

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

**Não linearidades ópticas em azocompostos**

**Leonardo De Boni**

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

**Orientador: Sérgio Carlos Zilio**

**São Carlos - SP**  
**2004**



*Essa tese é dedicada aos meus pais  
e minha namorada, Juliana,  
a quem devo muito pelo apoio durante esses anos*



## **Agradecimentos**

*Gostaria de agradecer ao meu orientador, Sérgio Carlos Zílio, pela orientação, apoio, idéias, ensinamentos e discussões que me proporcionaram adquirir uma boa experiência na área de óptica não linear ao longo do mestrado e do doutorado.*

*Da mesma forma, agradeço ao professor Dr. Cleber Renato Mendonça, que, durante esse período, teve um papel importante com suas sugestões e visões a respeito do trabalho. Tenho-o como um segundo orientador na construção desta tese.*

*Ao Dr. Lino Misoguti, gostaria de agradecer pela ajuda no laboratório, ensinamentos experimentais, apoio e vários dias de reflexão sobre os problemas físicos.*

*Aos camaradas Newton M Barbosa Neto e Paulo Franzen, pelas discussões, opiniões e filosofias sobre tudo o que fazíamos. Evoluímos muito na óptica não linear graças à nossa interação não linear.*

*A vontade de descobrir como os “brinquedos” físicos funcionam fazem dessas pessoas que citei e do nosso grupo de pesquisa algo inesquecível.*

*Gostaria de agradecer, em especial, aos membros do Grupo de Polímeros, Professor Dr. Osvaldo N. Oliveira Jr., Doutora Débora T. Balogh e meu camarada David Sotero dos Santos Jr. pelo suporte químico e pelo fornecimento dos compostos. Além disso, suas opiniões e discussões sobre os azocompostos contribuíram muito para o entendimento dos resultados obtidos nesta tese.*

*Da mesma forma, à professora Dr. Tereza T. D. Atvars da Unicamp e seu aluno Valter e à Doutora Sahori B. Yamaki pelo fornecimento dos diazobenzenos e pelas discussões sobre os compostos.*

*Aos professores que contribuíram para a minha formação desde o ensino fundamental, passando pela graduação e pós-graduação.*

*Ao professor Dr. Ilde G. da Silva e ao Dr. Samuel L. Oliveira pelas discussões.*

*Aos colegas e amigos de laboratório Daniel, Danielzinho, Jairo, Marcos e Pablo.*

*Ao IFSC e à USP e aos órgãos de fomento: Capes, Fapesp, CNPq e Finep.*

*Por fim, ao bom e velho rock'n roll.*



## Sumário

Lista de figuras .....	i
Lista de tabelas .....	ix
Resumo.....	xi
Abstract.....	xiii
Capítulo 1: Introdução.....	1
1.1 Referências bibliográficas .....	6
Capítulo 2: Alguns conceitos de óptica não linear .....	7
2.1 Introdução.....	7
2.2 A alteração da polarização do meio .....	7
2.2.1 Introdução.....	7
2.2.2 A polarização de segunda ordem .....	9
2.2.3 A polarização de terceira ordem .....	10
2.2.3.1 Índice de refração não linear e automodulação de fase.....	12
2.2.3.2 Absorção não linear de dois fótons .....	15
2.2.3.2.1 Regras de seleção .....	19
2.2.3.2.2 Efeitos de engrandecimento por ressonância.....	19
2.2.4 Efeitos não lineares de estados excitados .....	21
2.2.4.1 Alguns exemplos de efeitos de absorção de fótons pelo estado excitado .....	23
2.2.4.1.1 Efeito de saturação da absorção.....	25
2.2.4.1.2 Efeito de absorção saturada reversa .....	27
2.3 Não linearidades ópticas em materiais orgânicos.....	28
2.3.1 Introdução .....	28
2.3.2 Conjugação de moléculas orgânicas .....	28
2.4 Não linearidades microscópicas .....	31
2.4.1 Momento de dipolo elétrico .....	31
2.4.2 Grupos doadores e aceitadores de carga e simetrias.....	31
2.5 Conclusão.....	32
2.6 Referências bibliográficas .....	33
Capítulo 3: Algumas propriedades dos compostos azoaromáticos .....	35
3.1 Introdução.....	35
3.2 Azocorantes.....	35
3.3 A molécula de azobenzeno (Azo) .....	36

