**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS**

**ESTUDO DA BIRREFRINGÊNCIA FOTOINDUZIDA
POR UM E DOIS FÓTONS EM COMPOSTOS
AZOAROMÁTICOS DA FAMÍLIA SALEN**

Marcos Roberto Cardoso

Dissertação apresentada à Área de Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciências e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça

**São Carlos
2005**

*Aos meus pais, Sebastião (in memoriam)
e Maria, pelo amor e sacrifícios, aos meus
irmãos e a Carla pelo amor e compreensão.*

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus por tudo.

Agradeço ao Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça, meu orientador, pela incansável e valiosa orientação e principalmente pelo apoio, amizade e confiança depositados em mim, sem os quais esse trabalho não teria sido realizado.

Ao Dr. Lino Misoguti, pelos ensinamentos e apoio no laboratório.

Ao Prof. Dr. Sergio Carlos Zilio, Prof. Dr. Aldé Guedes, Dr. Samuel L. Oliveira, Dr. Leonardo De Boni, Prof. Dr. Newton M. Barbosa Neto pelas convesas descontraídas durante o cafézinho.

Aos amigos do grupo de fônica Ubaldo, Daniel Correa, Jonathas, p.H. Jairo, Alessandra, Gilberto (ferrugem), ao técnico André, estagiário Caio, enfim todos aqueles que citei e me perdoem aqueles que me esqueci de citar.

Agradeço aos integrantes do Grupo de Polímeros, em especial ao Prof. Dr. Osvaldo N. De Oliveira Jr., Dra. Débora T. Balogh, Dr. Valtencir Zucoloto, Dr. David Sotero dos Santos Jr., Felipe Pavinatto entre outros.

Agradeço em especial ao meu companheiro de sala e de muitas valiosas discussões Daniel Luiz da Silva, ao meu grande amigo Aureliano M. Cansian, ao meu amigo Rodrigo S. Nicola e ao meu amigo veterano de graduação Wander de Oliveira.

A Secretária Mariana pela ajuda e amizade.

Ao Serviço de Pós Graduação: Wladerex, Cristiane e Samira pela dedicação.

Ao IFSC e à USP

Agradeço também à FAPESP, CAPES e CNPq pelo suporte financeiro, fundamental para o desenvolvimento deste trabalho.

Índice

<i>Lista de figuras</i>	i
<i>Lista de tabelas</i>	iv
<i>Resumo</i>	v
<i>Abstract</i>	vi
 <i>Introdução</i>	 1
 1 Capítulo 1 – Fundamentos teóricos	 6
1.1 Introdução	6
1.2 Compostos azoaromáticos	6
1.3 Classificação dos compostos azoaromáticos	8
1.4 Fotoisomerização de compostos azoaromáticos	8
1.5 Birrefringência fotoinduzida	12
1.6 Matrizes poliméricas	15
1.7 Modelos teóricos de fotorientação	16
1.7.1 Modelo de Debye	17
1.7.2 Modelo de Kohlrausch Williams Watts	17
1.7.3 Modelo de Dissado-Hill	18
1.7.4 Modelo de Redistribuição Angular	18
1.7.5 A função bi-exponencial	19
1.7.6 Modelo de Hore	20
1.7.7 Modelo de Hore simplificado de orientação fotoinduzida....	23
1.8 Alguns fundamentos em óptica	27
1.8.1 Interação da luz com meios dielétricos	27
1.8.2 Propagação da luz em meios birrefringentes	33
1.8.3 Alguns conceitos de óptica não linear	35
Introdução à óptica não linear	35
Absorção não linear de dois fótons.....	38
 2 Capítulo 2 – Compostos Azoaromáticos da Família Salen	 40
2.1 Introdução	40
2.2 Amostras.....	40
2.2.1 Compostos azoaromáticos da família <i>Salen</i>	40
2.2.2 Preparação das soluções	42
2.2.3 Polimerização do PMMA	43
2.2.4 Preparação dos substratos	44
2.2.5 Preparação dos filmes	44
2.3 Caracterização das amostras	46
 3 Capítulo 3 – Birrefringência opticamente induzida por 1 fóton	 48
3.1 Introdução.....	48
3.2 Aparato experimental	48
3.3 Resultados e discussão	50
Influência da potência do feixe de excitação na birrefringência ..	53
Análise dos tempos de formação da birrefringência.....	56
Análise dos tempos de relaxação da birrefringência.....	58

<i>4 Capítulo 4 – Birrefringência opticamente induzida por absorção de dois fótons</i>	65
4.1 Introdução	65
4.2 Aparato experimental	65
4.3 Resultados e discussões	66
<i>5 Capítulo 5 – Conclusões e perspectivas</i>	71
<i>Apêndice A: Comportamento do feixe de prova em meios birrefringentes</i>	73
<i>Apêndice B: Artigo aceito na revista Optical Materials referente ao trabalho apresentado nesta dissertação</i>	78
<i>Referências Bibliográficas</i>	93

Lista de Figuras

Figura 1.1: Molécula azoaromática com seus grupos doadores e aceitadores de elétrons	7
Figura 1.2: Mudança de conformação isomérica da molécula azoaromática	9
Figura 1.3: Mecanismos ilustrativos de rotação e inversão da molécula de azobenzeno [32]. A rotação ocorre quando a ligação π da dupla é desfeita. (Figura adaptada da referência [12])	10
Figura 1.4: Curvas de energia potencial dos mecanismos de rotação (a) e inversão (b) da molécula de azobenzeno em função do ângulo de rotação ou inversão. (Figura adaptada da referência [12])	11
Figura 1.5: Diagrama da birrefringência opticamente induzida e molécula azoaromática em filme polimérico antes e depois da orientação dos cromóforos	14
Figura 1.6: Tipos de sistemas poliméricos, onde os corantes são representados pela parte vermelha e o polímero pela linha escura	15
Figura 1.7: Diagrama de níveis de energia para os três estados do modelo de reorientação fotoinduzida de Hore <i>et al.</i>	21
Figura 1.8: Diagrama de níveis populacionais para os estados <i>trans</i> paralelo e <i>trans</i> perpendicular	24
Figura 1.9: Curvas teóricas da birrefringência opticamente induzida por 1 e 2 fótons respectivamente	27
Figura 1.10: Representação de uma molécula com formato de bastão na presença de um campo elétrico, o qual gera um momento de dipolo induzido na molécula	29
Figura 1.11: Incidência de luz sobre um meio birrefringente	33
Figura 1.12: Diagrama de níveis de energia para os processos de absorção de um e dois fótons respectivamente. As linhas contínuas representam níveis de energia da molécula, a linha pontilhada representa um nível virtual, 2ω e ω representam as frequências dos fótons	39

Figura 2.1: Estrutura molecular do composto puramente orgânico e do composto com o metal em sua estrutura	42
Figura 2.2: Fórmula estrutural do monômero metacrilato de metila e seu polímero PMMA	44
Figura 2.3: Foto dos filmes poliméricos sem metal e com metal na estrutura	45
Figura 2.4: Espectros de absorção UV-Vis para as amostras estudadas	47
Figura 3.1: Representação do aparato experimental de birrefringência opticamente induzida	50
Figura 3.2: Resultado típico de um experimento de birrefringência opticamente induzida	51
Figura 3.3: Ajuste das curvas de formação e relaxação da birrefringência nos compostos estudados usando as Eqs. 1.3 e 1.4	52
Figura 3.4: Curvas de formação e relaxação da birrefringência para o composto Salen Dye em diversas potências de excitação	54
Figura 3.5: Dependência da máxima birrefringência em função da intensidade do feixe de bombeio para os compostos estudados	55
Figura 3.6: Ajuste dos tempos rápidos para a formação da birrefringência em função da potência da luz de escrita para os compostos Salen Dye (a), Salen Cu (b), Salen VO (c) e Salen Ni (d)	57
Figura 3.7: Dependência dos tempos lentos na formação da birrefringência em função da potência da luz de escrita para os compostos Salen Dye (a), Salen Cu (b), Salen VO (c) e Salen Ni (d)	58
Figura 3.8: Ajuste dos tempos rápidos para a relaxação da birrefringência em função da potência da luz de escrita para os compostos Salen Dye (a), Salen Cu (b), Salen VO (c) e Salen Ni (d)	59
Figura 3.9: Dependência dos tempos lentos na relaxação da birrefringência em função da potência da luz de escrita para os compostos Salen Dye (a), Salen Cu (b), Salen VO (c) e Salen Ni (d)	60

Figura 3.10: Seqüência de escrita para quatro compostos da família Salen a uma potência de aproximadamente 8.0 mW	62
Figura 3.11: Otimização da geometria molecular obtida via mecânica molecular para os compostos Salen Dye (a), Salen Cu (b), Salen VO (c) e Salen Ni (d)	63
Figura 4.1: Representação do aparato experimental de birrefringência óptica via 2 fótons	66
Figura 4.2: Seqüência de formação da birrefringência óptica induzida por 2 fótons para os quatro compostos estudados	68
Figura 4.3: Seqüência de formação e relaxação de birrefringência óptica induzida por 2 fótons para intensidades distintas de excitação	69
Figura 4.4: Mudança no sinal de birrefringência com a intensidade de excitação	69
Figura A1: Representação do campo elétrico da luz de prova passando pelo polarizador, pela amostra e pelo analisador	74

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Peso molecular dos compostos utilizados, concentrações adotadas nas soluções e a massa utilizada para cada composto	43
Tabela 3.1: Potências de saturação obtidas para os compostos estudados através de ajustes das curvas da Fig. 3.6	56
Tabela 3.2: Constantes de tempo obtidas para os processos rápidos e lentos da formação e relaxação da birrefringência para os compostos estudados, com potência de excitação de 8 mW	61

Resumo

Neste trabalho apresentamos resultados de birrefringência opticamente induzida via absorção de um e dois fótons em filmes *casting* de poli (metil metacrilato) (PMMA), contendo uma nova série de compostos azoaromáticos chamados de corantes *Salen*, os quais podem ser usados em aplicações de memória óptica. Para a birrefringência opticamente induzida por um fóton, foi necessário um tempo de escrita maior para os compostos com metal na estrutura em comparação com o composto *Salen* que não contém metal, provavelmente devido a agregações do grupo azoaromático na estrutura do polímero diminuindo a mobilidade molecular. Além disso, como uma novidade em memórias ópticas deste tipo, birrefringência opticamente induzida por dois fótons pôde ser realizada nos filmes de *Salen*, o que pode permitir sua aplicação em memória óptica tridimensional.

Abstract

In this work we present the one- and two-photon optically induced birefringence in cast films of amorphous poly(methyl methacrylate) (PMMA), containing a new series of organometallic azoaromatic compounds, referred to as Salen dyes, which may be used in optical storage applications. For the one-photon optically induced birefringence, longer writing times were required for the organometallic compounds in comparison with the nonmetal one, probably due to the higher degree of aggregation in the azoaromatic moieties that precludes molecular orientation. Furthermore, as a novelty concerning optical storage, two-photon optically induced birefringence could be achieved in the Salen dyes guest-host films, which allows their application in three-dimensional optical memories.

Keywords: azopolymers, birefringence, optical storage, two-photon absorption.

INTRODUÇÃO

A engenharia de materiais tem se esforçado enormemente nas últimas décadas em busca de resultados que satisfaçam as exigências tecnológicas do mundo atual. Dentre os materiais mais estudados, destacam-se os materiais orgânicos, os quais emergiram como uma importante classe de meios ópticos, que dão margem tanto para pesquisa básica quanto para aplicações tecnológicas. Os compostos orgânicos podem exibir interessantes processos ópticos, relacionados tanto a absorção quanto a emissão de luz, sendo que aqueles que apresentam conjugação em sua estrutura vêm sendo mais amplamente explorados. Esses materiais com estruturas π -conjugadas, digo, alternância entre ligações simples e duplas e até mesmo triplas, ao longo de uma grande extensão molecular [1,2], possuem potenciais aplicações em optoeletrônica [3] e dispositivos fotônicos [1,2] e, portanto, vêm recebendo especial atenção. A aplicação de campos eletromagnéticos nesses materiais torna sua distribuição eletrônica altamente deformável, originando altas não linearidades ópticas, mesmo sob condições não ressonantes (região de transparência óptica do material) [1]. Além disso, esses materiais oferecem também grande flexibilidade para a otimização da resposta óptica através da manipulação de sua estrutura [4,5],

possibilitando a engenharia molecular de novos materiais, quer seja pela adição de grupos periféricos, ou pela introdução de átomos metálicos criando sistemas denominados organometálicos [6]. Nesse trabalho, nossa atenção está centrada nos compostos azobenzênicos (ou azoaromáticos), que apresentam anéis benzênicos ligados aos átomos de nitrogênio do grupo azo ($-N=N-$), constituindo toda uma família de materiais, de acordo com a variação dos elementos ligados aos anéis benzênicos. É bem estabelecido que este tipo de composto exhibe dois isômeros geométricos, *trans* e *cis* [7,8]. Geralmente, essas moléculas são encontradas na forma do isômero *trans*, mais estável do que o *cis*. A interconversão entre essas duas formas pode ser induzida por luz, num processo denominado de foto-isomerização, ou por calor. Este processo de foto-isomerização, como veremos mais adiante, pode ser utilizado para diversas aplicações práticas [9,10].

Corantes azoaromáticos são usados em larga escala na indústria têxtil, mas outras indústrias como as de artefatos de couro ou de papel, alimentícias, de cosméticos, tintas e plásticos também são usuários importantes. Do ponto de vista mais tecnológico, esses compostos também vêm sendo bastante procurados para a construção de uma série de dispositivos ópticos, explorando características como, por exemplo, geração de segundo harmônico [11], sensores ópticos de temperatura [12], formação de grades de relevo superficial [13-15] e armazenamento óptico [3,4,7,16,17], sendo este último o enfoque de nosso trabalho. Em 1972 Paik et al [7,18] demonstraram que a isomerização de compostos azoaromáticos em matrizes poliméricas podia ser estudada no estado sólido. Mais de uma

década depois foi demonstrado que birrefringência estável podia ser produzida e utilizada para gravar imagens [3], surgindo a idéia da aplicação desses materiais em dispositivos de memória óptica. Desde então pesquisas em busca de materiais com propriedades de fotoisomerização vêm sendo realizadas. Especificamente, os efeitos de memória óptica [7] e formação de grades de relevo superficial [13,17,19] são resultados do mecanismo de fotoisomerização, característica desses compostos. No mecanismo de memória óptica, por exemplo, a informação é armazenada na forma de birrefringência opticamente induzida, como resultado da orientação molecular induzida pelo processo de foto-isomerização [20]. Em colaboração com o Grupo de Polímeros do IFSC e com o grupo do Prof. Xiu Bu (Clark Atlanta University, Atlanta - USA) foram estudados neste trabalho compostos azoaromáticos da família *Salen*. Estas moléculas tratam-se de compostos organometálicos simétricos, formados por dois grupos azoaromáticos ligados através de uma estrutura composta por grupos éter ligados a uma imina. Suas propriedades ópticas lineares e não lineares ainda não foram estudadas, sendo portanto materiais interessantes como objeto de estudo.

Este trabalho tem como objetivo geral investigar características ópticas lineares e não lineares, mais especificamente a birrefringência fotoinduzida em filmes poliméricos do tipo “*guest-host*” (mistura física do corante ao polímero) dopados com os compostos azoaromáticos da família *Salen*. A vantagem em se utilizar azopolímeros do tipo “*guest-host*” [21] está na facilidade e versatilidade da confecção dos filmes. Além disso, neste tipo de filme os cromóforos apresentam maior mobilidade, proporcionando medidas rápidas com amplitude de sinal razoável. Primeiramente, foram

realizadas medidas de birrefringência opticamente induzidas pelo processo de absorção linear para a caracterização dos tempos de formação e relaxação da birrefringência, potência de saturação e birrefringência máxima. Tais características apontam a eficiência do material para aplicações em dispositivos de memória óptica que podem ser usados em sistemas de segurança (marcação oculta) na verificação da autenticidade de um produto [3,7,20,22]. Como um segundo passo, foram realizadas medidas de birrefringência pelo processo de absorção não linear, onde em vez de um fóton característico, usa-se dois fótons cuja soma de suas energias equivale à energia necessária para realizar a isomerização do cromóforo e como resultado final causar a birrefringência [23-26]. A birrefringência induzida por absorção de dois fótons proporciona uma ótima resolução espacial possibilitando aplicações em memória óptica tridimensional no volume de uma amostra [27-29].

