

Universidade Federal de Alagoas
Instituto de Física

Amadeu Bandeira de Souza

CONVERSÃO ASCENDENTE DE FREQUÊNCIAS E ABSORÇÃO NÃO LINEAR DE
SALICILALDEÍDO AZINA

Maceió
2013

Amadeu Bandeira de Souza

CONVERSÃO ASCENDENTE DE FREQUÊNCIAS E ABSORÇÃO NÃO LINEAR
DE SALICILALDEÍDO AZINA

*Tese apresentada ao Instituto de Física
da Universidade Federal de Alagoas,
como parte dos requisitos para
obtenção do Título de Doutor em
Ciências.*

Orientador: *Prof. Dr. Jandir Miguel Hickmann*

Co-Orientador: *Prof. Dr. Márcio A. R. C. de Alencar*

Maceió

2013

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecário Responsável: Valter dos Santos Andrade

S729c Souza, Amadeu Bandeira de.
Conversão ascendente de frequências e absorção não linear de salicilaldeido azina
/ Amadeu Bandeira de Souza. – Maceió, 2014.
80 f. : il.

Orientador: Jandir Miguel Hickmann.
Coorientador: Márcio André Rodrigues Cavalcanti de Alencar.
Tese (doutorado em Física da Matéria Condensada) – Universidade Federal de
Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2014.

Bibliografia: f. 71-74.
Anexos: f. 75-80.

1. Óptica não linear. 2. Fóton - Absorção. 3. Técnica de varredura Z. 4. Conversão
ascendente de frequências. 5. Salicilaldeido Azina. I. Título.

CDU: 535.2



**PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
TESE DE DOUTORADO**

**“Conversão ascendente de frequências e absorção não
linear de salicilaldeído azina”**

por

Amadeu Bandeira de Souza

A Banca Examinadora composta pelos professores Jandir Miguel Hickmann (orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Márcio André Rodrigues Cavalcanti de Alencar (co-orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Eduardo Jorge da Silva Fonseca, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Rogério Fernandes de Souza, do Instituto Federal de Alagoas, e Willamys Cristiano Soares Silva, do Curso de Física do Campus Arapiraca da Universidade Federal de Alagoas consideram o candidato aprovado com grau “A”.

Maceió, 13 de março de 2013


Prof. Jandir Miguel Hickmann


Prof. Márcio André Rodrigues Cavalcanti de Alencar


Prof. Eduardo Jorge da Silva Fonseca


Prof. Rogério Fernandes de Souza


Prof. Willamys Cristiano Soares Silva

Dedico este trabalho aos meus pais, irmãos e irmãs.

AGRADECIMENTOS

- Aos meus Pais por tudo que representam em minha vida.
- Ao Professor *Jandir Miguel Hickmann*, pela orientação, paciência e amizade durante a realização deste trabalho.
- Ao Professor *Marcio A. R. C. Alencar*, fundamental no desenvolvimento desta tese. Pelos ensinamentos em Óptica Não Linear e Técnica de Varredura Z, e por ser tão paciente.
- À Professora *Sílvia Cardoso*, UFAL - Campus Arapiraca, pela síntese do cristal orgânico, tornando possível este trabalho.
- À Manuela por estar sempre ao meu lado e pelo apoio incondicional.
- Ao Professor *Eduardo Fonseca*, pela amizade e companherismo.
- Aos integrantes do grupo OPTMA que estão ou passaram por lá: Ana Rúbia, Fernanda, Patrícia, Cássio Eráclito, Geovana Webler, Itamar Vidal, Rogério, Samuel e Willamys.
- Aos colegas da Pós-Graduação: Andrea, Ildemir, Nuccia Carla e Ricardo Duarte.
- A Ester, Víctor e Filipe, sempre prestativos na Secretaria de Pós-Graduação.
- À FAPEAL pelo suporte financeiro;

"A natureza é um enorme jogo de xadrez disputado por deuses, e que temos o privilégio de observar. As regras do jogo são o que chamamos de Física experimental, e compreender essas regras é a nossa meta."

Richard Feynman

RESUMO

Neste trabalho foram investigados os efeitos físicos de Absorção não linear de dois fótons e fluorescência assistida por absorção de dois fótons em cristais orgânicos de salicilaldeído azina. Observou-se uma intensa fluorescência na região visível do espectro, quando este material foi excitado com um laser sintonizado na região do infravermelho próximo. Variando a intensidade do laser, esse fenômeno foi identificado como um processo de absorção simultânea de dois fótons do laser. Usando a técnica de varredura Z fenda aberta, esse efeito de absorção de dois fótons foi caracterizado e a seção de choque de absorção de dois fótons medida para esta molécula foi igual a 87GM. Esses resultados indicam que essa molécula é um material orgânico promissor para o desenvolvimento de aplicações fotônicas.

Palavras-chave: Óptica não linear. Absorção de dois fótons. Técnica de Varredura Z Salicilaldeído azina. Conversão ascendente de frequências.

ABSTRACT

Two-photon absorption and two-photon excitation fluorescence of salicylaldehyde azine crystals were investigated. It was observed an intense visible fluorescence when this material was excited with a laser tuned at the near infrared region. Varying the laser intensity we identified this phenomenon as a simultaneous two-photon laser absorption process. Using open aperture Z-scan measurements we characterized this two-photon absorption phenomenon and measured the value of the two-photon absorption cross-section of this molecule to be equal to 87 GM. Our results indicate that this is a promising organic material aiming nonlinear photonics applications.

Keywords: Nonlinear Optics. Absorption two-photon. Z-Scan Technique. Frequency upconversion. Salicylaldehyde azine

LISTA DE FIGURAS

1.1	Exemplos de Processos de CAF: (a) Absorção de Estado Excitado; (b) Absorção simultânea de dois fótons.....	31
1.2	Conversão Ascendente de Frequências.....	33
2.1	Estrutura química das moléculas de: a) Metano; b) Etileno; c) Acetileno	36
2.2	Estrutura química das moléculas de: a) Hexatrieno e b) Benzeno	37
3.1	Esquema de um tubo gerador de raios X.....	42
3.2	Espectro de raios X do Molibdênio para várias diferenças de potencial aplicadas.....	43
3.3	Interação de elétrons com o átomo.....	44
3.4	Difração de raios x pelos planos (hkl) de um cristal.....	45
3.5	Goniômetro.....	47
3.6	Difratograma de um material policristalino.....	47
3.7	Níveis de energia de orbitais moleculares do formaldeído.....	50
3.8	Distinção entre estados singleto e tripleto.....	51
3.9	Esquema de espectrofotômetro.....	53
3.10	Diagrama de Jablonski.....	54
3.11	Arranjo experimental para medidas de coeficiente da absorção não linear.....	58
4.1	(a) difratograma de Salicilaldeído Azina; (b) estrutura da molécula de Salicilaldeído Azina.....	61
4.2	Molécula de Salicilaldeído Azina e seus derivados.....	62
4.3	(a) Absorção e (b) Espectro de fluorescência de Salicilaldeído Azina induzida por fonte incoerente dissolvida em clorofórmio.....	63
4.4	Arranjo experimental para medida de Fluorescência	64
4.5	(a) Espectro de Fluorescência de Salicilaldeído Azina (sólido) induzida por laser e (b) Intensidade de Fluorescência em função do tempo de exposição. Os Círculos são dados experimentais	65

4.6	Intensidade de fluorescência em função da Potência do Laser: linear (b) Escala log-log. Círculos aberto correspondem aos dado experimentais, enquanto que as linhas sólidas vermelhas são curvas de ajuste.	66
4.7	(a) Intensidade de Fluorescência em função do comprimento de onda do Laser e (b) Superposição dos espectros de absorção linear e fluorescência referentes ao pico 570nm	67
4.8	Simulação da curva de Varredura Z para o processo de Absorção de dois fótons.....	68

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO GERAL	14
1	FUNDAMENTOS DE ÓPTICA NÃO LINEAR.....	15
1.1	Introdução.....	15
1.2	Polarização Não-Linear.....	16
1.2.1	Polarização de Segunda Ordem.....	23
1.2.2	Polarização de Terceira Ordem: índice de refração não linear e absorção não linear.....	25
1.3	Conversão Ascendente de Frequências.....	32
2	EFEITOS NÃO LINEARES EM MOLÉCULAS ORGÂNICAS.....	35
2.1	Introdução.....	35
2.2	Estados Eletrônicos em Molécula Orgânica Conjugada.....	35
2.3	Propriedades Ópticas não Lineares e Luminescentes de Moléculas Orgânicas.....	38
2.4	Salicilaldeído de Azina.....	39
3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	41
3.1	Difração de Raios-X.....	41
3.1.1	Os Raios X.....	42
3.1.2	Lei de Bragg.....	44
3.1.3	Determinação de Estrutura Cristalina: Método do Pó.....	46
3.1.4	Condição de Difração em Célula Unitária Cúbicas.....	48
3.2	Espectroscopia de Absorção e de Fluorescência.....	49
3.2.1	Absorção de luz uv-vis.....	49
3.2.2	Lei de Beer.....	52
3.2.3	Fluorescência.....	54
3.3	Técnica de Varredura Z.....	57
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	60
4.1	Síntese de Salicilaldeído Azina.....	60
4.2	Caracterização Estrutural.....	61
4.3	Caracterização Óptica.....	62
4.3.1	Medidas de Absorção Linear e Fluorescência.....	62

4.3.2	Conversão Ascendente de Frequência.....	63
5	CONCLUSÃO GERAL E PERSPECTIVAS.....	69
	REFERÊNCIAS.....	71
	APÊNDICE.....	76

INTRODUÇÃO GERAL

Materiais orgânicos (MO) têm sido intensamente estudados nos últimos anos devido ao seu enorme potencial para aplicações em fotônica [1-23]. A grande resposta óptica não linear de terceira ordem e os processos eficientes de fluorescência que eles apresentam vêm sendo explorados no desenvolvimento de diferentes aplicações ópticas, tais como limitadores ópticos [2-9], chaveamento totalmente óptico [1, 10-15], lasers e microscopia de fluorescência multifotônica, [1, 18-23]. A origem destas propriedades ópticas surpreendentes de MOs está relacionada com a presença de elétrons- π delocalizados nas suas estruturas moleculares [1]. Devido a este fato, vários trabalhos vêm sendo realizados na busca e engenharia de novas classes de MO que podem apresentar essa propriedade específica.

Entre as diversas classes de MO, azinas acíclicas ($R-C=N-N=C-R$) têm sido investigadas visando o desenvolvimento de diferentes aplicações ópticas, químicas e biológicas. Embora, a molécula de Salicilaldeído Azina (SAA) apresente em sua estrutura características de delocalização de elétrons- π , as suas propriedades ópticas não lineares ainda não foram investigadas e exploradas.

Nesse trabalho, observamos o fenômeno de conversão ascendente de frequências em cristais de salicilaldeído azina 1, identificamos e caracterizamos os processos físicos responsáveis por esta emissão.

Esta tese está organizada da seguinte maneira: no capítulo 1, são apresentadas noções básicas de óptica não linear, relevantes para a compreensão desta tese.

No capítulo 2 discorremos sobre as características estruturais de uma molécula orgânica e os fatores que contribuem para o aparecimento de não linearidades ópticas nestas moléculas. As técnicas de caracterização utilizadas são descritas no capítulo 3. Os resultados obtidos são apresentados no capítulo 4 e, por fim, as conclusões deste trabalho e as perspectivas de trabalhos futuros estão enumeradas no capítulo 5.

1 FUNDAMENTOS DE ÓPTICA NÃO LINEAR

1.1 Introdução

A óptica não linear estuda os efeitos ópticos apresentados por materiais devido à sua interação com campos eletromagnéticos de alta intensidade. Devido a esta interação, as propriedades ópticas dos materiais, tais como índice de refração e coeficiente de absorção, podem ser alteradas, dando origem a uma grande variedade de fenômenos ópticos não lineares como, por exemplo, geração de novas frequências ópticas, auto modulação de fase e absorção multifotônica [24, 25].

Devido à necessidade de haver a interação da matéria com luz intensa para que efeitos ópticos não lineares sejam observáveis, somente após o desenvolvimento do *laser* por Maiman [26], em 1960, foi possível impulsionar o desenvolvimento da óptica não linear. Antes, somente efeitos eletro-ópticos Kerr e Pockel evidenciavam o princípio da óptica não linear. Em 1961, Franken e colaboradores [27] realizaram uma experiência onde fizeram incidir um feixe de luz *laser* de Rubi com comprimento de onda de $694,2nm$, num cristal de quartzo (SiO_2). A radiação emergente foi analisada num espectrômetro, tendo-se observado ser constituída por duas frequências, uma igual ao feixe incidente e outra com o dobro da frequência do feixe gerado pelo laser de Rubi. Este efeito foi denominado por Geração de segundo harmônico e é considerado por muitos como o nascimento da óptica não linear.

Após esta experiência, muitos outros fenômenos ópticos não lineares foram observados explorando as propriedades ópticas não lineares de materiais, incluindo cristais orgânicos, inorgânicos, vidros, polímeros, etc [24]. Mais que isso, o grande potencial para o desenvolvimento de aplicações, em especial na área de fonônica

tem sido a principal motivação para realização de pesquisas, buscando novos materiais com propriedades ópticas não lineares mais adequadas para tais finalidades.

Nas próximas seções, apresentaremos de forma sucinta uma descrição dos fenômenos ópticos não lineares estudados nesta tese, e uma fundamentação teórica necessária para sua compreensão.

1.2 Polarização Não Linear

Os processos de interação da luz com a matéria e os efeitos físico associados a estes, podem ser explicados de forma simplificada em termos da resposta do meio a esta excitação, denominada de polarização. Para compreendermos estes efeitos, podemos modelar a situação considerando que matéria é formada basicamente de *ensemble* de partículas de cargas positivas e negativas. Quando a matéria é submetida a um campo elétrico, há um deslocamento de cargas. Se o material for metálico observaremos uma geração de uma corrente elétrica. Entretanto, em um material dielétrico as cargas positivas e negativas estão ligadas de forma rígida, de tal modo que as nuvens eletrônicas possuem certa mobilidade, a qual depende do tipo de ligação eletrônica do material. Desta forma, sua interação com um campo elétrico necessariamente induz o surgimento de momentos de dipolos microscópicos, que por sua vez originam uma polarização elétrica no material. Se o campo elétrico aplicado está associado a uma onda eletromagnética, esta polarização induzida dará origem às propriedades ópticas que o material apresenta. Para campos de baixa intensidade, a polarização induzida em um material é uma função linear e sua indução explica os processos de absorção e refração linear que o meio exhibe [28]. Por outro lado, quando o campo elétrico com intensidade da ordem do campo Inter atômico, $\sim 10^{12} V/m$, interage com um material, a polarização \vec{P} induzida por esta interação tem uma dependência não linear com o campo elétrico aplicado. Esta interação está diretamente ligada a distorção da nuvem eletrônica que compõe o meio material. No caso da luz, o campo eletromagnético oscila 10^{14} vezes por segundo, o que significa que os dipolos elétricos também são oscilantes. Como a massa dos íons positivo é mais elevada que a dos elétrons, são estas partículas de cargas negativas que dão

as contribuições mais relevantes para a oscilação dos dipolos. Estes dipolos, então, reemitem radiação na mesma frequência em que oscilam. Isto pode ser facilmente visto se utilizarmos as equações de Maxwell para campos elétrico e magnético [28]:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (1.1)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho_f \quad (1.2)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (1.3)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{J}_f + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (1.4)$$

onde \vec{E} e \vec{H} são os vetores campo elétrico e magnético, respectivamente. \vec{D} é o vetor deslocamento elétrico e \vec{B} o vetor densidade de fluxo magnético. O vetor densidade de corrente livre, \vec{J}_f , e a densidade volumétrica de carga livre, ρ_f , representam as fontes para o campo eletromagnético.

Os vetores \vec{D} e \vec{B} originam-se da resposta aos campos elétrico e magnético propagando no meio e estão relacionados por meios das relações constitutivas [28]

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (1.5)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \vec{M} \quad (1.6)$$

onde ϵ_0 e μ_0 são a permissividade elétrica do vácuo e permeabilidade magnética do vácuo, respectivamente, \vec{P} e \vec{M} são polarizações elétrica e magnética induzidas.

Estamos interessados na solução para regiões que não possuem cargas livres, então $\rho_f = 0$, e densidade de corrente elétrica nula, $\vec{J}_f = 0$. Assumindo ainda que o material é não magnético, isto é, $\vec{M} = 0$. Também, consideraremos o caso mais simples, meio não linear

isotrópico, sem perdas e sem dispersão. Então, a permissividade do meio é uma grandeza escalar, real e independente da frequência. Tomando o rotacional da equação (1.3) e fazendo uso de (1.4), (1.5) e (1.6), obtemos:

$$\vec{\nabla}^2 \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} \quad (1.7)$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo, $c = 1/\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}$.

Desta forma, a polarização do meio age com um termo de fonte para o campo eletromagnético. É o efeito do material respondendo ao estímulo do campo, alterando o próprio campo.

Para descrever de forma completa os processos de interação linear e não linear da luz com a matéria, faz-se necessária uma abordagem semi-clássica, modelando o meio pelo formalismo de matriz densidade, enquanto que o campo eletromagnético pode ser tratado como uma grandeza clássica. Contudo, uma abordagem puramente clássica é suficiente para que possamos compreender o surgimento dos termos não lineares da polarização. Partindo desta abordagem, vamos descrever o movimento dos elétrons de meio material empregando um modelo de um oscilador amortecido forçado, onde o termo de força representa a dependência linear com o campo aplicado, os termos não lineares são tratados como perturbação, caracterizando um oscilador não harmônico. Neste modelo, o meio é composto por N osciladores não harmônicos clássicos por unidade de volume [24,25].

$$\ddot{x} + \gamma \dot{x} + \omega_0^2 x = -\frac{eE(t)}{m} - \beta x^2 - \eta x^3 + \dots \quad (1.8)$$

onde $x(t)$ é o deslocamento a partir da posição de equilíbrio, m é a massa do elétron, ω_0 é a frequência de ressonância, γ é constante de amortecimento, as constantes β , η , ... quantificam o grau de não harmonicidade do potencial e são consideradas de pequena magnitude, de forma que podemos tratá-las como pequenas perturbações [25]. Para resolvermos a equação (1.8), escrevemos $x(t)$ como uma série perturbativa da forma

$$x(t) = x^{(1)}(t) + x^{(2)}(t) + x^{(3)}(t) + \dots \quad (1.9)$$

com termos cada vez menores à medida que a ordem da série cresce. Podemos utilizar do fato de que a influência dos termos de potência maiores é menor que os termos precedentes para podermos fazer uso do método de aproximações sucessivas na resolução da equação diferencial não linear ((1.8).

Passo (1): inicialmente, desconsideramos os termos não harmônicos, $x^{(n>1)}$, e fazemos $x(t) = x^{(1)}(t)$. Então, a equação (1.8) resulta

$$\ddot{x}^{(1)} + \gamma \dot{x}^{(1)} + \omega_0^2 x^{(1)} = -\frac{eE(t)}{m} \quad (1.10)$$

Supondo um campo elétrico incidente monocromático, isto é,

$$E(t) = E_0 e^{i\omega t} \quad (1.11)$$

encontramos que a solução para equação (1.10) é uma expressão na forma

$$x^{(1)}(t) = -\frac{1}{D(\omega)} \left(\frac{eE}{m} \right) e^{i\omega t} \quad (1.12)$$

onde $D(\omega) = [(\omega_0^2 - \omega^2) + i\gamma\omega^2]$.