3.3.1 Isomerização do azobenzeno .....	37
3.4 Outros compostos azoaromáticos .....	41
3.4.1 Algumas aplicações dos compostos azoaromáticos .....	42
3.5 Características estruturais e espectroscópicas de alguns azocompostos.....	43
3.6 Propriedades ópticas lineares e sua dependência da estrutura molecular e da temperatura .....	48
3.6.1 Introdução .....	48
3.6.2 Mudança dos espectros de absorção com a temperatura .....	48
3.6.2.1 Mudança dos espectros de absorção com a variação da temperatura em diferentes solventes .....	54
3.7 Espectros de Fluorescência.....	55
3.8 Conclusão.....	56
3.9 Referências bibliográficas .....	57
Capítulo 4: Tempo de isomerização a partir da excitação $P \rightarrow P^*$ .....	59
4.1 Introdução.....	59
4.2 Experimento de excitação e prova (pump-probe) .....	60
4.3 Relaxação dos azocompostos a partir da excitação da transição $P \rightarrow P^*$ ...	62
4.4 Conclusão.....	67
4.5 Referências bibliográficas .....	68
Capítulo 5: A técnica de varredura-Z.....	69
5.1 Introdução.....	69
5.2 Montagem experimental da técnica de varredura-Z.....	70
5.3 Não linearidades cúbicas - absorção não linear.....	74
5.3.1 Ajuste dos efeitos de absorção não linear .....	75
5.4 Aparato experimental de VZ em femtossegundos .....	78
5.5 A técnica de varredura-Z com trem de pulsos.....	79
5.5.1 Introdução .....	79
5.5.2 Aparato de varredura-Z com trem de pulsos e com pulsos únicos (VZPU) usados nos experimentos com azocompostos.....	81
5.6 Conclusão.....	82
5.7 Referências bibliográficas .....	83
Capítulo 6: Não linearidades ópticas no regime de femtossegundos.....	85
6.1 Introdução.....	85
6.2 Técnica experimental utilizada.....	86
6.3 Não linearidades ópticas de estado excitado .....	86



---

6.3.1	Introdução .....	86
6.3.2	Metodologia experimental .....	87
6.3.3	Espectros da absorção de estado excitado .....	88
6.3.4	Efeitos de refração não linear .....	93
6.4	Espectros não lineares de absorção de dois fótons degenerados .....	94
6.4.1	Introdução .....	94
6.4.2	Metodologia experimental .....	94
6.4.3	Seções de choque de absorção de dois fótons .....	95
6.4.3.1	Influência do comprimento de conjugação na absorção de dois fótons.....	98
6.4.3.2	Engrandecimento da absorção de dois fótons e quebra de simetria .....	99
6.4.3.3	Dependência da absorção de dois fótons com a posição da banda $p \rightarrow p^*$ .....	104
6.4.3.4	Dependência da absorção de dois fótons com a temperatura.....	106
6.4.4	Refração não linear .....	108
6.5	Conclusão.....	108
6.6	Referências bibliográficas .....	109
Capítulo 7:	Dinâmica de fotoisomerização .....	111
7.1	Introdução.....	111
7.2	Metodologia experimental.....	112
7.3	Descrição da dinâmica de fotoisomerização em picossegundos .....	112
7.3.1	Simulações da dinâmica de fotoisomerização.....	118
7.3.2	A dinâmica de fotoisomerização em nanossegundos .....	120
7.4	Refração não linear em picossegundos .....	122
7.5	Conclusão.....	123
7.6	Referências bibliográficas .....	124
Capítulo 8:	A técnica de varredura-Z com pulso de luz branca.....	125
8.1	Introdução.....	125
8.2	O pulso de luz branca .....	125
8.2.1	Introdução .....	125
8.2.2	Alargamento espectral .....	126
8.2.3	Dispersão temporal de frequências (chirp).....	127
8.3	Montagem experimental para a VZLB .....	128
8.4	Dependência espacial e temporal do efeito .....	130

8.5 Absorções não lineares obtidas com a técnica de varredura-Z com pulsos de luz branca.....	131
8.5.1 Espectro não linear de absorção de dois fótons.....	131
8.5.2 Espectro não linear de absorção de fótons por estado excitado.....	132
8.5.2 Dependência da potência da LB.....	135
8.5 Conclusão.....	135
8.6 Referências bibliográficas.....	136
Capítulo 9: Conclusões.....	137
Apêndice A: Seção de choque de absorção de dois fótons.....	141
Apêndice B: Nomenclatura química dos azocompostos.....	145
Apêndice C: Algoritmo de simulação.....	147
Apêndice D: Lista de artigos publicados e submetidos.....	149

## Gracias por visitar este Libro Electrónico

Puedes leer la versión completa de este libro electrónico en diferentes formatos:

- HTML(Gratis / Disponible a todos los usuarios)
- PDF / TXT(Disponible a miembros V.I.P. Los miembros con una membresía básica pueden acceder hasta 5 libros electrónicos en formato PDF/TXT durante el mes.)
- Epub y Mobipocket (Exclusivos para miembros V.I.P.)

Para descargar este libro completo, tan solo seleccione el formato deseado, abajo:

