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

DANIEL SOUZA CORRÊA

**“Absorção de multi-fótons em polímeros e resinas poliméricas:
espectroscopia não linear e microfabricação”**

São Carlos

2009

DANIEL SOUZA CORRÊA

**“Absorção de multi-fótons em polímeros e resinas poliméricas:
espectroscopia não linear e microfabricação”**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Desenvolvimento,
Caracterização e Aplicação de Materiais
Orientador: Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça

São Carlos

2009

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Corrêa, Daniel Souza.

Absorção de multi-fótons em polímeros e resinas poliméricas: espectroscopia não linear e microfabricação. / Daniel Souza Corrêa; orientador Cleber Renato Mendonça.-- São Carlos, 2009.

175 p.

Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. Absorção de dois fótons. 2. Técnica de varredura Z. 3. Multi-fótons. 4. Multifabricação. I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Daniel Souza Corrêa

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.
Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Aprovado em: 12/02/2009

Comissão Julgadora

Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça

Instituição: IFSC/USP

Assinatura

Prof. Dr. Newton Cesario Frateschi

Instituição: UNICAMP

Assinatura

Prof. Dr. Valtencir Zucolotto

Instituição: IFSC/USP

Assinatura

Dra. Carla Cristina Schmitt

Instituição: IQSC/USP

Assinatura

Prof. Dr. Maximo Siu Li

Instituição: IFSC/USP

Assinatura

**Dedico este trabalho aos meus
pais, pelo carinho e apoio
incondicional ao longo da minha
vida**

Agradecimentos

Ao Prof. Cleber Mendonça, pela amizade, ensinamentos, discussões, exemplo de dedicação e paciência, e pela orientação ao longo destes anos de doutorado

Ao Prof. Sérgio Zílio, por me convidar para trabalhar no grupo quando ainda estava na graduação e pelo exemplo de seriedade e dedicação à vida acadêmica.

Ao Prof. Lino Misoguti, pela amizade, paciência e ajuda na realização de muitos experimentos no laboratório.

A minha família: meus pais Ana e Luciano, meu filho Davi e meus irmãos Luciano e Ana Laura, pelo indispensável apoio e carinho durante os anos de doutorado

Ao Dr. Leonardo de Boni pela amizade, ajuda no laboratório e discussões de muitos resultados

Aos integrantes do Grupo de Fotônica: Marcão, Daniel Silva, Vinicius, Jonathas, Ph, Marcelo, Pablo, Rafael, Eric, e André, pela amizade e espírito de grupo, tornando os anos de doutorado no laboratório mais produtivos e agradáveis.

Aos integrantes do Grupo de Polímeros do IFSC, em especial a Dr^a. Débora Balogh e sua aluna Vanessa Gonçalves, pelo fornecimento de alguns polímeros estudados neste trabalho.

Ao Prof. Eric Mazur e aos integrantes do seu grupo, pelo tempo bastante proveitoso que desfrutei em seu laboratório durante meu estágio de doutorado.

Aos antigos membros do Grupo de Fotônica e amigos: Ubaldo, Franzen, Newtinho, Samuel e Joatan.

Às agências financiadoras FAPESP e CNPq

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da USP

A todos os meus amigos e as demais pessoas que, de alguma maneira, contribuíram para a realização deste trabalho.

*“Não devemos acreditar nos muitos que dizem que só as
pessoas livres devem ser educadas, deveríamos antes
acreditar nos filósofos que dizem que apenas as pessoas
educadas são livres”.*

Epicteto, filósofo romano e ex-escravo

Resumo

Nesta tese, estudamos o processo de absorção multifotônica em polímeros e resinas poliméricas, abordando tanto aspectos fundamentais quanto aplicados. Com relação aos aspectos fundamentais, estudamos processos de absorção multifotônica (absorção de dois, três e quatro fótons) no polímero conjugado MEH-PPV (*poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene)*), utilizando a técnica de Varredura-Z com pulsos ultracurtos. Através desta técnica, determinamos o espectro da absorção de dois, três e quatro fótons do MEH-PPV. As seções de choque de absorção de multi-fótons correspondentes a cada processo foram determinadas através do ajuste das curvas experimentais com um conjunto de equações desenvolvidas neste trabalho. Os resultados obtidos permitiram traçar relações entre os espectros não lineares e os níveis de energia do polímero. Na vertente mais aplicada do projeto, estudamos a fotopolimerização de resinas acrílicas através do processo de absorção de dois fótons. Devido ao confinamento espacial da polimerização, graças à absorção de dois fótons, este método permite a confecção de micro-estruturas complexas para diversas aplicações tecnológicas. Além da fabricação de microestruturas convencionais não dopadas, neste trabalho desenvolvemos uma metodologia que possibilita a fabricação de microestruturas dopadas com MEH-PPV, visando a produção de micro-elementos fluorescentes para dispositivos fotônicos, e microestruturas dopadas com quitosana, um polímero biocompatível que pode ser utilizado em aplicações médicas e biológicas.

Palavras-Chave: absorção de dois fótons, técnica de varredura-Z, multi-fótons, microfabricação, fotopolimerização, resinas dopadas, espectroscopia não linear

Abstract

In this thesis we have studied the multi-photon absorption process in polymers and polymeric resins, exploiting its fundamental as well as technological aspects. Regarding the fundamental aspects, we have studied the multi-photon absorption (two-, three- and four-photon absorption) in the conjugated polymer MEH-PPV (*poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene)*), by using the Z-scan technique with ultrashort laser pulses. Through this technique, we determined the two-, three- and four-photon absorption spectra of MEH-PPV. The multi-photon absorption cross-sections, corresponding to each specific process, have been determined by fitting the experimental data with a set of equations developed in this work. The results allowed us to correlate the nonlinear absorption spectra to the energy level of the polymer. On the technological side of this thesis, we have investigated the photopolymerization of acrylic resins by two-photon absorption. Because of the spatial confinement of the polymerization, resulting from the two-photon excitation, this method allows the fabrication of complex microstructures which can be used for several technological applications. In addition to the fabrication of undoped microstructures, in this work we have developed a methodology that allows the fabrication of microstructures doped with MEH-PPV, aiming the production of fluorescent micro-elements for photonics applications, and microstructures doped with chitosan, a biocompatible polymer, that can be used for medical and biological applications.

Keywords: two-photon absorption, Z-scan technique, multi-photons, microfabrication, photopolymerization, doped resins, nonlinear spectroscopy

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Imagem retirada da ref. (20). Fluorescência obtida por excitação via A1F e A2F em uma solução com corante. Observa-se emissão localizada no caso de A2F, uma vez que este processo ocorre apenas na região focal, de alta intensidade de luz.	35
Figura 3.2. Processo de absorção de 2 fótons simultâneos, do tipo I e tipo II.	36
Figura 3.3. Resposta óptica de um limitador óptico ideal. A intensidade transmitida é de 100% quando a intensidade de bombeio é menor que o limiar. Acima deste valor, a intensidade transmitida permanece constante, limitando a intensidade transmitida.	39
Figura 3.4. Imagem retirada da ref.(32). Comparação entre imagens obtidas por microscopia de fluorescência excitada por (a) 1 e (b) 2 fótons de células granulares do cerebelo.	40
Figura 4.1. Estrutura química das moléculas de (a) metano, (b) etileno e (c) acetileno.	44
Figura 4.2. Estrutura química das moléculas de (a) hexatrieno e (b) benzeno	45
Figura 4.3. Estrutura química do MEH-PPV.	47
Figura 5.1. Experimento de Varredura-Z absorcivo no caso de $\beta > 0$. À medida que a amostra é deslocada em torno do plano focal (posição Z), a Transmitância Normalizada (TN) é medida pelo detector, e no fim da varredura obtemos uma curva como a mostrada.	50
Figura 5.2. Simulações das curvas de Varredura-Z para os processo de absorção de 2, 3, 4 e 5 fótons, obtidas utilizando equações da Tab. 5.2. Neste caso, a seção de choque efetiva (σ) foi considerada constante.	57
Figura 5.3. Simulações das curvas de Varredura-Z para os processo de absorção de 2, 3, 4 e 5 fótons, obtidas utilizando equações da Tab. 5.2. Neste caso, a intensidade de bombeio foi considerada constante.	58
Figura 5.4. Simulações de ΔT (%) versus intensidade de bombeio para absorção de (a) 2, (b) 3, (c) 4 e (d) 5 fótons. Os respectivos coeficientes angulares obtidos são 1, 2, 3 e 4. Para todas as curvas observa-se um desvio da linearidade para altas intensidades de bombeio, devido à saturação da Transmitância Normalizada	60
Figura 5.5. Comportamento de limitação óptica para os processos de A2F, A3F, A4F e A5F, obtidos utilizando as seções de choque de absorção multi-fotônicas da tabela 5.3.	61

Figura 6.1. Montagem experimental da técnica de Varredura-Z tradicional com AOP para determinação do espectro não linear em comprimentos de onda desde 460 nm até 2200 nm.	63
Figura 6.2. Montagem experimental da técnica de Varredura-Z com luz branca contínua (LBC), que permite a determinação do espectro não linear com uma única varredura.	64
Figura 6.3. Espectro de absorção linear (linha pontilhada) e não linear degenerado da solução de MEH-PPV/clorofórmio. A linha sólida e os círculos abertos foram obtidos através da técnica de Varredura-Z LBC e tradicional, respectivamente.	65
Figura 6.4. (a) Curva de Varredura-Z para a solução de MEH-PPV em 700 nm; (b) Transmitância normalizada para $z = 0$ como função da irradiância para 700 nm. As linhas representam os ajustes teóricos dos pontos experimentais.	67
Figura 6.5. Espectro da seção de choque de absorção de dois fótons degenerados obtidos através da técnica de Varredura-Z de LBC (linha sólida), de Varredura-Z tradicional (círculos abertos) e modelo teórico (linha pontilhada). O detalhe mostra o diagrama de energia de 4 níveis utilizado para descrever o espectro de A2F.	68
Figura 6.6. Espectro de absorção linear do MEH-PPV numa solução de clorofórmio. No detalhe são mostradas as transições de multi-fótons, na qual as setas para cima representam o número de fótons envolvidos no processo de absorção, para um comprimento de onda específico.	72
Figura 6.7. Curvas de Varredura-Z (círculos) do MEH-PPV para excitações em (a) $\lambda = 1400$ nm e (b) $\lambda = 1800$ nm, oriundas dos processos de A3F e A4F, respectivamente. As linhas contínuas representam o ajuste teórico das curvas.	73
Figura 6.8. Espectro das seções de choque de A3F (círculos abertos) e A4F (círculos fechados) do MEH-PPV em clorofórmio.	74
Figura 6.9. Aparato experimental da técnica de fluorescência excitada por absorção de multi-fótons.	75
Figura 6.10. Espectro de fluorescência normalizada do MEH-PPV/clorofórmio excitado via A3F pura (a – 1260 nm), mistura de A3F e A4F (b - 1700) e A4F pura (c - 1800). Intensidade da fluorescência como função da energia do pulso para comprimentos de onda em 1260 nm (d), 1700 nm (e) and 1800 nm (f), as quais correspondem aos espectros em a-c, respectivamente.	76
Figura 7.1. Esquema de fotopolimerização realizada via reações em cadeias.	81

Figura 7.2. Etapas de formação de fotoradicaís Norish tipo I.....	82
Figura 7.3. Etapa de Iniciação, na qual são formados centros ativos.	82
Figura 7.4. Etapa de Propagação, na qual a cadeia aumenta seu tamanho.	83
Figura 7.5. Etapa de Terminação por (a) combinação e (b) desproporção.	83
Figura 7.6. Formação de radicaís de fotoiniciador via absorção de dois fótons.	84
Figura 7.7. Absorção linear e absorção não linear do material ao longo do feixe focalizado. No caso da absorção linear, a absorção ocorre ao longo de todo feixe. Por outro lado, a absorção não linear ocorre apenas na região focal do feixe, onde a intensidade de luz é alta.....	85
Figura 7.8. Diagrama de energia para o processo de A2F e outros processos ocorrendo no estado excitado, em que S_0 , S_1 e T_1 representam o estado fundamental, singleto excitado, e tripleto excitado, respectivamente. (F) representa emissão fluorescente do estado singleto e (P) e fosforescência a partir do estado tripleto. (DE) representam os radicaís desativados através de transferência de energia ou de reação com monômeros.....	86
Figura 7.9. Fluência de fótons (fluxo de fótons versus duração da radiação) para os casos de um pulso intenso de radiação num tempo curto (área vermelha), e para uma radiação não intensa durante um tempo longo (área cinza).....	87
Figura 7.10. Imagem de MEV retirada da ref. ⁽⁸¹⁾ , mostrando a roda de uma microengrenagem encaixada num eixo sob de uma semi-esfera.	91
Figura 7.11. Distribuição da intensidade de luz no foco. A, B e C denotam intensidades menor, igual e maior que o limiar de polimerização (linha pontilhada) para absorção de 2 fótons. C mostra uma intensidade que permite a obtenção de voxel com resolução abaixo do limite de difração.	93
Figura 7.12. Imagem retirada da ref. ⁽⁹²⁾ . Microbomba de engrenagens acionada por uma técnica de manipulação a laser.....	95
Figura 8.1. (a) Curva de Varredura-Z (círculos) em 610 nm do fotoiniciador utilizando uma intensidade de 200 GW/cm ² . A linha sólida representa o ajuste teórico obtido utilizando a equação para A2F. (b) Espectro de absorção linear (linha sólida) do fotoiniciador e seu espectro de A2F degenerados (círculos).....	100
Figura 8.2. (a) Geometria otimizada da molécula de fotoiniciador. (b) Orbital molecular ocupado mais alto (HOMO) e (c) Orbital molecular desocupado mais baixo (LUMO).....	101

Figura 8.3. Estruturas químicas das resinas utilizadas na fotopolimerização: (a) SR 368 e (b) SR 499	102
Figura 8.4. Montagem experimental utilizada na microfabricação por fotopolimerização via absorção de 2 fótons.	103
Figura 8.5. Microscopia eletrônica de varredura das microestruturas fabricadas pelo processo de polimerização via A2F. (a) Visão superior (b) Visão de ângulo de 30° de uma estrutura hemisférica (c) Microestruturas cônicas.....	104
Figura 8.6. Espectro de absorção do filme feito com as resinas acrílicas e com 0,4% de MEH-PPV, do filme de MEH-PPV puro, do filme das resinas acrílicas puras, e de uma solução de MEH-PPV/clorofórmio.....	106
Figura 8.7. Micrografia eletrônica de varredura da microestrutura piramidal feita com SR499, SR368 e MEH-PPV. (a) Visão Superior e (b) Visão lateral.	106
Figura 8.8. Variação da absorbância do MEH-PPV em função da potência de bombeio.	107
Figura 8.9. Montagem experimental para aquisição de imagens e do espectro de fluorescência das microestruturas fabricadas dopadas com MEH-PPV.....	108
Figura 8.10. Imagem de microscopia óptica de uma microestrutura contendo 1% de MEH-PPV (a) sem excitação (b) e com excitação laser de 532 nm, na qual observa-se a fluorescência vermelha típica do MEH-PPV.....	108
Figura 8.11. Espectro de fluorescência da microestrutura mostrada na Fig. 8.10 e de um filme com a mesma composição (70% SR368, 30% SR499 e 1% de MEH-PPV) para referência.	109
Figura 8.12. Seqüência de imagens obtidas por microscopia confocal de uma microestrutura piramidal de base quadrada de 120µm × 120µm, começando (a) pela base, a (b) 32µm e a (c) 48µm da base, seguindo em direção ao vértice.....	110
Figura 8.13. Imagens de microscopia de fluorescência de guias de onda feitos com SR368, SR499 e 1% de MEH-PPV. Observa-se guiamento da luz na microestrutura quando iluminada por um laser CW em 532 nm (a) em seu centro e (b) numa das extremidades.....	111
Figura 8.14. Estrutura química da quitosana.....	112
Figura 8.15. Imagem de microscopia óptica de microestruturas de tamanhos variados produzidas por polimerização via A2F, contendo 10 % de quitosana.....	113

Figura 8.16. Imagem de MEV de microestruturas fabricadas com SR 368, SR 499 e quitosana (10%).	113
Figura 8.17. Diagrama de energia genérico com os estados envolvidos no sinal de espalhamento Raman.	114
Figura 8.18. Espectro de espalhamento Raman para filmes <i>casting</i> de resina sem (linha azul) e com quitosana (linha cinza escuro), e filme de quitosana pura (linha cinza claro).	115
Figura 8.19. (a) Espectro de espalhamento Raman da microestrutura sem quitosana. No detalhe estão mostradas imagens obtidas dos espectros de espalhamento Raman das microestruturas sem quitosana em 1637 cm^{-1} , 1736 cm^{-1} e 1858 cm^{-1} , utilizando como excitação 514 nm. (b) Espectro de espalhamento Raman da microestrutura com quitosana. Observa-se o sinal de <i>offset</i> oriundo da fluorescência da quitosana para região espectral de maior número de onda.	117
Figura 8.20. Dureza na escala Shore D da resina, resina + quitosana, e alguns outros polímeros comerciais para comparação.	118
Figura 8.21. Fotos do sistema de fopolimerização via A2F implantado no Grupo de Fotônica do IFSC. (a) conjunto de espelhos galvo para varredura do feixe na direção x-y (b) translador de amostra na direção z (c) suporte de amostra localizado acima da objetiva utilizada para focalização do feixe laser (d) visão geral da montagem experimental do sistema de fotopolimerização via A2F.	120
Figura 8.22. Primeiras microestruturas fabricadas utilizando montagem experimental do Grupo de Fotônica.	121
Figura 8.23. Detalhe da montagem experimental mostrando suporte de alumínio utilizado para apoiar lâmina de vidro, a qual é presa utilizando fitas adesivas.	122
Figura 8.24. Microestruturas fabricadas via polimerização via A2F com presença de protuberância em sua superfície, indicada pelas setas vermelhas.	122
Figura 8.25. Imagem com maiores detalhes de uma microestrutura como mostrada na Fig. 8.24, na qual a “linha” polimerizada é visível devido a baixa resolução utilizada para movimentar os espelhos galvanométricos, os quais fazem movimentação no plano xy.	123
Figura 8.26. Microestruturas fabricadas por polimerização via A2F depois da implementação de melhoras no sistema. Observa-se um melhor acabamento superficial e ausência dos defeitos observados nas primeiras microestruturas fabricadas.	124

Figura A.1. Seção de choque de absorção de 1 fóton do AzoPTCD, MonothioBZP, PazoPTCD e BuPTCD. Em detalhes estão mostradas suas respectivas estruturas químicas.....	146
Figura A.2. Curvas de Varredura-Z para o AzoPTCD e Monothio BZP em uma solução de TFA (10%-vol). As linhas sólidas representam o ajuste teórico dos dados experimentais utilizando a equação para A2F. No detalhe está mostrado o comportamento linear da variação de Transmitância Normalizada como função da intensidade de bombeio para os quatro DPTC.	147
Figura A.3. Espectro de A2F do (a) AzoPTCD, (b) Monothio BZP, (c) PazoPTCD e (d) BuPTCD em uma solução de 10%-vol. TFA. As linhas sólidas representam o ajuste teórico utilizando o modelo SOS, levando em consideração o diagrama de 4 níveis de energia mostrado no detalhe em (a).	148
Figura A.4. Curvas de limitação óptica do (a) AzoPTCD e (b) Monothio BZP, utilizando como excitação um comprimento de onda 770 nm. As linhas sólidas representam a transmitância linear dos compostos.	149
Figura A.5. Sinal de Fluorescência normalizada excitada via A2F dos DPTC, utilizando um comprimento de bombeio em 770 nm. No detalhe está mostrado a dependência quadrática do sinal de fluorescência versus intensidade de bombeio.	150
Figura A.6. Geometria otimizada do AzoPTCD (a), Monothio BZP (b), PazoPTCD (c) e BuPTCD (d) utilizando método AM1.	151
Figura A.7. Representação dos orbitais moleculares HOMO e LUMO do AzoPTCD (a), MonothioBZP (b), PazoPTCD (c) e BuPTCB (d).	152
Figura B.1. Arranjo experimental para medidas de birrefringência. Utilizamos um laser de He-Ne laser em 632.8 nm como feixe de leitura. O feixe de escrita em 680 e 775 nm é produzido por um amplificador óptico paramétrico. Dois polarizadores cruzados são utilizados para determinar a birrefringência induzida pelo feixe de escrita. A polarização deste é ajustada a 45° do feixe de leitura.	157
Figura B.2. Espectro da seção de choque de A2F do PAzT em DMF.	158
Figura B.3. Evolução temporal da transmissão do feixe de leitura obtida nos filmes de PAzT devido birrefringência induzida por A2F em 680 e 775 nm.	159
Figura B.4. Birrefringência induzida versus irradiância em 775 nm para o filme de PAzT, mostrando a dependência quadrática típica do processo de absorção de dois fótons.	161
Figura C.1. Estrutura química do (a) MEH-PPV, (b) PAzT, e (c) POT.	165

Figura C.2. Curvas experimentais de Varredura-Z para o PAzT obtidas em 500, 480 e 464 nm, utilizando uma potência média de 3.6 mW	166
Figura C.3. Seção de choque do estado fundamental (σ_{01} : linha pontilhada), Transmitância Normalizada experimental (círculos abertos) e teórica (linha sólida) como função do comprimento de onda de excitação para (a) MEH-PPV, (b) PAzT e (c) POT. A TN teórica foi obtida utilizando o diagrama de energia de três níveis mostrado na Fig. C.4. O detalhe em (c) mostra os valores de σ_{1n} como função do comprimento de onda de excitação para o POT, obtido através do ajuste teórico da TN experimental.	167
Figura C.4. Diagrama de energia de três níveis utilizado para explicar a transparência induzida nos polímeros conjugados e ajustar os dados experimentais.	170

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 - Potência do feixe Gaussiano na saída da amostra.	54
Tabela 5.2 - Transmitância Normalizada (TN) para os processos de absorção de 2, 3, 4 e 5 fótons.	55
Tabela 5.3 - Irradiâncias, coeficientes de absorção não linear (α_n) e seções de choque de absorção multi-fotônicas (σ_{AnF}) utilizados nas curvas da Fig. 5.2.	57
Tabela 5.4 - Coeficientes de absorção não linear (α_n) e seções de choque de absorção multi-fotônicas (σ_{AnF}) utilizados nas curvas da Fig. 5.3.	59
Tabela A.1 - Parâmetros espectroscópicos utilizados no modelo SOS.	149
Tabela A.2 - Energias dos orbitais HOMO-1, HOMO, LUMO e LUMO+1 dos DPTC. ...	152
Tabela C.1- Parâmetros de entrada utilizados nos ajuste teóricos dos espectros de Transmitância Normalizada.	168

SUMÁRIO

Capítulo 1 Introdução.....	21
Capítulo 2 Alguns aspectos da óptica não linear.....	25
2.1 Introdução	25
2.2 Materiais ópticos não lineares.....	26
2.3 Interação da luz com o meio material	27
2.4 Meio óptico não linear	29
Capítulo 3 Absorção de 2 fótons	33
3.1 Perspectiva histórica	33
3.2 Conceitos básicos sobre a absorção de 2 fótons (A2F).....	34
3.3 Engrandecimento por ressonância da absorção de 2 fótons.....	37
3.4 Aplicações envolvendo A2F	38
Capítulo 4 Polímeros conjugados	43
4.1 Introdução	43
4.2 Ligações e elétrons e	43
4.3 Polímeros condutores e luminescentes	45
4.4 MEH-PPV	46
Capítulo 5 A técnica de Varredura-Z	49
5.1 Introdução	49
5.2 Análise teórica da técnica de Varredura-Z para absorção de 3, 4 e 5 fótons	51
5.2.1 Obtenção das expressões de Transmitância Normalizada para absorção de 3, 4 e 5 fótons.....	51
5.2.2 Simulações das curvas de Varredura-Z com as expressões de Transmitância Normalizada	56
5.3 Outras simulações utilizando as expressões de Transmitância Normalizada	59
5.4 Conclusões	62
Capítulo 6 Absorção de multi-fótons no MEH-PPV	63
6.1 Absorção de 2 fótons no MEH-PPV	63

6.1.1 Absorção linear no MEH-PPV	65
6.1.2 Espectro da seção de choque de A2F	66
6.1.3 Modelo de Soma de Estados (SOS).....	68
6.2 Absorção de 3 e 4 fótons no MEH-PPV	70
6.2.1 Introdução à absorção de 3 e 4 fótons	70
6.2.2 Espectro da seção de choque de A3F e A4F	71
6.2.3 Fluorescência excitada via A3F e A4F	75
6.3 Conclusões.....	77
 Capítulo 7 Fotopolimerização via absorção de 2 fótons.....	79
7.1 Introdução.....	79
7.2 Alguns aspectos da fotopolimerização via absorção de 2 fótons	80
7.2.1 Fotoiniciação e fotopolimerização.....	80
7.2.2 Fotopolimerização induzida por absorção de 2 fótons	83
7.3 Trabalhos pioneiros de microfabricação.....	85
7.3.1 Primeiras propostas	85
7.3.2 Evidência do processo de A2F	86
7.3.3 Energia do pulso, laser oscilador e amplificação regenerativa.....	87
7.3.4 Intervalo da potência dinâmica.....	88
7.3.5 Viscosidade das resinas	90
7.4 Limite de difração.....	91
7.5 Mecanismos de supressão de radical	93
7.6 Algumas aplicações envolvendo fotopolimerização por A2F	94
7.7 Produção em escala e replicação de microestruturas.....	97
 Capítulo 8 Microestruturas fabricadas por fotopolimerização via absorção de 2 fótons.....	99
8.1 Espectro de absorção de 2 fótons do fotoiniciador utilizado.....	99
8.2 Microestruturas fabricadas sem dopagem	102
8.3 Microestruturas dopadas com polímeros ativos	105
8.3.1 Fotopolimerização de microestruturas dopadas com MEH-PPV	105
8.3.2 Fotopolimerização de microestruturas dopadas com quitosana	111
8.4 Montagem de um sistema de fotopolimerização via A2F no Grupo de Fotônica	119
8.5 Conclusões.....	124

Capítulo 9 Conclusões e perspectivas.....	127
Referências.....	129
 Apêndice A Absorção de 2 fótons em derivados de perileno tetracarboxílico	143
A.1 Resumo.....	143
A.2 Introdução	144
A.3 Procedimento experimental.....	144
A.4 Resultados e discussões.....	145
A.5 Conclusões	153
 Apêndice B Birrefringência induzida via absorção de 2 fótons no PAzT	155
B.1 Resumo	155
B.2 Introdução.....	155
B.3 Procedimento experimental.....	156
B.4 Resultados e discussões.....	157
B.5 Conclusões	161
 Apêndice C Transparência opticamente induzida em polímeros conjugados.....	163
C.1 Resumo	163
C.2 Introdução.....	163
C.3 Procedimento experimental.....	165
C.4 Resultados e discussões.....	165
C.5 Conclusões	171
 Apêndice D Produção bibliográfica.....	173
D.1 Artigos em revistas internacionais	173
D.2 Trabalhos em congressos internacionais.....	175
D.3 Trabalhos em congressos nacionais	175

Toda a nossa ciência, comparada com a realidade, é primitiva e infantil – e, no entanto, é a coisa mais preciosa que temos.
Albert Einstein (1879-1955)

Capítulo 1 Introdução

A palavra laser é um acrônimo de sua característica mais significativa: *light amplification by stimulated emission of radiation* ou amplificação de luz pela emissão estimulada de radiação. Existem diversos tipos de lasers, mas todos eles possuem um elemento crucial: um material capaz de amplificar a radiação. Este material é chamado de meio de ganho, porque a radiação ganha energia ao passar por ele. O princípio físico responsável por esta amplificação é chamado de emissão estimulada, e foi descoberto por Albert Einstein em 1916. Desde cedo já se reconhecia que o laser representaria um passo tecnológico e científico de grande magnitude, mesmo antes de sua construção em 1960 por T. H. Maiman. O prêmio Nobel de 1964 em física dado a C. H. Townes, N. G. Basov e A. M. Prokhorov levou a citação: “pelo trabalho fundamental no campo da eletrônica quântica, o qual levou a construção de osciladores e amplificadores baseados no princípio do laser-maser”. Desde então, estes osciladores e amplificadores têm motivado e ajudado o trabalho de milhares de cientistas e engenheiros.⁽¹⁾

A invenção do laser também propiciou o nascimento de diversos campos de pesquisa, incluindo a óptica não linear. Mais especificamente, seu nascimento se deu através do experimento de geração de segundo harmônico por Franken *et al.*⁽²⁾ Com a utilização de lasers em materiais, observou-se que as altas intensidades luminosas podem alterar suas propriedades ópticas, como por exemplo, seu índice de refração e de absorção. Estes efeitos têm aplicações diretas na área de fotônica, sendo esta uma ciência multidisciplinar que tem atraído intensa atenção de cientistas e engenheiros devido à sua potencial aplicação em áreas de tecnologia da informação e processamento de imagem. A fotônica é análoga a eletrônica, e descreve a tecnologia na qual fótons, ao invés de elétrons, são utilizados para coletar, armazenar, transmitir e processar informação.⁽³⁾ Exemplos de fenômenos ópticos que são potencialmente úteis neste contexto são a habilidade de alterar a frequência ou cor da luz,

amplificar uma fonte de luz utilizando outra, chaveá-la ou alterar suas características de transmissão através de um meio, dependendo da intensidade da luz. Este potencial para aplicações em dispositivos motiva tanto pesquisas fundamentais quanto aplicadas no campo da óptica não linear.⁽³⁾

O forte campo elétrico dos lasers cria uma resposta de polarização que é não linear, e que pode agir como uma fonte de novos campos ópticos com propriedades alteradas. Dentre os processos ópticos não lineares bastante estudados está o dobramento de frequência. No campo do armazenamento de informação óptica, este processo pode converter luz na região do infravermelho (IR) de um laser de diodo em luz azul ou ultravioleta (UV). Uma vez que o tamanho da cintura do feixe focalizado é proporcional ao comprimento de onda, a geração de segundo harmônico pode aumentar a capacidade de armazenar informação em discos ópticos.

Outro campo de grande interesse na óptica não linear é o processo de absorção multifotônica (por exemplo, dois, três ou quatro fótons), que tem uso nas áreas de ação laser por conversão ascendente de energia, microscopia de fluorescência, armazenamento óptico e microfabricação.⁽⁴⁾ Devido a absorção de dois fótons apresentar uma dependência quadrática com a intensidade (no caso de absorção de três fótons esta dependência é cúbica), a absorção não linear é seletiva espacialmente, ou seja, confinada ao volume focal no qual a intensidade de pico é bastante elevada (centenas de GW/cm^2 , por exemplo), fazendo com este processo seja empregado na fabricação de micro e nanoestruturas poliméricas.^(5,6) Isto ocorre porque o tamanho do elemento polimerizado fica restrito ao tamanho do volume focal do laser, o que permite a fabricação de microdispositivos funcionais, um dos objetos de estudo desta tese. Além do campo da fotônica, há diversas outras aplicações importantes da óptica não linear. Uma destas aplicações são os limitadores ópticos, que utilizam a dependência da transmissão de luz com a intensidade incidente, sendo utilizados para a proteção de olhos e sensores contra a incidência de pulsos laser de alta intensidade.⁽⁷⁾ Neste caso, o meio torna-se não transparente para um nível crítico de intensidade de luz.

Nesta tese, estudamos o processo de absorção multifotônica em polímeros e resinas poliméricas, abordando tanto aspectos fundamentais quanto aplicações tecnológicas. Com relação aos aspectos fundamentais, estudamos processos de absorção multifotônica (absorção de dois, três e quatro fótons) no polímero conjugado MEH-PPV (*poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene)*), utilizando a técnica de Varredura-Z absorciva com pulsos ultracurtos. Os dados obtidos buscaram traçar relações entre os níveis de energia do polímero e suas propriedades ópticas não lineares, visando potenciais aplicações em dispositivos fotônicos. Na vertente mais aplicada do projeto, estudamos a fotopolimerização

de resinas poliméricas comerciais através do processo de absorção de dois fótons. Este promissor método utilizado na microfabricação de dispositivos tem se mostrado uma ferramenta útil na confecção de diferentes tipos de estruturas, como cristais fotônicos, microatuadores mecânicos, etc.^(6,8,9) Além da fabricação de microestruturas convencionais, fizemos a dopagem das microestruturas com MEH-PPV, objetivando a fabricação de microestruturas opticamente ativas, para aplicações na área de fotônica, como microleds, microguias de onda, etc. Também fizemos a dopagem da resina base com quitosana, um polímero biocompatível,⁽¹⁰⁻¹²⁾ visando aplicações médicas.

Esta tese está organizada da seguinte maneira: no Capítulo 2 são apresentadas algumas noções básicas de óptica não linear e aplicações, dentro do contexto de materiais orgânicos. No capítulo 3 descrevemos especificamente o processo de absorção de dois fótons, sua perspectiva histórica, conceitos e características, e também mostramos as inúmeras aplicações tecnológicas deste processo, devido à alta seletividade espacial da absorção. Os polímeros são tratados no capítulo 4, abordando definições básicas sobre polímeros conjugados, orbitais moleculares etc. Neste capítulo também tratamos do MEH-PPV, o polímero condutor e luminescente aplicado tanto no estudo da absorção multifotônica, bem como na parte aplicada de dopagem de resinas para fotopolimerização. O capítulo 5 descreve a técnica de Varredura-Z utilizada para caracterizar a absorção não linear de materiais. Também apresentamos as expressões da Transmitância Normalizada, desenvolvidas neste trabalho, utilizadas nos ajustes experimentais para obtenção das seções de choque de absorção de 3, 4 e 5 fótons de materiais. Utilizando as equações desenvolvidas, mostramos as curvas simuladas de Varredura-Z, e também de limitação óptica. No capítulo 6 são mostrados os resultados referentes ao espectro da seção de choque de absorção de 2, 3 e 4 fótons do MEH-PPV, bem como os valores das seções de choque de absorção, obtidos utilizando as equações desenvolvidas no capítulo 5. Também descrevemos as características espectroscópicas dos espectros de absorção de multi-fótons e das curvas de fluorescência excitada via absorção multi-fotônica. No capítulo 7 introduzimos os conceitos básicos de fotopolimerização via absorção de dois fótons, bem como os parâmetros físicos e químicos envolvidos no processo, que servirão de base para o capítulo seguinte. Também mostramos as inúmeras possibilidades de aplicações para este processo, as quais incluem cristais fotônicos, microdispositivos mecânicos, etc. No Capítulo 8 mostramos as microestruturas fabricadas neste trabalho, e a caracterização do fotoiniciador utilizado na polimerização. Também mostramos os resultados das microestruturas fabricadas dopadas com MEH-PPV e com quitosana, visando aplicações fotônicas e biomédicas, respectivamente. Ainda neste capítulo, descrevemos as etapas de

implementação da técnica de fotopolimerização via A2F no Grupo de Fotônica do IFSC-USP, bem como imagens das primeiras microestruturas fabricadas. No capítulo 9 são apresentadas algumas considerações finais e sugestões de trabalhos futuros. Finalmente, nos apêndices são apresentados alguns trabalhos extras realizados durante o período do doutorado, bem como a produção bibliográfica resultante da tese.

A intuição, não testada e não comprovada, é uma garantia insuficiente da verdade

Bertrand Russel, *Mysticism and logic* (1929)

Capítulo 2 Alguns aspectos da óptica não linear

2.1 Introdução

A invenção do laser propiciou o nascimento de diversos campos de pesquisa, incluindo a óptica não linear. Mais especificamente, seu nascimento se deu através do experimento de geração de segundo harmônico por Franken *et al.*⁽²⁾, no qual se propagou um feixe laser de rubi em 694,2 nm por um cristal de quartzo, e observou-se radiação ultravioleta do cristal em 347,1 nm. Com a utilização de lasers em materiais, observou-se que as altas intensidades luminosas podem alterar suas propriedades ópticas, como por exemplo, seu índice de refração e coeficiente de absorção. Estes efeitos têm aplicação direta na área de fotônica, uma ciência multidisciplinar que tem atraído intensa atenção de cientistas e engenheiros devido à sua potencial aplicação em áreas de tecnologia da informação e processamento de imagem. Fotônica é análoga à eletrônica, e descreve a tecnologia na qual fótons, ao invés de elétrons, são utilizados para coletar, armazenar, transmitir e processar informação.⁽³⁾ Exemplos de fenômenos ópticos que são potencialmente úteis neste contexto são a habilidade de alterar a frequência ou cor da luz, amplificar uma fonte de luz utilizando outra, chaveá-la, ou alterar suas características de transmissão através de um meio, dependendo da intensidade da luz. É este potencial de fornecer estas possibilidades em materiais e dispositivos que motiva muita da pesquisa fundamental e aplicada no campo da óptica não linear.⁽³⁾ Neste capítulo, faremos uma descrição semi-quantitativa da interação da luz com a matéria, utilizada como base para o entendimento da óptica não linear. Os princípios básicos da teoria eletromagnética que descrevem as propriedades da luz e as equações constitutivas que descrevem sua interação com o meio material também são apresentadas.

2.2 Materiais ópticos não lineares

Basicamente, todos os materiais exibem fenômenos ópticos não lineares. Isto inclui todas as formas de matéria – gases, líquidos e sólidos. Contudo, a potência do campo óptico requerido para observar estes efeitos varia de muitas ordens de magnitude, dependendo da natureza da estrutura eletrônica dos átomos e moléculas constituintes do meio, seu comportamento dinâmico, sua simetria e detalhes do arranjo geométrico de seus elementos constituintes.⁽³⁾ Os materiais ópticos não lineares, do ponto de vista de dispositivos, são geralmente sólidos e devem cumprir com uma série de requerimentos para usos práticos, como, por exemplo, estabilidade física e química à altas intensidades de luz e às condições ambientes.

Materiais moleculares consistem de unidades moleculares ligadas quimicamente, que interagem no volume através de interações de Van der Waals. Muitos polímeros e cristais orgânicos tipificam esta classe de materiais. Para esta classe de materiais, a não linearidade óptica é primariamente derivada da sua estrutura molecular. A expressão da não linearidade é altamente dependente do arranjo geométrico das moléculas no meio, no caso de processos não lineares de segunda ordem, mas bem menos para o caso de não linearidades de terceira ordem.⁽³⁾ Pode-se definir coeficientes não lineares microscópicos (hiperpolarizabilidades moleculares) que são equivalentes da susceptibilidade óptica não linear do volume. Na verdade, a susceptibilidade volumétrica pode ser diretamente relacionada à susceptibilidade dos materiais constituintes. O passo inicial para otimizar as propriedades ópticas não lineares destes materiais é a nível de controle molecular, a qual requer um entendimento detalhado da relação entre estrutura eletrônica molecular e polarização não linear induzida na molécula. A segunda maior classe de materiais são os materiais volumétricos (*bulk materials*). As não linearidades destes materiais surgem dos elétrons não associados com os núcleos individuais, mas sim, pela característica volumétrica, como é o caso dos metais e semicondutores.⁽³⁾

Comparado aos materiais ópticos não lineares inorgânicos mais tradicionais, a história dos orgânicos, ou em geral moleculares, é mais recente. Materiais orgânicos vêm sendo reconhecidos como materiais do futuro, devido à sua natureza molecular combinada a versatilidade em sua síntese química, a qual pode ser utilizada para maximizar a sua resposta não linear e outras propriedades. Devido a sua estrutura química peculiar, formada por ligações π , materiais orgânicos exibem as maiores não linearidades ópticas não ressonantes,

como será discutido em detalhes no Capítulo 4. Para sistemas inorgânicos, efeitos óticos não lineares de maior ordem são ressonantes (absorcivos). Portanto, a dissipação de calor tende a limitar o tempo do ciclo de dispositivos fabricados com estes materiais. Para muitas aplicações de dispositivos, como em processamento de sinais puramente óticos,⁽¹³⁾ o tempo de resposta ótica não linear é uma consideração importante. Uma não linearidade ótica eletrônica não ressonante, por sua natureza, teria o tempo de resposta mais rápido, limitado apenas pela largura do pulso do laser. Com a tecnologia de laser atual, respostas de femtossegundos são observadas em polímeros orgânicos.⁽³⁾ Em contraste, não linearidades óticas ressonantes tem tempos de resposta limitadas pelo tempo de vida da excitação. Outras desvantagens associadas com não linearidades óticas ressonantes são depleção da população do estado fundamental devido à absorção e danos térmicos. Outras complicações surgem devido a não linearidades induzidas termicamente, associadas com mudanças no índice de refração, as quais podem dominar a não linearidade ótica eletrônica intrínseca. Da discussão acima, fica claro que os materiais óticos não lineares são bastante promissores para aplicações tecnológicas

2.3 Interação da luz com o meio material

Um meio molecular, como um cristal orgânico ou sólido polimérico, é geralmente não condutor e não magnético, e seus elétrons são considerados como sendo fortemente ligados ao núcleo. Para um meio deste tipo, a interação com a luz pode ser tratada como um meio dielétrico sujeito a um campo elétrico. Esta aproximação é algumas vezes referida como aproximação de dipolo elétrico, uma vez que a distribuição de carga induzida na molécula pelo campo pode ser aproximada por aquela de um dipolo induzido. O campo aplicado polariza as moléculas no meio, deslocando-as de suas posições de equilíbrio, e induz um momento de dipolo, μ_{ind} , dado por:

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

sendo e a carga eletrônica e r o deslocamento induzido pelo campo. A polarização volumétrica total P resultante do dipolo induzido é dado por:

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

sendo N a densidade eletrônica.

O campo elétrico dentro do material é reduzido pela polarização que se opõe ao campo aplicado externamente. A redução na intensidade do campo no elemento de volume contendo a molécula de interesse é dado pelo fator $1 + \varepsilon$, sendo ε definido como a constante dielétrica do meio. Se a intensidade do campo é relativamente baixa, a polarização do meio é linear com o campo aplicado. A polarização linear é geralmente expressa em termos da susceptibilidade $\chi^{(1)}$ como:

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

sendo a constante de proporcionalidade $\chi^{(1)}$ relacionada à constante dielétrica, ε , por:

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

A susceptibilidade é um tensor de segunda ordem porque relaciona todas as componentes do vetor polarização às componentes do vetor campo elétrico. Ela contém todas as informações sobre o meio necessárias para relacionar a polarização em uma direção particular às várias componentes cartesianas de um vetor campo elétrico em uma direção arbitrária.

As propriedades ondulatórias da luz são descritas por um campo eletromagnético oscilante. A natureza oscilatória da componente elétrica pode ser descrita no domínio do tempo como um campo elétrico propagante $E(r, t)$, o qual é variante no espaço r e no tempo t . Conseqüentemente, a resposta do material expressa pela polarização P e sua susceptibilidade linear são quantidades variantes no tempo e espaço. Alternativamente, pode-se usar a representação no domínio da frequência, na qual o campo elétrico $E(\omega, k)$ é descrito por uma frequência de oscilação ω e um vetor de propagação k . Ambas as representações são válidas para entendermos diversos fenômenos ópticos.

A constante dielétrica $\varepsilon(\omega)$ para um meio óptico linear em frequência óptica é relacionado a susceptibilidade óptica linear $\chi^{(1)}$ por uma equação análoga a (2.4), exceto que

$\chi^{(1)}$, especificado para ser o valor apropriado para a frequência óptica, $\chi^{(1)}(\omega)$, e portanto $\varepsilon(\omega)$, descreve a resposta óptica linear do meio. Fenômenos como absorção e refração são explicados por esta relação. A resposta óptica de um meio é representada, equivalentemente, por seu índice de refração. Para um meio isotrópico, temos que:

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

Devido à ressonância em moléculas e sólidos, associados com movimentos nucleares e eletrônicos, o índice de refração e, portanto, a constante dielétrica, são quantidades complexas. Próximo a uma ressonância, correspondente a uma absorção eletrônica, por exemplo, o índice de refração é dado por:

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

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

2.4 Meio óptico não linear

Quando um meio é sujeito a um campo elétrico intenso, como aquele de um laser, a resposta da polarização do material não é adequadamente descrita pela Eq. (2.3). Assumindo que a polarização do meio é fraca comparada às forças de ligação entre os elétrons e os núcleos, pode-se expressar a polarização numa série de potências do campo E , como:

$$P = \chi^{(1)} \cdot E + \chi^{(2)} EE + \chi^{(3)} EEE + \quad (2.7)$$

Na Eq. (2.7), o termo que é quadrático com o campo elétrico E descreve o primeiro efeito não linear. O coeficiente $\chi^{(2)}$, relacionando ao termo quadrático da polarização no

campo elétrico, é chamado de susceptibilidade não linear de segunda ordem. Sua magnitude descreve a intensidade do processo de segunda ordem. O termo $\chi^{(3)}$ refere-se a segunda susceptibilidade não linear, descrevendo processos de terceira ordem. Os termos que descrevem processos não lineares de maior ordem são bastante difíceis de serem observados experimentalmente. Por esta razão, vamos limitar a discussão até termos de terceira ordem. Assim, a Eq. 2.7 pode ser reescrita como:

$$P = \chi_{eff} E \quad (2.8)$$

que é análoga a Eq. (2.3), exceto pelo fato que χ_{eff} é agora dependente da intensidade do campo aplicado. Para ondas ópticas, este efeito tem consequências importantes. Trocando $\chi^{(1)}$ por χ_{eff} nas Eq. (2.5), vemos que o índice de refração n é dependente da amplitude do campo elétrico, e como consequência, da intensidade aplicada

A manifestação do comportamento não linear pode ser vista claramente ao substituir um campo oscilatório senoidal, do tipo $E_{(z,t)} = E_0 \cos(\omega t - kz)$, na expansão da polarização dada pela Eq. (2.7), fornecendo:

$$P = \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - kz) + \chi^{(2)} E_0^2 \cos^2(\omega t - kz) + \chi^{(3)} E_0^3 \cos^3(\omega t - kz) \dots \quad (2.9)$$

Utilizando identidades trigonométricas apropriadas para $\cos^2 \theta$ e $\cos^3 \theta$, obtemos:

$$\begin{aligned} P = & \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - kz) + \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_0^2 [1 + \cos(2\omega t - 2kz)] \\ & + \chi^{(3)} E_0^3 \left[\frac{3}{4} \cos(\omega t - kz) + \frac{1}{4} \cos(3\omega t - 3kz) \right] \dots \end{aligned} \quad (2.10)$$

A Eq. (2.10) mostra a presença de novas componentes de frequência devido a polarização não linear. O termo de segunda ordem origina uma contribuição independente da frequência, e uma dependente da frequência em 2ω . A primeira contribuição sugere que uma polarização DC deve aparecer em uma material não linear de segunda ordem quando irradiado por altas intensidades. Este fenômeno é conhecido como retificação óptica. A contribuição em 2ω corresponde a geração de segundo harmônico. O termo de terceira ordem da Eq. (2.10)

origina uma contribuição nas frequências ω e 3ω . O termo na frequência 3ω corresponde a geração de terceiro harmônico, enquanto que a contribuição em ω descreve uma contribuição não linear para a polarização com a mesma frequência do campo incidente. É importante observar que os termos de ordem ímpar e par na Eq. (2.10) originam respostas não lineares bastante distintas, e que as contribuições dos diferentes termos da polarização total do meio são preditas por propriedades de simetria distintas do meio. Por exemplo, a contribuição de $\chi^{(2)}$ é somente observada em meios não centro simétricos, como cristais e interfaces entre diferentes materiais, enquanto $\chi^{(3)}$ pode vir de qualquer meio, indiferente da simetria.^(3,14)

Como mencionado, o termo de terceira ordem (correspondente a $\chi^{(3)}$) origina uma contribuição não linear na mesma frequência ω de excitação, o qual induz uma mudança não linear no índice de refração: a parte real refere-se à refração não linear, e a parte imaginária à absorção não linear,^(3,15) mais especificamente a absorção de dois fótons, de interesse neste trabalho. Assim, ao se utilizar uma fonte de luz intensa, e no caso do meio apresentar o processo de absorção de dois fótons, o coeficiente de absorção efetivo do material pode ser descrito como $\alpha(I) = \alpha_0 + \beta I$, onde β (ou α_2) está relacionado com a parte imaginária de $\chi^{(3)}$. A relação entre β e $\chi^{(3)}$ pode ser expressa por:^(1,16)

$$\text{Im } \chi^{(3)} = \frac{2n_0^2 \epsilon_0 c^2}{3\omega} \beta \quad (2.11)$$

São inúmeras as aplicações envolvendo o processo de absorção de dois fótons (ou mais fótons), desde microfabricação de estruturas através da fotopolimerização via absorção de dois fótons, limitação óptica, microscopia por fluorescência multi-fotônica, fototerapia dinâmica, entre outras.^(14,17) No próximo capítulo descreveremos em mais detalhes o processo de absorção de dois fótons, as regras de seleção da mecânica quântica envolvidas no processo não linear, e também mostraremos suas diversas aplicações tecnológicas.

É mais freqüente que a confiança seja gerada pela ignorância do que pelo conhecimento: são os que conhecem pouco, e não os que conhecem muito, os que afirmam tão positivamente que este ou aquele problema nunca será solucionado pela ciência.

Charles Darwin, Introdução, *The descent of man* (1871)

Capítulo 3 Absorção de 2 fótons

3.1 Perspectiva histórica

A teoria da absorção simultânea de 2 fótons foi desenvolvida teoricamente em 1931 por M. Goppert-Mayer, durante sua tese de doutorado na *Gottingen University*. Em seu trabalho pioneiro, supervisionado pelo físico Max Born, ela previu teoricamente que um átomo ou molécula poderia sofrer uma transição eletrônica através do processo de absorção de 2 fótons (A2F). Sua predição foi baseada nos princípios da teoria quântica, e o ponto chave para seu argumento foi introduzir o conceito de estado intermediário virtual. Baseado neste conceito, a autora derivou uma expressão para a probabilidade de A2F, a qual envolveu a soma sobre todos os auto-estados do sistema atômico ou molecular. Esta probabilidade era muito pequena para ser medida pela excitação com luz convencional.⁽⁴⁾ Por exemplo, consideremos o caso da Rodamina B, uma molécula bastante conhecida e absorvedora de 1 e 2 fótons. Sob exposição à luz solar, esta molécula absorve 1 fóton, através do processo de absorção de 1 fóton (A1F), a cada 1 segundo aproximadamente. Nas mesmas condições de intensidade, esta molécula absorverá um par de fótons, através do processo de A2F, a cada 10 milhões de anos. Já a absorção de um trio de fótons, através do processo de absorção de três fótons (A3F), não é esperado que ocorra em toda a idade do universo.⁽¹⁸⁾ Contudo, se utilizarmos um laser que produz pulsos de femtossegundos ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$), cuja intensidade de pico pode chegar a centenas de GW/cm^2 quando focalizado, a taxa de A2F desta mesma molécula pode atingir um valor de $10^{-2}/\text{s}$, muito mais próxima da realidade do laboratório e possível de ser medida.

Como consequência da alta intensidade requerida para a observação do processo de A2F, este processo não havia sido observado experimentalmente até o advento do laser, no começo dos anos 60. Mais especificamente, um ano depois da invenção do laser, Kaiser *et al.* reportou a primeira observação experimental de fluorescência induzida via A2F em uma amostra de cristal de $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{+2}$. Neste experimento, utilizou-se um laser pulsado de Rubi com comprimento de onda de 694.3 nm.⁽¹⁹⁾ Esta foi a primeira evidência experimental da predição feita 30 anos antes por Goppert-Mayer. Desde então, se deu início a uma nova área de pesquisa para cientistas e engenheiros, com diversas aplicações tecnológicas, como será mostrado neste capítulo.

3.2 Conceitos básicos sobre a absorção de 2 fótons (A2F)

Quando luz passa pela molécula, pode haver formação de um estado intermediário virtual que persiste por um período de tempo bastante curto (da ordem de alguns femtossegundos). A A2F pode ocorrer se um segundo fóton chegar antes do decaimento deste estado virtual. A probabilidade de A2F apresenta uma dependência quadrática com a intensidade da luz, ocorrendo apenas em regiões onde a intensidade luminosa é bastante elevada. A Fig. 3.1, retirada da ref. ⁽²⁰⁾, ilustra esta característica, na qual vemos uma solução com corante fluorescente sendo excitada por dois feixes lasers focalizados, via A1F e A2F. No caso da excitação via A1F, há absorção de luz pelo corante ao longo de todo caminho óptico, razão pela qual vemos uma emissão não localizada. Ao contrário, no caso da A2F, a absorção de luz ocorre apenas em regiões de alta intensidade, próximas do foco, motivo pelo qual vemos fluorescência localizada apenas no volume focal.

Figura 3.1. Imagem retirada da ref. ⁽²⁰⁾. Fluorescência obtida por excitação via A1F e A2F em uma solução com corante. Observa-se emissão localizada no caso de A2F, uma vez que este processo ocorre apenas na região focal, de alta intensidade de luz.

Portanto, a A2F envolve a interação combinada de ambos fótons, os quais combinam suas energias para produzir uma excitação eletrônica análoga aquela convencionalmente causada por um fóton de menor comprimento de onda. Diferente da A1F, o processo de A2F depende da sobreposição espacial e temporal dos fótons incidentes, e apresenta uma dependência quadrática com a intensidade de luz. A transição via A2F pode ser descrita por 2 mecanismos distintos, dependendo da polaridade da molécula, conforme descrito a seguir.^(17,21)

Para moléculas não polares, com um estado absorvedor real próximo em energia a um estado intermediário virtual (criado pela absorção do primeiro fóton), somente estados excitados que são proibidos por A1F podem ser populados por A2F, de acordo com as regras de seleção ^(17,21) (Tipo I, na Fig. 3.2). A probabilidade de que o estado absorvedor real de mais baixa energia contribua para a formação do estado intermediário virtual é predito pelo Princípio da Incerteza de Heisenberg, dado por: ^(1,17)

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} = \frac{h}{4\pi} \quad (3.1)$$

na qual ΔE é a diferença de energia entre o estado real e o estado virtual e Δt é o tempo de vida do estado virtual. Isolando Δt obtemos:

$$\Delta t \geq \frac{h}{4\pi\Delta E} \quad (3.2)$$

Se considerarmos, por exemplo, uma diferença de energia de 1.78 eV entre o estado real e o virtual (correspondente a um fóton com $\lambda = 700$ nm), e sabendo que $\Delta E = h\nu$, substituindo na Eq. (3.2) obtemos $\Delta t \geq 1.85 \times 10^{-16}$ s. Ou seja, utilizando esta equação podemos prever que o estado absorvedor real contribui para a formação do estado virtual por um tempo de ~ 0.2 fs, com uma probabilidade de transição proporcional a $\Delta\mu^2$, sendo $\Delta\mu$ a diferença de momento de dipolo entre os estado fundamental e excitado. A seção de choque de A2F é geralmente expressa em unidades de Goeppert-Mayer (GM), sendo $1 \text{ GM} = 1 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{molécula}^{-1}$.

Figura 3.2. Processo de absorção de 2 fótons simultâneos, do tipo I e tipo II.

Em contraste, uma forte A2F pode ocorrer em moléculas polares por um mecanismo diferente (Tipo II na Fig. 3.2), na qual uma grande mudança no momento de dipolo ocorre com excitação de elétrons do estado fundamental para o estado excitado.^(17,21) Estados permitidos via A1F podem então também ser acessados via A2F (cuja transição é proibida para Tipo I, na Fig. 3.2), e o tempo de vida do estado virtual é proporcional a $\Delta\mu^2$, enquanto que a probabilidade de transição é proporcional a $\Delta\mu^4$.^(17,21) Neste caso, tanto o estado fundamental quanto o excitado participam na formação do estado virtual, aumentando a A2F.

3.3 Engrandecimento por ressonância da absorção de 2 fótons

Uma característica importante que vale para todas as absorções multifotônicas é o engrandecimento por ressonância da não linearidade.^(22,23) Geralmente, a transição via A1F tem um papel importante no espectro de A2F, mesmo quando o estado intermediário não é populado pela transição. Segundo a teoria da perturbação, a seção de choque de A2F na frequência ν_p é dada por:^(24,25)

$$\sigma_{A2F}(\nu_p) = \frac{(2\pi)^4 \nu_p^2}{(hc)^2} g(2\nu_p) |S_{f0}|^2 \quad (3.3)$$

na qual c e h são as velocidade da luz e a constante de Planck, respectivamente. O termo $g(2\nu_p)$ denota a forma de linha normalizada da transição de A2F, e S_{f0} o tensor de absorção de 2 fótons. $g(2\nu_p)$ descreve a forma de banda da absorção de 2 fótons, e é usualmente tomado com uma Lorenziana e descrito por:

$$g(2\nu_p) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_{f0}}{(\nu_{f0} - 2\nu_p)^2 + \Gamma_{f0}^2} \quad (3.4)$$

sendo ν_{f0} a frequência de transição do estado excitado. Analisando o denominador da Eq. (3.4), vemos que a banda de absorção de 2 fótons é centrada na frequência da radiação óptica que apresenta a metade da frequência do estado real final.

Levando em conta apenas um estado intermediário j no cálculo da Soma de Estados, (*SOS* ou *Sum-Over-States*) o tensor de absorção de 2 fótons entre o estado fundamental, 0 , e o estado excitado final, f , pode ser descrito por:^(23,24)

$$|S_{0f}|^2 = \frac{4}{5} \frac{|\mu_{j0}|^2 |\mu_{jf}|^2}{(\nu_{j0} - \nu_p)^2 + \Gamma_{j0}^2} \quad (3.5)$$

na qual μ_{j_0} e μ_{ff} representam os momentos de dipolo de transição entre os estados. As quantidades ν_{j_0} e Γ_{j_0} descrevem respectivamente a frequência de transição e o fator de amortecimento do estado intermediário real, que equivale à largura de banda. Pode-se descrever o fenômeno de engrandecimento através do denominador da Eq. (3.5), que contém as frequências do estado intermediário e do campo óptico (entre parênteses). Quando a energia desse campo se aproxima da do estado intermediário, ν_{j_0} , a parte entre parênteses do denominador da Eq. (3.5) se aproxima de zero, o que eleva a probabilidade de transição por absorção de 2 fótons descrita pelo tensor.

Este efeito é bastante importante para explicar o comportamento dos espectros de seção de choque de A2F de materiais, e foi utilizado no tratamento dos resultados de absorções multifotônicas contidos nesta tese e mostrados nos capítulos posteriores.

3.4 Aplicações envolvendo A2F

Como mencionado anteriormente, existem diversas aplicações envolvendo os processos de absorção de 2 fótons (ou mais fótons), as quais requerem algumas condições para sua aplicação. Primeiro, uma fonte de alta intensidade é necessária para produzir a absorção multi-fotônica. Segundo, deve existir uma relação não linear entre a resposta do material e a intensidade local de luz (por exemplo, mudança no índice de refração, na transmitância não linear, na emissão fluorescente, etc). Terceiro, não deve haver absorção linear (A1F) pelo material no comprimento de onda utilizado. Esta característica faz com que o feixe de luz de excitação penetre mais fundo no material, ou mesmo passe através dele. A seguir descrevemos algumas das aplicações tecnológicas de interesse.

Limitação óptica

A limitação óptica encontra aplicações em dispositivos protetores para olhos e sensores ópticos contra luz intensa.⁽¹⁴⁾ Um limitador óptico ideal é aquele que é perfeitamente transparente em baixas intensidades luminosas, mas ao se elevar a intensidade, a partir de um certo limiar, a intensidade transmitida permanece constante, como ilustrado na Fig. 3.3.

Figura 3.3. Resposta óptica de um limitador óptico ideal. A intensidade transmitida é de 100% quando a intensidade de bombeio é menor que o limiar. Acima deste valor, a intensidade transmitida permanece constante, limitando a intensidade transmitida.

A absorção de 2 fótons para limitação óptica tem sido predominantemente estudada em semicondutores, mas seu estudo também tem sido realizado com moléculas que apresentam alta seção de choque de absorção de 2 fótons.^(26,27) Neste caso, ao incidir luz de alta intensidade (acima do limiar) em um material não linear, este passa a absorver a luz devido ao processo de absorção de 2 fótons, diminuindo a intensidade transmitida. Materiais orgânicos que apresentam absorção de três e quatro fótons também já foram propostos como limitadores ópticos.^(28,29)

Microscopia de fluorescência via absorção de 2 fótons

Na microscopia fluorescente via absorção de 1 fóton, a intensidade do sinal de fluorescência é linearmente proporcional à intensidade local de excitação. As limitações a este tipo de microscopia surgem devido a duas razões: i) se o sinal da excitação e da emissão de luz estão na região espectral do visível, pode haver espalhamento de luz em demasia, gerando ruído na imagem obtida e ii) se a amostra possui absorção linear na mesma frequência de excitação, há diminuição da resolução longitudinal (ao longo do caminho óptico da luz), impedindo aquisição de imagens de qualidade da estrutura interna do meio.⁽⁴⁾ Na microscopia por 2 fótons, proposta inicialmente em 1990 por Webb *et al.*,⁽³⁰⁾ o fluoróforo é excitado via absorção de 2 fótons, e a fluorescência, obtida por conversão ascendente de energia, é utilizada para obter a imagem da amostra. Como na microscopia de fluorescência via A2F a frequência de excitação está na região transparente da amostra, o feixe alcança maior

profundidade de penetração. Quanto maior a diferença entre os comprimentos de onda de excitação e emissão, mais fácil a filtragem e detecção do sinal. Além disto, devido à dependência quadrática do sinal com a intensidade de excitação, o sinal de fluorescência origina-se apenas em uma pequena região focal, já tendo sido reportado⁽³¹⁾ imagens de volumes menores que um femtolitro. Avanços em microscopia de fluorescência excitada via absorção de multi-fótons têm sido realizados graças a utilização de fluoróforos com alta seção de choque de absorção de multi-fótons. A Fig 3.4 (a) e (b), retirada da ref.⁽³²⁾, mostra imagens de células granulares do cerebelo, as quais foram obtidas por microscopia de fluorescência via excitação por 1 e 2 fótons, respectivamente. Observa-se uma maior definição dos detalhes da imagem obtida por excitação de 2 fótons (Fig. 3.4 (b)), especialmente na sua parte central, devido ao menor espalhamento de luz e maior contraste.

Figura 3.4. Imagem retirada da ref.⁽³²⁾. Comparação entre imagens obtidas por microscopia de fluorescência excitada por (a) 1 e (b) 2 fótons de células granulares do cerebelo.

Armazenamento óptico

Armazenamento óptico 3D consiste na gravação de informação num sólido volumétrico por meios ópticos (por exemplo, modificação das propriedades do meio através de irradiação de luz focalizada), de maneira que esta informação possa ser lida após gravação. O primeiro experimento de armazenamento óptico 3D foi proposto em 1989 por Parthenopoulos e Rentzepis,⁽³³⁾ no qual eles usaram um polímero dopado com um corante orgânico fotocromico e induziram uma mudança de propriedade no meio através de irradiação laser via absorção de 2 fótons. Os principais mecanismos utilizados para memória óptica 3D via absorção de 2 fótons são: (a) reação fotocromica, (b) reação de fotoablação, (c) reação

fotorefrativa, e (d) reação de fotopolimerização.⁽³⁴⁾ O ponto chave para aumentar a densidade de armazenamento óptico 3D (ou *bits*) está na redução do espaçamento lateral e entre camadas em um dado meio. Densidades de armazenamento óptico, via absorção de 2 fótons, de aproximadamente 1000 Gbits/cm³ já foram reportadas.⁽³⁵⁾ Vale ressaltar que a absorção de 2 fótons é um processo ideal para o armazenamento óptico, já que seu efeito é restrito a região focal do laser, aumento a capacidade de gravação do meio.

Terapia fotodinâmica

Terapia fotodinâmica ou PDT (do inglês *Photodynamic Therapy*), cujo trabalho pioneiro foi realizado por Dougherty *et al.*,⁽³⁶⁾ é um tratamento que envolve o uso de um fotosensibilizador na presença de luz para produzir um efeito citotóxico em células cancerosas. Esta técnica requer a utilização de três componentes básicos: fotosensibilizador, oxigênio e luz. Ao absorver a luz, o fotosensibilizador é levado para um estado excitado, a partir do qual o mesmo pode seguir três caminhos: (a) relaxar para o estado fundamental através de uma transição radiativa ou não radiativa, (b) participar de uma reação química no estado excitado ou (c) sofrer um cruzamento intersistema para o estado tripleto. Para os sensibilizadores mais eficientes, (c) é o processo dominante. Na presença de oxigênio molecular, que se encontra em seu estado tripleto, pode ocorrer reação de aniquilação tripleto-tripletto com o fotosensibilizador.⁽¹⁴⁾ Isto faz com que ele retorne ao estado fundamental, gerando oxigênio singlete, o qual é altamente reativo e causa danos irreversíveis ao tecido vivo. Os fotosensibilizadores mais utilizados para o PDT, como o Photofrin®, apresentam pico de absorção em 400 – 500 nm. Uma vez que o tecido humano apresenta uma grande absorção nesta região espectral, a profundidade de penetração da luz é baixa, tornando o tratamento pouco eficiente. Assim, o ideal é utilizar frequências de excitação mais deslocadas para o infravermelho próximo, de 800 a 1100 nm, que é a janela espectral de transmissão do tecido humano. Estes comprimentos de onda podem ser utilizados para excitar os fotosensibilizadores através de absorção de 2 fótons. Porém, para que isto seja possível, deve-se buscar moléculas que apresentem alta seção de choque de A2F, objetivando utilizar intensidades de luz que não danifiquem o tecido humano.⁽¹⁴⁾

Ação laser por conversão ascendente de energia

Sabe-se que solução de corante e materiais sólidos dopados com corantes são materiais adequados para gerar ação laser, devido a seu baixo limiar de ação laser, alta eficiência e sintonização do comprimento de onda de emissão, além do baixo custo.⁽⁴⁾ Estudos da

fluorescência excitada via absorção de multi fótons tiveram seu início logo após a invenção do laser. Através da absorção de multi-fótons e subsequente emissão estimulada, materiais podem ser excitados na região do IR próximo (na qual muitos lasers comerciais operam) e emitir na região do visível. Ação laser possibilitada pela excitação via absorção de três fótons foi reportada recentemente.⁽³⁷⁾

Microfabricação por polimerização via A2F

Devido a alta seletividade espacial da absorção de 2 fótons, este processo tem sido utilizado na polimerização de micro e nano estruturas de formatos complexos, com diferentes tipos de dopantes, visando aplicações variadas, desde microengrenagens até cristais fotônicos. Maiores detalhes desta técnica e aplicações tecnológicas serão discutidos nos capítulos 7 e 8.

“Science is people”

Alan Macdiarmid (1927-2007), prêmio Nobel de Química.

Capítulo 4 Polímeros conjugados

4.1 Introdução

Polímeros de ocorrência natural - aqueles derivados de plantas e animais - têm sido utilizados por muitos séculos; estes materiais incluem madeira, borracha, algodão, lã, couro e seda. Outros polímeros naturais como proteínas, enzimas e celulose são importantes em processos fisiológicos e biológicos em plantas e animais. A pesquisa científica moderna tornou possível a determinação de estruturas moleculares deste grupo de materiais, e o desenvolvimento de diversos polímeros, os quais são sintetizados a partir de moléculas de baixo peso molecular. Muitos dos plásticos, borrachas, fibras e polímeros para aplicações eletro-eletrônica são sintetizados. Na verdade, desde o final da I Guerra Mundial, a área de pesquisa em materiais sofreu uma revolução pelo advento dos polímeros sintéticos. Os materiais sintéticos podem, muitas vezes, serem produzidos de maneiras baratas, dependendo da escala de produção, e suas propriedades podem ser alteradas de maneira a se tornarem superiores a dos polímeros naturais.⁽³⁸⁾ Por exemplo, polímeros sintetizados, exibindo um alto grau de conjugação, exibem propriedades elétricas e ópticas não encontradas nos polímeros naturais, caso do MEH-PPV, estudado nesta tese, e que será mais amplamente discutido no decorrer do capítulo.

4.2 Ligações e elétrons σ e π

Muitas das características únicas exibidas pelas estruturas orgânicas são facilmente entendidas através da separação conceitual e experimental entre os elétrons σ e π . Um

átomo de carbono, o qual ocupa uma posição no grupo IV A da tabela periódica, exibe valência de 4 e, portanto, pode formar quatro ligações covalentes envolvendo os orbitais $2s$ e $2p$. Estes orbitais quando misturados formam 4 orbitais híbridos sp^3 , capazes de realizar 4 ligações simples numa geometria tetraédrica. Cada ligação envolve a sobreposição de um orbital híbrido sp^3 do carbono e de um orbital do átomo ligado (seja ele carbono ou outro átomo) ao longo do eixo internuclear. Estas ligações são chamadas de ligações do tipo σ , em virtude de sua simetria axial, e os elétrons envolvidos neste tipo de ligação são chamados de elétrons σ . Se o átomo de carbono forma quatro ligações σ envolvendo todos os quatro orbitais sp^3 hibridizados, sua valência é completamente satisfeita e conduz a formação de uma estrutura saturada. Um exemplo de molécula deste tipo é o metano, mostrado na Fig. 4.1 (a).

Figura 4.1. Estrutura química das moléculas de (a) metano, (b) etileno e (c) acetileno.

Consideremos agora o caso da molécula de etileno, mostrada na Fig. 4.1 (b), que possui uma ligação dupla entre dois átomos de carbono. Neste caso, cada carbono exibe uma hibridização sp^2 e conduz a formação de três orbitais sp^2 híbridos que podem formar três ligações σ , sendo duas com dois átomos de hidrogênio e uma com o outro átomo de carbono. Os orbitais envolvidos na ligação ao longo do eixo internuclear fornecem ligações com simetria axial. Contudo, a requisição de uma valência de quatro para cada átomo de carbono não é satisfeita. Existe um elétron deixado no orbital $2p$ de cada átomo de carbono. Devido a restrições geométricas, os orbitais $2p$ não hibridizados nos átomos de carbono não podem se sobrepor ao longo do eixo internuclear, mas podem se unir lateralmente. Este modo de sobreposição de orbitais conduz a uma ligação do tipo π . Os elétrons numa ligação π são chamados de elétrons π .

Similarmente, na molécula de acetileno, mostrada na Fig. 4.1 (c), cada átomo de carbono possui dois orbitais sp hibridizados para formar duas ligações σ (uma com carbono e uma com hidrogênio), e dois orbitais p para formar duas ligações π (entre os átomos de carbono). A regra é que quando um átomo de carbono forma múltiplas ligações com algum outro átomo, apenas uma ligação pode ser do tipo σ , e as ligações restantes são do tipo π .

As ligações do tipo π são mais fracas, fazendo com que os átomos de carbono tendam a formar ligação do tipo σ em reações químicas, sempre que possível. Desta maneira, os compostos contendo ligações π são chamados de insaturados.⁽³⁾

Um caso especial ocorre quando um composto possui alternância entre ligações químicas duplas e simples, ilustrado pelos exemplos mostrados na Fig. 4.2.

Figura 4.2. Estrutura química das moléculas de (a) hexatrieno e (b) benzeno

Em ambas as estruturas da Fig. 4.2, os elétrons π podem se mover ao longo de todo o comprimento da molécula, e esta estrutura é chamada de conjugada. No caso do hexatrieno, as ligações de carbono não são equivalentes e pode-se determinar experimentalmente a existência de alternância no comprimento de ligação, correspondente à alternância entre ligações duplas e simples.⁽³⁾ No caso do benzeno, há duas estruturas ressonantes, as quais são energeticamente equivalentes e indistinguíveis.

A delocalização dos elétrons π faz com que sua distribuição ao longo da molécula seja altamente deformável em sistemas eletrônicos conjugados, o qual também fornece altas não linearidades ópticas. A polarização não linear dos elétrons π é alta, mesmo para frequências de radiação longe da ressonância eletrônica. São os elétrons π que fazem os sistemas orgânicos tão distintos dos materiais inorgânicos para aplicações ópticas não lineares.

4.3 Polímeros condutores e luminescentes

Polímeros orgânicos π -conjugados (que contém ligações π) formam uma classe de materiais que apresentam diversas propriedades interessantes. As constantes pesquisas e melhoras nas rotas de síntese e tecnologias de processamento permitem aos polímeros conjugados conviver com a sua proposta inicial: de serem plásticos (ou seja, materiais de baixa densidade com boas propriedades mecânicas) com propriedades condutoras e respostas

ópticas lineares e não lineares. Na realidade, o comportamento óptico e elétrico destes materiais tem origem na suas estruturas geométricas e eletrônicas,⁽³⁹⁾ como já mencionado, as quais possuem elétrons π delocalizados, facilitando a polarização dos mesmos ao longo do comprimento da molécula. Outra característica interessante apresentada por alguns polímeros conjugados é eletroluminescência, ou seja, a geração de luz por excitação elétrica.⁽⁴⁰⁾

Entre os polímeros condutores, polímeros baseados no fenilenovinileno, PPV, são bastante promissores para aplicações fotônicas e optoeletrônicas, devido à combinação de suas excelentes propriedades de formação de filmes aliadas às propriedades elétricas e ópticas.⁽⁴⁾ Por exemplo, estes materiais têm sido utilizados na confecção de diodos emissores de luz.⁽⁴¹⁾ A camada de polímero utilizada tem tipicamente menos de 100 nm de espessura, sendo geralmente obtida por *spin-coating*. O PPV tem um *gap* de energia entre seus estados π e π^* de aproximadamente 2.5 eV, produzindo uma luminescência verde-amarela.⁽⁴²⁾

4.4 MEH-PPV

Assim como a maioria dos materiais conjugados, polímeros semicondutores apresentam baixa solubilidade em solvente orgânicos. Mudanças estruturais nestes polímeros foram incorporadas para superar estas dificuldades. O primeiro polímero eletroluminescente altamente estruturado, PPV, foi preparado via rota com precursor, devido à sua insolubilidade em reações de polimerização, o qual resultava apenas na obtenção de oligômeros.⁽⁴³⁾

MEH-PPV foi um dos primeiros derivados solúveis do PPV, preparado por uma rota via precursor, o qual emite uma coloração laranja-avermelhada. Neste polímero, foram introduzidas cadeias laterais longas e flexíveis nos anéis aromáticos da cadeia polimérica, as quais aumentam a solubilidade do material em solvente orgânicos e possibilitam a formação de filmes sem a necessidade da etapa de conversão.⁽⁴⁰⁾ A estrutura química do MEH-PPV está mostrada na Fig. 4.3. Este polímero, estudado neste trabalho, foi comprado diretamente da empresa Sigma-Aldrich®, e possui um peso molecular numérico médio, $\overline{M}_n$, de 51.000 g/mol e uma polidispersividade de aproximadamente 6.

Figura 4.3. Estrutura química do MEH-PPV.