Este trabalho está organizado como segue: no primeiro capítulo será feita uma introdução teórica a respeito dos compostos azoaromáticos em geral, sua classificação e o mecanismo de fotoisomerização dos mesmos. Ainda neste capítulo, serão descritos alguns tipos de matrizes poliméricas, a fotoisomerização de compostos azoaromáticos nessas matrizes e a birrefringência fotoinduzida. Descrevemos brevemente alguns modelos teóricos usados na literatura para interpretar os resultados da birrefringência fotoinduzida, descrevemos também um modelo por nós proposto e finalmente apresentamos alguns fundamentos em óptica para a melhor compreensão dos capítulos seguintes. Os compostos azoaromáticos da família *Salen* e os procedimentos experimentais são apresentados no

capítulo dois, onde se tem uma descrição da preparação e caracterização das amostras, do aparato experimental e alguns resultados. Os resultados experimentais da birrefringência fotoinduzida na molécula via absorção de um fóton e algumas discussões pertinentes são mostrados no capítulo três. O capítulo quatro trata da birrefringência induzida por absorção de dois fótons e seus resultados. Finalmente, no capítulo cinco apresentamos as conclusões finais e perspectivas de trabalhos futuros.

Capítulo 1: FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 Introdução

Este capítulo contém uma breve descrição dos compostos azoaromáticos em geral e algumas de suas possíveis aplicações [31]. Será dada uma breve explicação sobre o mecanismo de fotoisomerização e a birrefringência fotoinduzida [22] para que o leitor fique familiarizado ao assunto apresentado nesta dissertação. Ainda neste capítulo serão apresentados alguns modelos teóricos usados na literatura para interpretar os resultados da birrefringência fotoinduzida. Apresentamos também um modelo teórico para a interpretação dos resultados experimentais, por nós proposto, baseado no modelo de Hore [30]. Finalmente será feita uma breve introdução à óptica não linear e ao processo de absorção de dois fótons [1].

1.2 Compostos azoaromáticos

Azocompostos são materiais orgânicos com a característica da dupla ligação do grupo --N=N-- conhecido como grupo azo. Sua fórmula geral é R--N=N--R' , onde R e R' podem ou não ser o mesmo grupo [31]. Pode-se fazer uma analogia do grupo azo a uma ponte que faz a ligação entre dois outros

grupos. Existe uma grande família de azocompostos: a família dos orgânicos, a dos inorgânicos e a dos organometálicos [32]. Nesta seção, faremos uma descrição dos azocompostos orgânicos, mais precisamente falando das moléculas de azobenzeno, também conhecidas como moléculas azoaromáticas, que são formadas por dois anéis benzênicos ligados pelo grupo azo. Esses compostos, devido a sua forte coloração, são muito utilizados como corantes na indústria têxtil e outras. Por isso, são conhecidos por seus nomes comerciais, exemplo vermelho disperso 1 (DR1), vermelho disperso 13 (DR13), etc.

As moléculas azoaromáticas são possuidoras de estruturas moleculares conjugadas (alternância de ligações simples e duplas) com terminações doadoras e aceitadoras de elétrons, o que faz com que tenham grande momento de dipolo, possibilitando altas induções de polarizações [1,2]. Além disso, nessas terminações são ligados, por síntese química, outros radicais para se obter propriedades desejadas [4,5]. A Fig. 1.1 representa uma molécula azoaromática com seus grupos doadores e aceitadores de elétrons. No decorrer deste trabalho também nos referiremos a essas moléculas como cromóforos ou corantes.

Figura 1.1 – Molécula azoaromática com seus grupos doadores e aceitadores de elétrons.

1.3 Classificação dos compostos azoaromáticos

De acordo com a ordem energética das bandas $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ dos compostos azoaromáticos eles se classificam, segundo a literatura, em três tipos [31]. São eles: 1) tipo **azobenzeno** que não possui grupos doadores nem aceptadores de carga e é caracterizado por uma banda de baixa energia $n \rightarrow \pi^*$ localizada na região do espectro visível e uma banda de alta energia $\pi \rightarrow \pi^*$ na região do UV; 2) tipo **aminoazobenzeno** é constituído por uma molécula de azobenzeno ligada a um grupo amina (NH_2), que possui a característica das bandas $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ estarem muito próximas entre si, sendo praticamente superpostas na região do UV-Vis; 3) tipo **pseudo-estilbeno** que trata-se de uma molécula de azobenzeno ligada a grupos doadores e aceptadores de carga (Fig.1.1), cuja seqüência das transições das bandas $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ é invertida na escala de energia em relação às moléculas do tipo azobenzeno, portanto a transição $n \rightarrow \pi^*$ é mais energética [12,33]. Os compostos estudados em nosso trabalho podem ser classificados como moléculas do tipo pseudo-estilbeno. Veremos uma descrição mais detalhada dos compostos da família Salen no capítulo seguinte.

1.4 Fotoisomerização de compostos azoaromáticos

Compostos azoaromáticos possuem dois isômeros geométricos *cis* (Z) e *trans* (E) [7,8]. A interconversão entre essas duas formas pode ser induzida por luz num processo denominado de fotoisomerização, detectada em 1937 [33]. Esse processo, em filmes poliméricos, é responsável pelos efeitos de

orientação fotoinduzida [3-5,7,34,35] (que é a causa da birrefringência óptica) e formação de grades de relevo superficial (transporte de massa de polímero) [5,13,19,36,37]. A fotoisomerização do azobenzeno pode ocorrer nas duas direções *trans*→*cis* e *cis*→*trans*, enquanto a isomerização termicamente ativada só acontece na direção *cis*→*trans*. Na temperatura ambiente os compostos azoaromáticos geralmente são encontrados na forma *trans* (E-azobenzeno), devido ao fato do isômero *trans* ser termodinamicamente mais estável que o isômero *cis* (Z-azobenzeno). Como pode ser observado na Fig. 1.2 os anéis benzênicos na forma *cis* se encontram mais próximos do que na forma *trans*, causando repulsão eletrostática entre seus orbitais moleculares. Além disso, o momento de dipolo da forma *cis* é menor que na forma *trans*. Os isômeros diferem entre si pelo espectro de absorção, índice de refração, constante dielétrica e estrutura geométrica. Essas propriedades fazem com que esses materiais tenham importantes aplicações em fotônica.

Figura 1.2 – Mudança de conformação isomérica da molécula azoaromática.

A Fig. 1.2 representa o processo de isomerização da molécula azoarômática e seu momento de dipolo. Nota-se na figura que a isomerização causa uma mudança em módulo e direção do momento de dipolo da molécula. A forma elíptica (pontilhada) será usada como representação ilustrativa dos grupos azoarômáticos em esquemas futuros.

O mecanismo de fotoisomerização ocorre com a absorção de luz pelo grupo azoarômático na forma *trans* ou *cis* com sua excitação eletrônica. Após esta excitação, os anéis benzênicos sofrem uma torção adquirindo um determinado ângulo. A partir do estado excitado, a molécula azoarômática pode voltar para um estado de menor energia (*trans* ou *cis*) por duas rotas distintas que levam à mesma conformação geométrica final. São elas rotação, ou inversão [38]. A Fig. 1.3 ilustra as rotas de isomerização para a molécula de azobenzeno, onde esta adquire um ângulo φ no caso de rotação ou θ no caso de inversão.

Figura 1.3 – Mecanismos ilustrativos de rotação e inversão da molécula de azobenzeno [32]. A rotação ocorre quando a ligação π da dupla é desfeita. (Figura adaptada da referência [12])

Nos pseudo-estilbenos, a rotação é atribuída à transição de baixa energia $\pi \rightarrow \pi^*$. A molécula quando excitada sofre uma modificação da ligação π do grupo azo para π^* possibilitando a rotação em torno da ligação dupla (-N=N-), pois esta, quando excitada, adquire um caráter de ligação simples. A partir de então existe uma probabilidade da molécula isomerizar para outra conformação geométrica. O mecanismo de isomerização dos compostos azoaromáticos não ocorre instantaneamente, portanto as energias dos estados da molécula se alteram de acordo com o ângulo, φ (rotação) ou θ (inversão), entre os anéis benzênicos como mostra a Fig. 1.4, onde podemos observar o caminho que a molécula excitada faz para retornar ao estado fundamental via isomerização. Portanto a energia absorvida pela molécula é dissipada via relaxação roto-vibracional descrita pelas curvas de energia potencial. A fotoisomerização nem sempre ocorre, pois existe uma pequena probabilidade da molécula relaxar emitindo radiação, desde que a mesma se encontre a uma temperatura próxima de 77K [12], onde se tem uma maior rigidez molecular o que dificulta a isomerização.

Figura 1.4 – Curvas de energia potencial dos mecanismos de rotação (a) e inversão (b) da molécula de azobenzeno em função do ângulo de rotação ou inversão. (Figura adaptada da referência [12])

Para a rota de inversão nos pseudo-estilbenos, transição de alta energia (n, π^*), ocorre absorção de luz da mesma forma, mas não ocorre rotação em torno da dupla ligação, mas sim a inversão em torno do átomo de nitrogênio que tem sua ligação enfraquecida pela transição $n \rightarrow \pi^*$. Os valores estimados, encontrados na literatura, para energia de ativação das transições *trans*→*cis* e *cis*→*trans* da molécula de azobenzeno em solução, são respectivamente 50 kJ/mol e 16 kJ/mol [33,39].

A rota escolhida pela molécula dependerá do volume livre disponível na matriz polimérica. Segundo Naito *et al* [40] a isomerização por rotação ocorrerá se houver um volume crítico de 0,25 nm³, enquanto a isomerização por inversão ocorrerá para um volume crítico de 0,12 nm³.

1.5 Birrefringência fotoinduzida

A fotoisomerização dos grupos azobenzênicos causa a reorientação angular dos dipolos dos cromóforos, gerando birrefringência no meio. A birrefringência, como o nome mesmo sugere, é a diferença no índice de refração da luz em um meio óptico, ou seja, dois índices de refração distintos dispostos perpendicularmente entre si. A birrefringência opticamente induzida se dá pela reorientação angular dos dipolos dos cromóforos devido ao processo de fotoisomerização, conforme mencionado na seção 1.4 [3,7,22]. Esse processo nos permite armazenar informação opticamente para diversas aplicações como, por exemplo, em sistemas de segurança.

Luz linearmente polarizada em comprimento de onda adequado provoca o alinhamento dos dipolos dos cromóforos. Essa luz deve situar-se na região

de ressonância da molécula, ou seja, onde ocorre absorção de luz pela molécula (seção 2.3). Através do processo de fotoisomerização *trans-cis-trans*, os cromóforos que tiverem momento de dipolo elétrico com componente paralela ao campo elétrico da luz aplicada vão sofrer fotoisomerização. A cada processo de fotoisomerização ocorre mudança na direção de orientação do cromóforo conforme ilustra a Fig. 1.5. Esse processo se repete até que os cromóforos tenham sua direção de polarização perpendicular à direção do campo elétrico aplicado. Nessa direção o cromóforo não absorve mais luz, pois a taxa de fotoisomerização é proporcional ao quadrado do co-seno do ângulo formado pelo dipolo do cromóforo e o campo elétrico da luz de excitação. Após uma série de ciclos de fotoisomerização, os dipolos vão se acumulando na direção perpendicular à do campo elétrico da luz, aumentando o índice de refração nessa direção. Esse processo se resume em uma orientação molecular que causa a anisotropia óptica na região irradiada, que é conhecido como birrefringência. Certa estabilidade é conferida a birrefringência devido ao cromóforo estar alojado em uma matriz polimérica. Essa estabilidade depende, entre outros fatores, da mobilidade do corante na matriz como veremos na seção seguinte (seção 1.6).

A Fig. 1.5 ilustra um diagrama da birrefringência opticamente induzida num filme polimérico dopado com corante. Note que antes de irradiar luz com comprimento de onda na região de absorção dos cromóforos eles se encontram orientados aleatoriamente indicando um índice de refração isotrópico. Após o alinhamento, temos birrefringência opticamente induzida na região irradiada. A birrefringência para filmes do tipo “*guest host*” não tem

muita estabilidade devido a mobilidade dos cromóforos na matriz polimérica como constatado em nossos experimentos.

$$\text{Taxa de Fotoisomerização } R \propto \cos^2 \phi$$

Antes do alinhamento

Após o alinhamento

Figura 1.5 – Acima, diagrama da birrefringência opticamente induzida, e logo abaixo, molécula azoaromática em filme polimérico antes e depois da orientação dos cromóforos.

Nesta seção serão citados alguns desses efeitos, dos quais se destaca a birrefringência fotoinduzida que será mais bem detalhada no Capítulo 3. Além do processo de birrefringência, a fotoisomerização também é responsável pela formação de grades de relevo superficial [13,14] e polarização elétrica assistida por luz [41]. Esses fenômenos anteriormente citados se devem, de modo diferente, à isomerização *trans cis* do grupo azobenzênio. Por exemplo, a grade de relevo ocorre com o arraste de material polimérico facilitado pela fotoisomerização dos grupos azobenzenos

[3]. A polarização elétrica foto-assistida origina-se da orientação dos grupos azobenzenos na direção do campo elétrico aplicado podendo ser bastante usada em sistemas eletro-ópticos [9,10].

1.6 Matrizes poliméricas

Para a confecção dos filmes usa-se uma matriz polimérica que pode ser combinada ao corante de diferentes formas. Pode-se obter uma mistura física do corante ao polímero (sistema *guest-host*) [21], onde o corante fica solto nos interstícios da matriz polimérica. Também existem sistemas onde o corante é ligado covalentemente ao polímero, dentre estes se destacam: sistema *side-chain* onde o corante é ligado lateralmente à cadeia polimérica [42]; sistema *main-chain* onde o corante é ligado ao longo da cadeia principal [43], ou ainda ter as cadeias entrecruzadas. A Fig. 1.6 ilustra os tipos de sistemas citados acima, onde as elipses vermelhas representam os cromóforos.

Figura 1.6 – Tipos de sistemas poliméricos, onde os corantes são representados pela parte vermelha e o polímero pela linha escura.

Através da Fig. 1.6 podemos observar que a mobilidade do cromóforo depende do tipo de sistema usado. No sistema *guest-host* o cromóforo tem grande mobilidade, portanto o tempo característico para indução da birrefringência é menor do que para os demais sistemas, sendo da ordem de segundos. Nesse tipo de sistema, a birrefringência não tem muita estabilidade, tendo pouca aplicação em dispositivos de armazenamento óptico, mas pode ser aplicado em dispositivos de chaveamento óptico. Nos demais sistemas, onde os cromóforos têm menor mobilidade, o tempo característico para formação da birrefringência é maior, porém esses possuem boa estabilidade, o que viabiliza o uso desses materiais em aplicações de armazenamento óptico [44].

1.7 Modelos teóricos de fotorientação

Nesta seção serão apresentados alguns dos modelos teóricos reportados na literatura, que são os mais usados para interpretar o mecanismo de formação e relaxação da birrefringência opticamente induzida. Também será apresentada com detalhes a função bi-exponencial, usada no ajuste das curvas experimentais da birrefringência induzida por um fóton. Uma ênfase maior será dada ao modelo de Hore que foi usado como base para a construção de um modelo simplificado, porém bastante ilustrativo para interpretação do processo de birrefringência induzida por absorção de um e dois fótons, também apresentada neste capítulo.

1.7.1 Modelo de Debye

Com base na rotação de um dipolo elétrico de formato esférico em meio viscoso, Debye deduziu um modelo fenomenológico de difusão com apenas uma exponencial para descrever o mecanismo de formação e relaxação da birrefringência. O modelo de Debye para a relaxação da birrefringência é representado pela equação 1.1,

$$A = A_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (1.1)$$

onde, A é o sinal da birrefringência, A_0 o sinal da birrefringência máxima, τ o tempo característico do efeito de relaxação e t o tempo da medida. Nos primeiros segundos da relaxação, onde somente o processo térmico *cis-trans* está envolvido, esse modelo ajusta bem, mas quando o mecanismo de difusão térmica rotacional dos grupos azoaromáticos com o movimento das cadeias poliméricas começa a aparecer, faz-se necessário acrescentar mais um termo exponencial [45,46].

