

Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos

Artur Barbedo

**Estudo das Propriedades Lineares e Não-Lineares do Perileno em
Diferentes Solventes**

São Carlos

2023

Artur Barbedo

**Estudo das Propriedades Lineares e Não-Lineares do Perileno em
Diferentes Solventes**

Trabalho de Conclusão de Curso – Monografia
apresentado ao curso de graduação em Física no Instituto
de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo,
como requisito para obtenção do título de Bacharel em
Física.

Orientador: Prof. Dr. Cleber R. Mendonça

São Carlos

2023

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

Sumário

1. Resumo.....	4
2. Introdução.....	5
3. Aspectos Fundamentais.....	6
3.1. Interação da Luz com a matéria.....	6
3.2. Absorção Linear e Fluorescência.....	7
3.3. Solvatocromismo.....	8
3.4. Anisotropia, Eficiência Quântica e Tempo de Vida de Fluorescência.....	10
3.5. Absorção Multifotônica.....	11
4. Materiais e Métodos.....	13
4.1. Perileno.....	13
4.2. Propriedades Lineares.....	13
4.2.1. Absorção Linear, Fluorescência.....	13
4.2.2. Anisotropia de Fluorescência.....	13
4.2.3. Eficiência Quântica de Fluorescência.....	14
4.3. Varredura-Z (Z-scan).....	15
5. Resultados e Discussão.....	16
5.1. Propriedades Lineares.....	16
5.2. Varredura Z (Z-scan).....	18
6. Conclusão e Considerações Finais.....	21
7. Referências.....	22

1. Resumo

Moléculas orgânicas têm sido alvo de diversos estudos e aplicações em Fotônica, principalmente depois do advento do laser em 1960. Tais compostos possuem características estruturais interessantes para aplicações em óptica (1). Em específico, essas moléculas são amplamente utilizadas no regime da óptica não linear, quando a intensidade da luz de excitação é comparável com o campo eletromagnético interatômico. Alguns processos não lineares, como microfabricação, microscopia por fluorescência excitada e armazenamento óptico permitem o avanço tecnológico em diversas áreas. Neste projeto, temos como objetivo estudar os efeitos não lineares no perileno, uma molécula orgânica, em específico a absorção de dois fótons. O perileno e seus derivados já são utilizados em algumas aplicações, como em dispositivos optoeletrônicos, em lasers de corante e sensores de gás, por conta da sua alta fluorescência (3). Entre as técnicas disponíveis para o estudo da absorção multifotônica, se destaca a Varredura-Z (Z-Scan)(2), sendo utilizada nesse projeto. Essa técnica consiste, em termos gerais, na variação da posição da amostra pelo eixo do feixe laser focalizado, analisando a transmitância normalizada. Além disso, foram realizadas medidas de parâmetros lineares, como absorvidade molar, eficiência quântica de fluorescência, tempo de vida de fluorescência, coeficiente de anisotropia e diferença de momento de dipolo entre o estado fundamental e o estado excitado, determinados por técnicas espectroscópicas lineares. O material apresentou características fotofísicas interessantes, como uma alta eficiência quântica de fluorescência, interessante para novas aplicações, assim como valores da seção de choque de dois fótons moderados.

2. Introdução

2.1. Interação da Luz com a matéria

A interação da luz com a matéria é uma área amplamente estudada pela sua importância para a caracterização dos processos fotofísicos e fotoquímicos de materiais. Embora parte significativa dos estudos realizados em óptica e fotônica estejam inseridos no contexto da óptica linear, com feixes de luz de baixa intensidade, a partir do desenvolvimento do laser por volta de 1960 [3], foi possível estudar também como a interação da matéria ocorre com luz de alta intensidade, abrangendo a óptica não linear. Usualmente, estuda-se a polarização induzida no meio pelo campo eletromagnético incidente. Quando o campo elétrico é de baixa intensidade, podemos tratar essa polarização no regime linear, sendo a polarização induzida dada por:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \cdot \vec{E} \quad (1)$$

onde $\chi^{(1)}$ é a suscetibilidade elétrica de primeira ordem e E o campo elétrico incidente. Neste contexto, as cargas no meio são tratadas como osciladores harmônicos amortecidos. A suscetibilidade elétrica está diretamente relacionada com a absorção linear e com o índice de refração linear do material. Porém, quando o campo eletromagnético é de alta intensidade, da ordem do campo interatômico ($\sim 10^{-8} V/cm$), é possível notar o surgimento de efeitos não-lineares. Campos dessa ordem provocam uma polarização induzida no meio que deixa de ser linear e passa a ser função do campo elétrico, podendo ser descrita como:

$$\vec{P} = \epsilon_0 [\chi^{(1)} \cdot \vec{E} + \chi^{(2)} : \vec{E}\vec{E} + \chi^{(3)} :: \vec{E}\vec{E}\vec{E}] \quad (2)$$

onde $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ são, respectivamente, as susceptibilidades ópticas não-lineares de segunda e terceira ordem, no qual o primeiro é um tensor relacionado com fenômenos de geração de segundo harmônico, e o segundo com a absorção de dois fótons e refração não linear. A absorção de dois fótons está relacionada com a parte imaginária do tensor:

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

sendo β o coeficiente de absorção de dois fótons.

Ao longo dos anos, os materiais orgânicos têm sido muito estudados e utilizados nessa área da óptica não linear como materiais promissores para novas aplicações, devido às suas altas respostas não lineares, decorrente de algumas características estruturais. Estes materiais possibilitam a manipulação molecular, possuem uma estabilidade química e também nuvens eletrônicas que são altamente deformáveis quando incidida por um campo eletromagnético de alta intensidade. Estas nuvens eletrônicas são decorrentes das estruturas com conjugações π -, ou seja da alternância entre ligações simples e duplas e/ou triplas entre os carbonos. Estas ligações ocorrem fora do plano da molécula e permitem com que os elétrons π se desloquem por toda extensão da molécula. Além disso, é possível adicionar grupos doadores e aceitadores nestes materiais, possibilitando uma transferência de carga intramolecular que, em geral, leva a um aumento da polarizabilidade molecular, utilizando a estrutura π -conjugada como uma ponte.