Conforme veremos no capítulo 6, este material apresenta uma alta absorção de multi-fótons (absorção de 2, 3 e 4 fótons), dependendo do comprimento de onda de excitação, além de uma forte fluorescência, a qual é desejável para a fabricação de microestruturas fluorescentes visando aplicações tecnológicas, discutidas em detalhes no capítulo 8.

“Ubi dubium ibi libertas: onde há dúvidas há liberdade
Provérbio latino.”

Capítulo 5 A técnica de Varredura-Z

5.1 Introdução

A técnica de Varredura-Z, proposta inicialmente por Sheik-Bahae *et al.*^(15,44) tornou-se bastante popular na determinação de parâmetros ópticos lineares e não lineares de materiais orgânicos e inorgânicos. Os principais motivos que levaram diversos grupos de pesquisa a adotarem esta técnica são: a simplicidade de sua montagem experimental, alta sensibilidade da técnica e o fácil tratamento dos dados experimentais. Neste capítulo, descreveremos os fundamentos da técnica que Varredura-Z, como inicialmente proposto por Sheik-Bahae *et al.*^(15,44) bem como a análise teórica desenvolvida neste trabalho⁽⁴⁵⁾ para a obtenção das expressões de Transmitância Normalizada para absorção de multi-fótons. Estas expressões são utilizadas para determinar a seção de choque de absorção de multi-fótons de materiais, como polímeros e fotoiniciadores.

O experimento de Varredura-Z absorcivo baseia-se na medida da potência total transmitida por um material ao deslocar-se ao longo de um eixo Z. Neste eixo, um feixe laser com perfil espacial e temporal gaussiano é focalizado, fazendo com o material seja submetido a diferentes níveis de intensidade, dependendo da sua posição Z. Assim, o resultado observado é uma curva da Transmitância Normalizada em função da posição Z da amostra.⁽¹⁵⁾ Considerando uma não linearidade absorciva de terceira ordem, responsável pela absorção de 2 fótons, o campo da luz induz uma dependência do coeficiente de absorção com a intensidade dada por: $\alpha = \alpha_0 + \beta I$, sendo I é a intensidade do feixe laser, e α_0 e β são os coeficientes de absorção linear e não linear (dois fótons), respectivamente (detalhes no capítulo 3). No ponto focal, a intensidade do feixe é máxima, e para o caso de um processo de absorção de dois fótons (valor positivo de β), a transmitância do feixe é mínima. Assim, ao se

monitorar a mudança na transmitância do feixe à medida que a amostra é varrida ao longo do plano focal, gera-se uma curva de Varredura-Z, conforme ilustra a Fig. 5.1.

Figura 5.1. Experimento de Varredura-Z absorcivo no caso de $\beta > 0$. À medida que a amostra é deslocada em torno do plano focal (posição Z), a Transmitância Normalizada (TN) é medida pelo detector, e no fim da varredura obtemos uma curva como a mostrada.

Segundo Sheik-Bahae *et al.*⁽¹⁵⁾ para pequenas não linearidades, a Transmitância Normalizada obtida pela técnica de Varredura-Z absorciva pode ser escrita como:

$$T(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q_0(z,0)]^m}{(m+1)^{3/2}} \quad (5.1)$$

sendo $q_0(z,0) = \frac{\beta I_0(t) L_{ef}}{(1 + z^2 / z_0^2)}$, L_{ef} = comprimento efetivo da amostra, z_0 = parâmetro de Rayleigh, z = posição da amostra e I_0 = intensidade do pulso no plano focal. Utilizando a Eq. (5.1) para ajustar os dados experimentais (curva de Varredura-Z), obtém-se o coeficiente de absorção de dois fótons β . A seção de choque de absorção de dois fótons, δ , pode ser obtida através da expressão $\delta = h\nu\beta / N$, na qual N é o número de moléculas por cm^3 e $h\nu$ a energia do fóton. Geralmente δ é expresso em unidades de Goppert-Mayer (GM), sendo $1\text{GM} = 1 \times 10^{-50} \text{cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{foton}^{-1}$.

Neste capítulo mostraremos a extensão da técnica de Varredura-Z para investigar processos não lineares absorcivos de maior ordem, como absorção de 3, 4 e 5 fótons (A3F, A4F e A5F). Embora a montagem experimental para determinação das seções de choque nestes casos seja a mesma para A2F, a análise dos dados deve ser feita com um conjunto de equações específicas para cada processo. Por se tratar de processos que só vieram a ser observados recentemente,⁽⁴⁶⁻⁵⁰⁾ estas equações foram desenvolvidas há pouco tempo para

serem utilizadas no ajuste da Transmitância Normalizada para processos de A3F, A4F e A5F.⁽⁴⁵⁾

5.2 Análise teórica da técnica de Varredura-Z para absorção de 3, 4 e 5 fótons

Nos últimos anos tem-se observado um crescente interesse na síntese e desenvolvimento de materiais que apresentem processos óticos não lineares de grande magnitude, especialmente absorção de 2 fótons, devido suas aplicações tecnológicas. Contudo, algumas destas aplicações podem ser otimizadas e ainda novas poderão surgir ao se obter processos não lineares de ordem mais alta, como A3F, A4F e A5F, já que os mesmos fornecem maior seletividade espacial da absorção, e aumento da profundidade de penetração do feixe, em comparação a A2F. Contudo, existem poucos artigos científicos tratando de processos absorcivos de alta ordem.^(28,51-56) Por esta razão, o estudo e a caracterização das seções de choque de absorção de multi-fótons de materiais conhecidos e de novos materiais tem ganhado importância. Processos distintos de absorção de multi-fótons apresentarão diferentes expressões para a Transmitância Normalizada (TN), as quais, através do ajuste teórico de curvas experimentais de Varredura-Z, permitirão determinar o valor da seção de choque do material. A técnica originalmente proposta por Sheik-Bahae apresenta a expressão de TN somente para o processo de A2F.^(15,44) Nesta seção apresentaremos uma análise teórica, desenvolvida neste trabalho de doutorado, para obtenção das equações de TN para os processos de absorção 2, 3, 4 e 5 fótons, utilizando a técnica de Varredura-Z, bem como simulações com estas equações.⁽⁴⁵⁾ Estas equações serão utilizadas na determinação das seções de choque de A3F e A4F do polímero MEH-PPV, cujos resultados serão mostrados no capítulo 6.

5.2.1 Obtenção das expressões de Transmitância Normalizada para absorção de 3, 4 e 5 fótons

No caso de uma não linearidade absorciva, o campo eletromagnético da luz laser incidente em uma material não linear induz uma absorção dependente da intensidade, que pode ser expressa genericamente como:⁽¹⁵⁾

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_2 I + \alpha_3 I^2 + \alpha_4 I^3 + \alpha_5 I^4 + \dots \quad (5.2)$$

sendo I a intensidade do feixe laser, e α_0 , α_2 , α_3 , α_4 e α_5 os coeficientes de absorção linear, de 2, 3, 4 e 5 fótons, respectivamente. Considerando que cada um dos processos ocorre isoladamente para um comprimento de onda específico (exceto para o caso de absorção de dois fótons, já que para dois fótons geralmente se bombeia o material próximo da região de ressonância), a mudança da intensidade, $I_{(z,r,t)}$, com a profundidade de penetração, z , é governada por:⁽¹⁵⁾

$$\frac{dI_{(z,r,t)}}{dz} = -\alpha_n I_{(z,r,t)}^n \quad (5.3)$$

onde α_n é o coeficiente de absorção de ordem n ($n \geq 3$), e este representa o número de fótons absorvidos simultaneamente. A ocorrência de uma absorção específica isolada pode ser conseguida experimentalmente através da seleção do comprimento de onda de excitação específico, utilizando um amplificador óptico paramétrico (AOP). Assim, evita-se a absorção indesejada de outros comprimentos de onda pelo material. A solução genérica da Eq. (5.3) é dada por:

$$I_{(z,r,t)S} = \frac{I_{(z,r,t)E}}{\sqrt[n-1]{1 + (n-1)\alpha_n L I_{(z,r,t)}^{n-1}}} \quad (5.4)$$

sendo $I_{(z,r,t)S}$ e $I_{(z,r,t)E}$ as intensidades na saída e na entrada da amostra, respectivamente, e L é a espessura do material. Assumindo um feixe com perfil espacial Gaussiano, a Eq. (5.4) pode ser reescrita como:

$$I_{(z,r,t)S} = \frac{I_0 e^{\frac{-2r^2}{w_z^2}} \frac{w_0^2}{w_z^2}}{\sqrt[n-1]{1 + (n-1)\alpha_n L \left(I_0 e^{\frac{-2r^2}{w_z^2}} \frac{w_0^2}{w_z^2} \right)^{n-1}}} \quad (5.5)$$

, na qual z é a posição da amostra, r é a coordenada radial do feixe, $w_z^2 = w_0^2(1 + z^2/z_0^2)$, e w_z e w_0 representam o raio do feixe numa posição z qualquer e no foco, respectivamente. $I_0 = I_{(0,0,t)}$ representa a intensidade no centro do feixe ($r = 0$) na posição focal ($z = 0$). Assim,

a potência total do pulso, $P_{(z,t)}$, pode ser calculada ao se integrar a intensidade $I_{(z,r,t)_S}$ sob a área em r .

$$P_{(z,t)} = \int_0^\infty \frac{I_0 e^{\frac{-2r^2}{w_z^2}} \frac{w_0^2}{w_z^2}}{\sqrt[n-1]{1 + (n-1)\alpha_n L \left(I_0 e^{\frac{-2r^2}{w_z^2}} \frac{w_0^2}{w_z^2} \right)^{n-1}}} 2\pi r dr \quad (5.6)$$

Após troca de variáveis na Eq. (5.6), e com um pouco de manipulação algébrica, chega-se à solução genérica:

$$P_{(z,t)} = -\frac{\pi}{2} I_0 w_0^2 \int_1^0 \frac{1}{[1 + cy^{n-1}]^{\frac{1}{n-1}}} dy \quad (5.7)$$

, sendo $c = (n-1)\alpha_n L \left(I_0 \frac{w_0^2}{w_z^2} \right)^{n-1}$

Com esta equação podemos obter, para cada um dos processos não lineares, a potência do pulso na saída da amostra, $P_{(z,t)}$, bastando substituir n e calcular a integral. As potências $P_{(z,t)}$ calculadas para cada um dos processos de A3F, A4F e A5F estão mostradas na tabela 5.1. Nesta tabela também é apresentada a potência para o processo de A2F, obtido por um procedimento equivalente ao descrito anteriormente. Contudo, no caso da A2F, o coeficiente de absorção linear, α_0 , é levado em consideração. Assim, no caso de A2F, a equação para potência transmitida, $P_{(z,t)}$, não é descrita pela expressão genérica mostrada na Eq. (5.7)

Tabela 5.1 - Potência do feixe Gaussiano na saída da amostra.

Processo	Potência transmitida - P(z,t)
A2F	$P(z,t) = \frac{\pi}{2} I_0 w_0^2 e^{-\alpha_0 L} \frac{\ln(q_0 + 1)}{q_0}, \text{ sendo } q_0 = \frac{I_0 \alpha_2 L w_0^2}{I_0 w_0^2 / w_z^2}$
A3F	$P(z,t) = \frac{\pi}{2} \frac{w_z^2}{\sqrt[3]{2\alpha_3 L}} \ln \left(\sqrt{1 + 2\alpha_3 L \left(I_0 w_0^2 / I_0 w_0^2 / w_z^2 \right)^2} + \sqrt{2\alpha_3 L \left(I_0 w_0^2 / I_0 w_0^2 / w_z^2 \right)^2} \right)$
A4F	$P(z,t) = \frac{\pi}{6} \frac{w_z^2}{\sqrt[3]{3\alpha_4 L}} \left(\ln \left(\frac{\sqrt{\Delta^2 + \Delta + 1}}{\Delta - 1} \right) - \sqrt{3} \arctan \left[\frac{2\Delta + 1}{\sqrt{3}} \right] + \frac{\sqrt{3}\pi}{2} \right), \text{ sendo}$ $\Delta = \sqrt[3]{1 + \left(3\alpha_4 L \left(I_0 w_0^2 / w_z^2 \right)^3 \right)^{-1}}$
A5F	$P(z,t) = \frac{\pi}{4} \frac{w_z^2}{\sqrt[4]{4\alpha_5 L}} \left(\ln \sqrt{\frac{\Delta + 1}{\Delta - 1}} - \arctan[\Delta] + \frac{\pi}{2} \right), \text{ sendo}$ $\Delta = \sqrt[4]{1 + \left(4\alpha_5 L \left(I_0 w_0^2 / w_z^2 \right)^4 \right)^{-1}}$

Incluindo a variação temporal do pulso, e assumindo que o mesmo tem perfil gaussiano, as equações presentes na tabela 5.1 podem ser integradas no tempo para fornecer a transmitância de energia normalizada, $T_{(z)}$, para os distintos processos de absorção de 2, 3, 4 e 5 fótons, de acordo com a Eq. (5.8).

$$TN = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} P(t) dt}{\int_{-\infty}^{\infty} P_i(t) dt} \quad (5.8)$$

, sendo $P(t)$ a potência na saída da amostra (ou potência transmitida), dada pelas equações da tabela 5.1, e $P_i(t)$ a potência incidente na amostra. Este procedimento fornece as equações de Transmitância Normalizada (TN) para os processos de absorção de multi-fótons, mostradas na Tab. 5.2. Estas expressões são utilizadas para ajustar os dados experimentais das curvas de Varredura-Z.

Tabela 5.2 - Transmitância Normalizada (TN) para os processos de absorção de 2, 3, 4 e 5 fótons.

Processo	Transmitância Normalizada - TN
A2F	$TN = \frac{1}{\sqrt{\pi}q_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \ln(1 + q_0 e^{-\delta^2}) d\delta, \quad \text{sendo} \quad q_{(0)} = \frac{I_0 \alpha_2 L w_0^2}{w_z^2}$
A3F	$TN = \frac{1}{\sqrt{\pi} \sqrt[3]{2\alpha_3 L (I_0 w_0^2 / w_z^2)^2}} \int_0^1 \frac{R(\Delta)}{x \sqrt{-\ln x}} dx,$ sendo $R(\Delta) = \ln \left(\sqrt{1 + 2\alpha_3 L (I_0 w_0^2 / w_z^2)^2 x^2} + \sqrt{2\alpha_3 L (I_0 w_0^2 / w_z^2)^2 x^2} \right)$
A4F	$TN = \frac{1}{3\sqrt{\pi} \sqrt[3]{3\alpha_4 L (I_0 w_0^2 / w_z^2)^3}} \int_0^1 \frac{R(\Delta)}{x \sqrt{-\ln x}} dx$ sendo $R(\Delta) = \ln \left(\frac{\sqrt{\Delta^2(x) + \Delta(x) + 1}}{\Delta(x) - 1} \right) - \sqrt{3} \arctan \left[\frac{2\Delta(x) + 1}{\sqrt{3}} \right] + \frac{\sqrt{3}\pi}{2} \quad e$ $\Delta(x) = \sqrt[3]{1 + \left(3\alpha_4 L (I_0 w_0^2 / w_z^2)^3 x^3 \right)^{-1}}$
A5F	$TN = \frac{1}{2\sqrt{\pi} \sqrt[4]{4\alpha_5 L (I_0 w_0^2 / w_z^2)^4}} \int_0^1 \frac{R(\Delta)}{x \sqrt{-\ln x}} dx$ sendo $R(\Delta) = \ln \sqrt{\frac{\Delta(x) + 1}{\Delta(x) - 1}} - \arctan[\Delta(x)] + \frac{\pi}{2} \quad e$ $\Delta(x) = \sqrt[4]{1 + \left(4\alpha_5 L (I_0 w_0^2 / w_z^2)^4 x^4 \right)^{-1}}$

Através do ajuste dos dados experimentais das curvas de Varredura-Z utilizando as equações da tabela 5.2, podem-se obter os coeficientes de absorção não linear α_n . Contudo, a absorção é normalmente quantificada por uma seção de choque de absorção, σ , a qual tem unidade de área. No regime linear, esta seção de choque é constante. Contudo, para um processo de absorção não linear, surgem termos não lineares na polarização (mostrados no capítulo 2) fazendo com que σ seja dependente da intensidade de bombeio. Esta seção de choque σ pode ser pensada como a seção de choque efetiva do material. Para um processo de absorção não linear, pode-se escrever:

$$\sigma = \sigma_{AnF} \left(\frac{I}{h\nu} \right)^{n-1} \quad (5.9)$$

na qual σ_{AnF} é definida como a seção de choque de absorção de n fótons do material, sendo este um valor absoluto, dependente apenas do material. O termo entre parênteses representa o

fluxo de fótons de um feixe de bombeio com intensidade I , sendo $h\nu$ a energia do fóton. Sabendo que $\alpha = \sigma N_0$, sendo N_0 a concentração de espécies absorvedoras (moléculas/cm³), e utilizando as Eq. (5.2) e (5.9), pode-se calcular a seção de choque de absorção de n -fótons do material como:

$$\sigma_{AnF} = \frac{\alpha_n (h\nu)^{n-1}}{N_0} \quad (5.10)$$

Utilizando o coeficiente de absorção de n -fótons, α_n , determinado através da técnica de Varredura-Z, e substituindo na Eq. (5.10), pode-se determinar a seção de choque de absorção de n -fótons, σ_{AnF} , do material.

5.2.2 Simulações das curvas de Varredura-Z com as expressões de Transmitância Normalizada

A Fig. 5.2 mostra as simulações das curvas de Varredura-Z (Transmitância Normalizada), obtidas utilizando-se as equações da tabela 5.2 para absorção de 2, 3, 4 e 5 fótons. Cada um dos processos foi considerado como ocorrendo isoladamente. Para estas simulações, foi utilizada uma concentração $N_0 = 10^{19}$ espécies absorvedoras/cm³, tempo do pulso $\tau_{\text{pulse}} = 150 \times 10^{-15}$ s, espessura da amostra $L = 2$ mm, $z_0 = 0.5$ cm e $w_0 = 20$ μ m. Neste caso, fixamos o valor da seção de choque efetiva, σ , como sendo 3.52×10^{-19} cm². Cada um dos processos foi simulado com intensidades diferentes, uma vez que quanto maior a ordem da absorção não linear, menor a probabilidade de ocorrência do evento, sendo necessário uma maior intensidade de bombeio para observação do fenômeno. As intensidades simuladas para cada um dos processos, bem como os parâmetros obtidos através das simulações, estão mostradas na tabela 5.3.

Figura 5.2. Simulações das curvas de Varredura-Z para os processo de absorção de 2, 3, 4 e 5 fótons, obtidas utilizando equações da Tab. 5.2. Neste caso, a seção de choque efetiva (σ) foi considerada constante.

Tabela 5.3 - Irradiâncias, coeficientes de absorção não linear (α_n) e seções de choque de absorção multifotônicas (σ_{AnF}) utilizados nas curvas da Fig. 5.2.

	<i>A2F</i>	<i>A3F</i>	<i>A4F</i>	<i>A5F</i>
Intensidade (GW/cm²)	100	150	200	250
α_n	35.3×10^{-12} cm/W	1.6×10^{-22} cm ³ /W ²	4.4×10^{-34} cm ⁵ /W ³	9×10^{-46} cm ⁷ /W ⁴
σ_{AnF}	100×10^{-50} cm ⁴ .s ¹ .photon ⁻¹	1.26×10^{-78} cm ⁶ .s ² .photon ⁻²	10.1×10^{-109} cm ⁸ .s ³ .photon ⁻³	58.4×10^{-140} cm ¹⁰ .s ⁴ .photon ⁻⁴

Como pode ser observado na Fig. 5.2, existe uma diminuição da Transmissão Normalizada para processos de absorção não linear de maior ordem, mesmo sendo mantido constante o valor da seção de choque efetiva do material. A dependência da potência da intensidade de bombeio com o número de fótons ($n-1$) localiza o efeito não linear apenas na região central do feixe Gaussiano, ocasionando a uma menor mudança na TN para uma maior

número de fótons n . Também podemos observar um estreitamento na região central da curva de Varredura-Z para processos de absorção não linear de maior ordem. Este fato advém da necessidade da maior intensidade de bombeio para ocorrência da absorção multi-fotônica, já que sua probabilidade diminui com o aumento de n . Esta tendência torna-se mais evidente para posições próximas de $z = 0$ (foco), já que a cintura do feixe atinge seu menor valor, resultando em altas intensidades.

Para uma melhor visualização do estreitamento da curva, na Fig. 5.3 mostramos curvas de Varredura-Z simuladas com $N_0 = 10^{19}$ espécies absorvedoras/cm³, $L = 0.2$ cm, $z_0 = 0.5$ cm e $w_0 = 20$ μ m. Neste caso, foi utilizado uma irradiância fixa 250 GW/cm², e os valores de σ_{AnF} foram escolhidos de maneira que a TN fosse constante para todos os processos multi-fotônicos, cujos valores estão mostrados na Tab. 5.3, junto aos valores de α_n . Nota-se na Fig. 5.3 que há um estreitamento nas curvas de Varredura-Z para processos de absorção de maior ordem, como esperado, mas que torna-se mais sutil quanto maior a ordem do processo. Portanto, torna-se difícil determinar a ordem do processo multi-fotônico baseado apenas no formato das curvas de Varredura-Z. Como consequência, as expressões de TN mostradas na tabela 5.2 devem ser utilizadas para se determinar α_n quando se conhece a ordem da absorção linear, uma vez que apenas pelo ajuste não isto não é possível.

Figura 5.3. Simulações das curvas de Varredura-Z para os processo de absorção de 2, 3, 4 e 5 fótons, obtidas utilizando equações da Tab. 5.2. Neste caso, a intensidade de bombeio foi considerada constante.

Tabela 5.4 - Coeficientes de absorção não linear (α_n) e seções de choque de absorção multi-fotônicas (σ_{AnF}) utilizados nas curvas da Fig. 5.3.

	$A2F$	$A3F$	$A4F$	$A5F$
α_n	6.7×10^{-12} cm/W	5.6×10^{-23} cm ³ /W ²	4.8×10^{-34} cm ⁵ /W ³	4×10^{-45} cm ⁷ /W ⁴
σ_{AnF}	19×10^{-50} cm ⁴ .s ¹ .foton ⁻¹	45.2×10^{-80} cm ⁶ .s ² .foton ⁻²	11×10^{-109} cm ⁸ .s ³ .fotons ⁻³	260×10^{-140} cm ¹⁰ .s ⁴ .fotons ⁻⁴

5.3 Outras simulações utilizando as expressões de Transmitância Normalizada

No estudo da absorção multi-fotônica através da técnica de Varredura-Z é desejável conhecer a ordem da absorção, ou o número de fótons envolvidos no processo não linear. Isto pode ser conseguido através de medidas da variação da Transmitância Normalizada (ΔT) das curvas de Varredura-Z em função da intensidade de bombeio,⁽¹⁵⁾ pois processos não lineares de ordem n fornecem coeficientes angulares de ordem $(n-1)$, enquanto o material se encontra longe do regime de saturação da TN. Na Fig. 5.4 estão mostradas curvas de ΔT ($\Delta T = I - TN$) versus intensidade, simuladas utilizando tempo do pulso $\tau_{\text{pulse}} = 150 \times 10^{-15}$ s, espessura da amostra $L = 2$ mm, $z_0 = 0.5$ cm, $w_0 = 20$ μ m e os valores de α_n dados pela tabela 5.3. Estas curvas, forneceram coeficientes angulares de 1, 2, 3 e 4 para os processos de A2F (a), A3F (b), A4F (c) e A5F (d), respectivamente.

Figura 5.4. Simulações de ΔT (%) versus intensidade de bombeio para absorção de (a) 2, (b) 3, (c) 4 e (d) 5 fótons. Os respectivos coeficientes angulares obtidos são 1, 2, 3 e 4. Para todas as curvas observa-se um desvio da linearidade para altas intensidades de bombeio, devido à saturação da Transmitância Normalizada

Observa-se por estas curvas que o regime de linearidade entre ΔT e intensidade é mantido apenas até um certo valor de intensidade. Para altas intensidades, a absorção efetiva do material é muito alta, o que leva a um comportamento assintótico na mudança de TN em direção a 100%, indicando que a amostra tende a ficar opaca. Este fenômeno torna-se mais crítico para processos não lineares de menor ordem, como A2F, por exemplo, já que o valor da seção de choque de absorção por molécula é maior do que A5F ($\sigma_{A2F} > \sigma_{A5F}$). Nas

simulações, a curva de ΔT versus intensidade de bombeio para A2F apresenta um desvio da não linearidade em intensidades menores que 100 GW/cm^2 , enquanto que para o processo de A5F, isto ocorre em intensidades da ordem de 300 GW/cm^2 . Portanto, para se determinar a ordem da absorção não linear através de medidas de ΔT versus intensidade de bombeio deve-se assegurar que o material não se encontra num regime de intensidade muito alto, a fim de evitar saturação da absorção, e conseqüente desvio da linearidade.

Durante a última década, muitos esforços tem sido feitos no sentido projetar limitadores ópticos com baixo limiar de limitação e alto intervalo dinâmico.^(57,58) Processos de limitação óptica não lineares como absorção de dois e três fótons em moléculas orgânicas já foram propostos e estudados.^(7,28) Contudo, devido ao fato da A3F necessitar de alta irradiância para sua observação, estes estudos foram abandonados, e por isto, A4F e A5F não foram nem mesmo propostos para limitação óptica. Na Fig. 5.5 são mostradas simulações da intensidade de saída versus intensidade de entrada para absorção de 2, 3, 4 e 5 fótons, realizadas com seções de choque de absorções típicas de moléculas orgânicas (ver tabela 5.3). Estes gráficos mostram que, enquanto A2F começa a limitar luz em irradiâncias mais baixas, A3F parece apresentar uma menor limiar de limitação e um maior intervalo dinâmico do que A2F. Por outro lado, os processos de A4F e A5F não parecem ser bons candidatos devido ao fato de seus limiares de limitação serem bem mais altos do que processos absorcivos de menor ordem.

Figura 5.5. Comportamento de limitação óptica para os processos de A2F, A3F, A4F e A5F, obtidos utilizando as seções de choque de absorção multi-fotônicas da tabela 5.3.

5.4 Conclusões

Neste capítulo apresentamos o conjunto de equações desenvolvidas para caracterizar a seção de choque de absorção multi-fotônica de materiais através da técnica de Varredura-Z. As simulações mostraram um estreitamento na parte central da curva de Varredura-Z para processos de absorção de maior ordem, como consequência do aumento da localização da excitação não linear para processos de maiores ordens. Também simulamos medidas da TN como função da intensidade de bombeio e obtivemos diferentes coeficientes angulares para as curvas dependendo do processo não linear, como esperado pela teoria. Além disto, simulações de limitação óptica foram realizadas utilizando as equações desenvolvidas, mostrando que limiares de limitação mais altos ocorrem para processos não lineares de maior ordem. As simulações realizadas neste trabalho demonstram a utilidade da técnica de Varredura-Z para estudar e caracterizar a absorção multi-fotônica de materiais.

É um erro capital teorizar antes de ter os dados. Insensivelmente, começa-se a distorcer os fatos para adaptá-los às teorias, em vez de fazer com que as teorias se adaptem aos fatos.

Sherlock Holmes, em A Scandal in Bohemia, de Conan Doyle (1891)

Capítulo 6 Absorção de multi-fótons no MEH-PPV

6.1 Absorção de 2 fótons no MEH-PPV

Nesta seção apresentaremos os resultados obtidos com a técnica de Varredura-Z na determinação do espectro de absorção de 2 fótons (A2F) do *poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene)*, MEH-PPV, e os valores das seções de choque para cada comprimento de onda específico.⁽⁵⁹⁾ Para a determinação deste espectro, duas metodologias distintas foram empregadas:

i) A técnica de Varredura-Z tradicional, com a utilização de uma fonte monocromática, o qual produz pulsos de 150 fs em $\lambda = 775\text{nm}$, operando a uma taxa de repetição de 1 kHz, e um amplificador óptico paramétrico (AOP) para geração de comprimentos de onda na região do visível (Vis) e infravermelho (IR) próximo, de 460 nm até 2200 nm, cujos detalhes experimentais estão mostrados na Fig. 6.1.

Figura 6.1. Montagem experimental da técnica de Varredura-Z tradicional com AOP para determinação do espectro não linear em comprimentos de onda desde 460 nm até 2200 nm.

ii) A técnica de Varredura-Z de luz branca contínua (LBC), a qual permite a obtenção do espectro com uma única medida. A descrição completa desta técnica pode ser encontrada no trabalho de De Boni *et al.*,⁽⁶⁰⁾ mas alguns detalhes serão dados aqui. A Fig. 6.2 mostra esquematicamente a montagem experimental utilizada. O laser utilizado neste experimento é o mesmo usado na técnica de Varredura-Z tradicional. A luz branca contínua (LBC) é produzida ao se focalizar o feixe de bombeio com uma lente de foco $f = 11$ cm em uma célula de quartzo com caminho óptico de 4cm, a qual contém água destilada. A LBC transmitida através da amostra é completamente acoplada para uma fibra óptica conectada a um espectrômetro portátil (resolução de ~ 1 nm). Os espectros são obtidos para cada posição z , conforme a amostra é varrida ao longo desta direção, sendo então normalizados em relação ao espectro obtido longe do foco. Ao selecionarmos um comprimento de onda particular do conjunto de espectros medidos, obtemos a curva de Varredura-Z, de acordo com a resposta não-linear do material. O controle da potência de bombeio da LBC foi feito através de filtros ópticos calibrados. A energia da LBC em um comprimento de onda específico foi determinada considerando o contínuo como composto por um grupo de pulsos de largura de banda limitada, centrada em vários comprimentos de onda. A partir da energia total e distribuição espectral do pulso de LBC, a intensidade de cada comprimento de onda que constitui o pulso de LBC pode ser determinado.

Figura 6.2. Montagem experimental da técnica de Varredura-Z com luz branca contínua (LBC), que permite a determinação do espectro não linear com uma única varredura.

Ainda com relação a técnica de Varredura-Z de LBC, também apresentaremos uma metodologia, baseada na relação entre o espectro da variação da transmitância não linear (ΔT) e a irradiância da luz branca, que permite a determinação do espectro da seção de choque de A2F de materiais. Como este método de Varredura-Z de LBC aumenta a resolução espectral em comparação com aquele utilizando um AOP, foi possível a comprovação de um pico no espectro de A2F em 675 nm, o qual era de difícil visualização quando medido através da Varredura-Z tradicional, com AOP.

6.1.1 Absorção linear no MEH-PPV

Para as medidas ópticas lineares da solução de MEH-PPV em clorofórmio, utilizamos uma concentração de 1×10^{-4} mol/L em unidades repetitivas (número de meros), cujo espectro está mostrado na Fig. 6.1 (linha pontilhada). Observa-se sua absorção característica em 490 nm, oriunda de sua transição $\pi-\pi^*$. Para a medida de absorção de dois fótons, utilizamos uma concentração de 8.3×10^{-3} mol/L em unidades repetitivas. Ambas medidas foram realizadas utilizando uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 2 mm.

Um gráfico típico de mudança de transmitância ($\Delta T(z=0)$) em $z = 0$ em função do comprimento de onda, medido através da técnica de Varredura-Z LBC está mostrado na Fig. 6.3 (linha sólida). Pode-se observar uma alta A2F em regiões próximas a banda de absorção linear, havendo uma queda brusca ao entrar-se na região de ressonância, fato oriundo do efeito de saturação da absorção. Como comparação, o espectro de $\Delta T(z=0)$ obtido pela técnica de Varredura-Z tradicional com um AOP também está mostrado (círculos abertos), apresentando boa concordância.

Figura 6.3. Espectro de absorção linear (linha pontilhada) e não linear degenerado da solução de MEH-PPV/clorofórmio. A linha sólida e os círculos abertos foram obtidos através da técnica de Varredura-Z LBC e tradicional, respectivamente.

6.1.2 Espectro da seção de choque de A2F

A fim de se obter o espectro da seção de choque de A2F da solução de MEH-PPV através do espectro de $\Delta T(z=0)$ de LBC, foi escolhido arbitrariamente um comprimento de onda, no caso 700 nm, e então analisou-se a respectiva curva de Varredura-Z, mostrada na Fig. 6.4 (a). Através da determinação prévia da contribuição da energia do pulso neste comprimento de onda, e do ajuste teórico dos dados experimentais através da Eq. (5.1), representado pela linha sólida na figura 6.4 (a), foi possível determinar a largura da cintura do feixe no foco ($w_0 = 15 \mu\text{m}$), a irradiância e a seção de choque de A2F em 700 nm como $\sigma_{A2F} = 1640 \text{ GM}$.

Conforme pode ser visto na Fig. 6.4 (a), existe uma pequena flutuação na linha de base da curva de Varredura-Z, a qual é inerente a metodologia, sendo provavelmente devido à flutuação da LBC e ao baixo coeficiente de absorção longe da posição focal. Para melhorar a confiabilidade da medida neste comprimento de onda, realizamos outras medidas de Varredura-Z de LBC utilizando diferentes potências de bombeio (não mostrado). Utilizando estes espectros, fizemos um gráfico de $TN(z=0)$ em 700 nm em função da intensidade de bombeio, mostrado na Fig. 6.4 (b). Através do ajuste desta curva utilizando a equação para A2F da tabela 5.2 considerando $z = 0$, obtivemos um valor de $\delta = 1430 \text{ GM}$. Este valor, apesar de similar àquele obtido pelo ajuste de uma única curva de Varredura-Z (Fig. 6.4 (a)), é mais preciso, já que leva em conta várias curvas de A2F obtidas empregando-se diferentes irradiâncias, o que deve aumentar a confiabilidade do método.

Figura 6.4. (a) Curva de Varredura-Z para a solução de MEH-PPV em 700 nm; (b) Transmitância normalizada para $z = 0$ como função da irradiância para 700 nm. As linhas representam os ajustes teóricos dos pontos experimentais.

A Fig. 6.5 mostra o espectro da seção de choque de A2F degenerados (linha sólida) para o MEH-PPV obtido através do método de escalonamento ($\Delta T(z=0)$), anteriormente descrito. Também é mostrado, para fins de comparação, o espectro da seção de choque de A2F obtido através da técnica de Varredura-Z convencional (círculos abertos), utilizando-se uma fonte monocromática associada a um AOP. Os resultados apresentam boa concordância, indicando a validade do método baseado na técnica de Varredura-Z com LBC.

Uma vantagem deste processo é que ele é muito mais rápido que a técnica de Varredura-Z convencional, devido à utilização de uma fonte de luz de banda espectral larga, otimizando o tempo de medida.⁽⁶⁰⁾ Além disto, o espectro de absorção determinado apresenta uma excelente resolução espectral ($\sim 1\text{nm}$), o que permite a visualização de características espectroscópicas sutis.

Figura 6.5. Espectro da seção de choque de absorção de dois fótons degenerados obtidos através da técnica de Varredura-Z de LBC (linha sólida), de Varredura-Z tradicional (círculos abertos) e modelo teórico (linha pontilhada). O detalhe mostra o diagrama de energia de 4 níveis utilizado para descrever o espectro de A2F.

O espectro mostrado na Fig. 6.5 mostra uma tendência geral de aumento da seção de choque de A2F quando o comprimento de onda move-se em direção a banda de absorção. Este comportamento está relacionado ao engrandecimento por ressonância da não linearidade, conforme o comprimento de onda de bombeio se aproxima da primeira transição eletrônica de 1 fóton. Além disto, um pico sutil no espectro de A2F aproximadamente em 675 nm pode ser visto através da técnica de Varredura-Z de LBC (linhas sólidas). Apesar deste pico também poder ser observado nos dados obtidos com a técnica de Varredura-Z com AOP (círculos abertos), sua presença só pôde ser confirmada quando a técnica de Varredura-Z de LBC foi empregada, devido à maior resolução espectral deste método.

6.1.3 Modelo de Soma de Estados (SOS)

Para uma melhor compreensão dos resultados experimentais, utilizamos um modelo baseado na Soma de Estados (SOS),^(24,25,61-63) o qual descreve a dependência da seção de

choque de A2F com a frequência de excitação do laser, ν , considerando o diagrama de quatro níveis mostrado no detalhe da Fig. 6.5. De acordo com este modelo, $\delta(\nu)$ pode ser escrito como:

$$\delta(\nu) \propto \frac{\nu^2}{(\nu_{eg} - \nu)^2 + \Gamma_{eg}^2} \left[\frac{A_1}{(\nu_{e'g} - 2\nu)^2 + \Gamma_{e'g}^2} + \frac{A_2}{(\nu_{e''g} - 2\nu)^2 + \Gamma_{e''g}^2} \right] \quad (6.1)$$

na qual ν_{mn} , e Γ_{mn} representam a energia de transição e a constante de amortecimento da transição $n \rightarrow m$, respectivamente. Nesta equação, $A_1 = |\mu_{e'e}|^2 |\mu_{eg}|^2 \Gamma_{e'g}$ e $A_2 = |\mu_{e''e}|^2 |\mu_{eg}|^2 \Gamma_{e''g}$, na qual μ_{mn} representa o momento de dipolo da transição $n \rightarrow m$.

Segundo a Eq. (6.1), a forma da banda da transição de dois fótons é descrita pelas formas de linha de A2F (termos dentro do colchetes), devido a transição para as bandas $|e'\rangle$ (seta sólida no detalhe da Fig. 6.5) e $|e''\rangle$ (seta pontilhada). Conforme a frequência de bombeio se aproxima da transição de 1 fóton (estado intermediário $|e\rangle$), o termo tensor de A2F fora do colchetes aumenta sua contribuição, resultando no engrandecimento por ressonância.

A linha pontilhada na Fig. 6.5 representa o ajuste teórico obtido utilizando a Eq. (6.2), com ν_{eg} , $\nu_{e'g}$ e $\nu_{e''g}$ aproximadamente iguais a 490, 340 e 200 nm, respectivamente. Como pode ser visto Fig. 6.5, existe uma boa concordância entre os resultados experimentais e o ajuste teórico dado pelo modelo da Eq. (6.1). Para as constantes de amortecimento, foi utilizado $\Gamma_{eg} \approx 3000 \text{ cm}^{-1}$, $\Gamma_{e'g} \approx 900 \text{ cm}^{-1}$ and $\Gamma_{e''g} \approx 10000 \text{ cm}^{-1}$, valores estes obtidos das larguras de linha das correspondentes transições. Os valores de ν_{eg} e Γ_{eg} foram tirados da banda de absorção $\pi \rightarrow \pi^*$ (absorção de 1 fóton). Os valores obtidos para A_1 e A_2 são 9×10^7 e $8,1 \times 10^{11}$, respectivamente. A diferença de ~ 4 ordens de grandeza entre A_2 e A_1 mostra que o termo de ressonância para o segundo estado excitado ($|e''\rangle$) tem um papel dominante no ajuste dos resultados experimentais, principalmente na região próxima à absorção de 1 fóton, se comparado ao termo de ressonância para o primeiro estado excitado ($|e'\rangle$).

Em resumo, nesta seção mostramos o espectro da seção de choque de A2F da solução MEH-PPV/clorofórmio de 590 nm até 710 nm. Este espectro foi obtido pela técnica de Varredura-Z convencional e de LBC, os quais exibem uma boa concordância de valores.

Contudo, aquele obtido pela LBC obtém-se mais rápido e apresenta uma maior resolução espectral. Também pudemos observar, no espectro de A2F, um pequeno pico ao redor de 675 nm e um engrandecimento da seção de choque de A2F perto da ressonância, os quais puderam ser descritos através de um modelo de Soma de Estados, utilizando um diagrama de energia de 4 níveis.

6.2 Absorção de 3 e 4 fótons no MEH-PPV

6.2.1 Introdução à absorção de 3 e 4 fótons

Nesta seção, apresentamos o estudo do processo de absorção e fluorescência de 3 e 4 fótons no MEH-PPV.⁽⁴⁶⁾ As seções de choque de absorção de três e quatro fótons (A3F e A4F) foram determinadas na região espectral entre 1200 nm e 1900 nm, utilizando a técnica de Varredura-Z tradicional com um AOP. Observamos também emissão excitada via A3F e A4F no MEH-PPV, a qual abre novas oportunidades para aplicações deste polímero, como dispositivos emissores de luz baseados em fluorescência por conversão ascendente de energia.

Processos de A3F e A4F, em comparação a A2F, fornecem uma seletividade espacial ainda maior, já que a processos de absorção multi-fotônica exibem probabilidades de transição proporcionais a I^n , onde I é a intensidade do pulso laser e n o número de fótons. Além disto, a habilidade para criar estados excitados com fótons de menor energia aumenta a penetração da luz em materiais, fazendo da absorção de 3 e 4 fótons um processo útil para uma variedade de aplicações, como limitação óptica,^(28,64,65) micro-fabricação,⁽⁶⁶⁾ microscopia por excitação fluorescente,⁽⁵⁰⁾ chaveamento óptico⁽⁶⁷⁾ e geração laser por conversão ascendente de energia.⁽³⁷⁾

Para a otimização da absorção de alta ordem de materiais, faz-se necessário à síntese de moléculas que apresentem seções de choque de absorção de multi-fótons elevadas. Assim, várias arquiteturas moleculares baseadas em sistemas conjugados tem sido empregadas no *design* de moléculas com alta absorção não linear.⁽⁶⁸⁾ Dentre esta classe de materiais, polímeros conjugados parecem ser bons candidates para aplicações fotônicas, uma vez que estes combinam propriedades elétricas com altas não linearidades ópticas.

A aplicação de polímeros conjugados baseados no PPV em tecnologias de foto e eletroluminescência tem gerado imenso interesse.^(41,69) Apesar de A2F já ter sido demonstrada em derivados de PPV,^(59,70) processos de ordens maiores ainda não foram explorados, tanto do ponto de vista fundamental como aplicado. Nesta seção mostramos o espectro da seção de choque de A3F e A4F para uma solução de MEH-PPV/CHCl₃, o qual apresenta valores comparáveis a materiais já reportados na literatura. Foi observado um engrandecimento da não linearidade no espectro de A3F para comprimentos de excitação com 1/3 da energia ($\lambda = 1200\text{nm}$) de um estado de A1F ($\lambda = 400\text{ nm}$). Do ponto de vista de aplicação, o espectro de absorção não linear ajuda a selecionar o comprimento de onda de excitação mais otimizado para um dispositivo, mostrando a região espectral no qual sua resposta não linear é mais intensa. Também observamos emissão fluorescente excitada via A3F e A4F, mostrando, por exemplo, que este material poderia ser utilizado como meio ativo para dispositivos fluorescentes baseados em conversão ascendente de energia. As propriedades de absorção de multi-fótons apresentadas neste trabalho, combinadas à processabilidade do MEH-PPV e disponibilidade comercial fazem dele um material interessante para utilização em dispositivos fotônicos.

6.2.2 Espectro da seção de choque de A3F e A4F

O espectro de A3F e A4F do MEH-PPV foi obtido através da técnica de Varredura-Z tradicional, para a qual preparamos uma solução com uma concentração de 2.7 mg/ml. Esta solução foi acondicionada em uma cubeta de quartzo de 2 mm de espessura. As medidas foram realizadas utilizando a montagem experimental mostrada na Fig. 6.1, com a qual produziu-se pulsos com comprimentos de onda de 1200 nm até 1900 nm de 120 fs. Através de ajuste dos dados de Transmitância Normalizada utilizando as expressões apropriadas para cada processo de absorção não linear (vide capítulo 5), o coeficiente de absorção não linear de n -fótons, α_n , pode ser determinado. As seções de choque de A3F e A4F, σ_{A3F} e σ_{A4F} , respectivamente, são determinadas através de $\sigma_{AnF} = \alpha_n (h\nu)^{n-1} / N_0$, onde $h\nu$ é a energia do fóton de excitação, N_0 o número de moléculas /cm³ e n representa o número de fótons envolvido no processo de absorção. As medidas de fluorescência induzida por 3 e 4 fótons

foram realizadas utilizando o mesmo sistema laser descrito anteriormente, sendo a detecção da fluorescência feita por um monocromador acoplado a uma fotomultiplicadora.

MEH-PPV apresenta uma banda de absorção π - π^* centrada em 490 nm, sendo completamente transparente na região do infravermelho próximo, como pode ser visto na Fig. 6.6. Desta maneira, as medidas de absorção não linear foram feitas sob excitação não ressonante. Como consequência da assimetria deste polímero (maior simetria é C_{2h}),⁽⁷¹⁾ as restrições dadas pelas regras de seleção são relaxadas, permitindo que transições eletrônicas ocorram entre estados de diferentes paridades, independente do número de fótons, dando alta sintonização óptica para esta molécula.

Figura 6.6. Espectro de absorção linear do MEH-PPV numa solução de clorofórmio. No detalhe são mostradas as transições de multi-fótons, na qual as setas para cima representam o número de fótons envolvidos no processo de absorção, para um comprimento de onda específico.

Na Fig. 6.7 pode-se observar as curvas de Varredura-Z (círculos) do MEH-PPV para excitações em (a) $\lambda = 1400$ nm e (b) $\lambda = 1800$ nm, oriundas dos processos de A3F e A4F, respectivamente. As linhas contínuas representam as curvas teóricas, obtidas através das equações de TN mostradas na Tabela 5.2. Os valores de seções de choque obtidos são $\sigma_{A3F} = 0.49 \times 10^{-78} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^2 \cdot \text{foton}^{-2}$ e $\sigma_{A4F} = 2.4 \times 10^{-109} \text{ cm}^8 \cdot \text{s}^3 \cdot \text{foton}^{-3}$.

Figura 6.7. Curvas de Varredura-Z (círculos) do MEH-PPV para excitações em (a) $\lambda = 1400$ nm e (b) $\lambda = 1800$ nm, oriundas dos processos de A3F e A4F, respectivamente. As linhas contínuas representam o ajuste teórico das curvas.

A Fig. 6.8 (círculos abertos) mostra o espectro da seção de choque de A3F do MEH-PPV, de 1200 nm até 1660 nm, obtido através do ajuste teórico das curvas de Varredura-Z. Os valores de seção de choque aumentam de uma ordem de grandeza quando o comprimento de onda de excitação se move de 1650 nm para 1200 nm. Acreditamos que este aumento seja oriundo do engrandecimento por ressonância da A3F, sendo necessário duas condições para este fenômeno, de acordo com a literatura.⁽⁷²⁾ A primeira condição,⁽⁷²⁾ é que a frequência de excitação (no caso do MEH-PPV, $\lambda = 1200$ nm) deve estar próxima de 1/3 da frequência do estado de absorção de 1 fóton (no caso do MEH-PPV, $\lambda = 400$ nm). A segunda condição é que a molécula deve apresentar um estado de absorção de 2 fótons (no caso do MEH-PPV, $\lambda = 600$ nm⁽⁵⁹⁾) próximo a 2/3 do nível de energia do estado de 1 fóton ($\lambda = 400$ nm). Assim, as duas condições necessárias para a ocorrência do engrandecimento por ressonância na A3F são satisfeitas no caso do MEH-PPV.

Figura 6.8. Espectro das seções de choque de A3F (círculos abertos) e A4F (círculos fechados) do MEH-PPV em clorofórmio.

O valor máximo da seção de choque de A3F encontrado, σ_{A3F} , foi de $2.1 \times 10^{-78} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^2 \cdot \text{fóton}^{-2}$ em 1200 nm. A seção de choque de A3F para comprimentos de onda menores que 1200 nm não foi medida, porque nesta região o MEH-PPV apresentaria A2F, uma vez que o final de sua absorção linear termina em 600 nm (vide Fig. 6.6). O espectro de A3F foi truncado em 1660 nm, pois a partir deste comprimento de onda até 1760 nm, existe uma competição entre os processos de A3F e A4F, o qual será discutido posteriormente. O modelo teórico adotado⁽⁴⁵⁾ para a determinação da seção de choque de absorção de n -fótons considera que apenas um processo não linear ocorre por vez (3PA ou 4PA), portanto, inviabilizando a determinação das seções de choque de A3F e A4F na região entre 1660 nm e 1760 nm.

O espectro da seção de choque de A4F do MEH-PPV, entre 1780 nm e 1900 nm, também está mostrado na Fig. 6.8 (círculos fechados). Diferentemente da A3F, não observamos engrandecimento da não linearidade para A4F. Não realizamos medidas de absorção para comprimentos de onda maiores do que 1900 nm porque nesta região a relação sinal/ruído diminui acentuadamente, impedindo a determinação exata da seção de choque de A4F. Vale ressaltar que medidas realizadas apenas com clorofórmio na região espectral investigada não apresentaram sinal, indicando que a absorção não linear é de fato devido ao polímero MEH-PPV.

6.2.3 Fluorescência excitada via A3F e A4F

Para assegurar a ordem dos processos de absorção não linear observados, medidas de fluorescência excitada via A3F e A4F foram realizadas. Uma representação esquemática da técnica empregada está mostrada na Fig. 6.9. Nesta técnica, o feixe laser oriundo do AOP, operando na região não absorciva da amostra, promove a excitação da amostra via absorção multifotônica. Uma vez excitada, a amostra relaxará para o estado fundamental radiativamente. Utilizando um sistema para coleta da luz emitida e um monocromador associado a uma fotomultiplicadora, mede-se o espectro de emissão para várias intensidades do feixe de excitação.

Figura 6.9. Aparato experimental da técnica de fluorescência excitada por absorção de multi-fótons.

A Fig. 6.10 a-c mostra a emissão fluorescente do MEH-PPV induzida via A3F pura (1260 nm), via mistura de A3F e A4F (1700 nm) e via A4F pura (1800 nm), respectivamente. Como visto, todas as curvas apresentam formatos idênticos, mostrando que o processo de relaxação ocorre a partir do fundo do mesmo estado excitado, independente do comprimento de onda de excitação. As seções de choque de absorção de multi-fótons exibidas pelo MEH-PPV, e o pico de emissão em 575 nm mostram que este polímero poderia ser utilizado em dispositivos fotônicos baseados em conversão ascendente de energia. Nestes dispositivos, fótons de baixa energia (de 1260 nm até 1900 nm) são absorvidos num único evento pelo material (via A3F e A4F), sendo convertidos em fótons de maior energia, na região UV-Vis.

Figura 6.10. Espectro de fluorescência normalizada do MEH-PPV/clorofórmio excitado via A3F pura (a – 1260 nm), mistura de A3F e A4F (b – 1700) e A4F pura (c – 1800). Intensidade da fluorescência como função da energia do pulso para comprimentos de onda em 1260 nm (d), 1700 nm (e) and 1800 nm (f), as quais correspondem aos espectros em a-c, respectivamente.

Uma maneira de se determinar a ordem do processo de excitação não linear consiste em medir a intensidade de fluorescência como função da energia do pulso. Processos não lineares envolvendo a absorção simultânea de n fótons apresentarão curvas com coeficiente angular n . A Fig. 6.10d-f mostra a intensidade de emissão versus energia do pulso, para comprimentos de excitação distintos. A inclinação de 3 mostrada na Fig. 6.10d, na qual uma excitação de 1260 nm foi utilizada, revela um processo de A3F puro. O mesmo coeficiente (não mostrado) foi observado quando excitações em 1400 nm e 1500 nm foram utilizadas. Nas Fig. 6.10e e 6.10f estão mostradas intensidades de fluorescência versus energia por pulso para excitações em 1700 nm e 1800 nm respectivamente. O ajuste obtido com os dados da Fig. 6.10e revela uma inclinação de 3.5, indicando uma mistura de A3F e A4F, razão pela qual truncamos a A3F em 1660 nm, mostrada na Fig. 6.8. Por outro lado, uma inclinação de 4 observada na Fig. 6.10f revela um processo de A4F pura, predita pelo espectro de absorção linear do MEH-PPV (Fig. 6.6), uma vez que este material não apresenta absorção em comprimentos de onda maiores que 600 nm, impedindo a ocorrência de A3F.

6.3 Conclusões

Neste capítulo, apresentamos o espectro de A2F do MEH-PPV na região espectral entre 580 e 780 nm, obtido com a técnica de varredura-Z tradicional e com luz branca contínua (LBC). Neste espectro pudemos observar um engrandecimento por ressonância da não linearidade quando o comprimento de excitação se aproxima da absorção linear, além de um pico sutil em 675 nm. Também apresentamos resultados referentes a primeira observação experimental de A3F e A4F no MEH-PPV. As respectivas seções de choque, determinadas de 1200 nm até 1900 nm, são comparáveis a outras moléculas orgânicas estudadas. Mais especificamente, as seções de choque de A3F do MEH-PPV são uma ordem de magnitude menor do que aquelas encontradas na literatura para moléculas especialmente desenhadas.^(48,49,51,56) Por outro lado, obtivemos valores de seções de choque de A4F da mesma ordem de magnitude de outras moléculas reportadas na literatura.^(49,73) A forte emissão induzida por A3F e A4F, combinada com suas propriedades físicas e químicas já bem conhecidas e disponibilidade comercial, fazem do MEH-PPV um promissor material para aplicações fotônicas, como, por exemplo, lasers baseados em conversão ascendente de energia. Através de diferentes comprimentos de onda de excitação pode-se selecionar um processo não linear específico (A3F e A4F). Isto permite que o MEH-PPV possa ser bombeado por diversos lasers comerciais na região do infravermelho próximo, dando uma grande flexibilidade de aplicações para este material.

I'm inclined to think that the development of polymerization is, perhaps, the biggest thing chemistry has done, where it has had the biggest effect on everyday life. The world would be a totally different place without fibers, plastic, elastomers, etc. Even in the field of electronics, what would you do without insulation? And there you come back to polymers again....

Lord Todd (1907-1997), presidente da *Royal Society of London*, em resposta a questão: “What do you think has been chemistry biggest contribution to science and society?”

Capítulo 7 Fotopolimerização via absorção de 2 fótons

7.1 Introdução

Nas últimas décadas tem-se visto rápido progresso em sistemas de cura de resina utilizando luz ultravioleta, o qual tem resultado no aumento de aplicações industriais, incluindo tintas, adesivos, recobrimentos, artes gráficas, microeletrônica, óptica, etc. Estima-se que o consumo mundial de resinas poliméricas curáveis por UV no ano de 2000 foi de aproximadamente 200 000 toneladas, correspondendo a um mercado de 2 bilhões de dólares.⁽⁷⁴⁾ A busca por monômeros e oligômeros com novas propriedades, fotoiniciadores ativos e fotosensibilizadores (molécula que absorve luz e transfere energia para o fotoiniciador) mais eficientes também tem crescido, fomentando ainda mais o mercado de polímeros.

No processo de fotopolimerização por absorção de 1 fóton, a resina utilizada para fabricação é fotocurada na região que é exposta à luz UV. Este processo é bastante utilizado na fabricação de objetos 3D de formato complexo, e recebe o nome de prototipagem rápida a laser. Ao se focalizar o feixe laser no material, uma fatia da estrutura 3D é inicialmente endurecida (curada) devido à formação de ligação covalente entre as moléculas daquela camada. Subseqüentemente, uma segunda camada fina de resina é adicionada, e uma nova camada é polimerizada. Assim, a estrutura inteira é criada seguindo estes passos. Esta

tecnologia é adequada para manufatura de dispositivos que são difíceis ou custosos de preparar por métodos convencionais.

Máquinas de prototipagem rápida a laser têm uma precisão de fabricação máxima de 10 μm . Esta precisão não consegue satisfazer os requerimentos atuais exigidos para a miniaturização de dispositivos de dimensões submicrométricas. O surgimento de uma nova tecnologia em 1997, chamada de polimerização via por absorção de 2 fótons,⁽⁵⁾ trouxe as resinas curáveis por luz até o campo da nanofabricação. Como indicado pelo nome, estas resinas não são curadas pela absorção de 1 fóton, como se faz tradicionalmente nas técnicas de prototipagem rápida, mas pela absorção simultânea de 2 fótons (A2F) em comprimentos de onda distantes, geralmente na região do infravermelho próximo. Esta técnica apresenta pelo menos duas vantagens comparada à polimerização por absorção de 1 fóton (A1F) utilizada em prototipagem rápida. A primeira delas é que os polímeros tradicionais têm uma absorção linear desprezível na região do infravermelho próximo, de maneira que a luz do feixe laser penetra em regiões mais profundas do material, e induz a polimerização de dentro para fora, evitando contaminação da parte mais externa ao volume focal. A segunda vantagem é a dependência quadrática da taxa polimerização com a intensidade de luz, a qual permite uma resolução espacial 3D, gerando precisão maior que a polimerização por A1F. Desta maneira, polimerização via A2F tem sido aplicada na fabricação de micro e nano estruturas extremamente sofisticadas e especializadas, as quais não seriam passíveis de produção por outros métodos convencionais. As aplicações variam de microdispositivos mecânicos, fotônicos, ópticos até biomédicos, conforme mostradas neste capítulo. Assim, esperamos que ao final deste capítulo tenhamos fornecido os aspectos mais importantes da fotopolimerização via absorção de 2 fótons, desde fundamentos teóricos até aplicações, os quais servirão como base para o entendimento dos resultados obtidos neste trabalho de microfabricação por polimerização via absorção de 2 fótons, e que serão apresentados no capítulo 8

7.2 Alguns aspectos da fotopolimerização via absorção de 2 fótons

7.2.1 Fotoiniciação e fotopolimerização

Fotopolimerização refere-se ao processo de utilizar luz como fonte de energia para induzir a conversão de pequenas moléculas insaturadas no estado líquido para

macromoléculas sólidas, através de reações de polimerização. Apesar de outras radiações como raio-X, raios- γ , microondas, e mesmo feixe de elétrons e de íons poderem induzir reações de cura similar, a fotopolimerização trata daquelas que são induzidas por luz na região espectral do UV até a região do IR próximo.

Os componentes básicos para uma reação de fotopolimerização são os monômeros ou oligômeros (também chamados de pré-polímeros), de baixo peso molecular. Sob excitação de luz, os monômeros ou oligômeros podem ser solidificados de duas maneiras: polimerização ou formação de ligação cruzada.⁽⁷⁵⁾ Na polimerização tem-se a ocorrência da reação em cadeia, da qual parte-se de um monômero insaturado e obtêm-se, no final do processo, macromoléculas de alto peso molecular, as quais interagem entre si através de ligações secundárias (ou ligações físicas, como Van der Waals, dipolo permanente, etc). Já o termo ligação cruzada está relacionado à formação de ligações primárias (ou covalentes) entre cadeias poliméricas adjacentes. Uma das diferenças marcantes entre estes dois tipos de reações está no valor da eficiência quântica de monômeros polimerizados, a qual é definida como o número de unidades monoméricas polimerizadas pelo número de fótons absorvidos (cuja definição difere daquela de eficiência quântica de iniciação⁽⁷⁶⁾). No caso das ligações cruzadas, a adição de cada unidade monomérica à cadeia polimérica requer absorção de 1 fóton, levando a uma eficiência quântica de monômeros polimerizados menor que 1. Em contraste, a fotopolimerização realizada via reação em cadeias pode atingir valores de eficiência quântica de monômeros polimerizados da ordem de milhares,⁽⁷⁷⁾ como representado na Fig. 7.1, na qual M representa o monômero ou unidade monomérica, e M_n , a macromolécula contendo n unidades monoméricas.

Figura 7.1. Esquema de fotopolimerização realizada via reações em cadeias.

Em sistemas poliméricos reais, outros compostos químicos são adicionados antes da polimerização, como fotoiniciadores e fotosensibilizadores.⁽⁷⁶⁾ Estes tem a função de tornar o processo de polimerização mais eficiente, uma vez que a eficiência quântica de iniciação (a qual é definida como o número de radicais formados pelo número de fótons absorvidos) em geral é baixa. Ao absorver fótons, estas pequenas moléculas de baixo peso molecular, sensíveis à radiação utilizada, podem formar radicais livres, cátions ou ânions.⁽⁷⁶⁾ O processo de produção de radicais que atacam os monômeros está ilustrado na Fig. 7.2, com um

fotoiniciador genérico da família da benzoíla. Quando o fotoiniciador absorve 1 fóton de luz, o mesmo é levado a um estado excitado, e sofre quebra ou cisão química, produzindo dois radicais que, em geral, são igualmente reativos. Este tipo de fotoiniciador classifica-se como *Norish* tipo I, pois a geração de radicais dá-se por quebra ou cisão química da molécula (como a benzoíla), não sendo necessária a presença de um coiniciador. Ressaltamos que o fotoiniciador utilizado neste trabalho é da família *Norish* tipo I.

Figura 7.2. Etapas de formação de fotoradicais *Norish* tipo I.

Fotoiniciadores que não são capazes de gerar radicais de forma independente são classificados como *Norish* tipo II (caso da benzofenona). Assim, torna-se necessária a adição de um coiniciador (amina terciária), o qual tem o papel de doador de hidrogênio. Este coiniciador reage então com o fotoiniciador, formando um excíplexo (complexo no estado excitado), com subsequente quebra e formação de radicais.

Após a quebra dos fotoiniciadores, seja *Norish* tipo I ou II, os radicais formados reagem com os monômeros ou oligômeros, formando centros ativos (radicais de monômeros). Esta etapa da reação é chamada de Iniciação e está ilustrada na Fig. 7.3 com o monômero de etileno.

Figura 7.3. Etapa de Iniciação, na qual são formados centros ativos.

Na próxima etapa, chamada de Propagação, o centro ativo se combina com novos monômeros não reagidos (insaturados), aumentando o tamanho da cadeia, ilustrada pela Fig. 7.4. A cada unidade monomérica adicionada, o centro ativo é regenerado, permitindo crescimento da cadeia pela sucessão de centenas ou milhares de monômeros.

Figura 7.4. Etapa de Propagação, na qual a cadeia aumenta seu tamanho.

A última etapa da polimerização radicalar consiste da Terminação, na qual os centros ativos das cadeias são suprimidos ao reagirem com outro centro ativo. A terminação da cadeia pode ocorrer através de reações de combinação e desproporção (transferência de hidrogênio), como mostradas na Fig. 7.5 (a) e (b), respectivamente:

Figura 7.5. Etapa de Terminação por (a) combinação e (b) desproporção.

Portanto, o processo de polimerização consiste de várias etapas: (i) fotoiniciação, (ii) propagação da cadeia e (iii) terminação. Um bom fotoiniciador deve ter as seguintes características: (i) ser facilmente reduzível a uma espécie iniciadora sob irradiação de luz e (ii) fornecer espécies radicalares ativas o suficiente para reagir com monômeros e oligômeros.

7.2.2 Fotopolimerização induzida por absorção de 2 fótons

Como já explicitado em seções anteriores, as regras de seleção para absorção de 1 e 2 fótons são distintas.⁽⁷⁸⁾ Contudo, parte dos fotoiniciadores que sofrem cisão sob excitação na região UV, via absorção de 1 fóton, podem sofrer reação similar ao ser excitado na região do IR próximo, via absorção de 2 fótons, desde que a intensidade de luz fornecida seja suficiente para induzir a absorção não linear.

A excitação eletrônica via absorção de 2 fótons pode ocorrer de duas maneiras.⁽⁷⁴⁾ Uma delas baseia-se na existência de um estado intermediário real, na qual uma população é excitada inicialmente para o primeiro estado excitado, e subsequente para o segundo estado excitado ao absorver o segundo fóton, de mesma energia do primeiro. Este processo,

apesar de algumas vezes na literatura também ser chamado de A2F, é uma reabsorção do estado excitado. Ao contrário, a A2F simultânea pode ser imaginada como um processo quântico de três corpos, onde um elétron absorve simultaneamente 2 fótons para transcender um *gap* de energia num único evento.⁽⁷⁸⁾ Um cenário físico intuitivo pode ser pensado como, quando a luz passa pela molécula, um estado virtual é formado quando o primeiro fóton é absorvido. Este estado persiste por um curtíssimo período de tempo, da ordem de apenas alguns femtossegundos, como previsto pelo princípio da incerteza de Heisenberg (diferente do processo reabsorção do estado excitado, o qual possui um tempo de vida bem mais longo). Assim, a A2F ocorre se o segundo fóton chega antes da relaxação deste estado virtual, como explicado em maiores detalhes no capítulo 3. Na polimerização via A2F, os iniciadores são excitados para o estado singleto excitado ao absorver 2 fótons simultaneamente, sofrem um cruzamento intersistema para o estado tripleto, e a partir daí quebram e formam radicais, como ilustrado pela Fig. 7.6, na qual $\nu' = \nu/2$ denota a frequência do fóton do feixe de excitação:

Figura 7.6. Formação de radicais de fotoiniciador via absorção de dois fótons.

Polimerização via A2F foi experimentalmente reportada pela primeira vez em 1965,⁽⁷⁹⁾ como exemplo de reação fotoquímica induzida através de excitação multifotônica. Contudo, este processo ganhou destaque no meio científico quando foi proposto como uma tecnologia de microfabricação de dispositivos, devido à seletividade espacial na polimerização.⁽⁵⁾ A Fig. 7.7 ilustra a diferença de confinamento espacial da absorção entre os processos de absorção linear (1 fóton) e não linear (2 fótons). No primeiro caso, há absorção de luz pelo material (azul) ao longo de todo feixe focalizado, enquanto que para absorção não linear, a absorção da luz ocorre apenas na região focal (indicada pela região escura).

Figura 7.7. Absorção linear e absorção não linear do material ao longo do feixe focalizado. No caso da absorção linear, a absorção ocorre ao longo de todo feixe. Por outro lado, a absorção não linear ocorre apenas na região focal do feixe, onde a intensidade de luz é alta.

7.3 Trabalhos pioneiros de microfabricação

7.3.1 Primeiras propostas

A primeira microestrutura 3D fabricada por polimerização via A2F reportada na literatura⁽⁵⁾ foi uma mola em espiral com seção de transversal medindo $1.3 \mu\text{m} \times 2.2 \mu\text{m}$, a qual serviu como primeira evidência que o processo de polimerização por A2F poderia ser utilizado para a miniaturização de estruturas 3D complexas.

Na Fig. 7.8 está mostrado um diagrama de energia genérico de uma molécula excitada via absorção de 2 fótons. Os elétrons de valência do fotoiniciador são excitados do estado fundamental (S_0) para um estado singlete excitado (S_1) pela absorção simultânea de 2 fótons, na qual a linha pontilhada denota um nível de energia virtual. Estes elétrons então sofrem um cruzamento intersistemas, relaxando para o estado tripleto (T_1). Devido ao longo tempo de vida deste estado, é ele que mais contribui para a geração de radicais. Contudo, estes estados excitados também podem relaxar por dois processos radiativos: emissão fluorescente (F) a partir do estado singlete excitado (S_1), e fosforescência (P) a partir do estado tripleto (T_1). Tanto o estado tripleto quanto os radicais fotoproduzidos podem ser desativados (DE) através de transferência de energia ou de reação com monômeros. Um processo eficiente de fotopolimerização necessita da minimização destes processos competitivos (F, P, e DE), otimizando assim a formação de radicais que iniciarão a polimerização.

Figura 7.8. Diagrama de energia para o processo de A2F e outros processos ocorrendo no estado excitado, em que S_0 , S_1 e T_1 representam o estado fundamental, singleto excitado, e tripleto excitado, respectivamente. (F) representa emissão fluorescente do estado singleto e (P) e fosforescência a partir do estado tripleto. (DE) representam os radicais desativados através de transferência de energia ou de reação com monômeros.

7.3.2 Evidência do processo de A2F

Uma maneira de se verificar se a polimerização de resinas está ocorrendo por A2F é através da utilização de um laser de Ti:safira de femtossegundos, similar ao usado neste trabalho, ativando e desativando seu sistema de modos travados (*mode-locked*), o qual é responsável pela geração de pulsos da ordem de femtossegundos. Esta idéia foi testada experimentalmente por Kawata *et al.*,⁽⁸⁰⁾ o qual observou a não ocorrência de polimerização quando seu sistema laser operava no modo contínuo, no qual a potência é uniformemente distribuída no tempo. Em seu estudo,⁽⁸⁰⁾ foi utilizado um fotoiniciador que absorve no azul, bastante distante do comprimento de onda de excitação utilizado (em 780nm). Por outro lado, quando o laser estava com os modos travados (laser pulsado), foi observada a ocorrência polimerização utilizando a mesma potência média.

Para ocorrência da absorção linear, é necessário uma determinada fluência de fótons, H_p (fótons/cm²), expressa através do produto da duração do pulso, Δt , pelo fluxo de fótons, E_p (fóton/s.cm²), sendo este proporcional à intensidade de luz (W/cm²). Como ilustrado na Fig. 7.9, valores similares de fluência de fótons (área do gráfico) podem ser obtidos através de um pulso intenso de radiação num tempo curto (área vermelha), ou por uma radiação não intensa durante um tempo longo (área cinza).

Figura 7.9. Fluência de fótons (fluxo de fótons versus duração da radiação) para os casos de um pulso intenso de radiação num tempo curto (área vermelha), e para uma radiação não intensa durante um tempo longo (área cinza).

Com sistema laser oscilador (similar ao usado neste trabalho) no modo pulsado, com uma potência média de 1mW, produzindo pulsos de 100 fs a uma taxa de repetição de 82 MHz, obtém-se um fluxo de fótons de 10^{29} fótons/s.cm² na cintura do feixe. Este valor supera em 5 ordens de grandeza o fluxo de fótons obtido quando o laser opera no modo contínuo, devido à curta duração do pulso. Assim, uma vez que a polimerização via A1F depende da fluência de fótons (área da curva), enquanto que a polimerização via A2F depende não só da fluência de fótons mas também do fluxo de fótons (dado pelo valor de pico das curvas), o teste descrito fornece uma prova sólida quando há ocorrência de polimerização via A2F.

7.3.3 Energia do pulso, laser oscilador e amplificação regenerativa

A emergência da técnica de fotopolimerização via A2F é uma consequência direta do progresso na área de laser. Por exemplo, a tecnologia de pulsos regenerativos pode aumentar em mais de quatro ordens de magnitude a energia de um único pulso.⁽⁷⁴⁾ Por exemplo, o amplificador laser de Ti:safira da *Spectra Physics* produz pulsos de 12.5 nJ com uma taxa de repetição de 80 MHz e 1W de potência de entrada (antes do sistema de amplificação). Depois do estágio de amplificação regenerativa, a taxa de repetição torna-se 1KHz, gerando pulsos com energia de 1 mJ. O aumento da energia de um único pulso multiplica o fluxo de fótons pela mesma ordem ($> 10^4$) e a probabilidade de A2F é elevada ao quadrado (10^8), já que este

processo é quadraticamente dependente da intensidade. Com esta imensa energia contida num único pulso, a maior parte das resinas podem ser polimerizadas via A2F, mesmo com a utilização de um fotoiniciador de baixa eficiência. Esta é a maior vantagem da utilização de um sistema laser amplificado para uso em microfabricação. Contudo, os sistemas lasers amplificados são bem mais caros que os osciladores lasers, além de causar uma maior degradação no meio polimérico devido às altas intensidades de pico atingidas. Outra diferença é que a potência média requerida para induzir a fotopolimerização é muito menor para um feixe laser de pulso amplificado do que para um feixe laser de um sistema oscilador (não amplificado). Além disto, no sistema amplificado a formação de *voxels* ocorre por pulsos únicos, já que a taxa de repetição é baixa (geralmente 1 KHz). Ao se atingir o valor de limiar de polimerização, produz-se um *voxel*, seja utilizando um sistema laser oscilador, na qual expõe-se a amostra a pulsos com uma alta taxa de repetição (82 MHz), seja utilizando um sistema laser amplificado, que produz pulsos a uma baixa taxa de repetição (1 KHz). Portanto, a velocidade de fabricação não é grandemente aumentada ao se utilizar sistemas regenerativos de pulsos amplificados.⁽⁷⁴⁾

7.3.4 Intervalo da potência dinâmica

O tamanho do *voxel* polimerizado aumenta com o aumento da duração da irradiação, Δt , e o quadrado da intensidade de luz, I^2 , podendo ser ajustado através do controle destas variáveis. Contudo, este intervalo de potência dinâmica é definido pela janela entre o limiar de polimerização via A2F e o limiar de quebra da molécula induzida a laser (*laser induced breakdown*), sendo a razão entre estes valores bem pequeno para diversas resinas, como reportado por Sun H B *et al.*,⁽⁸¹⁾ o qual observou uma razão menor que 3 para as resinas estudadas.

O limiar de fotopolimerização é determinado pela eficiência na produção de espécies iniciadoras a partir do estado tripleto do fotoiniciador, dada pela eficiência quântica de iniciação. As reações que produzem os radicais devem competir com a supressão por monômeros, supressão por oxigênio e outros caminhos de deativação de estados excitados, como a emissão fosforescente, como ilustrado pela Fig. 7.8. O limiar de polimerização também é influenciado pela reatividade dos radicais e dos monômeros.⁽⁷⁴⁾

Quando a radiação laser é maior que do que um determinado valor, ocorre um processo de degradação do material, dependente de sua natureza. Este fenômeno é conhecido pelo termo quebra induzida a laser (*laser-induced breakdown*). A quebra é dominada por um processo térmico quando o pulso é largo temporalmente ($\tau > 10$ ps). Para pulsos mais curtos, ($\tau < 1$ ps), acredita-se que a quebra ocorra pela geração de plasma.⁽⁸²⁾ Plasma pode ser produzido por um processo de avalanche, no qual elétrons livres são acelerados pelo campo de luz incidente, causando um crescimento em cascata na densidade de elétrons do meio. O plasma gerado pode absorver e desfocalizar o campo de luz incidente remanescente. Esta quebra causa o processo de ablação (remoção) na superfície do material e micro-explosões no volume do material, ambos processos acompanhados por vaporização e atomização dos componentes da amostra.

A quebra induzida a laser é um processo bastante prejudicial para o processo de fotopolimerização, uma vez que gera bolhas que danificam as estruturas fabricadas, além de impedir reações químicas durante a polimerização.⁽⁷⁴⁾ No caso de microestruturas dopadas com compostos ativos, como as apresentadas neste trabalho, este processo torna-se ainda mais prejudicial, já que a alta intensidade do laser pode degradar as moléculas ativas contidas nas microestruturas, diminuindo ou mesmo anulando as propriedades finais da microestrutura, como por exemplo, a luminescência (microestruturas dopadas com MEH-PPV) e a biocompatibilidade (microestruturas dopadas com quitosana).

A quebra induzida a laser não está necessariamente relacionada ao processo de absorção multi-fotônica, enquanto a fotopolimerização depende estritamente do processo.⁽¹⁷⁾ Portanto, pode-se adotar estratégias para aumentar a eficiência quântica de monômeros polimerizados e, conseqüentemente, o intervalo da potência dinâmica. Uma medida simples é a utilização de comprimentos de onda de excitação que produzam radicais de maneira mais eficiente. Witzgall *et al* observou experimentalmente⁽⁸³⁾ que o limiar de polimerização via absorção de 2 fótons de um determinado fotoiniciador em 660 nm é aproximadamente metade do valor em 700 nm, e aproximadamente 5 vezes menor do que em 800 nm, enquanto o limiar de quebra a laser não variou significativamente. O fotoiniciador utilizado neste trabalho⁽⁸⁴⁾ também apresenta uma grande variação no valor da seção de choque de A2F no intervalo espectral entre 600 e 810 nm. Utilizando um fotoiniciador π -conjugado, J.W. Perry *et al*⁽⁸⁵⁾ alcançou um valor de 50 para o intervalo de potência dinâmica (limiar de polimerização = 200 μ W e limiar de quebra a laser = 10 mW), o qual permite que o tamanho do *voxel* possa

ser grandemente variado, permitindo a fabricação de microestruturas de dimensões e características variáveis.

7.3.5 Viscosidade das resinas

O processo de fabricação de microestruturas através da fotopolimerização via A2F deve começar a partir da superfície do substrato, de maneira que a microestrutura possa permanecer no mesmo após fabricação e lavagem, para remoção do material não polimerizado. Se o contato entre microestrutura e o substrato não é feito de maneira adequada, a adesão pode não ser suficientemente forte para resistir ao processo de lavagem. H. B. Sun *et al.*⁽⁷⁴⁾ minimizou este problema ao colocar algumas gotas da resina no substrato de vidro antes da microfabricação, e então realizou polimerização por completo através de absorção de 1 fóton com luz UV. Este método permite que a microestrutura se fixe mais fortemente ao substrato, já que a adesão polímero-polímero é maior que a adesão polímero-vidro. Este procedimento difere da metodologia empregada neste trabalho, inicialmente proposta por Baldacchini *et al.*⁽⁸⁶⁾ e que consiste na silanização do vidro antes da fabricação, utilizando o composto (3- *acryloxypropyl*)trimethoxysilane.

Durante a etapa de microfabricação, as estruturas podem se mover ou mesmo flutuar em relação ao ponto inicial de fabricação, devido ao fluxo da resina sob a superfície do substrato ou vibrações mecânicas externas. Este é um problema intrínseco por se utilizar resinas líquidas na fabricação. Uma maneira de minimizar este problema é através da escolha de resinas de maior viscosidade, as quais restringem o movimento dos componentes durante a fabricação. Para se obter uma resina com maior viscosidade, pode-se reduzir a concentração de monômeros através da exposição parcial da resina à luz UV, antes de iniciar o processo de microfabricação. Este procedimento foi realizado com sucesso por H. B. Sun *et al.*⁽⁸¹⁾ o qual produziu uma roda de micro-engrenagem encaixada sob o eixo de uma semi-esfera, como mostrada na Fig. 7.10. Inicialmente, fabricou-se o eixo fixo sob a semi-esfera. A roda da engrenagem foi então fabricada sob o topo do eixo da semi-esfera, com seus centros coincidindo, mas sem contato. No estágio final da microfabricação, depois de cuidadoso desenvolvimento *in situ*, a roda da micro-engrenagem “caiu” sobre o eixo. A fabricação desta sofisticada engrenagem só foi possível devido à alta viscosidade da resina utilizada para a microfabricação.

Figura 7.10. Imagem de MEV retirada da ref.⁽⁸¹⁾, mostrando a roda de uma microengrenagem encaixada num eixo sob de uma semi-esfera.

7.4 Limite de difração

A difração óptica tem um papel fundamental no poder de resolução de um microscópio de luz focalizado. Seu princípio impulsionou o desenvolvimento de outros tipos de microscópios, como microscópio eletrônico de varredura (MEV) e de força atômica (MFA). A grande melhoria na resolução espacial destas duas técnicas se deu pela diminuição do comprimento de onda utilizado (caso do MEV, em que se utilizam elétrons) ou através da utilização de pontas de prova menores, para se reduzir a área de interação entre a ponta e o material analisado (caso do MFA e de tunelamento). A resolução reportada para estes sistemas pode atingir valores até abaixo de uma centena de nanômetros. Contudo, estes métodos abandonam o uso de luz e são aplicados somente para imageamento e não como método de fabricação.

Na microfabricação através da polimerização via A2F, utiliza-se objetivas para atingir resoluções micro e sub-micrométricas, impondo um limite físico ao tamanho da cintura do feixe. No caso de uma fonte de luz com perfil uniforme de intensidade (onda plana), a imagem do feixe focalizado tem o perfil de intensidade dado pelo disco de Airy,⁽⁸⁷⁾ o qual fornece uma cintura mínima do feixe $D = 1.22\lambda/NA$ (dada pelo primeiro zero da função de Bessel), em que NA é a abertura numérica da lente. Este perfil uniforme de intensidade é obtido, por exemplo, ao se utilizar uma fonte de luz convencional, ou mesmo ao se utilizar feixe de laser gaussiano após expansão, focalização e filtragem espacial do mesmo.⁽⁶⁾ Contudo, se o perfil de intensidade de iluminação é idealmente Gaussiano (como o laser utilizado neste trabalho), a imagem do feixe focalizado também segue um perfil gaussiano,

fazendo com que o perfil de intensidade radial nunca chegue a zero.⁽⁸⁸⁾ Assim, geralmente defini-se o diâmetro como aquele para o qual a intensidade radial cai para 13.5% (razão de $1/e^2$) do valor do ponto central.⁽⁸⁸⁾ O raio da cintura focal de um feixe gaussiano focalizado é dado aproximadamente por:^(88,89)

$$w_0 = \frac{\lambda f}{\pi w} \quad (7.1)$$

, sendo λ o comprimento de onda do laser, f o foco da lente, e w o raio do feixe na entrada da lente. Considerando que a abertura numérica é dada por $NA = n \sin \theta$, o foco do sistema óptico é dado por:

$$f = \frac{w}{NA} \sqrt{1 - NA^2} \quad (7.2)$$

Utilizando as Eq. (7.1) e (7.2), obtém-se o valor do raio da cintura do feixe, mostrado na Eq. (7.3) :

$$w_0 = \frac{D}{2} = \frac{2\lambda}{\pi NA} \sqrt{1 - NA^2} \quad (7.3)$$

Se considerarmos que utilizamos um laser de $\lambda = 780\text{nm}$, e uma objetiva de $NA = 0.65$, obtemos um diâmetro focal D de $\sim 600\text{ nm}$. Contudo, este valor representa apenas o limite de difração, ou seja, o tamanho físico mínimo da cintura do feixe no foco, mas não impede que *voxels* (elementos tridimensionais) menores que este tamanho possam ser polimerizados. O motivo está no fato deste processo ter um limiar (*threshold*) de polimerização, a qual se inicia apenas se a intensidade atinge um valor mínimo de intensidade. A Fig. 7.11 ilustra este fato, a qual mostra a distribuição da intensidade de luz no ponto focal para três níveis de intensidades diferentes. A, B e C denotam intensidades menor, igual e maior que o limiar de polimerização (linha pontilhada) para absorção de 2 fótons. C mostra uma intensidade que permite a obtenção de voxel com resolução abaixo do limite de difração.

Figura 7.11. Distribuição da intensidade de luz no foco. A, B e C denotam intensidades menor, igual e maior que o limiar de polimerização (linha pontilhada) para absorção de 2 fótons. C mostra uma intensidade que permite a obtenção de voxel com resolução abaixo do limite de difração.

7.5 Mecanismos de supressão de radical

A performance do limiar de polimerização depende do mecanismo individual das reações fotoquímicas. Na polimerização do tipo radicalar, as moléculas de oxigênio têm um papel importante nos processos reacionais, já que podem suprimir a polimerização através de duas rotas possíveis. A primeira é a supressão do estado tripleto de moléculas do fotoiniciador, o qual é consumido diretamente através de reações com moléculas de oxigênio, por um processo de transferência de energia, impedindo a geração de radicais. Este efeito é relativamente fraco, de acordo com a literatura.⁽⁷⁴⁾ A segunda rota é a supressão de radical, em que, após sua formação, pode se combinar com moléculas de oxigênio e produzir um radical de peróxido bem menos reativo que o radical vindo do fotoiniciador, reduzindo a eficiência da polimerização. O limiar de polimerização está intimamente ligado ao efeito de supressão do radical, fazendo com que a presença do oxigênio seja um fator negativo para polimerização. Contudo, o efeito de supressão pode ser utilizado para limitar o tamanho do *voxel* polimerizado, já que compete diretamente com este processo. Através do controle da intensidade de luz no volume focal, é possível alcançar uma situação na qual os radicais formados por A2F sobrevivam e iniciem a polimerização apenas na região onde a energia do

feixe laser é maior que o limiar de polimerização, permitindo a confecção de estruturas menores que o limite de difração.⁽⁶⁾

7.6 Algumas aplicações envolvendo fotopolimerização por A2F

Devido à capacidade de miniaturização de dispositivos, inúmeras são as aplicações tecnológicas para o processo de fotopolimerização via absorção de 2 fótons. Algumas das aplicações possíveis estão mostradas a seguir:

Cristais fotônicos (CF)

Cristais fotônicos são (nano)estruturas ópticas periódicas, as quais afetam a propagação de ondas eletromagnéticas de maneiras similar a que o potencial periódico em um cristal semiconductor afeta o movimento dos elétrons, permitindo bandas de energia permitidas e proibidas.⁽⁷⁴⁾ Essencialmente, os cristais fotônicos contêm regiões internas repetitivas e alternadas de constante dielétrica alta e baixa. Desta maneira, fótons podem ou não se propagar através desta estrutura, dependendo do seu comprimento de onda. Comprimentos de onda que não tem sua propagação permitida na estrutura periódica definem a banda de *gap* fotônica da estrutura. Isto permite a geração de fenômenos como inibição de emissão espontânea, confecção de espelhos altamente refletivos, guiamento de luz com baixa perda, entre outros. Uma vez que o fenômeno físico é baseado na difração, a periodicidade das regiões de alta e baixa constante dielétrica (estrutura cristalina fotônica) deve ser da mesma escala de comprimento de $\frac{1}{2}$ comprimento de onda eletromagnética, tornando a fabricação destes cristais fotônicos complexa. Por exemplo, para cristais operando na parte visível do espectro, a estrutura deve ter periodicidade de 200 nm (azul) e 350 nm (vermelho). Para este fim, nenhuma técnica mostrou tanta aptidão como o processo de fotopolimerização via A2F, devido à sua capacidade intrínseca de produzir estruturas 3D de tamanho de rede arbitrário, abrindo possibilidades de confecção de dispositivos optoeletrônicos baseados em cristais fotônicos.⁽⁷⁴⁾

Microdispositivos mecânicos

Dispositivos 3D para MEMS (*Micro-Electro-Mechanical Systems*) são uma das aplicações mais atrativas para microfabricação multifotônica. Escrita direta utilizando feixe de

laser pulsado de femtossegundos já foi utilizado na produção de diversos microdispositivos mecânicos, como microturbinas⁽⁹⁰⁾ e nanopinças.⁽⁹¹⁾ Uma vez que, na escala de tamanho da microfabricação, a força viscosa da resina é dominante sobre a força inercial, micropartes móveis podem ser fabricadas sob o substrato sem utilização de um processo de montagem separado.⁽⁸¹⁾ Estas microestruturas móveis 3D podem ser manipuladas por força de pinça óptica. Por exemplo, Maruo *et al* reportou a rotação de microengrenagens, bem como o controle de micromanipuladores ao utilizar uma técnica de manipulação a laser.^(90,91) Maruo *et al* também desenvolveu uma microbomba de engrenagens manipulada por luz,⁽⁹²⁾ mostrada na Fig. 7.12, na qual dois micro rotores são rotacionados simultaneamente pelo laser, utilizando a técnica de pinça óptica. Com esta montagem, ele conseguiu transferir uma partícula de um microcanal para outro. Utilizando este mesmo método de fabricação, também foi possível a fabricação de uma microbomba utilizando um disco rotativo.⁽⁹³⁾

Figura 7.12. Imagem retirada da ref.⁽⁹²⁾. Microbomba de engrenagens acionada por uma técnica de manipulação a laser.

Microdispositivos ópticos

Devido a transparência óptica dos materiais típicos usados na polimerização via absorção de 2 fótons, e excelente acabamento superficial das microestruturas fabricadas, esta técnica também tem sido utilizada na confecção de microdispositivos ópticos, como microlentes,⁽⁹⁴⁾ microcavidades lasers,⁽⁹⁵⁾ microestruturas birrefringentes,⁽⁹⁶⁾ e acopladores e interferômetros.⁽⁹⁷⁾

Microestruturas condutoras

Uma outra aplicação possível para este método de microfabricação é a criação de microestruturas 3D eletricamente condutoras. Existem duas metodologias distintas utilizadas para a criação destas microestruturas condutoras: deposição direta e pós-funcionalização. A primeira foi utilizada por Kawata *et al* na fabricação de estruturas 3D de prata pelo método de fotoredução, a partir de uma solução contendo sais de prata. Contudo, deposição direta via solução tende a produzir estruturas 3D de baixa qualidade. Devido às dificuldades associadas com deposição de metal em solução, uma metodologia alternativa foi utilizada por Fourkas *et al*, a qual consiste na fabricação de estruturas metálicas 2D em matrizes por absorção de 2 fótons, utilizando um filme polimérico com nitrato de prata.⁽⁹⁸⁾ Apesar da matriz ter sido removida depois do processo de fabricação, a trilha de prata não apresentou condutividade elétrica. Posteriormente, este mesmo grupo demonstrou que deposição química de cobre poderia ser utilizada para produzir linhas metálicas altamente condutoras sob a superfície de estruturas fabricadas por polimerização via absorção de 2 fótons.⁽⁹⁹⁾ Devido às propriedades mecânicas não favoráveis dos metais, como prata, alguns grupos buscaram métodos para metalizar a superfície de estruturas poliméricas criadas por polimerização via absorção de 2 fótons. Kawata *et al* reportou a deposição química de prata em estruturas contendo grupos aromáticos.^(100,101) Fourkas *et al* desenvolveu um procedimento químico para funcionalizar seletivamente a superfície de polímeros acrílicos com aminas, e na etapa seguinte depositou ouro e cobre sob as estruturas tridimensionais.⁽¹⁰²⁾

Microdispositivos para aplicações médicas

Microfabricação a laser utilizando polimerização via absorção de 2 fótons é aplicável também a biomateriais, como proteínas⁽⁷⁴⁾ e polímeros biocompatíveis,^(103,104) visando aplicações médicas como MEMS para liberação de fármacos, tratamento local de tecidos, etc. Por exemplo, Ovsianikov *et al* reportou a fabricação de plataformas (*scaffolds*) utilizando polímero biocompatível para crescimento de células, visando regeneração de tecidos.^(103,104) Para que haja proliferação das células e crescimento do tecido, o *scaffold* deve propiciar um ambiente idêntico ao do organismo, em termos de propriedades mecânicas, químicas e biológicas, características estas conseguidas ao se adicionar à resina base polímeros biocompatíveis específicos.^(103,104)

7.7 Produção em escala e replicação de microestruturas

Fotopolimerização via absorção de 2 fótons é uma ferramenta poderosa para a confecção 3D de micro e nanoestruturas complexas. Contudo, antes desta técnica ganhar relevância em escala industrial, torna-se necessária a implementação de metodologias e procedimentos para produção em massa das microestruturas, uma vez que pela metodologia convencional, as microestruturas são criadas uma a uma, *voxel a voxel*. Ao se utilizar fotoiniciadores eficientes para a fotopolimerização, a fabricação pode ser realizada com apenas uma pequena porção da energia de saída de um laser. Assim, pode-se imagear o processo de fabricação, através da divisão do feixe laser, produzindo múltiplos pontos de polimerização simultaneamente. Esta metodologia foi aplicada com sucesso por Kawata *et al*, o qual utilizou um conjunto de microlentes e fabricou simultaneamente centenas de microestruturas idênticas.⁽¹⁰¹⁾

Uma outra metodologia bastante atrativa para a produção em massa de microestruturas foi proposta por Fourkas *et al*,⁽¹⁰⁵⁾ o qual utilizou litografia (*soft lithography*) para replicar estruturas modelos criadas por polimerização via absorção de 2 fótons. A tecnologia empregada por eles é chamada de *Microtransfer Molding* (μ TM). Na μ TM convencional, um conjunto de estruturas modelos ou máster 2D é criado, geralmente usando fotolitografia. Estas estruturas são então imersas em resina PDMS (poly-dimetil-syloxane), a qual é curada para formar um sólido elastomérico. O PDMS é então descolado e liberado das estruturas *masters*, e serve como um molde para a réplica das microestruturas. Fourkas *et al* demonstrou que com o método μ TM é possível replicar estruturas 3D criadas por polimerização via absorção de 2 fótons, mesmo aquelas contendo reentrâncias e formatos complexos,⁽¹⁰⁵⁾ ilustrando a possibilidade de replicação em massa das microestruturas produzidas por este método.

“The principles of physics, as far as I can see, do not speak against the possibility of maneuvering things atom by atom. It is not an attempt to violate any laws; it is something, in principle, that can be done; but in practice, it has not been done because we are too big.”

Richard Feynman, prêmio Nobel de Física, durante palestra proferida no CALTECH em 1959.

Capítulo 8 Microestruturas fabricadas por fotopolimerização via absorção de 2 fótons

8.1 Espectro de absorção de 2 fótons do fotoiniciador utilizado

Devido ao grande interesse tecnológico do processo de fotopolimerização via absorção de 2 fótons, o qual permite a miniaturização de dispositivos para aplicações desde circuitos ópticos, atuadores micromecânicos, cristais fotônicos, *scaffolds* para regeneração de tecidos, etc, faz-se necessária o estudo de fotoiniciadores capazes de realizar o processo de polimerização de maneira mais eficiente. Assim, destaca-se o interesse no estudo e busca de fotoiniciadores com alta seção de choque de absorção de 2 fótons,^(17,85,106,107) além de motivar estudos sobre a síntese de novos fotoiniciadores com propriedades otimizadas.⁽¹⁰⁸⁾ Nesta seção mostraremos os resultados obtidos sobre o estudo da A2F do fotoiniciador 2,4,6-trimethylbenzoylphenylphosphinate, o qual tem se mostrado um eficiente fotoiniciador para processo de polimerização via A2F.⁽⁸⁶⁾ Este trabalho foi realizado em parceria com o grupo do Prof. Eric Mazur do *Physics Department-Harvard University*.

No detalhe da Fig. 8.1 (a) está mostrada a estrutura química do fotoiniciador utilizado, que classifica-se como *Norish* tipo I. Na mesma figura, é mostrada a curva de Transmitância Normalizada (TN) do fotoiniciador para $\lambda = 610$ nm, fora da ressonância, obtida pela técnica de Varredura-Z (detalhes da montagem experimental estão mostrados no Capítulo 6). A diminuição na TN para posições próximas do foco ocorre devido ao processo de absorção de

2 fótons. A linha sólida representa o ajuste teórico dos dados experimentais utilizando a equação para A2F da Tabela 5.2. Na Fig. 8.1 (b) vemos o espectro de absorção linear (linha sólida) e o espectro da seção de choque de absorção de 2 fótons δ (círculos) do fotoiniciador. O espectro com os valores da seção de choque, δ , foi obtido através dos ajustes teóricos das curvas de Varredura-Z para os diversos comprimentos de onda. O espectro de absorção linear apresenta uma banda em torno de 365 nm, com aumento da absorção na região UV. Observa-se que o fotoiniciador não exibe nenhuma absorção linear para comprimentos de onda maiores que 440 nm, sendo completamente transparente na região do IR próximo, onde foram realizados os experimentos de fotopolimerização via absorção de 2 fótons.

Figura 8.1. (a) Curva de Varredura-Z (círculos) em 610 nm do fotoiniciador utilizando uma intensidade de 200 GW/cm². A linha sólida representa o ajuste teórico obtido utilizando a equação para A2F. **(b)** Espectro de absorção linear (linha sólida) do fotoiniciador e seu espectro de A2F degenerados (círculos).

O espectro da seção de choque de A2F mostrado na Fig. 8.1 (b) (círculos) apresenta um pico em 610 nm, o qual corresponde a uma transição via dois fótons para a banda de absorção linear localizada na região UV (linha sólida). A posição do pico de A2F, bem como seu valor (1.2 GM), são comparáveis com resultados reportados na literatura para outros fotoiniciadores comerciais.⁽¹⁰⁶⁾ Também podemos observar um pequeno pico em 730 nm, num comprimento de onda duas vezes maior que o pico de absorção em 365 nm. Segundo as regras de seleção da mecânica quântica, uma transição permitida via A1F será proibida via A2F⁽¹⁰⁹⁻¹¹²⁾ para moléculas simétricas. Contudo, a geometria otimizada da molécula na Fig. 8.2 (a) mostra que o fotoiniciador é uma molécula assimétrica, portanto as regras de seleção são relaxadas. Conseqüentemente, a transição via A2F (2 fótons em 730 nm) pode alcançar o

mesmo estado final da transição via A1F, o que explica a coincidência entre os picos observados nos espectros de absorção linear (365 nm) e A2F (730 nm).

A fim de estabelecer uma relação entre as propriedades de A2F do fotoiniciador e sua estrutura molecular e distribuição de cargas, realizamos cálculos para otimização de geometria e da energia dos orbitais de fronteira. A geometria da molécula otimizada pelo método *ab initio* (6-31G*) utilizando o programa *HyperChem* está mostrada na Fig. 8.2 (a), na qual se observa que a molécula apresenta uma estrutura não planar devido a presença do átomo de fósforo. Utilizado o método semi-empírico ZINDO/1,⁽¹¹³⁾ calculamos os orbitais de fronteira HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) a partir da geometria otimizada, cujas representações estão mostradas nas Fig. 8.2(b) e 8.2(c), respectivamente. Os resultados indicam que a molécula não possui um grande comprimento de conjugação, exibindo localização de carga majoritariamente na parte central, onde reside o átomo de fósforo. Este fator, associado à não planaridade de sua estrutura, ajudam a explicar o baixo valor da seção de choque de A2F deste fotoiniciador, já que um grande comprimento de conjugação e planaridade molecular são características necessárias para que moléculas apresentem altas não linearidades.⁽⁶⁸⁾ Apesar dos cálculos de orbitais de fronteira terem sido realizados com métodos semi-empíricos, eles são suficientes para fornecer informações qualitativas sobre a relação entre não linearidade e estrutura molecular.

Figura 8.2. (a) Geometria otimizada da molécula de fotoiniciador. (b) Orbital molecular ocupado mais alto (HOMO) e (c) Orbital molecular desocupado mais baixo (LUMO).

8.2 Microestruturas fabricadas sem dopagem

Para o processo de fotopolimerização via absorção de dois fótons das resinas poliméricas, foi utilizada a formulação descrita na literatura.⁽⁸⁶⁾ A composição básica utilizada consiste de uma mistura das resinas *tris(2-hydroxyethyl)isocyanurate triacrylate* (SR368) e *ethoxylated(6) trimethyl-lolpropane triacrylate* (SR499), cujas estruturas químicas estão mostradas na Fig. 8.3 (a) e (b), respectivamente.

Figura 8.3. Estruturas químicas das resinas utilizadas na fotopolimerização: (a) SR 368 e (b) SR 499

O composto *Trimethylbenzoylphenylphosphine* foi escolhido como fotoiniciador por se tratar de um fotoiniciador solúvel, que pode ser misturado na maioria das formulações resínicas.⁽⁸⁶⁾ A composição das resinas que trabalhamos foi de 70% de SR368, a qual confere dureza a microestrutura, e 30% de SR499, a qual diminui o encolhimento durante a polimerização, mais um excesso de 3% do fotoiniciador.

A primeira etapa na preparação da amostra consiste em colocar as resinas e os fotoiniciadores juntos em um tubo de ensaio e agitá-lo por duas horas, a fim de assegurar total mistura dos componentes. Após este estágio, coloca-se uma gota da solução entre dois espaçadores sob um substrato vítreo, e cobre-se a mesma com uma lâmina de microscópio. Esta lamina de microscópio é tratada com o composto *acryloxypropyl-trimethoxysilane*, a fim de assegurar maior adesão da microestrutura fabricada com o substrato.

A fotopolimerização induzida por absorção de 2 fótons foi realizada com um oscilador laser de Ti:safira que produz pulsos de 130 fs em 800 nm, cuja montagem experimental está detalhada na Fig. 8.4. A amostra é varrida no plano xy pelo feixe laser através de um conjunto de espelhos galvanométricos. O movimento na direção z é realizado por um estágio de translação. O feixe laser é focalizado na amostra utilizando uma objetiva de abertura numérica 0.65, com uma potência média de 40 mW. O processo de fabricação começa com a abertura da *shutter*. A polimerização é visualizada através de uma câmera CCD, utilizando uma fonte

de luz branca que passa por um filtro passa-baixa, para cortar componentes espectrais na região do verde e azul, e assim evitar polimerização via 1PA. O material polimerizado apresenta um índice de refração um pouco mais elevado do que a resina polimérica (~ 1.5222 versus 1.4930),⁽⁸⁶⁾ de maneira que a fabricação da estrutura pode ser acompanhada em tempo real. Na Fig. 8.4 está mostrada a montagem experimental utilizada. Após o processo de fabricação, a resina é colocada num recipiente com etanol para remoção da resina não polimerizada, e então seca com nitrogênio, ficando apenas a microestrutura aderida no substrato.

Figura 8.4. Montagem experimental utilizada na microfabricação por fotopolimerização via absorção de 2 fótons.

Na Fig. 8.5 estão mostradas as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de algumas microestruturas tridimensionais fabricadas. Apesar da seção de choque de A2F do fotoiniciador utilizado ser baixa em comparação a outras moléculas orgânicas, as microestruturas apresentam alta definição e integridade estrutural, indicando que o fotoiniciador induz a fotopolimerização de maneira eficiente.

Figura 8.5. Microscopia eletrônica de varredura das microestruturas fabricadas pelo processo de polimerização via A2F. (a) Visão superior (b) Visão de ângulo de 30° de uma estrutura hemisférica (c) Microestruturas cônicas.

Num trabalho anterior, Baldacchini *et al.*⁽⁸⁶⁾ determinou a eficiência quântica de iniciação deste fotoiniciador como sendo 0.99 em 800 nm. Naquele trabalho, os autores mediram o espectro de limiar de potência para iniciar a polimerização, $P_{th}(\omega)$, e colocaram num gráfico a quantidade $1/P_{th}^2(\omega)$, a qual é proporcional ao espectro de ação de polimerização $A(\omega) = \sigma_2(\omega)\phi(\omega)/k$, onde $\sigma_2(\omega)$ é a seção de choque de absorção de 2 fótons, $\phi(\omega)$ é a eficiência quântica do fotoiniciador e k uma constante.⁽⁸⁶⁾ Os autores observaram que $1/P_{th}^2(\omega)$ apresenta um pico em torno de 725 nm, o qual eles acreditaram estar relacionado ao aumento da seção de choque de A2F em relação a seção de choque de A1F. A nossa medida do espectro de A2F do fotoiniciador apresenta um pico em 730 nm, corroborando a hipótese de Badachini *et al.* Além disto, as características similares observadas no $A(\omega)$ e no espectro de A2F revelam que a eficiência quântica é de fato independente do comprimento de onda de excitação. A alta eficiência quântica de iniciação (99%) e sua independência do comprimento de onda de excitação fazem deste composto um fotoiniciador de alta performance na região espectral em que a maioria dos osciladores lasers de Ti:safira operam, apesar de sua baixa seção de choque de A2F.

A alta eficiência de polimerização deste fotoiniciador pode ser entendida através de seu mecanismo de fotoiniciação. Quando o fotoiniciador se encontra em seu estado tripleto, sofre quebra, gerando radicais para a polimerização. Portanto, sua alta eficiência quântica de iniciação está associada a um eficiente processo de cruzamento intersistemas (conversão singleto-tripleto), como confirmado pela sua baixa eficiência quântica de fluorescência.⁽⁸⁶⁾ Isto pode ser atribuído a presença do átomo de fósforo na molécula, o qual aumenta o acoplamento spin-órbita, aumentando a taxa de conversão tripleto-singleto.⁽¹¹⁴⁾ Desta maneira, nossos resultados mostram que mesmo com seções de choque baixas um

fotoiniciador pode ser utilizado com sucesso na fabricação por polimerização via absorção de 2 fótons, desde que possua uma eficiente conversão singleto-triplete.

8.3 Microestruturas dopadas com polímeros ativos

Parte considerável dos trabalhos sobre microestruturas fabricadas pelo processo de polimerização via A2F tratam de microestruturas “inertes” em termos de propriedades ópticas, elétricas ou biológicas, ou seja, não respondem à presença de luz, corrente elétrica, ou estímulo biológico. Por isto, a dopagem da resina base utilizada na fabricação de microestruturas é desejável em termos de aplicações tecnológicas. Com a utilização de materiais fotosensíveis, luz pode ser aplicada para estimular algum tipo de resposta do material dopante na microestrutura: variação de forma ou volume, ativação de funções mecânicas, elétricas ou ópticas. Nesta classe de materiais, polímeros luminescentes, condutores e polímeros biocompatíveis são alternativas promissoras para serem misturados a resina base. A seguir, mostraremos algumas microestruturas fabricadas contendo materiais dopantes de interesse tecnológico.

8.3.1 Fotopolimerização de microestruturas dopadas com MEH-PPV

Nesta seção mostraremos os resultados da fabricação de microestruturas utilizando uma blenda polimérica entre resinas acrílicas e o polímero luminescente MEH-PPV.⁽¹¹⁵⁾ O objetivo é demonstrar que o MEH-PPV fica retido na microestrutura de maneira homogênea após polimerização via A2F, e preserva suas propriedades de luminescência. À mistura base utilizada para a microfabricação, SR499, SR368 e fotoiniciador, adicionamos MEH-PPV em proporções de 0.1%, 0.2%, 0.4% e 1%. Na Fig. 8.6 está mostrado o espectro do filme feito com a blenda das resinas SR499, SR368 e com o MEH-PPV (0.4 %), do filme de MEH-PPV puro feito por *spin-coating*, de uma solução de MEH-PPV dissolvida em clorofórmio e de uma mistura das resinas SR368 e SR499. Observa-se que ambos os filmes de MEH-PPV (puro e na forma de blenda) apresentam um alargamento no espectro de absorção se comparado a solução, devido à formação de aglomerados^(116,117). Como mostrado na Fig. 8.6,

todas as composições são completamente transparentes em 780 nm, comprimento de onda utilizado para realizar a fotopolimerização via A2F. O pico de absorção ao redor de 500 nm, observado para as três composições com MEH-PPV (blenda, solução e filme), é devido à transição π - π^* do MEH-PPV.⁽¹¹⁸⁾

Figura 8.6. Espectro de absorção do filme feito com as resinas acrílicas e com 0,4% de MEH-PPV, do filme de MEH-PPV puro, do filme das resinas acrílicas puras, e de uma solução de MEH-PPV/clorofórmio.

Algumas das microestruturas fabricadas com SR368, SR499 e MEH-PV estão mostradas na Fig. 8.7. Para realização da microscopia eletrônica de varredura (MEV) fez-se o recobrimento das mesmas com uma fina camada de ouro, através de um *sputter coater*. Observa-se que as microestruturas fabricadas com MEH-PPV apresentam alta definição e boa integridade física. Para a fabricação, utilizou-se uma potencia máxima de 40 mW, pois acima desta potência observa-se formação de bolhas, causada pela absorção de dois fótons do MEH-PPV, com conseqüente geração de calor no meio.

Figura 8.7. Micrografia eletrônica de varredura da microestrutura piramidal feita com SR499, SR368 e MEH-PPV. (a) Visão Superior e (b) Visão lateral.

Um fator importante a ser considerado no processo de fabricação destas microestruturas com MEH-PPV é a potência utilizada no processo, uma vez que este polímero é fotodegradável.⁽¹¹⁹⁾ A fim de se determinar uma potência adequada para a fabricação de microestruturas dopadas com MEH-PPV, foi realizado um estudo da variação da absorbância do MEH-PPV em função da potência de bombeio, mostrado na Fig. 8.8. Observa-se uma diminuição da absorbância com o aumento da potência de bombeio, como consequência direta da degradação do material, causada pela quebra de ligações químicas de moléculas de alto peso molecular, produzindo moléculas menores.⁽¹¹⁹⁾ Durante nosso processo de microfabricação, utilizamos uma potência de aproximadamente 40 mW, a qual, segundo Fig. 8.8, promove uma baixa taxa de degradação, causando uma diminuição no pico de absorção menor que 20 %. Desta maneira, podemos afirmar que após o processo de microfabricação, utilizando uma potência de 40 mW, o MEH-PPV contido na microestrutura não é fortemente degradado em termos de absorbância.

Figura 8.8. Variação da absorbância do MEH-PPV em função da potência de bombeio.

A fim de verificar as propriedades de emissão das microestruturas, obtivemos imagens de microscopia de fluorescência, utilizando como fonte de excitação um laser contínuo Nd:YAG em 532 nm com uma potência média de 1 mW, acoplado a um microscópio, cuja montagem está esquematizada na Fig. 8.9. Para aquisição das imagens com a câmera, colocamos um filtro vermelho para absorver a componente verde do laser e transmitir apenas a fluorescência típica vermelha do MEH-PPV

Figura 8.9. Montagem experimental para aquisição de imagens e do espectro de fluorescência das microestruturas fabricadas dopadas com MEH-PPV.

A Fig. 8.10 mostra a imagem obtida através de microscopia de fluorescência de uma microestrutura produzida com uma formulação de 70% de SR368, 30% de SR499 e 1 % de MEH-PPV (a) sem excitação e (b) com excitação laser. Observamos na Fig 8.10 (b) que a microestrutura apresenta uma fluorescência vermelha, típica do MEH-PPV, a qual poderia ser utilizada em dispositivos fotônicos.

Figura 8.10. Imagem de microscopia óptica de uma microestrutura contendo 1% de MEH-PPV (a) sem excitação (b) e com excitação laser de 532 nm, na qual observa-se a fluorescência vermelha típica do MEH-PPV.

Para coletarmos o espectro de fluorescência da microestrutura, acoplamos uma fibra óptica na saída do microscópio, a qual estava acoplada a um espectrômetro. A excitação da microestrutura foi feita com o mesmo laser utilizado para aquisição das imagens de fluorescência, mas neste caso utilizamos uma potência de 2.5 mW, a fim de gerar uma maior intensidade de fluorescência. Os espectros de fluorescência da microestrutura e de um filme feito com a mesma composição de resina utilizada para microfabricação estão mostrados na Fig. 8.11, para fins de comparação. Observa-se que os espectros apresentam o mesmo formato, o que indica que a fluorescência mostrada na Fig. 8.10 é oriunda do MEH-PPV. O ruído do espectro da microestrutura deve-se a baixa intensidade da fluorescência coletada, uma vez que a microestrutura iluminada pelo laser tem dimensões de apenas algumas dezenas de micrometros, como mostrado na Fig. 8.10.

Figura 8.11. Espectro de fluorescência da microestrutura mostrada na Fig. 8.10 e de um filme com a mesma composição (70% SR368, 30% SR499 e 1% de MEH-PPV) para referência.

Para obtermos uma idéia qualitativa da distribuição de MEH-PPV ao longo da microestrutura, obtivemos imagens de microscopia confocal, a qual permite a obtenção do sinal de fluorescência de uma camada isolada da microestrutura, sem interferência da fluorescência das camadas vizinhas. A Fig. 8.12 mostra uma seqüência de imagens obtidas por microscopia confocal de uma microestrutura piramidal de base de $120\mu\text{m} \times 120\mu\text{m}$, começando (a) pela base, a (b) $32\mu\text{m}$ e a (c) $48\mu\text{m}$ da base, seguindo em direção ao vértice. A diminuição da área fluorescente ao longo da seqüência de imagens deve-se a diminuição da área transversal da pirâmide, mostrando que o MEH-PPV fica retido em todas as camadas da microestrutura, e não apenas em sua superfície. Contudo, vemos que a distribuição de MEH-PPV não é completamente uniforme ao longo de toda microestrutura, provavelmente devido à

presença de aglomerados de MEH-PPV, os quais dificultam a sua solubilização e completa homogeneização na resina base.

Figura 8.12. Sequência de imagens obtidas por microscopia confocal de uma microestrutura piramidal de base quadrada de $120\mu\text{m} \times 120\mu\text{m}$, começando (a) pela base, a (b) $32\mu\text{m}$ e a (c) $48\mu\text{m}$ da base, seguindo em direção ao vértice.

Uma possível aplicação do processo de polimerização via A2F é na fabricação de guias de onda.^(97,120) Como ilustração desta possibilidade tecnológica, fabricamos guias de onda de $100\mu\text{m}$ de comprimento, com o objetivo de verificar se as microestruturas podem guiar a luz oriunda da emissão do MEH-PPV, de maneira similar aos guias de onda tradicionais. Neste caso, foi utilizado como substrato para as microestruturas, filmes de sílica porosa⁽¹²¹⁾ depositadas sob vidro. Estes filmes possuem poros de aproximadamente 8 nm preenchidos com ar, resultando num baixo índice de refração ($n = 1.185$) na região do espectro visível.⁽¹²¹⁾ Este baixo índice de refração minimiza as perdas de luz ao longo do guia, prevenindo espalhamento e acoplamento de luz com o vidro.

A Fig. 8.13 (a) mostra uma microestrutura sendo irradiada em sua parte central com um feixe laser focalizado (Nd:YAG, em 532 nm), na qual observa-se que a fluorescência gerada pelo MEH-PPV é guiada pela microestrutura até atingir as extremidades opostas, ilustrando as propriedades de guiamento da mesma. O mesmo comportamento também pode ser visto Fig. 8.13 (b), a qual mostra a microestrutura tendo uma extremidade irradiada e luz sendo conduzida até a extremidade oposta. A perda de luz ao longo do caminho é proveniente de inhomogeneidades da microestrutura, as quais são inerentes ao processo de fabricação. Estes defeitos espalham a luz guiada, diminuindo a eficiência do guiamento. Contudo, a qualidade do guiamento de luz pode ser melhorado ao se aumentar a resolução dos espelhos

galvanômetros, bem como utilizando diferentes objetivas, além de aumentar a solubilidade do MEH-PPV nas resinas acrílicas.

Figura 8.13. Imagens de microscopia de fluorescência de guias de onda feitos com SR368, SR499 e 1% de MEH-PPV. Observa-se guiamento da luz na microestrutura quando iluminada por um laser CW em 532 nm (a) em seu centro e (b) numa das extremidades.

Em resumo, nesta seção apresentamos uma metodologia para a fabricação de microestruturas 3D contendo o polímero luminescente MEH-PPV através da polimerização via A2F.⁽¹¹⁵⁾ As microestruturas apresentam boa definição e integridade estrutural, condições requeridas para aplicações em dispositivos fotônicos. Imagens de microscopia de fluorescência mostram que o MEH-PPV é retido na microestrutura depois da fabricação e que suas propriedades ópticas são mantidas. Imagens de microscopia confocal de fluorescência mostram que o MEH-PPV não está distribuído apenas na superfície, mas ao longo de toda microestrutura. Além disto, demonstramos guiamento da emissão localizada do MEH-PPV em microestruturas de 100 µm de comprimento fabricadas sob substrato de sílica porosa, o que mostra a possibilidade da utilização desta técnica na fabricação de dispositivos fotônicos, como microLEDs e micro guias de onda.

8.3.2 Fotopolimerização de microestruturas dopadas com quitosana

Nesta seção apresentaremos os resultados referentes a fabricação de microestruturas feitas com blendas de resinas acrílicas e o polímero biocompatível quitosana, visando aplicações biomédicas.⁽¹²²⁾ A preparação da resina acrílica base com quitosana foi feita de

maneira similar à realizada com o MEH-PPV, mostrada na seção anterior. A quitosana $[(1\rightarrow4)\text{-}2\text{-amino-}2\text{-deoxy-}\beta\text{-D-glucan}]$ é um polissacarídeo catiônico linear obtido pela deacetilação da quitina $[(1\rightarrow4)\text{-}2\text{-acetamide-}2\text{-deoxy-}\beta\text{-D-glucan}]$, um polissacarídeo estrutural geralmente encontrado em crustáceos. Várias aplicações foram propostas para a utilização deste polímero, devido especialmente a sua biodegradabilidade e biocompatibilidade.^(12,123) Mais especificamente, filmes de quitosana já foram utilizados em aplicações como sensor de sabor em línguas eletrônicas, regeneração de tecidos e ossos e também como dosador de fármacos.⁽¹²⁴⁻¹²⁶⁾

Quitosana, cuja estrutura química está mostrada na Fig. 8.14, foi extraída de camarão utilizando o procedimento descrito na literatura.⁽¹²⁷⁾ A quitosana extraída é purificada por dissolução em ácido acético, precipitada em solução 0.1 M de NaOH, e filtrada utilizando uma membrana de poros de 450 nm. A amostra de quitosana purificada tem um peso molecular de 450 Kg/mol e um grau de deacetilação de 72, determinado por H-NMR (*Nuclear Magnetic Resonance*) de acordo com o Método de Lavertu.⁽¹²⁸⁾ A amostra é dissolvida em uma solução de ácido acético em etanol (7% em volume), e misturada por 30 minutos com as resinas tri-acrílicas. Etanol é então eliminado por evaporação a temperatura ambiente por 24 horas, deixando apenas resina base contendo quitosana. A este líquido foi adicionado fotoiniciador (1% em peso) e misturado por 1 hora antes do uso. Soluções contendo de 1 a 10% de quitosana em peso foram preparadas, mas mostraremos apenas os resultados referentes a solução contendo 10% em peso de quitosana.

Figura 8.14. Estrutura química da quitosana.

A Fig. 8.15 mostra imagens de microscopia óptica das microestruturas feitas de resinas tri-acrílicas contendo quitosana, as quais foram fabricadas por polimerização via A2F, cujos detalhes experimentais já foram fornecidos. Utilizando uma objetiva de abertura numérica 0.65, fabricamos microestruturas cúbicas com dimensões variando de 40 μm (Fig. 8.15a) até 6 μm (Fig. 8.15c). As estruturas mostradas na Fig. 8.15 foram fabricadas utilizando uma potência média de 20 mW. Para potência média menor que 10 mW, a fotopolimerização via

A2F não ocorreu. Por outro lado, quando utilizamos potências maiores que 40 mW, observamos geração de bolhas durante a polimerização, as quais deterioram a qualidade final da microestrutura.

Figura 8.15. Imagem de microscopia óptica de microestruturas de tamanhos variados produzidas por polimerização via A2F, contendo 10 % de quitosana.

A Fig. 8.16 mostra imagens de MEV de algumas microestruturas tridimensionais fabricadas com resina acrílica e dopadas com quitosana. As microestruturas fabricadas desta maneira apresentam excelente definição e alta integridade física, indicando a possibilidade de utilização deste método na fabricação de microestruturas contendo bio-polímeros. As linhas visíveis na superfície das microestruturas são artefatos produzidos durante a microfabricação. Contudo, microestruturas de diferentes formatos podem ser produzidas através deste processo de fabricação.

Figura 8.16. Imagem de MEV de microestruturas fabricadas com SR 368, SR 499 e quitosana (10%).

O espalhamento Raman, mapeamento e imageamento foram obtidos com um sistema Raman Renishaw Research Raman Microscope System RM2000. Tipicamente, uma potência de 200 μW da linha de argônio em 514.5 nm é utilizado na medida de espalhamento Raman. Para as linhas espectrais em 785 e 632.8 nm, a potência utilizada na amostra foi de 25 μW . Os espectros Raman foram gravados a temperatura ambiente, utilizando uma objetiva de microscópio de 50 $\times$, com uma abertura numérica de 0.75, a qual focaliza o feixe laser numa área de 1 μm^2 e mapeia uma área de 40 $\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$. Espectros pontuais foram gravados com uma resolução de 4 cm^{-1} , enquanto os resultados de mapeamento 2D foram coletados através de um computador que controla uma estágio motorizado nos três eixos (XYZ), com passos de 1 μm .

O efeito de espalhamento Raman ocorre quando fótons da luz laser de excitação atingem a molécula e interagem com a nuvem eletrônica da mesma, levando um elétron a um estado excitado virtual. No efeito Raman espontâneo, a molécula é excitada do estado fundamental para um estado de energia virtual, e relaxa para um estado vibracional excitado, o qual gera o espalhamento Raman Stokes. Se a molécula já se encontrava em um estado de energia vibracional elevado, o espalhamento Raman é chamado espalhamento Raman anti-Stokes. Uma mudança de polarizabilidade molecular ou deformação da nuvem eletrônica em relação à coordenada vibracional é necessária para a molécula exibir efeito Raman. A quantidade de mudança na polarizabilidade irá determinar a intensidade de espalhamento Raman, sendo que o deslocamento Raman é igual ao nível vibracional envolvido. A Fig. 8.17 mostra um diagrama de energia genérico com os estados envolvidos no sinal Raman.

Figura 8.17. Diagrama de energia genérico com os estados envolvidos no sinal de espalhamento Raman.

Para verificar se a resina acrílica apresenta qualquer sinal de Raman distinto da quitosana, medimos o espectro de espalhamento Raman de filmes *casting* de 100 μm de

espessura com a mesma composição das microestruturas fabricadas (com e sem quitosana), e também de um filme de quitosana puro, utilizando um laser de excitação em 514 nm. A Fig. 8.18 mostra que o espectro Raman da amostra com resina (linha azul) e da amostra com resina + quitosana (linha cinza escuro) apresentam os mesmos picos, indicando que as seções de choque de espalhamento da quitosana são muito pequenas para produzirem sinais de Raman vibracional na região espectral. Contudo, no espectro do filme de resina + quitosana (linha cinza escuro) observa-se claramente um aumento monotônico do ruído para região de maior número de onda, o qual é causado pela fluorescência da quitosana. Este ruído da fluorescência é corroborado pelo espectro Raman do filme de quitosana puro (linha cinza claro), no qual se observa um forte aumento do sinal na região espectral de maior número de onda. Uma vez que o Raman vibracional da resina não é afetado pela presença da quitosana, pode-se assumir que não há interação química forte (ligação cruzada, por exemplo) entre a resina acrílica e a quitosana. Esta mistura sem a ocorrência de reação química é um atributo desejável para aplicações biomédicas, uma vez que as resinas acrílicas devem funcionar somente como substrato para a quitosana, sem alteração de nenhuma de suas propriedades químicas e biológicas.

Figura 8.18. Espectro de espalhamento Raman para filmes *casting* de resina sem (linha azul) e com quitosana (linha cinza escuro), e filme de quitosana pura (linha cinza claro).

Para verificar se a quitosana permanece retida na microestrutura, e também sua distribuição no volume, medidas de espalhamento Raman utilizando a mesma excitação laser em 514 nm foram feitas nas microestruturas. A Fig. 8.19 (a) mostra o espectro de espalhamento Raman para uma microestrutura cúbica sem quitosana, as quais evidenciam os

modos vibracionais bem definidos em 1637 cm^{-1} e 1736 cm^{-1} das resinas acrílicas. Nas primeiras duas imagens do detalhe da Fig. 8.19 (a) estão mostradas imagens do mapeamento Raman 2D da superfície da microestrutura, construídas a partir da intensidade dos modos vibracionais em 1637 cm^{-1} e 1736 cm^{-1} . O formato das estruturas no mapeamento Raman concordam com o formato observado nas imagens de MEV da Fig. 8.16 (a). A terceira imagem mostrada no detalhe da Fig. 8.19 (a) foi construída com o sinal do modo vibracional em 1858 cm^{-1} , onde a resina não apresenta nenhum pico Raman característico e, conseqüentemente, não há imagem da microestrutura para este número de onda.

A Fig. 8.19 (b) mostra o espectro Raman de uma microestrutura contendo quitosana, utilizando o mesmo comprimento de onda de excitação (514 nm). Comparando as Fig. 8.19 (a) e (b) observamos que a quitosana pura não apresenta nenhum pico de espalhamento Raman específico detectável. Contudo, pode-se afirmar que a quitosana permanece na microestrutura fabricada pela presença do ruído no espectro Raman da Fig. 8.19 (b), devido a fluorescência da quitosana. A seção de choque Raman dos modos vibracionais da resina deve ser pelo menos uma ordem de magnitude maior do que aqueles da quitosana. Novamente, a ausência de mudança nos picos do espectro Raman quando quitosana está presente corrobora a hipótese da não ocorrência de ligação química entre a quitosana e as resinas acrílicas. Também realizamos medidas de espalhamento Raman para microestruturas contendo quitosana utilizando excitação laser em 632.8 nm e 785 nm, as quais não produziram nenhum pico distinto que pudesse ser utilizado para diferenciá-lo dos da resina pura.

Figura 8.19. (a) Espectro de espalhamento Raman da microestrutura sem quitosana. No detalhe estão mostradas imagens obtidas dos espectros de espalhamento Raman das microestruturas sem quitosana em 1637 cm^{-1} , 1736 cm^{-1} e 1858 cm^{-1} , utilizando como excitação 514 nm . (b) Espectro de espalhamento Raman da microestrutura com quitosana. Observa-se o sinal de *offset* oriundo da fluorescência da quitosana para região espectral de maior número de onda.

A fim de determinar a influência da quitosana nas propriedades mecânicas da resina, medimos a dureza de corpos de prova fabricados com resina acrílica e quitosana usando a escala Shore D. A dureza é inversamente proporcional a profundidade de indentação, e depende do módulo elástico e viscoelasticidade do polímero. Os resultados de dureza estão mostrados na Fig. 8.20. Observa-se que tanto a mistura de resina acrílica sem e com quitosana (10% em peso) apresentam um valor médio de 80 ± 1 na escala Shore D. Desta forma, acreditamos que as demais propriedades mecânicas também sejam as mesmas. Este valor de dureza é maior que a dureza do polipropileno e poliestireno, e comparável a dureza do

nylon.⁽¹²⁹⁾ Portanto, a fabricação de microestruturas contendo quitosana via polimerização por A2F poderia ser utilizada em aplicações médicas, como *scaffolds* para engenharia de tecido e reconstrução de ossos.

Figura 8.20. Dureza na escala Shore D da resina, resina + quitosana, e alguns outros polímeros comerciais para comparação.

Em suma, nesta seção apresentamos um método para fabricar microestruturas contendo o biopolímero quitosana via polimerização por absorção de 2 fótons.⁽¹²²⁾ As microestruturas fabricadas apresentam boa definição e integridade estrutural. As medidas de espalhamento Raman mostram que a quitosana permanece ao longo da microestrutura depois do processo de fabricação e lavagem. Também se pode verificar que a quitosana não reage quimicamente com a resina acrílica, sendo esta uma condição requerida para aplicações biomédicas, uma vez que a resina acrílica deve funcionar como substrato para a quitosana, sem alterar suas propriedades químicas. Além disto, as medidas de dureza mostram que a quitosana não altera as propriedades mecânicas da resina base. Portanto, fabricação de microestruturas contendo quitosana via polimerização por A2F pode ser utilizada na produção de *scaffolds* para aplicações em engenharia de tecidos e reconstrução de ossos

8.4 Montagem de um sistema de fotopolimerização via A2F no Grupo de Fotônica

Nesta seção, mostraremos as etapas para montagem do sistema de polimerização via A2F no Grupo de Fotônica do IFSC, após retorno de estágio no grupo do Prof. Eric Mazur, do *Physics Department - Harvard University*. O *layout* da montagem experimental é o mesmo mostrado na Fig. 8.4. O Grupo de Fotônica já possui um sistema laser para ser utilizado na fotopolimerização. Este sistema consiste num oscilador laser de Ti:safira, o qual produz pulsos de aproximadamente 40 femtossegundos centrados em 780 nm. O laser de bombeio para este sistema é um Verdi CW operando em 532 nm. Os pulsos produzidos com este sistema possuem energia da ordem de alguns nJ, suficientes fotopolimerizar as resinas via A2F

Para que estruturas tridimensionais possam ser fabricadas, utilizaremos um sistema que move o feixe laser no plano xy, e a amostra perpendicularmente a este plano (direção z). Para mover o feixe laser no plano xy, utilizaremos um par de espelhos galvanométricos, mostrado na Fig. 8.21(a). Para movimentar a amostra na direção z, perpendicular ao feixe de propagação, utilizaremos um estágio de translação acionado por um motor de passo, como mostrado na Fig. 8.21 (b). Todo este sistema é automatizado e controlado pelo computador. O material a ser fotopolimerizado será colocado entre uma lâmina de microscópio e uma lamínula de vidro, permanecendo acima da objetiva, como mostrado na Fig. 8.21 (c). A objetiva focalizará o feixe laser na resina polimérica, ocasionando a polimerização via A2F. Esta montagem terá um sistema de captação de imagem com câmera CCD para observarmos a polimerização via A2F em tempo real. A Fig. 8.21 (d) mostra uma foto da montagem feita no Grupo de Fotônica do IFSC. Com o sistema atual de motor de passo para movimentos na direção Z, a resolução máxima do passo será de aproximadamente 1 μm .

Figura 8.21. Fotos do sistema de fotopolimerização via A2F implantado no Grupo de Fotônica do IFSC. (a) conjunto de espelhos galvo para varredura do feixe na direção x-y (b) translador de amostra na direção z (c) suporte de amostra localizado acima da objetiva utilizada para focalização do feixe laser (d) visão geral da montagem experimental do sistema de fotopolimerização via A2F.

As primeiras microestruturas fabricadas por fotopolimerização via A2F estão mostradas na Fig. 8.22. A potência média utilizada na fabricação destas microestruturas foi de 40 mW, medida antes da objetiva. A composição das resinas fabricadas é a mesma descrita nas seções anteriores. Durante o processo de fabricação, utilizando o mesmo substrato, pode-se fabricar uma sequência de microestruturas, já que o tempo de fabricação de cada uma delas é de apenas alguns minutos, dependendo da resolução utilizada no galvanômetro e no motor do estágio de translação z. Na Fig. 8.22 (b) temos a amplificação (vista superior) da imagem de uma das microestruturas mostradas na Fig. 8.22 (a), as quais tem uma aresta de aproximadamente 30 micrômetros. A Fig. 8.22 (c) mostra a vista inclinada da mesma microestrutura, em perspectiva 3D.

Figura 8.22. Primeiras microestruturas fabricadas utilizando montagem experimental do Grupo de Fotônica

Observa-se que na Fig. 8.22 (b) que existem alguns defeitos visíveis na superfície da microestrutura: i) presença de uma protuberância na superfície superior, ii) um “corte”, de ponta a ponta na microestrutura, como se naquela faixa não tivesse ocorrido polimerização, e iii) visualização das linhas de polimerização ao longo de toda microestrutura, causada pela baixa resolução ajustada ao espelho galvanômetro (o qual faz movimento no palno xy).

A fim de resolver os defeitos das microestruturas, implementamos mudanças no aparato experimental. A primeira mudança a ser feita foi a fixação da lâmina no porta-amostra de alumínio, mostrado na Fig. 8.23, através do uso de fitas adesiva.

Figura 8.23. Detalhe da montagem experimental mostrando suporte de alumínio utilizado para apoiar lâmina de vidro, a qual é presa utilizando fitas adesivas.

Esta lamínula segura o substrato especial contendo a gota da resina durante a polimerização. Com a fixação da mesma, a amostra não sofre nenhum tipo de vibração durante o passo no eixo z do estágio de translação, permitindo a fabricação de microestruturas com maior controle dimensional. Esta medida permitiu a confecção de microestrutura sem o defeito do “corte”, mas ainda com a presença da protuberância na superfície, como indicado em detalhes pelas setas na Fig. 8.24.

Figura 8.24. Microestruturas fabricadas via polimerização via A2F com presença de protuberância em sua superfície, indicada pelas setas vermelhas.

Para resolver o problema da protuberância, implementação a segunda mudança no sistema: adicionamos uma chave para bloqueio do laser durante a translação da amostra no

estágio z. Como já mencionado, a fabricação das microestruturas é realizada por camadas, na qual a movimentação do feixe laser no plano xy é realizada pelos dois espelhos galvanométricos. Quando a primeira camada é finalizada, o estágio z é movimentado para iniciar a polimerização da camada subsequente. Ao transladar a amostra no eixo z sem a presença da chave de bloqueio, o feixe laser já inicia a polimerização num ponto fixo (uma vez que durante este intervalo os espelhos galvo estão parados). Este *voxel* polimerizado apresenta-se como uma protuberância na superfície da microestrutura, como indicado pelas setas na Fig. 8.24.

A terceira mudança implementada foi a diminuição no passo dos espelhos galvo, de maneira que as linhas adjacentes polimerizadas ficassem mais próximas umas das outras. Assim, as linhas polimerizadas, como as mostradas na Fig. 8.25, não mais são visíveis nas imagens de MEV. Estimamos o tamanho da linha em aproximadamente 1 μm , mas acreditamos que com o sistema atual conseguimos fazer linhas mais finas, de espessura sub-micrométricas, mudando a objetiva utilizada e diminuindo a potência média do laser utilizada na fabricação, já que este é um processo que tem um limiar de polimerização.

Figura 8.25. Imagem com maiores detalhes de uma microestrutura como mostrada na Fig. 8.24, na qual a “linha” polimerizada é visível devido a baixa resolução utilizada para movimentar os espelhos galvanométricos, os quais fazem movimentação no plano xy

Para diminuir o passo dos espelhos galvo, a voltagem mínima reduzida a $\frac{1}{4}$ do valor inicial utilizado para a fabricação das microestruturas mostradas na Fig. 8.22. Contudo, o tempo para confecção de cada microestrutura nova aumentou em 4 vezes. As imagens de algumas das últimas microestruturas obtidas com as mudanças implementadas estão

mostradas na Fig. 8.26. Nestas imagens observamos que nenhum dos três defeitos é visível nas microestruturas (“corte”, protuberância na superfície e visualização da linha de polimerização). Assim, acreditamos que com a implementação realizada no sistema de polimerização via A2F do Grupo de Fotônica, microestruturas ainda menores e com nível de detalhe e definição maiores poderão ser fabricadas.

Figura 8.26. Microestruturas fabricadas por polimerização via A2F depois da implementação de melhoras no sistema. Observa-se um melhor acabamento superficial e ausência dos defeitos observados nas primeiras microestruturas fabricadas.

8.5 Conclusões

Neste capítulo mostramos resultados de microfabricação utilizando as resinas acrílicas SR368 e SR499, utilizando o fotoiniciador *2,4,6-trimethylbenzoylphenylphosphinate*, o qual

se mostrou um bom fotoiniciador para polimerização via A2F devido sua eficiente conversão singlete-triplete, apesar de sua baixa seção de choque de dois fótons. Utilizando o mesmo procedimento de fabricação, fabricamos microestruturas dopadas com MEH-PPV, visando aplicações fotônicas. Este material preserva suas propriedades de luminescência e está distribuído ao longo de toda microestrutura. Além disto, fabricamos estruturas micrométricas contendo quitosana, visando aplicações biológicas, na qual verificamos que a quitosana permanece retida na microestrutura, sem prejudicar as propriedades mecânicas da resina, sem reagir quimicamente com as mesmas, características desejáveis para aplicações biológicas.

Também implantamos um sistema de fotopolimerização via A2F no grupo de Fotônica, inserindo uma nova área de pesquisa no IFSC. As primeiras microestruturas fabricadas foram mostradas, assim como as implementações realizadas para melhoria na qualidade das microestruturas fabricadas. Com o sistema operante de fotopolimerização montado no Grupo de Fotônica, estruturas de dimensões micrométricas ou mesmo submicrométricas poderão ser fabricadas. Para tal, estas novas microestruturas poderão ser dopadas ou recobertas com outros materiais interessantes, como por exemplo, polímeros condutores, metais, corantes condutores e luminescentes, etc. Este processo tornará as microestruturas ativas, em termos de propriedades ópticas e elétricas, com possíveis aplicações tecnológicas na área de fotônica e eletrônica.

Acredito que o impossível é somente o possível que alguém ainda não teve tempo suficiente para tornar realidade. Basta ter um sonho que verdadeiramente seja a razão de nossas vidas.

Miguel Nicolelis, professor de Neurobiologia da Duke University.

Capítulo 9 Conclusões e perspectivas

Nesta tese, estudamos o processo de absorção de multi-fótons em polímeros e resinas poliméricas. Com relação à absorção de multi-fótons, caracterizamos a absorção de dois, três e quatro fótons no polímero conjugado MEH-PPV (*poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene)*), utilizando a técnica de Varredura-Z absorciva com pulsos ultracurtos, numa larga região espectral. Para isto, desenvolvemos um conjunto de equações utilizadas para ajustar as curvas experimentais de Varredura-Z, a fim de determinarmos numericamente os valores das seções de choque de absorção de multi-fótons.

Também estudamos a fotopolimerização de resinas acrílicas através do processo de absorção de dois fótons. Para isto, fizemos a caracterização da absorção não linear do fotoiniciador utilizado, a qual foi correlacionada com suas características geométricas e eletrônicas. Além da fabricação de microestruturas convencionais, fabricamos microestruturas dopadas com MEH-PPV, objetivando a produção de microestruturas opticamente ativas, para aplicações na área de fotônica. Também fizemos a dopagem das microestruturas com quitosana, um polímero biocompatível, visando aplicações médicas. Através de ambas metodologias, pudemos observar que o material dopante permanece retido na microestrutura, distribuído ao longo do volume, e preserva suas propriedades de interesse.

Também implantamos um sistema de fotopolimerização via A2F no Grupo de Fotônica, possibilitando a inserção de uma nova linha de pesquisa no IFSC. As primeiras microestruturas fabricadas foram mostradas, assim como as implementações realizadas para melhoria na qualidade das microestruturas. Com o sistema atual de fotopolimerização, estruturas de dimensões micrométricas ou mesmo submicrométricas poderão ser fabricadas, e

poderão ser dopadas ou mesmo recobertas com materiais de interesse tecnológico, como outros polímeros condutores, metais, corantes condutores e luminescentes, etc. Este processo tornará as microestruturas ativas, em termos de propriedades ópticas e elétricas, com possíveis aplicações tecnológicas na área de fotônica e eletrônica.

No apêndice deste trabalho apresentamos alguns resultados extras obtidos durante o doutorado. No apêndice A, apresentamos um estudo da absorção de 2 fótons de derivados de perileno tetracarboxílico. No apêndice B, apresentamos resultados referentes à birrefringência induzida via absorção de 2 fótons no polímero PAzT. Já no apêndice C apresentamos um estudo de transparência induzida (diminuição da absorção) nos polímeros MEH-PPV, PAzT e POT. Finalmente, no apêndice D mostramos a produção bibliográfica resultante do trabalho de doutorado.

Referências

- 1 MILONNI, P. W.; EBERLY, J. H. *Lasers*. New York: John Wiley, 1988.
- 2 FRANKEN, P. A. *et al.* Generation of Optical Harmonics. *Physical Review Letters*, v. 7, n. 4, p. 118-119, 1961.
- 3 PRASAD, P. N.; WILLIAMS, D. J. *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*. New York: Wiley-Interscience, 1991.
- 4 HE, G. S. *et al.* Multiphoton absorbing materials: Molecular designs, characterizations, and applications. *Chemical Reviews*, v. 108, n. 4, p. 1245-1330, 2008.
- 5 MARUO, S. *et al.* Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization. *Optics Letters*, v. 22, n. 2, p. 132-134, 1997.
- 6 KAWATA, S. *et al.* Finer features for functional microdevices - Micromachines can be created with higher resolution using two-photon absorption. *Nature*, v. 412, n. 6848, p. 697-698, 2001.
- 7 PERRY, J. W. *et al.* Organic optical limiter with a strong nonlinear absorptive response. *Science*, v. 273, n. 5281, p. 1533-1536, 1996.
- 8 FOURKAS, J. T.; MARUO, S. Recent progress in multiphoton microfabrication. *Laser & Photonics Reviews*, v. 2, n. 1-2, p. 100-111, 2008.
- 9 LAFRATTA, C. N. *et al.* Multiphoton fabrication. *Angewandte Chemie-International Edition*, v. 46, n. 33, p. 6238-6258, 2007.
- 10 ILLUM, L. Chitosan and its use as a pharmaceutical excipient. *Pharmaceutical Research*, v. 15, n. 9, p. 1326-1331, 1998.
- 11 BERTHOLD, A. *et al.* Preparation and characterization of chitosan microspheres as drug carrier for prednisolone sodium phosphate as model for antiinflammatory drugs. *Journal of Controlled Release*, v. 39, n. 1, p. 17-25, 1996.
- 12 LEE, K. Y. *et al.* Blood Compatibility and Biodegradability of Partially N-Acylated Chitosan Derivatives. *Biomaterials*, v. 16, n. 16, p. 1211-1216, 1995.
- 13 PAPADIMITRIOU, G. I. *et al.* Optical switching: Switch fabrics, techniques, and architectures. *Journal of Lightwave Technology*, v. 21, n. 2, p. 384-405, 2003.

- 14 BHAWALKAR, J. D. *et al.* Nonlinear multiphoton processes in organic and polymeric materials. Reports on Progress in Physics, v. 59, n. 9, p. 1041-1070, 1996.
- 15 SHEIK-BAHAE, M. *et al.* Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam. Ieee Journal of Quantum Electronics, v. 26, n. 4, p. 760-769, 1990.
- 16 LOUDON, R. *The quantum theory of light*. Oxford; New York: Clarendon Press; Oxford University Press, 1983.
- 17 BELFIELD, K. D. *et al.* Multiphoton-absorbing organic materials for microfabrication, emerging optical applications and non-destructive three-dimensional imaging. Journal of Physical Organic Chemistry, v. 13, n. 12, p. 837-849, 2000.
- 18 DENK, W.; SVOBODA, K. Photon upmanship: Why multiphoton imaging is more than a gimmick. Neuron, v. 18, n. 3, p. 351-357, 1997.
- 19 KAISER, W.; GARRETT, C. G. B. 2-Photon Excitation in $\text{CaF}_2 - \text{Eu}^{2+}$. Physical Review Letters, v. 7, n. 6, p. 229-231, 1961.
- 20 MARDER, S. R. *et al.* Materials for multiphoton 3D microfabrication. MRS Bulletin, v. 32, n. 7, p. 561-565, 2007.
- 21 BIRGE, R. R. *et al.* Protein-based three-dimensional memories and associative processors. in JORTNER, J.; RATNER, M. (Eds.) *Molecular Electronics*. London: Blackwell Science, 1997. p. 439-472.
- 22 DE BONI, L. *et al.* Degenerate Two-Photon Absorption Spectra in Azoaromatic Compounds. ChemPhysChem, v. 6, n. 6, p. 1121-1125, 2005.
- 23 DE BONI, L. *Não Linearidades Ópticas em Azocompostos*. 2004. 150 f. Tese (Doutorado em Física Básica). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.
- 24 KAMADA, K. *et al.* Two-photon absorption properties of symmetric substituted diacetylene: drastic enhancement of the cross section near the one-photon absorption peak. Chemical Physics Letters, v. 372, n. 3-4, p. 386-393, 2003.
- 25 BIRGE, R. R.; PIERCE, B. M. Theoretical-Analysis of the 2-Photon Properties of Linear Polyenes and the Visual Chromophores. Journal of Chemical Physics, v. 70, n. 1, p. 165-178, 1979.
- 26 OLIVEIRA, S. L. *et al.* Perylene derivatives with large two-photon-absorption cross-sections for application in optical limiting and upconversion lasing. Advanced Materials, v. 17, n. 15, p. 1890-1893, 2005.

- 27 HE, G. S. *et al.* 2-Photon Absorption and Optical-Limiting Properties of Novel Organic-Compounds. *Optics Letters*, v. 20, n. 5, p. 435-437, 1995.
- 28 HE, G. S. *et al.* 3-Photon-Absorption-Induced Fluorescence and Optical Limiting Effects in an Organic-Compound. *Optics Letters*, v. 20, n. 14, p. 1524-1526, 1995.
- 29 OLIVEIRA, T. R. *et al.* Optical limiting behavior of bismuth oxide-based glass in the visible range. *Applied Physics Letters*, v. 89, n. 21, p. 211912, 2006.
- 30 DENK, W. *et al.* 2-photon laser scanning fluorescence microscopy. *Science*, v. 248, n. 4951, p. 73-76, 1990.
- 31 TOEROEK, P.; KAO, F.-J. *Optical imaging and microscopy : techniques and advanced systems*. Berlin ; New York: Springer, 2007.
- 32 *Two-Photon Laser Scanning Confocal Imaging. Disponível em:* <<http://www.bris.ac.uk/Depts/Anatomy/research/neuro/OneTwoPhoton/TwoPhoton.htm>>. Acesso em: 2008.
- 33 PARTHENOPOULOS, D. A.; RENTZEPIS, P. M. 3-Dimensional Optical Storage Memory. *Science*, v. 245, n. 4920, p. 843-845, 1989.
- 34 MENDONÇA, C. R. *et al.* Two-photon induced anisotropy in PMMA film doped with Disperse Red 13. *Optics Communications*, v. 273, n. 2, p. 435-440, 2007.
- 35 PUDAVAR, H. E. *et al.* High-density three-dimensional optical data storage in a stacked compact disk format with two-photon writing and single photon readout. *Applied Physics Letters*, v. 74, n. 9, p. 1338-1340, 1999.
- 36 DOUGHERTY, T. J. *et al.* Historical Perspective. in HENDERSON, B. W.; DOUGHERTY, T. J. (Eds.) *Photodynamic therapy : basic principles and clinical applications*. New York: M. Dekker, 1992. p. 1-18.
- 37 HE, G. S. *et al.* Observation of stimulated emission by direct three-photon excitation. *Nature*, v. 415, n. 6873, p. 767-770, 2002.
- 38 CALLISTER, W. D. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. New York: Wiley, 2000.
- 39 BREDAS, J. L. Conjugated Polymers and Oligomers - Designing Novel Materials Using a Quantum-Chemical Approach. *Advanced Materials*, v. 7, n. 3, p. 263-274, 1995.
- 40 BIANCHI, R. F. *Estudos das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos*. 2002. 141 f. Tese (Doutorado em Física Básica). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

-
- 41 BURROUGHES, J. H. *et al.* Light-Emitting-Diodes Based on Conjugated Polymers. *Nature*, v. 347, n. 6293, p. 539-541, 1990.
- 42 SPERLING, L. H. *Introduction to Physical Polymer Science*. Hoboken, New Jersey: Wiley Inter-Science, 2006.
- 43 AKCELRUD, L. Electroluminescent polymers. *Progress in Polymer Science*, v. 28, n. 6, p. 875-962, 2003.
- 44 SHEIK-BAHAE, M. *et al.* High-Sensitivity, Single-Beam N2 Measurements. *Optics Letters*, v. 14, n. 17, p. 955-957, 1989.
- 45 CORREA, D. S. *et al.* Z-scan theoretical analysis for three, four and five-photon absorption. *Optics Communications*, v. 272, n. 2, p. 440-445, 2007.
- 46 CORREA, D. S. *et al.* Three- and four-photon excitation of poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene) (MEH-PPV). *Advanced Materials*, v. 19, n. 18, p. 2653-2656, 2007.
- 47 CORREA, D. S. *et al.* Z-scan theoretical analysis for three-, four- and five-photon absorption. *Optics Communications*, v. 277, n. 2, p. 440-445, 2007.
- 48 HERNANDEZ, F. E. *et al.* Three-photon absorption enhancement in a symmetrical charge transfer fluorene derivative. *Chemical Physics Letters*, v. 391, n. 1-3, p. 22-26, 2004.
- 49 HERNANDEZ, F. E. *et al.* Three- and four-photon absorption of a multiphoton absorbing fluorescent probe. *Applied Optics*, v. 43, n. 28, p. 5395-5398, 2004.
- 50 YANG, Q. *et al.* Observation of upconversion fluorescence and stimulated emission based on three-photon absorption. *Applied Physics B-Lasers and Optics*, v. 80, n. 8, p. 953-955, 2005.
- 51 ZHAN, C. L. *et al.* Three-photon absorption from six stilbazolium derivatives: application for optical limiting. *Chemical Physics Letters*, v. 353, n. 1-2, p. 138-142, 2002.
- 52 GU, M. Resolution in three-photon fluorescence scanning microscopy. *Optics Letters*, v. 21, n. 13, p. 988-990, 1996.
- 53 GRZYCZYNSKI, I. *et al.* Three-photon induced fluorescence of the calcium probe Indo-1. *Biophysical Journal*, v. 70, n. 1, p. 547-555, 1996.
- 54 NASKRECKI, R. *et al.* Three-photon absorption cross-section of simple molecular liquids. *Optics Communications*, v. 153, n. 1-3, p. 32-38, 1998.

-
- 55 MAITI, S. *et al.* Measuring serotonin distribution in live cells with three-photon excitation. *Science*, v. 275, n. 5299, p. 530-532, 1997.
- 56 DE BONI, L. *et al.* Two- and three-photon excited fluorescence in Y-shaped molecules. *Chemical Physics Letters*, v. 402, n. 4-6, p. 474-478, 2005.
- 57 HERNANDEZ, F. E. *et al.* High-dynamic-range cascaded-focus optical limiter. *Optics Letters*, v. 25, n. 16, p. 1180-1182, 2000.
- 58 HOLLINS, R. C. Overview of research on nonlinear optical limiters at DERA. *Proceedings of SPIE*. v. 3282, p. 2-8, 1998
- 59 OLIVEIRA, S. L. *et al.* Two-photon absorption cross-section spectrum of a pi-conjugated polymer obtained using the white-light continuum Z-scan technique. *Applied Physics Letters*, v. 88, n. 2, p. 021911, 2006.
- 60 DE BONI, L. *et al.* Z-scan measurements using femtosecond continuum generation. *Optics Express*, v. 12, n. 17, p. 3921-3927, 2004.
- 61 FRANKEN, P. A.; WARD, J. F. Optical Harmonics and Nonlinear Phenomena. *Reviews of Modern Physics*, v. 35, n. 1, p. 23-39, 1963.
- 62 ORR, B. J.; WARD, J. F. Perturbation Theory of Non-Linear Optical Polarization of an Isolated System. *Molecular Physics*, v. 20, n. 3, p. 513-526, 1971.
- 63 DIRK, C. W. *et al.* A Simplified 3-Level Model Describing the Molecular 3rd-Order Nonlinear Optical Susceptibility. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 43, n. 1, p. 27-36, 1992.
- 64 COHANOSCHI, I.; HERNANDEZ, F. E. Surface plasmon enhancement of two- and three-photon absorption of Hoechst 33 258 dye in activated gold colloid solution. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 30, p. 14506-14512, 2005.
- 65 BHAWALKAR, J. D. *et al.* 3-Photon Induced up-Converted Fluorescence from an Organic-Compound - Application to Optical Power Limiting. *Optics Communications*, v. 119, n. 5-6, p. 587-590, 1995.
- 66 FARSARI, M. *et al.* Fabrication of three-dimensional structures by three-photon polymerization. *Optics Letters*, v. 30, n. 23, p. 3180-3182, 2005.
- 67 HE, J. *et al.* Three-photon absorption in ZnO and ZnS crystals. *Optics Express*, v. 13, n. 23, p. 9235-9247, 2005.
- 68 ALBOTA, M. *et al.* Design of organic molecules with large two-photon absorption cross sections. *Science*, v. 281, n. 5383, p. 1653-1656, 1998.