1.7.2 Modelo de Kohlrausch Williams Watts

O modelo de KWW [47] é também chamado de modelo de exponencial estendida. Este modelo é de difícil interpretação física e, além disso, não prevê qual distribuição de tempos está sendo usada. Embora seja uma função simples, ajusta muito bem alguns resultados reportados na literatura. Neste modelo, a evolução temporal da birrefringência pode ser escrita como:

$$A = A_0 e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta} \quad (1.2)$$

sendo, A o sinal da birrefringência, A_0 o sinal da birrefringência máxima, τ e β são parâmetros ajustáveis e t é o tempo da medida.

1.7.3 Modelo de Dissado-Hill

O modelo proposto por Dissado e Hill trata-se de um modelo para relaxação dipolar dos cromóforos que é baseado em propriedades cooperativas de um sistema de dois níveis contendo dois tipos de mecanismo de relaxação [48].

1.7.4 Modelos de Redistribuição Angular

A principal característica desses modelos é a possibilidade de tratar a evolução temporal da distribuição angular das moléculas azoarômáticas durante a fotoisomerização. Por exemplo, os modelos de Sekkat *et al* [39] e o de Dumont *et al* [49] levam em conta que a probabilidade de fotoisomerização da molécula azoarômática é proporcional ao quadrado do co-seno do ângulo formado entre o momento de dipolo da molécula e a polarização da luz de excitação. Já o modelo de Pedersen *et al* [50] trata da orientação de domínios ferroelétricos. Os modelos de redistribuição angular são baseados em princípios físicos. Estes modelos descrevem teoricamente as orientações foto-induzidas com distribuição angular dos cromóforos concentrada próxima de $\pi/2$. Embora sejam os mais completos modelos de redistribuição angular, não são os mais utilizados, uma vez que sua complexidade introduz muitos parâmetros ajustáveis. Mesmo assim, estes modelos não reproduzem tão bem os dados experimentais quanto algumas funções empíricas.

1.7.5 A função bi-exponencial

A função bi-exponencial é muito utilizada no ajuste da evolução temporal da formação e relaxação da birrefringência. Neste tratamento, considera-se que o processo de armazenamento óptico tenha basicamente duas dinâmicas distintas sendo uma lenta e outra rápida [7,33,51].

Para a indução da birrefringência, o processo rápido está associado ao ciclo de fotoisomerização *trans*→*cis*→*trans* e a subsequente orientação facilitada pelo volume livre já existente. O processo lento é associado ao ciclo de fotoisomerização com movimento das cadeias poliméricas devido ao volume livre insuficiente para orientação dos cromóforos.

Na relaxação da birrefringência, o processo rápido está associado à isomerização térmica *cis*→*trans* e o lento associado à difusão térmica rotacional dos grupos azoaromáticos com o movimento das cadeias poliméricas.

As equações (1.3) e (1.4) representam as funções utilizadas no ajuste das curvas de formação e relaxação da birrefringência (evolução temporal).

$$\Delta n_S(t) = A_1 \left(1 - e^{-\frac{t}{t_1}} \right) + A_2 \left(1 - e^{-\frac{t}{t_2}} \right) \quad (1.3)$$

$$\Delta n_D(t) = A_3 e^{-\frac{t}{t_3}} + A_4 e^{-\frac{t}{t_4}} \quad (1.4)$$

onde $\Delta n_S(t)$ e $\Delta n_D(t)$ são, respectivamente, a evolução temporal da formação e queda da birrefringência; A_1 , A_2 , A_3 e A_4 são fatores pré-exponenciais; t_1 e

t_2 são as constantes de tempo para o crescimento; t_3 e t_4 as constantes de tempo para a relaxação da birrefringência.

1.7.6 Modelo de Hore

Dennis Hore et al propuseram um modelo elementar para interpretar a birrefringência fotoinduzida em compostos azoaromáticos que considera apenas três possíveis estados do azocromóforo [30]. Esse modelo é baseado no mecanismo proposto por Sekkat *et al* [39], que considera os processos de isomerização fotoquímica *trans*→*cis* e *cis*→*trans*, isomerização térmica *cis*→*trans* e redistribuição angular entre os grupos *trans* paralela ao bombeio e *trans* perpendicular ao bombeio. No modelo de Hore, assume-se também que somente a forma *trans* contribui com o parâmetro de ordem devido a sua forma alongada. Outra consideração importante e bastante simplificadora para esse modelo é que todos os possíveis ângulos em que os grupos podem estar orientados são reduzidos a dois, ou seja, os cromóforos estão com orientação paralela ou perpendicular à polarização do feixe de escrita. Tendo em vista que a absorção da luz de escrita pelo cromóforo é proporcional ao quadrado do cosseno do ângulo formado entre o momento de dipolo do cromóforo e o vetor do campo elétrico da luz de escrita, somente os cromóforos que estiverem paralelos ao bombeio absorverão, enquanto os perpendiculares ficarão inertes ao feixe de escrita, pois considerando a energia potencial de um dipolo, este não é suficiente para provocar um torque capaz de alinhar o dipolo da molécula na direção do campo. Na Fig. 1.7 podemos observar os processos considerados por Hore na confecção de seu modelo. No

diagrama, a transição para o estado π^* possibilita a isomerização fotoquímica $trans \rightarrow cis$. É considerado que a relaxação $cis \rightarrow trans$ ocorre termicamente, podendo também haver redistribuição entre as formas $trans$.

Figura 1.7- Diagrama de níveis de energia para os três estados do modelo de reorientação fotoinduzida de Hore *et al.*

Neste modelo não foi considerada a excitação fotoquímica $cis \rightarrow trans$, pois os resultados assim obtidos não diferem das soluções encontradas quando consideradas. Partindo dessas considerações, três populações devem ser monitoradas: a de moléculas no estado cis (C), a de moléculas no estado $trans$ paralela ao bombeio ($T_{//}$), que equivale aos cromóforos não orientados, e a de moléculas no estado $trans$ perpendicular ao bombeio ($T_{\perp}$), equivalente aos cromóforos já orientados e que contribuem para a birrefringência. O bombeio (I) cria moléculas na forma cis , que relaxam termicamente para o estado $trans$ com uma probabilidade de transição γ . As formas $trans$ podem alternar entre as orientações paralela e perpendicular com uma constante de difusão Γ .

Para descrever a variação de cada população com o tempo, o modelo foi implementado por meio de três equações diferenciais acopladas:

$$\frac{dT_{\parallel}(t)}{dt} = -I T_{\parallel}(t) + \frac{1}{2} \gamma C(t) - \Gamma T_{\parallel}(t) + \Gamma T_{\perp}(t) \quad (1.5)$$

$$\frac{dT_{\perp}(t)}{dt} = +\frac{1}{2} \gamma C(t) + \Gamma T_{\parallel}(t) - \Gamma T_{\perp}(t) \quad (1.6)$$

$$\frac{dC(t)}{dt} = +I T_{\parallel}(t) - \gamma C(t) \quad (1.7)$$

Podemos verificar na Eq. 1.5 a diminuição da população $T_{\parallel}$ com o feixe de escrita e por rotação para a direção perpendicular, o aumento de $T_{\parallel}$ por relaxação térmica *cis*→*trans* e difusão rotacional da posição perpendicular para a posição paralela. Assume-se também que o processo térmico *cis*→*trans* deve popular igualmente as duas posições $T_{\parallel}$ e $T_{\perp}$. O aumento da população de cromóforos na posição $T_{\perp}$ da Eq. 1.6 se dá por isomerização térmica *cis*→*trans* e por difusão rotacional que contribui igualmente para ambas as posições. Na Eq. 1.7 o número de isômeros *cis* aumenta com a excitação dos grupos *trans* e diminui por isomerização térmica *cis*→*trans*.

Segundo Hore *et al*, seu modelo se ajusta muito bem, levando em consideração que existem dois processos envolvidos competindo entre si. Um processo é o alinhamento provocado pela polarização do laser e o outro é a tendência para desordem e restauração do equilíbrio isotrópico. Grandes intensidades de radiação do bombeio favorecem a orientação, no entanto podem aumentar a temperatura e, conseqüentemente, aumenta-se a

mobilidade molecular acompanhando o aumento do volume livre. Nessa condição há uma competição entre os efeitos e a orientação tende a um valor de saturação.

1.7.7 Modelo de Hore simplificado de orientação fotoinduzida

Para entender a diferença entre os processos de birrefringência induzida por um ou dois fótons, propusemos um modelo simplificado baseado no modelo de Hore [30]. Esse modelo consiste de um sistema de dois níveis que engloba todos os detalhes da excitação e isomerização fotoquímica *trans*→*cis* e *cis*→*trans* em uma taxa de bombeio w . Em nosso modelo, consideramos a população de grupos *trans* perpendiculares ($T_{\perp}$) que chamaremos de grupos alinhados simbolizando-os por n_a e a população de grupos *trans* com momento de dipolo paralelo a polarização do feixe de escrita ($T_{\parallel}$) que chamaremos de grupos randômicos n_r , como mostrado na Fig. 1.8. Esse modelo assume que a molécula com momento de dipolo paralelo a polarização do feixe de escrita absorve radiação, sendo promovida para a forma $T_{\perp}$, passando rapidamente pela forma *cis* a qual não é mostrada no diagrama de níveis populacionais da Fig. 1.8. Também é adotado nesse sistema que as formas *trans* podem alternar entre as orientações paralela e perpendicular com a constante de difusão rotacional Γ , como no modelo de Hore *et al* [30].

Figura 1.8- Diagrama de níveis populacionais para os estados *trans* paralelo e *trans* perpendicular.

Partindo dessas considerações, chegamos a duas equações diferenciais acopladas (equações de taxa) que governam a variação de cada população com o tempo. Equações 1.8 e 1.9.

$$\frac{d n_r}{dt} = -w n_r + \Gamma n_a - \Gamma n_r \quad (1.8)$$

$$\frac{d n_a}{dt} = +w n_r - \Gamma n_a + \Gamma n_r \quad (1.9)$$

As Eqs. 1.8 e 1.9 estão sujeitas as condições de contorno

$$n_r + n_a = N \quad (1.10)$$

$$n_r(t=0) = N \quad (1.11)$$

$$n_a(t=0) = 0$$

(1.12)

onde N indica o número de cromóforos que contribuem para a birrefringência. Resolvendo a partir da Eq. 1.9, temos:

$$\frac{d n_a}{dt} = (w + \Gamma) n_r - \Gamma n_a \quad (1.13)$$

A partir da Eq. 1.10 temos que $n_r = N - n_a$, logo

$$\frac{d n_a}{dt} + (w + 2\Gamma) n_a = (w + \Gamma) N \quad (1.14)$$

Esta equação pode ser reescrita como

$$e^{-(w+2\Gamma)t} \frac{d}{dt} (n_a e^{(w+2\Gamma)t}) = (w + \Gamma) N \quad (1.15)$$

que pode ser rearranjada

$$\frac{d}{dt} (n_a e^{(w+2\Gamma)t}) = (w + \Gamma) N e^{(w+2\Gamma)t} \quad (1.16)$$

Integrando a Eq.1.16, temos:

$$\int d(n_a e^{(w+2\Gamma)t}) = (w + \Gamma) N \int_0^t e^{(w+2\Gamma)t} dt \quad (1.17)$$

O que nos permite determinar a evolução temporal do número de moléculas alinhadas:

$$n_a(t) = \frac{(w + \Gamma) N}{(w + 2\Gamma)} (1 - e^{-(w+2\Gamma)t}) \quad (1.18)$$

O termo w corresponde a taxa de bombeio para o fotoalinhamento que pode ser produzido por absorção de um ou dois fótons. Para processos de absorção de um fóton, $w = \frac{\sigma I}{h\nu}$, onde σ é a seção de choque de absorção

linear. Quando processos de absorção de dois fótons são os responsáveis pelo alinhamento, $w = \frac{\delta I^2}{(h\nu)^2}$, onde δ é a seção de choque de absorção de

dois fótons.

Admitindo que enquanto o laser de escrita está ligado o processo fotoinduzido domina sobre o processo de difusão rotacional, mesmo para baixas intensidades como as do experimento, temos $w \gg \Gamma$ e portanto a Eq. 1.18 se torna

$$n_a = N(1 - e^{-wt}) \quad (1.19)$$

Considerando que a birrefringência induzida é proporcional ao número de moléculas alinhadas n_a , podemos escrever

$$\Delta n = CN(1 - e^{-wt}) \quad (1.20)$$

onde C é uma constante arbitrária. Para um dado tempo fixo $t = \tau$ e uma intensidade de bombeio variável temos, respectivamente, para processos de um e dois fótons:

$$\Delta n = CN(1 - e^{-\frac{\sigma\tau}{h\nu}I}) \quad (1.21)$$

$$\Delta n = CN(1 - e^{-\frac{\delta\tau}{(h\nu)^2}I^2}) \quad (1.22)$$

Chamando $\frac{\sigma\tau}{h\nu} = \psi$, $\frac{\delta\tau}{(h\nu)^2} = \xi$, e fazendo uma expansão para baixos valores de intensidade, as Eqs. 1.21 e 1.22 ficam:

$$\Delta n = CN\psi I \quad (1.23)$$

$$\Delta n = CN\xi I^2 \quad (1.24)$$

Estes resultados mostram que neste limite a birrefringência induzida por um fóton é linear com a intensidade do feixe de escrita, enquanto o processo de dois fótons exibe um comportamento quadrático.

A Fig. 1.9, índices a e b mostram, respectivamente, as curvas das Eqs. 1.21 e 1.22. O *inset* da figura mostra o detalhe dessas curvas para baixas

intensidades, onde novamente podemos ver o processo quadrático para o efeito induzido por absorção de dois fótons em concordância com o resultado experimental apresentado na Fig. 4.4.

Figura 1.9- Curvas teóricas da birrefringência opticamente induzida por 1 e 2 fótons respectivamente.

Embora este modelo seja bastante simplificado e não possa ser utilizado para uma análise quantitativa dos resultados, ele é bastante ilustrativo do ponto de vista do entendimento geral do mecanismo de indução de birrefringência em compostos azoaromáticos.

1.8 Alguns fundamentos em óptica

1.8.1 Interação da luz com meios dielétricos

A luz visível é uma onda eletromagnética compreendida numa estreita faixa do espectro eletromagnético. A interação da luz em meios dielétricos pode ser tratada na aproximação de dipolo, pois a distribuição de carga induzida na molécula pelo campo elétrico da luz pode ser aproximada por

um dipolo [1]. Antes de fazer a aproximação de dipolo, faremos uma descrição qualitativa da refração e da absorção da luz para que o leitor possa compreender melhor a origem do índice de refração que será relevante para o entendimento desse trabalho. Ao incidir luz com frequências muito diferentes da frequência de ressonância da molécula, a probabilidade da luz ser absorvida é muito pequena, mas ocorre uma deformação nas distribuições de cargas eletrônicas da molécula. Com isso as distribuições eletrônicas da molécula passam a oscilar com a mesma frequência e direção da luz incidente, fazendo com que a molécula irradie luz com as mesmas características da luz de excitação que por sua vez também interage com o meio. Essa interação é corroborada pela diminuição da velocidade da luz no meio [52]. Este processo descreve a refração da luz. Se a frequência da luz é próxima da frequência de ressonância da molécula, a probabilidade de que a luz seja absorvida é grande. Ao absorver luz a molécula é excitada e sua estrutura eletrônica sofre uma mudança para um estado de maior energia, onde fica por algum tempo para depois relaxar para o seu estado fundamental. Esta é uma interpretação para o fenômeno de absorção.

Para tratar dos meios dielétricos, vamos primeiro descrever resumidamente a relação entre a polarizabilidade de uma molécula e a susceptibilidade do meio. Em seguida deduziremos a diferença entre as suscetibilidades nos eixos ópticos de um meio birrefringente. Para isso, trataremos de moléculas que não possuem simetria esférica, ou seja, moléculas com formato de bastão. A polarizabilidade dessas moléculas depende da relação de sua orientação com respeito ao campo elétrico externo, Fig. 1.10. Assumiremos que os grupos azobenzênicos possuem o

formato de um bastão, pois o comprimento de sua estrutura é consideravelmente maior do que sua dimensão lateral.

Figura 1.10 – Representação de uma molécula com formato de bastão na presença de um campo elétrico, o qual gera um momento de dipolo induzido na molécula.