Havendo N dipolos por unidade de volume, a polarização induzida no meio é dada por $P(t) = eNx(t)$, cuja a dependência com o campo elétrico é dado pela susceptibilidade $\chi(\omega)$, que pode ser escrita

$$P(t) = \varepsilon_0 \chi(\omega) E_0 e^{i\omega t} \quad (1.13)$$

Onde

$$\chi(\omega) = \frac{Ne^2}{m} \frac{1}{D(\omega)} \quad (1.14)$$

Passo (2): As soluções de segunda e terceira ordem $x^{(2)}(t)$ e $x^{(3)}(t)$, respectivamente, são determinadas usando-se a expressão obtida (1.12) como entrada na equação (1.8). Obtemos assim a equação para o termo de segunda ordem

$$\ddot{x}^{(2)} + \gamma \dot{x}^{(2)} + \omega_0^2 x^{(2)} = -\frac{\beta}{D^2(\omega)} \left(\frac{eE(t)}{m} \right)^2 \quad (1.15)$$

e a equação para o termo de terceira ordem

$$\ddot{x}^{(3)} + \gamma \dot{x}^{(3)} + \omega_0^2 x^{(3)} = -\frac{\eta}{D^3(\omega)} \left(\frac{eE(t)}{m} \right)^3 \quad (1.16)$$

Substituindo soluções do tipo

$$x^{(2)}(t) = x_2 e^{i2\omega t} \quad (1.17a)$$

$$x^{(3)}(t) = x_3 e^{i3\omega t} \quad (1.17b)$$

Obtemos

$$x_2 = - \frac{\beta}{D(2\omega)D^2(\omega)} \left(\frac{eE_0}{m} \right)^2 e^{i2\omega t} \quad (1.18a)$$

$$x_3 = - \frac{\beta}{D(3\omega)D^3(\omega)} \left(\frac{eE_0}{m} \right)^3 e^{i3\omega t} \quad (1.18b)$$

Esse é o modelo mais simples e desconsidera que os termos são reais, ou que se deve combinar termos com $e^{\pm in\omega t}$. Se tomarmos uma excitação $\cos(\omega t)$, a solução em ordem $x^2(t)$ levará a $\cos^2(\omega t) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\cos(2\omega t)$. Verifica-se que esta solução é constituída por termos que oscilam em frequência 2ω e outro de frequência zero, que são responsáveis pela geração de Segundo Harmônico e Retificação Óptica, respectivamente. Já o termo em $x^3(t)$ levaria a $\cos^3(\omega t) = \frac{3}{4}\cos(\omega t) + \frac{1}{4}\cos(3\omega t)$, gerando um sinal de mesma frequência e outro relacionado ao terceiro harmônico. Os efeitos de óptica não linear relacionados aos termos de segunda e terceira ordem serão estudados com mais detalhes nas seções subsequentes.

Procedimentos análogos sucessivos aos passos 1 e 2 vão fornecendo as soluções de ordens superiores para o deslocamento não harmônico de nuvem eletrônica. Os diversos termos de polarização associados a estas soluções não lineares de ordem sucessivamente mais altas, representam os termos de polarização não linear, onde o termo não linear de ordem n é dado por

$$P^n(t) = -eNx(t) \quad (1.19)$$

Desta forma, observamos que a polarização P pode ser expandida em série de potência do campo elétrico incidente no material

$$P(t) = \varepsilon_0[\chi^{(1)}E(t) + \chi^{(2)}E^2(t) + \chi^{(3)}E^3(t) + \dots + \chi^{(n)}E^n(t)] \quad (1.20a)$$

$$P(t) = P_L(t) + P_{NL}(t) \quad (1.20b)$$

Onde $P_L(t) = \varepsilon_0\chi^{(1)}E(t)$ é a polarização linear, $P_{NL} = \varepsilon_0[\chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots + \chi^{(n)}E^n]$ é polarização não linear, $\chi^{(1)}$ é a susceptibilidade linear, que representa a solução de (1.10), de acordo com as equações (1.13) e (1.14), e $\chi^{(n)}$ são as susceptibilidades não lineares de n -ésima ordem ($n \geq 2$). Por simplicidade, consideramos aqui que $E(t)$ e $P(t)$ são grandeza escalares. Portanto, a equação (1.20 a(b)) da forma como está escrita, descreve somente as interações lineares e não lineares em meio material sem perdas e sem dispersão.

As quantidades $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ são definidas com susceptibilidade óptica de segunda e terceira ordem, respectivamente. O termo $\chi^{(2)}$ representa as propriedades não lineares que se originam de transições de dipolo elétrico e estão associadas aos fenômenos de geração de segundo harmônico, soma de frequências, diferença de frequências e o efeito eletro-óptico, conhecido com Efeito pockel [24]. Contudo, devido a restrições de simetrias, não só $\chi^{(2)}$, mas todas as susceptibilidade de ordem par são nulas, $\chi^{(2n)} = 0$ ($n = 1,2,3 \dots$), em materiais com simetrias de inversão e $\chi^{(3)}$ é o termo não linear mais importante.

Os efeitos não lineares de terceira ordem podem ser observadas independentemente das propriedades de simetria do meio. Estes efeitos incluem geração de terceiro harmônico, mistura de frequências, espalhamento Raman

Brillouim, auto modulação de fase e efeito eletro-óptico quadrático ou efeito Kerr [29]. Embora, seja efeito de mais alta ordem, $\chi^{(3)}$ pode ser mais intenso que $\chi^{(2)}$ nos casos de interação quase ressonantes e em cristais de simetria de inversão.

Efeitos não lineares associados a $\chi^{(4)}$, $\chi^{(5)}$ são difíceis de serem observados em sólidos e líquidos porque normalmente requerem intensidades de campo muito altas e usualmente próximas dos limites de rigidez dielétricas dos sólidos e líquidos [30].

Dos processos ópticos não lineares associados a susceptibilidade de terceira ordem, $\chi^{(3)}$, destacamos a refração não linear e absorção não linear. Tais processos estão relacionados diretamente às partes reais e imaginárias de $\chi^{(3)}$, que podem ser medidas em experimentos específicos [24, 25].

A parte imaginária do tensor susceptibilidade elétrica de terceira ordem é de particular interesse para este trabalho por estar relacionado ao processo de absorção de dois fótons [24]. A parte real desse tensor é associado ao índice de refração não linear do material, e não será o foco dessa tese. Outros efeitos, como soma de frequências e geração de terceiro harmônico, também estão associados a $\chi^{(3)}$ mas não serão estudados.

Antes de começarmos a analisar os efeitos relacionados a $\chi^{(3)}$, uma breve discussão sobre polarização associada a $\chi^{(2)}$ será apresentada para seguirmos uma sequência lógica no desenvolvimento do trabalho.

1.2.1 Polarização de Segunda Ordem

Para materiais que não possuem simetria de inversão, o termo não linear que dá a maior contribuição é o termo de segunda ordem. Este termo está relacionado a efeitos como soma de frequências e geração de segundo harmônico, por exemplo. Faremos agora uma descrição sucinta dos fenômenos relacionados a esta ordem de polarização.

Consideramos um feixe de luz incidente sobre um meio não linear, que é caracterizado por uma susceptibilidade não linear $\chi^{(2)}$. Suponha que este feixe seja composto por duas componentes de frequência distintas (ω_1, ω_2) , descrito por

$$E(t) = E_1 e^{i\omega_1 t} + E_2 e^{i\omega_2 t} \quad (1.21)$$

onde E_1 e E_2 representam a magnitude e polarização das componentes do campo elétrico. Assim, considerando apenas contribuição do termo de segunda ordem, $\chi^{(2)}$, a polarização não linear deste sistema pode ser escrita como:

$$P^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2(t) \quad (1.22)$$

Com isso é possível determinar de forma geral a equação da polarização não linear de segunda ordem, que resulta em:

$$P(t) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} [E_1^2 e^{-2i\omega_1 t} + E_2^2 e^{-2i\omega_2 t} + 2E_1 E_2 e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} + 2E_1 E_2 e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} + \dots cc] + 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} [E_1 E_1^* + E_2 E_2^*] \quad (1.23)$$

De forma mais compacta, a equação (1.23) pode ser escrita como

$$P(t) = \sum_n P(\omega_n) e^{i\omega_n t} \quad (1.24)$$

em que a soma ocorre tanto para frequências ω_n positivas quanto para negativas. Cada um dos termos da equação (1.23) está associado a um diferente efeito não linear

de segunda ordem. Mostramos na tabela (1.1) um sumário destes efeitos e dos respectivos termos de polarização de segunda ordem.

Tabela 1.1: Efeitos não lineares associados a polarização de segunda ordem.

$P(\omega)$	Efeitos
$P(2\omega_1) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_1^2$	Geração de Segundo Harmônico
$P(2\omega_2) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_2^2$	Geração de Segundo Harmônico
$P(\omega_1 + \omega_2) = 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} E_1 E_2$	Soma de Frequências
$P(\omega_1 - \omega_2) = 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} E_1 E_2^*$	Subtração de Frequências
$P(0) = 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} [E_1 E_1^* + E_2 E_2^*]$	Retificação Óptica

Fonte: Jackson, 2007.

Embora quatro efeitos distintos apresentados para frequências totais diferentes de zero, dificilmente tem-se um material que apresente mais de um efeito com intensidade significativa. O motivo é que o sinal de saída produzido pela polarização não linear é eficiente apenas se forem satisfeitas as condições de casamento de fase, o que geralmente não ocorre para mais de um efeito [24, 25].

Os processos apresentados na tabela (1.1) estão relacionados à parte real da susceptibilidade elétrica, e neles a transição envolvida é garantida por meio de um nível virtual. Este é denominado de efeito paramétrico [24].

1.2.2 Polarização de Terceira Ordem: Absorção linear

Para a polarização de terceira ordem, uma gama um pouco maior de fenômenos, já mencionados, é gerada, envolvendo efeitos paramétricos, como os apresentados para $\chi^{(2)}$ e efeito não paramétricos, que envolvem transições para estados reais. Esta ordem de polarização não linear é mais relevante para o estudo desenvolvido nesta tese, pois envolve o fenômeno de absorção de dois fótons investigados neste trabalho. Assim, um apanhado geral das propriedades da

polarização de terceira ordem e, posteriormente, o efeito de dois fótons serão discutidos com mais detalhes.

Para ilustrar como os efeitos se manifestam, vamos considerar o caso simples em que o campo elétrico é monocromático senoidal, isto é,

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \quad (1.25)$$

A substituição da equação (1.25) na equação (1.20), lembrando que termos de ordem para é nulo, resulta em:

$$P = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t) + \varepsilon_0 \chi^{(3)} E_0^3 \cos^3(\omega t) \quad (1.26a)$$

o segundo termo do lado direito da equação (1.26a) está relacionado à polarização de terceira ordem

$$P^{(3)} = \varepsilon_0 \chi^{(3)} E_0^3 \cos^3(\omega t) \quad (1.26b)$$

com o uso de $\cos^3(\omega t) = \frac{3}{4} \cos(\omega t) + \frac{1}{4} \cos(3\omega)$, a equação (1.26a) pode ser reescrita

$$P = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t) + \varepsilon_0 \chi^{(3)} E_0^3 \left[\frac{3}{4} \cos(\omega t) + \frac{1}{4} \cos(3\omega) \right] \quad (1.27)$$

O terceiro termo da equação da equação (1.27) revela a geração de terceiro harmônico, isto é, uma resposta do meio na frequência 3ω . O segundo termo ainda mantém a mesma frequência ω do campo incidente, conseqüentemente, leva a um aumento da susceptibilidade de um pequeno incremento $\Delta\chi$ na frequência ω , e este

aumento está direcionado a origem do efeito Kerr óptico [24]. Desta forma, leva-nos a estudar como este termo pode influenciar na propagação do campo elétrico. Então, consideremos o termo de polarização (1.27)

$$P(t) = \varepsilon_0 [\chi^{(1)} + \frac{3}{4} \chi^{(3)} E_0^2] E(t) \quad (1.28)$$

e a equação (1.7) na sua forma escalar, supondo que o campo se propague ao longo da direção z ,

$$\frac{\partial^2 E}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} \quad (1.29)$$

Substituindo o termo da polarização (1.28) no lado direito da equação (1.29),

$$\frac{\partial^2 E}{\partial z^2} - \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} - \mu_0 \varepsilon_0 [\chi^{(1)} + \frac{3}{4} \chi^{(3)} E_0^2] \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = 0 \quad (1.30a)$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial z^2} - \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} - \mu_0 \varepsilon_0 [\chi^{(1)} + \frac{3}{4} \chi^{(3)} E_0^2] \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = 0 \quad (1.30a)$$

definindo

$$\frac{1}{v^2} = \mu_0 \varepsilon_0 [1 + \chi^{(1)} + \frac{3}{4} \chi^{(3)} E_0^2]$$

Em que v é a velocidade da luz no meio. Então,

$$\left(\frac{c^2}{v^2}\right) = n^2 = \left[1 + \chi^{(1)} + \frac{3}{4}\chi^{(3)}E_0^2\right] \quad (1.31)$$

Logo,

$$n = \sqrt{1 + \chi^{(1)}} \left[1 + \frac{3}{4} \frac{\chi^{(3)}E_0^2}{(1 + \chi^{(1)})}\right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.32)$$

Sabe-se, por definição que o índice de refração linear, $n_0 = \sqrt{1 + \chi^{(1)}}$. Então,

$$n = n_0 \left[1 + \frac{3}{4} \frac{\chi^{(3)}E_0^2}{n_0^2}\right]^{\frac{1}{2}} \approx n_0 \left[1 + \frac{3}{8} \frac{\chi^{(3)}E_0^2}{n_0^2}\right] \quad (1.33)$$

A aproximação na equação (1.33) em expansão binomial é possível, pois o termo linear, $\chi^{(1)}$, é muito maior que o termo não linear, $\chi^{(3)}$. Definindo a intensidade do feixe óptico como $I = \frac{1}{2}n_0\varepsilon_0E^2$ [24]. Podemos reescrever (1.33)

$$n = n_0 + n_2I \quad (1.34)$$

Desta equação podemos verificar como o índice de refração muda com a presença de um feixe óptico de intensidade I é $\Delta n = n_2I$, onde n_2 é uma constante específica do material definindo como índice de refração não linear.

Neste caso, o índice de refração não linear está diretamente relacionado com a parte real da susceptibilidade de terceira ordem [24]

$$n_2 = \frac{3 \operatorname{Re}(\chi^{(3)})}{4 c n_0^2 \epsilon_0} \quad (1.35)$$

A mudança no índice de refração descrita pela equação (1.34) é algumas vezes chamado de efeito Kerr óptico, por analogia ao efeito Kerr eletro-óptico, no qual há uma variação no índice de refração proporcional ao quadrado da amplitude de um campo elétrico estático aplicado. Em geral, o valor de n_2 por este processo físico não é grande, quando comparado com valores obtidos por outros processo, sendo da ordem de $10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ [24]. Por outro lado, este processo é praticamente instantâneo, tendo um tempo de resposta da ordem de 10^{-15} s [24]. Desta forma, o efeito Kerr óptico via polarização eletrônica tem um importância considerável, pois ocorre em quase todos dos materiais dielétricos transparentes, e do ponto de vista de aplicação tecnológica é utilizado em chaveamento totalmente óptico, por exemplo.

Outros efeitos que estão relacionados à polarização de terceira ordem podem ser verificados se definirmos um campo incidente com três componentes de frequências da forma

$$E(t) = E_1 e^{i\omega_1 t} + E_2 e^{i\omega_2 t} + E_3 e^{i\omega_3 t} + c.c \quad (1.36)$$

onde E_1 , E_2 e E_3 representam a magnitude e polarização das componentes do campo elétrico incidente.

Assim, quando $(E(t))^3$ é calculado, obtém-se uma expressão com 44 componentes de frequência distintas, quando consideradas as frequência positivas e negativas. Explicitamente estas seriam $\omega_1, \omega_2, \omega_3, 3\omega_1, 3\omega_2, 3\omega_3, (\omega_1 + \omega_2 + \omega_3), (\omega_1 + \omega_2 - \omega_3), (\omega_1 - \omega_2 + \omega_3), (-\omega_1 + \omega_2 + \omega_3), (2\omega_1 \pm \omega_2), (2\omega_1 \pm \omega_3), (2\omega_2 \pm \omega_1), (2\omega_2 \pm \omega_3), (2\omega_3 \pm \omega_1), (2\omega_3 \pm \omega_2)$ [24].

A tabela (1.2), apresentamos alguns exemplos de efeitos relacionados a polarização

de terceira ordem.

Tabela 1.2: Efeitos não lineares associados a polarização de terceira ordem.

Combinação de frequências	Efeitos
$\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \omega, \omega_4 = 3\omega$	Geração de Terceiro Harmônico
$\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$	Soma de frequências
$\omega_1 = \omega_2 = -\omega_3 = \omega, \omega_4 = \omega$	Efeito Kerr
$\omega_1 = -\omega_3, \omega_2 = \omega, \omega_4 = \omega$	Absorção de dois fótons

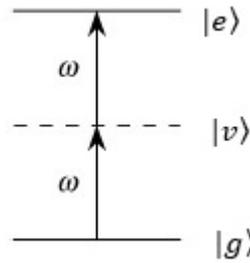
Fonte: Jackson, 2007.

Parte Imaginária de $\chi^{(3)}$: absorção de dois fótons

O processo de absorção de dois fótons é um dos efeitos mais estudado associado a parte imaginária de $\chi^{(3)}$. Este efeito óptico não linear foi observado experimentalmente em 1961, por Kaiser e Garret [24]. A idéia fundamental do processo é a absorção de um fóton do campo incidente para promover um elétron do seu estado fundamental (real) para um estado intermediário (virtual), seguida pela absorção simultânea de um segundo fóton que leva o elétron para seu estado final (real). Este processo tem sido amplamente estudado visando o desenvolvimento de tecnologias que permitam a criação de dispositivos para limitação óptica [2,9], microscopia de fluorescência via absorção de dois fótons [20]. Também, este fenômeno permite estudar as propriedades dos níveis de energias dos materiais, antes inacessíveis via transição por um fóton.

Na figura (1.1), mostramos uma descrição em diagrama de níveis como o processo de absorção de dois fótons ocorre.

Figura 1.1: Diagrama esquemático de absorção simultânea de dois fótons partindo do nível do estado fundamental $|g\rangle$, para o estado $|e\rangle$, via estado virtual $|v\rangle$



Fonte: Jackson, 2007.