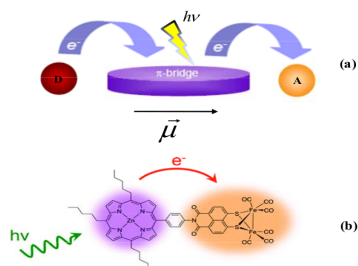


Figura 3.4 – Diagrama representativo de uma estrutura π -conjugada *push-pull*. Fig. adaptada da ref. (69).

Fig 1: Grupo doadores-aceitadores [3]

3. Aspectos Fundamentais

3.1. Absorção Linear e Fluorescência

A absorção de luz em moléculas orgânicas é um processo de transição de elétrons entre um orbital molecular do estado fundamental para um orbital do estado excitado. Para que essa transição ocorra é necessário que o sistema molecular receba a energia de um fóton que corresponde à diferença de energia entre esses estados. Normalmente, os orbitais moleculares envolvidos são os de maior energia (HOMO - *highest occupied molecular orbital*) relacionada com o estado fundamental, e o de menor energia (LUMO - *lowest unoccupied molecular orbital*) relacionado ao estado excitado. Geralmente os orbitais moleculares são descritos como uma combinação linear de orbitais atômicos e são classificados como σ e π . O primeiro está relacionado com o orbital que possui seu eixo de simetria paralela à direção da ligação, enquanto o segundo tem o eixo de simetria perpendicular à ligação, como mostra a Fig (2).

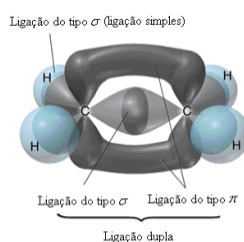


Fig 2: Ligação σ e π . [3]

A absorção linear das moléculas pode ser estudada pela absorbância ou transmitância da amostra em determinado comprimento de onda, dada por:

$$T = \frac{I_0}{I} \rightarrow A(\lambda) = -\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon(\lambda)dC \quad (4)$$

sendo conhecida como Lei de Beer-Lambert, onde a absorbância dependente do comprimento de onda está relacionada ao coeficiente de absorvidade molar (ε), dado em $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, ao caminho

óptico (d) em cm e a concentração da amostra (C) em mol/L. Após estar no estado excitado, a molécula deve relaxar para o estado fundamental, emitindo fótons ou não. O processo de relaxação do elétron do estado excitado para o fundamental, a partir da emissão de fótons, é chamado de fluorescência. Os processos de emissão e absorção podem ser ilustrados por um diagrama de Jablonski, como mostrado na Fig. 3 a-), assim como outros processos envolvidos.

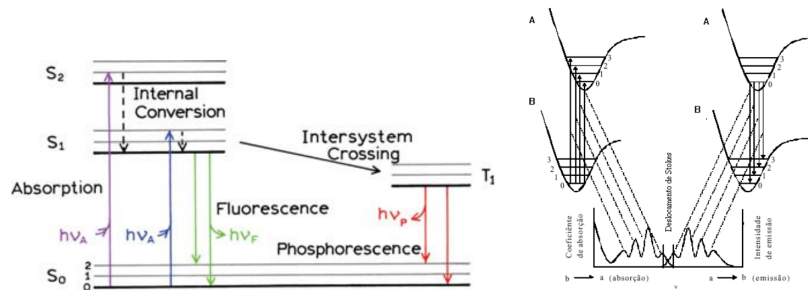


Fig 3: a-) Diagrama de Jablonski e b-) Princípio Franck-Condon. Fonte: [4] [5]

Cada estado eletrônico apresenta também níveis vibracionais, associados aos modos de vibração das moléculas. Quando ocorre a excitação do elétron e consequente transição eletrônica, ele tende a ir para o nível vibracional cuja função de onda seja similar com aquela do estado fundamental. Estas transições são representadas por linhas verticais, no diagrama da Fig. 3b -), entre os poços de energia potencial, para ilustrar o processo instantâneo da absorção da luz (princípio de Franck-Condon). Durante este processo, podem ocorrer perdas de energia por meios não radioativos, sem a emissão de fótons, processos que normalmente ocorrem dentro do próprio estado eletrônico. Assim, a fluorescência ocorre do menor nível de energia do estado excitado (regra de Kasha [4]). Por conta dessas perdas de energia, a emissão por fluorescência sempre ocorre de um comprimento de onda maior, menor energia, em relação ao de absorção. Assim, é definido o deslocamento de Stokes, dado pela diferença entre o comprimento de onda do pico da primeira banda de fluorescência e do pico da última banda de absorção, podendo ser dado também pela diferença do número de onda.

$$\Delta\lambda = \lambda_f - \lambda_a \text{ ou } \Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f = \frac{1}{\lambda_a} - \frac{1}{\lambda_f} \quad (5)$$

3.2. Solvatocromismo

A interação entre o momento de dipolo da molécula e do solvente podem influenciar os espectros de absorção e emissão. Para solventes apolares, é possível verificar um deslocamento do espectro de absorção para o vermelho, em comparação com o que ocorre para solventes polares.

Dependendo da escolha do solvente, existem alterações específicas, provenientes da presença de ligações de hidrogênio, como a variação do pH do meio, alterações estruturais na molécula, formação de agregados e outros fenômenos. Um modelo utilizado para este estudo é o modelo de solvatação de Onsager. Neste modelo, considera-se que o soluto fica envolvido por uma casca esférica de moléculas do solvente, sendo considerada como um meio contínuo. Dessa forma, o momento de dipolo do soluto tende a reorientar as da molécula do solvente, como ilustra a Fig. 4

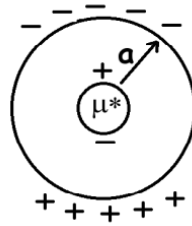


Fig 4: Modelo de Onsager [10]

Com isso, temos um momento de dipolo do soluto com uma outra energia associada sob a presença de um campo elétrico, afetando a diferença de energia dos estados excitado e fundamental. A partir dessa caracterização, é possível analisar a diferença de momento de dipolo do estado fundamental e do estado excitado pela equação de Lippert-Mataga:

$$\Delta\bar{v} = \bar{v}_a - \bar{v}_f = \frac{2}{hca^3} \left[\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1} - \frac{n^2-1}{2n^2+1} \right] |\Delta\mu_{01}|^2 \quad (6)$$