Na aplicação de um campo elétrico, o deslocamento da nuvem eletrônica é maior quanto menor for o ângulo entre a polarização do campo elétrico aplicado e a direção do maior comprimento da molécula, como mostrado na Fig. 1.10. Isso induz um momento de dipolo μ_{ind} dado por:

$$\mu_{ind} = -er \quad (1.25)$$

onde e é a carga eletrônica e r o deslocamento na distribuição eletrônica induzida pelo campo. Podemos escrever agora a polarização volumétrica total resultante desse dipolo como [1,52]:

$$P = -Ner \quad (1.26)$$

sendo N a densidade eletrônica do meio.

A polarização do meio material se opõe ao campo elétrico dentro do meio reduzindo-o por um fator de $1/\varepsilon$, onde ε é a constante dielétrica do meio.

Para campos ordinários, temos uma polarização linear no campo aplicado que pode ser expressa em termos de uma susceptibilidade $\chi^{(1)}$ como mostra a Eq. 1.27:

$$\vec{P} = \chi^{(1)} \vec{E} \quad (1.27)$$

Para calcular o momento de dipolo da molécula da Fig. 1.8 devemos considerar o campo molecular E_0 que é devido a todas as fontes externas e todas as moléculas polarizadas no dielétrico com exceção da molécula em questão [52]. O momento de dipolo da molécula é dado por:

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}_0 \quad (1.28)$$

onde α é a polarizabilidade da molécula e E_0 o campo molecular (campo local).

Projetando o campo na direção longitudinal da molécula temos o momento de dipolo dado por

$$\vec{p} = \alpha E_0 (\hat{e} \cdot \hat{l}) \hat{l} = \alpha E_0 \cos(\theta) \hat{l} \quad (1.29)$$

onde $\hat{e}$ é um vetor unitário que aponta no sentido do campo, $\hat{l}$ é o vetor unitário que aponta na direção longitudinal da molécula e θ o ângulo entre a molécula e o campo local.

Consideramos agora um campo elétrico aplicado numa direção $\hat{j}$ que coincide com a direção do campo local, sendo assim o ângulo θ é o mesmo ângulo de um sistema de coordenadas esféricas. A polarização efetiva é dada pela somatória dos momentos de dipolo de cada molécula na direção do campo aplicado como:

$$\vec{P}_T = \int (\vec{p} \cdot \hat{j}) f(\theta, \phi) d\Omega \hat{j} \quad (1.30)$$

onde $f(\theta, \phi)$ é uma função de distribuição angular das moléculas. Substituindo (1.29) em (1.30) temos a polarização induzida em um sistema de moléculas dado por:

$$\vec{P}_T = \xi \alpha \vec{E} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi f(\theta, \phi) \cos^2(\theta) \sin(\theta) d\theta d\phi = \chi \vec{E} \quad (1.31)$$

onde ξ é um fator de correção que relaciona o campo elétrico aplicado ao campo local, χ é a susceptibilidade do meio, $\vec{E}$ é o campo elétrico aplicado. A partir de (1.31) encontramos a susceptibilidade χ com o campo aplicado na direção $\hat{j}$ ($\theta = 0, \phi = 0$). Em meios birrefringentes esta direção define um dos eixos ópticos para $f(\theta, \phi)$ simétrico em $\hat{j}$. O momento de dipolo na direção $\hat{i}$ é obtido analogamente ao da direção $\hat{j}$ como mostra a Eq. 1.32.

$$\vec{p} = \alpha E_0 (\hat{i} \cdot \hat{l}) \hat{l} = \alpha E_0 \sin(\theta) \cos(\phi) \hat{l} \quad (1.32)$$

A polarização total é dada pela projeção da polarização da distribuição das moléculas $f(\theta, \phi)$ na direção $\hat{i}$ como mostra a Eq. 1.33.

$$\vec{P}_T = \xi \int (\vec{p} \cdot \hat{i}) f(\theta, \phi) d\Omega \hat{i} \quad (1.33)$$

Substituindo (1.32) em (1.33) temos a polarização induzida em um sistema de moléculas na direção $\hat{i}$ dado por:

$$\vec{P}_T = \xi \alpha \vec{E} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} f(\theta, \phi) \sin^2(\theta) \cos^2(\phi) \sin(\theta) d\theta d\phi = \chi \vec{E} \quad (1.34)$$

A birrefringência está relacionada com a diferença de suscetibilidades dos eixos ópticos $\chi_{//} - \chi_{\perp}$, que podem ser extraídas das Eqs. 1.31 e 1.34.

$$\chi_{//} = \xi \alpha \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} f(\theta, \phi) \cos^2(\theta) \sin(\theta) d\theta d\phi \quad (1.35)$$

$$\chi_{\perp} = \xi \alpha \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} f(\theta, \phi) \sin^2(\theta) \cos^2(\phi) \sin(\theta) d\theta d\phi \quad (1.36)$$

A susceptibilidade se relaciona com a permissividade e o índice de refração por [52]:

$$n^2 = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = 1 + \frac{\chi}{\epsilon_0} \quad (1.37)$$

onde, n é o índice de refração e ϵ_0 é a permissividade no vácuo. Para qualquer birrefringência, é válida a equação [46]:

$$\chi_{//} - \chi_{\perp} = \epsilon_0 (n_{//}^2 - n_{\perp}^2) = 2 \epsilon_0 \bar{n} \Delta n \quad (1.38)$$

onde $\bar{n}$ é o índice de refração médio do meio.

1.8.2 Propagação da luz em meios birrefringentes

Consideremos um meio birrefringente onde um feixe linearmente polarizado incide perpendicularmente a este com o plano de polarização orientado a 45° em relação aos eixos ópticos do meio, como mostrado na Fig. 1.11.

Figura 1.11 – Incidência de luz sobre um meio birrefringente.

Nesta situação, as componentes da luz nos eixos ópticos caminham com diferentes velocidades de propagação, causando uma defasagem entre elas que altera a polarização do feixe de linear para elíptica. Essa defasagem depende da distância percorrida no meio birrefringente, ou seja, quanto maior a distância percorrida pela luz no meio maior será a defasagem. As equações que descrevem o campo elétrico da luz em relação aos eixos ópticos do meio birrefringente são:

$$\vec{E} = \vec{E}_x + \vec{E}_y \quad (1.39)$$

$$\vec{E}_x = \frac{E_0}{\sqrt{2}} \exp[i(\omega t - k_x d)] \vec{i} \quad (1.40)$$

$$\vec{E}_y = \frac{E_0}{\sqrt{2}} \exp[i(\omega t - k_y d)] \vec{j} \quad (1.41)$$

onde, E_x e E_y são as componentes do campo elétrico da luz nas direções dos eixos ópticos no meio birrefringente, E_0 é a amplitude do campo elétrico aplicado, ω a frequência de oscilação da luz, $k_{x,y}$ são os números de onda e d é a distância que a luz percorre no meio. A diferença de fase entre as componentes do campo elétrico é dada por:

$$\delta = (k_x - k_y) d \quad (1.42)$$

Ao emergir do meio birrefringente, a defasagem entre as componentes é mantida constante se for considerado que o meio de propagação passa a ser o ar, que é opticamente homogêneo. Portanto, a equação do campo elétrico resultante passa a ser

$$\vec{E} = \frac{E_0}{\sqrt{2}} e^{i\left(\omega t - \frac{2\pi d}{\lambda_0} n_x\right)} \left[\vec{i} + e^{-i\delta} \vec{j} \right] \quad (1.43)$$

onde $\delta = \frac{2\pi d}{\lambda_0} \Delta n$, λ_0 é o comprimento de onda da luz no vácuo, d a espessura do meio birrefringente, $\Delta n = (n_x - n_y)$ a birrefringência do meio, n_x e n_y os índices de refração nas direções i e j respectivamente. Uma dedução detalhada das equações de propagação das componentes do campo elétrico e da birrefringência é apresentada no apêndice A.

1.8.3 Alguns conceitos de óptica não linear

Introdução à óptica não linear

Óptica não linear é o estudo de fenômenos que ocorrem em certos materiais como consequência da modificação de suas propriedades ópticas devido à presença de altas intensidades luminosas, ou seja, luz laser [53]. O termo não linear se deve ao fato de que o material responde de uma maneira não linear à intensidade do campo óptico aplicado. Um exemplo que marcou o início da óptica não linear foi o experimento realizado em 1961 por Franken et al. [54]. Usando um laser de rubi, incidiram luz de alta intensidade em um cristal de quartzo e como resposta observaram a geração de luz com o dobro da frequência da luz incidente. Este processo ficou conhecido como Geração de Segundo Harmônico. Na óptica não linear, quando um campo elétrico intenso (luz laser) incide em um meio óptico, não é adequado descrever a resposta da polarização através da Eq. 1.27. Desta forma, para campos intensos podemos expandir a polarização numa série de potências do campo E [1,53,55]:

$$\vec{P} = \chi^{(1)} \cdot \vec{E} + \chi^{(2)} : \vec{E}\vec{E} + \chi^{(3)} : \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots \quad (1.44)$$

onde $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ são conhecidas, respectivamente, como as suscetibilidades não lineares de segunda e terceira ordem. Os termos de ordens superiores a estas são difíceis de serem observados e, portanto, não serão abordados nesse contexto. A Eq. 1.44 pode ser descrita como:

$$\vec{P} = \chi_{eff} \vec{E} \quad (1.45)$$

que é análoga a Eq. 1.27, onde χ_{eff} é dependente da amplitude do campo E . Essa dependência de χ_{eff} com o campo elétrico resulta em processos ópticos que passam a depender da intensidade da luz, gerando assim todo um conjunto de fenômenos ópticos não lineares.

Podemos observar a manifestação do comportamento não linear se considerarmos o campo elétrico de uma onda caminhando em um meio óptico como sendo:

$$E(z, t) = E_0 \cos(\omega t - kz) \quad (1.46)$$

onde E_0 é a amplitude do campo, k é o vetor de propagação. Substituindo a Eq. 1.46 na Eq. 1.44 temos:

$$\begin{aligned} \vec{P} = & \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - kz) + \chi^{(2)} E_0^2 \cos^2(\omega t - kz) + \\ & \chi^{(3)} E_0^3 \cos^3(\omega t - kz) + \dots \end{aligned} \quad (1.47)$$

Reescrevendo a Eq. 1.47 usando identidades trigonométricas para $\cos^2(\theta)$ e $\cos^3(\theta)$ obtemos:

$$\begin{aligned} \vec{P} = & \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - kz) + \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_0^2 [1 + \cos(2\omega t - 2kz)] + \\ & \chi^{(3)} E_0^3 \left[\frac{3}{4} \cos(\omega t - kz) + \frac{1}{4} \cos(3\omega t - 3kz) \right] + \dots \end{aligned} \quad (1.48)$$

Na Eq. 1.48 podemos observar a presença de novas componentes de frequência, que são devidas à polarização não linear. O termo de segunda ordem origina uma contribuição independente da frequência (retificação óptica) e outra em frequência 2ω (geração de segundo harmônico), quando irradiado por luz apropriada. O termo de terceira ordem descreve processos de geração de terceiro harmônico relacionado ao termo na frequência 3ω e um processo relacionado ao termo de frequência ω que é uma contribuição não linear para a polarização na mesma frequência do campo incidente e também refração e absorção não linear.

Vários desses processos ópticos não lineares possibilitaram aplicações tecnológicas, como mostradas a seguir:

- Geração de Harmônicos, Geração de Soma e Diferença de Frequência. Por exemplo temos os osciladores e amplificadores ópticos paramétricos [12,54,56] utilizados em lasers para conversão de frequências e ou amplificação do espectro da luz, como é o caso do laser de Nd:YAG que gera um feixe em 1064 nm (infravermelho) o qual é convertido em luz de 532 nm (verde);
- Efeito Kerr Óptico (índice de refração dependente da intensidade). Como exemplos temos chaveamento puramente óptico de alta velocidade e aplicações em transistores ópticos [57,58];
- Absorção de Dois Fótons cuja aplicação pode ser feita em diversas áreas disciplinares como, memória óptica tridimensional via absorção de dois fótons, formação de imagens via fluorescência de dois fótons (microscopia), terapia fotodinâmica para tratamento de câncer,

polimerização por dois fótons (microfabricação), entre outros [27-29,59].

Na próxima seção enfatizaremos o processo de Absorção de Dois Fótons [60] que é de suma importância para o desenvolvimento deste trabalho.

Absorção não linear de dois fótons

O efeito de absorção de dois fótons foi observado primeiramente em 1961 [53] e seu interesse tem crescido fortemente nos últimos anos em diferentes campos da ciência como, por exemplo, Química, Biologia e Fotônica. No processo de absorção linear apenas um fóton com energia característica é absorvido para levar uma molécula para um estado de maior energia. No processo de absorção de dois fótons, ocorre absorção simultânea de dois fótons levando a matéria para um estado que não é acessível por apenas um dos fótons isoladamente. A soma das energias desses dois fótons deve ser equivalente à energia necessária para elevar a molécula para um estado de maior energia. A seção de choque de absorção de dois fótons é muitas ordens de grandeza menor do que a seção de choque de absorção de um fóton. Assim, para ocorrer absorção de dois fótons é necessário que se tenha alta intensidade de luz incidindo no material. A Fig. 1.12 mostra um diagrama de níveis de energia para absorção de um e dois fótons respectivamente.

Figura 1.12 – Diagrama de níveis de energia para os processos de absorção de um e dois fótons respectivamente. As linhas contínuas representam níveis de energia da molécula, a linha pontilhada representa um nível virtual, 2ω e ω representam as frequências dos fótons.

No regime não linear a absorção da molécula pode ser descrita como uma função da intensidade da forma

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \beta I \quad (1.49)$$

onde α_0 é o coeficiente de absorção linear da molécula e β é o coeficiente de absorção de dois fótons.

Capítulo 2: COMPOSTOS AZOAROMÁTICOS DA FAMÍLIA SALEN

2.1 Introdução

Neste capítulo estão descritos os procedimentos empregados na preparação das amostras, o equipamento utilizado para a realização das medidas de absorção linear e alguns resultados da caracterização das amostras.

2.2 Amostras

2.2.1 Compostos azoaromáticos da família *Salen*

Recordando o que foi apresentado nas seções 1.2 e 1.3, compostos azoaromáticos são materiais que apresentam a característica da dupla ligação do grupo azo ($N=N$). Esses compostos são formados por dois anéis benzênicos ligados pelo grupo azo. Eles são classificados como azobenzenos, aminoazobenzenos e pseudo-estilbenos, e diferem entre si pelos elementos ligados aos anéis aromáticos e bandas de energia. As moléculas azoaromáticas possuem dois isômeros geométricos, *cis* e *trans*, e

a conversão entre as duas formas pode ser induzida por luz pelo processo de fotoisomerização como descrito na seção 1.4 [7,8].

Os compostos azoaromáticos da família *Salen* são moléculas orgânicas simétricas, que possuem uma longa estrutura molecular com a presença de dois grupos azoaromáticos conectados através de uma estrutura composta por grupos éter ligados a uma imina. São classificados como pseudo-estilbenos devido a sua semelhança com outras moléculas deste tipo, tais como Alaranjado Disperso 3 (DO3), Vermelho Disperso 1 (DR1) e Vermelho Disperso 13 (DR13), que possuem o NO₂ no final de suas estruturas. A diferença entre esses corantes comerciais e os corantes *Salen* está na presença de dois grupos azoaromáticos dispostos simetricamente em sua estrutura, conforme mostra a Fig.2.1.

Neste trabalho, foram investigados quatro tipos de compostos pertencentes a essa família, são eles: *Salen Dye*, *Salen Cu*, *Salen VO* (Óxido de Vanádio) e *Salen Ni*. Um desses corantes é puramente orgânico enquanto os outros três apresentam um metal inserido em sua estrutura (organometálicos) (Fig.2.1). Esses compostos foram sintetizados pelo Prof. Xiu Bu do Depto de Química da Clark Atlanta University, Atlanta - USA. Em princípio, os compostos foram enviados para a verificação de propriedades ópticas não lineares, por essa razão os compostos possuem diferentes metais na estrutura.

Figura 2.1 – Estrutura molecular do composto puramente orgânico e do composto com o metal em sua estrutura.

2.2.2 Preparação das soluções

Para o procedimento de preparação das soluções, foi adotado como referência a concentração $[C]=5,0 \times 10^{17}$ moléculas/cm³. Esta concentração é similar à usada para outros azoaromáticos e equivale a $[C]=0,74$ mg/cm³ para o composto Salen dye.