-
- 69 FRIEND, R. H. *et al.* Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature*, v. 397, n. 6715, p. 121-128, 1999.
- 70 CHUNG, S.-J. *et al.* Two-photon properties and excitation dynamics of poly(p-phenylenevinylene) derivatives carrying phenylanthracene and branched alkoxy pendants. *J. Phys. Chem. A*, v. 106, n. 33, p. 7512-7520, 2002.
- 71 MARTIN, S. J. *et al.* Linear and nonlinear optical properties of the conjugated polymers PPV and MEH-PPV. *Physical Review B*, v. 59, n. 23, p. 15133-15142, 1999.
- 72 ZHU, L. Y. *et al.* Structure-property relationships for three-photon absorption in stilbene-based dipolar and quadrupolar chromophores. *Journal of Chemical Physics*, v. 125, n. 4, p. 044101, 2006.
- 73 SHIM, H. *et al.* Four-photon absorption in the single-crystal polymer bis(paratoluene) sulfonate. *Optics Letters*, v. 23, n. 6, p. 430-432, 1998.
- 74 SUN, H. B.; KAWATA, S. Two-photon photopolymerization and 3D lithographic microfabrication. *NMR - 3D Analysis - Photopolymerization*. Berlin: Springer-Verlag Berlin, 2004. p. 169-273.
- 75 FLORY, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*. Ithaca: Cornell University Press, 1953.
- 76 ODIAN, G. G. *Principles of Polymerization*. New York: Wiley, 1991.
- 77 FOUASSIER, J.-P. *Photoinitiation, Photopolymerization, and Photocuring: Fundamentals and Applications*. Munich, New York, Cincinnati: Hanser, 1995.
- 78 SHEN, Y. R. *The Principles of Nonlinear Optics*. New York: John Wiley, 1984.
- 79 PAO, Y. H.; RENTZEP, P. M. Laser-Induced Production of Free Radicals in Organic Compounds (77 Degrees K Polymerization of Styrene and P-Isobutylstyrene 2-Photon Absorption E). *Applied Physics Letters*, v. 6, n. 5, p. 93-95, 1965.
- 80 MARUO, S.; KAWATA, S. Two-photon-absorbed near-infrared photopolymerization for three-dimensional microfabrication. *Journal of Microelectromechanical Systems*, v. 7, n. 4, p. 411-415, 1998.
- 81 SUN, H. B. *et al.* Real three-dimensional microstructures fabricated by photopolymerization of resins through two-photon absorption. *Optics Letters*, v. 25, n. 15, p. 1110-1112, 2000.

- 82 VONDERLINDE, D.; SCHULER, H. Breakdown threshold and plasma formation in femtosecond laser-solid interaction. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, v. 13, n. 1, p. 216-222, 1996.
- 83 WITZGALL, G. *et al.* Single-shot two-photon exposure of commercial photoresist for the production of three-dimensional structures. *Optics Letters*, v. 23, n. 22, p. 1745-1747, 1998.
- 84 MENDONÇA, C. R. *et al.* Two-photon absorption spectrum of the photoinitiator Lucirin TPO-L. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, v. 90, n. 4, p. 633-636, 2008.
- 85 CUMPSTON, B. H. *et al.* Two-photon polymerization initiators for three-dimensional optical data storage and microfabrication. *Nature*, v. 398, n. 6722, p. 51-54, 1999.
- 86 BALDACCHINI, T. *et al.* Acrylic-based resin with favorable properties for three-dimensional two-photon polymerization. *Journal of Applied Physics*, v. 95, n. 11, p. 6072-6076, 2004.
- 87 FOWLES, G. R. *Introduction to Modern Optics*. New York: Dover Publications, 1989.
- 88 *Transformation and Magnification by Simple Lenses. Disponível em:* <<http://www.mellesgriot.com/resourcelibrary/pdfs/CatalogX.asp?SectionID=40&ChapterID=2>>. acesso em: 2008.
- 89 ZILIO, S. C. *Desenho e Fabricação Óptica*. São Carlos: Instituto de Física de São Carlos, 2006.
- 90 MARUO, S. *et al.* Force-controllable, optically driven micromachines fabricated by single-step two-photon micro stereolithography. *Journal of Microelectromechanical Systems*, v. 12, n. 5, p. 533-539, 2003.
- 91 MARUO, S. *et al.* Submicron manipulation tools driven by light in a liquid. *Applied Physics Letters*, v. 82, n. 1, p. 133-135, 2003.
- 92 MARUO, S.; INOUE, H. Optically driven micropump produced by three-dimensional two-photon microfabrication. *Applied Physics Letters*, v. 89, n. 14, p. 144101, 2006.
- 93 MARUO, S.; INOUE, H. Optically driven viscous micropump using a rotating microdisk. *Applied Physics Letters*, v. 91, n. 8, p. 084101, 2007.
- 94 GUO, R. *et al.* Micro lens fabrication by means of femtosecond two photon photopolymerization. *Optics Express*, v. 14, n. 2, p. 810-816, 2006.

-
- 95 YOKOYAMA, S. *et al.* Two-photon-induced polymerization in a laser gain medium for optical microstructure. *Applied Physics Letters*, v. 82, n. 19, p. 3221-3223, 2003.
- 96 MENDONÇA, C. R. *et al.* Reversible birefringence in microstructures fabricated by two-photon absorption polymerization. *Journal of Applied Physics*, v. 102, n. 1, p. 013109, 2007.
- 97 KLEIN, S. *et al.* One-step waveguide and optical circuit writing in photopolymerizable materials processed by two-photon absorption. *Applied Physics Letters*, v. 86, n. 21, p. 211118, 2005.
- 98 BALDACCHINI, T. *et al.* Multiphoton laser direct writing of two-dimensional silver structures. *Optics Express*, v. 13, n. 4, p. 1275-1280, 2005.
- 99 LAFRATTA, C. N. *et al.* Direct laser patterning of conductive wires on three-dimensional polymeric microstructures. *Chemistry of Materials*, v. 18, n. 8, p. 2038-2042, 2006.
- 100 FORMANEK, F. *et al.* Selective electroless plating to fabricate complex three-dimensional metallic micro/nanostructures. *Applied Physics Letters*, v. 88, n. 8, p. 083110, 2006.
- 101 FORMANEK, F. *et al.* Three-dimensional fabrication of metallic nanostructures over large areas by two-photon polymerization. *Optics Express*, v. 14, n. 2, p. 800-809, 2006.
- 102 FARRER, R. A. *et al.* Selective functionalization of 3-D polymer microstructures. *Journal of the American Chemical Society*, v. 128, n. 6, p. 1796-1797, 2006.
- 103 OVSIANIKOV, A. *et al.* Two-photon polymerization technique for microfabrication of CAD-designed 3D scaffolds from commercially available photosensitive materials. *Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine*, v. 1, n. 6, p. 443-449, 2007.
- 104 OVSIANIKOV, A. *et al.* Three-dimensional photofabrication with femtosecond lasers for applications in photonics and biomedicine. *Applied Surface Science*, v. 253, n. 15, p. 6599-6602, 2007.
- 105 LAFRATTA, C. N. *et al.* Replication of two-photon-polymerized structures with extremely high aspect ratios and large overhangs. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, n. 31, p. 11256-11258, 2004.
- 106 SCHAFER, K. J. *et al.* Two-photon absorption cross-sections of common photoinitiators. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, v. 162, n. 2-3, p. 497-502, 2004.

- 107 ZHOU, W. H. *et al.* An efficient two-photon-generated photoacid applied to positive-tone 3D microfabrication. *Science*, v. 296, n. 5570, p. 1106-1109, 2002.
- 108 KUEBLER, S. M. *et al.* Design and application of high-sensitivity two-photon initiators for three-dimensional microfabrication. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, v. 158, n. 2-3, p. 163-170, 2003.
- 109 MCCLAIN, W. M.; HARRIS, R. A. Two-photon molecular spectroscopy in liquids and gases. in BIRKS, J. B. (Ed.) *Excited states*. New York: Academic press Inc., 1977. p. 1-52.
- 110 PETICOLAS, W. L. Multiphoton Spectroscopy. *Annual Review of Physical Chemistry*, v. 18, p. 233-260, 1967.
- 111 ANTONOV, L. *et al.* 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*, v. 5, n. 6, p. 1193-1197, 2003.
- 112 CRAIG, D. P.; THIRUNAMACHANDRAN, T. *Molecular Quantum Electrodynamics - An introduction to radiation molecule interaction*. New York: Dover Publications, 1998.
- 113 DEWAR, M. J. S. *et al.* The Development and use of quantum-mechanical molecular models .76. AM1 - a new general purpose quantum mechanical molecular model. *Journal of the American Chemical Society*, v. 107, n. 13, p. 3902-3909, 1985.
- 114 TURRO, N. J. *Modern Molecular Photochemistry*. Columbia: Columbia University, 1991.
- 115 MENDONÇA, C. R. *et al.* Three-dimensional fabrication of optically-active microstructures containing MEH-PPV. *Submetido para publicação*, p., 2009.
- 116 DYKSTRA, T. E. *et al.* Excited state dynamics of a conformationally disordered conjugated polymer: A comparison of solutions and film. *Chemical Physics*, v. 318, n. 1-2, p. 21-32, 2005.
- 117 NGUYEN, T. Q. *et al.* Conjugated polymer aggregates in solution: Control of interchain interactions. *Journal of Chemical Physics*, v. 110, n. 8, p. 4068-4078, 1999.
- 118 FROLOV, S. V. *et al.* Ultrafast spectroscopy of even-parity states in pi-conjugated polymers. *Physical Review Letters*, v. 85, n. 10, p. 2196-2199, 2000.
- 119 ATREYA, M. *et al.* Stability studies of poly(2-methoxy-5-(2'-ethyl hexyloxy)-p-(phenylene vinylene) MEH-PPV. *Polymer Degradation and Stability*, v. 65, n. 2, p. 287-296, 1999.

- 120 LUO, L. *et al.* Optical microstructures fabricated by femtosecond laser two-photon polymerization. *Journal of Optics A-Pure and Applied Optics*, v. 3, n. 6, p. 489-492, 2001.
- 121 SCHMIDT, M. *et al.* Ultralow refractive index substrates-a base for photonic crystal slab waveguides. *Applied Physics Letters*, v. 85, n. 1, p. 16-18, 2004.
- 122 CORREA, D. S. *et al.* *Fabrication of microstructures containing the biopolymer chitosan.* *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. (aceito), n., p., 2009.
- 123 LORENZO-LAMOSA, M. L. *et al.* Design of microencapsulated chitosan microspheres for colonic drug delivery. *Journal of Controlled Release*, v. 52, n. 1-2, p. 109-118, 1998.
- 124 SUH, J. K. F.; MATTHEW, H. W. T. Application of chitosan-based polysaccharide biomaterials in cartilage tissue engineering: a review. *Biomaterials*, v. 21, n. 24, p. 2589-2598, 2000.
- 125 MADIHALLY, S. V.; MATTHEW, H. W. T. Porous chitosan scaffolds for tissue engineering. *Biomaterials*, v. 20, n. 12, p. 1133-1142, 1999.
- 126 GUAN, J. J. *et al.* Fabrication of polymeric microparticles for drug delivery by soft lithography. *Biomaterials*, v. 27, n. 21, p. 4034-4041, 2006.
- 127 BOUGH, W. A. *et al.* Influence of Manufacturing Variables on Characteristics and Effectiveness of Chitosan Products .1. Chemical Composition, Viscosity, and Molecular-Weight Distribution of Chitosan Products. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 20, n. 12, p. 1931-1943, 1978.
- 128 LAVERTU, M. *et al.* A validated H-1 NMR method for the determination of the degree of deacetylation of chitosan. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, v. 32, n. 6, p. 1149-1158, 2003.
- 129 *Material Hardness. Disponível em:* http://www.calce.umd.edu/general/Facilities/Hardness_ad_.htm#rf17%22. Acesso em: 2008.
- 130 CORREA, D. S. *et al.* Investigation of the two-photon absorption cross-section in perylene tetracarboxylic derivatives: Nonlinear spectra and molecular structure. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 110, n. 20, p. 6433-6438, 2006.
- 131 GRASER, F.; HADICKE, E. Crystal-Structure and Color of Perylene-3,4-9,10-Bis(Dicarboximide) Pigments. *Liebigs Annalen Der Chemie*, v., n. 12, p. 1994-2011, 1980.

-
- 132 GRASER, F.; HADICKE, E. Crystal-Structure and Color of Perylene-3,4-9,10-Bis(Dicarboximide) Pigments .2. Liebigs Annalen Der Chemie, v., n. 3, p. 483-494, 1984.
- 133 HADICKE, E.; GRASER, F. Structures of 3 Perylene-3,4-9,10-Bis(Dicarboximide) Pigments. Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications, v. 42, n., p. 195-198, 1986.
- 134 JOHNSON, E. *et al.* Electronic and Vibrational-Spectra of Films and Langmuir-Blodgett Monolayers of N-Octyl-3,4-Perylenedicarboximide. Journal of Physical Chemistry, v. 95, n. 22, p. 8840-8843, 1991.
- 135 SADRAI, M. *et al.* Lasing Action in a Family of Perylene Derivatives - Singlet Absorption and Emission-Spectra, Triplet Absorption and Oxygen Quenching Constants, and Molecular Mechanics and Semiempirical Molecular-Orbital Calculations. Journal of Physical Chemistry, v. 96, n. 20, p. 7988-7996, 1992.
- 136 FERRERE, S. *et al.* Dye sensitization of nanocrystalline tin oxide by perylene derivatives. Journal of Physical Chemistry B, v. 101, n. 23, p. 4490-4493, 1997.
- 137 KISHI, R. *et al.* Structure-property relation in two-photon absorption for symmetric molecules involving diacetylene pi-conjugated bridge. Chemical Physics Letters, v. 393, n. 4-6, p. 437-441, 2004.
- 138 CARDOSO, M. R. *et al.* One- and two-photon induced birefringence in Salen dye cast films. Optical Materials, v. 28, n. 8-9, p. 1118-1122, 2006.
- 139 SI, J. H. *et al.* Photoinduced birefringence of azodye-doped materials by a femtosecond laser. Applied Optics, v. 42, n. 36, p. 7170-7173, 2003.
- 140 MAEDA, M. *et al.* Polarization storage by nonlinear orientational hole burning in azo dye-containing polymer films. Applied Physics Letters, v. 85, n. 3, p. 351-353, 2004.
- 141 ISHITOBI, H. *et al.* Photo-orientation by multiphoton photoselection. Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics, v. 23, n. 5, p. 868-873, 2006.
- 142 ISHITOBI, H. *et al.* Ordering of azobenzenes by two-photon isomerization. Journal of Chemical Physics, v. 125, n. 16, p. 164718, 2006.
- 143 MAGENNIS, S. W. *et al.* Two-photon-induced photoisomerization of an azo dye. Chemistry of Materials, v. 17, n. 8, p. 2059-2062, 2005.
- 144 CORREA, D. S. *et al.* Optical birefringence induced by two-photon absorption in polythiophene bearing an azochromophore. Polymer, v. 49, n. 6, p. 1562-1566, 2008.

-
- 145 NATANSOHN, A. *et al.* Azo polymers for reversible optical storage .1. poly[4'-[[2-(acryloyloxy)ethyl]ethylamino]-4-nitroazobenzene]. *Macromolecules*, v. 25, n. 8, p. 2268-2273, 1992.
- 146 MENDONÇA, C. R. *et al.* Optical storage in mixed Langmuir-Blodgett (LB) films of azopolymers and cadmium stearate. *Polymer*, v. 42, n. 15, p. 6539-6544, 2001.
- 147 CARDOSO, M. R. *Estudo da birrefringência fotoinduzida por um e dois fótons em compostos azoarômáticos da família Salen*. 2005. 97 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
- 148 VAN KEUREN, E. *et al.* Wavelength dependence of the third-order nonlinear optical properties of a polythiophene/selenophene derivative film. *Applied Physics Letters*, v. 75, n. 21, p. 3312-3314, 1999.
- 149 VAN KEUREN, E. *et al.* Linear and third order nonlinear optical properties of substituted oligothiophenes. *Journal of Chemical Physics*, v. 110, n. 7, p. 3584-3590, 1999.
- 150 XIE, S. *et al.* Recent developments in aromatic azo polymers research. *Chem. Mater*, v. 5, n. 4, p. 403-411, 1993.
- 151 NATANSOHN, A. *et al.* Stability of Photoinduced Orientation of an Azo Compound into a High-Tg Polymer. *Chemistry of Materials*, v. 7, n. 9, p. 1612-1615, 1995.
- 152 HO, M. S. *et al.* Synthesis and optical properties of poly{(4-nitrophenyl)- 3- N- 2-(methacryloyloxy)ethyl -carbazolyol diazene}. *Macromolecules*, v. 29, n. 13, p. 4613-4618, 1996.
- 153 ZHENG, S. J. *et al.* Two-photon absorption in quadrupolar bis(acceptor)-terminated chromophores with electron-rich bis(heterocycle)vinylene bridges. *Chemistry of Materials*, v. 19, n. 3, p. 432-442, 2007.
- 154 GAO, B. *et al.* Synthesis and two-photon properties of new perylene bisimide derivatives. *Chemistry Letters*, v. 35, n. 12, p. 1416-1417, 2006.
- 155 GREENHAM, N. C. *et al.* Efficient Light-Emitting-Diodes Based on Polymers with High Electron-Affinities. *Nature*, v. 365, n. 6447, p. 628-630, 1993.
- 156 DE BONI, L. *et al.* Nonlinear absorption spectrum in MEH-PPV/chloroform solution: A competition between two-photon and saturated absorption processes. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, n. 17, p. 5221-5224, 2004.
- 157 CHEN, T. A. *et al.* Regiocontrolled Synthesis of Poly(3-Alkylthiophenes) Mediated by Rieke Zinc - Their Characterization and Solid-State Properties. *Journal of the American Chemical Society*, v. 117, n. 1, p. 233-244, 1995.

- 158 GONÇALVES, V. C.; BALOGH, D. T. Synthesis and Characterization of a Dye-Functionalized Polythiophene with Different Chromic Properties. *European Polymer Journal*, v. 42, n. 12, p. 3303-3310, 2006.
- 159 AUBERTIN, F.; ZHAO, Y. Synthesis of azobenzene-containing polythiophenes and photoinduced anisotropy. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, v. 42, n. 14, p. 3445-3455, 2004.
- 160 ZAGORSKA, M. *et al.* Preparation and spectroscopic and spectroelectrochemical characterization of copolymers of 3-alkylthiophenes and thiophene functionalized with an azo chromophore. *Macromolecules*, v. 31, n. 26, p. 9146-9153, 1998.
- 161 CORREA, D. S. *et al.* Induced transparency in polythiophene bearing azobenzene moieties. *Polymer*, v. 47, n. 21, p. 7436-7440, 2006.
- 162 ROCHON, P. *et al.* Optically Induced and Erased Birefringence and Dichroism in Azoaromatic Polymers. *Applied Physics Letters*, v. 60, n. 1, p. 4-5, 1992.
- 163 ROCHON, P. *et al.* Optically Induced Surface Gratings on Azoaromatic Polymer-Films. *Applied Physics Letters*, v. 66, n. 2, p. 136-138, 1995.
- 164 MENG, X. *et al.* Azo polymers for reversible optical storage .10. Cooperative motion of polar side groups in amorphous polymers. *Macromolecules*, v. 29, n. 3, p. 946-952, 1996.
- 165 OLIVEIRA, O. N. *et al.* Optical storage and surface-relief gratings in azobenzene-containing nanostructured films. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 116, n. 1-3, p. 179-192, 2005.
- 166 KIM, D. Y. *et al.* Laser-Induced Holographic Surface-Relief Gratings on Nonlinear-Optical Polymer-Films. *Applied Physics Letters*, v. 66, n. 10, p. 1166-1168, 1995.
- 167 MENDONÇA, C. R. *et al.* 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*, v. 32, n. 5, p. 1493-1499, 1999.
- 168 LANZI, M. *et al.* Synthesis and polymerization of a new thiophene functionalized with both NLO-active chromophore and an alkylic self-plastifying chain. *European Polymer Journal*, v. 40, n. 9, p. 2117-2127, 2004.
- 169 BALU, M. *et al.* White-light continuum Z-scan technique for nonlinear materials characterization. *Optics Express*, v. 12, n. 16, p. 3820-3826, 2004.
- 170 HE, G. S. *et al.* New technique for degenerate two-photon absorption spectral measurements using femtosecond continuum generation. *Optics Express*, v. 10, n. 13, p. 566-574, 2002.

- 171 NEGRES, R. A. *et al.* Two-photon spectroscopy and analysis with a white-light continuum probe. *Optics Letters*, v. 27, n. 4, p. 270-272, 2002.
- 172 FRALEONI-MORGERA, A. *et al.* Investigation on different procedures in the oxidative copolymerization of a dye-functionalized thiophene with 3-hexylthiophene. *Macromolecules*, v. 36, n. 23, p. 8617-8620, 2003.
- 173 LIESS, M. *et al.* Electroabsorption spectroscopy of luminescent and nonluminescent pi-conjugated polymers. *Physical Review B*, v. 56, n. 24, p. 15712-15724, 1997.
- 174 MA, G. H. *et al.* Investigations of third-order nonlinear optical response of poly (p-phenylenevinylene) derivatives by femtosecond optical Kerr effect. *Physica B*, v. 305, n. 2, p. 147-154, 2001.
- 175 GREBNER, D. *et al.* Size-Dependent Properties of Oligothiophenes by Picosecond Time-Resolved Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry*, v. 99, n. 46, p. 16991-16998, 1995.
- 176 KRAABEL, B. *et al.* Direct Observation of the Intersystem Crossing in Poly(3-Octylthiophene). *Journal of Chemical Physics*, v. 103, n. 12, p. 5102-5108, 1995.
- 177 LAP, D. V. *et al.* Femtosecond time-resolved spectroscopic studies on thiophene oligomers. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 101, n. 2, p. 107-112, 1997.
- 178 YAN, M. *et al.* Exciton Formation and Decay Dynamics in Electroluminescent Polymers Observed by Subpicosecond Stimulated-Emission. *Physical Review B*, v. 49, n. 14, p. 9419-9422, 1994.

“Interesting and unpublished” is equivalent to “non-existent.”

*George Whitesides, Professor of the Department of Chemistry -
Harvard University*

Apêndice A Absorção de 2 fótons em derivados de perileno tetracarboxílico

A.1 Resumo

Nesta seção apresentaremos o estudo do espectro de absorção de 2 fótons (A2F) de uma família de derivados de perileno tetracarboxílico: bis (benzimidazo) perileno (AzoPTCD), bis (benzimidazo) thioperileno (Monothio BZP), n-pentylimido-benzimidazo perileno (PazoPTCD) e bis (n-butyylimido) perileno (BuPTCD). Estes compostos apresentam A2F extremamente elevadas, tornando-os atrativos para aplicações fotônicas.

O espectro da seção de choque de A2F dos derivados de perileno tetracarboxílico (DPTC) foram determinados através da técnica de Varredura-Z, e ajustados utilizando-se um modelo de Soma de Estados (*SOS – Sum Over States*), que descreveu com precisão as diferentes regiões do espectro não linear.⁽¹³⁰⁾ Além disto, realizamos experimentos de limitação óptica e fluorescência excitada via A2F para ilustrar possíveis aplicações ópticas destes compostos.⁽²⁶⁾ Também fizemos cálculos de orbital molecular de fronteira para buscarmos uma relação entre as seções de choque de A2F extremamente elevadas destes compostos e suas estruturas moleculares e distribuição de carga. As energias dos orbitais de fronteira dos quatro compostos apresentaram valores próximos, mostrando que as diferenças no espectro de A2F são devido ao engrandecimento por ressonância da não linearidade. Segundo as representações dos orbitais HOMO e LUMO, esta característica está mais relacionada à porção central da molécula do que aos seus grupos finais, os quais tem apenas papel secundário.

A.2 Introdução

As primeiras investigações sobre compostos de perilenos como materiais com aplicabilidade na área de óptica e eletrônica foram realizadas por Graser e co-autores.⁽¹³¹⁻¹³³⁾ Seus estudos foram dedicados ao desenvolvimento de derivados de perilenos fluorescentes e à sua estrutura cristalina. Contudo, na última década os derivados de perileno foram testados em muitas outras aplicações tecnológicas, como filmes de Langmur-Blodget,⁽¹³⁴⁾ meio ativo para lasers,⁽¹³⁵⁾ e também células solares.⁽¹³⁶⁾ Mais recentemente, nossos estudos apontaram derivados de perilenos com seções de choque de A2F extremamente elevadas,⁽²⁶⁾ o que poderia gerar uma nova classe de aplicações para estes compostos, como ação laser via A2F e limitação óptica.

Nos últimos anos, tem-se feito um grande esforço no sentido de se sintetizar novos materiais que apresentem seções de choque de A2F extremamente elevadas, levando a uma diminuição na intensidade de bombeio para observação do fenômeno e, conseqüentemente, permitindo o uso de sistemas lasers mais baratos e simples, além de diminuir os danos no material causado pelo seu baixo limiar de degradação. Nesta seção apresentaremos os resultados do estudo de A2F de quatro derivados de perileno tetracarboxílico: *(benzimidazo) perylene* (AzoPTCD), *bis (benzimidazo) thioperylene* (Monothio BZP), *pentylimido-benzimidazo perylene* (PazoPTCD) e *bis (n-butyylimido) perylene* (BuPTCD).

O modelo de Soma de Estados (SOS) foi empregado para ajustar o espectro não linear dos compostos. Além disto, cálculo da energia dos orbitais moleculares de fronteira foram realizados utilizando métodos quânticos semi-empíricos, a fim de se estabelecer uma relação entre as propriedades ópticas lineares e não-lineares destes compostos, com suas respectivas estruturas moleculares.

A.3 Procedimento experimental

Os compostos AzoPTCD, Monothio BZP, PazoPTCD e BuPTCD foram obtidos da *Xerox Research Centre of Canada* (XRCC). As amostras obtidas na forma de pó foram dissolvidas em uma solução de 10 % ácido tri-fluoracético/ diclorometano, e colocados numa cubeta de quartzo para medidas espectroscópicas. As medidas ópticas lineares e não lineares

dos DPTC foram obtidas utilizando uma concentração de 10^{-5} mol/L e 10^{-3} mol/L, respectivamente. Os espectros de absorção linear foram obtidos utilizando um espectrôfotometro Cary. Os espectros de A2F foram determinados através da técnica de Varredura-Z, descrita em detalhes no Capítulo 5. As medidas de fluorescência excitada via A2F dos DPTC foram realizadas usando a mesma montagem para coleta da fluorescência do MEH-PPV, descrita no Capítulo 6.

Para otimização da geometria dos quatro DPTC, o método semi-empírico AM1 foi utilizado. A partir da geometria otimizada dos compostos, cálculo dos orbitais de fronteira foram realizados utilizando o método ZINDO/S, no qual as configurações de interação do 1º estado excitado incluíram 24 orbitais ocupados $\times$ 24 orbitais desocupados.

A.4 Resultados e discussões

Os DPTC apresentam absorção no espectro visível com uma estrutura típica vibrônica na região de 440-680 nm, conforme Fig. A.1. Contudo, estes compostos são completamente transparentes na região do infravermelho próximo, para comprimentos de onda maiores que 700 nm.

Figura A.1. Seção de choque de absorção de 1 fóton do AzoPTCD, MonothioBZP, PazoPTCD e BuPTCD. Em detalhes estão mostradas suas respectivas estruturas químicas.

A Fig. A.2 mostra curvas típicas de Varredura-Z para os compostos AzoPTCD e Monothio BZP, utilizando um comprimento de onda de bombeio de 700 nm. As linhas sólidas representam o ajuste aos dados experimentais utilizando a expressão de TN para A2F mostrada no Capítulo 5 (tabela 5.2). No detalhe da mesma figura está mostrada a variação da transmitância como função da irradiância, obtidas através das curvas de Varredura-Z. O comportamento linear observado é típico para processos de A2F.⁽¹⁵⁾

Figura A.2. Curvas de Varredura-Z para o AzoPTCD e Monothio BZP em uma solução de TFA (10%-vol). As linhas sólidas representam o ajuste teórico dos dados experimentais utilizando a equação para A2F. No detalhe está mostrado o comportamento linear da variação de Transmitância Normalizada como função da intensidade de bombeio para os quatro DPTC.

Através dos resultados experimentais das curvas de Varredura-Z para vários comprimentos de onda e seus respectivos ajustes teóricos, obtivemos os espectros de A2F dos perilenos num largo espectro da região visível, os quais estão mostrados na Fig. A.3. Os derivados de perileno tetracarboxílico exibem altas seções de choque de A2F em vários comprimentos de onda. Por exemplo, AzoPTCD apresenta uma enorme seção de choque de A2F, atingindo um valor de pico de 8500 GM ($1 \text{ GM} = 10^{-50} \text{ cm}^4\text{s}$), que está entre os maiores valores já reportados na literatura para materiais orgânicos.

Uma característica notória em todos os espectros é o aumento monotônico da seção de choque de A2F em regiões próximas à absorção linear. Este comportamento é atribuído ao engrandecimento por ressonância da não linearidade, como predito pelo modelo SOS.^(23,137) O “ombro” observado no espectro de A2F foi identificado como um estado intermediário e também pode ser ajustado através do modelo SOS. Nesta análise foi adotado um diagrama de quatro níveis de energia para explicar os resultados obtidos, mostrado no detalhe da Fig. A.3 (a). De acordo com o modelo SOS, a dependência da seção de choque de A2F com a frequência de excitação do laser, ν , é dada pela Eq. (6.1) (detalhes no Capítulo 6).

Figura A.3. Espectro de A2F do (a) AzoPTCD, (b) Monothio BZP, (c) PazoPTCD e (d) BuPTCD em uma solução de 10%-vol. TFA. As linhas sólidas representam o ajuste teórico utilizando o modelo *SOS*, levando em consideração o diagrama de 4 níveis de energia mostrado no detalhe em (a).

As linhas sólidas na Fig. A.3 representam os ajustes teóricos do espectro de A2F dos compostos. Os parâmetros $\nu_{e'g}$, Γ_{eg} e $\Gamma_{e'g}$ foram tirados do espectro de absorção linear, e os outros parâmetros foram obtidos através do ajuste, os quais estão mostrados na Tab. A.1. Como os espectros dos perilenos apresentam uma estrutura vibrônica, escolhemos ν_{eg} como um valor médio.

Tabela A.1 - Parâmetros espectroscópicos utilizados no modelo SOS.

Composto	ν_{eg} (nm)	$\nu_{e'g}$ (nm)	$\nu_{e''g}$ (nm)	Γ_{eg} (cm-1)	$\Gamma_{e'g}$ (cm-1)	$\Gamma_{e''g}$ (cm-1)
AzoPTCD	580	380	330	4500	600	1100
Monothio BZP	530	380	340	5000	850	1200
PazoPTCD	530	350	312	5000	1100	1300
BuPTCD	480	350	294	4800	1100	1600

A transição $|g\rangle \rightarrow |e'\rangle$ observada (referente ao “ombro”) nos espectros de A2F está ausente no espectro de absorção linear das moléculas de DPTC devido à simetria da mesmas, e também às correspondentes regras de seleção envolvendo momentos de dipolo. Observando cuidadosamente a Fig. A.3, vemos que a região de aumento monotônico da A2F dos diferentes compostos apresentam o mesmo formato, alterando apenas a posição do estado intermediário. Isto nos leva concluir que os grupos laterais das moléculas de DPTC apresentam uma influência negligenciável no engrandecimento da não linearidade, sendo este determinado majoritariamente pelo cromóforo central da molécula.

Os DPTC possuem umas das maiores seções de choque de A2F para materiais orgânicos já reportados pela literatura, com potencial aplicação para tecnologias fotônicas como limitação óptica e meio ativo para laser via A2F. Como ilustração da aplicabilidade destes materiais, experimentos de limitação óptica e fluorescência induzida por A2F foram realizadas. As curvas de limitação do AzoPTCD e MonothioBZP utilizando um comprimento de onda de bombeio de 770 nm estão mostrados na Fig. A.4. Este comportamento de limitação da potência de entrada indica que estes materiais apresentam boa limitação óptica para pulsos ultrarápidos num largo espectro da região Vis-IR devido ao processo de A2F.

Figura A.4. Curvas de limitação óptica do (a) AzoPTCD e (b) Monothio BZP, utilizando como excitação um comprimento de onda 770 nm. As linhas sólidas representam a transmitância linear dos compostos.

Os espectros de fluorescência induzida por A2F dos quatro derivados de perileno utilizando como excitação um comprimento de onda de 770 nm estão mostrados na Fig. A.5. AzoPTCD e PazoPTCD apresentam um pico máximo de fluorescência em 620 nm, enquanto que o mesmo ocorre em 600 nm para o Monothio BZP, e mais deslocado para o azul para o BuPTCD, ao redor de 560 nm, seguindo a tendência de deslocamento do espectro de absorção linear. O detalhe da Fig. A.5 mostra a dependência quadrática entre o sinal de fluorescência excitada via A2F e a potência de bombeio, típica deste processo. Todos os compostos estudados exibem uma forte fluorescência que pode ser vista a olho nu, indicando que os perilenos estudados poderiam ser utilizados como meio ativo para lasers que funcionam pelo mecanismo de A2F.

Figura A.5. Sinal de Fluorescência normalizada excitada via A2F dos DPTC, utilizando um comprimento de bombeio em 770 nm. No detalhe está mostrado a dependência quadrática do sinal de fluorescência versus intensidade de bombeio.

A literatura científica atual apresenta diversos materiais que apresentam alta A2F. Contudo, ainda há poucos trabalhos que buscam estabelecer uma relação entre a alta A2F dos materiais e suas estruturas, incluindo cálculos de orbital molecular.^(22,68,137) Assim, realizamos cálculos de orbitais de fronteira para buscar um maior entendimento entre a alta seção de choque de A2F dos DPTC e sua relação com estrutura molecular e distribuição de cargas.

As geometrias otimizadas dos DPTC através do método AM1 estão mostradas na Fig. A.6 sob diferentes perspectivas. AzoPTCD (a) e Monothio BZP (b) são quase planares devido a seus grupos laterais (anéis benzênicos) que são simetricamente distribuídos ao longo das moléculas. Já o composto PazoPTCD (c) possui um grupo lateral alquila que força uma não planaridade na molécula. BuPTCD (d) também apresenta uma estrutura não-planar devido à presença de duas cadeias laterais alquilas, as quais fornecem uma configuração do tipo trans. Todos os DPTC estudados apresentam um cromóforo central planar, o qual tem papel determinante nas propriedades não lineares das moléculas.

Figura A.6. Geometria otimizada do AzoPTCD (a), Monothio BZP (b), PazoPTCD (c) e BuPTCD (d) utilizando método AM1.

Utilizando o método semi-empírico ZINDO/S, os orbitais moleculares de fronteira dos DPTC foram calculados a partir de suas geometrias otimizadas. Os valores das energias do HOMO-1, HOMO, LUMO e LUMO+1 estão mostrados na Tabela A.2. As representações dos respectivos orbitais de fronteira dos DPTC estão mostradas na Fig. A.7.

Tabela A.2 - Energias dos orbitais HOMO-1, HOMO, LUMO e LUMO+1 dos DPTC.

	AzoPTCD	Monothio BZP	PazoPTCD	BuPTCD
HOMO -1 (eV)	-7.95	-7.95	-8.20	-9.49
HOMO (eV)	-7.37	-7.32	-7.54	-7.82
LUMO (eV)	-2.27	-2.29	-2.28	-2.30
LUMO +1 (eV)	-0.97	-0.97	-0.94	-0.92

Figura A.7. Representação dos orbitais moleculares HOMO e LUMO do AzoPTCD (a), MonothioBZP (b), PazoPTCD (c) e BuPTCB (d).

As energias do HOMO-1, HOMO, LUMO e LUMO+1 do AzoPTCD e Monothio BZP têm valores próximos, mostrando que a presença do átomo de enxofre não causa mudança significativa na distribuição de cargas, característica que também pode ser observada pela similaridade da representação dos orbitais de fronteira do AzoPTCD e Monothio BZP na Fig. A.7 (a) e (b), respectivamente.

O cromóforo aromático central, o qual é um fator determinante nas altas propriedades ópticas não lineares dos compostos, apresenta uma forte localização de cargas, conforme vemos na Fig. A.7. A presença dos grupos doadores no AzoPTCD, MonothioBZP e PazoPTCD aumentam ainda mais o comprimento de conjugação, o que não ocorre para não BuPTCD, já que este não apresenta grupos laterais com ligação dupla, como visto nas representações dos orbitais HOMO e LUMO. Portanto, é razoável assumir que as propriedades ópticas não lineares da família de DPTC estudada são determinadas pelo cromóforo central, com efeito negligenciável dos grupos finais. As diferenças observadas no espectro de absorção não linear estão essencialmente relacionadas ao engrandecimento por ressonância da não linearidade, o qual tem início em diferentes comprimentos de ondas para cada composto, como também evidenciado pelo modelo *SOS*.