A função de polarizabilidade de Onsager é definida como

$$\Delta F(n, \epsilon) = \left[\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1} - \frac{n^2-1}{2n^2+1} \right] \quad (7)$$

Desta forma, graficando $\Delta F(n, \epsilon)$ em função do deslocamento de Stokes, podemos determinar $|\Delta\mu_{01}|^2$. Esta relação leva em conta tanto o índice de refração do solvente como a sua constante dielétrica. Com um acréscimo no n , haverá uma estabilização tanto do estado fundamental como do estado excitado pelo solvente, ocasionando uma queda na diferença de energia dos estados. No caso da diminuição do valor de ϵ , ocorre o mesmo processo, porém a queda de energia só acontece após a reorientação dos dipolos do solvente, sendo necessário a movimentação de toda a molécula. Como a estabilização é temporalmente dependente, os estados excitados se deslocam para energias mais baixas em um tempo comparável com o da reorientação. Porém existem outros parâmetros a serem considerados na Eq. 6, como o a^3 , sendo a o raio de uma esfera no qual o material está envolto dos solventes. Para calcular esse raio, é necessário recorrer à relação de Einstein-Smoluchowski [13]:

$$a^3 = \frac{3}{4\pi} \frac{\tau KT}{\eta \left(\frac{0.4}{r} - 1\right)} \quad (8)$$

onde τ é o tempo de vida do estado excitado, K é a constante de Boltzman, T é a temperatura ambiente, η é a viscosidade do solvente e r é o coeficiente da anisotropia de fluorescência.

3.3. Anisotropia, Eficiência Quântica e Tempo de Vida de Fluorescência

A anisotropia de fluorescência (r) é outra característica importante em sistemas moleculares. Esse parâmetro descreve uma relação entre a polarização da luz incidente, com a polarização da luz emitida pela amostra, estando ligado ao fato de existir momentos de dipolo de transição de absorção e fluorescência que dependem da estrutura molecular. Dependendo da orientação do momento de dipolo da molécula, ela irá absorver mais a luz com a mesma polarização. Assim, de certa forma, o estado excitado estará preferencialmente orientado, podendo ocorrer uma despolarização por alguns fatores envolvendo a própria estrutura. Da definição de anisotropia, temos que

$$r = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}} \quad (9)$$

sendo I_{\parallel} a intensidade de luz emitida com polarização paralela a luz incidente e I_{\perp} . Podemos notar que quando a anisotropia é próxima de zero, a emissão é despolarizada.

A eficiência quântica de fluorescência (EQF) é outro parâmetro muito interessante do ponto de vista das aplicações. Da sua definição, temos que é dada pela razão entre o número de fótons emitidos pelo número de fótons absorvidos ($\phi = \frac{\text{fótons}_{emi}}{\text{fótons}_{abs}}$). Assim, materiais com boa EQF tem como principal forma de emissão de energia a fluorescência, havendo pouca perda por processos não radioativos, fazendo com que o brilho da emissão seja forte. Então, dependendo da aplicação, um material com alta EQF é necessário. Da definição, podemos descrever a eficiência a partir da taxa de emissão do fluoróforo (Γ) e a taxa de decaimento dos processos não radioativos (k_{nr}) até o estado fundamental:

$$Q = \frac{\Gamma}{\Gamma + k_{nr}} \quad (10)$$

Por fim, o tempo de vida (τ_f) do estado excitado determina o tempo médio que as moléculas passam no estado excitado antes de retornar ao fundamental, ou seja, o tempo característico de relaxação do estado excitado para o fundamental. Para seu cálculo, são usadas medidas de

fluorescência resolvidas no tempo, considerando que a população no estado excitado decai com relação à Γ e k_{nr} . Porém, experimentalmente podemos apenas monitorar as taxas de decaimento radioativo do fluoróforo e não da população ($n(t)$). Considerando um decaimento simples, sendo $I(t)$ a intensidade da fluorescência pelo tempo, I_0 a intensidade inicial, e t_f o tempo de vida de fluorescência podemos assumir que:

$$I(t) = I_0 e^{\frac{-t}{\tau_f}} \quad (11)$$

onde τ_f é

$$\tau_f = \frac{1}{\Gamma + k_{nr}} \quad (12)$$

Podemos notar que quando se tem um valor alto para EQF o Γ é grande, então o tempo de vida é normalmente pequeno (ordem de 1 ns). Porém, nem sempre a fluorescência ocorre nesse tempo, podendo ser maior ou menor.

3.4. Absorção Multifotônica

Como explicado anteriormente, a absorção linear ocorre quando há a transferência do elétron do estado fundamental para um estado excitado, através da absorção de um fóton de energia igual à diferença de energia entre esses estados. Porém, mesmo se um material for excitado com fótons que não possuem energia correspondente à diferença de energia entre estados do material, ainda é possível ocorrer a transição eletrônica. Nesse processo pode haver a absorção de um primeiro fóton, gerando um estado intermediário virtual, de tal forma que com a absorção de um segundo fóton ocorra a transição eletrônica, sendo a soma de energia dos dois fótons equivalente à diferença total entre os estados eletrônicos. Este processo é chamado de absorção de dois fótons; porém, este conceito pode ser estendido para 3 fótons ou mais, conforme esquematizado na Fig. 5 (b).

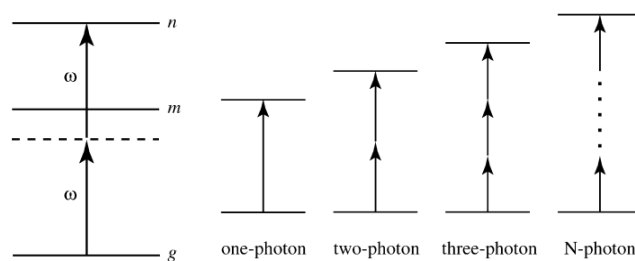


Fig 5: (a) Absorção de dois fótons (A2F) e (b) Absorção Multifotônica. [11]

Este processo tem uma baixa probabilidade de ocorrer, então é necessário fontes luminosas de alta intensidade, como os lasers pulsados de femtossegundos. Por conta dessa baixa probabilidade, este evento ocorre apenas no foco do feixe, onde a intensidade é mais alta, levando a um alto confinamento espacial da excitação, Fig 6, interessante para aplicações.