Tivemos duas tentativas frustradas de solubilizar os compostos estudados. Os solventes usados nessas tentativas foram o clorofórmio (CHCl₃) e o tetrahidrofurano (THF). As soluções após terem sido agitadas por ultra-som durante 25 minutos apresentaram aspecto turvo e partículas de corantes suspensas.

Numa terceira tentativa de solubilizar os corantes, foi utilizado o solvente 1-metil-2-pirrolidona (NMP), o qual apresentou boa diluição dos corantes. O peso molecular de cada composto foi calculado previamente e está apresentado na Tabela 2.1. As soluções foram preparadas depositando em balões volumétricos de 5,0 mL a quantidade de massa calculada para se obter a concentração pretendida para cada composto. Os valores das

massas também estão dispostos na Tabela 2.1. Após a deposição das massas, cada balão foi preenchido com o solvente NMP de modo a se obter um volume de 5,0 mL. As soluções foram agitadas por ultra-som durante aproximadamente 20 minutos. As soluções obtidas pelo processo descrito acima foram analisadas por espectroscopia de absorção UV-Vis. Os resultados dos espectros de absorção estão detalhados em seção posterior.

Tabela 2.1 – Peso molecular dos compostos utilizados, concentrações adotadas nas soluções e a massa utilizada para cada composto.

Compostos	Peso molecular (g/mol)	Concentração (mg/cm³)	Massa (mg)
Salen Dye	893,0	0,74	3,8
Salen Cu	954,5	0,79	3,9
Salen VO	957,9	0,79	3,9
Salen Ni	949,6	0,79	3,9

2.2.3 Polimerização do PMMA

O PMMA é obtido a partir do metacrilato de metila (metil-acrilato de metila). Este plástico é muito resistente e possui ótimas qualidades ópticas, e por esta razão é muito usado como "vidro plástico", conhecido como acrílico. É muito empregado na fabricação de lentes para óculos, frente de telas dos televisores, pára-brisa de aviões, "vidros-bolha" de automóveis, etc. Normalmente o PMMA é transparente no espectro de luz visível, fator indispensável para utilização como matriz polimérica dos corantes estudados aqui. A Fig. 2.2 mostra o monômero e o polímero do PMMA. O PMMA utilizado na confecção das amostras não foi purificado, pois é de origem comercial comprado da *ICI Chemicals & Polymers Ltd.*

Figura 2.2 – Fórmula estrutural do monômero metacrilato de metila e seu polímero PMMA.

2.2.4 Preparação dos substratos

Para a confecção dos filmes, é necessário o uso de substratos transparentes para fazer o derramamento. Para isso foram utilizados vidros ópticos, os quais passaram por tratamento de limpeza. Esse tratamento consiste na lavagem dos vidros usando água e detergente para remover eventuais resíduos. Após a lavagem, os substratos foram mergulhados em álcool etílico em ebulição por um tempo de aproximadamente 20 minutos, e finalmente secos com nitrogênio. Os substratos utilizados na confecção dos filmes possuem forma circular com um diâmetro de aproximadamente 26 milímetros.

2.2.5 Preparação dos filmes

Os filmes foram preparados através da técnica de derramamento que também é chamada “*casting*”. Optou-se por essa técnica por ser o mais simples método de produção de filmes auto-sustentáveis, consistindo na dissolução e derramamento do polímero em um substrato. Neste trabalho foram preparados filmes do tipo “*guest host*” [21] para os quatro compostos da família Salen. A matriz polimérica usada para hospedar o corante foi o

PMMA, mencionado na seção anterior. Para solubilizar os corantes, foi usado o solvente 1-metil-2-pirrolidona (NMP).

Os filmes foram preparados dissolvendo-se, para cada corante em estudo, 2,0 mg de soluto em 1,0 mL do solvente NMP. Esta solução foi então agitada por ultra-som durante aproximadamente 20 minutos. Em seguida, foi adicionado 200,0 mg de PMMA previamente diluído em 1,0 mL de clorofórmio (CHCl_3), resultando em 2,0 mL de solução total para cada composto. Foram derramadas aproximadamente 15 gotas de solução por substrato de vidro previamente limpo. O processo de secagem dos filmes foi realizado a uma temperatura média de 45°C , onde as amostras permaneceram por 17 horas em uma estufa. A Fig 2.3 mostra a foto dos filmes poliméricos dopados com os corantes da família *Salen*. Podemos observar através da foto, que a diferença na coloração e ou na transparência dos filmes é indistinguível, lembrando que três dos corantes possuem diferentes metais na estrutura enquanto um não possui metal.

Figura 2.3 – Foto dos filmes poliméricos sem metal e com metal na estrutura.

Os filmes têm aproximadamente (90 ± 5) μm de espessura e apesar de se tratar de filmes auto-sustentáveis, não foram descolados do substrato, seguindo assim para realização das medidas.

2.3 Caracterização das amostras

A caracterização inicial das amostras foi feita por espectroscopia de absorção UV-Vis com o intuito de determinar a região de absorção das moléculas. O equipamento utilizado para realizar as medidas de absorção nas amostras é um espectrofotômetro da marca Varian, modelo Cary 17.

A Fig. 2.4 mostra os espectros de absorção linear dos filmes de *Salen* estudados. Podemos observar que os filmes apresentam uma intensa banda de absorção em torno de 490 nm, característica de compostos azoaromáticos. No caso dos pseudo-estilbenos essa absorção é atribuída à transição $\pi \rightarrow \pi^*$. Podemos notar também que não há deslocamento significativo da banda de absorção para os corantes que possuem metal na estrutura.

Para efeito de comparação, também são apresentados os respectivos espectros das soluções dos corantes diluídos em NMP. A absorção máxima dos filmes (~490 nm) está deslocada para o azul por aproximadamente 10 nm em comparação com a solução (~500 nm), indicando um processo de agregação tipo H dos cromóforos azobenzenos nos filmes [61]. Esse tipo de agregação ocorre quando as moléculas de corante se arranjam paralelamente em um empilhamento vertical. Ao contrário do que acontece com o processo de agregação tipo J que ocorre quando as moléculas de corante estão arranjas antiparalelas num empilhamento vertical. Tal comportamento é similar ao observado em outros azo-polímeros. O deslocamento da banda de absorção observado não afeta significativamente as características de absorção.

Figura 2.4- Espectros de absorção UV-Vis para as amostras estudadas.

Na Fig. 2.4 os espectros dos filmes foram normalizados aos espectros das soluções para facilitar a comparação dos mesmos. A concentração utilizada nas soluções é a mesma entre os compostos estudados, assim como as concentrações dos filmes. Embora as curvas mostradas estejam normalizadas, os espectros de absorção de todos os compostos são idênticos, dentro do erro experimental.

Capítulo 3: BIRREFRINGÊNCIA OPTICAMENTE INDUZIDA POR UM FÓTON

3.1 Introdução

Neste capítulo serão apresentados: o aparato experimental, alguns resultados de birrefringência fotoinduzida por absorção de um fóton e a análise de suas curvas de formação e relaxação para os diferentes compostos.

3.2 Aparato experimental

No experimento de memória óptica, a informação é armazenada na forma de birrefringência opticamente induzida, como resultado da reorientação angular dos dipolos dos cromóforos induzida pelo processo de foto-isomerização como visto na seção 1.5. A Fig. 3.1 apresenta um diagrama do aparato experimental. A birrefringência foi induzida nos filmes azopoliméricos usando um laser contínuo linearmente polarizado de **Nd:Yag** operando em 532 nm (laser de escrita), com um ângulo de polarização de 45° com respeito à orientação da polarização do feixe de leitura. O diâmetro

do feixe de excitação utilizado para todas as medidas por um fóton foi de 1,9 mm. Um segundo laser de **He-Ne** de baixa potência, operando em 632.8 nm, fora da ressonância da molécula foi usado como feixe de leitura com um diâmetro também de 1.9 mm. O feixe de prova passa por um polarizador para garantir que chegue linearmente polarizado na amostra. Ao passar pela amostra isotrópica, nada acontecerá ao feixe de prova que será então barrado pelo analisador que tem um ângulo de $\pi/2$ em relação ao polarizador, conseqüentemente nenhum sinal será detectado pelo fotodiodo. Depois de causada a anisotropia, a amostra se torna birrefringente e neste caso o feixe de prova ao passar pela amostra sofre uma diferença de fase entre as componentes do campo elétrico, tornando-se elipticamente polarizado. Dessa forma, uma fração desse feixe consegue passar pelo analisador e então chegar ao detector. A birrefringência opticamente induzida pode ser determinada pela medida da transmissão do feixe de prova ($T = I/I_0$) de acordo com:

$$\Delta n = \frac{\lambda}{\pi d} \sin^{-1} \sqrt{\frac{I}{I_0}} \quad (3.1)$$

onde λ é o comprimento de onda do feixe de prova, d é a espessura do filme, I_0 é a intensidade da luz incidente e I é a intensidade de luz após o analisador. A dedução da equação 3.1 está detalhada no apêndice A.

Figura 3.1 – Representação do aparato experimental de birrefringência opticamente induzida.

3.3 Resultados e Discussão

Um resultado típico de indução de birrefringência óptica (memória óptica) com um filme do composto *Salen-Dye* é apresentado na Fig. 3.2, no qual foi usada uma potência de 6.3 mW para o laser de escrita. Enquanto o feixe de escrita está desligado, nenhuma transmissão do feixe de prova pode ser observada, indicando que os cromóforos estão orientados aleatoriamente. Quando o feixe de escrita é ligado, ponto A, a transmissão aumenta. Tal aumento é devido à birrefringência induzida graças à orientação dos cromóforos. Os cromóforos vão se orientando continuamente até atingir um valor de saturação em aproximadamente 2 minutos. Essa saturação deve-se a uma competição entre os efeitos de orientação e desorientação dos cromóforos. Ao mesmo tempo em que a luz orienta os cromóforos, ela

provoca o aquecimento na região irradiada causando a desordem dos cromóforos por difusão rotacional (angular), que impede que os dipolos se acumulem indefinidamente na direção perpendicular ao campo elétrico da luz de excitação, atingindo portanto um estado estacionário [46].

No ponto B, quando o feixe de escrita é desligado, a transmissão decresce abruptamente, reduzindo para aproximadamente 10% do valor da saturação (ponto C) em torno de 50 segundos. Esta pequena taxa residual é típica de filmes do tipo “*guest-host*”, onde os cromóforos não estão covalentemente ligados à estrutura do polímero e, portanto, tem alta mobilidade.

Figura 3.2 – Resultado típico de um experimento de birrefringência opticamente induzida.

Medidas de evolução temporal do sinal da birrefringência, similares ao resultado apresentado na Fig. 3.2, foram realizadas para todos os

compostos estudados nesta dissertação em diversas potências do feixe de escrita.

Os resultados para os quatro compostos estudados numa potência de escrita de aproximadamente 6 mW são mostrados na Fig. 3.3.

As curvas de indução e relaxação da birrefringência foram analisadas fazendo um ajuste através do modelo bi-exponencial, utilizando as Eqs. 1.3 e 1.4 apresentadas na seção 1.7.5.

Figura 3.3 – Ajuste das curvas de formação e relaxação da birrefringência nos compostos estudados usando as Eqs. 1.3 e 1.4.

Como pode ser observado na Fig. 3.3, tanto na formação quanto na relaxação da birrefringência a função bi-exponencial se ajusta muito bem aos dados experimentais. Esses ajustes podem nos fornecer informações de

suma importância para a análise dos processos que ocorrem nas amostras durante a formação e relaxação da birrefringência. Nas seções a seguir apresentamos uma análise dos parâmetros extraídos a partir do ajuste com a função bi-exponencial das curvas de memória óptica induzidas em diferentes potências de escrita. Contudo, primeiramente faremos um estudo acerca da influência da potência do feixe de escrita na birrefringência máxima induzida.

Influência da potência do feixe de excitação na birrefringência

A potência do laser de excitação tem grande influência na indução da birrefringência. Por este motivo foi realizado um estudo da indução da birrefringência em função da potência. O intuito desse estudo é de se obter o valor da potência de saturação para a indução da birrefringência. A Fig. 3.4 apresenta uma série de curvas de birrefringência induzidas por vários valores de potência para o composto *Salen Dye*. Nessa figura, o leitor pode observar o aumento da birrefringência com a potência de excitação até um valor de saturação da birrefringência. Tal comportamento também é observado nos demais compostos estudados.

Figura 3.4 – Curvas de formação e relaxação da birrefringência para o composto Salen Dye em diversas potências de excitação.

Para cada composto foram realizadas medidas de birrefringência variando a potência do feixe de excitação como mostrado na Fig. 3.4. A partir de então foi possível confeccionar os gráficos do valor máximo da birrefringência em função da potência do feixe de bombeio. Como mostrado na Fig. 3.5 os quatro compostos apresentaram uma saturação do efeito com a potência do feixe de escrita. Partindo de um tempo fixo nos gráficos da birrefringência versus tempo, tomamos valores do máximo da birrefringência induzida e fizemos gráficos em função da potência e notamos a saturação por volta de uma potência de 4 mW.

Figura 3.5 – Dependência da máxima birrefringência em função da intensidade do feixe de bombeio para os compostos estudados.

Para se determinar a potência de saturação, os dados da Fig. 3.5 foram analisados fazendo um ajuste utilizando uma equação típica de saturação da população de um sistema de dois níveis (Eq. 3.2), onde A é uma constante de proporcionalidade adimensional, P é a potência e P_s a potência de saturação.

$$\Delta n(P) = A \left[\frac{P}{(P + P_s)} \right] \quad (3.2)$$

Essa equação se ajustou bem aos nossos resultados, conforme mostram as linhas sólidas na Fig. 3.5. Através deste ajuste foi possível obter informações com respeito às diferenças nas potências de saturação entre os

compostos estudados. As informações obtidas apontam para o fato de o composto *Salen Dye* saturar mais rápido do que os compostos com metal na estrutura, como pode ser visualizado na Fig. 3.5. Esse resultado pode também ser observado através da Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Potências de saturação obtidas para os compostos estudados através de ajustes das curvas da Fig. 3.5.

	Salen Dye	Salen Cu	Salen VO	Salen Ni
P_s (mW)	2.7	3.5	5.1	3.3

Análise dos tempos de formação da birrefringência

Os tempos característicos para indução da birrefringência foram obtidos a partir dos dados experimentais, ajustando a função bi-exponencial (Eq. 1.3) apresentada na seção 1.7.5, que considera existir duas dinâmicas distintas, sendo uma rápida e uma lenta. Um processo rápido ocorre com moléculas localizadas na matriz polimérica com grandes volumes livres, enquanto um processo lento ocorre com moléculas localizadas em cavidades com pequenos volumes livres [46,62]. Para a seqüência de escrita o tempo rápido diminui com o aumento da potência do feixe de excitação conforme mostra a Fig.3.6. Este tempo rápido é atribuído ao alinhamento devido a fotoisomerização *trans-cis-trans* e ao aumento da mobilidade dos cromóforos provocada pelo aquecimento da região irradiada. Podemos observar através da Fig. 3.6 que os tempos característicos em função da potência da luz de escrita, para os quatro compostos estudados, apresentam uma queda aproximadamente exponencial com a potência do feixe de excitação. A importância na determinação desse tempo está relacionada

com a aplicação em dispositivos de memória óptica, onde, por exemplo, podemos estimar o tempo necessário para gravar um padrão de birrefringência de acordo com a potência do feixe de escrita, facilitando assim o cálculo da velocidade de varredura em casos de gravação de imagem. Os tempos rápidos obtidos das amostras estudadas são da ordem de segundos, que se devem a alta mobilidade do corante no polímero, característica de filmes do tipo *guest-host*.

Figura 3.6 – Ajuste dos tempos rápidos para a formação da birrefringência em função da potência da luz de escrita para os compostos Salen Dye (a), Salen Cu (b), Salen VO (c) e Salen Ni (d).

A seguir, apresentamos o tempo lento para a formação da birrefringência. Como mostra a Fig.3.7, os valores dos tempos lentos estão uma ordem de grandeza acima dos valores dos tempos rápidos, estando associados à

movimentação das cadeias poliméricas durante o processo de orientação dos cromóforos. Na Fig. 3.7 vemos também que o tempo lento de formação da birrefringência é aproximadamente independente da potência do feixe de excitação. Na media podemos observar que esse tempo é um pouco menor para o *Salen Dye* do que para os compostos organometálicos.

Figura 3.7 – Dependência dos tempos lentos na formação da birrefringência em função da potência da luz de escrita para os compostos Salen Dye (a), Salen Cu (b), Salen VO (c) e Salen Ni (d).

Análise dos tempos de relaxação da birrefringência

A relaxação dos cromóforos ocorre imediatamente após o feixe de escrita ser desligado. Para obter os tempos característicos para a relaxação da birrefringência, também foi utilizada a função bi-exponencial (Eq. 1.4)

apresentada na seção 1.7.5. A Fig. 3.8 mostra os ajustes dos tempos rápidos da relaxação em função da potência do feixe de excitação para os quatro compostos estudados, onde podemos observar que o tempo rápido para a relaxação diminui com o aumento da potência do feixe de excitação.

Figura 3.8 – Ajuste dos tempos rápidos para a relaxação da birrefringência em função da potência da luz de escrita para os compostos Salen Dye (a), Salen Cu (b), Salen VO (c) e Salen Ni (d).

O processo rápido de relaxação é governado pelo aumento da taxa de isomerização térmica *cis*→*trans*, devido ao maior aquecimento local gerado em potências mais altas do feixe de excitação.

As constantes de tempo lentas para a relaxação da birrefringência apresentaram valores maiores do que os dos tempos rápidos, chegando a alcançar duas ordens de grandeza acima. Essas constantes, assim como os

tempos lentos na indução da birrefringência, também se mostraram independentes da potência do feixe de excitação, como pode ser observado na Fig. 3.9.

Figura 3.9 – Dependência dos tempos lentos na relaxação da birrefringência em função da potência da luz de escrita para os compostos Salen Dye (a), Salen Cu (b), Salen VO (c) e Salen Ni (d).

Para verificar o comportamento do *Salen Dye* em relação aos compostos com metal na estrutura, apresentamos uma tabela com os valores das constantes de tempo rápidas e lentas na formação e relaxação dos quatro compostos medidos com uma potência do feixe de excitação de aproximadamente 8 mW. Este valor de potência de escrita foi escolhido por estar na região de saturação de qualquer um dos compostos investigados, como mostra a Fig. 3.5.

Tabela 3.2 – Constantes de tempo obtidas para os processos rápidos e lentos da formação e relaxação da birrefringência para os compostos estudados, com potência de excitação de 8 mW.

	τ_R Formação(s)	τ_L Formação(s)	τ_R Relaxação(s)	τ_L Relaxação(s)
Salen Dye	0.7 ± 0.1	30 ± 10	2.3 ± 0.2	148 ± 5
Salen Cu	1.7 ± 0.2	60 ± 10	2.5 ± 0.2	148 ± 5
Salen VO	1.6 ± 0.2	73 ± 6	2.5 ± 0.2	140 ± 5
Salen Ni	1.7 ± 0.2	56 ± 8	2.4 ± 0.2	135 ± 7

Os parâmetros τ_R Formação e τ_L Formação na Tabela 3.2 representam as constantes rápidas e lentas para a formação, enquanto τ_R relaxação e τ_L Relaxação representam as constantes rápidas e lentas para a relaxação da birrefringência.

Todos os resultados apresentados até agora mostram que há uma diferença entre o *Salen Dye* e os outros compostos que contém metal na estrutura. Através da Fig. 3.5 verifica-se que o *Salen Dye* satura mais facilmente do que os demais compostos. Os ajustes dos tempos característicos da birrefringência (Figs. 3.6 - 3.9) mostraram que na formação os tempos rápido e lento são ligeiramente menores para o *Salen Dye* do que nos compostos com metal, já na relaxação não observa-se diferença apreciável entre os compostos estudados como pode ser observado na Tabela 3.2.

Para ilustrar esse comportamento, na Fig. 3.10 apresentamos a seqüência de escrita obtida usando uma potência de excitação de aproximadamente 8 mW para os quatro compostos estudados. O comportamento da seqüência de escrita apresentado nessa figura se repete para outras potências de excitação. As curvas foram normalizadas a 1 em relação ao valor máximo da birrefringência induzida no *Salen Dye*, para

facilitar a comparação da dinâmica de formação da birrefringência entre os compostos. Como pode ser observado, o tempo de escrita para induzir a birrefringência óptica no *Salen Dye* é mais rápido do que para os filmes dos compostos organometálicos. Isso quer dizer que o *Salen Dye* atinge um valor de saturação em menos tempo do que os demais compostos, para uma dada potência de escrita, em concordância com os resultados obtidos na Fig. 3.5 para a potência de saturação.

Todos esses resultados indicam que o processo de orientação molecular para o *Salen Dye* é facilitado pela maior mobilidade dos grupos azoarômáticos em sua estrutura molecular, em relação aos compostos organometálicos.

Figura 3.10 – Sequência de escrita para quatro compostos da família Salen a uma potência de aproximadamente 8.0 mW.

Para reforçar esta hipótese utilizamos o *software* “HyperChem” versão 7.0 para realizar a otimização da geometria molecular dos compostos estudados através do método Mecânica Molecular MM+ (Fig.3.11). Esse

método trata o núcleo como partículas Newtonianas sob a influência de um campo de forças usando equações da mecânica clássica.

Figura 3.11 – Otimização da geometria molecular obtida via mecânica molecular para os compostos Salen Dye (a), Salen Cu (b), Salen VO (c) e Salen Ni (d).

Através da Fig. 3.11 o leitor pode verificar que a molécula de *Salen Dye* possui um volume maior em relação aos compostos com metal em sua estrutura, possibilitando um maior volume livre para a fotoisomerização, facilitando assim a movimentação dos grupos azos. Nos demais compostos, o metal induz um rearranjo molecular reduzindo o volume da molécula. A maior proximidade dos grupos azoaromáticos nos corantes com metal pode

ser a causa de sua menor mobilidade em relação ao *Salen Dye* e, conseqüentemente, o tempo de indução de birrefringência é maior para os compostos com metal. Estas observações estão em acordo com os resultados apresentados nas Tabelas 3.1 e 3.2.

Capítulo 4: BIRREFRINGÊNCIA OPTICAMENTE INDUZIDA POR ABSORÇÃO DE DOIS FÓTONS

4.1 Introdução

Até agora, a birrefringência óptica foi estudada no regime linear, ou seja, para a orientação dos cromóforos foi utilizado um feixe de luz laser cujo comprimento de onda está dentro da banda de absorção do composto. No caso da birrefringência opticamente induzida por absorção de dois fótons [23-26], a luz de escrita (775 nm) tem comprimento de onda situado na região transparente dos compostos, sendo absorvida através de um processo não linear (seção 1.8). Neste capítulo apresentaremos o aparato experimental e alguns resultados pertinentes.

4.2 Aparato experimental

No experimento de birrefringência opticamente induzida por absorção de dois fótons, o aparato experimental utilizado é similar ao descrito na seção 3.2 com exceção ao feixe de excitação e ao amplificador Lock-in. O laser de excitação utilizado é um Ti:Safira que emprega pulsos de 150 fs operando em 775 nm com uma taxa de repetição de 1 KHz. O diâmetro do feixe de

excitação utilizado para as medidas de birrefringência por absorção de dois fóton é de 6,0 mm. Devido a semelhança com o aparato experimental da seção 3.2, não entraremos em detalhes aqui para não carregar muito o texto. A Fig. 4.1 apresenta um diagrama do aparato experimental. A birrefringência opticamente induzida pode ser determinada da mesma forma que no regime linear pela medida da transmissão do feixe de prova ($T = I/I_0$) de acordo com a Eq. 3.1.

Figura 4.1 – Representação do aparato experimental de birrefringência óptica via 2 fótons.

4.3 Resultados e discussões

A seção de choque de absorção de dois fótons para o *Salen Dye* em 775 nm, determinada através da técnica de varredura Z é de 230 GM [$10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{fótons}^{-1}$] (Tese de Doutorado em andamento de Ubaldo M. Neves).

Este valor não é tão alto quanto os melhores relatados na literatura, que estão em torno de 10.000 GM [63], mas mostrou-se suficiente para causar a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do azocromóforo e induzir a isomerização *trans-cis*. Uma vez induzida a fotoisomerização via absorção de dois fótons, a natureza acumulativa do processo de reorientação molecular permite a observação de uma birrefringência efetiva, após vários ciclos de isomerização, como ilustrado na Fig. 4.2. Nela apresentamos a seqüência de formação da birrefringência opticamente induzida por absorção de dois fótons, com uma intensidade do feixe de excitação de aproximadamente 4 GW/cm² para os compostos estudados. Nesta figura, podemos observar a semelhança das curvas para os compostos mesmo com diferentes metais em suas estruturas. A mesma característica geral observada para a indução da birrefringência no regime linear é também observada para dois fótons. Também pôde ser observado um sinal de birrefringência da ordem de 10⁻⁵, que é menor do que a birrefringência induzida no regime linear que apresenta valores da ordem de 10⁻⁴. Esses fatos são atribuídos à baixa taxa de isomerização por dois fótons e também a diminuição da mobilidade molecular pelo menor aquecimento, característico do processo não ressonante. Esta é também a razão da maior fração de sinal residual da birrefringência no processo por dois fótons (~50%), como mostra a Fig. 4.3. Além disso, a cinética de crescimento da birrefringência é mais lenta devido à secção de choque de absorção de dois fótons ser muito menor.

Figura 4.2 – Sequência de formação da birrefringência óptica induzida por 2 fótons para os quatro compostos estudados.

A fotoisomerização induzida por absorção de dois fótons tem uma dependência quadrática com a intensidade do feixe de excitação, no regime não saturado. Para demonstrar a natureza não linear da orientação por dois fótons, foram realizadas medidas da birrefringência em função da intensidade do feixe de excitação como mostrado na Fig. 4.3. Nesta figura, apresentamos alguns resultados para o composto *Salen Dye*, variando-se a intensidade do feixe de excitação, onde podemos verificar o aumento da birrefringência com a intensidade.

Figura 4.3 – Sequência de formação e relaxação de birrefringência óptica induzida por 2 fótons para intensidades distintas de excitação.

A Fig. 4.4 mostra a dependência não linear da birrefringência máxima com a intensidade para um dado tempo fixo. A linha sólida representa o ajuste obtido com uma inclinação de 1.98, demonstrando a natureza do processo não linear de absorção de dois fótons observado. Para o ajuste, foram usadas barras de erro como fator de peso.

Figura 4.4 – Mudança no sinal de birrefringência com a intensidade de excitação.

Embora o nível de birrefringência e taxa residual exibidos pelos filmes *Salen* apresentados aqui não sejam altos, nossos resultados indicam a possibilidade de usar essa nova família de compostos para aplicação em armazenamento óptico, uma vez que tais características podem ser aperfeiçoadas ligando covalentemente os cromóforos à estrutura do polímero ou aumentando a concentração de cromóforos dos filmes.

Dessa forma, esses resultados indicam também o uso de compostos da família *Salen* em dispositivos de Armazenamento 3D, uma vez que o processo de Absorção de dois fótons confere alta localização espacial da excitação, característica essa que vem sendo empregada em diversas aplicações.

Capítulo 5: CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Partindo das análises apresentadas nesta dissertação, podemos concluir que os compostos da família *Salen* possuem boas propriedades de birrefringência opticamente induzida por um e dois fótons e, portanto, podem ser utilizados em aplicações fotônicas. As curvas de birrefringência induzida por absorção de um fóton foram ajustadas razoavelmente bem com a equação bi-exponencial, o que leva a conclusão da possibilidade de haver dois processos dominantes de orientação (lento e rápido).

O tempo rápido para indução da birrefringência diminui com o aumento da potência da luz de escrita, devido ao aumento da taxa de fotoisomerização *trans-cis-trans* e ao maior aquecimento da região irradiada, aumentando a mobilidade dos cromóforos o que facilita o processo. O mesmo pôde ser observado para o tempo rápido de queda da birrefringência, indicando o aumento do efeito de isomerização térmica *cis-trans* e a maior mobilidade imposta à cadeia pelo aquecimento. Já os tempos lentos tanto de formação quanto de relaxação da birrefringência se mostraram aproximadamente constantes, não apresentando dependência com a potência. No processo de formação o tempo lento pode ser atribuído

ao movimento das cadeias poliméricas. No processo de relaxação, o tempo lento pode ser atribuído à difusão térmica rotacional com movimento das cadeias poliméricas.

Conclui-se também que os compostos com metal na estrutura foto-orientam com menor velocidade do que o *Salen Dye*. Esse processo se deve ao fato dos compostos com metal terem menor volume disponível para o grupo azoaromático, o que diminui sua mobilidade.

A birrefringência induzida por dois fótons tem uma dependência quadrática com a intensidade do feixe de excitação, como esperado. Essa birrefringência resultou em uma fração residual de memória óptica maior do que no processo induzido por um fóton. Embora o sinal de birrefringência por dois fótons seja menor e o tempo para a indução seja maior, em considerando a aplicação em memória óptica, conclui-se que esse processo tem grande aplicabilidade em memória óptica tridimensional.

Para trabalhos futuros propõe-se um estudo detalhado do processo de absorção de dois fótons para os compostos com metal na estrutura molecular e fazer uma comparação com o *Salen Dye* (sem metal). A análise proposta não foi realizada devido a problemas técnicos no laser de excitação.

Apêndice A: Comportamento do feixe de prova em meios birrefringentes

Para um tratamento quantitativo da fração de luz que chega ao fotodetector após ter emergido de um meio birrefringente e passado pelo analisador (polaróide), como é o caso de nosso experimento, vamos considerar apenas o campo elétrico da luz. Em um meio birrefringente, temos dois eixos ópticos, ou seja, dois índices de refração distintos, estes eixos estão perpendiculares entre si. As equações que descrevem o campo elétrico da luz em relação aos eixos ópticos da amostra birrefringente são:

$$\vec{E} = \vec{E}_x + \vec{E}_y \quad (\text{A.1})$$

$$\vec{E}_x = \frac{E_0}{\sqrt{2}} \exp[i(\omega t - k_x z)] \vec{i} \quad (\text{A.2})$$

$$\vec{E}_y = \frac{E_0}{\sqrt{2}} \exp[i(\omega t - k_y z)] \vec{j} \quad (\text{A.3})$$

onde, E_0 é a amplitude do campo elétrico aplicado, ω frequência de oscilação da luz, $k_{x,y}$ são os números de onda e z é a distância que a luz percorre na amostra.

Figura A1 – Representação do campo elétrico da luz de prova passando pelo polarizador, pela amostra e pelo analisador.

A Fig. A1 representa o percurso do campo elétrico da luz de prova linearmente polarizada que chega na amostra com um ângulo de 45° em relação aos eixos ópticos e emerge da amostra com polarização elíptica até chegar ao analisador que está a um ângulo negativo de 45° em relação aos eixos ópticos da amostra, ou seja, o polarizador está cruzado com o analisador. Pelo analisador passam apenas as componentes da luz que estão orientadas na direção de polarização do analisador. Essa fração da luz que passa pelo analisador é responsável pela quantificação da birrefringência.

Devido a diferença do índice de refração dos eixos ópticos da amostra, as componentes do campo elétrico E_x e E_y vão evoluir diferentemente ao longo da espessura da amostra, causando uma diferença de fase entre elas. Na amostra temos os números de onda complexos que são dados por:

$$k_{x,y} = \frac{2\pi n_{x,y}}{\lambda} + i \frac{\alpha_{x,y}}{2} \quad (\text{A.4})$$

onde, $n_{x,y}$ é o índice de refração na direção x ou y , $\alpha_{x,y}$ é o coeficiente de absorção na direção x ou y . Não usaremos o coeficiente de absorção, pois o comprimento de onda da luz de prova está localizado fora da banda de absorção do corante.