De acordo com a figura (1.1), podemos pensar que um primeiro fóton é absorvido levando o elétron a uma transição para um nível virtual $|v\rangle$ entre os níveis inicial, $|g\rangle$, e final, $|e\rangle$. Se um segundo fóton incide dentro do tempo de vida deste estado virtual, definido pelo princípio da incerteza de Heisenberg, $t \approx \hbar/\delta E$, onde δE é a diferença de energia entre o nível virtual e um nível real mais próximo, a sequência de transição do elétron para o estado final pode ser completada, caso contrário, a transição virtual colapsa de volta para o estado inicial e nenhuma absorção não linear é observada. Para que processo de absorção de dois fótons seja eficiente, os fótons devem ser fornecidos a uma taxa suficiente alta para que exista uma probabilidade razoável de que os fótons estejam presentes durante o curto tempo de vida do estado virtual, o que torna o processo de absorção de dois fótons dependente da intensidade do feixe de laser incidente [24,25]. Especificamente para o caso da absorção de dois fótons, o coeficiente total é definido por:

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \alpha_2 I \quad (1.37)$$

Onde α_0 é o coeficiente de absorção linear, e α_2 é o coeficiente de absorção de dois fótons, o qual está associado à polarização não linear de terceira ordem, $P^{(3)}$, através de (1.26b)

$$\alpha_2 = \frac{3\omega}{2n_0^2 \epsilon_0 c^2} \text{Im}(\chi^{(3)}) \quad (1.38)$$

Para determinar e comparar esta capacidade do material de absorver simultaneamente dois fótons, comumente é referida a seção de choque de absorção de dois fótons, δ , que está relacionada com o coeficiente de absorção de dois fótons, α_2 , através de [24]:

$$\delta = \alpha_2 \frac{\hbar\omega}{N_0} \quad (1.39)$$

em que N_0 é a quantidade de moléculas acessíveis à excitação via absorção de dois fótons, $\hbar\omega$ é a energia do fóton associado. Observe que δ é relacionado entre o produto do coeficiente de absorção de dois fótons e energia do fótons envolvido na transição, dividido pelo número de moléculas que podem realiza esta transição.

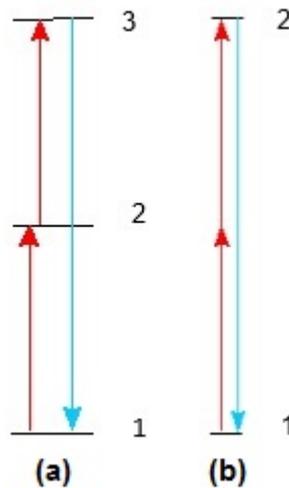
1.3 Conversão Ascendentes de Frequências

A partir da interação da luz com a matéria, é possível gerar radiação com propriedades distintas ópticas original, por exemplos, a luz emitida pode ter uma frequência diferente. Materiais que exibem este fenômeno têm grande importância tecnológica, uma vez que esta conversão de frequências pode ser explorada para o desenvolvimento de novas fontes de luz, marcadores para microscopia, obtenção de imagens, sensoriamento, entre outras aplicações. Dentre estes fenômenos, a

conversa ascendente de frequências (CAF) é definida como um processo de interação da luz com a matéria que ocorre a geração de luz com frequência maior que a da fonte de luz incidente. Apesar da energia do fóton gerado ser maior que a energia do fóton incidente, este processo não viola a lei da conservação de energia, pois há a partição de fótons de forma cooperativa nesses processos.

Há diversos mecanismos que dão origem ao efeito de conversão ascendente de frequência, podendo estes também ocorrer de forma simultânea em determinados sistemas. Portanto, faz-se necessário compreendermos e sabermos distinguir que processo ocorre em cada sistema analisado. Os principais processos de CAF são o de absorção de estado excitado, absorção simultânea de fótons, processos de transferência de energia entre dois íons. Alguns desses processos podem ser visualizados na figura (1.2).

Figura 1.2: Exemplos de processo de CAF: (a) Absorção de estado excitado; absorção simultânea de dois fótons.



Fonte: Autor, 2013.

O processo de absorção de dois fótons, ou múltiplos fótons, por uma mesma molécula, como mostra a figura (1.2a), pode ocorrer devido ao efeito denominado de absorção de estado excitado (AEE). Este processo pode ocorrer de forma sequencial, como mostrado na ilustração, ou mesmo quando o nível intermediário sofre relaxação

não radiativa para um nível metaestável de menor energia, sendo o segundo fóton a partir deste. Esta é a forma mais habitual de se encontra esse processo.

A absorção simultânea de dois fótons é um processo no qual um ion, inicialmente em seu estado fundamental (1), é excitado diretamente para o estado (2) absorvendo simultaneamente dois fótons, que podem ter energias iguais ou diferentes, e emite fóton nível excitado ((2) para o nível (1) com o dobro da energia ou com a energia igual à soma dos fótons absorvidos, ilustrado na figura (1.2b).

Na fluorescência excitada por absorção de um fóton, um elétron é excitado de um estado fundamental para um estado mais energético, de onde pode decair para o estado fundamental emitindo um fóton. Na ausência de interação spin-órbita a regra de seleção para transição óptica exige que os estados inicial e final tenham o mesmo spin transições entre estados de spins diferentes são proibidas de processo de decaimento é lento. Esse processo é chamado de fosforescência. Já os processos permitidos por spins são rápidos e chamado de fluorescência.

Como o processo por excitação de dois fótons precisa de dois fótons para excitação para cada fóton emitido, a intensidade do sinal gerado será proporcional ao quadrado da intensidade de um fóton.

2 EFEITOS NÃO LINEARES EM MOLÉCULAS ORGÂNICAS

2.1 Introdução

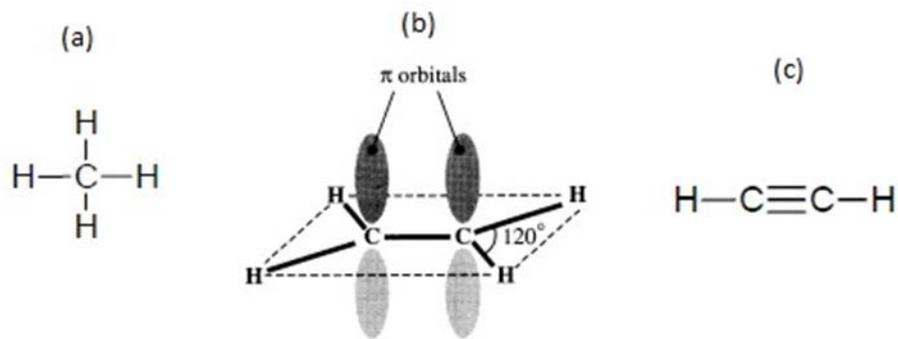
Nas últimas décadas, estudos de processo não lineares em moléculas orgânicas (MOs) vêm crescendo consideravelmente. Em geral, esses efeitos estão relacionados a MOs π -conjugadas que possuem uma densidade de elétrons altamente deformável com a incidência de radiação eletromagnética. A delocalização de elétrons π neste tipo de estrutura está intimamente ligada a altos coeficientes ópticos não lineares que apresentam. Ao longo dos anos, diversos trabalhos foram realizados buscando sintetizar e caracterizar MOs com propriedades físico-químicas mais adequadas para aplicações em óptica e fotônica, tais como limitação óptica [2], conversão ascendente de frequências [31], sensoriamento [32], geração de segundo harmônico [33], dentre outra, comprovando o enorme potencial que essa classe de materiais possui.

2.2 Estados Eletrônicos em Moléculas Conjugadas

Em geral, MOs são constituídas constituída por átomos de carbono, que exibe valência 4 e, portanto, pode formar quatro ligações covalentes envolvendo orbitais $2s$ e $2p$. Esses orbitais quando misturados formam 4 orbitais híbridos sp^3 , capazes de realizar 4 ligações simples numa estrutura tetraédrica. Cada ligação envolve a superposição de uma orbital híbrido sp^3 do carbono e de um orbital do átomo ligado

ao longo do eixo internuclear. Estas ligações são denominadas de ligação σ , por apresenta uma simetria axial, e os elétrons que participam da 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 com formação de uma estrutura saturada. Um exemplo de uma molécula com este tipo de estrutura é o metano, como mostra a figura (2.1a).

Figura 2.1: Estrutura química das moléculas: (a) Metano; Etileno; (c) Acetileno.



Fonte: Barford, 2005.

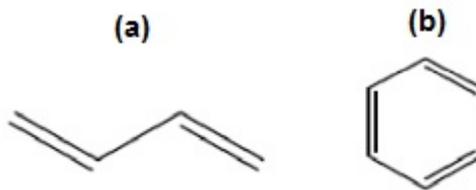
Analisemos agora o caso da molécula de etileno, mostrado na (2.1b) ($CH_2 = CH_2$), que possui uma ligação dupla entre dois átomos de carbono. Neste caso, cada átomo exibe uma hibridização sp^2 que resulta na formação de três orbitais sp^2 híbridos que podem formar três ligações σ , sendo duas com dois 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 4, para cada átomo de carbono não é satisfeita. Existe um elétron deixado no orbital $2p$ de cada átomo de carbono. Devido a restrições geométrica, os orbitais $2p$ não hibridizados nos átomos não podem se sobrepor ao longo do eixo internuclear, mas podem se unir lateralmente, como mostra figura(2.1b). Esse modo de superposição de orbitais leva a uma ligação do tipo π e os elétrons neste tipo de ligação são chamados de elétrons π .

Similarmente, na molécula de acetileno, mostrado na figura (2.1c), cada átomo de carbono possui dois orbitais sp hibridizados para formar duas ligações σ (um com

carbono e outra com hidrogênio), e dois orbitais p para formar duas ligações π entre átomos de carbono. A regra é que quando um átomo de carbono forma múltiplas ligações com outro átomo, apenas uma ligação pode ser do tipo σ , e as demais são do tipo π . As ligações do tipo π são mais fracas, fazendo com que os átomos de carbono tendam a formar ligações do tipo σ em reações químicas, sempre que possível. Desta maneira, os compostos que contêm ligações π são chamados de insaturados [34].

Um caso especial ocorre quando um composto possui alternância entre ligações química duplas e simples, como a mostra a figura (2.2). Na verdade, a superposição dos orbitais π permite que os elétrons estejam delocalizados sobre todo o sistema (efeito ressonância) [35]. Na figura (2.2), mostramos as moléculas 1,3-Butadieno e benzeno, que são os casos mais simples de sistemas conjugados, linear e cíclico, respectivamente).

Figura 2.2: Exemplos de moléculas com sistemas com sistemas conjugados: (a) 1,3-Butadieno (linear); (b) Benzeno (cíclico.)



Fonte: Barford, 2005

Como mostra a figura (2.2), os elétrons π podem se mover ao longo de todo o comprimento da molécula. Essa delocalização faz com a distribuição de elétrons seja altamente deformável, que também fornece altas não linearidades ópticas. A polarização não linear dos elétrons π é alta mesmo para frequências de radiação longe da ressonância eletrônica [35]. São os elétrons que fazem os sistemas orgânicos tão distintos dos materiais inorgânicos para aplicações em ópticas não lineares.

2.3 Propriedades Ópticas Não Lineares e Luminescentes de Moléculas Orgânicas.

Ao longo dos anos, novas moléculas orgânicas (MOs) foram sintetizadas devido ao seu grande potencial para aplicações em fotônica e dispositivos ópticos. Boa parte destes novos compostos foram projetados para apresentar respostas ópticas não lineares de segunda e terceira ordem bastante intensas ou para emitir luz de forma eficiente. Esta é uma área de pesquisa extremamente ativa e produtiva [1]. Por este motivo, iremos apresentar apenas alguns exemplos de MOs e aplicações desenvolvidas, explorando suas propriedades ópticas.

Uma das principais aplicações fotônicas que pode ser desenvolvida explorando efeitos ópticos não lineares de terceira ordem é o chaveamento totalmente óptico. Idealmente, este tipo de dispositivo permitiria realizar a modulação de um sinal de luz usando uma taxa muito maior do que o limite existente para chaveamento eletrônico ou eletro-óptico, podendo chegar até valores superiores a THz. Para que isso seja possível, tem sido proposto explorar efeitos de refração não linear de MOs diversas, devido às respostas intensas e ultrarrápidas, da ordem de fs , que estes materiais exibem. Hales e colaboradores [4], desenvolveram polímero que exibiu uma intensa absorção não linear na região de $1050nm$ à $1600nm$. Neste artigo, verificar um efetivo limitador óptico. Uma outra estratégia foi proposta por Tatsuura e colaboradores [11], explorando uma estrutura de multicamadas de um derivado do di(benzofuranonil) metanolato alternando com camadas de óxido de germânio (II). Neste artigo, foi possível realizar chaveamento óptico usando pulso de $100fs$, com comprimento de onda centrada em $1,55\mu m$ e sinal da porta em $1,63\mu m$. Hu e colaboradores [13], desenvolveram um cristal fotônico com poliestirene e coumarina 153 que permitiram funcionamento como um chaveamento totalmente óptico com pulsos de ps , mas com baixos níveis de potência. Além desses sistemas, diversas outras famílias de MOs vêm sendo investigadas e demonstrado um excelente potencial para este tipo de aplicação fotônica [1, 4, 12, 14, 15].

O uso de moléculas orgânicas como limitadores ópticos também vem impulsionando a pesquisa por novos meios com intensas respostas ópticas não lineares, neste caso absorção não linear [2,9]. Este dispositivo funciona como um filtro óptico seletivo a intensidade da luz. Ele tem como objetivo atenuar sinais ópticos de

alta intensidade, e transparente para sinal com pouco intensidade. Devido a sua natureza, meios que apresentam absorção não linear acentuada são candidatos naturais para este tipo de aplicação. Por exemplo, Sharafudeen e colaboradores [2], demonstraram que filmes de PMMA dopados com moléculas derivadas da coumarina, podem apresentar uma forte absorção não linear, do tipo saturada reversa, e que este tipo de material funciona com um limitador de potência óptica.

Contudo, a forte luminescência que alguns materiais orgânicos exibem, quer de natureza linear quanto não linear, que tem sido mais explorada ao longo dos anos. Os corantes são empregados como simples pigmentos na indústria, meio de ganho para lasers [1, 5, 17] e em sistemas de microscopia de fluorescência [1, 8-23]. Mais recentemente, efeitos de conversão ascendentes de frequências em sistemas orgânicos propiciaram o surgimento de novo tipo de microscopia, denominado de microscopia de fluorescência multifotônico, sendo atualmente uma das ferramentas mais importantes para caracterização de sistemas biológicos. Por exemplo, Guang e com colaboradores [16], utilizando uma solução de coumarina 500 e clorofórmio, com laser de excitação operando em 800nm e pulso de 5ns , obtiveram uma fonte de laser azul, $\sim 479\text{ nm}$, por conversão ascendente de frequência.

2.4 Salicilaldeído Azina

As azinas acíclicas ($R - C = N - N = C - R$) formam uma classe especial de MOs que apresentam propriedade físicas, químicas e biológicas interessantes e, por esse motivo, têm atraído interesse de diversos grupos de pesquisa. Por exemplo, Salicilaldeído Azina 1 e seus derivados exibem importantes propriedades farmacológicas, incluindo ação fungicida, antiviral, antibacteriana, anticancerígena e atividade antioxidante [36,37]. Em sua forma cristalina, os resultados de difração de Raios X sugerem que a delocalização dos elétrons π ao longo de toda molécula devem influenciar fortemente suas transições ultravioleta [38]. Também, são observadas ligações de hidrogênio intermolecular entre o grupo O-H da porção salicilaldeído e o grupo (C=N) da azina e que as moléculas podem se agregar.

Suas propriedades ópticas também vêm sendo investigadas. Tang e colaboradores [39], realizaram estudos em derivados de Salicilaldeído Azina,

observaram um aumento da emissão de fluorescência em estado agregado. Esta é uma característica essencial para o desenvolvimento de sensores ópticos, diodos orgânicos emissores de luz (OLED), células fotovoltaicas. Experimentos de fluorescência com este tipo de composto revelaram que sua estrutura geralmente apresenta as seguintes características: é um sistema de ligação dupla conjugada, tem capacidade de formar compostos quelatos, e possuem uma elevada simetria molecular [40]. Devido às suas propriedades espectroscópicas e fotofísicas, também foi proposta a sua utilização com sonda para investigação das propriedades fotocromáticas de bases de Schiff em ambientes heterogêneos [41].

No entanto, pesquisas na área de óptica não linear com esta molécula ainda não havia sido explorada. Embora, esta MO apresente várias propriedades físicas que sugerem que ela pode apresentar intensas respostas ópticas não-lineares, evidências de efeitos não lineares de terceira ordem ou luminescência multifotônica.

3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Neste capítulo serão descritas as principais características das técnicas de análise utilizadas com a finalidade de caracterizar a molécula orgânica estudada nesta tese. Para obtermos a informação sobre a estrutura cristalina, utilizamos a técnica de difração de raios X. As propriedades ópticas lineares foram investigadas através das medidas de absorção linear e fluorescência. O coeficiente de absorção não linear foi determinado pela técnica de Varredura Z. Também, foram realizadas medidas de fluorescência assistida por laser, utilizada para identificar e caracterizar o processo de conversão ascendente de frequências.

3.1 Difração de Raios X

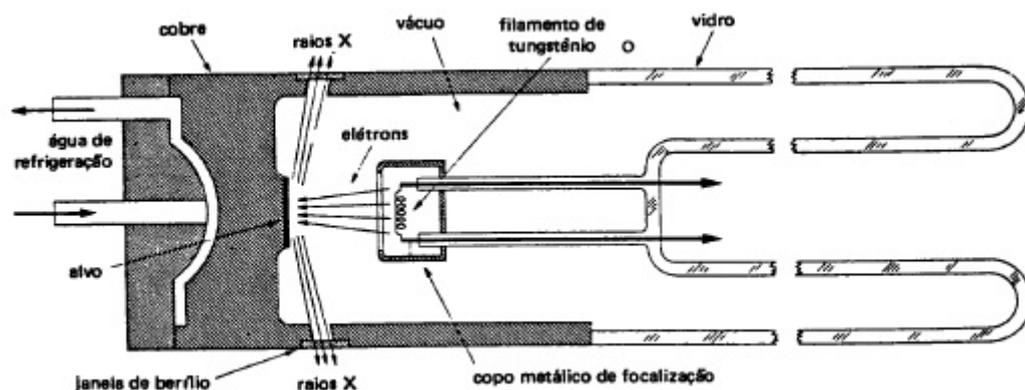
Para o estudo das estruturas cristalinas os métodos de difração medem diretamente a distância entre planos paralelos de pontos do reticulado cristalino. Esta informação é usada para determinar os parâmetros do reticulado de um cristal. Os métodos de difração também medem os ângulos entre os planos do reticulado. Estes são usados para determinar os ângulos interaxiais de um cristal.

3.1.1 Os Raios X

O conhecimento atual sobre as estruturas cristalinas foi obtido principalmente por técnica de difração de raios X, que utilizam raios X cujos comprimentos de onda têm valores da mesma ordem de grandeza das distâncias entre os planos cristalográficos. Contudo, antes de analisarmos a maneira como os raios X são difratados nos cristais, consideremos o modo como são produzidos para fins experimentais

Os raios X utilizados para difração são ondas eletromagnéticas com comprimento de onda entre 0,05 e 0,30nm (0,5 – 3,0 Å), ou seja, da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos interplanares dos cristais, para que possa ocorrer interferência. Para comparação, o comprimento de onda da luz visível é da ordem de 600nm. Para produzir raios X para difração, é necessário aplicar uma diferença de potencial da ordem de 25KV entre dois cátodos e um alvo metálico que funciona como ânodo, mantidos em vácuo, conforme mostra a figura 3.1. Quando o filamento de tungstênio do cátodo é aquecido, libertam-se elétrons, por efeitos termiônicos, que são acelerados através do vácuo pela diferença de potencial entre cátodo e ânodo, ganhando assim, energia cinética. Quando os elétrons se chocam com o alvo metálico (por exemplo molibdênio), libertam-se raio X. contudo, a maior parte da energia cinética (~98%) é convertida em calor, de forma que o alvo metálico precisa ser resfriado exteriormente.