A.5 Conclusões

Os espectros de absorção não linear de uma família de derivados de perileno tetracarboxílico (DPTC) foram determinados através da técnica de Varredura-Z. Um modelo de Soma de Estados (*SOS*) foi utilizado para ajustar os dados experimentais, descrevendo com precisão o engrandecimento por ressonância da não linearidade. Estes compostos exibem seções de choque de absorção de dois fótons (A2F) extremamente elevadas numa larga região espectral, as quais tornam estes materiais interessantes para aplicações fotônicas, conforme demonstrado pelos experimentos de limitação óptica e fluorescência excitada via A2F. As altas seções de choque apresentadas por estes compostos estão relacionadas com sua estrutura molecular e distribuição de cargas, fato este corroborado pelos cálculos de orbital molecular de fronteira. A planaridade do cromóforo central parece ser o principal fator para a alta A2F destes compostos, enquanto que, segundo as representações dos orbitais HOMO e LUMO, a presença de uma estrutura do tipo doador-aceitador-doador tem papel apenas secundário.

Apêndice B Birrefringência induzida via absorção de 2 fótons no PAzT

B.1 Resumo

Nesta seção, mostraremos os resultados referentes ao estudo da birrefringência induzida via absorção de dois fótons em filmes *spin-coating* do polímero conjugado *Poly[2-[ethyl-[4-(4-nitro-phenylazo)-phenyl]-amino]-ethane (3-thienyl)ethanoate]*, PAzT, em 680 e 775 nm. Este processo permite a gravação de informação no volume do material, devido ao confinamento espacial da birrefringência, a qual é ocasionada pela absorção de 2 fótons (A2F). A birrefringência induzida está associada com reorientação molecular causada pela isomerização do azo-cromóforo anexado à cadeia polimérica. Além disto, o espectro da seção de choque de A2F do PAzT foi medido para ajudar a selecionar o comprimento de onda de excitação otimizado para induzir birrefringência via A2F neste material.

B.2 Introdução

Anisotropia induzida por A2F^(34,138-141) e isomerização induzida por A2F^(142,143) em cromóforos azoaromáticos já foram reportadas na literatura. Especificamente, neste trabalho demonstramos birrefringência induzida por A2F obtida por fotoisomerização e subsequente orientação molecular em filmes poliméricos contendo cromóforos azoaromáticos.⁽¹⁴⁴⁾ Este processo, quando induzido por excitação via A1F, já foi amplamente estudado em aplicações de grades de relevo e memória óptica.^(145,146)

Nesta seção, mostraremos o estudo da birrefringência foto-induzida causada pela fotoisomerização do grupo azoaromático nos filmes feitos por *spin-coating* de PAzT. Para selecionar o comprimento de onda adequado para induzir birrefringência via A2F,

determinamos o espectro absorção de dois fótons do PAzT utilizando a técnica de Varredura-Z. A birrefringência foi induzida via A2F utilizando pulsos de femtossegundos em 680 e 775 nm. Como os azo-cromóforos no PAzT estão ligados na cadeia polimérica como grupos laterais, espera-se obter melhores resultados em comparação aos sistemas *guest-host* estudados anteriormente.^(34,138)

B.3 Procedimento experimental

O espectro de A2F do PAzT em DMF ($N_0 = 2.2 \times 10^{18}$ moléculas/cm³ em unidades repetitivas) foi obtido através da técnica de Varredura-Z.⁽¹⁵⁾ Para estudar a birrefringência induzida por A2F, preparamos filmes de PAzT pelo método *spin-coating*, o qual fornece um filme homogêneo de espessura regular. Os filmes foram preparados a partir de uma solução de PAzT em clorofórmio, utilizando uma concentração de 15 mg/ml, a qual foi filtrada para separar a fração solúvel da insolúvel. A avaliação da concentração final foi realizada por métodos gravimétricos. As amostras foram submetidas a um tratamento térmico por 16 horas a 100 °C, objetivando eliminar tensões residuais oriundas da preparação do filme, as quais poderiam produzir birrefringência inicial. A média da espessura dos filmes utilizados nas medidas de birrefringência é de 120 nm.

A birrefringência induzida por A2F foi realizada ao expor a amostra a pulsos de luz linearmente polarizada de 120 fs (feixe de escrita), oriundos do amplificador óptico paramétrico (AOP), já descrito nos capítulos anteriores. Para monitorar esta birrefringência, medimos a transmissão de um feixe laser de baixa potência de He-Ne linearmente polarizado em 632.8 nm (feixe de leitura), o qual passava pela amostra colocada entre dois polarizadores cruzados, como mostrado na Fig. B.1

Figura B.1. Arranjo experimental para medidas de birrefringência. Utilizamos um laser de He-Ne laser em 632.8 nm como feixe de leitura. O feixe de escrita em 680 e 775 nm é produzido por um amplificador óptico paramétrico. Dois polarizadores cruzados são utilizados para determinar a birrefringência induzida pelo feixe de escrita. A polarização deste é ajustada a 45° do feixe de leitura.

O ângulo de polarização do feixe de escrita foi ajustado em 45° em relação à polarização do feixe de leitura. A birrefringência induzida opticamente, Δn , pode ser determinada através da transmissão do feixe de leitura, T , utilizando: ⁽¹⁴⁷⁾

$$\Delta n = (\lambda / \pi d) \sin^{-1} \sqrt{T} \quad (\text{B.1})$$

, sendo λ o comprimento de onda do feixe incidente e d a espessura do filme.

B.4 Resultados e discussões

As propriedades de A2F apresentadas pelo PAzT é dada não somente pelo grupo azo anexado na cadeia polimérica, mas também pela conjugação da cadeia do politiofeno, como já reportado na literatura. ^(148,149) Neste estudo, contudo, estamos interessados apenas na A2F dos azo-cromóforos, uma vez que estes são os responsáveis pela birrefringência induzida relacionada à fotoisomerização *trans-cis*.

O pico em 485 nm no espectro de absorção linear do PAzT corresponde a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do grupo azoaromático, o qual é responsável pela fotoisomerização *trans-cis*. A

amostra é completamente transparente para comprimentos de onda maiores que 650 nm, região espectral onde o PAzT será excitado.

O espectro de A2F do PAzT em DMF foi medido através da técnica de Varredura-Z, e está mostrado na Fig. B.2. O PAzT apresenta A2F numa larga região do espectro Vis-IR próximo, de 620 até 1020 nm. Altos valores de seção de choque de A2F (δ) são obtidos quando o comprimento de onda de excitação se aproxima da banda de absorção linear do PAzT. Este comportamento ocorre como consequência do engrandecimento por ressonância da não linearidade, descrito pelo modelo de Soma de Estados (SOS).^(22,24,61,130) Observamos no espectro de A2F um pico em 950 nm, o qual corresponde a aproximadamente duas vezes o comprimento de onda da banda de absorção de um fóton em 480 nm. Esta característica já foi reportada para outras moléculas orgânicas,^(22,111) e a explicação se deve ao fato do azo-cromóforo do PAzT, responsável pela A2F, ser assimétrico. Neste caso, transições permitidas via A1F podem também ser acessadas via A2F, uma vez que as regras de seleção são relaxadas. A partir das informações obtidas do espectro de A2F, iniciamos o estudo da birrefringência induzida via A2F nos filmes de PAzT. Escolhemos dois comprimentos de excitação distintos para utilizarmos como feixe de escrita: 680 nm e 775 nm. Excitação em 680 nm foi escolhida porque neste comprimento de onda o PAzT apresenta uma alta seção de choque de A2F (370 GM) e, portanto, a birrefringência induzida é otimizada. Além disto, este comprimento de onda está bastante distante do início da banda de absorção, evitando qualquer absorção linear não desejada. Uma vez que muitos lasers de femtossegundos comerciais operam ao redor de 800 nm, também selecionamos 775 nm ($\delta = 90$ GM) como feixe de escrita, objetivando futuras aplicações de birrefringência neste material.

Figura B.2. Espectro da seção de choque de A2F do PAzT em DMF.

A Fig. B.3 mostra a evolução da transmissão do feixe de leitura para ambos os comprimentos de onda de excitação. Utilizamos uma intensidade de excitação de 1.53 GW/cm^2 e 15.3 GW/cm^2 para 680 nm e 775 nm, respectivamente. A maior intensidade de excitação foi utilizada para compensar a menor seção de choque de absorção de dois fótons em 775 nm. Como observado na Fig. B.3, antes da exposição ($t < A$), a transmissão do feixe de prova é zero, indicando que os cromóforos estão isotropicamente distribuídos. Quando o feixe de escrita é ligado em $t = A$, a transmissão aumenta como resultado da birrefringência induzida opticamente. Em $t = B$ o laser de escrita é desligado e a transmissão diminui para um valor aproximadamente constante, permanecendo estável por várias semanas.

Figura B.3. Evolução temporal da transmissão do feixe de leitura obtida nos filmes de PAzT devido birrefringência induzida por A2F em 680 e 775 nm.

A birrefringência induzida opticamente é uma consequência da mudança na orientação molecular causada pelo feixe de escrita. Sob absorção de luz linearmente polarizada do feixe de escrita, os azo-cromóforos sofrem isomerização *trans-cis*. Subseqüentemente, o isômero *cis* relaxa para a forma mais estável *trans*, um processo acompanhado por uma mudança na orientação do cromóforo. Depois deste ciclo de orientação-isomerização, as moléculas com os momentos de dipolo alinhados perpendicularmente ao campo elétrico não mais absorvem luz

e, conseqüentemente, nenhuma conversão posterior ocorre. Ao final de vários ciclos de isomerização-orientação molecular, temos como resultado macroscópico um grande número de moléculas orientadas perpendicularmente à direção de polarização do laser, criando uma birrefringência macroscópica.⁽¹⁵⁰⁻¹⁵²⁾ Quando o feixe de escrita é desligado, apesar de ocorrer alguma reorientação molecular, um grande número de moléculas mantém sua orientação, gerando uma birrefringência macroscópica estável.

A máxima birrefringência induzida opticamente obtida, Δn , utilizando a Eq. (B.1) é da ordem de 1×10^{-2} para ambos os comprimentos de onda de excitação. A Fig. B.3 revela que as birrefringências induzidas apresentam dinâmicas bem distintas quando excitações em 680 nm e 775 nm são empregadas. O processo mais lento observado em 775 nm é devido a menor seção de choque de A2F neste comprimento de onda, a qual causa uma menor taxa de isomerização e, conseqüentemente, uma dinâmica de birrefringência mais lenta. Também é interessante notar que uma intensidade de excitação 10 vezes maior foi utilizada em 775 nm para se atingir um valor de Δn comparável ao medido em 680 nm. Novamente, este resultado está relacionado a menor seção de choque de A2F do PAzT em 775 nm. Este resultado também indica que o processo é duas vezes mais eficiente em 680 nm, uma vez que uma intensidade 10 vezes maior teve que ser utilizada em 775 nm para induzir o mesmo nível de birrefringência, considerando que a seção de choque de A2F é apenas 4 vezes menor em 775 nm.

Como mencionado anteriormente, a birrefringência induzida por A2F para o PAzT tem um valor de aproximadamente 10^{-2} . Este valor é aproximadamente duas ordens de magnitude maior que aqueles reportados para filmes *guest-host* sob excitação de dois fótons.^(34,138) Acreditamos que a diferença de valores está relacionada a menor mobilidade dos azo-cromóforos no PAzT depois da orientação, levando à retenção da birrefringência no material. Em contraste, para os filmes *guest-host* há maior mobilidade molecular dos azo-cromóforos, já que os mesmos não estão ligados à cadeia polimérica. Um valor de birrefringência de 10^{-1} foi obtido para os filmes de PAzT quando excitação ressonante em 514 nm foi utilizada (resultados não mostrados). Este valor é uma ordem de magnitude maior do que o apresentado aqui para excitação de dois fótons, em concordância com a literatura,^(34,138) na qual a mesma diferença de valor foi observada em outra classe de materiais para os processos induzidos por 1 e 2 fótons.

Para confirmar a natureza de dois fótons da birrefringência observada, medimos a birrefringência induzida em função da irradiância do feixe de escrita em 775 nm, como

mostrado na Fig. B.4. A dependência quadrática observada (inclinação ~ 2) corrobora a origem de dois fótons do processo observado.

Figura B.4. Birrefringência induzida versus irradiância em 775 nm para o filme de PAzT, mostrando a dependência quadrática típica do processo de absorção de dois fótons.

Apesar dos valores de seção de choque de A2F para o PAzT não serem tão altos como alguns valores reportados na literatura para outras moléculas,^(26,153,154) eles são suficientes para permitir excitação dos azo-cromóforos e induzir isomerização *trans-cis*. Devido à natureza cumulativa do processo orientacional, após vários ciclos de isomerização orientação, uma birrefringência mensurável é induzida na amostra via A2F, a qual leva ao armazenamento óptico. A vantagem de utilizar o processo de A2F ao invés de A1F para induzir birrefringência no material está na possibilidade de gravação de dados no volume,⁽³⁴⁾ e não apenas na superfície, devido a localização espacial fornecida pelo processo de A2F. Como consequência, a densidade de dados gravados por dispositivos de memória óptica pode ser grandemente aumentada.

B.5 Conclusões

O espectro da seção de choque de A2F do PAzT, determinado através da técnica de Varredura-Z, aumenta próximo a banda de absorção linear devido ao engrandecimento ressonante da não linearidade. Segundo o espectro de A2F, selecionamos 680 nm e 775 nm

como os comprimentos de onda para serem utilizados no experimento de birrefringência. A birrefringência induzida por A2F é oriunda da reorientação molecular após vários ciclos de orientação-isomerização do azo-cromóforo anexado à cadeia polimérica. Esta característica, combinada à condutividade intrínseca da cadeia principal, faz deste material um candidato promissor para ser utilizado em aplicações fotônicas.

Apêndice C Transparência opticamente induzida em polímeros conjugados

C.1 Resumo

A compreensão das propriedades do estado excitado de polímeros conjugados é de grande interesse para a fotônica, especialmente para fabricação de dispositivos ópticos e luminescentes. Nesta seção apresentaremos resultados referentes à absorção do estado excitado de 3 polímeros conjugados: *poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene)*, MEH-PPV, *poly[2-[ethyl-[4-(4-nitro-phenylazo)-phenyl]-amino]-ethane (3-thienyl)ethanoate]*, PAzT, e *poly(3-octylthiophene)*, (POT). O espectro não linear de 450 nm até 700 nm para os três polímeros foram obtidos através da técnica de Varredura-Z de luz branca contínua. Saturação da absorção foi observada para os três polímeros devido à depleção do estado fundamental. Além disto, também observamos uma pequena absorção do estado excitado para o POT. A absorção do primeiro estado excitado é desprezível para o MEH-PPV e PAzT. Em contraste, POT apresentou uma reabsorção para um estado excitado de maior energia, a qual permitiu a determinação do valor de sua seção de choque.

C.2 Introdução

Muitos dos estudos realizados em polímeros condutores se devem às suas características tecnológicas, como condutividade elétrica e altas propriedades óticas não lineares, as quais são geralmente relacionadas à conjugação ao longo da cadeia polimérica. Dentre o vasto universo dos polímeros condutores, alguns deles merecem atenção especial devido as suas propriedades especiais: i) polímeros baseados no PPV e ii) polímeros baseados no grupo tiofeno. A primeira classe tem sido estudada devido às suas propriedades elétricas e

luminescentes, as quais permitem aplicações em dispositivos eletro- e fotoluminescentes.^(41,155) Além disto, derivados de PPV já foram propostos para aplicações fotônicas baseadas em dispositivos fluorescentes via conversão ascendente de energia, devido ao processo de absorção de dois fótons,^(70,156) e mais recentemente, absorção de três e quatro fótons.⁽⁴⁶⁾ Polímeros baseados no grupo tiofeno são materiais interessantes devido às suas combinações de propriedades, como solubilidade, fácil processabilidade e condutividade elétrica.⁽¹⁵⁷⁾ Uma nova classe de polímeros tiofênicos contendo grupo lateral azobenzeno foi recentemente reportada,⁽¹⁵⁸⁻¹⁶⁰⁾ a qual possui as propriedades do polímero tiofeno mescladas com a do grupo azobenzeno, conferindo propriedades óticas lineares e não lineares interessantes.⁽¹⁶¹⁻¹⁶⁴⁾ Azopolímeros têm sido explorados para uma variedade de aplicações, como memória óptica reversível,^(145,162,165) grades de relevo⁽¹⁶⁵⁻¹⁶⁷⁾ e dispositivos eletro-ópticos.⁽¹⁶⁸⁾

Apesar de diversos estudos espectroscópicos teóricos e experimentais sobre polímeros conjugados, ainda se faz necessário um maior entendimento dos mecanismos de fotoexcitação nestes materiais. A fim de testar o estado excitado de materiais, técnicas espectroscópicas utilizando laser têm sido empregadas. Entre estas técnicas, aquelas empregando uma fonte de luz branca contínua (LBC)^(60,169-171) se destacam em caracterizar estados excitados, devido à sua alta resolução espectral e economia de tempo para realização das medidas experimentais. Ao se utilizar tais técnicas sob condições ressonantes, o *chirp* do pulso de luz branca contínua deve ser considerado, uma vez que as componentes espectrais atingirão a amostra em tempos distintos, e efeitos cumulativos poderão ocorrer.

Neste trabalho, utilizamos a técnica de Varredura-Z de LBC⁽⁶⁰⁾ para medir o espectro de absorção não linear ressonante de 450 nm até 700 nm de três polímeros distintos: i) MEH-PPV, ii) PAzT, e iii) POT. Os espectros de absorção não linear dos três polímeros apresentam saturação da absorção (SA) na região espectral estudada (de 450 nm até 700 nm). Um conjunto de equações de taxa, baseados no diagrama de energia dos polímeros, foi utilizado para explicar os resultados e ajustar os dados experimentais. Foi possível determinar uma transição eletrônica do primeiro estado excitado S_1 para um estado excitado S_n para o POT para comprimentos de onda menores que 475 nm. As seções de choque de absorção do estado excitado tem aproximadamente a mesma magnitude daquela do estado fundamental. Em contraste, para o MEH-PPV e PAzT as seções de choque do estado excitado são desprezíveis, indicando nenhuma absorção para estados excitados de maior energia.

C.3 Procedimento experimental

MEH-PPV, cuja estrutura química está mostrada na Fig C.1. (a), foi dissolvido em clorofórmio para medidas experimentais à uma concentração de 0.024 mg/ml. PAzT, cuja estrutura química está mostrada na Fig. C.1 (b), foi sintetizado de acordo com a ref.⁽¹⁵⁸⁾, e utilizado em nosso experimento com uma concentração de 0.037 mg/ml em N,N-dimetilformaldeído (DMF). POT, cuja estrutura química está mostrada na Fig. C.1 (c), foi sintetizado de acordo com o procedimento descrito na ref.⁽¹⁷²⁾, e utilizado com uma concentração de 0.031 mg/ml em tolueno. Todas as amostras foram colocadas numa cubeta de quartzo de espessura de 2 mm para medidas espectroscópicas. O espectro de absorção linear foi gravado utilizando um espectrômetro Cary. As medidas de absorção não linear foram feitas através da técnica de Varredura-Z de luz branca contínua.⁽⁶⁰⁾

C.4 Resultados e discussões

As estruturas químicas do MEH-PPV, PAzT e POT estão mostrados na Fig. C.1 (a), (b) e (c), respectivamente.

Figura C.1. Estrutura química do (a) MEH-PPV, (b) PAzT, e (c) POT.

Através da medida dos espectros de absorção linear destes materiais, e conhecendo a concentração de cada solução, determinamos os espectros das seções de choque do estado fundamental (SCEF), σ_{01} , para cada polímero, os quais estão mostrados na Fig. C.3 (linha pontilhada).

Através da técnica de Varredura-Z de LBC ⁽⁶⁰⁾ é possível determinar o espectro não linear do material com uma simples varredura-Z. A Fig. C.2 mostra curvas experimentais de

Varredura-Z obtidas pela técnica de Varredura-Z de LBC em 464 nm, 480 nm e 500 nm para o PAzT. A Transmitância Não Linear (TN) aumenta em posições próximas do foco como consequência da depleção de moléculas do estado fundamental para um estado excitado, o qual possui uma menor seção de choque, causando a transparência induzida opticamente na amostra. Este comportamento caracteriza saturação da absorção (SA), sendo que curvas similares também foram obtidas para o MEH-PPV e POT (não mostrado).

Figura C.2. Curvas experimentais de Varredura-Z para o PAzT obtidas em 500, 480 e 464 nm, utilizando uma potência média de 3.6 mW

As curvas de Varredura-Z para os diversos comprimentos de onda forneceram os espectros de transmitância normalizada (TN), mostrados na Fig. C.3 (círculos abertos) para o (a) MEH-PPV, (b) PAzT e (c) POT, onde apenas valores maiores que 1 foram encontrados. Isto mostra que na região espectral estudada (450 nm até 700 nm), apenas saturação da absorção é observada, gerando a transparência óptica no material. Contudo, para outras regiões espectrais longe da ressonância, MEH-PPV^(59,156) e PAzT⁽¹⁴⁴⁾ apresentam $TN < 1$, devido ao processo de absorção de 2 fótons.

A fim de explicar nossos resultados, precisamos levar em consideração as transições eletrônicas dos polímeros conjugados, para as quais existem diversos modelos na literatura.^(71,159,173) Os polímeros estudados aqui possuem espectros eletrônicos compostos de um pico de absorção entre 400 nm e 500 nm (linha pontilhada na Fig. C.3), o qual caracteriza uma transição $\pi - \pi^*$.

Figura C.3. Seção de choque do estado fundamental (σ_{01} : linha pontilhada), Transmitância Normalizada experimental (círculos abertos) e teórica (linha sólida) como função do comprimento de onda de excitação para (a) MEH-PPV, (b) PAzT e (c) POT. A TN teórica foi obtida utilizando o diagrama de energia de três níveis mostrado na Fig. C.4. O detalhe em (c) mostra os valores de σ_{1n} como função do comprimento de onda de excitação para o POT, obtido através do ajuste teórico da TN experimental.

A Fig. C.4 mostra o diagrama de energia de três níveis empregado para ajustar os dados experimentais da TN (círculos abertos na Fig. C.3), na qual $S_0 \rightarrow S_1$ representa a transição $\pi - \pi^*$. Utilizando este diagrama, foi possível estabelecer a dinâmica populacional do MEH-PPV, PAzT e POT, na qual moléculas do estado fundamental S_0 podem ser promovidas para o primeiro estado excitado S_1 por absorção de 1 fóton. A partir deste estado, moléculas podem ser excitadas para um nível de maior energia, S_n , e então decair para o primeiro estado excitado S_1 com um tempo de relaxação τ_{n1} que é muito mais rápido do que o tempo de decaimento τ_{10} . Moléculas no nível S_1 podem decair radiativamente para o estado

fundamental S_0 com um tempo de relaxação τ_{10} de 260 ps para o MEH-PPV,⁽¹⁷⁴⁾ 3.3 ps para o PAzT⁽¹⁶¹⁾ e mais longo do que 500 ps para POT,⁽¹⁷⁵⁻¹⁷⁷⁾ como mostrado na Tabela C.1. O tempo τ_{10} mais longo observado para o POT se deve à alta eficiência quântica do seu estado tripleto,⁽¹⁷⁶⁾ a qual impede uma alta taxa de fluorescência.

Tabela C.1- Parâmetros de entrada utilizados nos ajuste teóricos dos espectros de Transmitância Normalizada.

	Potência (mW)	Emissão estimulada	τ_{01} (ps)
MEH-PPV	1.8	Sim	260 (ref. ⁽¹⁷⁴⁾)
PAzT	3.6	Não	3.3 (ref. ⁽¹⁶¹⁾)
POT	3.8	Não	>500 (ref. ⁽¹⁷⁵⁻¹⁷⁷⁾)

Para o MEH-PPV, observa-se na Fig. C.3.(a) que a TN (círculos abertos) tem aproximadamente o mesmo perfil do espectro da seção de choque do estado fundamental (SCEF), dado pela linha pontilhada. Este comportamento é oriundo da combinação de dois efeitos: i) excitação de moléculas de S_0 para S_1 (transição $\pi - \pi^*$) pelo pulso de LBC. No estado S_1 , o MEH-PPV não apresenta absorção para nenhum outro estado excitado de maior energia, para comprimentos de onda entre 450 e 700 nm. ii) o tempo longo τ_{10} para MEH-PPV, o qual faz as moléculas em S_1 permanecerem neste estado durante o pulso de LBC (*chirp* de 5 os).

Para o PAzT, não observamos uma sobreposição perfeita entre a TN (círculos abertos) e o espectro da SCEF (linha pontilhada), como pode ser visto pelo perfil dissimilar das curvas na Fig. C.3 (b). A TN segue o perfil do espectro da SCEF até 500 nm, mas conforme o comprimento de onda de excitação se move para a região do azul, a TN decai mais rapidamente do que a SCEF. Sabe-se que este polímero não apresenta reabsorção do primeiro estado excitado para alguns comprimentos de onda de excitação,⁽¹⁶¹⁾ o que contribui para que o PAzT apresente o mesmo comportamento que o MEH-PPV em relação a TN. Assim, acreditamos que a diminuição da TN para o PAzT para comprimentos de onda menores que 500 nm é devido a ação de dois efeitos combinados: i) seu rápido tempo de decaimento ($\tau_{10} = 3.3$ ps), o qual impede um grande acúmulo de moléculas no primeiro estado excitado, uma vez que este tempo é mais curto que o *chirp* de luz branca do pulso e ii) a baixa intensidade do pulso de LBC na região do azul (aproximadamente zero abaixo de 450 nm), a qual não

consegue promover uma significativa população de S_0 para o primeiro estado excitado S_1 , contribuindo para uma diminuição da TN.

Para o POT (Fig. C.3.(c)) observa-se uma diferença ainda mais pronunciada entre o espectro da SCEF (linha pontilhada) e a TN experimental (círculos abertos) comparado ao PAzT. A TN segue o perfil do espectro da SCEF somente até 480 nm e depois começa a diminuir. O tempo de decaimento do POT ($\tau_{10} > 500$ ps) é muito mais longo do que o tempo de decaimento do PAzT (Tabela C.1), sendo que este tempo longo contribui para o acúmulo de moléculas no segundo estado excitado e conseqüentemente, ajuda no aumento da TN. Contudo, observa-se dos dados experimentais uma diminuição pronunciada da TN para comprimentos de onda de excitação menores que 480 nm. Acreditamos que isto seja devido à transição de moléculas do estado S_1 para um estado excitado de maior energia, S_n , o qual tem uma seção de choque de absorção não nula, em contraste ao MEH-PPV e ao PAzT. As moléculas bombeadas pelo pulso de LBC são acumuladas no primeiro estado excitado, e devido ao *chirp* do pulso, as componentes espectrais que chegam atrasadas excitam as moléculas do estado S_1 para um estado excitado de maior energia S_n . Tentativas de descrever o comportamento da TN experimental para o POT considerando o mesmo tendo uma seção de choque desprezível para a transição S_1 - S_2 (de maneira similar ao MEH-PPV e ao PAzT) falharam, como será discutido posteriormente.

Os ajustes da TN mostrado na Fig. C.3 (linhas sólidas) foram realizados baseados no diagrama de energia mostrados na Fig. C.4. Cada nível no diagrama corresponde ao fundo da banda vibrônica. Nesta análise não consideramos o estado tripleto devido ao tempo de cruzamento intersistemas ser muito mais longo do que a duração do pulso de LBC. As equações de taxa utilizadas para descrever a mudança dinâmica da absorção, de acordo com o diagrama de energia, são:

$$\frac{dn_0(t)}{dt} = -n_0(t)W_{01} + \frac{n_1(t)}{\tau_{10}} + n_1(t)W_{est} \quad (C1)$$

$$\frac{dn_1(t)}{dt} = n_0(t)W_{01} - \frac{n_1(t)}{\tau_{10}} - n_1(t)W_{est} - n_1(t)W_{1n} + \frac{n_n(t)}{\tau_{n1}} \quad (C2)$$

$$\frac{dn_n(t)}{dt} = n_1(t)W_{1n} - \frac{n_n(t)}{\tau_{n1}} \quad (C3)$$

, na qual $W_{01}(\lambda) = \sigma_{01}(\lambda)I/h\nu$ é a taxa de transição $S_0 \rightarrow S_1$, $W_{1n}(\lambda) = \sigma_{1n}(\lambda)I/h\nu$ é a taxa de transição $S_1 \rightarrow S_n$, $\sigma_{01}(\lambda)$ e $\sigma_{1n}(\lambda)$ são as seções de choque do estado fundamental e excitado respectivamente. I é a intensidade de excitação, $n_i(t)$ é a fração populacional em cada estado, $\tau_{(i+1)i}$ é o tempo de relaxação do estado $(i+1)$ para i , h é a constante de Planck e ν é a frequência do fóton. A taxa de bombeamento, $W_{est} = \sigma_{01}(\lambda)I/(h\nu)$, é oriunda da depopulação de S_1 para S_0 devido à emissão estimulada, e foi levada em consideração apenas para o MEH-PPV (ver Tabela C.1), sendo este fenômeno já sido reportado na literatura.^(156,178)

Figura C.4. Diagrama de energia de três níveis utilizado para explicar a transparência induzida nos polímeros conjugados e ajustar os dados experimentais.

Resolvemos este conjunto de equações considerando a energia do pulso de LBC como composta de um grupo de pulsos com largura de banda espectral centrados nos comprimentos de onda que perfazem a luz branca. A energia total de cada comprimento de onda é determinada através da energia total do pulso e da distribuição espectral da LBC. A porção vermelha do pulso de luz branca promove parte da população para o primeiro estado excitado (S₁). Conseqüentemente, devido ao *chirp* do pulso, as outras componentes espectrais provam a absorção do estado excitado, já que os três polímeros estudados apresentam um tempo de decaimento mais longo (no caso do MEH-PPV e POT) ou da mesma ordem de magnitude (PAzT) que a duração do pulso de LBC (5 ps).

A evolução temporal da absorção linear, $\alpha(\lambda, t)$, foi calculada de acordo com:

$$\alpha(\lambda, t) = N[n_0(t)\sigma_{01}(\lambda) + n_1(t)\sigma_{1n}(\lambda)] \quad (C4)$$

, na qual N é o número de moléculas/cm³. O primeiro e o segundo termo na Eq. (C4) fornecem o coeficiente de absorção do estado fundamental e excitado, respectivamente. A seção de choque do estado fundamental para cada componente espectral foi determinada

através do espectro de absorção linear (linha pontilhada na Fig. C.3). Desta maneira, o único parâmetro variável no ajuste é a seção de choque do estado excitado.

Para o MEH-PPV e PAzT, foi utilizado $\sigma_{1n}(\lambda) = 0$ para todos comprimentos de onda de excitação, implicando que o material torna-se transparente quando excitado, ou seja, para ambos os polímeros não existe transição de S_1 para um estado excitado de maior energia, na região espectral entre 450 e 700 nm. Como pode ser visto na Fig C.3 (a) e (b), existe uma boa concordância entre os dados experimentais (círculos abertos) e teóricos (linha sólida), mostrando que nossa hipótese é coerente. Em contrapartida, utilizando $\sigma_{1n}(\lambda) = 0$ na região espectral considerada, não foi possível ajustar a TN teórica experimental (círculos abertos) com a teórica (linha sólida). Se considerarmos o material como sendo transparente em toda região espectral, a TN teórica aumenta quando o comprimento de onda de excitação desloca-se para a região do azul, comportamento este não observado experimentalmente (círculos abertos na Fig. C.3 (c)). Afim de ajustar os dados experimentais, temos que considerar a ocorrência da transição $S_1 \rightarrow S_n$, cujos valores de seção de choques obtidos (σ_{1n}) estão mostrados no detalhe da Fig. C.3 (c). Esta hipótese está em concordância com outros resultados presentes na literatura,^(176,177) os quais reportam transições de S_1 para estados excitados de maior energia, para derivados do POT. Portanto, a transparência opticamente induzida neste polímero pode ser mantida até 480 nm, uma vez que a partir deste comprimento de onda a TN experimental começa a diminuir devido à reabsorção de luz para um estado excitado de maior energia.

C.5 Conclusões

Medimos o espectro de absorção do estado excitado entre 450 e 700 nm para três polímeros conjugados: MEH-PPV, PAzT e POT. Saturação da absorção foi determinada como o principal mecanismo para a transparência óptica rápida dos polímeros. Além disto, determinamos que absorção para estados excitados de maior energia é desprezível para MEH-PPV e PAzT (as seções de choque dos estados excitados são nulas). Por outro lado, para o POT tivemos que considerar a transição $S_1 \rightarrow S_n$ como possível, a fim de conseguirmos ajustar os dados experimentais. Através deste ajuste, obtivemos os valores das seções de choque de absorção do estado excitado. Os resultados apresentados aqui apontam estes

polímeros conjugados, já conhecidos por suas propriedades luminescentes e eletrônicas, como materiais interessantes para aplicações fotônicas, onde transparência óptica rápida é uma característica desejável.

Apêndice D Produção bibliográfica

D.1 Artigos em revistas internacionais

[1] S. L. OLIVEIRA, **D. S. CORRÊA**, L. MISOGUTI, C. J. L. CONSTANTINO, R. F. AROCA, S. C. ZÍLIO, C. R. MENDONÇA. Perylene derivatives with large two-photon absorption cross-sections for application in optical limiting and upconversion lasing. *Advanced Materials*, v. 17, n. 15, p. 1890-1893, 2005.

[2] M. L. S. ALBUQUERQUE, I. GUEDES, P. ALCANTARA, S. G. C. MOREIRA, N. M. B. NETO, **D. S. CORRÊA**, S. C. ZÍLIO. Characterization of Buriti (*Mauritia flexuosa* L.) Oil by Absorption and Emission Spectroscopies. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 16, n. 6A, p. 1113-1117, 2005.

[3] S. L. OLIVEIRA, **D. S. CORRÊA**, L. DE BONI, L. MISOGUTI, S. C. ZÍLIO, C. R. MENDONÇA. Two-photon absorption spectrum of a pi-conjugated polymer obtained using the white-light continuum Z-scan technique. *Applied Physics Letters*, v. 88, n. 2, p. 319111-1-319111-4, 2006.

[4] **D. S. CORRÊA**; S. L. OLIVEIRA, L. MISOGUTI, S. C. ZILIO, R. F. AROCA, C. J. L. CONSTANTINO, C. R. MENDONÇA. Investigation of the Two-Photon Absorption Cross Section in Perylene Tetracarboxylic Derivatives: Nonlinear Spectra and Molecular Structure. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 110, n. 20, p. 6433-6438, 2006.

- [5] **D. S. CORRÊA**; D. T. BALOGH; V. C. GONÇALVES; C. R. MENDONÇA; L. DE BONI. Induced transparency in polythiophene bearing azobenzene moieties. *Polymer*, v. 47, n. 21, p. 7436-7440, 2006.
- [6] L. DE BONI, **D. S. CORRÊA**, F. J. PAVINATTO, D. S. DOS SANTOS JR. AND C. R. MENDONÇA. Excited state absorption spectrum of Chlorophyll *a* obtained with white-light continuum. *The Journal of Chemical Physics*, v. 126, n. 16, p. 165102, 2007.
- [7] **D.S. CORRÊA**, L.DE BONI, L. MISOGUTI, I. COHANOSCHI, F. E. HERNANDEZ AND C. R. MENDONÇA. Z-scan theoretical analysis for three, four and five-photon absorption. *Optics Communications*, v. 277, n. 2, p. 440-445, 2007.
- [8] **D. S. CORRÊA**, L. DE BONI, V. C. GONÇALVES, D. T. BALOGH AND C. R. MENDONÇA. Excited state absorption in conjugated polymers: photoinduced transparency. *Polymer*, v. 48, n. 18, p. 5303-5307, 2007.
- [9] **D. S. CORRÊA**, L. DE BONI, D. T. BALOGH AND C. R. MENDONÇA. Three- and four-photon excitation of poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene) (MEH-PPV). *Advanced Materials*, v. 19, n. 18, p. 2653-2656, 2007.
- [10] C. R. MENDONÇA; **D. S. CORRÊA**; T. BALDACCHINI; P. TAYALIA AND E. MAZUR. Two-photon absorption spectrum of the photoinitiator Lucirin TPO-L for 3D microfabrication. *Applied Physics A*, v. 90, n. 4, p. 633-636, 2008.
- [11] **D.S. CORRÊA**, M.R. CARDOSO, V.C. GONÇALVES, D.T. BALOGH, L. DE BONI, C.R. MENDONÇA. Optical birefringence induced by two-photon absorption in polythiophene bearing an azochromophore. *Polymer*, v. 49, n. 6, p. 1562 -1566, 2008.
- [12] **D. S. CORRÊA**, P. TAYALIA, G. COSENDEY, D. S. DOS SANTOS JR., R. F. AROCA, E. MAZUR E C. R. MENDONÇA. Two-photon polymerization for fabricating structures containing the biopolymer chitosan. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, aceito, 2009.

[13] C. R. MENDONCA, **D. S. CORRÊA**, FRANK MARLOW, T. VOSS, P. TAYALIA AND E. MAZUR. Three-dimensional fabrication of optically-active microstructures containing MEH-PPV. *Submetido para publicação*

[14] P. J. GONÇALVES, **D. S. CORRÊA**, L. DE BONI, L. MISOGUTI, C.R. MENDONÇA, I. E. BORISSEVITCH, S. C. ZÍLIO. Effect of micelles on the porphyrin excited singlet state spectra. *Submetido para publicação*

D.2 Trabalhos em congressos internacionais

13 trabalhos

D.3 Trabalhos em congressos nacionais

23 trabalhos