O campo elétrico da luz que chega na amostra, em relação aos eixos ópticos é dado por:

$$\vec{E} = \vec{E}_x + \vec{E}_y = \frac{E_0}{\sqrt{2}} e^{i(\omega t - k_x L)} \vec{i} + \frac{E_0}{\sqrt{2}} e^{i(\omega t - k_y L)} \vec{j} \quad (\text{A.5})$$

Após passar pela amostra, temos uma diferença de fase dependente da birrefringência fotoinduzida e da espessura da amostra sendo dada por:

$$\delta = (k_x - k_y)L \quad (\text{A.6})$$

ou ainda

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} (n_x - n_y)L = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n L \quad (\text{A.7})$$

onde, λ é o comprimento de onda da luz de prova, Δn é a birrefringência da amostra e $L = z$ é a espessura da amostra. Portanto a equação do campo elétrico após a amostra fica:

$$\vec{E} = \frac{E_0}{\sqrt{2}} e^{i\left(\omega t - \frac{2\pi L}{\lambda} n_x\right)} \left[\vec{i} + e^{-i\delta} \vec{j} \right] \quad (\text{A.8})$$

Saindo do analisador temos a quantia $\vec{E} \vec{a}$ que chamaremos de E_t , onde $\vec{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}(-\vec{i} + \vec{j})$ é o versor na direção de propagação do analisador, portanto a fração do campo que chega ao detector é:

$$\vec{E} \vec{a} = \frac{E_0}{2} \left[-e^{i\left(\omega t - \frac{2\pi L}{\lambda} n_x\right)} + e^{i\left(\omega t - \frac{2\pi L}{\lambda} n_x + \delta\right)} \right] = E_t \quad (\text{A.9})$$

Tomando o módulo quadrado do campo E_t temos, a intensidade do campo elétrico, a menos de uma constante. Nesta equação, omitimos a dependência temporal, pois ela será cancelada no decorrer dos cálculos.

$$|E_t E_t^*| = \frac{E_0^2}{4} [e^0 - e^{-i\delta} - e^{i\delta} + e^0] \quad (\text{A.10})$$

$$|E_t E_t^*| = \frac{E_0^2}{2} \left[1 - \frac{(e^{i\delta} + e^{-i\delta})}{2} \right] \quad (\text{A.11})$$

$$|E_t E_t^*| = E_0^2 \left[\frac{1 - \cos \delta}{2} \right] \quad (\text{A.12})$$

usando a relação trigonométrica $\sin^2 x = \frac{1 - \cos 2x}{2}$ e substituindo δ na Eq.

A.12 chegamos a equação da transmitância $T = \frac{I}{I_0}$

$$|E_t|^2 = E_0^2 \left[\frac{1 - \cos \delta}{2} \right] = E_0^2 \sin^2 \left(\frac{\pi \Delta n L}{\lambda} \right) \quad (\text{A.13})$$

$$\left| \frac{E_t}{E_0} \right|^2 = \sin^2 \left(\frac{\pi \Delta n L}{\lambda} \right) = \frac{I}{I_0} \quad (\text{A.14})$$

Para pequenos valores de δ podemos fazer a aproximação $\sin x \approx x$ na Eq.

A.14 chegando na equação da birrefringência Δn

$$\Delta n = \frac{\lambda}{L\pi} \sqrt{\frac{I}{I_0}} \quad (\text{A.15})$$

O sinal medido no detector é I , a intensidade que chega na amostra é I_0 . A partir dessas grandezas podemos determinar a birrefringência induzida na amostra.

Apêndice B: Artigo aceito na revista *Optical Materials* referente ao trabalho apresentado nesta dissertação

One and two-photon induced birefringence in Salen dye cast films

M. R. Cardoso¹, U. M. Neves¹, L. Misoguti¹, Zhihong Ye^{2a},

Xiu R. Bu², C. R. Mendonça¹

¹Departamento de Física e Ciência dos Materiais, Instituto de Física de São Carlos, Caixa Postal 369, 13560-970 São Carlos, SP, Brazil

²Department of Chemistry & NASA Center for High Performance Polymers and Composites, Clark Atlanta University, Atlanta, GA 30314, USA

Abstract

In this paper we present the one- and two-photon optically induced birefringence in cast films of amorphous poly(methyl methacrylate) (PMMA), containing a new series of organometallic azoaromatic compounds, referred to as Salen dyes, which may be used in optical storage applications. For the one-photon optically induced birefringence, longer writing times were required for the organometallic compounds in comparison with the nonmetal one, probably due to the higher degree of aggregation in the azoaromatic moieties that precludes molecular orientation. Furthermore, as a novelty concerning optical storage, two-photon optically induced birefringence could be achieved in the Salen dyes guest-host films, which allows their application in three-dimensional optical memories.

Keywords: azopolymers, birefringence, optical storage, two-photon absorption.

a: Current address: AtheroGenics Inc, 8995 Westside Parkway, Alpharetta, GA 30004, USA

Introduction

Optical properties of azopolymers have been widely investigated in the last few years owing to their potential device applications based on properties such as photoinduced birefringence [1], surface relief gratings and nonlinear optics. The photoinduced birefringence arises from the reversible *trans-cis-trans* photoisomerization and subsequent molecular orientation, and allows organic polymers containing azo chromophores (azopolymers) to be used in optical storage [2,3]. The birefringence in the film structure (WRITE process) is caused when linearly polarized light induces *trans-cis-trans* isomerization in the azobenzene chromophores, which is accompanied by molecular reorientation. After a large number of isomerization cycles, an excess of chromophores is formed in the direction perpendicular to the laser polarization due to the hole-burning mechanism. Even after switching off the light source, a considerable fraction of molecules remain oriented, despite some molecular relaxation. This stable birefringence pattern (STORED information) can be detected by measuring the change in transmittance of a weak probe beam that passes through crossed polarizers (READ). Moreover, this birefringence pattern can be completely erased by heating or overwriting the test spot with circularly polarized light (ERASE) [4].

The optical storage characteristics of azopolymers can be improved by taking advantage of the variety of organic compounds and material processing methods. The type of substituent attached to the azobenzene ring [5,6], the presence of spacer groups [7], the interacting neighboring group [8] and the nature of the polymer backbone [6,9-11] are known to affect the optical storage characteristics. Different film forming techniques such as the

Langmuir-Blodgett (LB)[12,13] or layer-by-layer (LBL) [14] methods also allow extra control of the material properties. In order to further explore the optical storage properties of azopolymers, the use of two-photon absorption processes [15-18] on azoaromatic compounds has been proposed to induce photoisomerization and, consequently, molecular reorientation, allowing reversible three-dimensional optical storage [19]. In this context, this paper investigates the one- and two-photon induced optical storage capability of a new family of organometallic azoaromatic compounds, referred to as Salen dyes. Also studied is the influence from the metal on the optical storage features.

Experimental Setup

Amorphous poly(methyl methacrylate) (PMMA) films containing Salen dyes (SD, SCu, SNi and SVO), whose molecular structures are shown in Fig.1, were prepared by casting onto glass substrates. The casting solution was a mixture of the Dye/NMP (N-methyl-2-pyrrolidone) solution (4 mg/cm^3) and the PMMA/chloroform solution (200 mg/cm^3). The solvent was evaporated at 45°C for 17 hours. The films were characterized by UV-Vis. absorption spectroscopy with a Cary-17 spectrophotometer.

Figure 1 - Chemical structures of SD, SCu, SNi and and SVO

The one-photon optical storage experiments were performed by producing the optically induced birefringence in the film using a diode-pumped frequency doubled, linearly polarized Nd:YAG continuous wave (cw) laser at 532 nm (writing beam) with a polarization angle of 45° with respect to the polarization orientation of the probe beam (reading beam). The power of the writing beam is varied to study the time and amplitude of the optically induced birefringence. A low-power He-Ne laser light at 632.8 nm passing through crossed polarizers was used as the reading beam to measure the

induced birefringence in the sample. The two-photon induced optical birefringence experiment uses the same configuration. The only difference is that the writing beam in this case employs 150 fs pulses from a Ti:sapphire chirped pulse amplified system (CPA-2001, from Clark-MXR Inc.) operating at 775 nm with 1 kHz repetition rate. The optically induced birefringence can be determined by measuring the probe beam transmission ($T = I/I_0$) using

$$\Delta n = \frac{\lambda}{\pi d} \sin^{-1} \sqrt{\frac{I}{I_0}},$$
 where λ is the wavelength of the incident radiation, d is the

film thickness, I_0 is the incident beam intensity and I is the intensity after the second polarizer. The thickness of the films used in our optical storage experiments was typically ca. 100 μm .

Results and Discussion

The UV-Vis spectrum for the SD guest-host film employed in this study is shown in Fig. 2, which also includes the spectrum of this dye in a NMP solution. An absorption maximum appears at approximately 500 nm, which corresponds to the π - π^* electronic transition responsible for the chromophore photoisomerization. The absorption maximum in the film (dotted line) is blue shifted in comparison to that in solution (solid line), indicating H-type aggregation of azobenzene chromophores in the film, similarly to what is observed for other azopolymers [9]. Similar results were obtained for the other dyes and were therefore omitted. From the spectra, one infers that the cw excitation at 532 nm employed here induces one-photon photoisomerization and subsequent molecular orientation (optical

birefringence), as described previously. The same results (absorption peak and aggregation behavior) were observed for the other samples.

Figure 2 – UV-Vis absorption spectra for SD in a guest-host film (dotted line) and in NMP solution (solid line).

The result of a typical one-photon induced optical storage experiment with a SD film is presented in Fig. 3, in which a writing power of 7 mW was used. Before the writing beam was switched on, there was no transmission of the probe beam that passes through the film and crossed polarizers, indicating the random orientation of the chromophores. When the writing beam was switched on at point A, the transmission increased and reached saturation in ca. 20 seconds. Such an increase in transmission is related to the induced birefringence due to the chromophore orientation. At point B the writing beam was switched off and the transmission decreased sharply, reducing to about 30 % of the saturation value (point C) in about 1 minute. This small residual rate is typical of guest-host films where the chromophores

are not covalently attached to the polymer backbone, and therefore the dye has a high mobility. Such residual rate and even the maximum optically induced birefringence can certainly be improved by attaching the chromophores covalently to the polymer backbone and increasing the dye content in the film.

Figure 3 – Writing and relaxation sequence on a SD/PMMA guest host film.

As can be observed in Fig. 4 for the SD sample, the maximum induced birefringence increases with the laser power up to 4 mW or so, after which saturation is reached (curve a). The characteristic time to induce the birefringence, obtained by fitting an exponential function to the experimental data during the writing sequence, decreases drastically with increasing writing beam power, again up to 4 mW (curve b). Similar results were observed for the other samples (results not shown). These features are

similar to the ones observed for other azopolymers with non organometallic azocompounds [12,13,20,21].

Figure 4 – Dependence on the laser power for the amplitude of the maximum induced birefringence (left axis) and characteristic time to induced the birefringence (right axis) in a SD/PMMA guest-host film. The lines are drawn to guide the eye.

In Fig. 5 we show the writing sequence for an excitation power of approximately 8 mW (above the saturation power) for all the samples studied. The writing time, i.e. time to achieve the optically induced birefringence, is lower for the pure Salen dye, being a little smaller for the compounds with metals in their structure. These results clearly indicate a correlation between the optical storage writing time and the structure of the azoaromatic moieties.

Figure 5 – Maximum induced birefringence as a function of the time for SD (□), SCu (●), SNi (▽) and SVO (■).

The results can be understood by assuming a higher extent of aggregation for the azoaromatic moieties in the organometallic molecules, which would preclude molecular orientation as the necessary free volume around the chromophores is not available. Such hypothesis was confirmed by analyzing the molecular geometry of the molecules, obtained with the HyperChem software using molecular mechanics.

Although the 2PA cross-section for Salen dye (~280 GM at 775 nm) [22] is not as high as the best ones reported in the literature, it should be sufficient to excite the azo-chromophore $\pi \rightarrow \pi^*$ transition and induce the *trans-cis* isomerization. Because of the accumulative nature of the molecular reorientation process, in several *trans-cis-trans* isomerization cycles an effective birefringence may be induced. In order to do it, we used the 150 fs laser pulses (775 nm) as a pump beam (writing) and a 632.8 nm laser as a probe beam (reading), as mentioned before. A typical result for the time

evolution of the reading beam normalized transmission through the analyzer placed after the SD film is shown in Fig. 6. The writing beam irradiance used in this experiment was 2.5 GW/cm^2 . The curves display the same general features observed for the one-photon induced birefringence [23-25]. The optical storage process with two-photon excitation is slower than that using resonant excitation, which can be attributed to a smaller isomerization rate at the nonresonant two-photon absorption condition and to a decrease in the molecular mobility as sample heating is less important in the 2PA process. This is also the reason why the residual signal is higher with the two-photon process.

Figure 6 - Writing and relaxation sequence in a SD/PMMA film using two-photon absorption. The transmitted signal is normalized between 0 and 1 for the sake of clarity of presentation.

In order to demonstrate the two-photon nature of this process we have measured the transmitted signal for distinct writing beam irradiances. With these results we determined the birefringence achieved after about 1 h as a function of the writing beam irradiance, as shown in Fig. 7 for SD. Similar results, not shown here, were obtained for the other samples. The solid line in the figure represents the best linear fit obtained with a slope of 1.9, clearly demonstrating the two-photon nature of the observed process. This fitting was achieved using the error bars as an instrumental weighting factor.

Figure 7– Transmittance change signal (induced birefringence) as a function of the writing beam average power at 775 nm. The solid line is the fitting obtained with a quadratic (slope 1.9) function.

Although the birefringence level and residual rates exhibited by the PPMA Salen dye compounds presented here are not comparable with the best ones reported in the literature, our results indicate the possibility of using

this new family of compounds for optical storage applications, as such features can be improved by attaching the chromophores covalently to the polymeric structure or fine tuning the film preparation method (e.g. increasing the chromophore density). Applications related with two-photon induced birefringence are promising, although further work must be done to understand fundamental aspects regarding this process.

Conclusions

We have demonstrated the optical storage capabilities of a new family of organometallic azoaromatic compounds in guest-host films with PMMA. A correlation could be established between the optical storage writing time and the structure of the azoaromatic moieties, where an important feature was the higher aggregation of the azoaromatic moieties in the organometallic molecules. Furthermore, we have measured the optically induced birefringence for this new family of azoaromatic compounds via two-photon absorption, which can lead to three dimensional optical data storage.

Acknowledgments

This work was supported by FAPESP and CNPq (Brazil). Partial support from NIH (G12-RR03062) and NASA (NCC3-552) is also gratefully acknowledged.

References

- [1] J. Delaire, K. Natani, *Chem. Rev.*, **2000**, 100 (5), 1817-1845.
- [2] A. Natansohn, P. Rochon, J. Gosselin, S. Xie, *Macromolecules* 25 (1992) 2268.
- [3] P. Rochon, J. Gosselin, A. Natansohn, S. Xie, *Applied Physics Letters* 60 (1992) 4-5.
- [4] A. Natansohn, P. Rochon, *Adv. Mater.* 11 (1999) 1387.
- [5] C. R. Mendonça, M. M. Costa, J. Giacometti, F. D. Nunes, S. C. Zilio, *Electronics Letters* 34 (1998) 116-17.
- [6] A. Dhanabalan, C. R. Mendonca, D. T. Balogh, L. Misoguti, C. J. L. Constantino, J. A. Giacometti, S. C. Zilio, O. N. Oliveira, *Macromolecules* 32 (1999) 5277-84.
- [7] X. Meng, A. Natansohn, P. Rochon, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* 34 (1996) 1461-66.
- [8] X. Meng, A. Natansohn, C. Barrett, P. Rochon, *Macromolecules* 29 (1996) 946-52.
- [9] D. S. dos Santos, C. R. Mendonca, D. T. Balogh, A. Dhanabalan, J. A. Giacometti, S. C. Zilio, O. N. Oliveira, *Synthetic Metals* 121 (2001) 1479-80.
- [10] A. Dhanabalan, D. S. Dos Santos, C. R. Mendonca, L. Misoguti, D. T. Balogh, J. A. Giacometti, S. C. Zilio, O. N. Oliveira, *Langmuir* 15 (1999) 4560-64.
- [11] S. Xie, A. Natansohn, and P. Rochon, *Chem. Mater* 5 (1993) 403.
- [12] C. R. Mendonça, A. Dhanabalan, D. T. Balogh, L. Misoguti, D. S. dos Santos, M. A. Pereira-da-Silva, J. A. Giacometti, S. C. Zilio, O. N. Oliveira, *Macromolecules* 32 (1999) 1493-99.
- [13] C. R. Mendonça, D. S. dos Santos, D. T. Balogh, A. Dhanabalan, J. A. Giacometti, S. C. Zilio, O. N. Oliveira, *Polymer* 42 (2001) 6539-44.
- [14] V. Zucolotto, C. R. Mendonca, D. S. dos Santos, D. T. Balogh, S. C. Zilio, O. N. Oliveira, C. J. L. Constantino, R. F. Aroca, *Polymer* 43 (2002) 4645-50.

