultando em uma configuração total de spins não nula [21].

Deve-se frisar que o diagrama de Jablonski apenas descreve processos foto-físicos unimoleculares, não sendo capaz de descrever processos foto-físicos

bimoleculares ou processos foto-químicos, uma vez que estes apresentam outras rotas de dissipação de energia além das apresentadas na Fig. 2.2 [20].

Figura 2.2 – Diagrama de Jablonski. No diagrama A: absorção, F: fluorescência, P: fosforescência, RV: relaxação vibracional, CI: conversão interna, CIS: cruzamento intersistema. As flechas sólidas e pontilhadas simbolizam transições radiativas, já as flechas onduladas simbolizam transições não radiativas.

Os processos de relaxação podem ser classificados como radiativos ou não radiativos, sendo que no primeiro, a energia extra é liberada em forma de fótons quando a molécula decai para níveis de menor energia, enquanto que no segundo, a energia em excesso ou é dissipada em forma de calor ou utilizada para modificar o estado de spin da molécula.

Dentre os processos radiativos, de acordo com a multiplicidade dos níveis entre os quais ocorre a relaxação, podemos ter dois possíveis tipos de emissão: fluorescência, que é a emissão devido ao decaimento entre dois níveis de mesma multiplicidade e a fosforescência, que é a emissão devido ao decaimento entre níveis de multiplicidade diferentes.

Assim como os processos radiativos, os não radiativos também são classificados de acordo com a multiplicidade dos níveis entre os quais ocorre a

relaxação, sendo denominados de conversão interna (mesma multiplicidade) e cruzamento intersistema (multiplicidade diferente).

Da Fig. 2.2, podemos ver que a molécula pode alcançar um nível vibracional do estado S_1 ou por absorção direta de um fóton de energia apropriada, ou por conversão interna a partir de um nível vibracional de um estado de mais alta energia, tal como S_n . Uma vez no nível vibracional zero do estado S_1 , a molécula pode retornar ao estado fundamental por fluorescência, ou pode sofrer um cruzamento intersistema para o estado tripleto T_1 , e depois retornar ao estado fundamental por fosforescência. Relaxações não radiativas do estado S_1 para o estado fundamental S_0 , podem ocorrer via conversão interna seguida de relaxação vibracional, bem como podem ocorrer do estado tripleto T_1 para o estado fundamental via cruzamento intersistema também seguido por relaxações vibracionais.

O diagrama de Jablonski é utilizado, com algumas simplificações, para explicar o comportamento da absorção não linear de todos os absorvedores não lineares estudados neste trabalho.

2.6 – Variações no índice de refração causadas por efeito térmico

Dentre os efeitos causadores de modificação do índice de refração de materiais, podemos destacar os efeitos térmicos como um dos mais estudados e observados em laboratório. Embora fuja um pouco do conjunto de idéias apresentadas neste capítulo, achamos interessante fazer uma breve análise sobre este, por ser um dos efeitos utilizado por nós no desenvolvimento do limitador de múltiplas passagens.

Efeitos térmicos foram observados pela primeira vez por Gordon *et al.* [22], ao estudarem espalhamento Raman em líquidos puros. A modificação do índice de

refração do material devido a efeitos térmicos é denominada de lente térmica. Em termos gerais, podemos entender o processo de lente térmica considerando um feixe com perfil transversal Gaussiano de intensidade descrito por:

$$I(r) = I_0 \text{Exp}\left(-2r^2/w^2\right) \quad (2.6.1)$$

onde, I_0 é a intensidade máxima e w é o raio do feixe gaussiano. Ao incidir sobre o meio foto-térmico este gera uma mudança no índice de refração que é dada por [23]:

$$\Delta n = \frac{dn}{dT} \Delta T \quad (2.6.2)$$

sendo Δn e ΔT a variação do índice de refração e a variação de temperatura, respectivamente. Como ΔT é proporcional à intensidade do laser incidente, a incidência de um feixe gaussiano gera um perfil de índice de refração no material que provoca uma variação na fase da luz, dada por [24]:

$$\frac{d(\Delta\Phi)}{dz} = k\Delta n(I) \quad (2.6.3)$$

Esta variação na fase faz com que surja um processo de focalização ou desfocalização da luz, gerando assim o efeito de lente térmica.

O efeito de lente térmica pode ser utilizado como mecanismo de limitação óptica, uma vez que o aumento da intensidade incidente sobre o material aumenta a divergência do feixe quando este passa pelo meio. Assim, se associarmos um par de lentes com a amostra sendo colocada na região de máxima divergência da lente

térmica formada, que pode ser um pouco antes ou depois do foco da primeira lente, dependendo se a lente formada é positiva ou negativa, e posicionarmos uma íris após a segunda lente à frente do detector, teremos um limitador óptico cuja otimização depende dos parâmetros geométricos do aparato (foco das lentes, espessura da amostra, abertura da íris, etc.) e das propriedades foto-térmicas da amostra.

Dentre os materiais que apresentam efeito de lente térmica e que podem ser utilizados em limitadores ópticos podemos citar o chá chinês [25]. Esse material é obtido a partir da efusão de folhas do chá em álcool etílico que depois é filtrado em papel micrométrico, tendo sido utilizado por nós neste trabalho.

Referências

- [1] T. H. Maiman, “*Stimulated optical radiation in ruby*”, Nature **187**, 493-494 (1960).
- [2] J. D. Jackson, “*Eletrodinâmica Clássica*”, Ed. Guanabara Dois, Rio de Janeiro (1983).
- [3] G. R. Fowles, “*Introduction to Modern Optics*”, Dover Publications Inc. 2^o ed., New York.
- [4] E. Hecht, “*Optics*”, Addison-Wesley Inc. 2^o ed., Reading.
- [5] M. Born, E. Wolf, “*Principles of Optics*”, Cambridge University Press 6^o ed., Cambridge.
- [6] P.A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weireich, “*Generation of optical harmonics*”, Phys. Rev. Lett. **7**, 118-119 (1961).
- [7] R. W. Boyd, “*Nolinear optics*”, Academics Press, San Diego (1992).
- [8] R. A. Fisher, “*Optical Phase Conjugation*”, Academic Press, New York (1983).
- [9] J. A. Giordmaine, R. C. Miller, “*Tunable coherent parametric oscillation in LiNbO₃ at optical frequencies*”, Phys. Rev. Lett. **14**, 973-976 (1965).
- [10] C. R. Giuliano L. D. Hess, “*Nonlinear absorption of light: Optical saturation of electronic transition in organic molecules with high intensity laser radiation*”, IEEE J. Quantum Elect. **QE-3**, 358-370 (1967).
- [11] Y. R. Shen, “*The Principles of Nonlinear Optics*”, John Wiley & Sons, New York (1984).
- [12] D. A. Long, “*Raman Spectroscopy*”, McGraw-Hill International, New York (1977).
- [13] J. A. Giordmaine, “*Nonlinear Optics*”, Physics Today **January**, 39-44 (1969).

- [14] X. H. Wang, N. B. McKeown, T. A. King, “*Determining the cubic $\chi^{(3)}$ of films or glasses by the fringe method: a representative study of spin-coated films of copper phthalocyanines derivation*”, J. Opt. Soc. Am. B **15**, 1895-1903 (1998).
- [15] J. Humphrey, D. Kuciauskas, “*Charge-transfer states determine iron porphyrin film third order nonlinear optical properties in the near-IR spectral region*”, J. Phys. Chem. B **108**, 12016-12023 (2004).
- [16] J. S. Shirk, J. R. Lindle, F. J. Bartoli, M. E. Boyle, “*Third-order optical nonlinearities of Bis(phthalocyanines)*”, J. Phys. Chem. **96**, 5847-5852 (1992).
- [17] Y. Pang, M. Samoc, P.N. Prasad, “*3rd order nonlinearity and 2-photon-induced molecular dynamics femtosecond time-resolved transient absorption, Kerr gate, and degenerate 4-wave-mixing studies in poly(para-phenylene vinylene) sol-gel silica film*”, J. Chem. Phys. **94**, 5282-5290 (1991).
- [18] P. A. Miles, “*Bottleneck optical limiters: the optimal use of excited-state absorbers*”, Appl. Opt. **33**, 6965-6979 (1994).
- [19] M. Hercher, “*An analysis of saturable absorbers*”, Appl. Opt. **6**, 947-954 (1967).
- [20] M. Klessinger, J. Michl, “*Excited states and photochemistry of organic molecules*”, CVH Publishers Inc., New York (1995).
- [21] P. W. Atkins, “*Physical Chemistry*”, Oxford University Press 5th ed., Oxford.
- [22] J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. S. Porto, J. R. Whinnery, Bull. Am. Phys. Soc. **9**, 501 (1964).
- [23] R. L. Carman, A. Mooradian, P. L. Kelley, A. Tufts, “*Transient and steady state thermal self-focusing*”, Appl. Phys. Lett. **14**, 136-139 (1969).
- [24] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, E. W. Van Stryland, “*High-sensitivity, single-beam n_2 measurements*”, Opt. Lett. **14**, 955-957 (1989).

- [25] J-G Tian, C. Zhang, G. Zhang, J. Li, *“Position dispersion and optical limiting resulting from thermally induced nonlinearities in Chinese tea liquid”*, Appl. Opt. **32**, 6628-6632 (1993).

*“Uma marca infalível de amor à verdade
é não considerar nenhuma proposição
com uma convicção maior do que
a autorizada pelas provas
que as fundamentam.”
Jonh Locke*

Capítulo 3 – Limitadores ópticos

3.1 – Introdução

Atualmente, sistemas lasers vêm sendo cada vez mais incorporados em dispositivos optoeletrônicos. Contudo, devido às altas energias que podem ser atingidas por estes, principalmente em regimes pulsados, a exposição a este tipo de radiação passa a ser um risco eminente tanto para olhos humanos como para fotodetectores. Em particular, tal risco é maior quando são utilizados lasers capazes de gerar radiação pulsada com perfil temporal da ordem de nanossegundos, pois tais sistemas podem produzir pulsos com altíssimas fluências. No caso do olho humano, o limiar de dano para um pulso no regime de nanossegundos na região do visível é da ordem de $0.5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ [1]. Como consequência, o desenvolvimento de dispositivos capazes de fornecer proteção a sensores e olhos humanos, sem prejudicar a transmitância do sistema óptico, vem se tornando um profícuo ramo de pesquisa em tecnologia óptica.

Nesse sentido, limitadores ópticos passivos figuram como excelentes candidatos para exercer essa função, levando grande vantagem sobre outros dispositivos, tais como: chaves eletro-ópticas [1], e limitadores ópticos ativos [1,2]. Isto é consequência deles possuírem, em geral, tempos de resposta rápidos e serem ativados por efeitos de auto-ação.

Podemos definir limitadores ópticos como dispositivos que apresentam uma boa transmitância para baixas intensidades, mas que decresce gradualmente com o aumento da intensidade da luz incidente. Basicamente, sua eficiência é determinada por três fatores: 1) o material não linear utilizado, 2) o mecanismo óptico não linear e 3) a configuração óptica do dispositivo [3]. Um limitador óptico ideal apresenta uma transmitância muito próxima da unidade para baixas intensidades de luz, que vem a cair quase que instantaneamente quando a intensidade incidente é elevada. Além disso, este limitador deve proteger os sensores ópticos frente a lasers com diferentes tipos de perfis temporais e atuar em uma larga banda espectral.

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 (E_s) aumenta linearmente com o aumento da energia de entrada (E_e) até atingir um determinado valor máximo desejado, (linha preta pontilhada na Fig. 3.1). Nesta figura, a linha verde representa o comportamento de um suposto limitador óptico ideal. O valor da energia para a qual o dispositivo limitador começa a funcionar é conhecido como energia de limitação sendo representada por E_{lim} . A linha azul representa o comportamento de um suposto limitador óptico real, cujo processo de limitação não possui um valor bem definido para E_{lim} . Além disso, o limitador real possui um nível de energia de entrada máxima (E_{max}) a partir da qual este pode sofrer danos irreversíveis e não mais

funcionar como limitador. Na Fig. 3.1, a linha vermelha pontilhada representa a transmitância do dispositivo caso este atuasse em regime linear.

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. A linha vermelha representa o comportamento linear do sistema. Valores e escalas na figura são apenas ilustrativos.

Uma das maneiras de avaliarmos a eficiência de um limitador óptico é através do valor do intervalo dinâmico (ID) [4]. Este é definido como a razão:

$$ID = \frac{E_{\max}}{E_{\lim}} \quad (3.1.1)$$

portanto, temos que para um limitador óptico ser eficiente, deve apresentar uma baixa energia de limitação e uma alta energia de dano.

Outra forma de analisarmos o processo de limitação é através da curva de transmitância pela energia de entrada ($T_{vs.E_e}$). O comportamento observado quando o material apresenta limitação óptica é um decréscimo do valor da transmitância com o aumento da energia do pulso incidente. Isto decorre do fato de que a energia de saída de um limitador passa a ter um valor máximo fixo, não importando o quanto aumentamos a energia de entrada. Desta forma, sendo a transmitância definida como $T = E_s/E_e$, ela tende a cair com o aumento da energia

de entrada. O gráfico $T_{vs}.E_e$ de um limitador óptico tem a forma mostrada na Fig. 3.2. Nela podemos observar o valor da transmitância linear (T_L) bem como o valor da transmitância mínima (T_{min}). T_{min} é o valor da transmitância quando o limitador satura seu mecanismo de limitação.

Figura 3.2 – Curva de transmitância versus energia de entrada em um dispositivo de limitação óptica.

Desta maneira, também podemos avaliar a eficiência do limitador definindo uma figura de mérito como [4]:

$$FM = \frac{T_L}{T_{min}} \quad (3.1.2)$$

Uma vez expostas às características gerais de um dispositivo de limitação óptica, nas próximas seções analisaremos os possíveis tipos de limitadores ópticos, no que se refere às geometrias ópticas empregadas e aos materiais utilizados, bem como a seus mecanismos ópticos não lineares.

3.2 – Geometrias ópticas

Com o advento dos estudos em limitação óptica, logo se verificou a importância da geometria óptica do dispositivo na geração e otimização dos processos de limitação. Nos últimos anos, diversas geometrias foram desenvolvidas visando o aproveitamento mais eficaz dos mecanismos ópticos não lineares.

Historicamente, o primeiro limitador óptico foi desenvolvido por Leite *et al.* em 1967 [5], sendo composto por uma cubeta de 1 cm de espessura preenchida com um absorvedor e colocada à frente de uma íris com uma abertura igual ao diâmetro do feixe laser antes de atingir a amostra. Por sua vez, a íris é posicionada à frente de um detector, tal como mostrado na Fig. 3.3. Assim, quando aumentamos a potência da luz incidente, uma lente térmica autoinduzida é produzida fazendo com que o feixe divirja, incidindo sobre a íris e diminuindo assim a potência que chega ao detector. Neste dispositivo, a abertura da íris é um parâmetro crucial para determinação da energia a partir da qual o sistema começa a limitar, pois quanto menor o diâmetro desta, mais sensível é o limitador. Todavia, o preço que se paga pela diminuição de E_{lim} é a queda na transmitância linear do sistema.

Figura 3.3 – Limitador óptico desenvolvido por Leite *et al.*. Seu princípio de funcionamento é baseado na refração induzida por efeito de lente térmica. Neste trabalho os autores utilizaram como material absorvedor uma solução de nitrobenzeno para limitar um feixe laser contínuo com comprimento de onda de 488 nm.

Uma evolução na geometria óptica, que surge depois do trabalho de Leite *et al.*, é o que denominamos aqui de configuração óptica simples. Nesta configuração

o material não linear é colocado entre duas lentes e posicionado no foco da primeira lente, como mostrado na Fig. 3.4.

Figura 3.4 – Limitador óptico com configuração óptica simples. W = diâmetro de entrada do feixe, f = foco da primeira lente.

Neste tipo de limitador a eficiência do dispositivo é totalmente determinada pelo mecanismo não linear da amostra e pela razão entre o foco da primeira lente com o diâmetro de entrada do feixe. Esta variável geométrica é denominada de número f do sistema, (N_f), sendo matematicamente escrita como:

$$N_f = \frac{f}{W} \quad (3.2.1)$$

onde f é o foco da lente e W é o diâmetro de entrada do feixe.

A grande vantagem de se utilizar esta configuração é que a maioria dos dispositivos ópticos, tais como binóculos e telescópios, são compostos por configurações de lentes semelhantes à mostrada na Fig. 3.4. Tal fato faz com que estes dispositivos possam ser facilmente modificados a fim de adquirirem a capacidade de limitação.

Em 1988, D. J. Hagan e colaboradores utilizaram a configuração óptica simples para desenvolver o conceito de limitador autoprotetor, que foi denominado de SPROL (sigla em inglês para limitador óptico autoprotetor) [6]. Este novo limitador foi desenvolvido visando resolver o problema do baixo limite de dano apresentado por amostras semicondutoras em dispositivos de limitação. O interesse em aumentar o limite de dano de amostras semicondutoras é que estas

apresentam um baixo valor de E_{lim} . Assim, se for desenvolvido um sistema em que seu valor de E_{max} é alto, tem-se um limitador com um grande valor de intervalo dinâmico. Estas amostras apresentam como mecanismos de limitação a absorção de dois fótons e a autodesfocalização, sendo esta última causada pela geração de portadores livres [6]. Seu princípio de funcionamento é bastante simples: como a amostra é grossa, a autodesfocalização ocorre dentro dela, causando uma expansão interna do foco. Desde que a expansão percentual do diâmetro focal é maior do que o aumento percentual da potência de entrada, a amostra se autoprotege, pois evita que a intensidade de dano seja atingida. Assim, danos somente ocorrem quando o foco, devido a autodesfocalização, se localizar na superfície frontal da amostra. A configuração geométrica do limitador é mostrada na Fig. 3.5 [6]. Desde que os danos ocorrem preferencialmente na superfície frontal da amostra ao invés da região central, a energia de dano para este limitador será determinada basicamente pela distância focal da lente e pela espessura da amostra. Além disso, quanto mais próximo da superfície posterior for posicionado o foco, maior será o intervalo dinâmico (ID) do limitador. Este sistema se mostrou muito eficiente para limitar pulsos de 532 nm com 30 ps de largura temporal, apresentando um intervalo dinâmico da ordem de 900 para a melhor configuração óptica.

Figura 3.5 – Configuração geométrica do limitador autoprotetor. A linha sólida representa o feixe em regime de baixa intensidade, enquanto a linha tracejada representa o feixe em regime de alta intensidade.

Posteriormente, Hagan e colaboradores expandiram o conceito do SPROL para desenvolver um limitador óptico monolítico, o qual é denominado de MONOPOL (sigla em inglês para limitador óptico de potência monolítico) [7]. Este dispositivo é constituído de uma única peça de semiconductor esfericamente polida nas bordas de incidência e saída do feixe, tal que, um feixe de entrada colimado é focalizado dentro do meio, sendo recolimado ao sair, quando o sistema opera em regime de baixas energias, ver Fig. 3.6. Todavia quando a energia de entrada é alta o processo de divergência não linear se manifesta, limitando a luz incidente.

Figura 3.6 – Configuração geométrica do limitador óptico de potência monolítico. A linha sólida representa o feixe em regime de baixa intensidade e a tracejada representa o feixe em regime de alta intensidade.

O MONOPOL foi fabricado por crescimento através de deposição de vapor de policristais de ZnSe, tendo a peça 32 mm de comprimento e 12 mm de diâmetro. Segundo Hagan, esta configuração foi escolhida para otimizar o intervalo dinâmico do dispositivo [7].

Uma das vantagens de se utilizar limitadores ópticos baseados em semicondutores é que seus mecanismos ópticos não lineares variam muito pouco com o comprimento de onda, o que garante que o dispositivo funcione em um grande intervalo espectral. Por exemplo, o dispositivo MONOPOL de ZnSe funciona bem de 530 até 850 nm [7]. Além disso, o valor de E_{lim} pode ser manipulado variando a diferença de energia entre as bandas do semiconductor, uma vez que

tanto a absorção de dois fótons quanto a autodesfocalização aumentam com a diminuição da energia do *gap* do semiconductor.

Embora os limitadores SPROL e MONOPOL funcionem muito bem para limitação óptica de pulsos de picossegundos, o mesmo não ocorre quando pulsos de nanossegundos são empregados. Para este regime temporal, o intervalo dinâmico é consideravelmente reduzido em função de danos ópticos no volume do semiconductor, muito provavelmente oriundos de não linearidades térmicas [7]. Para contornar esse problema, a utilização de amostras líquidas tais como, dissulfeto de carbono (CS_2) [8], soluções de absorvedores saturáveis reversos [9] ou suspensão de partículas espalhadoras [10] surge como uma boa opção, uma vez que em líquidos, as moléculas danificadas são constantemente substituídas no volume focal por convecção. Além disso, absorvedores saturáveis reversos e suspensão de partículas espalhadoras apresentam, em geral, um baixo valor de E_{lim} . Para estas amostras, E_{max} passa a ser determinado pelo limite de dano da cubeta, que em geral ocorre para energias de entrada da ordem de dez vezes do valor de E_{lim} . Isto acarreta num intervalo dinâmico da ordem de dez, para pulsos de nanossegundos, o qual não é satisfatório para considerações práticas.