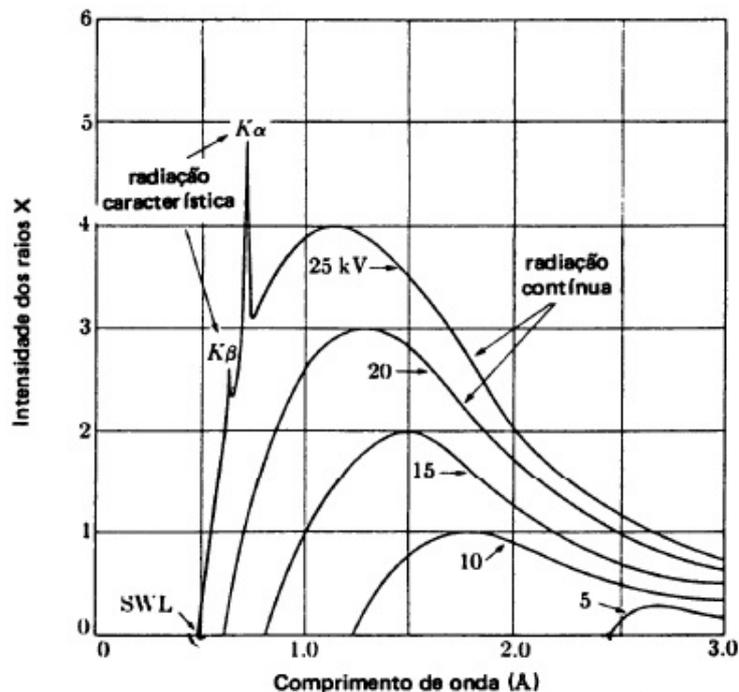
Figura 3.1: Esquema de um tubo gerador de raios X.



Na figura 3.2, apresenta-se o espectro de raios X emitidos pelo alvo de Molibdênio p várias diferença de potencial. O espectro representa a superposição de dois espectros. O espectro contínuo de raios X, gerados pela desaceleração dos elétrons, e dois picos de radiação características do metal do alvo, que são designados por linhas K_{α} e K_{β} . Estas linhas são geradas pelo processo mostrado na figura 3.3. Para o Molibdênio, a linha K_{α} aparece para o comprimento de onda na região de $0,7 \text{ \AA}$ [42]

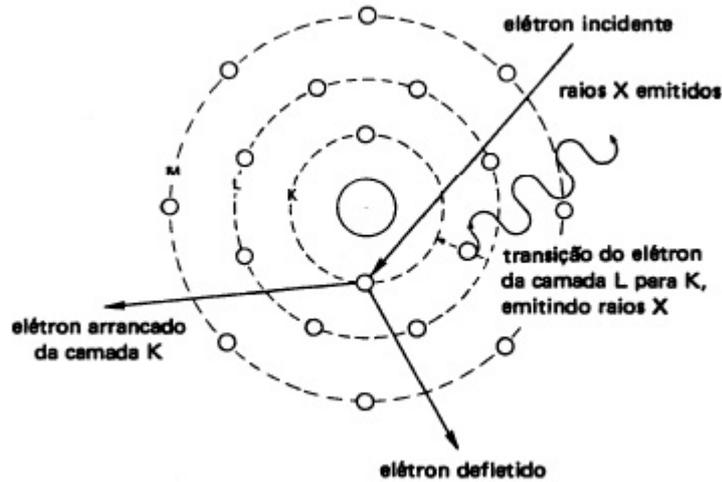
Grande parte da radiação branca (espectro contínuo) e os picos K_{β} podem ser filtrados, por meio de filtros instalados no caminho do feixe lâminas fins de metais adequados (por exemplo níquel para radiação de cobre). A radiação característica também é parcialmente atenuada pelo filtro. A radiação obtida é suficientemente monocromática para a maioria dos propósitos. Se a escala da figura 3.2 for expandida poderá ser observado que o pico da radiação K é na verdade a superposição de dois picos ($K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$), denominados dubletos [42].

Figura 3.2: espectros de raios X do molibdênio (alvo) para várias diferenças de potencial aplicadas.



Fonte: Padilha, 2000.

Figura 3.3: Interação de elétrons com um átomo, ilustrando o aparecimento de raios X característicos deste átomo.



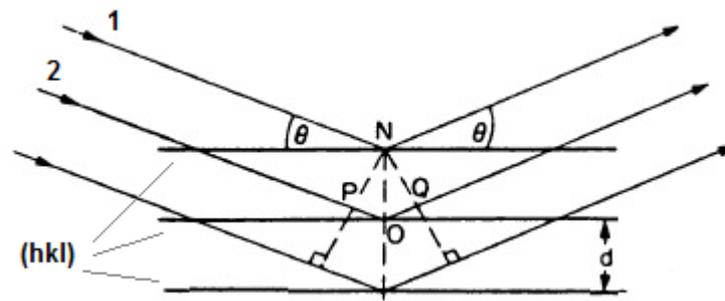
Fonte: Padilha, 2000.

3.1.2 Lei de Bragg

Dado que os comprimentos de onda dos raios X são da ordem de grandeza das distâncias dos planos atômicos dos sólidos cristalinos, quando um feixe de raios X incide sobre um sólido cristalino, ocorrerá interferência construtiva para certos ângulos de incidência e interferência destrutiva para outros.

Consideremos um feixe monocromático de raios X, com comprimento de onda λ , incidindo com ângulo θ em um conjunto de planos cristalográficos com espaçamento d . Na figura 3.4, o conjunto de linhas horizontais representam um conjunto de planos cristalográficos paralelos, de índice de Miller (hkl) .

Figura 3.4: Difração de raios X pelos planos (hkl) de um cristal.



Fonte: Padilha, 2000

Só ocorrerá reflexão, isto é, interferência construtiva, se a distância extra percorrida por cada feixe for múltiplo inteiro de λ . Como exemplo, só haverá interferência construtiva entre os raios 1 e 2, como mostra a figura 3.4, se a distância adicional percorrida pelo raio 2, que é igual a $PO + OQ$, tem que ser igual a um número inteiro de comprimento de onda, ou seja,

$$n\lambda = PO + OQ \quad (3.1)$$

em que $n = 1, 2, 3 \dots$, definida como ordem de difração. Já que PO e OQ são iguais a $d_{hkl} \sin \theta$, em que d_{hkl} é a distância interplanar dos planos de índice (hkl), a condição para que a interferência seja construtiva é

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3.2)$$

Esta equação, conhecida como lei de Bragg, dá a relação entre as posições angulares dos feixes difratados, em termos do comprimento de onda λ do feixe de raios X incidente e da distância interplanar d_{hkl} dos planos cristalográficos. Na maior parte dos casos, usa-se difração de primeira ordem, em que $n = 1$; neste caso, a lei de Bragg toma a forma

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (3.3)$$

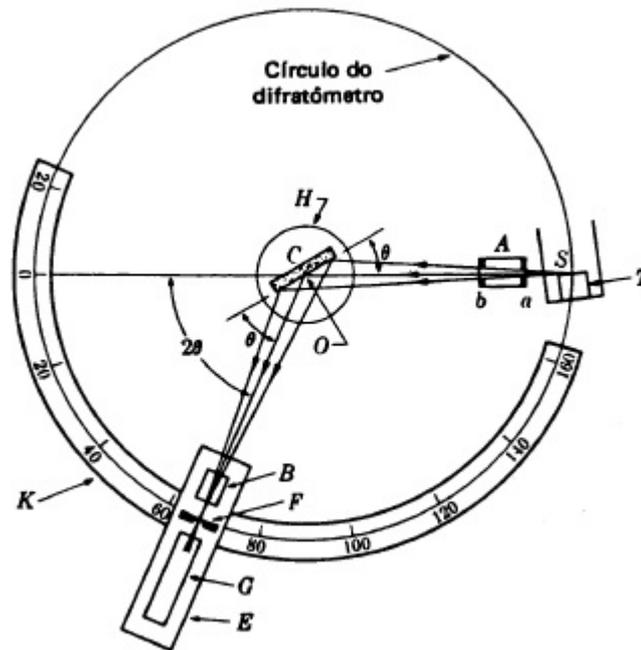
3.1.3 Determinação de Estrutura Cristalina: Método do Pó

A técnica de difração de raios X mais frequentemente usada é o método do pó. Esta é uma técnica amplamente utilizada na caracterização de materiais, estejam eles na forma de pó ou não.

O equipamento mais utilizado no método do pó é o difratômetro e a câmara de Debye-Sherrer.

A figura 3.5 mostra de maneira esquemática o funcionamento de um difratômetro de raios X. o feixe de raios X é gerado pela fonte S, passa pelo colimador A e incide na amostra C, a qual é fixada sobre o supor H. A amostra sofre movimento de rotação em torno do eixo O, perpendicular ao plano do papel. O feixe difratado passa pelos colimadores B e F e incide no detector de raios X G, o qual está sobre o suporte E. Os suportes E e H são acoplados mecanicamente de modo que o movimento de 2 x graus do detector é acompanhado pela rotação de x graus da amostra. Este acoplamento assegura que o ângulo de incidência e o ângulo de reflexão serão iguais à metade do ângulo de difração 2θ . O detector pode varrer toda a faixa de ângulos com velocidade constante ou ser posicionado manualmente em uma posição desejada.

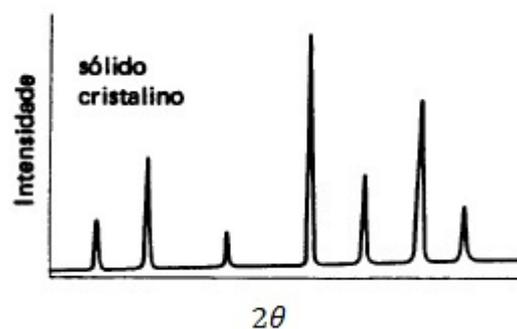
Figura 3.5: Difratômetro (goniômetro) esquemático de raios X.



Fonte: Padilha, 2000.

A figura 3.6 apresenta um registro de difração de raios X, com a intensidade do feixe difratado em função dos de difração 2θ , de uma amostra com característica de estrutura cristalina.

Figura 3.6: Difratograma típico de um material policristalino.



Fonte: Padilha, 2000.

3.1.4 Condições de Difração em Células Unitárias Cúbicas

As técnicas de difração de raios X permitem determinar a estrutura dos sólidos cristalinos. Para a maior parte das substâncias cristalinas, a interpretação dos resultados da difração de raios X é complexa e ultrapassa o âmbito desta tese, por isso, apenas será considerado o caso mais simples da difração em metais puros cúbicos. Em células unitárias cúbicas, a análise dos resultados de difração de raios X pode ser simplificada, combinando a seguinte equação

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (3.4)$$

Com a equação de Bragg $n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta$, obtendo-se

$$\lambda = \frac{2a\text{sen}\theta}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (3.5)$$

A equação 3.4 relaciona os espaçamentos interplanar (d_{hkl}), o parâmetro de reticulado (a,b,c), e os planos (h k l).

A equação 3.5 pode ser usada com os resultados de difração de raios X, para determinar se a estrutura de um cristal cúbico é cúbica de corpo centrado ou cúbica de faces centradas. Para usar a equação 3.5 na análise por difração, é preciso saber, para cada tipo de estrutura cristalina, quais os planos cristalográficos que são planos difratores. Na rede cúbica simples, são possíveis reflexões por todos os planos (h k l). contudo, na estrutura CCC, apenas ocorre difração pelos planos cuja soma dos índices de Miller (h+k+l) seja um número par. No caso da estrutura cristalina CFC, os planos difratores são aqueles cujo índices de Miller são todos pares ou todos ímpares. Teoria com mais detalhes poderá ser vista na referência [42].

3.2 Espectroscopia de Absorção e de Fluorescência

3.2.1 Absorção de Luz UV-visível (transições eletrônicas em moléculas)

Uma transição eletrônica consiste na passagem de um elétron de um orbital molecular no estado fundamental para um orbital não ocupado por absorção de um fóton. Portanto, diz-se que a molécula está em um estado excitado [Bernard Valeur, 2005].

No capítulo 2 foi apresentado os tipos de ligações químicas que as moléculas orgânicas podem a vir formar, ligações do tipo σ e π . Um orbital do tipo σ pode ser formada por dois orbitais atômicos s, ou por um s e um p, ou a partir de dois orbitais p tendo um eixo colinear de simetria. Ligação formada deste modo é chamada de ligação σ . Por outro lado, o orbital do tipo π é formado a partir de dos orbitais atômicos p sobrepondo-se lateralmente. A ligação resultante é chamada de ligação π . Por exemplo ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$), os dois átomos de carbono estão unidos por uma ligação σ e por uma ligação π . A absorção de um fóton com energia apropriada pode promover a passagem de um elétron π para um orbital não ocupado denominado π^* . A transição é então chamada de $\pi \rightarrow \pi^*$. A excitação de um elétron σ requer uma energia muito maior (absorção UV distante) e não será considerada aqui.

Uma molécula também pode possuir elétrons não ligados localizados em heteroátomos tais como oxigênio e nitrogênio. Os orbitais moleculares correspondentes são chamados de n. a excitação de um elétron não ligado para um orbital não ocupado é possível e a transição associada é denotada por $n \rightarrow \pi$.

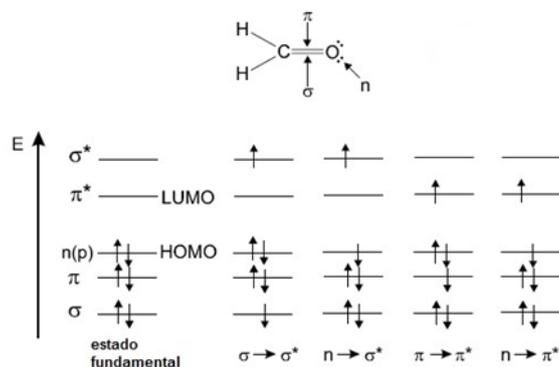
A energia dessas transições eletrônicas está, geralmente, na seguinte ordem:

$$n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \pi^* < \sigma \rightarrow \sigma^* \quad (3.6)$$

Para ilustrar esses níveis de energia, a figura mostra o formaldeído como exemplo, com todas as possíveis transições. A transição $n \rightarrow \pi^*$ necessita de mais atenção: sob excitação, um elétron é removido do átomo de oxigênio e vai para o orbital π^* , localizado parte sobre o átomo de carbono e parte sobre o átomo de oxigênio. O estado $n \rightarrow \pi^*$ tem um caráter de transferência de carga, caracterizado por um aumento no momento de dipolo.

Em espectroscopia de absorção e fluorescência, dois tipos importantes de orbitais são considerados: o orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO) e o orbital molecular não ocupado de mais baixa energia (LUMO). Ambos referem-se ao estado fundamental da molécula. Por exemplo, no formaldeído, o HOMO é o orbital n e o LUMO é o orbital π^* (figura 3.7).

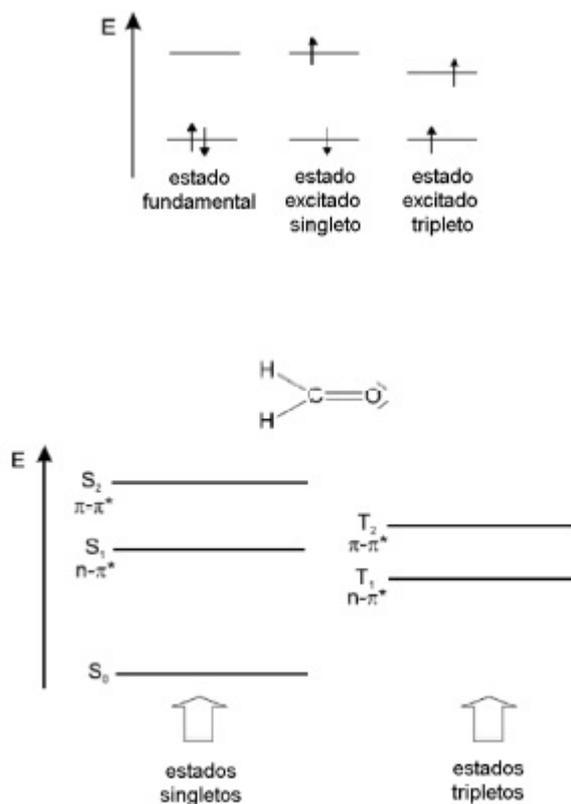
Figura 3.7: Níveis de energia de orbitais moleculares do formaldeído: HOMO: orbital molecular ocupado de mais alta energia; LUMO: orbital molecular não ocupado de mais baixa energia.



Fonte: Valeur, 2002.

Quando um de dois elétrons de spins opostos (pertencentes ao orbital molecular no estado fundamental) é transferido para um orbital molecular de maior energia, seu spin, em princípio, não é alterado; então o número quântico de spin total ($S = \sum s_i, s_i = 1/2$ ou $-1/2$) permanece igual a zero. Por causa da multiplicidade dos dois estados, fundamental e excitado, ($M=2S+1$) ser igual a 1, ambos são chamados de estado singleto (normalmente S_0 para o estado fundamental, e S_1, S_2, \dots para os estados excitados) (figura 3.8).

Figura 3.8: Distinção entre estados singletos e tripletos, usando o formaldeído com exemplo.



Fonte: Valeur, 2002.

A transição correspondente é chamada de uma transição singleto-singlete. Uma molécula em estado excitado singleto pode sofrer uma conversão para um estado em que o elétron excitado tenha seu spin modificado; devido a existir dois elétrons em spins paralelos, o número quântico total de spin é 1 e a multiplicidade é 3. Tal estado é chamado de estado tripleto porque corresponde a três estados de mesma energia. De acordo com a regra de Hund, o estado tripleto tem uma energia menor que a do estado singleto de mesma configuração.

Em uma molécula como o formaldeído, os orbitais ligantes e não-ligantes são localizados (como as ligações) entre pares de átomos. Tal imagem da localização desses orbitais é válida para os orbitais σ de ligações simples e para os orbitais π de ligações duplas isoladas, mas não é adequada no caso de ligações carbono – carbono alternadas simples e duplas, nos chamados sistemas conjugados. Na verdade, a sobreposição dos orbitais π permite que os elétrons estejam “delocalizados” sobre todo o sistema.

3.2.2 Lei de Bee-Lambert

A probabilidade de absorção para um único comprimento de onda é caracterizada pelo coeficiente de absorção molar para aquele comprimento de onda. Isto é mais facilmente definido em termos de como ele é medido. Se a luz de intensidade I_0 passa através de uma substância (que pode estar em solução) de espessura d e concentração molar c , a intensidade I da luz transmitida obedece a lei de Beer-Lambert:

$$I_\lambda = I_\lambda^0 10^{-\varepsilon dc} \quad (3.7a)$$

$$\log(I_\lambda^0/I_\lambda) = \varepsilon dc \quad (3.7b)$$

em que ε é o coeficiente de absorção molar. Os dados de absorção podem ser colocados em porcentagem (%) de transmissão ($T = 100 I_0/I$) ou, mais comumente, como a absorbância $A(\lambda) = \log I_\lambda^0/I_\lambda$.