- [15] C. R. Mendonça, D. S. dos Santos, L. De Boni, O. N. Oliveira, S. C. Zilio, *Synthetic Metals* 121 (2001) 1489-90.
- [16] F. Cherioux, P. Audebert, H. Maillotte, L. Grossard, F. E. Hernandez, A. Lacourt, *Chemistry of Materials* 9 (1997) 2921-27.
- [17] L. De Boni, J. J. Rodrigues, D. S. dos Santos, C. Silva, D. T. Balogh, O. N. Oliveira, S. C. Zilio, L. Misoguti, C. R. Mendonca, *Chemical Physics Letters* 361 (2002) 209-13.
- [18] L. Antonov, K. Kamada, K. Ohta, F. S. Kamounah, *Physical Chemistry Chemical Physics* 5 (2003) 1193-97.
- [19] A. A. Andrade, U. M. Neves, D. S. dos Santos Jr. , F. Pavinatto, O. N. Oliveira Jr., S. C. Zilio, L. Misoguti, C. R. Mendonca, *CLEO/IQEC and PhAST Technical Digest on CD-ROM (Optical Society of America)* (2004) CTuP56.
- [20] X. Meng, A. Natansohn, P. Rochon, *Polymer* 38 (1997) 2677-82.
- [21] A. Natansohn, P. Rochon, *Chemical Reviews* 102 (2002) 4139-75.
- [22] L. De Boni, L. Misoguti, S. C. Zilio, C. R. Mendonca, *ChemPhysChem* 6 (2005) 1121-25.
- [23] Z. Sekkat, *Optics Communications* 229 (2004) 291-303.
- [24] J. H. Si, J. R. Qiu, J. Y. Guo, G. D. Qian, M. Q. Wang, K. Hirao, *Applied Optics* 42 (2003) 7170-73.
- [25] H. Y. Guo, J. H. Si, G. D. Qian, H. R. Qiu, M. Q. Wang, K. Hirao, *Chemical Physics Letters* 378 (2003) 553-58.

Referências Bibliográficas

- [1] P. N. Prasad, and D. J. Willians: Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers, Wiley-Interscience, New York, 1991.
- [2] G. P. Agrawal, R. W. Boyd: Contemporary Nonlinear Optics, Academic Press, New York, 1992.
- [3] P. Rochon, J. Gosselin, A. Natansohn, S. Xie: Optically Induced and Erased Birefringence and Dichroism in Azoaromatic Polymers. Applied Physics Letters 60 (1992) 4-5.
- [4] A. Dhanabalan, C. R. Mendonça, D. T. Balogh, L. Misoguti, C. J. L. Constantino, J. A. Giacometti, S. C. Zilio, O. N. Oliveira: Storage studies of Langmuir-Blodgett (LB) films of methacrylate copolymers derivatized with disperse red-13. Macromolecules 32 (1999) 5277-84.
- [5] C. R. Mendonça, A. Dhanabalan, D. T. Balogh, L. Misoguti, D. S. dos Santos, M. A. Pereira-da-Silva, J. A. Giacometti, S. C. Zilio, O. N. Oliveira: Optically induced birefringence and surface relief gratings in composite Langmuir-Blodgett (LB) films of poly 4'-2-(methacryloyloxy)ethyl ethylamino -2-chloro-4-nitroazobenzene (HPDR13) and cadmium stearate. Macromolecules 32 (1999) 1493-99.
- [6] T. Gotoh, T. Kondoh, K. Egawa, K. Kubodera: Exceptionally Large 3rd-Order Optical Nonlinearity of the Organic Charge-Transfer Complex. Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics 6 (1989) 703-06.
- [7] A. Natansohn, P. Rochon, J. Gosselin, S. Xie: Azo Polymers for Reversible Optical Storage .1. Poly 4'-2-(Acryloyloxy)Ethyl Ethylamino -4-Nitroazobenzene. Macromolecules 25 (1992) 2268-73.
- [8] C. R. Mendonça: Dinâmica de não linearidades ópticas em macromoléculas e oligômeros, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.
- [9] W. M. Gibbons, P. J. Shannon, S. T. Sun, B. J. Swetlin: Surface-Mediated Alignment of Nematic Liquid-Crystals with Polarized Laser-Light. Nature 351 (1991) 49-50.

- [10] C. Jones, S. Day: Liquid-Crystals - Shedding Light on Alignment. *Nature* 351 (1991) 15-15.
- [11] R. Loucifsaibi, K. Nakatani, J. A. Delaire, M. Dumont, Z. Sekkat: Photoisomerization and 2nd Harmonic-Generation in Disperse Red One-Doped and One-Functionalized Poly(Methyl Methacrylate) Films. *Chemistry of Materials* 5 (1993) 229-36.
- [12] L. D. Boni: Não Linearidades Ópticas em Azocompostos, Tese de Doutorado, Universidades de São Paulo, São Carlos, 2004.
- [13] D. Y. Kim, S. K. Tripathy, L. Li, J. Kumar: Laser-Induced Holographic Surface-Relief Gratings on Nonlinear-Optical Polymer-Films. *Applied Physics Letters* 66 (1995) 1166-68.
- [14] C. Fiorini, N. Prudhomme, G. de Veyrac, I. Maurin, P. Raimond, J. M. Nunzi: Molecular migration mechanism for laser induced surface relief grating formation. *Synthetic Metals* 115 (2000) 121-25.
- [15] J. A. He, S. P. Bian, L. Li, J. Kumar, S. K. Tripathy, L. A. Samuelson: Photochemical behavior and formation of surface relief grating on self-assembled polyion/dye composite film. *Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000) 10513-21.
- [16] A. Natansohn, P. Rochon, C. Barret: *Adv. Mater.* 11 (1999) 1387.
- [17] C. S. Camilo, D. S. dos Santos, J. J. Rodrigues, M. L. Vega, S. P. Campana, O. N. Oliveira, C. R. Mendonça: Surface-relief gratings and photoinduced Birefringence in layer-by-layer films of chitosan and an azopolymer. *Biomacromolecules* 4 (2003) 1583-88.
- [18] H. M. Chong Sook Paik: Photochemical and Thermal Isomerization of Azoaromatic Residues in the Side Chains and the Backbone of Polymers in Bulk. *Macromolecules* 5(2) (1972) 171-77.
- [19] V. Zucolotto, J. A. He, C. J. L. Constantino, N. M. B. Neto, J. J. Rodrigues, C. R. Mendonça, S. C. Zilio, L. Li, R. F. Aroca, O. N. Oliveira, J. Kumar: Mechanisms of surface-relief gratings formation in layer-by-layer films from azodyes. *Polymer* 44 (2003) 6129-33.
- [20] A. Natansohn, S. Xie, P. Rochon: Azo Polymers for Reversible Optical Storage .2. Poly 4'- 2-(Acryloyloxy)Ethyl Ethylamino -2-Chloro-4-Nitroazobenzene. *Macromolecules* 25 (1992) 5531-32.
- [21] M. Stahelin, D. M. Burland, M. Ebert, R. D. Miller, B. A. Smith, R. J. Twieg, W. Volksen, C. A. Walsh: Reevaluation of the Thermal-Stability of Optically Nonlinear Polymeric Guest-Host Systems. *Applied Physics Letters* 61 (1992) 1626-28.
- [22] J. Delaire, K. Natani, *Chem. Rev.*, **2000**, 100 (5), 1817-1845.
- [23] C. R. Mendonça, D. S. dos Santos Jr., L. De Boni, O. N. Oliveira Jr., S. C. Zilio: *Synth. Met.* 121 (2001) 1489.
- [24] F. Cherieux, P. Audebert, H. Maillotte, L. Grossard, F. E. Hernadez, A. Lacourt: *Chem. Mater.* 9 (1997) 2921.
- [25] L. De Boni, J. J. Rodrigues Jr., D. S. dos Santos Jr., C. H. T. P. Silva, D. T. Balogh, O. N. Oliveira Jr., S. C. Zilio, L. Misoguti, C. R. Mendonça: *Chem. Phys. Lett.* 361 (2002) 209.
- [26] L. Antonov, K. Kamada, K. Ohta, F. S. Kamounah: A systematic femtosecond study on the two-photon absorbing D-pi-A molecules-pi-bridge nitrogen insertion and strength of the donor and acceptor groups. *Physical Chemistry Chemical Physics* 5 (2003) 1193-97.

- [27] A. A. Andrade, U. M. Neves, D. S. dos Santos Jr. , F. Pavinatto, O. N. Oliveira Jr., S. C. Zilio, L. Misoguti, C. R. Mendonça: Two-photon induced orientation in azoaromatic compounds: demonstration of three-dimensional optical storage. CLEO/IQEC and PhAST Technical Digest on CD-ROM (Optical Society of America) (2004) CTuP56.
- [28] J. H. Si, J. R. Qiu, J. Y. Guo, G. D. Qian, M. Q. Wang, K. Hirao: Photoinduced birefringence of azodye-doped materials by a femtosecond laser. *Applied Optics* 42 (2003) 7170-73.
- [29] F. Q. Guo, H. H. Tang, R. Guo, Q. J. Zhang, W. H. Huang, A. D. Xia: Two-photon induced three-dimensional optical data storage in PMMA films doped with a novel dye. *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science* 202 (2005) R66-R68.
- [30] D. Hore, A. Natansohn, P. Rochon: Irradiance and temperature dependence of photoinduced orientation in two azobenzene-based polymers. *Canadian Journal of Chemistry* 76 (1998) 1648-53.
- [31] H. Rau: Photochemistry and Photophysics, 1990.
- [32] Z. Sekkat, W. Knoll (Ed.)^(Eds.), Photoreactive Organic Thin Films. Academic Press, 2002.
- [33] J. R. Silva: Filmes Ultrafinos de Polímeros Contendo Cromóforos de Azobenzeno, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
- [34] N. Bohm, A. Materny, H. Steins, M. M. Muller, G. Schottner: Optically induced dichroism and birefringence of disperse red 1 in hybrid polymers. *Macromolecules* 31 (1998) 4265-71.
- [35] C. R. Mendonça, D. S. dos Santos, D. T. Balogh, A. Dhanabalan, J. A. Giacometti, S. C. Zilio, O. N. Oliveira: Optical storage in mixed Langmuir-Blodgett (LB) films of azopolymers and cadmium stearate. *Polymer* 42 (2001) 6539-44.
- [36] J. Kumar, L. Li, X. L. Jiang, D. Y. Kim, T. S. Lee, S. Tripathy: Gradient force: The mechanism for surface relief grating formation in azobenzene functionalized polymers. *Applied Physics Letters* 72 (1998) 2096-98.
- [37] V. Zucolotto, P. J. Strack, F. R. Santos, D. T. Balogh, C. J. L. Constantino, C. R. Mendonça, O. N. Oliveira: Molecular engineering strategies to control photo-induced birefringence and surface-relief gratings on layer-by-layer films from an azopolymer. *Thin Solid Films* 453-54 (2004) 110-13.
- [38] G. R. Mitchell, N. R. King: Optimisation of photo-induced geometric isomerisation of azobenzene derivatives in dye-doped polymer films for enhanced photo-induced poling. *Macromolecular Symposia* 137 (1999) 155-65.
- [39] Z. Sekkat, J. Wood, W. Knoll: Reorientation Mechanism of Azobenzenes within the Trans-Double-Bond-Cis Photoisomerization. *Journal of Physical Chemistry* 99 (1995) 17226-34.
- [40] T. Naito, K. Horie, I. Mita: Photochemistry in Polymer Solids .11. The Effects of the Size of Reaction Groups and the Mode of

Photoisomerization on Photochromic Reactions in Polycarbonate Film. *Macromolecules* 24 (1991) 2907-11.

- [41] M. Dumont: Photoinduced orientational order in dye-doped amorphous polymeric films. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section a-Molecular Crystals and Liquid Crystals* 282 (1996) 437-50.
- [42] Y. Shi, P. M. Ranon, W. H. Steier, C. Xu, B. Wu, L. R. Dalton: *Applied Physics Letters* 63 (1993) 2168.
- [43] T. Todorov, L. Nikolova, N. Tomova: Polarization Holography .1. A New High-Efficiency Organic Material with Reversible Photoinduced Birefringence. *Applied Optics* 23 (1984) 4309-12.
- [44] A. Natansohn, P. Rochon, M. S. Ho, C. Barrett: Azo Polymers for Reversible Optical Storage .6. Poly 4- 2-(Methacryloyloxy) Ethyl Azobenzene. *Macromolecules* 28 (1995) 4179-83.
- [45] R. J. Ra P. Debye: A Phenomenological Model for the Excluded Volume. *Phys Rev* 87(1) (1952) 214.
- [46] F. F. Dall' Agnol: Estudo da influência do volume livre sobre os mecanismos de foto-isomerização em azo-polímeros, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
- [47] G. Williams, D. C. Watts: Non-Symmetrical Dielectric Relaxation Behaviour Arising from a Simple Empirical Decay Function. *Transactions of the Faraday Society*, 1970 (1969) 80 - 85.
- [48] L. A. Dissado, R. M. Hill: Non-Exponential Decay in Dielectrics and Dynamics of Correlated Systems. *Nature* 279 (1979) 685-89.
- [49] M. Dumont, A. E. I. Osman: On spontaneous and photoinduced orientational mobility of dye molecules in polymers. *Chemical Physics* 245 (1999) 437-62.
- [50] T. G. Pedersen, P. M. Johansen, N. C. R. Holme, P. S. Ramanujam, S. Hvilsted: Theoretical model of photoinduced anisotropy in liquid-crystalline azobenzene side-chain polyesters. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics* 15 (1998) 1120-29.
- [51] O. K. Song, C. H. Wang, M. A. Pauley: Dynamic processes of optically induced birefringence of azo compounds in amorphous polymers below T-g. *Macromolecules* 30 (1997) 6913-19.
- [52] J. R. Reitz, F. J. Milford, R. W. Christy: *Fundamentos da Teoria Eletromagnética*, EDITORA CAMPUS, 1980.
- [53] R. W. Boyd: *Nonlinear Optics*, Academic Press, San Diego, 1992.
- [54] P. A. Franken, G. Weinreich, C. W. Peters, A. E. Hill: Generation of Optical Harmonics. *Physical Review Letters* 7 (1961) 118-&.
- [55] Y. R. Shen: *The Principles of Nonlinear Optics*, John Wiley & Sons, Berkeley, 1984.
- [56] C. R. Mendonça, L. Misoguti, S. C. Zilio: Second harmonic pulse distortion by imperfect phase matching. *Optics Communications* 174 (2000) 481-86.
- [57] G. Ma, L. Guo, J. Mi, Y. Liu, S. Qian, J. Liu, G. He, Y. Li, R. Wang: Investigation of third-order nonlinear optical response of poly(p-phenylenevinylene) derivatives by femtosecond optical Kerr effect. *Physica B* 305 (2001) 147-54.

- [58] L. C. Oliveira, T. Catunda, S. C. Zilio: Saturation effects in Z-scan measurements. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* 35 (1996) 2649-52.
- [59] W. H. Zhou, S. M. Kuebler, K. L. Braun, T. Y. Yu, J. K. Cammack, C. K. Ober, J. W. Perry, S. R. Marder: An efficient two-photon-generated photoacid applied to positive-tone 3D microfabrication. *Science* 296 (2002) 1106-09.
- [60] L. De Boni, J. J. Rodrigues, D. S. dos Santos, C. Silva, D. T. Balogh, O. N. Oliveira, S. C. Zilio, L. Misoguti, C. R. Mendonça: Two-photon absorption in azoaromatic compounds. *Chemical Physics Letters* 361 (2002) 209-13.
- [61] D. S. dos Santos, C. R. Mendonça, D. T. Balogh, A. Dhanabalan, J. A. Giacometti, S. C. Zilio, O. N. Oliveira: Optical storage in mixed Langmuir-Blodgett (LB) films of disperse Red 19. *Synthetic Metals* 121 (2001) 1479-80.
- [62] S. B. Yamaki, M. Gd. Oliveira, T. D. Z. Atvars*: The Effect of Dye-Polymer Interactions on the Kinetics of the Isomerization of 4-Dimethyl- Aminoazobenzene and Mercury Dithizonate. *J. Braz. Chem. Soc.* 15 (2004) 253-61.
- [63] M. Göppert-Mayer: Elementary processes with two quantum jumps. *Ann. Phys.* 9 (1931) 273-94.