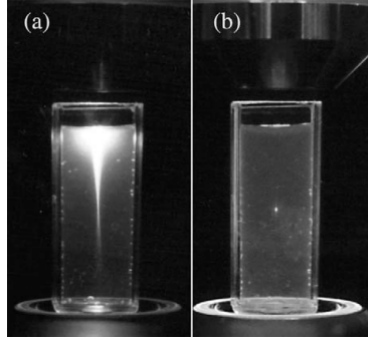


Fig 6: Absorção linear (a) e de dois fótons (b) na solução. [11]

No regime da óptica não linear a absorção do material passa a depender da intensidade do campo, podendo ser escrita como :

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 I + \alpha_2 I^2 + \dots + \alpha_n I^{n-1} \quad (13)$$

sendo α_n o coeficiente de absorção de n fótons do material. A partir disso, é possível descrever as intensidades na saída e na entrada da amostra usando.

$$\frac{dI(z,r,t)}{dz} = -\alpha_n I^n(z,r,t) \quad (14)$$

com a solução genérica dada por:

$$I_s(z,r,t) = \frac{I_E(z,r,t)}{\sqrt[n-1]{1+(n-1)\alpha_n L I_E^{n-1}(z,r,t)}} \quad (15)$$

sendo $I_s(z,r,t)$ e $I_E(z,r,t)$ intensidades na saída e na entrada da amostra, respectivamente, e L a espessura do material.

De acordo com a regra de seleção, para uma molécula centrossimétrica, como é o caso do perileno, as transições permitidas por um fóton não são permitidas para 2 fótons e vice-versa. Assim, espera-se que as bandas de absorção linear e de dois fótons estejam localizadas em posições espectrais distintas.

4. Materiais e Métodos

4.1. Perileno

O perileno, cuja estrutura molecular é apresentada na Fig. 7, é um hidrocarboneto aromático policíclico com 20 átomos de carbono, com fórmula química $C_{20}H_{12}$. Este composto, que possui massa molar de $252,3 \text{ g mol}^{-1}$, foi adquirido da Acrõs Organics (pureza 99%+). Os solventes utilizados nesta parte do projeto são: toluol, diclorometano (DCM) e clorofórmio.

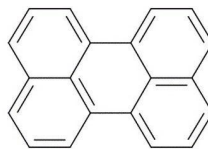


Fig. 7: Estrutura molecular do Perileno

4.2. Propriedades Lineares

4.2.1. Absorção Linear, Fluorescência

Para medir a absorção linear foi utilizado um espectrômetro UV-1800 Shimadzu, com a amostra colocada em uma cubeta de 2 mm de caminho óptico. Para as medidas de fluorescência, foi utilizado o equipamento F-7000 Hitachi, com lâmpada de Xe-He. A solução caracterizada foi obtida a partir de uma solução concentrada ($\sim 10^{-2} M$) do perileno em toluol, DCM e clorofórmio. Em seguida, foi feita a diluição até chegar em soluções com concentrações por volta de $10^{-5} M$ (toluol), para que não houvesse saturação na leitura dos equipamentos. Já nas soluções de DCM e clorofórmio, foi necessário realizar outra diluição, já que era possível ver no espectro que estava havendo reabsorção. Então, para DCM foi utilizado concentração de aproximadamente $10^{-6} M$ e $10^{-5} M$ para o clorofórmio.

4.2.2. Anisotropia de Fluorescência

Experimentalmente é necessário realizar algumas alterações na relação de anisotropia dada pela Eq. 9, por conta dos equipamentos utilizados e das medições feitas, tal que:

$$r = \frac{I_{vv} - GI_{vh}}{I_{vv} + 2GI_{vh}}, \quad G = \frac{I_{hv}}{I_{hh}} \quad (16)$$

onde I_{ij} é a intensidade da luz emitida pela amostra, com i sendo a direção do polarizador da luz incidente e j do polarizador da luz emitida, e G o fator de correção do equipamento utilizado. O equipamento utilizado foi o F-7000 Hitachi, com formato L. Este formato utiliza apenas um canal de emissão, sendo necessário alterar os polarizadores em cada medida realizada. As soluções utilizadas foram preparadas com uma gota da solução concentrada e diluída com o solvente

desejado, na própria cubeta. Foi medido o espectro de absorção para confirmar se havia saturação e em seguida foram realizadas as medidas.

4.2.3. Eficiência Quântica de Fluorescência

Para determinar a EQF foi utilizado o método de Brower [5], método este que necessita do conhecimento da eficiência quântica de outra amostra, sendo definido da seguinte forma:

$$\Phi = \Phi_{ref} \frac{\int F(\lambda) d\lambda}{\int F_{ref}(\lambda) d\lambda} \frac{f_{ref} n^2}{f n_{ref}^2}, f = 1 - 10^{A(\lambda)} \quad (17)$$

O índice “ref” na Eq. (17) é referente à amostra de comparação (referência), que nesse caso foi o estilbena dissolvido em metanol, que possui eficiência quântica por volta de 94%. $F(\lambda)$ é a intensidade da fluorescência em função do comprimento de onda, n o índice de refração dos solventes e $A(\lambda)$ a absorbância no comprimento de onda de excitação ($\lambda = 300 \text{ nm}$). Para que não houvesse divergência nos resultados, os parâmetros utilizados no equipamento foram devidamente anotados e as medições foram realizadas seguindo os mesmos esquemas. Além disso, foram realizados no mesmo dia para que não houvesse alteração na estabilidade do equipamento ou qualquer outra alteração que pudesse prejudicar os resultados.

4.2.4. Tempo de Vida de Fluorescência

Tempo de vida de fluorescência foi medido utilizando o sistema laser Pharos (~200 fs, centrado em 1030 nm e taxa de repetição 1 MHz), usando um fotodetector com resolução temporal 700 ps e um osciloscópio digital com largura de banda de 1GHz, resultando em uma função resposta instrumental - *Instrument Response Function* - (IRF) com duração de ns, que é usado como referência do instrumento. Para analisar o tempo de vida de fluorescência da mesma magnitude, é preciso convoluir um modelo de fluorescência com o IRF para inferir τ_f . Assim, consideramos um modelo com duas exponenciais, uma para o tempo de vida curto ($\tau_f < 1 \text{ ns}$) com fator pré exponencial relativo (r_s) e a outra representando o decaimento da fluorescência (τ_f), dado por:

$$I_f(t) = (e^{-\frac{t}{\tau_r}} + r_s e^{-\frac{t}{\tau_s}}) \oplus IRF(t) \quad (18)$$

Assim, é possível fazer os cálculos usando o programa de LabView desenvolvido por um dos estudantes do grupo.

4.3. Varredura-Z (Z-scan)

Para análise da absorção de dois fótons, foi utilizado a técnica de varredura-Z (Z-scan), introduzida por Sheike-Bahae [2]. Esta técnica, já foi consolidada na área de óptica não linear e apresenta uma maneira simples de obter os dados desejados. A técnica consiste em medir a transmitância de uma amostra à medida em que é varrida ao longo de um feixe focalizado, conforme esquema apresentado na Fig. 8.

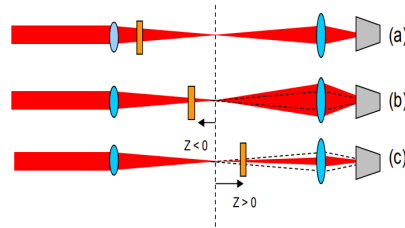


Fig. 8: Representação da técnica de Z-scan. Fonte [3]

A partir das intensidades na saída (Eq. 15) e na entrada da amostra, considerando um feixe Gaussiano, é possível escrever as potências, integrando sob a área na coordenada radial do feixe. A posição da amostra é variada no eixo z (onde o feixe é focalizado), permitindo obter a transmitância normalizada, ou seja, a integral da potência transmitida em uma dada posição dividida pela integral da potência transmitida quando a amostra está distante do foco. Dessa forma, efeitos lineares que ocorrem durante a medida são eliminados. Considerando então um processo de absorção de dois fótons ($n=2$), chegamos na seguinte relação:

$$TN_{A2F}(z) = \frac{1}{\sqrt{\pi}q_0(z,0)} \int_{-\infty}^{+\infty} \ln[1 + q_0(z,0)e^{-\tau^2}] d\tau, \text{ com } q_0 = \beta I_0 L \left(1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2\right)^{-1} \quad (19)$$

onde β é o coeficiente de absorção de dois fótons, L a espessura da amostra, z_0 o parâmetro confocal do feixe e z a posição da amostra. Finalmente, podemos escrever relação entre o coeficiente de absorção de dois fótons e a seção de choque como sendo dada por:

$$\sigma_{A2F} = \frac{\alpha_2(h\nu)}{N_0} \quad (20)$$

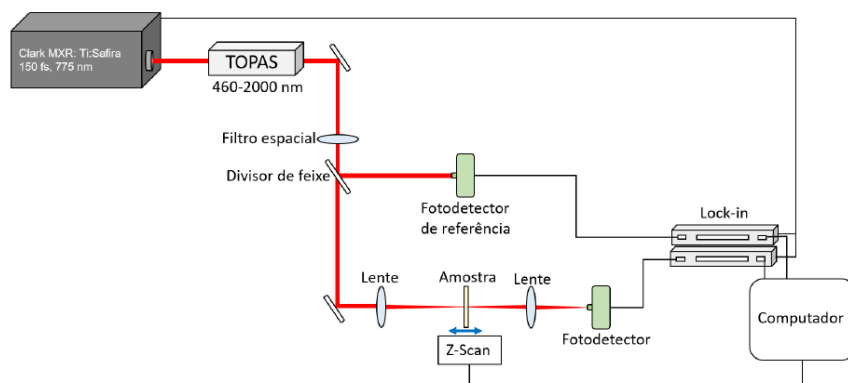


Fig. 9: Esquema experimental Z-scan. Fonte [9]

No experimento de Z-scan (Fig. 9), foi utilizado o sistema de laser Pharos (Ti:Safira), que emite pulsos de 200-fs centrados em 1030 nm, com taxa de repetição de 750 Hz. O feixe laser passa por um amplificador paramétrico (TOPAS) que permite gerar comprimentos de onda de 460 até 2200 nm. Além disso, o feixe passa por uma configuração de espelhos e um filtro espacial, que garante que o feixe tenha um perfil aproximadamente Gaussiano. Após passar em um divisor de feixe, para que possamos captar um sinal de referência em um fotodetector, a outra parte do feixe segue por espelhos que vão direcionar para uma lente convergente. Então, o feixe passará na amostra onde ocorrerão os processos não lineares. A amostra é transladada através de um estágio acoplado a um motor de passos (0,017 cm/passos), obtendo assim a curva experimental. A partir das medidas se obtém um gráfico da transmitância normalizada em função da posição. O ajuste das curvas de varredura-Z, por um programa de LabView desenvolvido no grupo, nos permite determinar a seção de choque da absorção de dois fótons do material para cada comprimento de onda.

5. Resultados e Discussão

5.1. Propriedades Lineares

Na Fig. 10 a-), são apresentados os espectros de absorção (curva preta) e emissão (curva tracejada) do perileno em toluol, juntamente com os resultados obtidos para a anisotropia de fluorescência (curva azul). É possível notar que existem três picos na banda de absorção (439 nm, 412 nm, 390 nm), os quais estão relacionados com as progressões vibracionais da estrutura molecular. Isso foi confirmada pela anisotropia ($r = 0,01$), que se mostra constante nesse intervalo de comprimentos de onda, ou seja, representa a transição eletrônica entre apenas dois estados, sendo o fundamental e o primeiro estado excitado. A absorvidade molar teve seu maior valor ($2,84 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) em 439 nm. Destes dados, é possível esquematizar um diagrama

de Jablonski simples para entender as transições do perileno Fig. 10 b-), representando apenas dois estados e os seus níveis vibracionais.

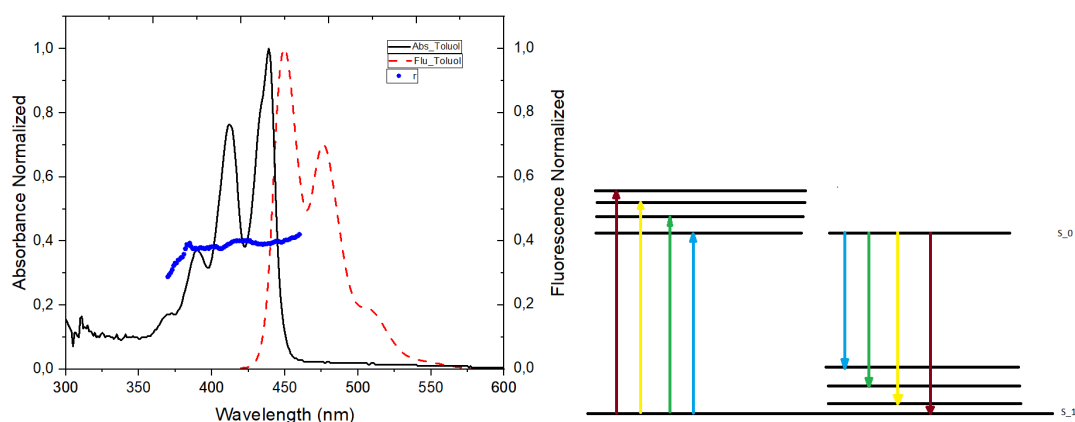


Fig. 10: a-) Espectro de Absorção (linha sólida) e Fluorescência (linha tracejada) do perileno em Toluol e b-) Diagrama de Jablonski de absorção e emissão do perileno.

Os experimentos foram repetidos para o perileno em diclorometano (DCM), conforme mostra a Fig. 11. Tendo em vista que o DCM é um solvente com polaridade diferente, podemos antecipar alterações nos resultados. Como observado na Fig. 11, novamente há três picos (438 nm, 411 nm, 389 nm), que se encontram deslocados para o azul em relação a Fig. 10 (solução em toluol), assim como uma anisotropia, próxima de zero ($r = -0,003$), que confirma que a banda está relacionada apenas com os estados fundamental e excitado. A absorvidade molar nesse caso foi de $8,45 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ em 438 nm.

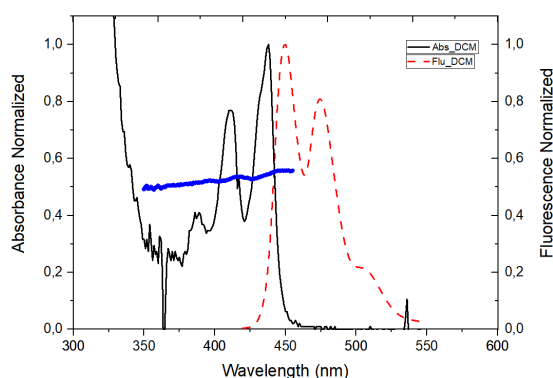


Fig. 11: Espectro de Absorção (linha sólida) e Fluorescência (linha tracejada) do perileno em DCM.

A Fig. 12 mostra os resultados obtidos para a solução preparada em clorofórmio. Assim como nos casos anteriores, existem três picos (438 nm, 411 nm, 389 nm) relacionados com a mesma transição de estado, conforme confirmado pela a anisotropia ($r = 0,002$). A absorvidade molar máxima nesse caso foi de $7 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ em 438 nm.

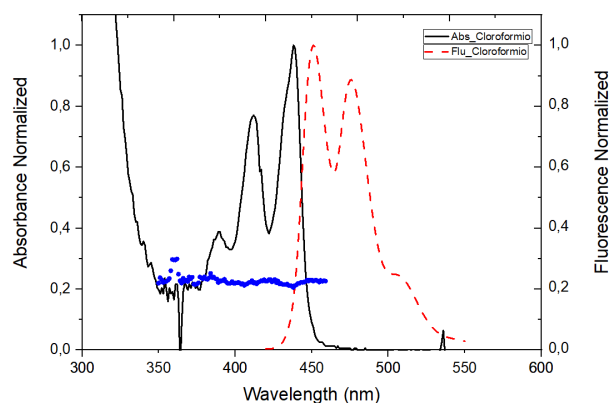


Fig. 12: Espectro de Absorção (linha sólida) e Fluorescência (linha tracejada) do perileno em Clorofórmio.

As linhas tracejadas das Fig. 10-12 apresentam o espectro de fluorescência, no qual podemos notar uma banda de fluorescência entre 450 nm e 525 nm. O deslocamento da fluorescência entre os solventes foi pequeno, variando novamente cerca de 2 nm entre o clorofórmio e o toluol. Porém, neste caso, houve uma diferença razoável na magnitude do segundo pico de fluorescência. O comprimento de onda utilizado para excitar a molécula foi de 430 nm, utilizando o pico de maior absorção do material.

Adicionamos os três espectros juntos para que possamos comparar os comprimentos de onda da absorção e fluorescência máxima, estudando a influência do solvente na absorção da molécula. Como a polaridade dos solventes é diferente, esperava-se uma alteração maior nos comprimentos de onda. Porém, para os solventes que contêm cloro os espectros de absorção são bastante similares e em comparação com o toluol.