Para contornar esse problema foi desenvolvido em 1993 o conceito de limitador óptico em associação (LOA). Este dispositivo consiste em associar em série, dois ou mais elementos no caminho óptico de uma configuração simples [4,11]. A Fig. 3.7 mostra um esquema do limitador óptico em associação com dois elementos.

Figura 3.7 – Configuração geométrica do limitador em associação.

Nesta configuração, o elemento posicionado no foco é denominado de elemento primário, enquanto que o elemento posicionado a frente do elemento primário na região de baixa irradiância é denominado de elemento protetor.

A idéia é fazer com que o elemento primário possua um baixo valor para E_{lim} , enquanto é protegido contra danos ópticos pelo elemento protetor. Assim, o dano óptico do sistema é determinado pelo dano óptico da cubeta do elemento protetor, o qual ocorre em uma energia muito maior do que a energia que danifica a cubeta do elemento primário, uma vez que o elemento protetor esta localizado fora da região focal. Este sistema é mais versátil do que os sistemas SPROL e MONOPOL; pois permite um maior grau de liberdade para otimização da geometria, além da combinação de diferentes materiais como elementos primário e protetor. Na referência [4] foram testadas combinações com dois absorvedores saturáveis reversos, um absorvedor saturável reverso com um semicondutor e um absorvedor saturável reverso com suspensão de *carbon black*, sendo obtido um melhor resultado para a combinação de dois absorvedores saturáveis reversos.

Ainda na linha de limitadores ópticos em associação, todavia, não mais utilizando a configuração óptica simples, Hernández e colaboradores desenvolveram recentemente o limitador óptico bifocal [12,13]. Sua configuração geométrica é mostrada na Fig. 3.8.

Figura 3.8 – Geometria óptica bifocal. A_1 , A_2 , A_3 , são aberturas que definem a configuração $f/5$, junto com as lentes L_1 , L_2 , L_3 e L_4 . A lente L_5 coleta o feixe no detector e a abertura A_4 é utilizada para medir a energia da parte central do feixe.

O arranjo experimental consiste de uma cubeta de 1 cm de espessura preenchida com CS_2 posicionada no foco da lente L_1 e de uma cubeta de 0.1 mm de espessura preenchida com um absorvedor saturável reverso (no caso, ftalocianina de chumbo, PbPc, diluída em clorofórmio), posicionada no foco da lente L_3 .

Diferentemente das lentes L_1 e L_3 , que são utilizadas para focalizar o feixe nas amostras, as lentes L_2 e L_4 servem para colimar o feixe depois de passar pelas respectivas cubetas. As aberturas A_1 , A_2 e A_3 são usadas para definir a configuração $f/5$ do sistema. Finalmente, a lente L_5 coleta o feixe dentro do detector, enquanto a íris A_4 serve para medir a energia da parte central do feixe. Esta é definida, segundo os autores, como sendo a energia que passa através de uma abertura de 1.5 mrad no plano focal. Para o caso particular da Ref [12], como o foco da lente L_5 era de 1 m, o diâmetro utilizado na abertura foi de 1.5 mm.

Esta configuração visa otimizar a capacidade do elemento protetor. Assim, para verificar este fato, os autores basicamente realizaram três experimentos: 1) a cubeta com PbPc no foco da lente L_3 e a cubeta com CS_2 fora do foco da lente L_1 ; 2) a cubeta com PbPc fora do foco da lente L_3 e a cubeta com CS_2 no foco da lente L_1 ; 3) ambas as cubetas nos focos das respectivas lentes. Para o experimento 1 foi verificado que, embora E_{lim} fosse baixo ($\approx 0.01 \mu\text{J}$), a cubeta com PbPc sofria dano quando uma energia de $47 \mu\text{J}$ era atingida. Isto decorre do fato de que fora do foco a cubeta com CS_2 contribui muito pouco para o processo de limitação por se encontrar em uma região de baixa irradiância. Como no experimento 2 apenas o CS_2 contribui para limitação óptica, esta somente se inicia para a energia de entrada de $\approx 14 \mu\text{J}$ o que é um valor muito alto para E_{lim} . Este alto valor de energia para o início do processo de limitação é esperado para materiais cuja limitação é produzida por quebra óptica induzida por laser (espalhamento não linear) [14,15], como é o caso do CS_2 . Finalmente foi verificado no experimento 3 que, quando as

duas cubetas se encontram nos seus respectivos focos o CS_2 é capaz de proteger a cubeta de PbPc, aumentando assim o limite de dano do sistema. Com esse dispositivo uma figura de mérito de no mínimo 7500 é obtida, já que nenhum dano foi observado no sistema para as energias de entrada disponíveis. Esta performance é a melhor já reportada na literatura até o presente momento. Além disso, a energia de saída pode ser ajustada através da modificação tanto da concentração quanto da posição da cubeta contendo absorvedor saturável reverso.

Saindo da linha de configurações ópticas simples e em associação, Michael *et al.* desenvolveram um conceito de limitador óptico baseado na reflexão interna total em uma interface formada por suspensão de *carbon black* (SCB) em etanol entre dois substratos [16]. Esta interface é posicionada na diagonal de uma cubeta, dividindo-a em duas partes, uma frontal e outra posterior, conforme mostra a Fig. 3.9. Ambos os lados da cubeta são preenchidos com um líquido não linear de índice de refração n_L , de modo que o efeito de autodesfocalização gerado neste, protege a interface contra danos, em regime de altas intensidades.

Figura 3.9 – Visão superior do limitador óptico por reflexão interna total. N = normal à superfície do substrato, n_L = índice de refração do líquido protetor, n_{scb} = índice de refração da suspensão e θ_i = ângulo de incidência.

A cubeta é posicionada de modo que o ângulo de incidência θ_i está abaixo do ângulo crítico para reflexão interna total θ_c . Com o aumento da intensidade incidente, ocorre a formação de microplasma na suspensão de *carbon black* que

vaporiza o líquido ao redor do volume focal, formando assim microbolhas de cavitação. Estas microbolhas se fundem para formar uma interface vapor-substrato cujo índice de refração diminui o valor do ângulo crítico θ_c , de modo que este passe a ser menor do que θ_i . Assim, o feixe passa a sofrer reflexão interna total que faz com que sua transmissão diminua. Para obter um valor de E_{lim} baixo, a cubeta foi mantida em equilíbrio térmico em uma temperatura logo abaixo da temperatura de vaporização do etanol (78.5 °C). Além do processo de reflexão interna, os autores observaram que o espalhamento não linear gerado pelo SCB também contribui de maneira significativa para a limitação. Com uma interface de 12 μm de espessura, este dispositivo limita pulsos de 5 ns com até 10 mJ de energia [16].

Uma vez mostrado alguns dos possíveis tipos de configurações geométricas, na próxima seção focalizaremos nossa atenção sobre os possíveis materiais limitadores ópticos analisando seus mecanismos de limitação.

3.3 – *Materiais e mecanismos ópticos limitadores*

Até o presente momento, diversos tipos de materiais limitadores com os mais variados mecanismos ópticos não lineares já foram testados. Nesta seção fazemos um apanhado geral sobre os principais materiais limitadores juntamente com seus mecanismos de limitação.

Um dos primeiros materiais a serem testados como limitador óptico foi o dissulfeto de carbono (CS_2) [8,17], utilizando uma configuração óptica simples. A limitação óptica para o CS_2 foi testada para pulsos laser com largura temporal de 30 a 300 ps, para dois comprimentos de onda, 532 e 1064 nm. Entre as vantagens apresentadas por este material se destacam: sua alta transmitância linear, uma vez que este é transparente na região do visível, e seu bem definido valor de E_{lim} . Todavia, o CS_2 somente começa a limitar para altos valores de energia, o que

compromete sua aplicabilidade na proteção de grande parte de sensores e de olhos humanos. Através de estudos da dependência de E_{lim} com o foco da lente, com a polarização de entrada do laser e com o valor do índice de refração não linear da amostra, verificou-se que os mecanismos responsáveis pelo seu processo de limitação são basicamente dois: 1) a refração não linear devida ao efeito Kerr [8,14,17] e 2) o espalhamento não linear provocado por quebra óptica [8,15,17]. A quebra óptica é geralmente verificada através de *flashes* provenientes do meio, resultantes da formação de plasma [14,15]. Tal formação é consequência de um processo de ionização eletrônica em avalanche, que é iniciada quando a radiação laser de alta intensidade interage com um meio condensado. Deve-se notar que o processo de quebra óptica não é equivalente ao processo de dano térmico induzido por laser. Neste último, o que ocorre é uma conversão da energia absorvida em energia térmica, o que faz com que ocorra um aumento da temperatura de forma a provocar dano no meio.

Além do efeito Kerr, processos térmicos em soluções são capazes de gerar efeitos refrativos que podem ser utilizados em limitação óptica. Historicamente, o primeiro limitador óptico desenvolvido foi baseado em refração térmica [5]. A não linearidade térmica ocorre quando o meio absorve a luz e dissipa essa energia em forma de calor. Isto provoca uma expansão no material que modifica o seu índice de refração (veja seção 2.6). Geralmente, os materiais limitadores térmicos são corantes absorvedores dissolvidos em um solvente com alto valor de índice de refração não linear, sendo bons condutores térmicos. Uma das principais vantagens de se usar esses materiais é que, em geral, estes possuem uma larga banda espectral na região do visível. Todavia seu tempo de resposta é superior a alguns nanossegundos, o que inviabiliza sua utilização para limitação de pulsos ultracurtos.

Na década de 1990, Justus e colaboradores, desenvolveram um limitador óptico térmico que utilizava uma solução de nigrosin dissolvido em CS_2 posicionado

em uma configuração óptica simples de geometria $f/5$ [18]. Neste trabalho foi verificado que a incorporação da geometria óptica $f/5$ é capaz de fazer com que o corante limite pulsos tão curtos quanto 6 ns.

Outro material térmico, também utilizado como limitador óptico, é uma efusão de chá chinês. Na Ref [19] Tian *et al.* estudaram o efeito da refração térmica em chá chinês fervido em álcool etílico para limitação de um feixe laser contínuo. Eles verificaram que a otimização do processo de limitação por esse mecanismo, ocorre não quando a amostra é posta no foco, mas sim na posição que corresponde ao vale de uma medida de varredura-Z. No caso da amostra de chá chinês, o vale se localiza depois do foco pois este apresenta índice de refração não linear negativo. Assim, quanto maior o coeficiente termo-óptico do material e quanto mais na posição de vale ele se encontrar, mais eficiente será sua limitação.

Recentemente, os nanomateriais tem chamado bastante atenção para sua possível aplicação em dispositivos limitadores ópticos. Dentro desta classe de compostos temos: nanopartículas e nanotubos de carbono [10,20,21], nanopartículas metálicas [22,23] e semicondutoras [24], fulerenos [25] entre outros. Estes podem estar tanto em suspensão em líquido ou dissolvidos em solventes específicos, como envolvidos no volume de matrizes vítreas ou poliméricas. A forma como os nanocompósitos se encontram no meio que os contem determina fortemente seus mecanismos de limitação óptica [20]. Entre os mecanismos de limitação apresentados por estes materiais, o espalhamento não linear por partículas em suspensão e a absorção saturada reversa se destacam, bem como o efeito combinado destes.

Dentre os nanomateriais, vale a pena destacar a suspensão de *carbon black* (SCB) como material limitador, por ser esta utilizada neste trabalho e também por apresentar um grande potencial de aplicação em limitação óptica. Isto se deve ao fato de que a SCB apresenta um espectro de absorção de banda larga e boa

transmissão linear em regime de baixas fluências incidentes, além de um tempo de resposta de subnanossegundos [26]. Medidas simultâneas de transmitância, absorvância e espalhamento em função da fluência incidente, indicam que o principal mecanismo de limitação presente na SCB é o espalhamento não linear dependente da fluência do pulso e não de sua irradiância [10]. Embora a origem física deste espalhamento não esteja ainda bem compreendida, alguns dos seus mecanismos básicos já foram esclarecidos.

Experimentos de excitação e prova [27,28] mostram que para escalas de picossegundos, o processo de espalhamento é completamente independente do solvente usado na suspensão, enquanto que medidas com resolução de nanossegundos, mostram uma forte dependência com o solvente. Isto sugere que o espalhamento é devido a dois mecanismos que ocorrem em escalas de tempos diferentes. No primeiro, em escala de picossegundos, partículas de *carbon black* aquecidas pela absorção de luz incidente sofrem ionização por quebra óptica, dando origem à formação de microplasma que espalha a luz. Num segundo estágio, em regime de nanossegundos, o calor gerado pela formação do microplasma é transferido para as moléculas de solvente da vizinhança, provocando evaporação e conseqüente formação de microbolhas de cavitação. Estas são responsáveis pelo espalhamento neste segundo estágio. Verifica-se também que para altas taxas de repetição, o bom funcionamento de limitadores ópticos baseados em SCB é fortemente dependente da viscosidade do solvente utilizado. Isto é conseqüência da remoção das partículas de carbono em suspensão no volume focal, durante o processo de espalhamento. Novas partículas são repostas no volume focal por processos de convecção, sendo o tempo de reposição determinado pela viscosidade do líquido [29].

Além dos materiais apresentados até aqui, uma outra classe que desperta bastante interesse são os que utilizam absorção saturada reversa (ASR) como

mecanismo de limitação. Estes são denominados de absorvedores saturáveis reversos. Como foi explicado na seção 2.4, este efeito ocorre quando a seção de choque de absorção do estado excitado é maior do que a do estado fundamental, de modo que quando populamos o estado excitado temos um aumento na seção de choque de absorção efetiva do material. Geralmente os materiais utilizados são moléculas macrocíclicas com conjugação π , tal como ftalocianinas [30-32] e porfirinas [32-34], fulerenos [25] bem como outros tipos de moléculas orgânicas [35,36]. Neste trabalho, analisamos em particular o processo de absorção saturada reversa para uma família de tetrapiridil porfirinas com diferentes substituintes centrais (ver Cap. 4). Além da ASR, uma outra forma de absorção não linear empregada como mecanismo de limitação, mas não estudada neste trabalho, é a absorção de dois fótons [37]. A princípio, esta pode ser empregada de forma bastante eficiente para limitar pulsos ultracurtos em comprimentos de onda fora da região do visível.

Outra maneira de se obter limitação óptica é através da utilização de materiais denominados cristais fotônicos [38]. Cristais fotônicos são materiais que apresentam uma modulação espacial periódica do índice de refração, e similarmente aos materiais semicondutores para elétrons, apresenta intervalos de energia nos quais a propagação da luz é proibida (“band gap”). Podemos produzir cristais fotônicos para região do visível usando materiais conhecidos como vidros de nanocanais, que consistem de uma rede ordenada de buracos ou canais da ordem de 200 nm em uma matriz vítrea.

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 desaparecem, fazendo com que a transmissão seja alta. Todavia, quando luz intensa incide sobre a estrutura, o índice

de refração do material não linear muda e os “gaps” passam a ser perceptíveis. A Fig. 3.10 ilustra esse processo.

Figura 3.10 – Limitador óptico com cristais fotônicos.

No dispositivo desenvolvido por Lin *et al.* [38] utilizou-se uma geometria óptica de $f/20$, conseguindo-se uma $FM = 130$ para pulsos com largura temporal da ordem de milisegundos, ao preencher os buracos do cristal fotônico com o corante nigrosin. Limitação para pulsos da ordem de nanossegundos é obtida quando o material não linear utilizado para preencher os buracos é um absorvedor saturável reverso tal como a ftalocianina de chumbo.

Uma maneira de aumentarmos a eficiência dos dispositivos de limitação óptica é utilizarmos materiais limitadores ópticos com diferentes mecanismos em associação. Estes limitadores são conhecidos como limitadores híbridos. Um dispositivo como esse é obtido quando coloca-se partículas sólidas transparentes em um fluido com uma grande não linearidade refrativa, e cujo índice de refração a baixas intensidades coincida com o do sólido em suspensão. Nesse caso, quando aumentamos a intensidade do feixe incidente o efeito não linear do fluido provoca uma perda no casamento de índices fazendo com que o meio se torne altamente espalhador. O efeito de espalhamento é usado para complementar o efeito refrativo do fluido, aumentando a eficiência do limitador. Justus *et al.* desenvolveram um dispositivo deste tipo ao misturar micro-fibras de vidro à solução de nigrosin e CS_2 [39]. Maciel *et al.* utilizaram a mesma estratégia para incrementar a limitação óptica de uma solução de absorvedor saturável reverso [40]. Já Izard *et al.* misturaram

nanopartículas de carbono para incrementar a limitação de absorvedores de dois fótons [41].

Referências

- [1] J. S. Shirk, “*Protecting the war fighter’s vision in a laser-rich, battlefield environment*”, Optics & Photonics News **April**, 19-23 (2000).
- [2] Y. Huang, G. Siganakis, M. G. Moharam, S.-T. Wu, “*Broadband optical limiter based on nonlinear photoinduced anisotropy in bacteriorhodopsin film*”, Appl. Phys. Lett. **85**, 5445-5447 (2004).
- [3] E. W. Van Stryland, D. J. Hagan, T. Xia, A. A. Said, “*Application of nonlinear optics to passive optical limiters*”, em Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers, Editado por H. S. Nalwa, S. Miyta, CRC Press, Boca Raton (1997).
- [4] D. J. Hagan, T. Xia, A. A. Said, T. H. Wei, E. W. Van Stryland, “*High dynamic range passive optical limiters*”, Int. J. Nonlinear Opt. Phys. **2**, 483-501 (1993).
- [5] R. C. C. Leite, S. P. S. Porto, T. C. Damen, “*The thermal lens effect as a power-limiting device*”, Appl. Phys. Lett. **10**, 100-101 (1967).
- [6] D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, M. J. Soileau, Y. Y. Wu, S. Guha, “*Self-protecting semiconductor optical limiters*”, Opt. Lett. **13**, 315-317 (1988).
- [7] E. W. Van Stryland, Y. Y. Wu, D. J. Hagan, M. J. Soileau, K. Mansour, “*Optical limiting with semiconductor*”, J. Opt. Soc. Am. B **5**, 1980-1988 (1988).
- [8] W. E. Williams, M. J. Soileau, E. W. Van Stryland, “*Optical switching and n_2 measurements in CS₂*”, Opt. Comm. **50**, 256-260 (1984).
- [9] J. W. Perry, “*Organic and metal-containing reverse saturable absorbers for optical limiters*”, em Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers, Editado por H. S. Nalwa, S. Miyta, CRC Press, Boca Raton (1997).
- [10] K. Mansour, M. J. Soileau, E. W. Van Stryland, “*Nonlinear optical properties of carbon-black suspensions (ink)*”, J. Opt. Soc. Am. B **9**, 1100-1109 (1992).
- [11] P.A. Miles, “*Bottleneck optical limiters: the optimal use of excited-state absorbers*”, Appl. Opt. **33**, 6965-6979 (1994).

- [12] F.E. Hernández, S. Yang, E. W. Van Stryland, D. J. Hagan, “*High-dynamic-range cascaded-focus optical limiter*”, Opt. Lett. **25**, 1180-1182 (2000).
- [13] F.E. Hernández, S. S. Yang, V. Dubikovskiy, W. Shensky III, E. W. Van Stryland, D. J. Hagan, “*Dual focal plane visible optical limiter*”, J Nonlinear Opt. Phys. Mat. **9**, 423-440 (2000).
- [14] Y. R. Shen, “*The Principles of Nonlinear Optics*”, John Wiley & Sons, New York (1984).
- [15] E. W. Van Stryland, M. J. Soileau, A. L. Smirl, W. E. Williams, “*Pulse-width and focal-volume dependence of laser-induced breakdown*”, Phys. Rev. B **23**, 2144-2151 (1981).
- [16] R. R. Michael, C. M. Lawson, “*Nonlinear transmission and reflection at a dielectric-carbon microparticle suspension interface*”, Opt. Lett. **17**, 1055-1057 (1992).
- [17] M. J. Soileau, W. E. Williams, E. W. Van Stryland, “*Optical power limiter with picosecond response time*”, IEEE J. Quantum Electron. **QE-19**, 731-734 (1983).
- [18] B. L. Justus, A. L. Huston, A. J. Campillo, “*Broadband thermal optical limiter*”, Appl. Phys. Lett. **63**, 1483-1485.
- [19] J.-G. Tian, C. Zhang, G. Zhang, J. Li, “*Position dispersion and optical limiting resulting from thermally induced nonlinearities in Chinese tea liquid*”, Appl. Opt. **32**, 6628-6632 (1993).
- [20] X. Sun, R. Q. Yu, G. Q. Xu, T. S. A. Hor, W. Ji, “*Broadband optical limiting with multiwalled carbon nanotubes*”, Appl. Phys. Lett. **73**, 3632-3634 (1999).
- [21] L. Vivien, E. Anglaret, D. Riehl, F. Bacou, C. Journet, C. Goze, M. Andrieux, M. Brunet, F. Lafonta, P. Bernier, F. Hache, “*Single-wall carbon nanotubes for optical limiting*”, Chem. Phys. Lett. **307**, 317-319 (1999).