O coeficiente da absorção $a(\lambda)$ é a absorbância dividido pelo caminho óptico, d :

$$a(\lambda) = \frac{A(\lambda)}{d} = \frac{1}{d} \log \frac{I_\lambda^0}{I_\lambda} \quad \text{ou} \quad I_\lambda = I_\lambda^0 10^{-a(\lambda)d} \quad (3.8)$$

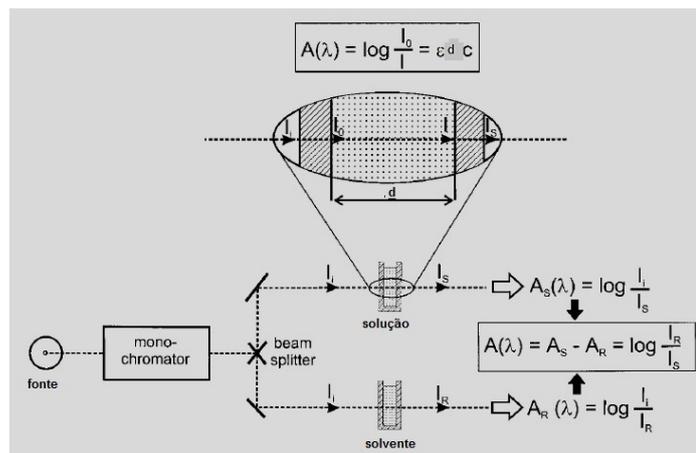
Usualmente, o coeficiente de absorção é expresso na base Neperiana, $\alpha(\lambda)$.

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \log \frac{I_0}{I_\lambda} = a(\lambda) \ln 10 \quad \text{ou} \quad I_\lambda = I_0 \exp[-a(\lambda)d] \quad (3.9)$$

Finalmente, a seção de choque de absorção, $\sigma(\lambda)$, que caracteriza a área da molécula que captura fóton. É a razão entre o coeficiente de absorção e o número de moléculas contidas no volume do caminho ótico.

$$\sigma(\lambda) = \alpha(\lambda)/N \quad (3.10)$$

Figura 3.9: Esquema de espectrofotômetro que opera com feixe duplo.



Fonte: Valeur, 2002.

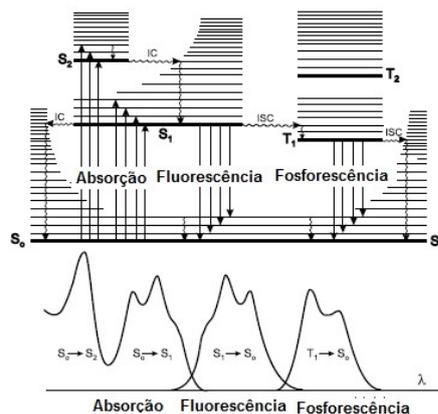
A figura 3.9 mostra o esquema de funcionamento de um espectrofotômetro UV-VIS. A sua principal característica é que trabalha com feixe duplo. Um dos compartimentos fica a cubeta com a solução e no outro, cubeta com solvente. O equipamento faz uma única varredura para obter o resultado, absorvância das moléculas contidas na solvente. Desta forma, mais rapidez na aquisição dos dados em relação ao espectrômetro que trabalha com um feixe. Nesse caso, uma medida seria realizada com o solvente e num segundo momento, a medida com a solução.

Na aquisição do espectro de absorção linear foi utilizado um espectrofotômetro UV-3600 Shimadzu.

3.2.3 Fluorescência

Este tópico descreve as características da emissão de fluorescência de uma molécula excitada em solução. O diagrama de Jablonski (figura 3.10) é conveniente para visualizar de um modo simples os possíveis processos: absorção de fótons, conversão interna, fluorescência, cruzamento intersistema, fosforescências, fluorescência com retardo e transições tripleto-tripletto. Os estados eletrônicos singletos são representados por S_0 (estado eletrônico fundamental), S_1 , S_2 , ... e estados tripletos, T_1 , T_2 , Níveis vibracionais são associados com cada estado eletrônico. É importante perceber que a absorção é muito rápida ($\cong 10^{-15}$ s) em relação a todos os outros processos, não há deslocamento concomitante do núcleo de acordo com o princípio de Frank-Condon (uma transição eletrônica ocorre preferencialmente sem mudanças nas posições dos núcleos atômicos nas moléculas e em seu ambiente).

Figura 3.10: Diagrama de Jablonski.



Fonte: Valeur, 2001.

As setas verticais correspondem ao início da absorção a partir do nível de mais baixa energia vibracional, S_0 , porque à temperatura ambiente a maioria das moléculas está neste nível. A absorção de um fóton pode levar a molécula para um

dos níveis vibracionais de S_1 , S_2 , ... Os possíveis processos subsequentes de desexcitação podem ser:

- Conversão interna (IC) – é uma transição não radiativa entre dois estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin. Em solução, este processo é seguido por uma relaxação vibracional para o nível vibracional mais baixo do estado eletrônico final. O excesso de energia vibracional pode inclusive ser transferido para o solvente durante colisões da molécula excitada com as moléculas do solvente na sua vizinhança. Tempo característico dessa transição é 10^{-11} a 10^{-9} .

-fluorescência – a emissão de fótons que acompanha a relaxação $S_1 \rightarrow S_0$ é chamada de fluorescência. Deve ser enfatizado que, apesar de algumas exceções, a emissão de fluorescência de S_1 e suas características (exceto polarização) não dependem do comprimento de onda de excitação (considerando que somente exista uma espécie no estado fundamental).

A transição $0 \rightarrow 0$ é geralmente a mesma para absorção e fluorescência. No entanto, o espectro de fluorescência é localizado em comprimentos de onda maiores (menor energia) que o espectro de absorção, por causa da perda de energia no estado excitado devido à relaxação vibracional. De acordo com regra de Stokes (uma observação empírica anterior ao diagrama de Jablonski), o comprimento de onda de emissão de fluorescência deve sempre maior que o da absorção. Entretanto, na maioria dos casos, espectro de absorção intercepta parcialmente o espectro de fluorescência, isto é, uma fração de luz é emitida em comprimento de onda menor que a luz absorvida. Tal observação parece estar, em primeiro momento, em contradição com o princípio de conservação de energia. No entanto, isto pode ser explicado (como observou Einstein pela primeira vez) pelo fato de que em temperatura ambiente uma pequena fração de moléculas está em um nível vibracional maior que o nível 0 (distribuição entre os níveis de energia de acordo com a lei de Boltzmann), tanto no estado fundamental como no estado excitado. Em temperaturas baixas, essa violação da lei de Stokes deve desaparecer.

Em geral, as diferenças entre os níveis vibracionais são similares nos dois estados, fundamental e excitado, tanto que o espectro de fluorescência frequentemente apresenta a primeira banda de absorção (regra do espelho). O intervalo (expresso em número de onda) entre o máximo da primeira banda de absorção e o máximo de fluorescência é chamado de desvio de Stokes.

Deve ser percebido que a emissão de um fóton é tão rápida quanto a absorção de um fóton (10^{-15} s). Embora, moléculas excitadas fiquem no estado S_1 por certo tempo (poucas dezenas de picosegundos a poucas centenas de nanosegundos, dependendo do tipo de molécula e do meio) antes de emitir um fóton ou percorrer outros processos de desexcitação. Então, após a excitação de uma população de moléculas por um pulso de luz muito curto, a intensidade da fluorescência decresce exponencialmente com o tempo característico, refletindo o tempo de vida médio das moléculas no estado excitado S_1 .

- Cruzamento intersistema (ISC) – é uma transição não radiativa entre dois níveis vibracionais isoenergéticos pertencentes a estados eletrônicos de multiplicidades diferentes. Por exemplo, uma molécula excitada no nível vibracional 0 do estado S_1 pode mover-se para o nível vibracional isoenergético do estado tripleto T_n ; então a conversão interna seguida da relaxação vibracional leva-a para nível vibracional mais baixo de T_1 . Cruzamento intersistema pode ser rápido suficientemente ($10^{-7} - 10^{-9}$ s) para competir com outros caminhos de desexcitação a partir de S_1 (fluorescência e conversão interna $S_1 \rightarrow S_0$).

- Fosforescência versus desexcitação não-radiativa – em solução a temperatura ambiente, desexcitação não radiativa a partir do estado tripleto T_1 é predominantemente desexcitação radiativa chamada de fosforescência. Na verdade, a transição $T_1 \rightarrow S_0$ é proibida (mas pode ser observada devido ao acoplamento spin órbita), e a constantes de decaimento radiativo é muito pequena. Durante esse processo, que é lento, ocorrem numerosas colisões com moléculas do solvente que favorecem o cruzamento intersistema e a relaxação vibracional S_0 .

Em temperaturas baixas e/ou em meios rígidos, a fosforescência pode ser observada. O tempo de vida do estado tripleto pode, nessas condições, ser longo o suficiente para se observar a fosforescência em uma escala de tempo até segundos, até minutos ou mais.

O espectro de fosforescência é localizado em comprimentos de onda maiores que no espectro de fluorescência, porque a energia do nível vibracional mais baixo do estado tripleto T_1 é menor que a energia do estado singleto S_1 .

Fluorescência com retardo ativada termicamente – cruzamento intersistema reverso $T_1 \rightarrow S_1$ pode ocorrer quando a diferença de energia entre S_1 e T_1 é pequena e quando o tempo de vida é suficientemente grande. Isso resulta em uma emissão com mesma distribuição espectral da fluorescência normal, mas com uma constante

de decaimento de tempo muito maior, porque a molécula fica no estado tripleto antes de emitir de S_1 . Esta emissão de fluorescência é ativada termicamente, consequentemente sua eficiência aumenta com o aumento da temperatura.

- Aniquilação tripleto – tripleto – em soluções concentradas, uma colisão entre duas moléculas no estado T_1 pode fornecer energia suficiente para emitir que uma delas retorne ao estado S_1 , levando a uma emissão de fluorescência com retardo.

- Transição tripleto-tripletto – uma vez que uma molécula está excitada e alcança o estado tripleto T_1 , ela pode absorver outro fóton em um comprimento de onda diferente, porque transições tripleto-tripletto são permitidas pelo spin. Estas transições podem ser observadas quando a população de moléculas no estado tripleto é grande o suficiente, o que pode ser conseguido pela iluminação com pulso intenso de luz.

No estudo de fluorescência foram utilizados dois tipos de fonte de excitação. Para fluorescência excitada por um fóton, a fonte utilizada foi uma lâmpada de xenônio, com banda espectral na faixa de 260 nm – 600 nm. O equipamento foi um espectrofluorímetro Fluorolog 3 Horiba. Para fluorescência excitada por laser, utilizamos com fonte um laser Ti:Safira operando em *modelocked*, que permite pulso de 200fs de duração temporal, a uma taxa de repetição de 76 MHz, sintonizável entre 770nm e 830nm.

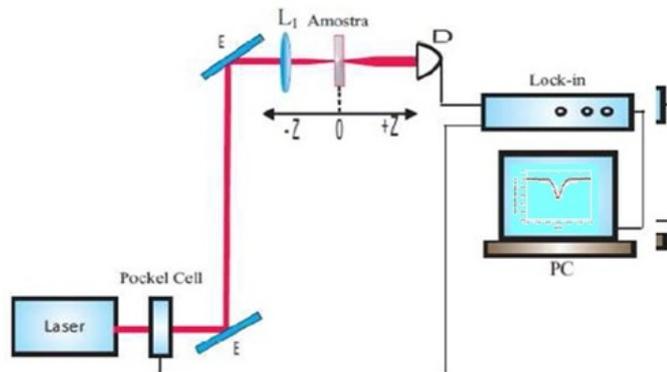
3.3 Técnica de Varredura Z

A técnica experimental utilizada neste trabalho, denominada de técnica de varredura Z, foi proposta por Sheik-Bahae e colaboradores [43]. Este método foi proposto para medir efeitos associados à não linearidade de terceira ordem, como o efeito Kerr, e absorção não linear.

A técnica é baseada no efeito de autofocalização do feixe de luz, e consiste em transformar variação de fase em variação de amplitude durante a propagação da luz dentro da amostra com propriedades ópticas não lineares. Esta técnica tem sensibilidade comparável aos métodos interferométricos, e sua montagem é relativamente simples, e não exige um aparato experimental elaborado [43]. Dentre estas vantagens citadas, o método também permite determinar a magnitude do índice

de refração não linear, n_2 , e o coeficiente de absorção não linear, α_2 , bem como seus respectivos sinais.

Figura 3.11: Arranjo experimental para medida do coeficiente de absorção não linear.



Fonte: Autor, 2013.

A idéia fundamental da técnica consiste em fazer com que a amostra translate ao longo da direção de propagação do feixe laser, eixo z . O feixe laser com perfis espacial e temporal Gaussiano é focalizado na região do espaço, $z=0$, como mostra a figura 3.11. Assim, no eixo de focalização, o feixe apresentará uma distribuição de intensidades, cujo valor máximo está localizado no plano focal da lente. Em princípio, sabemos que a não linearidade induzida no material é proporcional a esta intensidade do feixe de excitação. Então, estudar os efeitos relacionados a não linearidade do material, é relacionar a curva de transmitância, detectada a campo distante, com a posição da amostra em relação ao plano focal.

O nosso material de estudo apresentou absorção não linear, mas não detectamos índice de refração não linear. Então, abreviaremos nossa explanação, restringindo a medida de transmitância com fenda aberta a campo distante, como mostra a figura 3.10. A curva obtida está relacionada com processos de absorção não lineares que o meio pode apresentar. Para o caso em que o meio material apresente perda não linear de terceira ordem pequena, com resposta temporal muito menor que a duração do pulso de excitação (por exemplo, absorção de dois fótons), o coeficiente de absorção não linear α_2 pode ser determinado da curva de transmitância normalizada, obtida de uma medida de varredura Z fenda aberta, através de um ajuste teórico usando a seguinte equação [43]:

$$T(x) = 1 - \frac{q_0}{2\sqrt{2}(1+x^2)} \quad (3.11)$$

onde $q_0 = \alpha_2 I_0 L_{ef} \ll 1$ é um parâmetro de ajuste e contém a informação sobre o coeficiente de absorção não linear. L_{ef} : comprimento efetivo da amostra; z_0 : parâmetro de Rayleigh; z : posição da amostra; I_0 : intensidade do pulso no plano focal. Sheik-Bahae e colaboradores [43], consideram um feixe Gaussiano focalizado de cintura mínima $z_0 = \frac{\pi\omega_0^2}{\lambda}$ incidindo sobre uma amostra fina de um material não linear. A condição de amostra fina é estabelecida considerando que $L \ll z_0$. Esta condição garante que mudanças no diâmetro do feixe dentro da amostra devido à difração são desprezíveis.

A depender do mecanismo de absorção não linear envolvido, a medida de varredura Z fenda aberta apresenta diferentes comportamentos. Por exemplo, se o processo observado é devido a absorção de dois fótons do laser de excitação, a curva de transmitância é caracterizado por apresentar um vale, cujo mínimo ocorre em $z = 0$ e o valor de α_2 será sempre positivo e constante, independentemente do valor da potência do laser utilizada nas medidas. A partir desta grandeza, a seção de choque de absorção de dois fótons, $\delta = h\nu\alpha_2/N$, onde N é o número de moléculas por cm^3 e $h\nu$ a energia do fóton. geralmente, δ é expresso em unidade de Goppert-Mayer (GM), sendo $1GM=1.10^{-50}.cm^4.s.(fóton)^{-1}$. Por outro lado, se a curva de transmitância apresenta apenas um pico, dizemos que a absorção do material é saturada e o valor de α_2 será sempre negativo. Outros processos não lineares de absorção podem ser também caracterizados pela medida de varredura z de fenda aberta, porém não serão comentados nesta tese.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nas seções seguintes serão apresentados resultados e discussões referentes a análise do cristal orgânico salicilaldeído Azina 1.

4.1 Síntese de Salicilaldeído Azina

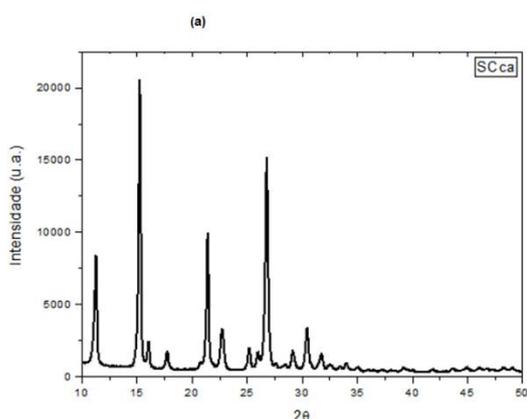
A amostra analisada foi fornecida pela Profa. Dra. Sílvia H. Cardoso. Em seu processo de síntese, inicialmente 2-hidroxi-benzaldeído (0,1mol) foi dissolvido em etanol a 95% (60ml). Em seguida, hidrato de hidrazina (0,005mol) foi também dissolvida em etanol a 95%(25ml) e adicionada lentamente a solução de aldeído inicial, sob agitação constante. Esta reação foi usualmente exotérmica e foi completada pelo refluxo desta mistura por aproximadamente 2 horas. O resfriamento à temperatura ambiente levou à deposição de cristais de coloração amarela que foram filtrados por sucção e recristalizados a partir da mistura de etanol / água (1:1) e secos sob vácuo.

4.2 Caracterização Estrutural

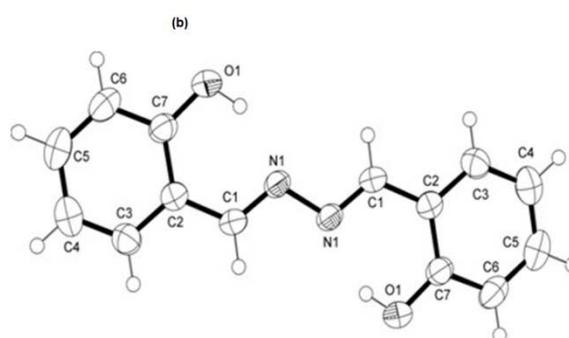
A medida de difração de Raios X foram realizadas usando um difratômetro da Shimadzu, modelo XRD-6000. O principal objetivo da técnica é verificar a estrutura cristalina da amostra. Nas medidas realizadas, foi utilizada uma tensão de 40KV, corrente elétrica de 30mA e uma fonte de radiação de $CuK\alpha$. Os padrões de difração foram obtidos com 2θ variando de $20^\circ - 60^\circ$, passo de $0,02^\circ$ e velocidade angular de $2^\circ/min$. Foram utilizadas fendas de divergência e espalhamento de $1mm$, e uma fenda de recepção de $0,03mm$. Esta técnica foi realizada por completeza, pois a estrutura foi caracterizada pela Profa. Sílvia H. Cardoso. O número da carta de registro da molécula é 42-1743.

Na figura (4.1a), temos o difratograma do cristal de Salicilaldeído Azina. Podemos observar que a molécula tem características de uma estrutura cristalina. Em 1969, vaciago de colaboradores [38], determinaram a estrutura da molécula

Figura 4.1: Molécula de Salicilaldeído Azina: (a) Difratograma;; (b) Estrutura.



(a) Fonte: Autor, 2013.



(b) FONTE: S.H. Cardoso; R.Diniz, M.S. Valle.

Na figura (4.2) é apresentada a estrutura da molécula e seus derivados. A molécula estudada nesse trabalho corresponde a estrutura Salicilaldeído Azina 1.

Figura 4.2: Molécula Salicilaldeído Azina (R=H); Derivados (R= EWG ou R=EDG)



Fonte: Tong, 2009.