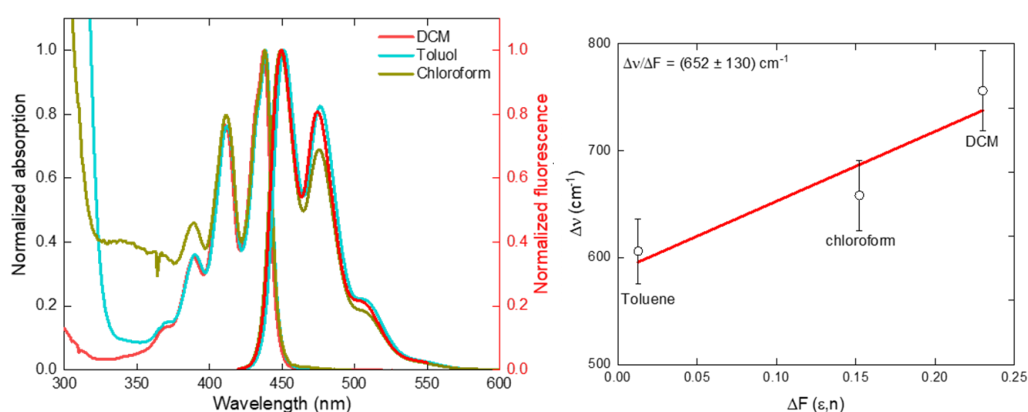


Fig. 13: a-) Espectro de Absorção e Fluorescência do perileno nos três solventes e b-) Regressão linear do gráfico de deslocamento de Stokes pela função de polarizabilidade de Onsager

A partir desses resultados, calculamos os deslocamentos de Stokes ($\Delta\nu$) para cada solvente. Assim, apresentamos na Fig. 13 b-) um gráfico de $\Delta\nu$, em número de onda, como função de

polarizabilidade de Onsager (ΔF), a função que considera o índice de refração e a constante dielétrica do material. Fazendo a regressão linear dos dados obtidos é possível encontrar o coeficiente angular da reta, que é usado para o cálculo do $\Delta\mu_{01}$, usando a Eq. (6). Tais resultados são apresentados na Tabela 1. No gráfico da Fig. 13 b-), notamos ainda que solventes com maior ΔF apresentaram maior deslocamento de Stokes. Apesar do Stoke *shift*, em comprimento de onda, ser pequeno entre os solventes, é possível observar que a diferença de momento de dipolo entre o estado fundamental e o estado excitado ($\Delta\mu_{01}$) é considerável. Observa-se ainda que o valor do raio de solvatação a^3 (Eq. (8)) é equivalente para os três solventes, conforme mostrado na Tabela 1. Ainda, a alta eficiência quântica de fluorescência (Φ) apresentada pela solução em toluol é condizente com a sua baixa taxa não radioativa (k_{nr}), uma vez que ao se ter uma grande perda para processos não radioativos, a emissão por fluorescência será menor e, conseqüentemente, a eficiência quântica. No caso dos solventes com cloro, é possível notar um valor similar no tempo de vida, mas distintos nos valores de EQF e do raio da cavidade no qual está inserida. Portanto, o perileno em solução de toluol foi o que apresentou as melhores respostas lineares, principalmente em características importantes para aplicações, como a eficiência quântica de fluorescência.

Tabela 1. Propriedades fotofísicas do perileno nos diferentes solventes.

Molecule	DCM	Toluol	Chloroform
$\tau(ns)$	3.9 ± 0.3	4.7 ± 0.5	3.5 ± 0.5
$\Phi(\%)$	31 ± 3	41 ± 4	23 ± 2
$k_{nr}(ns^{-1})$	0.17 ± 0.02	0.13 ± 0.01	0.22 ± 0.02
$a^3(A^\circ)$	300 ± 90	310 ± 90	270 ± 80
$\Delta\mu_{01}(D)$	4.4 ± 0.8	4.5 ± 0.9	4.2 ± 0.8

5.2. Varredura Z (Z-scan)

Para o estudo da absorção de dois fótons, a partir das curvas de Z-scan foi possível determinar o valor da seção de choque de absorção de dois fótons para cada comprimento de onda. Assim, é possível obter o espectro da seção de choque de A2F (círculos abertos) apresentados na Fig. 14-16 (círculos abertos). As linhas sólidas nas Figs. 14-16 correspondem ao espectro de absorção linear normalizada. Para a solução em clorofórmio (Fig. 14), podemos observar uma banda no espectro de dois fótons entre 570 nm e 670 nm, que corresponde às bandas no espectro linear entre 285 nm e 335 nm. O maior valor observado para a seção de choque de A2F foi por volta de 24 GM em 610 nm ($\sim 2,03$ eV). Por ser uma molécula centrossimétrica, de acordo com a regra de

seleção, estados permitidos por dois fótons serão proibidos por um fóton, havendo ainda um engrandecimento ressonante quando a banda de dois fótons se aproxima da banda de absorção de um fóton. Pode-se ainda observar que a progressão vibrônica, bastante clara no espectro linear, não aparece no espectro de dois fótons. Neste espectro, na banda de dois fótons há uma sobreposição com o engrandecimento ressonante, resultando no espectro da seção de choque de dois fótons apresentada na Fig. 14.

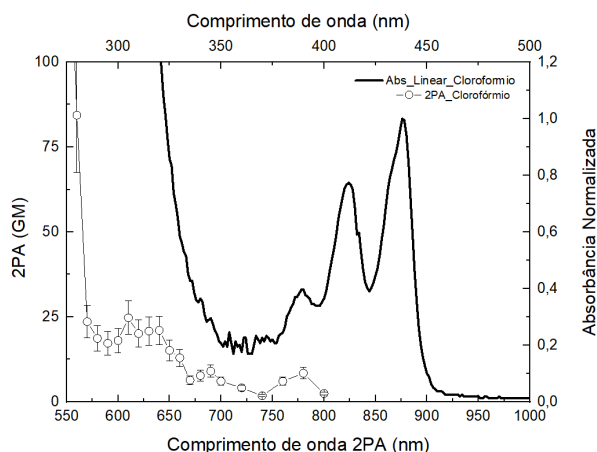


Fig. 14 : Espectro de Absorção linear e A2F do clorofórmio.

Para o caso da amostra em DCM (Fig. 15), os resultados obtidos foram parecidos com os do clorofórmio. O maior valor da seção de choque de A2F para a solução com DCM foi por volta de 25 GM em 640 nm ($\sim 1,94$ eV). Os valores encontrados para esta solução estão condizentes com os valores encontrados na literatura [12]. Diferente do espectro da Fig. 14, a molécula em DCM não apresenta uma superposição da banda de dois fótons e o engrandecimento ressonante.