- [22] S. Qu, Y. Song, C. Du, Y. Wang, Y. Gao, S. Liu, Y. Li, D. Zhu, “*Nonlinear optical properties in three novel nanocomposites with gold nanoparticles*”, Opt. Commun. **196**, 317-323 (2001).
- [23] R. West, Y. Wang, T. Goodson III, “*Nonlinear absorption properties in novel gold nanostructured topologies*” J. Phys. Chem B **107**, 3419-3426 (2003).
- [24] W. Jia, E. P. Douglas, F. Guo, W. Sun, “*Optical limiting of semiconductors nanoparticles for nanosecond laser pulses*”, Appl. Phys. Lett. **85**, 6326-6328 (2004).
- [25] L. W. Tutt, A. Kost, “*Optical limiting performance of C₆₀ and C₇₀ solutions*”, Nature **356**, 225-226 (1992).
- [26] D. Vincent, S. Petit, S. L. Ching, “*Optical limiting studies in a carbon-black suspension for subnanosecond and subpicosecond laser pulses*”, Appl. Opt. **41**, 2944-2946 (2002).
- [27] O. Durand, V. Grolier-Mazza, R. Frey, “*Picosecond-resolution study of nonlinear scattering in carbon black suspensions in water and ethanol*”, Opt. Lett. **23**, 1471-1473 (1998).
- [28] O. Durand, V. Grolier-Mazza, R. Frey, “*Temporal and angular analysis of nonlinear scattering in carbon-black suspensions in water and ethanol*”, J. Opt. Soc. Am. B **16**, 1431-1438 (1999).
- [29] F. E. Hernández, W. Shensky III, I. Cohanoschi, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, “*Viscosity dependence of optical limiting in carbon black suspensions*”, Appl. Opt. **41**, 1103-1107 (2002).
- [30] P. Wang, S. Zhang, P. Wu, C. Ye, H. Liu, F. Xi, “*Optical limiting properties of optically active phthalocyanine derivatives*”, Chem. Phys. Lett. **340**, 261-266 (2001).
- [31] J. W. Perry, K. Mansour, S. R. Marder, K. J. Perry, D. Alvarez Jr., I. Choong, “*Enhanced reverse saturable absorption and optical limiting in heavy-atom-substituted phthalocyanines*”, Opt. Lett. **19**, 625-627 (1994).

- [32] M. Calvete, G. Y. Yang, M. Hanack, *“Porphyrins and phthalocyanines as materials for optical limiting”*, Synth. Met. **141**, 231-243 (2004).
- [33] W. Su, T. M. Cooper, M. C. Brant, *“Investigation of reverse-saturable absorption in brominated porphyrins”*, Chem. Mat. **10**, 1212-1213 (1998).
- [34] R. B. Martin, H. Li, L. Gu, S. Kumar, C. M. Sanders, Y.-P. Sun, *“Superior optical limiting performance of simple metalloporphyrin derivatives”*, aceito para publicação no Optical Materials.
- [35] Z. Sun, M. Tong, H. Zeng, L. Ding, Z. Wang, Z. Xu, J. Dai, G. Bian, *“Optical limiting in a unsymmetrical dithiolene metal complex $(Me_4N)_2[Zn(dmit)(Sph)_2]$ ”*, Chem. Phys. Lett. **342**, 323-327 (2001).
- [36] W. Sun, Z-X Wu, Q-Z Yang, L-Z Wu, C-H Tung, *“Reverse saturable absorption of platinum ter/bipyridyl polyphenylacetylide complexes”*, Appl. Phys. Lett. **82**, 850-852 (2003).
- [37] G. S. He, G. C. Xu, P. N. Prasad, B. A. Reinhardt, J. C. Bhatt, A. G. Dillard, *“Two-photon absorption and optical-limiting properties of novel organic compounds”*, Opt. Lett. **20**, 435-437 (1995).
- [38] H-B Lin, R. J. Tonucci, A. J. Campillo, *“Two-dimensional photonic bandgap optical limiter in the visible”*, Opt. Lett. **23**, 94-96 (1998).
- [39] B. L. Justus, A. J. Campillo, A. L. Huston, *“Thermal-defocusing/scattering optical limiter”*, Opt. Lett. **19**, 673-675 (1994).
- [40] G. S. Maciel, N. Rakov, C. B. de Araujo, *“Enhanced optical limiting performance of a nonlinear absorber in a solution containing scattering nanoparticles”*, Opt. Lett. **27**, 740-742 (2002).
- [41] N. Izard, C. Ménard, D. Riehl, E. Doris, C. Mioskowski, E. Anglaret, *“Combination of carbon nanotubes and two-photon absorbers for broadband optical limiting”*, Chem. Phys. Lett. **391**, 124-128 (2004).

*“O senhor sabe que o método adequado
para investigar as propriedades das
coisas é deduzi-las de
experimentos.”*

*Correspondência de Sir Isaac Newton à
Henry Oldenburg, membro da Royal Society.*

Capítulo 4 – Absorvedores saturáveis reversos

4.1 – Introdução

Materiais absorvedores saturáveis reversos apresentam processos de absorção a partir de estados excitados, provocando um aumento na absorção com o aumento da intensidade da luz incidente. Este fenômeno, conhecido como absorção saturada reversa (ASR), é explicado de forma simplificada na seção 2.4 e já há algumas décadas desperta bastante interesse da comunidade científica [1-3]. Este interesse era inicialmente oriundo da necessidade de se entender os mecanismos físicos básicos responsáveis pela ASR, mas atualmente é consequência do seu potencial de aplicação em tecnologia fotônica [4], como por exemplo o seu emprego em dispositivos de limitação óptica [5]. Uma grande vantagem na utilização de absorvedores saturáveis reversos como limitadores ópticos é que, em geral, estes se apresentam como soluções de moléculas orgânicas, o que garante um maior intervalo dinâmico para o dispositivo, dependendo da configuração óptica empregada. Outra vantagem é que estes

materiais começam a atuar como limitadores para baixos valores de energia incidente. Dentre os materiais absorvedores saturáveis reversos, temos moléculas macrocíclicas, tais como ftalocianinas [5-7] e porfirinas [8,9], fulerenos [10] e outros [11,12].

Neste capítulo apresentamos as moléculas de tetrapiridil porfirina (TPyP) e éter di-furfúrico (EDF), que foram os absorvedores saturáveis reversos estudados neste trabalho. Discutimos a dinâmica de estados excitados para um grupo de TPyPs com diferentes substituintes centrais e apresentamos os seus espectros das razões entre as seções de choque de absorção do primeiro estado excitado singleto e do estado fundamental, obtidos com a técnica de varredura-Z. Destes espectros analisamos a aplicabilidade destas moléculas para limitação óptica de pulsos ultracurtos. Além disso, discutimos sobre a absorção não linear da molécula de EDF e como esta nos motivou a desenvolver a configuração do limitador de múltiplas passagens.

4.2 – Tetrapiridil porfirinas

As porfirinas são moléculas tanto encontradas na natureza como sintetizadas em laboratório em uma grande variedade de formas, sendo sua estrutura básica formada por um anel macrocíclico conhecido como anel porfirínico. Este anel é constituído de quatro grupos pirróis ligados entre si por átomos de carbono (denominados mesocarbonos) através de pontes metínicas, e estruturalmente estabilizado por um substituinte central ligado aos átomos de nitrogênio dos grupos pirrólicos [13]. Por possuírem alto comprimento de conjugação π , as porfirinas apresentam uma série de propriedades ópticas não lineares, tais como absorção de dois fótons e refração não linear [14,15]. Além disso, por apresentarem fácil manipulação estrutural, as moléculas de porfirina se

tornam boas candidatas a uma série de aplicações, que vão desde dispositivos fotônicos [9,16], até drogas fotossensibilizadoras utilizadas em tratamentos de câncer [17].

Em particular, a tetrapiridil porfirina possui quatro anéis piridínicos ligados aos mesocarbonos e distorcidos do plano que contem o anel porfirínico, sendo sua estrutura apresentada na Fig. 4.1. Neste trabalho estudamos moléculas onde os íons $2H^+$, Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} são utilizados como substituintes centrais, formando os complexos denominados de H_2TPyP , $ZnTPyP$, $NiTPyP$ e $CuTPyP$, respectivamente.

Figura 4.1 – Molécula de tetrapiridil porfirina. $M = 2H^+$, Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} . A estrutura em vermelho corresponde ao anel porfirínico.

O estudo das propriedades foto-físicas e foto-químicas de porfirinas desperta a atenção da comunidade científica devido principalmente à sua forte absorção de luz na região do visível e às suas propriedades ópticas de estados excitados [9,13,18]. Além destes, um especial interesse surge devido a sua participação em uma série de processos naturais, tais como fotossíntese (clorofila), transporte de elétrons (citocromo c), transporte de oxigênio (hemoglobina), entre outros [19]. Em função de sua importância biológica, apresentamos no Apêndice B um estudo da dinâmica de estados excitados da molécula de citocromo c. Este estudo é apresentado em separado, pois não teve como objetivo caracterizar esta

molécula como material limitador óptico e sim verificar a viabilidade de sua utilização como foto-sensibilizador em terapia fotodinâmica (TFD). A TFD é uma técnica utilizada no tratamento contra o câncer sendo baseada na transferência de energia do estado excitado de um foto-sensibilizador para o oxigênio molecular. Como a eficiência do tratamento depende das seções de choque de absorção, do tempo de vida e da eficiência quântica do estado excitado tripleto do foto-sensibilizador [17], a caracterização destes parâmetros espectroscópicos de estado excitado em moléculas com potencial aplicação em TFD se torna imperativa.

Todas as moléculas de tetrapiridil porfirina foram estudadas na forma de solução sendo diluídas em um solvente com 95% de clorofórmio e 5% de metanol. Estas foram sintetizadas segundo a Ref. [20], pela equipe do Prof. Dr. Alzir Azevedo Batista do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.

O espectro de absorção das moléculas de porfirina se caracteriza por duas regiões principais, que são conhecidas como região da banda B ou de Soret, e região banda Q. A primeira se localiza em torno de 400 nm, enquanto que a região da banda Q é geralmente encontrada entre 500 e 650 nm. A Fig. 4.2 mostra os espectros de absorção para as soluções das quatro moléculas de TPYP. Esses espectros foram obtidos com o espectrofotômetro de UV-Vis Cary-17, com o cuidado de não trabalharmos com altos valores de concentração para garantirmos a validade da lei de Beer. Deles observamos tanto a região da banda Q (linha preta), quanto à região da banda de Soret (linha azul). A Banda B é atribuída unicamente a transições $\pi - \pi^*$ do anel porfirínico, já as bandas Q, dependendo do substituinte central, é atribuída tanto a transições $\pi - \pi^*$ quanto a transições de transferência de carga entre os orbitais do anel porfirínico e os níveis d do íon central. Para a amostra de H_2TPYP , conhecida como base livre, a região da banda Q apresenta quatro picos, que são denominados de $Q_x(0,0)$, $Q_y(0,0)$, $Q_x(1,0)$ e $Q_y(1,0)$. Por outro

lado, as porfirinas metaladas apresentam apenas dois picos: Q(0,0) e seu respectivo sobretom vibracional Q(1,0). Isto ocorre devido ao aumento na simetria da molécula que muda de D_{2h} para D_{4h} , em função da inserção do íon metálico no lugar dos íons H^+ [13].

Figura 4.2 – Espectros de absorção de (a) H_2TPyP , (b) $ZnTPyP$, (c) $NiTPyP$ e (d) $CuTPyP$.

Em relação a suas propriedades foto-físicas, as porfirinas podem ser definidas como regulares ou irregulares [13]. Porfirinas regulares têm os seus espectros de absorção e emissão determinados essencialmente pelos elétrons π do anel porfirínico, sofrendo apenas uma pequena perturbação devido ao substituinte central. São exemplos desse tipo de porfirina: a porfirina base livre ($2H^+$), e as metalo-porfirinas cujo íon central possui camada externa fechada (camadas d^0 ou d^{10}). Íons metálicos que possuem essa propriedade encontram-se nos grupos IA,

IIA, IIIA, IIB, IIIB, IVB, VB da tabela periódica. Metaloporfirinas dos grupos IVA e VA, com altos estados de oxidação, também possuem uma configuração de camada fechada sendo portanto classificadas como porfirinas regulares. São elas: Si(IV), Ge(IV), Sn(IV), Pb(IV), P(V), As(V), Sb(V).

As porfirinas irregulares são formadas por íons metálicos de transição com camadas d e f incompletas. Nestas porfirinas os elétrons das camadas semipreenchidas interagem fortemente com os elétrons π do anel, através do acoplamento spin-órbita, provocando uma perturbação significativa nas propriedades foto-físicas destas, em comparação com as regulares. A absorção e emissão são alteradas e os tempos de vida de estado excitado tornam-se mais curtos, em função do aparecimento de níveis de transferência de carga. Além disso, estes níveis também fazem com que as porfirinas irregulares apresentem, ao contrário das regulares, baixo sinal de fluorescência. Neste trabalho, as porfirinas H₂TPyP e ZnTPyP são classificadas como regulares, e a NiTPyP e CuTPyP como irregulares.

Na próxima seção apresentamos o estudo realizado com as porfirinas regulares, onde descrevemos sua dinâmica de estados excitados e obtemos seus parâmetros espectroscópicos.

4.3 – Dinâmica de estados excitados em tetrapiridil porfirinas regulares

A dinâmica de estados excitados em moléculas orgânicas é completamente determinada pelos processos descritos no diagrama de Jablonski, apresentado em sua forma completa na seção 2.5. Para as resoluções temporais utilizadas (picossegundos e nanossegundos) podemos desprezar as relaxações intrabandas e descrever apenas os processos de absorção de estados excitados, decaimentos

entre níveis e cruzamentos intersistemas por um diagrama de Jablonski simplificado, mostrado na Fig. 4.3.

Figura 4.3 – Diagrama de Jablonski simplificado.

σ_g é a seção de choque de absorção do estado fundamental, σ_{exc}^S e σ_{exc}^T são as seções de choque de absorção do primeiro estado excitado singlete e tripleto respectivamente. τ_{10}^S , τ_{n1}^S e τ_{n1}^T são os tempos de decaimento dos respectivos estados e τ_{cis} é o tempo de cruzamento intersistema.

Para investigarmos a dinâmica de estados excitados utilizamos a técnica de varredura-Z [21,22] tanto com pulso único quanto com trem de pulsos [23], juntamente com outras técnicas complementares tais como absorção linear e fluorescência resolvida no tempo (FRT). Apresentamos uma descrição das técnicas de varredura-Z e varredura-Z com trem de pulsos no Apêndice A.

Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente, com as soluções colocadas em uma cubeta de quartzo com 2 mm de espessura. Os espectros de UV-Vis foram obtidos com o espectrofotômetro Cary-17 em soluções com concentrações bem determinadas. Como a concentração é conhecida, a seção de choque de absorção do estado fundamental é obtida pela relação:

$$\sigma_g = \frac{2,3ABS}{NL} \quad (4.3.1)$$

onde, N é a concentração, ABS é a absorbância e L é a espessura da amostra. Usando esta equação, encontramos que os valores de σ_g em 532 nm, para a amostra de H_2TPyP e $ZnTPyP$ são de $1,6 \times 10^{-17}$ e $2,1 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$, respectivamente.

Como escrito na seção anterior, as porfirinas regulares apresentam uma forte fluorescência que pode ser claramente observada. A partir da medida de decaimento de fluorescência fomos capazes de obter o tempo de despopulação do primeiro estado excitado singlete. Os espectros de fluorescência para H_2TPyP e $ZnTPyP$ foram obtidos com um espectrofotômetro portátil Ocean Optics USB 2000, sendo a amostra excitada pelo segundo harmônico de um laser de Nd:YAG contínuo. Estes espectros são mostrados na Fig. 4.4.

Figura 4.4 – Espectros de fluorescência para H_2TPyP (linha sólida) e $ZnTPyP$ (linha pontilhada). Excitação em 532 nm.

Os espectros de fluorescência para base livre, mostram dois picos bem definidos, centrados em 654 e 714 nm, sendo o primeiro pico relacionado à relaxação da banda $Q_x(0,0)$ e o segundo a relaxação da banda $Q_x(0,1)$. Já para a $ZnTPyP$ os picos são centrados em 607 e 654 nm, onde o primeiro é relacionado à relaxação da banda $Q(0,0)$ e o segundo a banda $Q(0,1)$ [24].

Para medirmos o decaimento da fluorescência, excitamos a amostra com pulsos de 70 ps em 532 nm, coletamos o sinal através de uma fibra óptica acoplada

a um detector de resolução temporal de 0,5 ns que é monitorado por um osciloscópio digital de 1 GHz da Tektronix. As medidas de decaimento de fluorescência são mostradas na Fig. 4.5.

Figura 4.5 – Transiente de fluorescência para (a) H_2TPyP , (b) $ZnTPyP$. As linhas sólidas representam os ajustes obtidos supondo decaimento monoexponencial.

Estes resultados foram ajustados com curvas de decaimento monoexponencial, de onde obtivemos os valores de 8 ns para o tempo de fluorescência da H_2TPyP e 1,6 ns para a $ZnTPyP$, que estão de acordo com os encontrados na literatura [18,25].

Para as medidas de varredura-Z [21,22], utilizamos como fonte de bombeamento o segundo harmônico de um laser de Nd:YAG Q-switch e modelock, que fornece pulsos com 70 ps em envoltórias contendo cerca de 20 pulsos, separados por aproximadamente 13 ns. A envoltória completa é utilizada para medidas de varredura-Z com trem de pulsos (VZTP) [23], com a qual medimos a evolução temporal das não linearidades ópticas. As medidas de varredura-Z com pulso único foram realizadas utilizando um pulso de 70 ps extraído da envoltória Q-switch com o uso de uma célula Pockels posicionada entre dois polarizadores. Todas as medidas foram realizadas com uma taxa de repetição de 10 Hz para evitar contribuições de efeitos térmicos acumulativos. Em ambos os experimentos de varredura-Z, o feixe é focalizado com uma lente de 12 cm de foco, resultando em um diâmetro focal de aproximadamente 40 μm .

Os experimentos de varredura-Z com pulso único visam investigar o efeito do primeiro estado excitado singleto (S_1) sobre a absorção não linear, uma vez que a largura temporal do pulso (70 ps) é muito menor do que o tempo de cruzamento intersistema para porfirinas regulares ($\approx$ nanossegundos) [13]. Além disso, para verificarmos a saturação da absorção não linear, realizamos varreduras com diferentes intensidades de entrada. Para as duas amostras, verificamos a saturação da absorção de estado excitado, em 532 nm, sem nenhuma diferença apreciável na intensidade de saturação. As curvas de transmitância normalizada pela intensidade de pico do pulso incidente são mostradas na Fig. 4.6, juntamente com curvas típicas de varredura-Z.

Figura 4.6 – Transmitância normalizada pela intensidade do pulso para (a) H_2TPyP , (b) $ZnTPyP$. As linhas sólidas representam os ajustes obtidos com o modelo de três níveis. As curvas inseridas são curvas típicas de varredura-Z.

Já que os estados tripletos não são populados em tempo suficiente para provocar qualquer efeito sobre o pulso transmitido, ajustamos as curvas da Fig. 4.6, usando apenas o lado esquerdo do sistema de níveis mostrado na Fig. 4.3. Como os tempos de fluorescência são da ordem de alguns nanossegundos, podemos desconsiderar o decaimento τ_{10}^S , por ser este muito mais longo do que a largura temporal do pulso. Além disso, supomos que o tempo de retorno τ_{n1}^S , é rápido o suficiente para que nenhuma população seja formada no nível S_n . Assim, a fração de população no estado fundamental é descrita pela equação de taxa:

$$\frac{dn_{S_0}}{dt} = -n_{S_0} W_{S_0 \rightarrow S_1} \quad (4.3.2)$$

onde, $W_{S_0 \rightarrow S_1} = \frac{\sigma_g I(t)}{\hbar \omega}$ é a taxa de bombeamento de S_0 para S_1 , e $n_{S_0} + n_{S_1} = 1$, sendo n_i as frações de população nos respectivos estados. Resolvendo numericamente a Eq. (4.3.2), onde supomos um perfil temporal de intensidade gaussiano, $I(t)$, obtemos a dinâmica populacional nos estados durante a interação com o pulso.