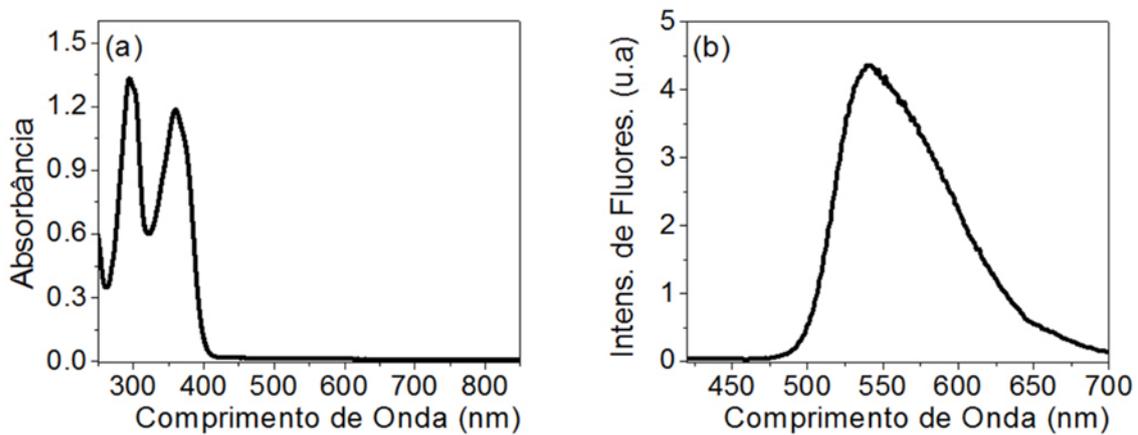
4.3 Caracterização Óptica

4.3.1 Medidas de Absorção Linear e Fluorescência

Os espectros de absorção linear e fluorescência descritos neste trabalho, foram obtidos usando um espectrômetro UV-VIS-NIR e espectrofluorímetro, respectivamente. Em ambos os casos, os cristais foram dissolvidos em clorofórmio. A solução foi preparada com concentrações de $5 \times 10^{-4}M$ e $0,1M$ para realizarmos as medidas de absorção e fluorescência, respectivamente.

A figura (4.3), são mostrados os espectros de absorção linear e fluorescência. Como podemos observar, esta molécula orgânica apresenta uma forte absorção por um fóton entre a região do ultravioleta e azul do espectro eletromagnético. Também, é totalmente transparente na região do infravermelho próximo. Por outro lado, este meio mostra alta eficiência luminescente na região de 500nm e 700nm, quando excitada em 396nm.

Figura 4.3: Espectros de: (a) absorção; (b) Fluorescência.



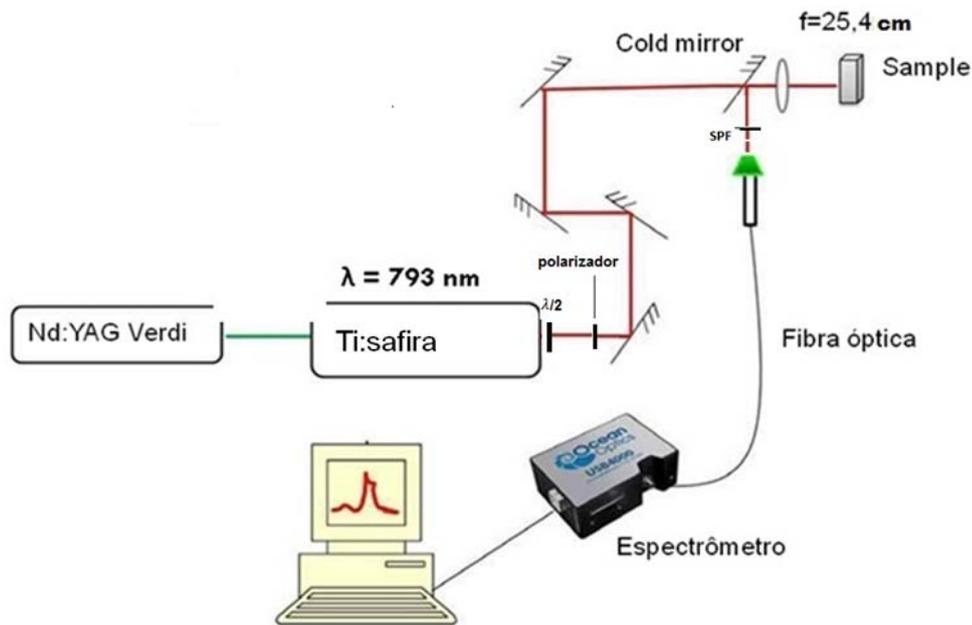
Fonte: Autor, 20013

4.3.2 Conversão Ascendentes de Frequências

As medidas do sinal de fluorescência induzidas por absorção de dois fótons, foram realizadas utilizando um laser Ti:Safira, sintonizado em $\lambda = 793nm$, operando em *modelocked*, emitindo pulsos de 200fs (FWHM) a uma taxa de 76MHz. Para estas medidas, foi usado amostra sem diluição, pó. Confeccionamos disco fino do material, pressionando a amostra entre duas placas de vidro. O feixe laser foi focalizado sobre a superfície do disco com incidência normal. Usando um *cold mirror*, espelho que reflete luz na faixa do visível e transparente para o infravermelho, e um filtro passa baixa (SPF), separamos os sinais de luminescência e da luz laser espalhada pela amostra. O sinal de fluorescência foi coletado por uma fibra óptica até um

espectrômetro. A potência do laser foi controlada por uma placa de meia onda, $\lambda/2$, e por um polarizador. Com o uso desse sistema, medimos o sinal de fluorescência em função da intensidade do laser. A figura (4.4) apresenta o arranjo experimental utilizado.

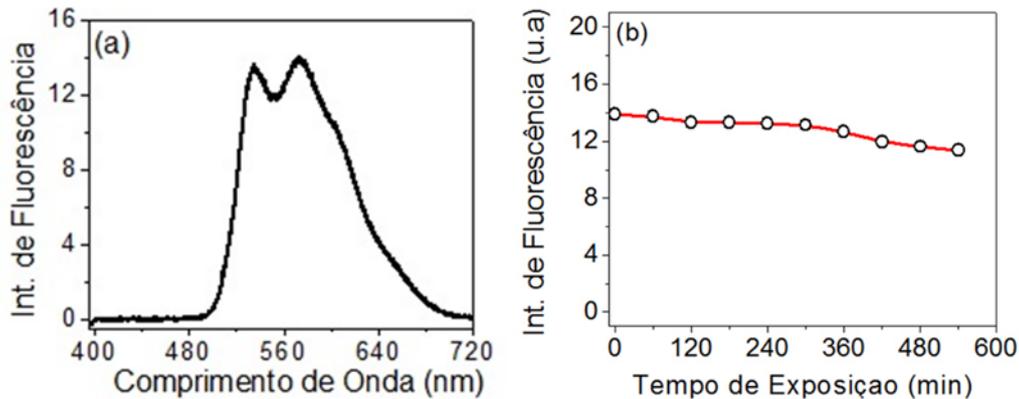
Figura 4.4: Arranjo experimental da técnica de fluorescência induzida por absorção de dois fótons.



Fonte: Autor, 2013.

Observamos um intenso sinal de conversão ascendente de frequências quando o cristal de Salicilaldeído Azina foi excitado com laser. Na figura (4.5a), podemos observar um espectro típico de fluorescência obtido usando laser sintonizado em 793nm . Como o meio é transparente para absorção de um fóton neste comprimento de onda, esse fenômeno estaria relacionado ao processo de absorção não linear. O vale observado no pico de fluorescência está relacionado à presença do filtro SPF. Observamos que esta é a única deformação observada.

Figura 4.5: Espectro de fluorescência de Salicilaldeído Azina (sólida); (b) Intensidade fluorescência em função do tempo de exposição.



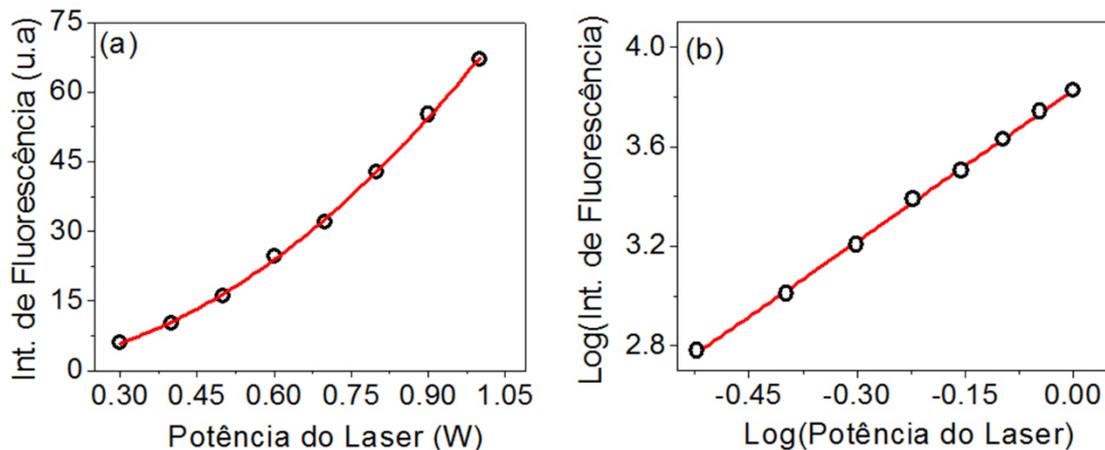
Fonte: Autor, 2013.

Na figura (4.5b), observamos o comportamento da variação da intensidade do sinal de fluorescência em função do tempo de exposição ao feixe laser, operando a uma taxa de repetição de 76MHz e uma potência de pico de 65kw. Podemos observar que após varia horas, o decaimento na intensidade de fluorescência foi pequeno. Por exemplo, após 9h de exposição, houve um decréscimo na intensidade do sinal por um fator de 18% de seu valor inicial. Estes resultados mostram que este tipo de cristal orgânico pode ser utilizado como marcadores para sistemas de fluorescência induzida por absorção de dois fótons, pois não ocorre degradação significativa.

Em geral, para um fenômeno de conversão ascendente de frequências, a intensidade de fluorescência apresenta dependência não linear com a potência de excitação. Esta dependência é expressa por $I_F \propto P_{laser}^N$, onde N é o número de fótons envolvido no processo. A fim de obtermos o número de fótons que participam no fenômeno de conversão ascendente, medimos os espectros de fluorescência e analisamos sua intensidade em função da potência do laser. Os resultados obtidos desta análise são apresentados no gráfico em escala $\log - \log$, e a inclinação da curva linear é igual a N .

Na figura (4.6a) é mostrada a intensidade do sinal de fluorescência, centrada na região de comprimento de onda de 570nm , em função da potência do laser. Ainda nesta figura, Podemos observar que o sinal de fluorescência apresenta uma dependência não linear com a potência do laser. A partir da curva $\log - \log$ apresentada na figura (4.6b), obtivemos uma inclinação da curva linearizado igual a 2,02. Este resultado indica que o processo de fluorescência envolve absorção de dois fótons.

Figura 4.6: Intensidade de fluorescência em função da potência do laser: (a) Escla linear; (b) Escala log-log. Círculos correspondem aos dados experimentais, enquanto que as linhas sólidas são curvas de ajuste.



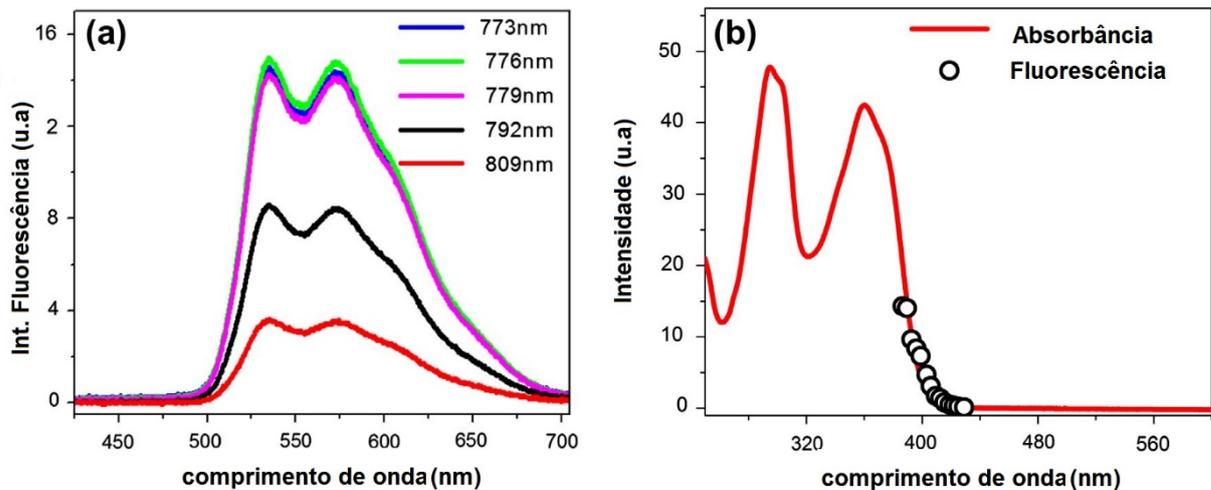
Fonte: Autor, 2013.

Foram realizadas medidas de fluorescência variando o comprimento de onda da fonte de excitação no intervalo de 773nm e 858nm , mostradas na figura (4.7a). Podemos observar que, fixado a intensidade do laser, quanto menor comprimento de onda da fonte laser, mais intensa é a fluorescência. Na figura (4.7b), podemos observar uma sobreposição da curva de absorção linear com a intensidade do pico de fluorescência centrada na região de 570nm .

Neste caso, a escala horizontal da curva de absorção é o comprimento de onda da medida enquanto que para a intensidade de fluorescência a escala horizontal corresponde a metade do comprimento de onda do laser de excitação. Surpreendentemente, a partir deste gráfico, podemos observar que as curvas apresentam uma boa relação. Este é um resultado inesperado, pois, em princípio, não é possível comparar diretamente as propriedades

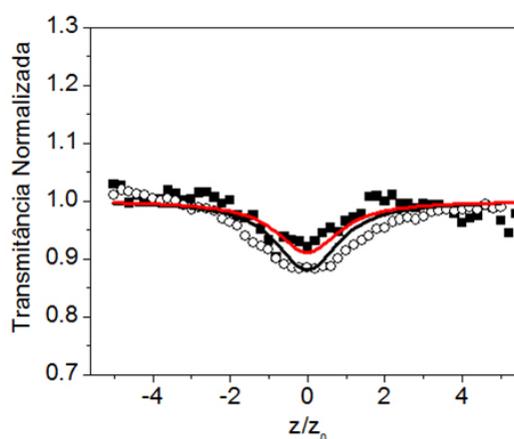
espectrais das moléculas orgânicas em formas diferentes, sólida e em solução [45]. No entanto, nossos resultados sugerem que eles estão de fato correlacionados. Uma investigação mais detalhada sobre o comportamento espectral molecular é necessária, a fim de esclarecer esta questão e verificar se há influência da agregação de moléculas para luminescência não linear deste material.

Figura 4.7: Intensidade em função do comprimento de onda do laser; (b) superposição dos espectros de absorção linear e fluorescência referentes ao pico de 570nm.



Fonte: Autor, 2013.

Para caracterizar completamente processo de absorção de dois deste sistema, utilizamos a técnica de varredura Z fenda aberta, a fim de obtermos o coeficiente de absorção não e a seção de choque de absorção de dois fótons. Para esta técnica, foi utilizado mesmo laser Ti:Safira sintonizado em 793nm , mas sua taxa de repetição foi reduzida a 1KHz, por meio de um seletor de pulso, a fim de evitar efeitos térmicos durante a aquisição do sinal. O feixe laser foi focalizado por uma lente de $7,5\text{cm}$ de distância focal, que proporcionou uma cintura do feixe de $15\mu\text{m}$ no plano focal da lente. Foi preparada uma solução contendo 0,1M de cristais dissolvidos em clorofórmio. A solução foi colocada em cubeta de quartzo de caminho óptico de 1mm .



A figura (4.8) mostra resultado típicos da curva de transmitância normalizada. As medidas foram realizadas para duas intensidades distintas de excitação da fonte laser, 11 GW/cm^2 e $8,6 \text{ GW/cm}^2$, medidas no plano focal da lente. Podemos observar que à medida que a amostra se aproxima do foco, a intensidade do laser é aumentada e a transmitância medida apresenta uma diminuição, que é um comportamento característico de materiais que exibem processo de absorção de multifótons. A partir do ajuste teórico com a curva Zscan, obtivemos mesmo valor do coeficiente de absorção não linear, $\alpha_2 = (2,1 \pm 0,1) \times 10^{-1} \text{ cm/GW}$, da solução para as duas intensidades distintas. Além disso, repetimos o experimento usando clorofórmio puro e, para esses valores de intensidade do laser, não apresentou comportamento não linear. Estes resultados mostram que a absorção não linear observada é um processo de dois fótons relacionados apenas a molécula de Salicilaldeído Azina.

A seção de choque de absorção de dois fótons, δ , para esta molécula orgânica foi calculada a partir do valor do coeficiente de absorção não linear. Obtivemos o valor de $\delta = (87 \pm 5) \text{ GM}$, que é um bom resultado comparado a outros materiais [9,40,43,44]. Podemos mencionar que a variação de intensidade de fluorescência com o comprimento de onda do laser de excitação, sugere que esta molécula pode apresentar valores maiores de σ quando excitada com laser na faixa de comprimento de onda menor, comportamento semelhante aos resultados observados por Chi e colaboradores [9]. Além disso, uma escolha cuidadosa dos radicais pode contribuir para um aumento da delocalização de carga dos elétrons π , o que poderia melhorar as propriedades não lineares dos derivados de Salicilaldeído Azina.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Nesta tese, realizamos a caracterização espectroscópica linear e não linear da molécula orgânica Salicilaldeído Azina 1, em sua forma cristalina e em solução dissolvida em clorofórmio. Das medidas de absorção óptica de um fóton, observamos que este sistema em solução apresenta uma forte absorção na região do ultravioleta, sendo transparente nas regiões do visível e infravermelho próximo. Excitando as moléculas em solução, usando radiação incoerente sintonizada em $396nm$, observamos uma forte fluorescência, banda larga, na região do visível do espectro eletromagnético, entre $475nm$ e $700nm$, proveniente de um processo de absorção de um fóton. Com a amostra em sua forma cristalina, identificamos uma emissão intensa e estável de conversão ascendente de frequências na região do visível, também entre $475nm$ e $700nm$, quando excitamos este material com um laser pulsado ($200fs$ de largura temporal e $76MHz$ de taxa de repetição) sintonizado no infravermelho próximo, entre $700nm$ e $820nm$, e caracterizamos este fenômeno como um processo de absorção de dois fótons. Sintonizando o laser em $793nm$ e utilizando a técnica de Varredura Z fenda aberta, obtivemos o coeficiente de absorção não linear, $\alpha_2 = (2,1 \pm 0,1) \times 10^{-1}cm/GW$, e seção de choque de absorção de dois fótons, $\delta=(87 \pm 5) GM$, para esta molécula em solução. Nossos resultados mostraram que este material orgânico tem um grande potencial para o desenvolvimento de aplicações em fotônica explorando seus efeitos ópticos não lineares.