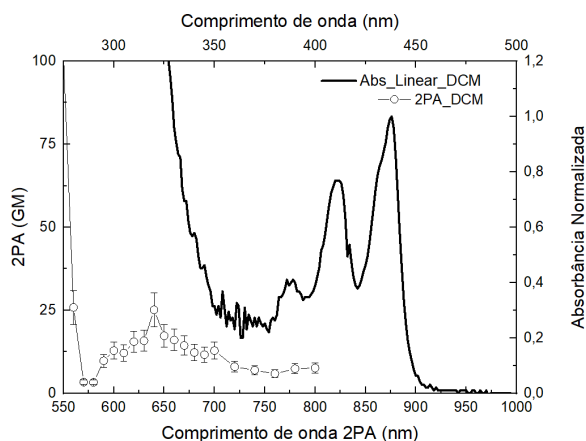


Fig. 15: Espectro de Absorção linear e A2F do perileno em DCM.

Por fim, para a solução de Toluol (Fig. 16) podemos notar uma banda semelhante à apresentada da amostra em DCM, por volta de 570 nm e 700 nm, tendo o maior valor de seção de

choque de 27 GM em 640 nm ($\sim 1,94$ eV). A solução com toluol foi a que apresentou uma seção de choque semelhante às outras duas soluções, porém com formato mais parecido com o material dissolvido em DCM.

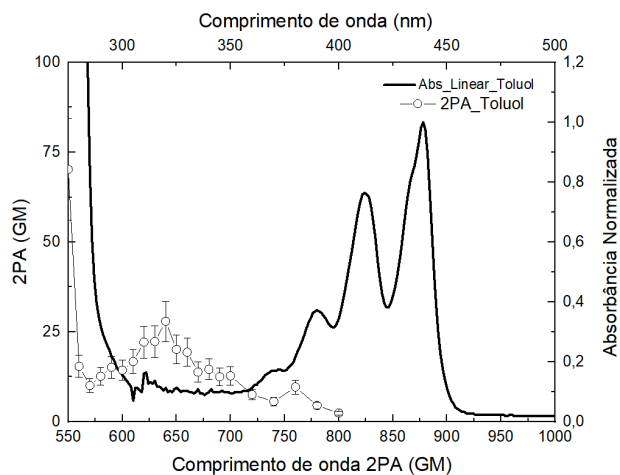


Fig. 16: Espectro de Absorção linear e A2F do perileno em Toluol.

6. Conclusão e Considerações Finais

Neste trabalho buscou-se estudar diferentes propriedades ópticas lineares (absorção, fluorescência, anisotropia de fluorescência, eficiência quântica de fluorescência, tempo de vida de fluorescência) além da propriedade não linear, especificamente a absorção de dois fótons, em perileno, alterando o solvente utilizado na preparação da amostra.

Das características lineares, foi possível observar espectros de absorção com picos bem definidos das progressões vibrônicas referentes a um mesmo estado excitado. Era esperado uma diferença maior entre os deslocamentos de Stokes das soluções, por conta da alteração do solvente. Das outras propriedades, a que apresentou maior diferença foi a eficiência quântica de fluorescência, sendo a solução em toluol com as melhores respostas, interessante para aplicações. Apesar disso, podemos notar que para os outros solventes, o perileno ainda apresentou valores relevantes.

Da absorção de dois fótons, os resultados mostram que não houve diferença significativa entre os espectros de A2F para o perileno em diferentes solventes, que apresentaram valores de seção de choque máximo da ordem de 25 GM em torno de 630 nm. Isso deve estar relacionado ao fato dos solventes utilizados apresentarem polaridades não muito distintas, ou mesmo dada a rigidez estrutural do perileno, de tal forma que o solvente não afeta fortemente suas propriedades não lineares.

Referências

- [1] P. N. Prasad, and D. J. Willians: *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, Wiley-Interscience, New York, 1991.
- [2] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T.H Wei, D.J Hagan, E W. Van Stryland: *Ieee Journal of Quantum Electronics* 26, 760-69 (1990).
- [3] VIVAS, M. G. Relação entre a estrutura molecular e as propriedades de absorção de multi-fótons em compostos orgânicos π -conjugados.2011.177p.Tese(Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos,2011.
- [4] Lakowicz Albrecht C Joseph R. *Principles of fluorescence spectroscopy*, 3rd Edition. *Anal Bioanal Chem* 2008;390:1223–4.
- [5] A. M. Brouwer. Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution. PhD thesis, 2011.
- [6] V. M. Divac, D. Šakić, T. Weitner, and M. Gabričević, “Solvent effects on the absorption and fluorescence spectra of Zaleplon: Determination of ground and excited state dipole moments,” *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 212, pp. 356–362, 2019, doi: 10.1016/j.saa.2019.01.023.
- [7] GALINDO, Danyellen Dheyniffer Monteiro. “Estudo da dinâmica de interação soluto-solvente nas propriedades fotofísicas do perileno”. 2019. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Física Computacional) - Universidade de São Paulo, [S. l.], 2019.
- [8] F. Zhang et al., “Self-assembly, optical and electrical properties of perylene diimide dyes bearing unsymmetrical substituents at bay position,” *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–11, 2018, doi: 10.1038/s41598-018-26502-5.
- [9] GALINDO, Danyellen Dheyniffer Monteiro. “A técnica de Varredura Z”. 2021. Apresentação no Grupo de Óptica não-linear do IFSC, USP.
- [10] TAKARA, Marcelo. Propriedades ópticas de absorção e emissão fluorescente do ácido orto-aminobenzóico e seus derivados em meio solvente. 2006. Tese (Doutorado em Física Aplicada à Medicina e Biologia) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2006. doi:10.11606/T.59.2006.tde-20042010-171410. Acesso em: 2023-04-13.
- [11] BOYD, R. W. ., *Nonlinear optics*. 3^o ed, Burlington, MA: Academic Press, 2008. p. 578.
- [12] Vivas, M. G.; Diaz, C.; Echevarria, L.; Mendonca, C. R.; Hernández, F. E.; De Boni, L. Two-Photon Circular-Linear Dichroism of Perylene in Solution: A Theoretical-Experimental Study. *J. Phys. Chem. B* 2013, 117 (9), 2742– 2747, DOI: 10.1021/jp311065n
- [13] Islam, M.A. Einstein–Smoluchowski Diffusion Equation: A Discussion. *Phys. Scr.* 2004, 70, 120–125.