Como a absorção do meio agora sofre influência do primeiro estado excitado singlete de forma transiente, o coeficiente de absorção passa a ser dependente do tempo, sendo escrito como:

$$\alpha(t) = N [n_{S_0}(t) \sigma_g + n_{S_1}(t) \sigma_{exc}^S] \quad (4.3.3)$$

sendo N a concentração da solução em moléculas/cm³.

Substituindo a Eq. (4.3.3) na lei de Beer, que governa a variação da intensidade do pulso quando este se propaga ao longo da amostra, temos:

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha(t)I(t) = -N [n_{S_0}(t) \sigma_g + n_{S_1}(t) \sigma_{exc}^S] I(t) \quad (4.3.4)$$

Considerando um perfil transversal de intensidade Gaussiano e integrando numericamente a Eq. (4.3.4) ao longo do comprimento da amostra, obtemos a energia transmitida por pulso. Fazendo isto para cada intensidade de entrada e normalizando o resultado pelo valor da transmitância linear da amostra, ajustamos as curvas da Fig. 4.6 tendo como único parâmetro de entrada o valor da seção de

choque de absorção do primeiro estado excitado singlete, já que σ_g foi obtido do espectro de absorção linear. Com este procedimento obtivemos para as amostras de H_2TPyP e $ZnTPyP$ os valores de $4 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ e $5 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$, respectivamente.

Para obtermos informação sobre a dinâmica de absorção não linear dos estados excitados tripleto, realizamos medidas de varredura-Z com trem de pulsos, onde observamos um forte sinal de não linearidade acumulativa. Os processos acumulativos ocorrem devido ao fato de que, uma vez excitada por um pulso da envoltória para o estado S_1 , a molécula pode retornar para o estado fundamental ou sofrer um cruzamento intersistema para o estado T_1 . Assim, se a molécula permanece nos estados excitados um tempo maior do que a separação entre os pulsos, ela pode absorver luz a partir de S_1 ou T_1 , fazendo com que ambas as transições $S_1 \rightarrow S_n$ e $T_1 \rightarrow T_n$ passem a contribuir para a não linearidade observada pelo pulso posterior. As curvas obtidas por VZTP são mostradas na Fig. 4.7, onde denominamos de pulso zero o pulso de maior intensidade da envoltória *Q-switch*.

Figura 4.7 – Medidas de varredura-Z com trem de pulsos para (a) H_2TPyP , (b) $ZnTPyP$. As linhas sólidas representam os ajustes obtidos com o modelo de cinco níveis.

Para ajustarmos as medidas da Fig. 4.7, utilizamos o modelo fenomenológico da Fig. 4.3, onde supomos que os tempos de retorno τ_{n1}^S e τ_{n1}^T , são muito rápidos de modo que nenhuma população é formada nos estados S_n e T_n .

Além disso, por ser o tempo da relaxação $T_1 \rightarrow S_0$ longo em comparação com a duração da envoltória *Q-switch* este pode ser desprezado. Desta forma, o conjunto de equações de taxa que descrevem a dinâmica da população para este perfil temporal é descrita por:

$$\frac{dn_{S_0}}{dt} = -W_{S_0 \rightarrow S_1} n_{S_0} + \frac{n_{S_1}}{\tau_{10}^S} \quad (4.3.5)$$

$$\frac{dn_{S_1}}{dt} = W_{S_0 \rightarrow S_1} n_{S_0} - \frac{n_{S_1}}{\tau_{10}^S} - \frac{n_{S_1}}{\tau_{cis}} \quad (4.3.6)$$

$$\frac{dn_{T_1}}{dt} = \frac{n_{S_1}}{\tau_{cis}} \quad (4.3.7)$$

onde n_{S_0} , n_{S_1} , e n_{T_1} são as frações populacionais nos níveis S_0 , S_1 e T_1 respectivamente, com $n_{S_0} + n_{S_1} + n_{T_1} = 1$ sendo a condição de normalização. O tempo de fluorescência (τ_{fluor}) é relacionado com o tempo de cruzamento intersistema (τ_{cis}) e com τ_{10}^S pela relação: $(\tau_{10}^S)^{-1} = (\tau_{fluor})^{-1} - (\tau_{cis})^{-1}$.

Temos então que, quando os pulsos de 70 ps estão presentes, as Eqs. (4.3.5-7) são resolvidas, produzindo a dinâmica de população entre os estados. Todavia, entre os pulsos, $W_{S_0 \rightarrow S_1} = 0$, e apenas os termos de relaxação são considerados. Desta forma, como temos o perfil de intensidade do trem de pulsos e utilizando as condições iniciais $n_{S_0}(-\infty) = 1$, $n_{S_1}(-\infty) = 0$ e $n_{T_1}(-\infty) = 0$, somos capazes de mapear a dinâmica de população ao longo de toda a envoltória *Q-switch*. Assim, uma vez calculada a evolução temporal da população, substituímos seus valores no coeficiente de absorção presente na lei de Beer, agora dado pela Eq. (4.3.8), e a integramos ao longo do comprimento da amostra.

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha(t)I(t) = -N[n_{s_0}\sigma_g + n_{s_1}\sigma_{exc}^S + n_{T_1}\sigma_{exc}^T] I(t) \quad (4.3.8)$$

Desta forma, obtemos o valor da transmitância da amostra para cada pulso da envoltória, que é normalizada pelo valor de sua transmitância linear. Fazendo isto ajustamos os resultados da Fig. 4.7, tendo como parâmetros de entrada a seção de choque de absorção do estado T_1 e o tempo de cruzamento intersistema. Para cada amostra um conjunto de três medidas com potências médias diferentes para o trem de pulsos foram realizadas, com o intuito de corroborarmos os valores encontrados para σ_{exc}^T e τ_{cis} . Os valores destes parâmetros espectroscópicos são mostrados na Tab. 4.1 juntamente com os demais parâmetros medidos e com valores da razão entre as seções de choque de absorção dos estados excitados e do estado fundamental.

Tabela 4.1 – Parâmetros espectroscópicos e razão entre as seções de choque de absorção dos estados excitados e fundamental para H_2TPyP e $ZnTPyP$.

Parâmetros em 532 nm	H_2TPyP	$ZnTPyP$
$\sigma_g \times 10^{-17} \text{ (cm}^2\text{)}$	1,6 ($\pm 0,1$)	2,1 ($\pm 0,1$)
$\sigma_{exc}^S \times 10^{-17} \text{ (cm}^2\text{)}$	4 ($\pm 0,5$)	5 ($\pm 0,1$)
$\sigma_{exc}^T \times 10^{-17} \text{ (cm}^2\text{)}$	2,1 ($\pm 0,5$)	3,8 ($\pm 0,1$)
$\tau_{fluo} \text{ (ns)}$	8 ($\pm 0,1$)	1,6 ($\pm 0,1$)
$\tau_{cis} \text{ (ns)}$	14 (± 2)	6 (± 1)
$\sigma_{exc}^S / \sigma_g$	2,5	2,3
$\sigma_{exc}^T / \sigma_g$	1,3	1,8

Da Tab. 4.1 podemos verificar que o íon zinco diminui consideravelmente tanto o tempo de fluorescência quanto o tempo de cruzamento intersistema da molécula de TPyP. Isto é consequência do efeito do átomo pesado, que faz com que a taxa de tripletização de moléculas macrocíclicas aumente com o número atômico do íon central [6].

Em resumo, analisamos a dinâmica de estados excitados das moléculas de tetrapiridil porfirinas regulares, onde observamos que estas não apresentam uma boa razão das seções de choque de absorção entre os estados excitados e fundamental, o que prejudica seu uso em dispositivos de limitação óptica, pelo menos em 532 nm. No mais, a técnica de varredura-Z com diversos perfis temporais se mostrou eficaz na caracterização da dinâmica de absorção de estados excitados para moléculas orgânicas, o que é de grande auxílio na busca por novos materiais absorvedores a serem aplicados em limitação óptica. Além disso, como os tempos de decaimento dessas moléculas se mostraram superiores a picossegundos, a elaboração de uma estratégia de engenharia molecular para aumentar a razão entre as seções de choque de absorção dos estados excitados e o fundamental se apresenta como uma idéia promissora para limitação de pulsos ultracurtos.

4.4 – Dinâmica de estados excitados em tetrapiridil porfirinas irregulares

Como mostrado antes, porfirinas irregulares apresentam grandes diferenças em suas propriedades foto-físicas quando comparadas às regulares, sendo que essas diferenças alteram de maneira significativa sua dinâmica de absorção de estados excitados. A principal diferença observada entre esses dois grupos é a ausência de fluorescência entre as moléculas do tipo irregular, o que faz com que o

seu tempo de decaimento do primeiro estado excitado singleto não possa ser medido pelo decaimento de fluorescência. Esta ausência de fluorescência se deve a um aumento nas taxas de decaimento não radiativo provocado por transições de transferência de carga, que ocorrem entre o anel porfirínico e as camadas semipreenchidas do íon metálico central [13].

Diferentemente das porfirinas regulares, não observamos nenhum tipo de processo acumulativo quando medidas de varredura-Z com trem de pulsos foram realizadas. Isto indica que, tanto para CuTPyP quanto para NiTPyP os estados excitados são completamente despopulados em menos de 13 ns.

Como feito para porfirinas regulares, obtivemos o valor da seção de choque de absorção do estado fundamental em 532 nm, a partir do espectro de absorção utilizando a Eq. 4.3.1. Os valores encontrados para CuTPyP e NiTPyP são respectivamente $5,3 \times 10^{-17} (\pm 0,1)$ e $5,5 \times 10^{-17} (\pm 0,1) \text{ cm}^2$. No intuito de obtermos a dinâmica de estados excitados para essa classe de porfirinas realizamos, além das medidas de varredura-Z em regime de picossegundos, medidas de varredura-Z em regime temporal de femtossegundos. Para o primeiro regime temporal, empregamos o mesmo arranjo experimental descrito nas medidas com as porfirinas regulares. Já para o regime de femtossegundos, utilizamos pulsos com 120 fs em 532 nm, fornecidos por um amplificador paramétrico óptico (TOPAS, Quantronix). O amplificador é bombeado por pulsos de 150 fs e 775 nm, provenientes de um sistema de amplificação laser comercial (CPA – 2001, Clark-MXR Inc.), operando com uma taxa de repetição de 1 kHz. Igualmente aos experimentos com pulsos de picossegundos, nestes o feixe laser era focalizado com uma lente de 12 cm de distância focal.

Estas amostras apresentam sinal de absorção saturada (AS) quando excitadas com pulsos de 70 ps. Todavia, em regime de femtossegundos, a amostra de CuTPyP apresenta um sinal de ASR enquanto a NiTPyP apresenta um sinal de

AS. Na Fig. 4.8, apresentamos as medidas de varredura-Z realizadas com pulsos de 120 fs para as amostras de porfirina irregulares estudadas.

Figura 4.8 – Varredura-Z em regime de femtossegundos para CuTPyP (círculos abertos) e NiTPyP (quadrados abertos). As curvas sólidas representam os ajustes obtidos com os respectivos modelos, apresentados nas seções 4.4.1 e 4.4.2.

As medidas de varredura-Z, com pulsos de 70 ps, em função da intensidade do pulso mostram que a amostra de CuTPyP apresenta uma intensidade de saturação muito menor do que a amostra de NiTPyP. Isto indica que esta última possui vias de decaimento muito mais rápidas do que a CuTPyP. A transmitância normalizada em função da intensidade do pulso para as duas amostras é mostrada na Fig. 4.9

Figura 4.9 – Transmitância normalizada versus intensidade do pulso para CuTPyP (círculos abertos) e NiTPyP (quadrados abertos). As linhas sólidas representam os ajustes obtidos com os respectivos modelos, apresentados nas seções 4.4.1 e 4.4.2.

Para explicarmos os resultados aqui apresentados, elaboramos modelos baseados em dados espectroscópicos obtidos na literatura e que serão apresentados nas duas seções seguintes.

4.4.1 – Modelo para dinâmica de estados excitados da CuTPyP

Sabemos que as porfirinas irregulares apresentam tempos de decaimento rápidos devido à presença de níveis de transferência de carga (NTC), que surgem da interação entre o nível d semipreenchido do íon central e os orbitais π e π^* do anel porfirínico [13]. Em particular, as porfirinas de cobre possuem um nível de transferência de carga que influencia o primeiro estado excitado tripleto, fazendo com que os tempos de decaimento associados a este decresçam consideravelmente [26-28]. Além disso, devido ao acoplamento do elétron desemparelhado no nível d do íon cobre e os orbitais π do anel, o nível tripleto de mais baixa energia é separado em dois: um triplodoubleto $^2T_1(\pi, \pi^*)$ e um quarteto $^4T_1(\pi, \pi^*)$, os quais são separados por uma energia que varia de 200 a 700 cm^{-1} ,

dependendo das características do anel porfirínico [26]. Assim, de acordo com os dados espectroscópicos da literatura, as cobre-porfirinas possuem uma dinâmica de estados excitados que é descrita por uma transição do estado fundamental para o primeiro estado excitado singleto, a qual é seguida por uma rápida relaxação (da ordem de alguns picossegundos) para os níveis tripleto de mais baixa energia ($^2T_1(\pi,\pi^*)$ e $^4T_1(\pi,\pi^*)$). Uma vez no estado tripleto, a presença do nível de transferência de carga provoca uma redução no tempo de decaimento para o estado fundamental singleto, que decresce de alguns microssegundos nas porfirinas regulares para alguns nanossegundos [26,28]. Uma descrição gráfica deste modelo é apresentada na Fig. 4.10a [26].

Figura 4.10 – Modelo que descreve a dinâmica de estados excitados da CuTPyP. (a) modelo de relaxação dos níveis excitados para as cobre porfirinas obtido da literatura, (b) modelo utilizado por nós para ajustarmos os dados de absorção de estados excitados.

Como a diferença de energia entre os níveis $^2T_1(\pi,\pi^*)$ e $^4T_1(\pi,\pi^*)$ é pequena comparada com a energia dos fótons utilizados, podemos considerá-los como apenas um nível tripleto excitado. Além do mais, como a transição $^2S_1 \rightarrow ^2S_0$ não é afetada por NTC, o seu tempo de decaimento é semelhante ao das porfirinas regulares, sendo portanto da ordem de alguns nanossegundos [26]. Como este é então muito mais longo do que o tempo de cruzamento intersistema, podemos desprezá-lo para medidas em regime de subnanossegundos. Tais suposições

fazem com que o modelo da Fig. 4.10a possa ser escrito como o apresentado na Fig. 4.10b, onde os processos de absorção de estados excitados são associados às transições $S_1 \rightarrow S_n$ e $T_1 \rightarrow T_n$. Também consideramos que os tempos de decaimento dos estados S_n e T_n são muito rápidos, de modo que nenhuma população significativa é formada nestes. Vale a pena frisar que o efeito de NTC no modelo da Fig. 4.10b é apenas o de reduzir os tempos de relaxação τ_{cis} e de decaimento entre T_1 e S_0 . Este modelo é utilizado para ajustar os dados obtidos com varredura-Z em diferentes regimes temporais.

Uma vez que, segundo a Ref. [26], o tempo de cruzamento intersistema para cobre-porfirinas é da ordem de dezenas de picossegundos, podemos atribuir a absorção não linear medida com pulsos de 120 fs apenas ao estado S_1 . Assim, levando em conta as suposições já comentadas, podemos descrever a dinâmica populacional do nível fundamental, o coeficiente de absorção transiente e a lei de Beer por equações semelhantes as Eqs. (4.3.2), (4.3.3) e (4.3.4), respectivamente. Aqui também temos que $n_{S_0} + n_{S_1} = 1$, sendo a seção de choque de absorção do estado S_1 a única variável de entrada. Fazendo isto, obtivemos $\sigma_{exc}^S = 5,7 \times 10^{-17} (\pm 0,3) \text{ cm}^2$, para o melhor ajuste da curva de varredura-Z da CuTPyP, na Fig. 4.8.

Para ajustarmos a curva da Fig. 4.9, para CuTPyP, medida com pulsos de 70 ps, devemos considerar que os níveis excitados tripleto também participam da absorção de estados excitados, já que com essa largura de pulso uma parcela suficiente da população sofre cruzamento intersistema. Todavia, para este caso $\tau_{10}^S \rightarrow \infty$, já que a transição $S_1 \rightarrow S_0$ não é afetada por níveis de transferência de carga. Desta forma, a taxa $\frac{1}{\tau_{10}^S}$ é igual a zero na Eqs. (4.3.5-7), sendo as equações de taxa resultantes simplificadas e resolvidas para um pulso de 70 ps com perfil temporal Gaussiano. Através deste procedimento obtemos a população em cada nível e conseqüentemente a evolução temporal do coeficiente de

absorção. A propagação do feixe ao longo da amostra é descrita pela Eq. (4.3.8), onde o tempo de cruzamento intersistema e a seção de choque de absorção do estado excitado tripleto são os parâmetros de entrada. O melhor ajuste foi obtido tendo como valores para σ_{exc}^T e τ_{cis} $3,7 \times 10^{-17} (\pm 0,3) \text{ cm}^2$ e $10 (\pm 2) \text{ ps}$, respectivamente.

Embora existam duas variáveis de entrada para o ajuste das medidas obtidas em regime de picossegundos, estas atuam em partes diferentes da curva. τ_{cis} determina a intensidade de saturação, enquanto σ_{exc}^T determina o patamar onde a curva satura. Desta forma, com as considerações e dados obtidos na literatura e com as medidas de varredura-Z realizadas em diferentes regimes temporais, concluímos que a dinâmica de absorção de estados excitados para a molécula de CuTPyP pode ser descrita por um modelo semelhante ao diagrama de Jablonski. Todavia, seus tempos de relaxação se encontram em escalas muito diferentes se comparados com os tempos das porfirinas regulares. Além disso, o fato da transição $S_1 \rightarrow S_0$ não ser afetada por níveis de transferência de carga, reduz bastante o valor da intensidade de saturação da absorção não linear, uma vez que isto favorece o aprisionamento de moléculas no nível T_1 durante a interação com os pulsos de picossegundos.

4.4.2 – Modelo para dinâmica de estados excitados da NiTPyP

Diferentemente do íon de cobre, o íon Ni^{2+} tem apenas oito elétrons distribuídos no orbital d , seis dos quais preenchem os orbitais d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} . Em solventes não coordenantes (como é o caso do clorofórmio), os dois elétrons restantes residem emparelhados no orbital d_{z^2} . Isto faz com que a molécula de NiTPyP seja diamagnética com estado fundamental $^1A_{1g}$ [29]. Segundo a Ref. [30],

o diagrama de energia que descreve as relaxações da molécula de níquel porfirina, em solventes não coordenantes é descrito na Fig. 4.11a.

Figura 4.11 – Modelo que descreve a dinâmica de estados excitados da NiTPyP. (a) modelo de relaxação dos níveis excitados para as níquel porfirinas obtido da literatura, (b) modelo utilizado por nós para ajustarmos os dados de absorção de estados excitados.

Quando excitada na banda Q, a molécula é promovida para o estado singlete $1Q(\pi, \pi^*)$ e rapidamente sofre uma transição de transferência de carga para o nível $1B_{1g}(d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$, em alguns picossegundos ou menos. Como esse decaimento é muito rápido, esses dois níveis são considerados como um e são representados pelo nível S_1 da Fig. 4.11b. Também temos que, uma vez no nível $1Q(\pi, \pi^*)$ além de relaxar para o nível singlete $1B_{1g}(d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$ a molécula poderia sofrer um cruzamento intersistema do tipo (π, π^*) para o nível $3T_2(\pi, \pi^*)$ e depois relaxar via transição tripleto $\rightarrow$ tripleto por transferência de carga para o nível $3B_{1g}(d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$. Contudo, como em geral, as relaxações entre os orbitais π e π^* ocorrem em uma escala temporal de nanossegundos, esta via é suprimida pela relaxação de transferência de carga $1Q(\pi, \pi^*) \rightarrow 1B_{1g}(d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$. Uma vez estabilizada nos níveis singlete, a molécula pode sofrer um cruzamento intersistema, em menos de 15 ps [30], para o nível $3B_{1g}(d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$. Este nível é

representado na Fig. 4.11b pelo nível T_1 . Uma vez no nível T_1 , a molécula relaxa para o estado fundamental em aproximadamente 300 ps [29]. Outro possível caminho de decaimento do estado S_1 é através de $S_1 \rightarrow S_0$. Contudo, até onde é de nosso conhecimento e diferentemente das relaxações $S_1 \rightarrow T_1$ e $T_1 \rightarrow S_0$, esta nunca foi medida em experimentos de excitação e prova, na escala de picossegundos. Este fato pode ser explicado considerando que a transição é rápida o bastante para que não possa ser detectada com a precisão desses experimentos. Esta suposição, de ser o tempo da transição $S_1 \rightarrow S_0$ tão rápido, é corroborada pelo fato de que nessas moléculas, diferentemente das cobre porfirinas, esta transição sofre influência de níveis de transferência de carga, o que reduz seu tempo de decaimento.

Portanto, sabendo que o tempo de cruzamento intersistema é da ordem de alguns picossegundos, utilizamos as medidas de varredura-Z com pulsos de 120 fs em 532 nm para obtermos informações sobre a absorção do estado S_1 . Essas medidas, que são mostradas na Fig. 4.8, foram ajustadas com um modelo análogo ao usado para ajustar a curva da CuTPyP, com a diferença de que agora temos que considerar o decaimento $S_1 \rightarrow S_0$, sendo a dinâmica populacional descrita por:

$$\frac{dn_{S_0}}{dt} = -n_{S_0} W_{S_0 \rightarrow S_1} + \frac{n_{S_1}}{\tau_{10}^S} \quad (4.4.1)$$

onde σ_{exc}^S e τ_{10}^S são as duas variáveis de entrada. A evolução temporal do coeficiente de absorção e a lei de Beer são descritas pelas Eqs. (4.3.3) e (4.3.4), respectivamente. Desta forma, a curva da Fig. 4.8 para NiTPyP é ajustada, com σ_{exc}^S variando entre $4,4 \times 10^{-17}$ e $5 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ e τ_{10}^S variando de 0.1 até 15 ps.

Embora a diferença obtida nos valores da seção de choque σ_{exc}^S não seja muito grande, existe uma grande imprecisão no valor do tempo de decaimento τ_{10}^S .

Como no caso da CuTPyP, para obtermos mais informação sobre a absorção dos estados excitados da NiTPyP, realizamos medidas de varredura-Z com pulsos de 70 ps e 532 nm para várias intensidades de entrada e fizemos o gráfico da transmitância normalizada em função da intensidade do pulso. Este resultado é mostrado na Fig. 4.9. Considerando novamente o decaimento de singlete τ_{10}^S , e agora a influência do estado tripleto, com τ_{cis} e σ_{exc}^T como variáveis de entrada, temos que as equações de taxa que descrevem a dinâmica populacional para estas moléculas em regime de picossegundos, são as Eqs. (4.3.5-7).

Novamente substituindo os valores das frações populacionais obtidas na lei de Beer, e integrando uma equação igual a (4.3.8), conseguimos ajustar a curva da Fig. 4.9 para NiTPyP com τ_{10}^S variando de 0,2 até 1 ps, τ_{cis} variando de 3 a 15 ps, σ_{exc}^S variando de $4,4 \times 10^{-17}$ até $4,9 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ e σ_{exc}^T variando de $4,1 \times 10^{-17}$ a $4,3 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$. Nestes ajustes o tempo de decaimento $T_1 \rightarrow S_0$ foi desprezado por ser muito maior do que a largura do pulso.

Desta forma, concluímos que as porfirinas irregulares apresentam uma dinâmica de estados excitados muito mais rápida do que as porfirinas regulares, sendo esta fortemente influenciada por níveis de transferência de carga entre os orbitais π e π^* do anel porfirínico e os níveis d semipreenchidos do íon central. Devido à influência de níveis de transferência de carga no primeiro estado excitado singlete para NiTPyP, o seu tempo de relaxação $S_1 \rightarrow S_0$ é muito inferior ao da CuTPyP. Este, por sua vez, exerce forte influência sobre sua intensidade de saturação da absorção de estados excitados. Das medidas de varredura-Z para NiTPyP, concluímos que o tempo de decaimento $S_1 \rightarrow S_0$ é no máximo de 1 ps,

sendo seu tempo de cruzamento intersistemas da ordem de alguns picossegundos. Já as seções de choque de absorção tanto de singleto quanto de tripleto são da ordem de 4 a $\times 10^{-17} \text{ cm}^2$. Além disso, por somente apresentar efeito de AS a NiTPyP mostrou-se incapaz de ser aplicada como material limitador óptico, pelo menos em 532 nm. Na Tab. 4.2 resumimos os parâmetros espectroscópicos para a CuTPyP e NiTPyP.

Tabela 4.2 – Parâmetros espectroscópicos e razão entre as seções de choque de absorção dos estados excitados e fundamental para CuTPyP e NiTPyP.

Parâmetros em 532 nm	CuTPyP	NiTPyP
$\sigma_g \times 10^{-17} (\text{cm}^2)$	5,3 ($\pm 0,1$)	5,5 ($\pm 0,1$)
$\sigma_{\text{exc}}^S \times 10^{-17} (\text{cm}^2)$	5,7 ($\pm 0,3$)	4,5 ($\pm 0,4$)
$\sigma_{\text{exc}}^T \times 10^{-17} (\text{cm}^2)$	3,7 ($\pm 0,3$)	4,1 ($\pm 0,2$)
τ_{10}^S	alguns nanossegundos	$\leq 1\text{ps}$
τ_{cis}	10 ps (± 2)	alguns picossegundos
$\sigma_{\text{exc}}^S / \sigma_g$	1,1	0,8
$\sigma_{\text{exc}}^T / \sigma_g$	0,7	0,8

4.5 – Limitação de pulsos ultracurtos com moléculas de porfirina

Nos últimos anos, a utilização de sistemas lasers capazes de gerar pulsos ultracurtos (picossegundos e femtossegundos) vem sendo cada vez mais empregada na rotina dos laboratórios e em dispositivos fotônicos. Tal fato levanta a questão da necessidade de se descobrir materiais que tenham mecanismos não lineares rápidos o suficiente, para limitar esse tipo de radiação. Em particular, para

as porfirinas, uma alternativa é utilizar a limitação óptica oriunda do primeiro estado excitado singleto já que a absorção não linear do estado excitado tripleto é, em geral, eficiente apenas na limitação de radiação pulsada em regime de nanossegundos ou mais. Uma das vantagens dessa estratégia é o fato de que sendo a formação de população do primeiro estado excitado singleto “instantânea”, implica em um tempo de resposta para o processo de RSA suficientemente rápido. Além disso, como na maioria dos casos, os tempos de fluorescência das porfirinas são da ordem de nanossegundos e uma vez populado o estado singleto, este assim permanece durante toda interação com o pulso ultracurto. Desta forma, as estratégias de engenharia molecular devem ser direcionadas no sentido de se obter moléculas de porfirina que apresentem alta razão de seção de choque de absorção entre o estado excitado singleto e fundamental, pelo menos em toda região do visível.

Com o objetivo de caracterizarmos a ação limitadora das moléculas de TPyP para pulsos ultracurtos, empregamos a técnica de varredura-Z sem abertura, com pulsos de 120 fs oriundos de um amplificador paramétrico óptico, para obtermos o espectro de absorção do estado excitado singleto das porfirinas. Variamos o comprimento de onda dos pulsos provenientes do amplificador de 460 até 800 nm, com uma precisão de 10 nm. O arranjo experimental é idêntico ao apresentado na seção 4.4, com a amostra sendo colocada em uma cubeta de 2 mm e transladada ao longo de um feixe focalizado por uma lente de 12 cm de distância focal.

Para obtermos informação sobre o espectro de absorção de estado excitado singleto das moléculas de porfirina, realizamos uma varredura-Z para cada comprimento de onda ajustando-as com o modelo de três níveis (lado esquerdo do modelo da figura 4.3). Na Fig. 4.12 apresentamos uma curva de varredura-Z típica obtida para a mostra de ZnTPyP com pulsos de 470 nm.

Figura 4.12 – Curva de varredura-Z obtida para a amostra de ZnTPyP em 470 nm. A linha sólida representa o ajuste obtido com o modelo de três níveis.

Uma vez obtido o valor da seção de choque de absorção do estado excitado singlete para cada comprimento de onda, dividimos este pelo valor da sua correspondente seção de choque de absorção do estado fundamental. Com este procedimento, obtivemos os espectros das razões das seções de choque de absorção entre os dois estados, que são apresentados na Fig.4.13. O intervalo espectral estudado cobre toda a região da banda Q das amostras. Notamos que estas têm uma tendência, independente do substituinte central, de possuir melhor sinal de absorção saturada reversa nos vales entre as bandas de absorção. Além disso, vale destacar o bom desempenho da amostra de ZnTPyP na região entre as bandas B e Q, apresentando uma razão entre as seções de choque de até 40. Em geral, observamos sinal de absorção saturada próximo aos picos das bandas de absorção, especialmente para as porfirinas metaladas. Nenhum sinal de absorção simultânea de dois fótons foi observado na região acima de 650 nm.

Figura 4.13 – Espectro de absorção linear (linhas sólidas) e da razão das seções de choque de absorção (círculos abertos) para as amostras de (a) H_2TPyP , (b) $ZnTPyP$, (c) $NiTPyP$ e (d) $CuTPyP$. As linhas pontilhadas são apenas guias para os olhos.

Os resultados acima sugerem que modificações estruturais devam ser realizadas para aumentarmos a separação entre as bandas B e Q, o que criaria uma janela de baixa absorção linear que a princípio favoreceria o processo de ASR.

Neste sentido, além das modificações estruturais realizadas, uma outra estratégia utilizada por nós juntamente com a equipe do prof. Dr. Iouri Borissevich da Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP, foi a de modificarmos o estado de protonação da tetrasulfonatofenil porfirina (H_2TPPS_4) visando o aumento da janela de alta transmitância. Isto foi feito pois, devido à presença dos átomos de nitrogênio, estas podem ser protonadas em meios ácidos ($pH < 5.0$), o que muda drasticamente suas propriedades espectroscópicas e ópticas não lineares [31]. Esta porfirina possui estrutura semelhante à mostrada na Fig. 4.1, com exceção de que no lugar do grupo piridina ligado aos mesocarbonos temos um grupo sulfonatofenil [13,31].

Assim, simplesmente modificando o pH de 7.0 para 4.0 da solução de TPPS₄ obtivemos uma melhora substancial no intervalo espectral em que esta atua como material limitador. Estes resultados são mostrados na Fig. 4.14

Figura 4.14 – Espectro de absorção linear (linhas sólidas) e da razão das seções de choque de absorção (círculos abertos) para a amostra de H₂TPPS₄ em pH (a) 7.0 e (b) 4.0. As linhas pontilhadas são apenas guias para os olhos.

Podemos ver da Fig. 4.14 que a protonação da molécula de H₂TPPS₄ faz com que esta apresente um aumento substancial do intervalo espectral com alta transmitância e boa razão entre as seções de choque de absorção, obtendo valores de aproximadamente 60 para a razão na região próxima do ultravioleta.

Em resumo, verificamos que a estratégia de modificarmos estruturalmente moléculas de porfirina, visando uma maior separação entre as regiões das bandas B e Q, se justifica no sentido de obtermos materiais com bom desempenho em limitação óptica de pulsos ultracurtos, operando em bandas espectrais largas. Além disso, como a fluência de pulsos laser em regime temporal de subnanossegundos é baixa, podemos utilizar as soluções de porfirina em configurações ópticas simples sem o problema do baixo limite de dano, o que garante um alto valor de intervalo dinâmico.

4.6 – Éter di-furfurílico

Além das porfirinas outro absorvedor saturável reverso estudado por nós foi o éter di-furfurílico (EDF). Este material é um sistema não conjugado contendo dois anéis furânicos ligados entre si por um átomo de oxigênio, sendo obtido como um dos derivados no processo de auto-reação do álcool furfurílico, que por sua vez é proveniente de rejeitos agrícolas gerados na produção de milho, álcool etc. [32]. Na Fig.4.15 mostramos o desenho da molécula de EDF.

Figura 4.15 – Molécula de éter di-furfurílico

Podemos ver do seu espectro de absorção mostrado na Fig. 4.16, que o EDF absorve consideravelmente na região do UV-Vis, havendo três bandas de absorção centradas em 275, 340 e 400 nm. A banda por volta de 270 nm é referente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel furânico, enquanto que as outras duas são características do próprio composto de EDF [33].

Fig. 4.16 – Espectro de absorção do éter di-furfúrico (linha preta) e bandas obtidas pela deconvolução do espectro (linhas vermelhas).

Estudos da dinâmica de absorção de estados excitados realizados previamente por Mendonça *et al.* [33,34], mostraram que a molécula de EDF possui uma seção de choque de absorção de estado excitado tripleto da ordem de 200 vezes maior do que a seção de choque de absorção do estado fundamental em 532 nm. Para fins de comparação, esta razão é da ordem de 20 a 30 para moléculas de porfirina [18] e ftalocianinas [35]. Este fato potencializa este material como um bom candidato a ser empregado em dispositivos de limitação óptica. Contudo, também se verificou que o seu tempo de cruzamento intersistema é da ordem de 200 ns, o que inviabiliza sua aplicação na limitação de pulsos de ns e subnanossegundos, já que o estado tripleto não seria populado em tempo suficientemente rápido. Para resolvermos esse problema propomos uma nova geometria óptica de limitador que utiliza uma configuração em anel de múltiplas passagens, formada por dois espelhos esféricos e um plano. Os resultados obtidos com esta nova configuração utilizando tanto o EDF como outros materiais limitadores tais como chá chinês, H₂TPyP e suspensão de *carbon black*, operando em regimes temporais de ns, ps e fs são mostrados no próximo capítulo.

Referências

- [1] C. R. Giuliano, L. D. Hess, “*Nonlinear absorption of light: optical saturation of electronic transitions in organic molecules with high intensity laser radiation*”, IEEE J. Quantum Electron **QE-3**, 358-370 (1967).
- [2] M. Hercher, “*An analysis of saturable absorbers*”, Appl. Opt. **6**, 947-953 (1967).
- [3] A. Kobayakov, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, “*Analytical approach to dynamics of reverse saturable absorbers*”, J. Opt. Soc. Am. B **17**, 1884-1983 (2000).
- [4] G. Potenza, A. Sona, “*Output power and energy in a Q-switched ruby laser with a saturable absorber*”, Nuovo Cimento **38**, 1438-1440 (1965).
- [5] J. S. Shirk, R. G. S. Pong, F. J. Bartolli, A. W. Snow, “*Optical limiter using a lead phthalocyanine*”, Appl. Phys. Lett. **63**, 1880-1882 (1993).
- [6] J. W. Perry, K. Mansour, S. R. Marder, K. J. Perry, D. Alvarez Jr., I. Choong, “*Enhanced reverse saturable absorption and optical limiting in heavy-atom-substituted phthalocyanines*”, Opt. Lett. **19**, 625-627 (1994).
- [7] S. Qu, Y. Gao, C. Zhao, Y. Wang, S. Fu, Y. Song, D. Wang, J. Qiu, C. Zhu, “*Optical limiting properties in phthalocyanines with different substitutes groups*”, Chem. Phys. Lett. **367**, 767-770 (2003).
- [8] W. Su, T. M. Cooper, M. C. Brant, “*Investigation of reverse-saturable absorption in brominated porphyrins*”, Chem. Mat. **10**, 1212-1213 (1998).
- [9] M. Calvete, G. Y. Yang, M. Hanack, “*Porphyrins and phthalocyanines as materials for optical limiting*”, Synth. Met. **141**, 231-243 (2004).
- [10] L. W. Tutt, A. Kost, “*Optical limiting performance of C₆₀ and C₇₀ solutions*”, Nature **356**, 225-226 (1992).

- [11] Z. Sun, M. Tong, H. Zeng, L. Ding, Z. Wang, Z. Xu, J. Dai, G. Bian, “*Optical limiting in a unsymmetrical dithiolene metal complex (Me₄N)₂[Zn(dmit)(Sph)₂]*”, Chem. Phys. Lett. **342**, 323-327 (2001).
- [12] W. Sun, Z-X Wu, Q-Z Yang, L-Z Wu, C-H Tung, “*Reverse saturable absorption of platinum ter/bipyridyl polyphenylacetylide complexes*”, Appl. Phys. Lett. **82**, 850-852 (2003).
- [13] K. Kalyanasundaram, “*Photochemistry of polypyridine and porphyrin complexes*”, Academic Press, San Diego (1992).
- [14] K. Kandasamy, K. D. Rao, R. Deshpande, P. N. Puntambekar, B. P. Singh, S. J. Shetty, T. S. Srivastava, “*Z-scan studies on porphyrins derivative*”, Appl. Phys. B **64**, 479-484 (1997).
- [15] M. Drobizhev, A. Karotki, M. Kruk, A. Rebane, “*Resonance enhancement of two-photon absorption in porphyrins*”, Chem. Phys. Lett. **355**, 175-182 (2002).
- [16] C. Loppacher, M. Guggisberg, O. Pfeiffer, E. Meyer, M. Bammerlin, R. Lüthi, R. Schlittler, J. K. Gimzewski, H. Tang, C. Joachim, “*Direct determination of the energy required to operate a single molecule switch*”, Phys. Rev. Lett. **90**, 066107-1-066107-3 (2003).
- [17] P. Engst, P. Kubát and M. Jirsa, “*The Influence of D₂O on the photophysical properties of meso-tetra(4-sulphonatophenyl) porphine, photosan-III and tetrasulfonated aluminum and zinc phthalocyanines*”, J. Photochem. Photobiol. A **78**, 215-219 (1994).
- [18] W. Blau, H. Byrne, W. M. Dennis, J. M. Kelly, “*Reverse saturable absorption in tetraphenylporphyrins*”, Opt. Commun. **56**, 25-29 (1985).
- [19] D. Voet, J. G. Voet, “*Biochemistry*”, John Wiley & Sons Inc. 2^o ed., New York.
- [20] L. R. Dinelli, “*Estudo das propriedades estruturais e desenvolvimento de eletrodos modificados de novas porfirinas polimetalladas*”, Tese de doutorado apresentada ao Departamento de Química da UFSCar.

- [21] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, E. W. Van Stryland, “*High-sensitivity, single-beam n_2 measurements*”, Opt. Lett. **17**, 955-957 (1989).
- [22] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T-H Wei, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, “*Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam*”, IEEE J. Quantum Electron. **26**, 760-769 (1990).
- [23] L. Misoguti, C. R. Mendonça, S. C. Zilio, “*Characterization of dynamic optical nonlinearities with pulse trains*”, Appl. Phys. Lett. **74**, 1531-1533 (1999).
- [24] D-J Qian, A. Planner, J. Miyake, D. Frackowiak, “*Photothermal effects and fluorescence spectra of tetrapyridylporphyrins*”, J. Photoch. Photobio. A **144**, 93-99 (2001).
- [25] K. Kalyanasundaram, “*Photochemistry of water-soluble porphyrins: Comparative study of isomeric tetrapyridyl- and tetrakis(N-methylpyridiniumyl) porphyrins*”, Inorg. Chem. **23**, 2453-2459 (1984).
- [26] I. V. Sazanovich, V. A. Ganzha, B. M. Dzhagarov, V. S. Chirvony, “*Dichroism of the triplet-triplet transient absorption of copper(II) porphyrins in liquid solution. New interpretation of the subnanosecond relaxation component*”, Chem. Phys. Lett. **382**, 57-64 (2003).
- [27] X. Yan, D. Holten, “*Effects of temperature and solvent on excited-state deactivation of copper(II)octaethyl- and tetraphenylporphyrin: Relaxation via a ring-to-metal charge-transfer excited state*”, J. Phys. Chem. **92**, 5982-5986 (1988).
- [28] T. Kobayashi, D. Huppert, K. D. Straub, P. M. Rentzepis, “*Picosecond kinetics of copper and silver protoporphyrins*”, J. Chem. Phys. **70**, 1720-1726 (1979).
- [29] D. Kim, C. Kirmaier, D. Holten, “*Nickel porphyrin photophysics and photochemistry. A picosecond investigation of ligand binding and release in the excited state*”, Chem. Phys. **75**, 305-322 (1983).

- [30] D. Kim, D. Holtem, *“Picosecond measurements on the binding and release of basic ligands by excited states of Ni(II) porphyrins”*, Chem. Phys. Lett. **98**, 584-589 (1983).
- [31] I. Borissevitch, T. T. Tominaga, H. Imasato, M. Tabak, *“Fluorescence and optical absorption study of interaction of two water soluble porphyrins with bovine serum albumin. The role of albumin and porphyrin aggregation”*, J. Lumines. **69**, 65-76 (1996).
- [32] C. R. Mendonça, P. S. Batista, M. F. de Souza, S. C. Zílio, *“Chemical dynamics and reverse saturable absorption in di-furfuryl ether solutions”*, Chem. Phys. Lett. **343**, 499-506 (2001).
- [33] C. R. Mendonça, *“Dinâmica de não linearidades ópticas em macromoléculas e oligômeros”*, Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física de São Carlos – USP.
- [34] C. R. Mendonça, N. M. Barbosa Neto, P. S. Batista, M. F. de Souza, S. C. Zílio, *“Dynamic optical nonlinearities in di-furfuryl ether solution”*, Chem. Phys. Lett. **361**, 383-388 (2002).
- [35] C. R. Mendonça, L. Gaffo, L. Misoguti, W. C. Moreira, O. N. Oliveira Jr., S. C. Zílio, *“Characterization of dynamic optical nonlinearities in ytterbium bis-phthalocyanine solution”*, Chem, Phys. Lett. **323**, 300-304 (2000).

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

Capítulo 5 – Limitador óptico de múltiplas passagens (LMP)

5.1 – Introdução

Um dos problemas em limitação óptica é que embora alguns materiais possuam fortes sinais de não linearidades ópticas, estas podem não se manifestar em tempo suficientemente rápido para que a limitação ocorra. Isto é consequência do tempo de duração do pulso laser ser muito menor do que o tempo de formação do efeito óptico não linear. Estas são as chamadas não linearidades acumulativas e já há algum tempo são estudadas em nosso grupo [1-6]. Um exemplo deste tipo de não linearidade, apresentado no Capítulo anterior, é a absorção saturada reversa devido à população do primeiro estado excitado tripleto do éter di-furfurílico (EDF) [1]. Embora a razão entre as suas seções de choque de absorção do estado excitado tripleto e do estado fundamental seja muito grande (≈ 200), este estado só é suficientemente populado em tempos da ordem de centenas de nanossegundos, o que inviabiliza sua aplicação como limitador óptico para a maioria dos pulsos lasers existentes. Uma das maneiras de resolvermos este problema é através da

utilização de uma geometria óptica capaz de fazer com que os efeitos acumulativos sejam melhor aproveitados para a limitação óptica. Nesse sentido, desenvolvemos uma nova geometria de limitador óptico denominada de limitador óptico de múltiplas passagens (LMP). Este limitador é formado por dois espelhos esféricos e um espelho plano em configuração de anel, formando um arranjo similar aos utilizados em sistemas de amplificação de pulsos lasers ultracurtos [7,8], ver Fig. 5.1.

Figura 5.1 – Visão superior da cavidade do dispositivo de limitação de múltiplas passagens. EI = espelho injetor, EE = espelho extrator, Ee = espelhos esféricos.

A idéia básica é fazer com que o pulso passe repetidas vezes sobre o mesmo volume focal, na amostra, incrementando assim o efeito da não linearidade sobre este. Na Fig. 5.1, podemos ver os dois espelhos esféricos e o espelho plano formando uma cavidade de múltiplas passagens, juntamente com os espelhos EI e EE que servem para injetar e extrair o feixe de dentro da cavidade, respectivamente. Os experimentos com esta configuração foram realizados no regime temporal de nanossegundos [9], com quatro materiais: um espalhador não linear (suspensão de *carbon black*) [10], um meio não linear térmico (chá chinês) [11], e dois absorvedores saturáveis reversos (EDF e H₂TPyP) [1,6]. Além disso, estendemos o estudo com o LMP para regimes temporais de picossegundos e femtossegundos [12], utilizando como material limitador a suspensão de *carbon black* (SCB).

5.2 – O LMP em regime de nanossegundos

Nos estudos com o LMP em regime de nanossegundos, utilizamos como fonte de excitação o segundo harmônico de um laser de Nd:YAG, operando em regime Q-switched com 10 ns de largura temporal. Em todos os experimentos a taxa de repetição utilizada foi de 5 Hz para evitarmos efeitos acumulativos entre pulsos consecutivos. A cavidade em anel é formada por dois espelhos dielétricos esféricos com 1 m de raio de curvatura, separados pela soma de suas distâncias focais. Além destes, um espelho plano de prata, com 11 cm de largura, é posicionado paralelamente à linha que une os centros dos espelhos esféricos, distando 12 cm desta. O tempo de voo para um pulso completar uma volta dentro da cavidade é de aproximadamente 7 ns. O dispositivo é alinhado de modo que o feixe se superpõe na região focal dos espelhos esféricos, onde posicionamos uma cubeta de 1 cm contendo o material não linear. Assim, utilizando esta configuração fazemos com que o feixe passe repetidas vezes pelo mesmo ponto dentro da amostra. A energia de entrada do pulso é controlada com uma placa de meia onda posicionada entre dois polarizadores cruzados. O feixe é injetado e extraído por dois espelhos adicionais sendo este, posteriormente a sua extração da cavidade, completamente focalizado dentro de um detector PIN por uma lente de 10 cm de distância focal. Na Fig. 5.2 mostramos o esquema do arranjo experimental.

Figura 5.2 – Arranjo experimental para medidas com o LMP em regime de nanossegundos: Ee = espelhos esféricos, EP = espelhos planos, PO = placa de meia onda, P = Polarizadores.

No intuito de observarmos a contribuição do efeito acumulativo, inicialmente realizamos medidas com uma passagem em amostras com concentração C e medidas com n passagens em amostras com concentração C/n , mas com o feixe não superposto. Os resultados obtidos para estes experimentos são basicamente os mesmos, uma vez que, quando o feixe não é superposto, não há nenhum efeito acumulativo. Além do mais, a transmitância linear da amostra, na configuração de n passagens, não é alterada pois o aumento no caminho óptico é compensado pela diminuição na concentração. Todavia, quando o feixe é superposto ocorre um aumento na performance do material limitador devido ao efeito acumulativo. Na Fig. 5.3, mostramos este resultado para uma medida feita com a SCB diluída em CS_2 , com uma e três passagens. Nesta medida, quando o feixe é superposto, a energia de saída é fixada em aproximadamente $40 \mu J$, para valores de energia de entrada superiores a $0,3 \text{ mJ}$.

Figura 5.3 – Limitação óptica de múltiplas passagens para SCB em CS_2 com: 1 passagem, concentração C (círculos abertos); três passagens concentração $C/3$ sem superposição (círculos preenchidos); e três passagens, concentração $C/3$ com superposição (triângulos abertos). A linha sólida corresponde à transmitância linear da amostra que é de aproximadamente 60%.

Assim, como verificamos não ter diferença entre a configuração com uma passagem e a configuração com várias passagens sem superposição, desde que

corrigidas as concentrações, utilizamos esta estratégia para medirmos diferentes mecanismos limitadores, com o número desejado de passagens.

Para testarmos a limitação de múltiplas passagens em um absorvedor saturável reverso, realizamos medidas em solução de EDF diluído em DCM com 50% de transmitância linear, para $n = 3$. Este resultado é mostrado na Fig. 5.4, onde observamos um incremento na limitação quando o feixe é superposto.

Observamos que o efeito acumulativo fixa a energia de saída em aproximadamente $4 \mu\text{J}$ para energias de entrada superiores a $5 \mu\text{J}$. Isto se deve ao fato de que com o aumento do número de passagens aumentamos a contribuição do estado excitado tripleto, o qual possui uma absorção de estado excitado muito maior do que o estado excitado singlete [1].

Figura 5.4 – Limitação óptica de múltiplas passagens para o EDF com três passagens, com (círculos vazios) e sem (círculos preenchidos) superposição do feixe. A linha sólida representa transmitância linear da amostra de aproximadamente 50 %.

Além do EDF, estudamos um outro absorvedor saturável reverso, a H_2TPyP . Testamos este material na configuração para $n = 2$, com e sem superposição, em uma solução com 60% de transmitância. Diferentemente do EDF, a H_2TPyP

apresentou um decréscimo na limitação óptica quando os feixes foram superpostos, como pode ser visto na Fig. 5.5.

Figura 5.5 – Limitação óptica de múltiplas passagens para H_2TPyP com (círculos vazios) e sem (círculos preenchidos) superposição. A linha sólida representa transmitância linear da amostra de aproximadamente 60 %.

Este resultado pode ser entendido considerando os valores dos parâmetros espectroscópicos obtidos com a dinâmica de estados excitados para a H_2TPyP , sendo esta discutida detalhadamente no Cap. 4. Segundo os resultados obtidos, este material apresenta absorção saturada reversa de estado excitado singlete ($\sigma_{exc}^S = 4 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$) maior do que a de estado excitado tripleto ($\sigma_{exc}^T = 2,1 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$), com tempo de cruzamento intersistema de $\approx 14 \text{ ns}$. Assim, lembrando que o tempo de voo da cavidade para uma volta é de 7 ns , com o feixe superposto em duas passagens, favorecemos a população do estado excitado tripleto cuja seção de choque é menor do que a seção de choque do estado excitado singlete. Este fato acarreta numa diminuição na seção de choque efetiva da H_2TPyP , o que prejudica sua ação limitadora do material no LMP.

Também estudamos o comportamento de um material que apresenta refração não linear térmica na geometria de múltiplas passagens. O efeito de lente

térmica é acumulativo para pulsos de 10 ns, uma vez que o seu tempo de formação, que depende do diâmetro do feixe no foco e da velocidade de propagação do som [13], é tipicamente da ordem de 50 ns. O material escolhido foi o chá chinês, onde novamente utilizamos a configuração com $n = 3$, sendo este resultado apresentado na Fig. 5.6.

Figura 5.6 – Limitação óptica de múltiplas passagens para o chá chinês com três passagens, com (círculos vazios) e sem (círculos preenchidos) superposição do feixe. A linha sólida representa transmitância linear da amostra de aproximadamente 2 %.

Embora a energia de saída seja reduzida por um fator de aproximadamente 4 vezes quando o feixe é superposto, esta amostra não apresenta um patamar bem definido para o valor da energia de saída. Isto provavelmente se deve ao fato de que a lente térmica induzida modifica a posição do plano focal para cada passagem do pulso, o que é prejudicial para a condição de superposição.

Finalmente, para otimizarmos a limitação da SCB usando o LMP, testamos sua limitação para $n = 7$. Este resultado é mostrado na Fig. 5.7, sendo o melhor resultado obtido em regime de nanossegundos. É importante salientar que o número de sete passagens representa o limite físico da geometria do LMP utilizado por nós.

Figura 5.7 – Limitação óptica de múltiplas passagens para SCB com sete passagens, com (círculos vazios) e sem (círculos preenchidos) superposição do feixe. A linha sólida representa transmitância linear da amostra, que é de aproximadamente 12 %.

Observamos uma diferença significativa entre as medidas realizadas com e sem superposição, sendo que quando o feixe é superposto, a energia de saída se fixa em aproximadamente $4 \mu\text{J}$ para valores de energia de entrada maiores do que aproximadamente $60 \mu\text{J}$.

Em resumo, verificamos que a configuração de múltiplas passagens é eficiente em regime de nanossegundos, incrementando a limitação óptica para três tipos de mecanismos não lineares: o espalhamento não linear, a absorção saturada reversa e o efeito refrativo por lente térmica. Todos os materiais testados apresentam melhoras significativas na sua performance de limitação quando testados na configuração de múltiplas passagens, com exceção da solução de H_2TPyP . Este último resultado é satisfatoriamente explicado pelas características espectroscópicas desta porfirina, mostradas no Cap. 4. Os melhores resultados foram obtidos para o espalhamento não linear da suspensão de *carbon black*. Em função disso, e também de possuir a SCB boas características tais como absorção em banda larga no visível e bom funcionamento para altos valores de transmitância linear, nós a escolhemos para realizarmos os estudos com o LMP em regimes de subnanossegundos. Estes resultados serão apresentados na próxima seção.

5.3 – LMP em regime de subnanossegundos

Nesta seção apresentamos os resultados obtidos quando empregamos o LMP para limitar pulsos de picossegundos e femtossegundos, utilizando como material limitador a SCB diluída em CS_2 . Além disso, analisamos a dinâmica do mecanismo de espalhamento não linear em função do número de passagens (n), para o regime de picossegundos. Para isso, duas pequenas modificações são implementadas no arranjo experimental do LMP. A primeira consiste em inserir uma fina lâmina de vidro logo à frente da primeira parede da cubeta, para obtermos o perfil de intensidade do pulso, antes deste atingir a amostra, em função de n . A segunda é feita colocando-se uma lente de 7 cm de foco com 6 cm de diâmetro, logo após a cubeta, para coletarmos a quantidade de luz espalhada pela amostra. O ângulo de posicionamento da lente coletora é de aproximadamente 25° , entre o centro da lente e o eixo que une os dois espelhos esféricos, sendo escolhido para maximizar o sinal de luz espalhada. Mostramos este novo aparato na Fig. 5.8.

Figura 5.8 – Arranjo experimental do LMP modificado. Ee, espelhos esféricos; CP, célula Pockels; L, lentes; D1, D2, D3, detectores.

Na detecção tanto da luz espalhada quanto da luz incidente na amostra, são empregados detectores rápidos de silício (Thorlabs Inc.), com 1 ns de tempo de resposta (detectores D2 e D3 da Fig.5.8). A luz transmitida pelo aparato

experimental é novamente captada por um detector PIN (detector D1 da Fig. 5.8). Para os experimentos em escala temporal de picossegundos, empregamos pulsos de 70 ps, com 532 nm extraídos da envoltória *Q-switch/modelock* através de uma célula Pockels. O trem de pulsos é oriundo do segundo harmônico de um laser de Nd:YAG operando com uma taxa de repetição de 5 Hz, novamente empregada para evitarmos efeitos acumulativos entre os pulsos. Para estes experimentos a energia do pulso incidente é controlada pelo valor da tensão aplicada na chave Pockels.

Em todas as medidas realizadas, a amostra de SCB foi colocada em uma cubeta de 1 cm, sendo sua transmitância linear de aproximadamente 60%. Novamente, o aumento do número de passagens é compensado pela diminuição na concentração da amostra, de modo a manter fixa sua transmitância linear. Na Fig. 5.9 apresentamos as curvas de limitação variando o número de passagens de um até quatro.

Figura 5.9 – Limitação óptica de múltiplas passagens para SCB, na configuração de uma (quadrados abertos), duas (círculos preenchidos), três (triângulos preenchidos) e quatro (estrelas abertas) passagens. As linhas sólidas são apenas guias de olhos.

Podemos ver que nenhum efeito de limitação é observado na configuração com $n = 1$. Isto se deve ao fato de que o tempo de formação do microplasma, que é o primeiro estágio de geração de centro espalhadores, ocorre em ≈ 400 ps [14,15],

que é um tempo bem maior do que a largura do pulso. Assim, temos que o efeito não linear da SCB é inviável para limitar pulsos de algumas dezenas de picossegundos em dispositivos com geometria simples. Todavia, na configuração com $n = 2$, como consequência de ser o tempo de voo da cavidade de aproximadamente 7 ns, ao retornar para o mesmo volume focal o pulso já encontra um meio altamente espalhador. Isto faz com que sua capacidade de limitação seja engrandecida de forma significativa como podemos ver na Fig. 5.9. É importante observarmos que o fato do pulso retornar para o mesmo volume focal o qual este passou anteriormente, não é equivalente a aumentarmos o caminho óptico da amostra. No primeiro caso, o pulso encontra na segunda passagem centros espalhadores já formados, o que incrementa sua performance como limitador. Entretanto, apenas aumentar o caminho da amostra faz com que o pulso somente se propague por regiões onde os centros espalhadores ainda não foram formados, e como consequência o efeito não linear não atua sobre ele.

Observamos que a limitação óptica para $n = 2$ é bastante eficiente, fixando a energia de saída em aproximadamente $1,8 \mu\text{J}$. Para $n = 3$, observamos um pequeno aumento na eficiência da limitação, sendo agora a energia de saída fixa em torno de $1 \mu\text{J}$. No entanto, para $n = 4$ nenhuma diferença é observada no processo de limitação óptica, o que provavelmente é consequência da saturação na formação de centros espalhadores.

Com a intenção de obtermos a dinâmica de formação dos centros espalhadores em função do número de passagens, utilizamos as modificações já expostas na Fig. 5.8. Este resultado é mostrado na Fig. 5.10, para um pulso com energia de entrada de aproximadamente $10 \mu\text{J}$, onde podemos ver tanto o decréscimo do perfil de intensidade do pulso, como o aumento da quantidade de luz espalhada para cada passagem. Como pode ser visto, a luz espalhada na primeira passagem, em $t = 0$ ns, é negligenciável, demonstrando assim um baixo efeito de

auto-ação no pulso. Contudo, nas segunda e terceira passagens, em ≈ 7 e 14 ns respectivamente, fortes sinais de espalhamento são observados, o que indica a formação de centros espalhadores devido às passagens prévias.

Figura 5.10 – Luz espalhada (quadrados cheios), e perfil de intensidade de entrada (círculos abertos) para a configuração de quatro passagens: (a) primeira passagem, (b) segunda passagem, (c) terceira passagem (d) quarta passagem.

Também notamos que, para a quarta passagem pouca luz é espalhada. Isto pode ser consequência do fato de ser a quantidade de luz que entra na quarta passagem muito pequena, ou pode ser consequência do processo de saturação dos centros espalhadores. Uma outra possível explicação pode ser atribuída a dificuldade de superposição do feixe para um número de passagens superior a três.

Outra forma de observarmos o processo acumulativo no LMP, é medirmos a transmitância do pulso em função da energia de entrada para cada passagem e normalizarmos pela sua respectiva transmitância linear. Este resultado foi obtido para a mesma amostra de SCB sendo mostrado na Fig. 5.11.

Fig. 5.11 – Transmitância normalizada versus energia de entrada para: uma (quadrados abertos), duas (círculos cheios), três (triângulos cheios) e quatro (estrela aberta) passagens, no regime de picossegundos.

Vê-se claramente o aumento significativo da capacidade de limitação da SCB, bem como a saturação a partir da terceira passagem. Podemos aumentar o limite de saturação, aumentando a concentração de partículas espalhadoras. Isto faz com que o valor de energia de saída decresça, embora diminua a transmitância linear do sistema.

Para estudarmos o comportamento do LMP com SCB em regime de femtossegundos, utilizamos pulsos com 120 fs e 532 nm provenientes de um amplificador paramétrico óptico (TOPAS, Light conversion), o qual é bombeado por pulsos de 150 fs oriundos de um laser comercial (CPA – 2001, da Clark Inc.) operando em 775 nm e com uma taxa de repetição de 1 kHz. Nestes experimentos, a energia de entrada é controlada por uma placa de meia onda entre dois polarizadores, não ultrapassando $1\mu\text{J}$ por pulso para evitarmos geração de luz branca no material.

Nesta escala temporal, a limitação óptica apresentou um comportamento bastante diferente do apresentado para pulsos de picossegundos. Na Fig. 5.12 mostramos o gráfico de limitação para pulsos de 120 fs para a configuração com

uma e três passagens. Neste, com exceção da mudança na inclinação da reta em regime não linear, não observamos nenhuma diferença no comportamento da limitação com o aumento do número de passagens, o que indica que os processos acumulativos não são predominantes neste regime temporal.

Fig. 5.12 – Energia de saída versus energia de entrada para SCB/CS₂ em regime de femtossegundos para: uma (quadrados abertos) e três passagens (círculos fechados). A linha sólida representa a transmissão linear do sistema ($\approx 60\%$), e as linhas pontilhadas são apenas guias de olhos.

Acreditamos que isso se deve principalmente a dois fatores: 1) devido à baixa fluência do pulso, uma quantidade muito pequena de centros espalhadores é formada em cada passagem, sendo o sinal de luz espalhada detectada no detector D2 da Fig. 5.8 desprezível, 2) como os pulsos de 120 fs são muito intensos (algumas dezenas de GW/cm^2) um forte processo de autodesfocalização do feixe incidente é observado logo depois da primeira passagem devido à lente Kerr formada no CS₂. Tal efeito evita a formação de efeitos acumulativos pois modifica fortemente a posição do volume focal. Desta forma, mesmo que alguns centros espalhadores sejam formados em cada passagem, o pulso é focalizado em posições diferentes nas passagens posteriores.

Além disso, o fato de observarmos uma pequena quantidade de luz espalhada indica que o espalhamento não linear pode não ser o principal mecanismo de limitação nesta escala temporal. Para verificarmos este fato,

repetimos a medida preenchendo a cubeta apenas com CS_2 , obtendo resultados semelhantes aos mostrados na Fig. 5.12.

Resumindo, os resultados apresentados nesta seção mostram que o LMP com SCB é bastante eficiente para regime temporal de picossegundos, sendo o processo de limitação associado aos processos acumulativos. Todavia, para pulsos de femtossegundos, o forte efeito refrativo gerado no solvente provoca um grande processo de autodesfocalização que é prejudicial a formação de efeitos acumulativos e como consequência a limitação de múltiplas passagens, pelo menos com *carbon black* suspenso em CS_2 . Além do mais, todo efeito de limitação nesta escala temporal é atribuído principalmente a refração não linear no CS_2 .

Referências

- [1] C. R. Mendonça, N. M. Barbosa Neto, P. S. Batista, M. F. de Souza, S. C. Zílio, “*Dynamic optical nonlinearities in di-furfuryl ether solution*”, Chem. Phys. Lett. **361**, 383- 388 (2002).
- [2] C. R. Mendonça, L. Gaffo, L. Misoguti, W. C. Moreira, O. N. Oliveira Jr., S. C. Zílio, “*Characterization of dynamic optical nonlinearities in ytterbium bis-phthalocyanine solution*”, Chem. Phys. Lett. **323**, 300-304 (2000).
- [3] C. R. Mendonça, D. S. dos Santos Jr., L. De Boni, O. N. Oliveira Jr., S. C. Zílio, “*Dynamic nonlinear optical properties in DR-13 chloroform solution*”, Synth. Met. **121**, 1489-1490 (2001).
- [4] V. Pilla, C. R. Mendonça, D. Balogh, S. C. Zílio, “*Nonlinear optical properties of polyaniline liquid solutions*”, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **374**, 487-492 (2002).
- [5] D. S. Corrêa, L. De Boni, D. S. dos Santos Jr., N. M. Barbosa Neto, O. N. Oliveira Jr., L. Misoguti, S. C. Zílio, C. R. Mendonça, “*Reverse saturable absorption in chlorophyll A solutions*”, Appl. Phys. B **74**, 559-561 (2002).
- [6] N. M. Barbosa Neto, L. De Boni, J. J. Rodrigues Jr., L. Misoguti, C. R. Mendonça, L. R. Dinelli, A. A. Batista, S. C. Zílio, “*Dynamic saturable optical nonlinearities in free base tetrapyridylporphyrin*”, J. Porphyr. Phthalocya. **7**, 452-456 (2003).
- [7] S. Backus, J. Peatross, C. P. Huang, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, “*Ti:sapphire amplifier producing millijoule-level 21-fs pulses at 1 kHz*”, Opt. Lett. **20**, 2000-2002 (1995).
- [8] H. Wang, S. Backus, Z. Chang, R. Wagner, K. Kim, X. Wang, D. Umstadter, T. Lei, M. Murnane, H. Kapteyn, “*Generation of 10-W average-power, 40-TW peak-power, 24-fs pulses from a Ti:sapphire amplifier system*”, J. Opt. Soc. Am. B **16**, 1790-1794 (1999).

- [9] N. M. Barbosa Neto, C. R. Mendonça, L. Misoguti, S. C. Zílio, “*High-efficiency multipass optical limiter*”, Opt. Lett. **28**, 191-193 (2003).
- [10] K. Mansour, M. j. Soileau, E. W. Van Stryland, “*Nonlinear optical properties of carbon-black suspensions (ink)*”, J. Opt. Soc. Am. B **9**, 1100-1109 (1992).
- [11] J-G Tian, C. Zhang, G. Zhang, J. Li, “*Position dispersion and optical limiting from thermally induced nonlinearities in Chinese tea liquid*”, Appl. Opt. **32**, 6628-6632 (1993).
- [12] N. M. Barbosa Neto, C. R. Mendonça, L. Misoguti, S.C. Zílio, “*Optical limiting of ultrashort pulses by carbon black suspension*”, Appl. Phys. B **78**, 1-3 (2004).
- [13] Z-B Liu, W-Y Zhou, J-G Tian, S-Q Chen, W-P Zang, F. Song, C-P Zhang, “*Characteristics of co-existence of third-order and transient thermally induced optical nonlinearities in nanosecond regime*”, Opt. Commun. **245**, 377-382 (2005).
- [14] O. Durand, V. Grolier-Mazza, R. Frey, “*Picosecond-resolution study of nonlinear scattering in carbon black suspensions in water and ethanol*”, Opt. Lett. **23**, 1471-1473 (1998).
- [15] O. Durand, V. Grolier-Mazza, R. Frey, “*Temporal and angular analysis of nonlinear scattering in carbon-black suspensions in water and ethanol*”, J. Opt. Soc. Am. B **16**, 1431-1438 (1999).

“Rapadura é doce mas não é mole não.”

Provérbio cearense

Capítulo 6 – Conclusão e perspectivas

Neste trabalho, estudamos inicialmente a dinâmica de absorção de estados excitados em moléculas de tetrapiridil porfirina com diferentes substituintes centrais, para verificarmos sua potencialidade como material limitador. Para isto, utilizamos principalmente a técnica de varredura-Z com pulsos de 70 ps e com trem de pulsos. Verificamos que existe uma diferença marcante tanto na absorção não linear quanto na dinâmica de estados excitados em função do tipo de íon central. Este fato é consequência do surgimento de níveis de transferência de carga presentes em porfirinas com metais centrais que possuem níveis semipreenchidos. No que se refere à aplicação em limitadores ópticos, em regime de nanossegundos, as porfirinas do tipo regular (H_2TPyP , $ZnTPyP$), mostraram melhores características espectroscópicas do que as do tipo irregular ($CuTPyP$, $NiTPyP$), apresentando tanto uma melhor razão entre as seções de choque de estado fundamental e excitado, quanto tempos de relaxação mais lentos. Futuramente, o estudo da influência de outros íons metálicos tais como os íons metálicos de transição, com diferentes estados de oxidação, se justifica não só no sentido de obtermos bons

materiais limitadores ópticos, mas também para tentarmos entender de forma mais significativa os mecanismos básicos que estão associados entre as características físico-químicas deste sistema molecular e sua interação com a radiação. Além disso, o estudo da influência de grupos periféricos não só sobre sua absorção de estados excitados mas sobre sua absorção multifotônica é bastante promissor, pois a alta conjugação π apresentada pelo anel pode ser eficientemente empregada na separação de cargas em sistemas moleculares com grupos doador-aceitador.

Para estudarmos efeitos não lineares com tempos de resposta rápidos, capazes de limitar pulsos ultracurtos, empregamos a técnica de varredura-Z com pulsos de 120 fs com diferentes comprimentos de onda, cobrindo a região espectral de 460 até 800 nm. Observamos que, devido à formação quase instantânea de população no primeiro estado excitado singlete, a absorção saturada reversa em moléculas de TPyP se apresenta como uma boa alternativa para limitação de pulsos com largura temporal de picossegundos e femtossegundos, principalmente na região que se encontra entre as bandas B e Q. Esta região se destaca por um baixo valor de absorbância o que faz com que duas características fundamentais para limitação óptica sejam obtidas: 1) alta transmitância linear e 2) provável alto valor da razão entre a seção de choque de absorção do estado excitado e fundamental. A hipótese de que entre as bandas de absorção encontraríamos boas características para limitação óptica foi corroborada quando realizamos este estudo com a porfirina de tetrasulfonatofenil base livre em diferentes estados de protonação. Esta porfirina possui a característica de aumentar a separação entre as bandas de absorção, somente modificando seu estado de protonação, o que é obtido modificando-se o pH da solução de neutro para ácido. Com isso fomos capazes de observar que apenas aumentando a separação entre as bandas obtivemos uma região espectral maior onde o material funciona como bom limitador óptico. Assim, concluímos que a elaboração de uma estratégia de engenharia

molecular visando aumentar a separação entre as bandas de absorção da molécula de porfirina se justifica no sentido de se obter bons materiais limitadores para pulsos ultracurtos em uma larga região espectral. Outra possibilidade é estudarmos outros tipos de anéis macrocíclicos, tais como ftalocianinas, pois estas já apresentam uma janela de baixa absorbância em quase toda região do visível.

Além dos estudos com absorvedores saturáveis reversos, desenvolvemos neste trabalho um novo conceito em geometria óptica de limitadores, denominado de limitador óptico de múltiplas passagens (LMP). A idéia básica desse dispositivo é a de utilizar processos não lineares acumulativos para incrementar a limitação óptica de materiais. Testamos essa geometria com diferentes materiais: suspensão de *carbon black* (SCB), chá chinês, éter di-furfurílico e tetrapiridil porfirina base livre (H₂TPyP). O primeiro limita por espalhamento não linear devido a partículas em suspensão, o segundo por refração devido a lente térmica, enquanto os dois últimos utilizam a absorção saturada reversa como mecanismo de limitação. Todos os materiais estudados apresentam uma significativa melhora na sua capacidade de limitação quando empregados na configuração do LMP, em regime de nanossegundos, com especial destaque para o incremento da limitação da SCB. A única exceção observada foi para a solução de H₂TPyP, cuja performance de limitação foi prejudicada quando empregamos a configuração com mais de uma passagem. Este fato é consequência da seção de choque de estado excitado tripleto ser menor do que a de estado excitado singleto. Assim, quanto maior o número de passagens mais o estado tripleto é populado e menor é o valor da seção de choque de absorção efetiva do estado excitado.

Também estudamos o processo de limitação óptica de múltiplas passagens com pulsos de picossegundos e femtossegundos, utilizando como material limitador a SCB. Verificamos que este dispositivo se mostra uma excelente opção para limitação de pulsos de 70 ps. Além disso, medidas da dinâmica de espalhamento

em função do número de passagens mostram que a limitação em regime de picossegundos é totalmente associada ao espalhamento não linear acumulativo. Todavia, em regime de femtossegundos, verificamos que as não linearidades acumulativas não exercem uma forte influência sobre a limitação. Acreditamos que isso se deve ao forte efeito de autodesfocalização, o qual faz com que a posição do foco seja sempre modificada para diferentes passagens, evitando assim que os processos acumulativos se manifestem. O efeito de autodesfocalização é devido ao efeito Kerr no solvente. Uma alternativa para resolvermos este problema é utilizarmos como solvente um líquido com baixo valor de índice de refração não linear, o qual também deve ter um baixo valor de viscosidade, para garantir a renovação de partículas no volume focal.

O próximo passo na limitação óptica de múltiplas passagens, que ainda não foi explorado, é a redução das dimensões do limitador óptico de múltiplas passagens. Para isto, testes da otimização da limitação tanto dos materiais limitadores já estudados quanto de novos, para novas dimensões do limitador devem ser realizadas. Isto visa compactar o limitador hoje existente, para aumentar as possibilidades de sua aplicação em sistemas fotônicos.

Além disso, o LMP se mostrou apto a ser empregado com pulsos de subnanossegundos para o estudo da dinâmica de não linearidades acumulativas, em especial absorcivas, de materiais. Isto ocorrer pois este pode simular um trem de pulsos devido às sucessivas passagens, permitindo assim que a evolução da não linearidade seja mapeada em função do tempo. Uma das vantagens dessa técnica seria a de variar a separação entre os pulsos modificando-se a geometria do dispositivo, uma vez que isto modifica o tempo de voo da cavidade.

Apêndice A – As técnicas de varredura – Z e varredura - Z com trem de pulsos

A1 – A técnica de varredura – Z

A técnica de varredura – Z foi desenvolvida por Sheik Bahae et al. [1,2] no final da década de oitenta, sendo utilizada para medir com boa precisão e relativa simplicidade experimental tanto a magnitude quanto o sinal do índice de refração não linear, além de permitir, com pequenas modificações experimentais, a medida de processos absorcivos não lineares. Experimentalmente, a técnica consiste em transladar a amostra não linear ao longo do eixo de propagação de um feixe laser Gaussiano focalizado, passando por sua região focal. A focalização produz ao longo da direção de traslado da amostra (definida como direção Z) um perfil de intensidade que varia com a posição, uma vez que o raio de um feixe Gaussiano focalizado varia com a posição z de acordo com:

$$W(z) = \sqrt{W_0^2 \left(1 + \frac{z^2}{z_0^2} \right)} \quad (A1)$$

sendo $W_0 = \sqrt{\frac{z_0 \lambda}{\pi}}$ o raio do feixe na posição focal e z_0 o intervalo Rayleigh. Este último é definido como a região do espaço onde o raio do feixe aumenta de $\sqrt{2}$.

Basicamente, o arranjo experimental da varredura – Z consiste de uma lente convergente, um estágio de translação para a amostra e um detector com uma íris de diâmetro S posicionada a sua frente, sendo este mostrado na Fig. A1a.

Figura A1 – (a) Arranjo experimental para medida de varredura – Z e (b) curva de transmitância normalizada em função da posição para o efeito de refração não linear.

Num experimento de varredura – Z a grandeza medida é a potência transmitida através de uma abertura S, colocada em frente a um detector posicionado no campo distante, quando deslocamos a amostra ao longo da direção z . Para eliminarmos os efeitos lineares, a potência transmitida medida com a amostra próxima ao foco é normalizada com a potência transmitida quando a amostra está distante do foco. Este procedimento nos fornece a curva da transmitância normalizada em função da posição Z , sendo esta representada na

Fig. A1b. Nesta curva podemos notar a presença de um vale e um pico, cuja diferença nos dá o valor de ΔT_{PV} , que é a grandeza com a qual obtemos a magnitude do índice de refração não linear. Para lasers pulsados com perfil temporal Gaussiano o índice de refração não linear se relaciona com o ΔT_{PV} através de [3]:

$$n_2 = \frac{\Delta T_{PV} \lambda \sqrt{2}}{2\pi(1-S)^{0,25} 0,406 I_0 L_{ef}} \quad (A2)$$

sendo I_0 a intensidade de pico, S a transmitância na abertura e $L_{ef} = (1-e^{-(\alpha L)})/\alpha$ o caminho óptico efetivo do material [2].

Fisicamente, a transmitância na abertura, posicionada no campo distante é uma medida direta da redistribuição do padrão de intensidade do feixe induzida pela não linearidade. Esta redistribuição de intensidade é consequência da mudança de fase induzida no campo próximo, quando a luz se propaga no meio não linear.

Para entendermos como a curva da Fig. A1b é obtida, vamos supor que um meio não linear, com índice de refração não linear positivo ($n_2 > 0$), é transladado ao longo do foco da lente ($z = 0$). Quando a amostra se encontra na região longe do foco (módulo de z muito maior do que o intervalo de Rayleigh) a intensidade do laser não é suficientemente alta para gerar efeitos não lineares apreciáveis, como consequência a transmitância normalizada é aproximadamente igual à unidade. Contudo, quando a amostra se aproxima da região focal o laser passa a ser intenso o bastante para induzir no meio não linear uma lente convergente. Isto ocorre pois como o feixe tem perfil transversal de intensidade Gaussiano, o índice de refração não linear gerado no centro é maior do que o gerado na periferia da região iluminada. Isto faz com que a frente de onda sinta diferentes valores de índice de

refração ao longo da direção radial, no plano perpendicular a direção de propagação, o que provoca a alteração de sua curvatura. Assim, a lente convergente induzida quando localizada antes do foco faz com o feixe divirja diminuindo a quantidade de luz que chega no detector e provoca a diminuição do sinal de transmitância normalizada. Como uma lente fina posicionada no foco de outra lente não provoca mudança na divergência do feixe, ao aproximarmos do foco o valor de transmitância normalizada tende a retorna ao valor unitário. Após o foco a lente convergente tende a colimar o feixe, o que faz com que mais luz chegue ao detector aumentando assim o valor da transmitância normalizada. Finalmente, quando a amostra se afasta novamente da região focal a transmitância normalizada volta a ser igual a um pois a intensidade do feixe laser volta a cair.

Caso o material medido tivesse índice de refração não linear negativo ($n_2 < 0$), a curva de transmitância normalizada apresentaria um perfil de pico vale invertido, com um pico localizado na região antes do foco e o vale localizado na região depois do foco.

A2 – A técnica de varredura – Z para medidas de absorção a partir de estados excitados.

Sua simplicidade experimental fez com que ao longo dos últimos anos esta técnica tenha se tornado bastante popular na comunidade. Tal fato acarretou em um rápido aprimoramento desta, sendo que diversas modificações experimentais foram propostas visando sua aplicação em diferentes situações físicas e o aumento de sua sensibilidade experimental [4-8]. Uma das possíveis modificações que podem ser implementadas na técnica de varredura – Z, que também foi proposta por Sheik Bahae e colaboradores em seu artigo original [2], é a introdução de uma lente à frente do detector no lugar da íris para que a medida de processos absorcivos não lineares seja obtida. Este procedimento faz com que o detector não

seja mais sensível à variação da distorção da frente de onda, sendo capaz apenas de detectar a variação de sinal decorrente da diminuição do número de fótons provocada pela absorção não linear. Na Fig. A2 apresentamos a configuração de varredura –Z modificada para medir absorção não linear juntamente com uma típica curva obtida por este experimento.

Figura A2 – (a) Arranjo experimental para medida de varredura – Z sem abertura e (b) curva de transmitância normalizada em função da posição para o efeito de absorção não linear.

A absorção não linear pode ser provocada por diversos mecanismos, entre eles temos: absorção simultânea de fótons, absorção dinâmica de portadores livres, absorção seqüencial de fótons entre outros. Em particular este último caso foi o estudado neste trabalho sendo apresentado de uma forma geral na seção 2.4 e em partícula para porfirinas no Cap. 4.

Para entendermos qualitativamente a curva da Fig. A2b, vamos supor um material absorvedor não linear, excitado na região ressonante, com seção de choque de absorção de estado excitado (σ_{exc}) maior do que a do estado fundamental (σ_{fun}). Quando a amostra esta na região longe do foco, apenas uma pequena parcela da população é transferida para o estado excitado em função da baixa intensidade do laser, como consequência a absorção efetiva do material basicamente é determinada pela seção de choque de absorção do estado fundamental, o que faz com que a transmitância normalizada tenha valor aproximadamente igual a um. Ao se aproximar do foco o aumento da intensidade do laser faz com que a fração de população do estado excitado aumente, e como supomos $\sigma_{exc} > \sigma_{fun}$ a absorção efetiva do material aumenta, ocasionando uma diminuição da transmitância normalizada da amostra, que é mínima no foco (região de máxima intensidade). Após o foco, a intensidade novamente diminui o que provoca uma diminuição da população transferida para o estado excitado e consequentemente um aumento da transmitância normalizada. Para uma amostra onde $\sigma_{exc} < \sigma_{fun}$, a absorção efetiva do material diminui com o aumento da intensidade o que acarreta em uma curva de transmitância normalizada para cima na região focal.

A3 – A Técnica de varredura – Z com trem de pulsos

A técnica de varredura – Z com trem de pulsos (VZTP) foi desenvolvida por Mendonça *et al.* [9], com o intuito de estender a aplicabilidade da varredura – Z tradicional [1,2]. Esta apresenta a vantagem de, utilizando uma configuração com um único feixe ser capaz de distinguir entre efeitos não lineares rápidos (subnanossegundos) e efeitos não lineares acumulativos.

Experimentalmente, esta utiliza a mesma configuração experimental da técnica de varredura – Z convencional, com a diferença de que como fonte de excitação empregamos uma envoltória *Q-switched/modelocked* contendo aproximadamente 20 pulsos de 70 ps e 532 nm separados de 13 ns, como mostrado na Fig. A3.

Figura A3 – Trem de pulsos com representação gráfica dos processos não lineares (a) rápidos e (b) acumulativos.

Devido à utilização da envoltória de trem de pulsos, esta técnica nos permite separa processos não lineares rápidos dos acumulativos. Isto ocorre pois quando a não linearidade é rápida cada pulso apresenta uma não linearidade que é proporcional apenas a sua intensidade (Fig. A3a). Todavia, para efeitos com tempo de resposta superior a separação entre os pulsos, cada pulso apresenta, além da não linearidade proporcional a sua intensidade, uma não linearidade acumulativa proveniente dos pulsos prévios (Fig. A3b).

Nos experimentos de absorção não linear conduzidos nesta tese, o aparato experimental utilizado para a realização de medidas de VZTP é mostrado na Fig. A4.

Figura A4 – Aparato experimental de Varredura – Z utilizado nas medidas de VZTP e de pulso único (70 ps). CP: célula Pockels; P: polarizador; L: lentes; D: detector.

Este aparato também é empregado nas medidas de varredura –Z com pulso único, sendo que a única diferença é que utilizamos um pulso de 70 ps como fonte de excitação. Este pulso é obtido com a utilização de uma chave Pockels posicionada entre dois polarizadores. Devido à distância entre pulsos ser de 13 ns a utilização de um sistema de aquisição rápido o suficiente para resolver este perfil temporal se faz necessária. No caso, utilizamos detectores da Thorlabs com 1 ns de tempo de reposta, conectados a um osciloscópio de 1,2 GHz (Quatronix). O sistema de aquisição é controlado via GPIB por computador utilizando um *software* feito em LabView.

O procedimento experimental consiste em adquirir a envoltória *Q-switch* para cada posição, quando a amostra é transladada ao longo da direção de propagação do feixe, obtendo desta forma uma curva de varredura – Z para cada pulso. Quando a amostra esta longe do foco nenhum efeito não linear se manifesta, logo a envoltória não é distorcida, sendo tomada como referência para normalização da transmitância. Nesta posição o *software* encontra as posições dos picos, denominando como zero o pico de maior altura. Como o tempo de reposta de nosso detector (1 ns) é muito maior do que a largura temporal de cada pulso na

envoltória (70ps), a altura de cada pico é proporcional a sua fluência. Uma vez obtida a curva de varredura – Z para cada pulso na envoltória, um gráfico de transmitância normalizada de cada pulso pela suas respectivas posições é construído, lembrando que o pulso mais intenso é denominado de zero. Uma curva típica de VZTP é apresentada na Fig. 4.6 (Cap.4).

Recentemente Gonçalves *et al.*, verificaram que esta técnica é bastante eficiente para obtenção da eficiência quântica de tripletização de moléculas de tetrasulfonatofenil porfirina [10]. Além disto, esta vem se mostrando extremamente eficiente no estudo da dinâmica de absorção de estados excitados de moléculas organo-metálicas tais como porfirinas [11,12], bis-fitalocianinas [13] entre outros [14], tendo sido largamente empregada por nós ao longo deste trabalho.

Referências

- [1] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, E. W. Van Stryland, “*High-sensitivity, single-beam n_2 measurements*”, Opt. Lett. **17**, 955-957 (1989).
- [2] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T-H Wei, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, “*Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam*”, IEEE J. Quantum Electron. **26**, 760-769 (1990).
- [3] E. Palange H. L. Fragnito, “*Medidas de n_2 com a técnica de z-scan*”, IV Escola de verão Jorge André Swieca de Óptica Quântica e Óptica Não Linear, Campinas (1994).
- [4] T. Xia, D. J. Hagan, M. Sheik-Bahae, E. W. Van stryland, “*Eclipsing Z-scan measurement of $\lambda/10^4$ wave-front distortion*”, Opt. Lett. **19**, 317-319 (1994).
- [5] M Sheik-Bahae, J. Wang, R. Desalvo, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, “*Measurement of nondegenerate nonlinearities using a two-color Z-scan*”, Opt. Lett. **17**, 258-260 (1992).
- [6] W. Zhao, P. Palffy-Muhoray, “*Z-scan technique using top-hat beams*”, Appl. Phys. Lett. **63**, 1613-1615 (1993).
- [7] R. E. Bridges, G. L. Fischer, R. W. Boyd, “*Z-scan measurement technique for non-Gaussian beams and arbitrary sample thickness*”, Opt. Lett. **20**, 1821-1823 (1995).
- [8] L.C. Oliveira, S.C. Zilio, “*Single-beam time-resolved Z-scan measurements of slow absorbers*”, Appl. Phys. Lett. **65**, 2121-2123 (1994).
- [9] L. Misoguti, C. R. Mendonça, S. C. Zilio, “*Characterization of dynamic optical nonlinearities with pulse trains*”, Appl. Phys. Lett. **74**, 1531-1533 (1999).
- [10] P. J. Gonçalves, L. De Boni, N. M. Barbosa Neto, J. J. Rodrigues Jr., S. C. Zílio, I. E. Borissevitch, “*Effect of protonation on the dynamic optical properties of meso-tetra(sulfonatophenyl) porphyrin*”, Chem. Phys. Lett. **407**, 237-242 (2005).

- [11] N. M. Barbosa Neto, L. De Boni, J. J. Rodrigues Jr., L. Misoguti, C. R. Mendonça, L. R. Dinelli, A. A. Batista, S. C. Zílio, “*Dynamic saturable optical nonlinearities in free base tetrapyridylporphyrin*”, J. Porphyr. Phthalocya. **7**, 452-456 (2003).
- [12] D. S. Corrêa, L. De Boni, D. S. dos Santos Jr., N. M. Barbosa Neto, O. N. Oliveira Jr., L. Misoguti, S. C. Zílio, C. R. Mendonça, “*Reverse saturable absorption in chlorophyll A solutions*”, Appl. Phys. B **74**, 559-561 (2002).
- [13] C. R. Mendonça, L. Gaffo, L. Misoguti, W. C. Moreira, O. N. Oliveira Jr., S. C. Zílio, “*Characterization of dynamic optical nonlinearities in ytterbium bis-phthalocyanine solution*”, Chem, Phys. Lett. **323**, 300-304 (2000).
- [14] C. R. Mendonça, N. M. Barbosa Neto, P. S. Batista, M. F. de Souza, S. C. Zílio, “*Dynamic optical nonlinearities in di-furfuryl ether solution*”, Chem. Phys. Lett. **361**, 383-388 (2002).

Apêndice B – Dinâmica de estados excitados no citocromo c

Além da limitação óptica, outra importante aplicação das moléculas de porfirina é seu emprego como droga fotossensibilizadora em terapia fotodinâmica (TFD) contra o câncer [1]. Dentre as porfirinas, as denominadas hematoporfirinas funcionam como um excelente modelo biológico para o desenvolvimento desse tipo de droga, principalmente devido ao fato de apresentarem biocompatibilidade, o que é um dos pré-requisitos necessários para evitar efeitos colaterais em tratamentos.

Devido a esta importante aplicação, é de fundamental relevância caracterizarmos tanto os parâmetros espectroscópicos quanto a dinâmica populacional destes sistemas. Contudo, este estudo é prejudicado devido à alta capacidade de agregação apresentada pela maioria das hematoporfirinas. Para contornarmos esse problema, resolvemos estudar a molécula de citocromo c [2]. Esta molécula é uma hematoporfirina formada por um grupo heme covalente ligado a cadeias polipeptídicas, as quais evitam processos de agregação. Biologicamente, esta é empregada como transportadora de elétrons no processo de respiração celular [3]. O grupo heme nada mais é do que uma molécula de ferro porfirina com

alguns grupos periféricos ligados aos anéis pirrólicos, e as cadeias polipeptídicas são polímeros formados por aminoácidos ligados por ligações peptídicas [3], ver Fig. B1.

Figura B1 – Grupo heme da molécula de citocromo c. A figura menor, mostra o grupo heme ligado as cadeias polipeptídicas.

Para funcionar como transportador de elétrons durante a respiração celular, o íon ferro presente no grupo heme muda seu estado de oxidação de oxidado (Fe^{3+}) para reduzido (Fe^{2+}), sendo o citocromo c na sua forma oxidada mais estável do que na reduzida [3]. Por esta razão a molécula estudada aqui se encontra na forma oxidada, isto é, Fe^{3+} .

As moléculas de citocromo c oxidadas utilizadas neste estudo, foram adquiridas da Sigma-Aldrich Inc. e diluídas em água, formando uma solução com concentração de 4.9×10^{17} moléculas/cm³. Esta solução foi colocada em uma cubeta com 0,2 cm de comprimento para todas as medidas.

Para caracterizarmos a dinâmica de estados excitados do citocromo c e obtermos os seus parâmetros espectroscópicos, empregamos as técnicas de varredura-Z [4] e excitação e prova, em associação com medidas de absorção

linear. Obtivemos o espectro de absorção linear do citocromo c, mostrado na Fig. B2, com um espectrofotômetro de absorção UV-Vis Cary-17.

Figura B2 – Espectro de absorbância da solução aquosa de citocromo c oxidado.

As bandas de absorção na região de UV-Vis, para o citocromo c são associadas à absorção da ferro porfirina, sendo a banda mais forte em torno de 400 nm correspondente a banda B ou banda Soret, enquanto que a banda em torno de 530 nm é conhecida como banda Q. A banda B é relacionada a transições π - π^* do anel porfirínico, enquanto que a banda Q, além destas, também sofre influência de transições de transferência de carga, entre o íon ferro e os orbitais π e π^* do anel porfirínico [5].

Para investigarmos a absorção não linear na amostra de citocromo c, realizamos medidas de varredura-Z com pulsos de 70 ps em função da intensidade do pulso. Para isto empregamos o arranjo experimental anteriormente descrito no Cap. 4.

Os resultados observados indicam o processo de absorção saturada, onde supomos serem estes associados à população do primeiro estado excitado singlete,

uma vez que 70 ps é um tempo curto suficiente para a formação de qualquer população apreciável no tripleto [5]. Mostramos o resultado das medidas de varredura – Z em função da intensidade do pulso na Fig. B3, juntamente com uma típica curva de varredura – Z.

Figura B3 – Transmitância normalizada em função da intensidade do pulso. A linha sólida representa o ajuste obtido com o modelo de três níveis. A figura inserida é uma típica curva de absorção saturada obtida com varredura – Z.

Para descrever o comportamento observado, empregamos o modelo de três níveis singlete mostrado na Fig. B4. Além disso, supomos ser o tempo de decaimento $S_2 \rightarrow S_1$ tão rápido de modo que nenhuma população seja formada neste.

Figura B4 – Modelo de três níveis, usado para descrever a dinâmica de estados excitados singlete, da molécula de citocromo c.

De acordo com este modelo, quando excitamos as moléculas, com laser em 532 nm, estas sofrem uma promoção do estado S_0 para o estado S_1 . Uma vez no estado S_1 elas podem absorver outro fóton indo para o estado S_2 ou relaxarem de volta ao estado S_0 . Desta forma, a equação de taxa que descreve a fração de população no estado fundamental é

$$\frac{dn_0}{dt} = -W_{01}n_0 + \frac{1-n_0}{\tau_{10}} \quad (B1)$$

onde n_0 e n_1 são as frações de população nos respectivos estados, $W_{01} = \sigma_{01}I(t)/\hbar\omega$ é a taxa de bombeamento a partir do estado S_0 para o estado S_1 , com σ_{01} sendo a seção de choque de absorção do estado fundamental. Além disso, temos $n_0 + n_1 = 1$, já que a população do estado S_2 é desprezível.

O coeficiente de absorção, para um meio que exhibe efeito populacional transiente, como o descrito pelo modelo acima, é dado por.

$$\alpha(t) = N[n_0(t)\sigma_{01} + n_1(t)\sigma_{12}] \quad (B2)$$

sendo N a concentração molecular e σ_{12} a seção de choque de absorção do primeiro estado excitado singlete. Substituindo a Eq. B2 na lei de Beer, que é descrita pela Eq. B3, nós temos como avaliar a variação da intensidade do pulso, quando este se propaga na amostra.

$$\frac{dI(t)}{dz} = -\alpha(t)I(t) \quad (B3)$$

Para isto, integramos a Eq. B3 ao longo da espessura da amostra e da largura temporal o pulso, obtendo o valor da transmitância do pulso no regime

transiente. Esta por sua vez, é normalizada pela transmitância linear da amostra, e utilizada para ajustar a curva da Fig. B3. Todo esse procedimento é realizado tendo três variáveis de entrada para o ajuste da curva experimental: a seção de choque do estado fundamental (σ_{01}), a seção de choque do primeiro estado excitado singlete (σ_{12}) e o tempo de decaimento $S_1 \rightarrow S_0$. Contudo, obtemos o valor de σ_{01} da medida de absorbância como descrito no Cap. 4, uma vez que a concentração da solução é conhecida. Desta forma encontramos que $\sigma_{01} = 4,1 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$.

Para obtermos o valor do tempo de relaxação do estado excitado singlete realizamos medidas de excitação e prova degenerada empregando pulsos de 120 fs com 532 nm. Neste experimento dividimos o feixe em dois; um forte, que excita a amostra, e um fraco que avalia o efeito da excitação. A razão de intensidade entre os feixes é de 20:1, sendo ambos focalizados, na amostra, com uma lente de 20 cm de distância focal. Quando o feixe de excitação esta presente, a transmissão do feixe de prova aumenta, devido ao efeito de absorção saturada. Assim, alterando o atraso entre os feixes nós somos capazes investigar a resposta temporal do efeito de absorção saturada na amostra. A máxima energia do pulso de excitação empregada foi de 0,1 μJ para evitarmos fotodegradação da amostra e/ou geração de luz branca.

O resultado deste experimento mostrou um decaimento monoexponencial do efeito de absorção saturada, sendo ajustado com um tempo de relaxação de aproximadamente 2,7 ps, ver Fig. B5.

Figura B5 – Sinal de transmitância do feixe de prova como função do atraso em relação ao feixe de bombeamento. A linha sólida representa o ajuste obtido com um decaimento monoexponencial.

Assim, desde que σ_{01} e τ_{10} são obtidos de outros experimentos, a única variável de entrada que necessitamos para ajustar a curva da Fig. B3 é σ_{12} . Do ajuste da curva de varredura – Z em função da intensidade do pulso em regime de picossegundos obtemos, $\sigma_{12} = 3,7 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$.

No intuito de confirmarmos se o efeito de absorção saturada observado é realmente devido ao estado excitado singlete realizamos medidas de varredura – Z em função da intensidade do pulso com pulsos de 120 fs. Nesta escala temporal podemos garantir que qualquer efeito de absorção de estado excitado é completamente atribuído ao nível S_1 . A configuração experimental das medidas de varredura – Z é igual à descrita no Cap. 4 para medidas com pulsos de 120 fs, e o resultado obtido é mostrado na Fig. B6.

Figura B6 – Transmitância normalizada como função da intensidade dos pulsos de 120 fs e 532 nm. A linha sólida é o ajuste obtido com o mesmo sistema de três níveis utilizado em regime de picossegundos.

Observamos um efeito de absorção saturada, que foi ajustado pelo mesmo modelo utilizado em regime de picossegundos, onde novamente obtivemos para σ_{12} o valor de $3,7 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$, o que indica que o sistema tripleto exerce pouca influência sobre a absorção de estados excitados da molécula de citocromo c, pelo menos até regimes temporais de aproximadamente 70 ps.

Isto nos leva a crer que o tempo de cruzamento intersistema desta molécula encontra-se num intervalo que vai de algumas centenas de picossegundos até alguns nanossegundos já que nenhum sinal de não linearidade acumulativa foi observado quando medidas de varredura – Z com trem de pulsos [6] foram realizadas.

Em resumo, nós observamos que a molécula de citocromo c solúvel em água apresenta um processo de absorção saturada, quando excitado em 532 nm (região da banda Q). Este efeito foi satisfatoriamente explicado por um sistema de três níveis, permitindo a caracterização espectroscópica dos estado excitado

singleto, onde obtivemos um tempo de decaimento para este estado de aproximadamente 2,7 ps. Este tempo de vida curto indica uma alta taxa de cruzamento intersistema o que pode levar a uma eficiente formação de estados tripletos, fato este que altamente desejado para aplicações em TFD.

Referências

- [1] A. M. R. Fisher, A. L. Murphree, C. J. Gomer, *“Clinical and preclinical photodynamic therapy”*, Lasers Surg. Med. **17**, 2-31 (1995).
- [2] N. M. Barbosa Neto, A. A. Andrade, L. De Boni, L. Misoguti, S. C. Zílio, C. R. Mendonça, *“Excited-state absorption in oxidized cytochrome c solution”*, Appl. Phys. B **79**, 751-754 (2004).
- [3] D. Voet, J. G. Voet, *“Biochemistry”*, John Wiley & Sons Inc. 2^o ed., New York.
- [4] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T-H Wei, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, *“Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam”* IEEE J. Quantum Electron. **26**, 760-769 (1990).
- [5] K. Kalyanasundaram, *“Photochemistry of polypyridine and porphyrin complexes”*, Academic Press, San Diego (1992).
- [6] L. Misoguti, C. R. Mendonça, S. C. Zilio, *“Characterization of dynamic optical nonlinearities with pulse trains”*, Appl. Phys. Lett. **74**, 1531-1533 (1999).

Apêndice C – Produção bibliográfica

C1 – Artigos publicados em periódicos

- [1] D. S. Corrêa, L. De Boni, D. S. dos Santos Jr., **N. M. Barbosa Neto**, O. N. Oliveira Jr., L. Misoguti, S. C. Zílio, C. R. Mendonça, “*Reverse saturable absorption in chlorophyll A solutions*”, Appl. Phys. B **74**, 559-561 (2002).
- [2] C. R. Mendonça, **N. M. Barbosa Neto**, P. S. Batista, M. F. de Souza, S. C. Zílio, “*Dynamic optical nonlinearities in di-furfuryl ether solution*”, Chem. Phys. Lett. **361**, 383-388 (2002).
- [3] **N. M. Barbosa Neto**, C. R. Mendonça, L. Misoguti, S. C. Zílio, “*High-efficiency multipass optical limiter*”, Opt. Lett. **28**, 191-193 (2003).
- [4] **N. M. Barbosa Neto**, D. S. Corrêa, D. S. dos Santos Jr., L. Misoguti, O. N. Oliveira Jr., S. C. Zílio, C. R. Mendonça, “*Influence of photodegradation on the optical limiting process of chlorophyll A*”, Mod.Phys.Lett. B **17**, 83-87 (2003).

- [5] J. J. Rodrigues Jr., **N. M. Barbosa Neto**, D. T. Balogh, S. C. Zílio, L. Misoguti, C. R. Mendonça, *"The influence of pH in nonresonant third-order nonlinearities of amino acid solutions"*, Opt. Commun. **216**, 233-237 (2003).
- [6] V. Zucolotto, J-A He, C. J. L. Constantino, **N. M. Barbosa Neto**, J. J. Rodrigues Jr., C. R. Mendonça, S. C. Zílio, L. Li, R. F. Aroca, O. .N. Oliveira Jr., J. Kumar, *"Mechanisms of surface-relief gratings formation in layer-by-layer films from azodyes"*, Polymer **44**, 6129-6133 (2003).
- [7] **N. M. Barbosa Neto**, L. De Boni, J. J. Rodrigues Jr., L. Misoguti, C. R. Mendonça, L. R. Dinelli, A. A. Batista, S. C. Zílio, *"Dynamic saturable optical nonlinearities in free base tetrapyridylporphyrin"*, J. Porphyr. Phthalocya. **7**, 452-456 (2003).
- [8] **N. M. Barbosa Neto**, C. R. Mendonça, L. Misoguti, S. C. Zílio, *"Optical limiting of ultrashort pulses by carbon black suspension"*, Appl. Phys. B **78**, 1-3 (2004).
- [9] A. A. Andrade, **N. M. Barbosa Neto**, L; Misoguti, L. De Boni, S. C. Zílio, C. R. Mendonça, *"Two-photon absorption investigation in reduced and oxidized cytochrome c solutions"*, Chem. Phys. Lett. **390**, 506-510 (2004).
- [10] **N. M. Barbosa Neto**, A. A. Andrade, L. De Boni, L. Misoguti, S. C. Zílio, C. R. Mendonça, *"Excited-state absorption in oxidized cytochrome c solution"*, Appl. Phys. B **79**, 751-754 (2004).
- [11] V. Zucolotto, **N. M. Barbosa Neto**, J. J. Rodrigues Jr., C. J. L. Constantino, S. C. Zílio, C. R. Mendonça, R. F. Aroca, O. N. Oliveira Jr., *"Photoinduced phenomena in layer-by-layer films of poly(allylamine hydrochloride) and brilliant yellow azodye"*, J. Nanosci. Nanotechnol. **4**, 855-860 (2004).
- [12] P. J. Gonçalves, L. De Boni, **N. M. Barbosa Neto**, J. J. Rodrigues Jr., S. C. Zílio, I. E. Borissevitch, *"Effect of protonation on the dynamic optical properties of meso-tetra(sulfonatophenyl) porphyrin"*, Chem. Phys. Lett. **407**, 237-242 (2005).

- [13] M. L. S. Albuquerque, I. Guedes, P. Alcantara Jr., S. G. C. Moreira, **N. M. Barbosa Neto**, D. S. Corrêa, S. C. Zílio, “*Characterization of Buriti (*Mauritia flexuosa* L.) oil by absorption and emission spectroscopies*”, aceito para publicação no Journal of Brazilian Chemical Society.

C2 – Artigos submetidos a periódicos ou em preparação

- [1] **N. M. Barbosa Neto**, L. De Boni, C. R. Mendonça, L. Misoguti, S. L. Queiroz, L. R. Dinelli, A. A. Batista, S. C. Zílio, “*Nonlinear absorption dynamics in tetrapyrrolyl metalloporphyrins*”, submetido ao Journal of Physical Chemistry B.
- [2] P. J. Gonçalves, L. P. Ferreira, L. De Boni, **N. M. Barbosa Neto**, J. J. Rodrigues Jr., S. C. Zílio, I. E. Borissevitch, “*Effects of interaction with CTAB micelles on nonlinear characteristics of TPPS₄ porphyrin*”, Journal of Photochemistry and Photobiology B (em preparação).