Como possíveis desdobramento deste trabalho, pretendemos ampliar a caracterização não linear deste sistema, em partícula, medindo sua seção de choque de absorção de dois fótons para diferentes comprimentos de onda. Novos estudos deverão ser também realizados para verificar a influência do efeito de agregação para o processo de conversão ascendente de frequências, bem como investigar as

propriedades ópticas não lineares de outras moléculas derivadas de Salicilaldeído Azina.

REFERÊNCIAS

- [1] CLARK, J.; LANZANI, G., Organic photonics for communications, **Nature Photonics**, v. 4, n. 7, p. 438-446, Ago. 2010.
- [2] SHARAFUDEEN, K. N. et. al. Multiphoton absorption process and self-focusing effect in coumarin derivative doped PMMA films by z-scan and optical limiting studies, **Current Applied Physics**, v. 11, n. 4, p. 1089-1093, Fev. 2011.
- [3] SPANGLER, C.W., Recent development in the design of organic materials for optical power limiting. **Journal of Materials Chemistry**, v. 9, p. 2013-2020, Jun. 1999.
- [4] HALES, J. M. et al. Metalloporphyrin polymer with temporally agile, broadband nonlinear absorption for optical limiting in the near infrared, **Optics Express**, v. 17, n. 21, p. 18478-18488, Oct. 2009.
- [5] HE, G. S. et al. Twophoton pumped cavity lasing in novel dye doped bulk matrix rods, **Applied Physics Letters**, v. 67, n. 25, Dec. 1995.
- [6] MOREL, Y. et al. Nonlinear absorption spectra of transparent organic crystals for optical limiting applications at visible wavelengths **Synthetic Metals**, v. 115, p. 265-268, Nov. 2000.
- [7] EHRLICH, J. E. et al. Two-photon absorption and broadband optical limiting with bis-donor stilbenes, **Optics Letters**, v. 22, n. 24, p. 1843-1845, Dec. 1997.
- [8] Ravindra, H. J. et. al. Third order nonlinear optical properties and optical limiting in donor/acceptor substituted 4'-methoxy chalcone derivatives, **Applied Physic B: Lasers and Optics**, v. 88, p. 105-110, Jun. 2007.
- [9] CHI, S. H. et. al. Near IR nonlinear absorption of an organic supermolecule, **Optical Materials Express**, v. 1, n. 7, p. 1383-1392, Nov. 2011.
- [10] HALES, J. M. et. al. Design of Polymethine Dyes with Large Third-Order Optical Nonlinearities and Loss Figures of Merit, **SCIENCE**, v. 327, p. 1485-1488, Mar. 2010.
- [11] TATSUURA, S. et. al. Ultrafast all-optical switching at 1.55 m using an organic multilayer device, **Applied Physics Letters**, v. 85, n. 4, p. 540-542, Jul. 2004.
- [12] HU, X. et. al. Ultrafast all-optical switching in two-dimensional organic photonic Crystal, **Applied Physics Letters**, v. 86, n.121102, p. 1-3, Mar. 2005.
- [13] HU, X. et. al. Picosecond and low-power all-optical switching based on an organic photonic-bandgap microcavity, **Nature Photonics**, v. 2, p. 185-189, Feb. 2008.

REFERÊNCIAS

- [14] MARDER, S. R. et. al. Large molecular third-order optical nonlinearities in polarized carotenoids, **Science**, v. 276, p. 1233-1236, May. 1997.
- [15] MENEZES, L. S. et. al. Ultrafast dynamics of mesoionic liquid solutions studied with incoherent light, **Chemical Physics Letters**, v. 347, p. 163-166, Oct. 2001.
- [16] HE, G.S.; SIGNORINI, R.; PRASAD, P. N., Two-photon-pumped frequency-upconverted blue lasing in Coumarin dye solution, **Applied Optics**, v. 37, n. 24, p. 5720-5726, Aug. 1998.
- [17] TSIMINIS, G. et. al. A two-photon pumped polyfluorene laser, **Applied Physics Letters**, v. 94, n. 253304, p. 1-3, Jun. 2009.
- [18] DENK, W.; STRICKLER, J. H., Two-Photon laser scanning fluorescence microscopy, **Science**, v. 248, p. 73-76, Apr. 1990.
- [19] ALBOTA, M. et. al. Design of organic molecules with large two-photon absorption, **Science**, v. 281, p. 1653-1656, Sep. 1998.
- [20] S, P. T. C. et. al. Two-photon excitation fluorescence microscopy, **Annual Review of Biomedical Engineering**, v. 2, p. 399-429, Aug. 2000.
- [21] KÖNIG, K. Multiphoton microscopy in life sciences, **Journal of Microscopy**, v. 200, p. 83-104, Nov. 2000.
- [22] ZIPFEL, W. R.; WILLIMAS, R. M.; WEBB, W. W. Nonlinear magic: multiphoton microscopy in the biosciences; **Nature Biotechnology**, v. 21, n. 11, p. 1369-1377, Nov. 2003.
- [23] BELFIELD, K. D. et al. New Two-Photon-Absorbing probe with efficient superfluorescent properties, **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, n. 44, p. 14087–14095, oct. 2010.
- [24] BOYD, R. W. **Nonlinear optics**. 3rd ed. New York: Academic Press, 2007.
- [25] SHEN, Y. R. **The principle of nonlinear optics**, New York: Wiley & Sons, 1984.
- [26] MAIMAN, T. H. Stimulated optical radiation in ruby, **Nature**, v. 187, p. 493-494, Aug. 1969.
- [27] FRANKEN, P. A. et al. Generation of optical harmonics, **Physical Review Letters**, v. 7, n. 4, p.118-120, Aug. 1961.

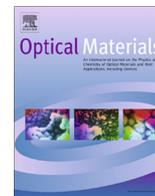
REFERÊNCIAS

- [28] JACKSON, J. D. **Classical Eletrodinamic**, 3rd. Ed., New York, Jonh Willey & Sons, 1999.
- [29] SUTHERLAND, R. L. **Handbook of nonlinear optics**, 2nd. ed. New York, Marcel Dekker, 2003.
- [30] ARAÚJO, C. B. Óptica Não Linear. In: ESCOLA DE VERÃO JORGE ANDRÉ SWIECA, IV, 1994, **Óptica Quântica e Óptica Não Linear**, v. 1.
- [31] STROHABER, J. et al. Single-snapshot and intensity-resolved two-photon fluorescence measurements, **Optical Letters**, v. 35, n.1, p. 22-24, Jan. 2010.
- [32] NA LI *et al.* Fluorescent salicylaldehyde hydrazone as selective chemosensor for Zn²⁺ in aqueous ethanol: a ratiometric approach. **The Journal of Biological and Chemical Luminescence**, v.25, p. 445-451, Oct. 2009.
- [33] POUDEL, M. P.; KOLOMENSKII, A. A.; SCHUESSLER, H. A. Two-photon fluorescence of Coumarin 30 excited by optimally shaped pulses, v. 49, n.16, p.3075-3081, May 2010.
- [34] BARFORD, W. **Eletronic and Optical Properties of Conjugated Polymers**, United Kingdom: Oxford University Press, 2005.
- [35] POPE, M.; SWENBERG, C. E. **Electronics Process in Organic Crystals and Polymers**, 2nd Ed., New York, Oxford University Press, 1999.
- [36] KURTEVA, V. B.; SIMEONOV, S. P.; STOILOVA-DISHEVA, M. Symmetrical acyclic aryl aldazines with antibacterial and antifungal activity. **Pharmacology & Pharmacy**, v.2, n.1, p.1-9, Jan. 2011.
- [37] LI, D. Q.; TAN, M. X.; JIE, LUO. Synthesis, antioxidant and antibacterial activities of salicylaldehyde azine,v. 396, p. 2366-2369, Nov. 2011.
- [38] ARCOVITO, G. *et al.* Crystal and molecular structure of salicylaldehyde azine, **Journal of the Chemical Society B: Physical Organic**, p. 733-741,1969.
- [39] TANG, W.; XIANG, Y.; TONG, A. Salicylaldehyde azines as fluorophores of aggregation-induced emission enhancement characteristics, **The Journal of Organic Chemitry**, v.74, n.5, p.2163-2166, Mar. 2009.
- [40] BOSS, M.; SGAMELLOTI, A.; GIANTURCO, F. A. Ultraviolet spectra and electronic structure of salicylaldehyde azine, **Journal of the Chemical Society B: Physical Organic**, p. 742-745, 1969.

REFERÊNCIAS

- [41] ZIÓŁEK, M.; FILIPCZAK, K.; MACIEJEWSKI, A. Spectroscopic and photophysical properties of salicylaldehyde azine (SAA) as a photochromic Schiff base suitable for heterogeneous studies, *V. 464*, p. 181-186, Sep. 2008.
- [42] PADILHA, A. F. **MATERIAIS DE ENGENHARIA: Microestrutura e Propriedades**, Curitiba, MCT produções gráficas, 2000.
- [43] 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, Apr. 1990.
- [44] MAKOROV, N. S. et al. Rapid, broadband two-photon-excited fluorescence spectroscopy and its application to red-emitting secondary reference compounds, **Optical Materials Express**, v. 1, n.4, p.551-563, Aug. 2011.
- [45] HU, H. *et al.* Two-photon absorption spectrum of a single crystal cyanine-like dye, **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 3, n. 9, p. 1222-1228, Apr. 2012.
- [46] HE, G. S. et al. Studies of two-photon pumped frequency-upconverted lasing properties of a new dye material, **Journal of Applied Physics**, v. 81, n. 6, p. 2529-2537, Mar. 1997.
- [47] YOSHINO, F. et al. Observation of three-photon enhanced four-photon absorption, **Physical Review Letters**, v. 91, n. 6, p. 63903, Aug. 2003.

Apêndice



Frequency upconversion and two-photon absorption of salicylaldehyde azine 1



A.B. Souza^a, M.A.R.C. Alencar^{a,*}, S.H. Cardoso^b, M.S. Valle^c, R. Diniz^d, J.M. Hickmann^a

^a Optics and Materials Group – OPTMA, Universidade Federal de Alagoas, Caixa Postal 2051, Maceió, AL 57061-970, Brazil

^b Universidade Federal de Alagoas, Campus Arapiraca, Rua Manoel Severino Barbosa s/n, Bonsucesso, Arapiraca, AL 57309-005, Brazil

^c Departamento de Ciências Naturais, Universidade Federal de São João del Rei, Campus Dom Bosco, Praça Dom Helvécio, 74 – Fábricas, São João del Rei, MG 36301-160, Brazil

^d Departamento de Química, ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG 36036-900, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 February 2013

Received in revised form 12 July 2013

Accepted 23 July 2013

Available online 30 August 2013

Keywords:

Frequency upconversion

Two-photon absorption

Organic crystal

Salicylaldehyde azine

ABSTRACT

Two-photon absorption and two-photon excitation fluorescence of salicylaldehyde azine 1 crystals were investigated. It was observed an intense visible fluorescence when this material was excited with a laser tuned at the near infrared region. Varying the laser intensity we characterized this phenomenon as a simultaneous two-photon laser absorption process. Using open aperture Z-scan measurements we characterized this two-photon absorption phenomenon and measured the value of the two-photon absorption cross-section of this molecule to be equal to 87 GM. Our results indicate that this is a promising organic material aiming nonlinear photonics applications.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Organic materials (OMs) have been intensively investigated in recent years owing to their huge potential for photonic applications [1–23]. The large third-order nonlinear optical responses and the efficient fluorescence processes that they can exhibit have been exploited in the development of different optical applications, such as optical limiters [2–9], all-optical switching [1,10–15], lasers [1,16,17] and multi-photon fluorescence microscopy [1,18–23]. The origin of these astounding optical properties of OM is related to the presence of delocalized π -electrons in their molecular structures [1]. Owing to this fact, there have been several efforts on the seeking and engineering of new classes of OM that may present this specific property.

Among the myriad of OM, acyclic azines (R–C=N–N=C–R) have been also investigated aiming the development of optical applications. They are known to display a wide variety of applications in chemistry. For example, it is reported that salicylaldehyde azine [bis(2-hydroxybenzylidene)-hydrazine] **1** and their derivatives (Fig. 1) have exhibited important pharmacological proprieties including fungicide, anti-virus, anti-cancer antibacterial and anti-oxidant activities [24,25].

The crystallographic structure of salicylaldehyde azine **1** has been already reported [26]. According to Vaciago and co-workers, the X-ray analysis of this crystal suggests that π -electron delocalization over the whole molecule should be important to its electronic structure and should affect the UV transitions [26]. Moreover, intramolecular hydrogen bonds between O–H group of salicylaldehyde moiety and C=N group of azine are observed (data not shown) and stacking of molecules are expected.

Salicylaldehyde azine and their analogs also have been described in chemistry of new materials as optical sensors. Recently, Tang and co-workers described a series of derivatives of salicylaldehyde azine **1**, which has exhibited interesting aggregation-induced emission enhancement (AIEE) characteristics [27]. The authors state that OM that presents AIEE characteristics have great potential for the development of distinct optical applications, from sensing to light emitters devices and that their peculiar physical properties might help us to discover and unveil new fluorescence mechanisms, extending our knowledge about photoluminescence processes.

The experimental testing of this compound fluorescence showed that this kind of structure is generally characterized by: a conjugated double-bond system, the capability of forming chelate compounds, and a high molecular symmetry [28]. Due to its spectroscopic and photophysical properties, it has been also proposed the use of this kind of OM as convenient probes for the investigation of photochromic Schiff bases' properties in heterogeneous environments [29]. However, although this OM presents

* Corresponding author. Tel./fax: +55 82 32141424x102/500.

E-mail addresses: amadeu@optma.org (A.B. Souza), marca@optma.org (M.A.R.C. Alencar), silviahcardoso@yahoo.com.br (S.H. Cardoso), marcelovalle@gmail.com (M.S. Valle), renata.diniz@ufjf.edu (R. Diniz), jmh@optma.org (J.M. Hickmann).

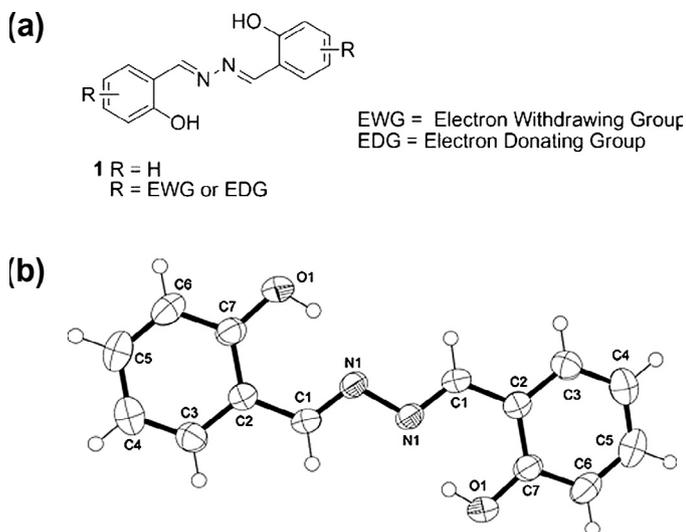


Fig. 1. (a) Salicylaldehyde azine and their substituted analogs. (b) Crystal structure of salicylaldehyde azine 1 in ORTEP drawing.

several physical properties that suggest that it may present intense nonlinear optical responses, evidences of third-order nonlinear effects or multi-photon luminescence have not been reported up to this moment.

In this paper, we report the observation of infrared-to-visible frequency upconversion from *salicylaldehyde azine 1* crystals. We identified this phenomenon as a consequence of simultaneous two-photon absorption process and characterized this material third-order nonlinear response using the open-aperture Z-scan technique [30]. Our results suggest that this organic crystal presents a huge potential to be exploited in multi-photon applications.

2. Experimental

Synthesis of salicylaldehyde azine 1 – 2-Hydroxy-benzaldehyde (0.1 mol) was dissolved in 95% ethanol (60 mL). Hydrazine hydrate (0.05 mol) was also dissolved in 95% ethanol (25 mL) and added slowly with constant stirring to the aldehyde solution. The reaction was usually exothermic and was driven to completion by refluxing the reaction mixture for about 2 h. Cooling to room temperature led to the deposition of yellow crystals which were filtered off under suction and re-crystallized from ethanol/water (1:1) mixture and dried under vacuum. Compound **1** was characterized by ^1H NMR, EI-MS, melting point and X-ray diffraction.

Optical properties of the produced organic crystals were investigated using different techniques. The one-photon absorption and fluorescence were characterized using a UV–VIS–NIR spectrophotometer and a spectrofluorimeter respectively. In both cases the crystals were dissolved in chloroform, at 5×10^{-4} M concentration for absorption and 0.1 M for luminescence measurements.

The two-photon fluorescence measurements were performed using a model locked Ti:Sapphire laser, tuned at 793 nm, delivering pulses of 200 fs (FWHM) at a 76 MHz repetition rate. For this measurement, a thin disk of this crystal powder was made by pressing the powder between two glass plates. The laser beam was focused onto the disk surface with a normal incidence. Using a cold mirror and short-wavelength pass filters (SPF), we separate the signal from the laser scattered light. The fluorescence was collected by an optical fiber and analyzed by a compact CCD spectrometer. The laser power could be adjusted using a set of half-wave plate and polarizer placed along the beam path. Using this set up, we measured the fluorescence of this sample for different laser intensities.

The nonlinear absorption characterization of this material was performed using an open aperture Z-scan experiment [30]. We used the same Ti:Sapphire laser tuned at 793 nm, but its repetition rate was reduced to 1 kHz by means of a pulse picker, in order to avoid thermal effects during the measurements. The laser beam was focused by a lens with 7.5 cm focal length, which provided a beam waist of 15 μm at the lens focal plane. The sample consisted of a solution containing 0.1 M of these crystals dissolved in chloroform, placed in a 1 mm thick quartz cell. Its position with respect to the lens focal plane was varied and the light intensity transmitted through the sample was measured as a function of the sample position. We normalized the transmitted intensity dividing the measured values by the transmitted intensity when the sample was positioned far away from the lens focal plane. Thus, the nonlinear absorption coefficient can be obtained fitting the obtained results using the equation [30]:

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

where z is the sample position with respect to the lens focal plane, $q_0(z, t) = \beta I_0(t) L_{\text{eff}} / (1 + z^2/z_0^2)$, β is the material nonlinear absorption coefficient, $I_0(t)$ is the laser intensity at $z = 0$, $z_0 = \pi w_0^2/\lambda$ is the beam Rayleigh length, w_0 is the minimum beam waist and λ is the laser wavelength.

3. Results and discussion

In Fig. 2, it is presented the linear absorption and fluorescence from the crystals when dissolved in chloroform. As can be observed, this organic material presents strong one-photon absorption from the ultra-violet to the blue region of the electromagnetic spectrum and it is transparent at the near infrared region. On the other hand, this medium displays a very efficient luminescence in the region between 500 nm and 700 nm, when excited at 396 nm.

An intense upconversion emission was observed when the *salicylaldehyde azine 1* crystals powder was excited by the Ti:Sapphire laser tuned in the near infrared region. In Fig. 3(a), it is shown a typical spectrum for laser excitation tuned at 793 nm. As the medium is transparent for one-photon absorption in this region, this phenomenon should be related to nonlinear absorption mechanisms.

In Fig. 3(b) it is shown the fluorescence intensity at 570 nm as a function of exposition time of the medium to the laser beam with 65 kW peak power, at 76 MHz repetition rate. Note that even after several hours exposition, the fluorescence depletion was very weak. For instance, after 9 h the signal was reduced by a factor smaller than 18% of the initial value. These results show that this kind of organic crystal may be employed successfully as markers for two-photon fluorescence microscopy systems.

In general, for a multi-photon frequency upconversion phenomenon, the fluorescence intensity presents a nonlinear dependence with the excitation power that can be expressed by $I_F \propto P_{\text{Laser}}^N$, where N is the number of laser photons, which are absorbed by the medium during this process. In order to obtain the number of laser photons involved in an upconversion phenomenon, the fluorescence spectra is measured as a function of the laser power and the results are displayed using log–log plot. The slope of the linear curve obtained in this log–log scale is equal to N . In Fig. 4 it is presented the fluorescence intensity at 570 nm as a function of the laser power. As can be observed in the part (a) of this figure, the fluorescence signal presents a nonlinear dependence with the laser power. From the curve in log–log scale presented in Fig. 4(b) we obtain the slope equal to 2.02, which indicates that the fluorescence process involve the absorption of two laser photons.

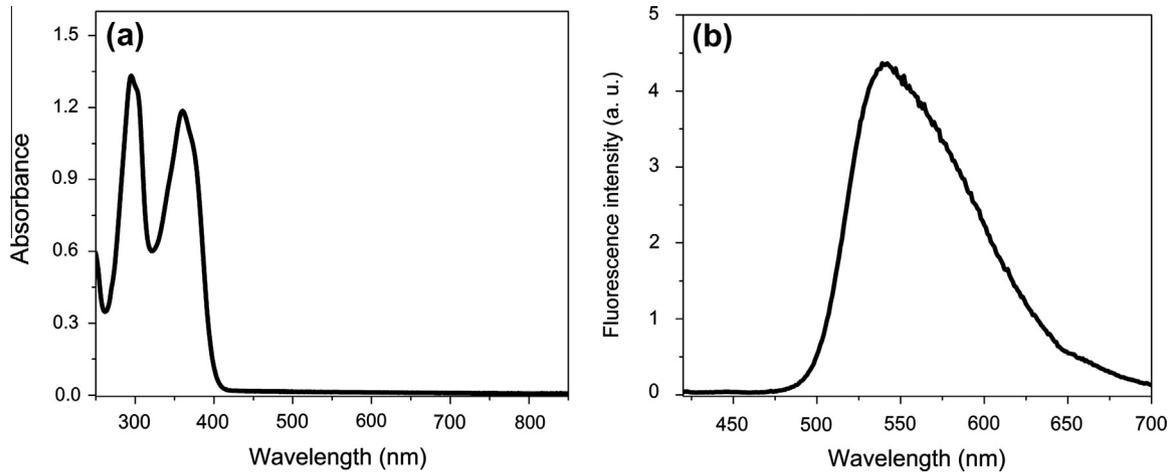


Fig. 2. One photon (a) absorption and (b) fluorescence spectra of *salicylaldhyde azine 1* dissolved in chloroform.

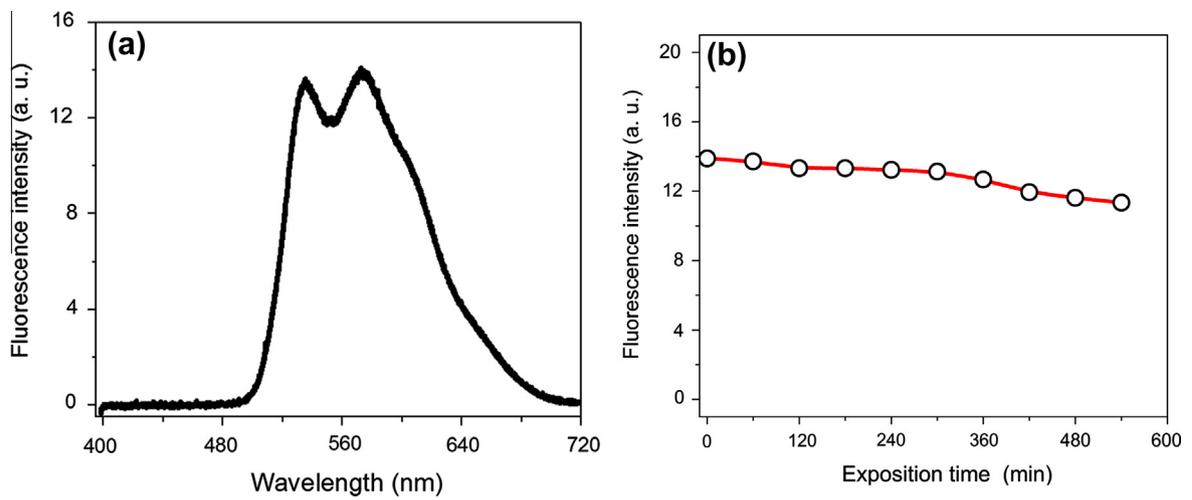


Fig. 3. (a) Two-photon fluorescence spectrum of *salicylaldhyde azine 1* powder and (b) fluorescence intensity as a function of the laser exposition time. The open circles are the experimental data connected by the solid red line. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

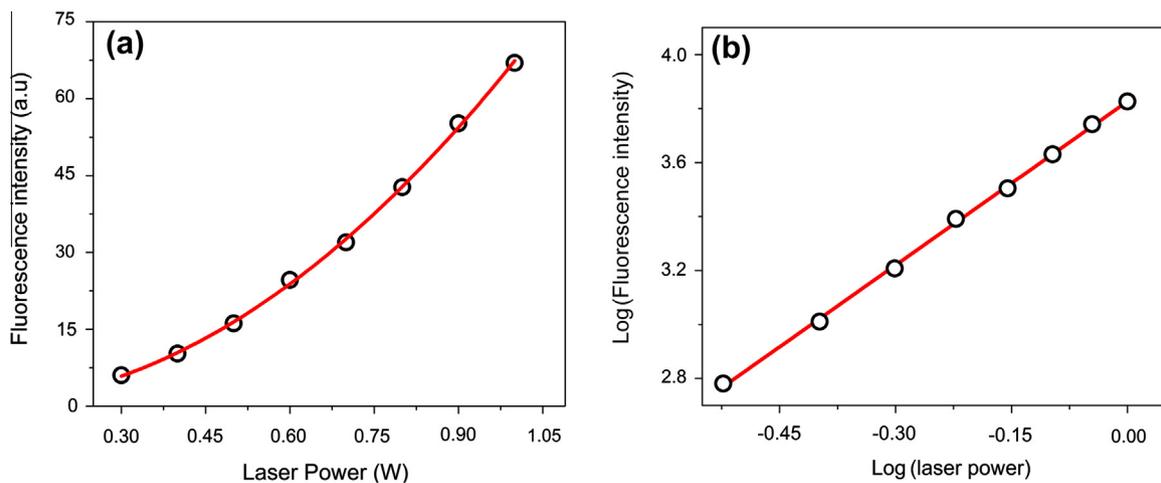


Fig. 4. Intensity dependence of the powder fluorescence in (a) linear and (b) log–log scales. The open circles correspond to the experimental data, while the solid red lines are parabolic (a) and linear (b) fitting curves. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

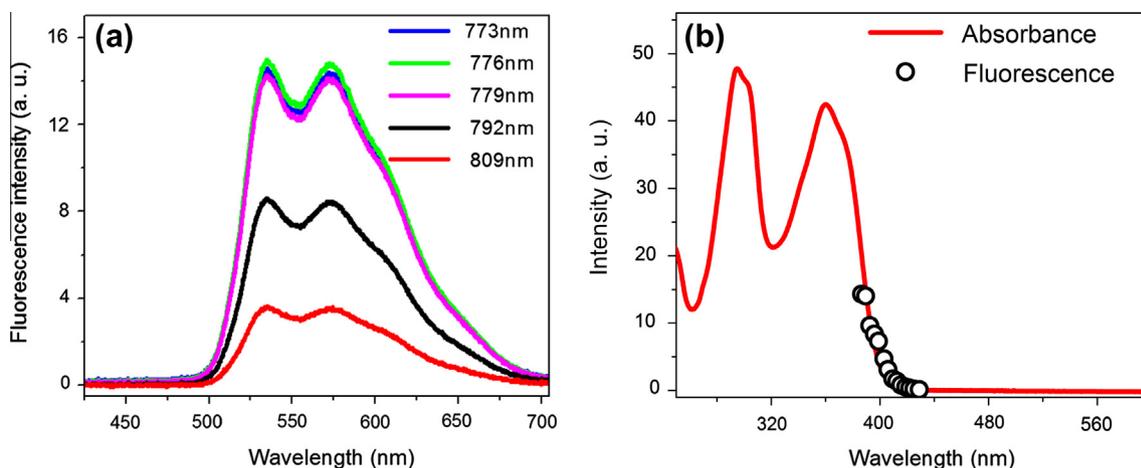


Fig. 5. (a) Fluorescence spectra measured for different laser wavelengths. (b) Superposition of the linear absorption spectra (red solid line) with the fluorescence intensity at 570 nm (open circles) as a function of half of the laser wavelength. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Measurements varying the excitation wavelength were also carried out, in the range of 773–858 nm, as shown in Fig. 5. It can be observed that, fixing the laser intensity, the shorter excitation wavelength the more intensity the fluorescence. In Fig. 5(b) it is presented a superposition of the linear absorption curve with the fluorescence peak intensity at 570 nm as a function of half the excitation laser wavelength, both in arbitrary units. Surprisingly, from this graph, it can be noticed that the curves are in a very good agreement. This is an unexpected result because, in principle, we could not compare directly the spectral properties of organic molecules in different forms, solid crystal and in solution [27,31]. However, our results suggest that they are indeed correlated. A more detailed investigation on this molecular spectral behavior is needed in order to unveil this question and detect the influence of the molecules aggregation on material luminescence.

To characterize completely the two-photon absorption of this material, we have performed an open aperture Z-scan experiment, in order to obtain the nonlinear absorption coefficient, β , and the two-photon absorption cross-section, δ , for laser excitation tuned at 793 nm. In these measurements, the OM was dissolved in chloroform at 0.1 M concentration. Typical results obtained for 11.5 GW/cm² and 8.6 GW/cm² laser intensities are shown in Fig. 6. It can be observed that as the sample approaches to the lens focal plane, the laser intensity is raised and the measured transmittance presents a huge depletion, which is a characteristic behavior of materials which exhibit multi-photon absorption processes. Fitting these results with Eq. (1), we obtained that this solution presents a nonlinear absorption coefficient $\beta = (2.1 \pm 0.1) \times 10^{-1}$ cm/GW for both cases. We observed that lowering the laser intensities implied on a linear reduction of the transmittance depletion displayed by the sample. Moreover, we repeated this experiment using neat chloroform and nonlinear absorption could not be detected within this laser intensity range. These results demonstrate that the observed nonlinear absorption is a two-photon process related only to the *salicylaldehyde azine* molecules.

From this result, we also calculated the two-photon absorption cross-section of this OM to be $\delta = 87 \pm 5$ GM for laser excitation tuned at 793 nm. Although this is not the largest value reported so far for an organic molecule, this is a good result in comparison with other organic materials [9,31–35]. It should be also mentioned that the variation of the *salicylaldehyde azine* 1's two-photon fluorescence intensity with the excitation wavelength suggests that this molecule might exhibit even larger values of δ at smaller

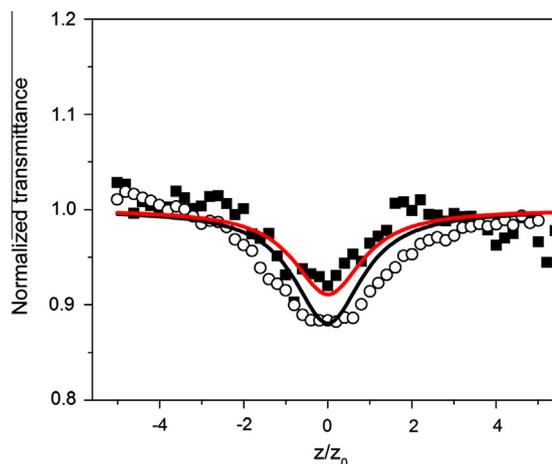


Fig. 6. Open aperture Z-scan curves of the *salicylaldehyde azine* 1 dissolved in chloroform at 0.1 M concentration, measured using two different laser intensities, 11.5 GW/cm² (open circles) and 8.6 GW/cm² (black squares). The solid black and red lines correspond to the fittings, obtained using Eq. (1).

laser wavelengths, presenting similar behavior to the observed in Refs. [9] or [35]. Additionally, a careful choice of the molecule radicals might increase the charge delocalization due to the π -electrons, which could significantly enhances the *salicylaldehyde azine* analogs' nonlinear optical properties.

4. Conclusion

In summary, we demonstrate that *salicylaldehyde azine* 1 presents an intense and stable frequency upconversion emission, in the visible range, when excited by a suitable infrared laser source and characterized this phenomenon as a two-photon absorption process. Using open aperture Z-scan technique, we also obtained the two-photon absorption coefficient and two-photon absorption cross-section of this molecule when dissolved in chloroform. Our results indicate that this organic crystal is a promising material for nonlinear fluorescent applications. Moreover, the Z-scan experiments revealed that this organic compound in solution has good potential for the development of photonic devices due to its large two-photon absorption cross-section.

Acknowledgements

The authors thank the financial support from CAPES Pró-equipamentos/PROCAD/PROCAD-NF, Nanofoton Network, Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia Fotônica para Telecomunicações, PADCT, Pronex/FAPEAL, CNPq/MCT, and FINEP.

References

- [1] J. Clark, G. Lanzani, *Nat. Photon* 4 (2010) 438.
- [2] K.N. Sharafudeen, A. Adithya, S. Vijayakumar, P. Sudheesh, B. Kalluraya, K. Chandrasekharan, *Curr. Appl. Phys.* 11 (2011) 1089.
- [3] C.W. Spangler, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 2013.
- [4] J.M. Hales, M. Cozzuol, T.E.O. Screen, H.L. Anderson, J.W. Perry, *Opt. Express* 17 (2009) 18478.
- [5] G.S. He, J.D. Bhawalkar, C.F. Zhao, P.N. Prasad, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 2433.
- [6] Y. Morel, A. Ibanez, C. Nguéfack, C. Andraud, A. Collet, J.-F. Nicoud, P.L. Baldeck, *Synth. Metals* 115 (2000) 265.
- [7] J.E. Ehrlich, X.L. Wu, I.Y.S. Lee, Z.Y. Hu, H. Röckel, S.R. Marder, J.W. Perry, *Opt. Lett.* 22 (1997) 1843.
- [8] H.J. Ravindra, A. John Kiran, K. Chandrasekharan, H.D. Shashikala, S.M. Dharmaparakash, *Appl. Phys. B* 88 (2007) 105.
- [9] S.-H. Chi, A. Rosenberg, A. Nayak, T.V. Duncan, M.J. Therien, J.J. Butler, S.R. Montgomery, G. Beadie, R.G.S. Pong, J.S. Shirk, S.R. Flom, *Opt. Mater. Exp.* 1 (2011) 1385.
- [10] J.M. Hales, J. Matichak, S. Barlow, S. Ohira, K. Yesudas, J.-L. Brédas, J.W. Perry, S.R. Marder, *Science* 327 (2010) 1485.
- [11] S. Tatsuura, T. Matsubara, M. Tian, H. Mitsu, I. Iwasa, Y. Sato, M. Furuki, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 540.
- [12] X. Hu, Y. Liu, J. Tian, B. Cheng, D. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 121102.
- [13] X. Hu, P. Jiang, C. Ding, H. Yang, Q. Gong, *Nat. Photon* 2 (2008) 185.
- [14] S.R. Marder, W.E. Torruellas, M. Blanchard-Desce, V. Ricci, G.I. Stegeman, S. Glimour, J.-L. Brédas, J. Li, G.U. Bublitz, S.G. Boxer, *Science* 276 (1997) 1233.
- [15] L.S. Menezes, C.B. Araújo, M.A.R.C. Alencar, P.F. Atahyde-Filho, J. Miller, A.M. Simas, *Chem. Phys. Lett.* 347 (2001) 163.
- [16] G.S. He, R. Signorini, P.N. Prasad, *Appl. Opt.* 37 (1998) 5720.
- [17] G. Tsiminis, A. Ruseckas, I.D.W. Samuel, G.A. Turnbull, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 253304.
- [18] W. Denk, J.H. Strickler, W.W. Webb, *Science* 248 (1990) 73.
- [19] M. Albota, D. Beljonne, J.-L. Brédas, J.E. Ehrlich, J.-Y. Fu, A.A. Heikal, S.E. Hess, T. Kogej, M.D. Levin, S.R. Marder, D. McCord-Maughon, J.W. Perry, H. Röckel, M. Rumi, G. Subramaniam, W.W. Webb, X.-L. Wu, C. Xu, *Science* 281 (1998) 1653.
- [20] P.T.C. So, C.Y. Dong, B.R. Masters, K.M. Berland, *Annu. Rev. Biomed. Eng.* 2 (2000) 399.
- [21] K. König, *J. Microsc.* 200 (2000) 83.
- [22] W.R. Zipfel, R.M. Williams, W.W. Webb, *Nat. Biotechnol.* 21 (2003) 1368.
- [23] K.D. Belfield, C.D. Andrade, C.O. Yanez, M.V. Bondar, F.E. Hernandez, O.V. Przhonska, *J. Phys. Chem. B* 114 (2010) 14087.
- [24] V.B. Kurteva, S.P. Simeonov, M. Stoilova-Disheva, *Pharmacol. Pharm.* 2 (2011) 1.
- [25] D. Li, M. Tan, L. Jie, *Adv. Mater. Res.* 396–398 (2012) 2366.
- [26] G. Arcovito, M. Bonamico, A. Domenicano, A. Vaciago, *J. Chem. Soc. B* (1969) 733.
- [27] W. Tang, Y. Xiang, A. Tong, *J. Org. Chem.* 74 (2009) 2163.
- [28] M. Bossa, A. Sgamellotti, F.A. Gianturco, *J. Chem. Soc. B* (1969) 742.
- [29] M. Ziółek, K. Filipczak, A. Maciejewski, *Chem. Phys. Lett.* 464 (2008) 181.
- [30] M. Sheik-Bahae, A.A. Said, T.-H. Wei, D.J. Hagan, E.W. van Stryland, *IEEE J. Quantum Electron.* 26 (1990) 760.
- [31] H. Hu, D.A. Fishman, A.O. Gerasov, O.V. Przhonska, S. Webster, L.A. Padilha, D. Peceli, M. Shandura, Y.P. Kovtun, A.D. Kachkovski, I.H. Nayyar, A.E. Masunov, P. Tongwa, T.V. Timofeeva, D.J. Hagan, E.W. Van Stryland, *J. Phys. Chem. Lett.* 3 (2012) 1222.
- [32] N.S. Makarov, J. Campo, J.M. Hales, J.W. Perry, *Opt. Mater. Exp.* 1 (2011) 551.
- [33] L. De Boni, J.J. Rodrigues Jr., D.S. dos Santos Jr., C.H.T.P. Silva, D.T. Balogh, O.N. Oliveira Jr., S.C. Zilio, L. Misoguti, C.R. Mendonça, *Chem. Phys. Lett.* 361 (2002) 209.
- [34] C. Xu, W.W. Webb, *J. Opt. Soc. Am. B* 13 (1996) 481.
- [35] A. Miniewicz, S. Delysse, J.-M. Nunzi, F. Kajzar, *Chem. Phys. Lett.* 287 (1998) 17.