

Utz Wolfgang Täuber

Corantes com transferência protônica em
meios poliméricos como meio ativo
para sistemas de laser

*Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do
título de Doutor em Física*

Universidade Federal Fluminense
Instituto de Física

Orientador: Dr. Carlos Eduardo Fellows
Co-orientador: Dr. Carlos Eduardo Martins Carvalho

Niterói - Rio de Janeiro

2006

Agradecimentos

Nestes quatro anos que trabalhei no Instituto de Física da UFF, recebi apoio de várias pessoas. Agradeço a todas elas e em particular

- ao Carlos Eduardo Fellows, por ter aceitado, orientado e agüentado o alemão paraguaio – foi um grande prazer ter trabalhado no seu laboratório,
- ao Carlos Eduardo Carvalho não somente por ser meu co-orientador, mas também como ótimo professor que ensinou os conceitos da fotoquímica assim como pronunciar o nome de qualquer substancia química de até 50 letras,
- ao Cláudio Carvalhaes por ter implementado o modelo e por todas as discussões,
- à Sonia Bertolotti pela hospitalidade e ajuda durante as medidas na Universidade Nacional de Rio Cuarto, Argentina,
- ao Roberto por ser um ótimo companheiro dentro e fora do laboratório,
- à Andréia por ter corrigido a tese e pelas conversas além da física,
- ao Marcio por ter resolvido os diversos problemas de eletrônica no laboratório,
- à Priscila com qual eu conheci a carioca mais carioca dos cariocas,
- aos professores Paulo Acioly e Tsui por terem ajudado em várias situações durante minha tese,
- aos professores Alex (UFF) e Jürgen Eichler (TFH Berlin) por terem estabelecido o meu primeiro contato com a UFF,
- ao Picanço, Marisa, Cadu, Odilon, Pedro, Barbara, Altivo, Zé Augusto, Leonardo, Artur e os outros amigos e colegas por ensinaram cada um por si um pouquinho da língua e do jeito brasileiro,
- a todos os professores e funcionários do IF em particular a Luana e João da pós-graduação e ao Edmilson, Sergio e Nelson da oficina mecânica,
- ao Prof. Brinn e Leonice da UFRJ, Prof. Tellez da PUC e Prof. Quina da USP pelo apoio nas medidas dos espectros,
- aos meus pais, die mich auf meinem Lebensweg immer unterstützt haben, auch bei der verrückten Idee in fast 10 000 km Entfernung südlich des Äquators zu promovieren.
- Quero agradecer especialmente à Crícia pelos quatro anos felizes na escuridão do laboratório e na clareza da vida, por ter sido meu eixo “x” e por ter transformado o texto desta tese de portalemão para o português. Espero que possa devolver o seu apoio nos próximos meses. Te amo!

Resumo

Neste trabalho estudamos as características espectroscópicas e fotofísicas dos corantes 2-(2'-hidroxifenil)benzimidazola e 2-(2'-hidroxi-5'-clorofenil) benzimidazola dissolvidos em matrizes poliméricas sólidas. Estes corantes apresentam uma transferência protônica intramolecular no estado excitado (TPIEE). Como polímeros são usados o poli(metacrilato de metila) (PMMA), o poliestireno (PS) e o copolímero poli(estireno-metacrilato de metila) (PS-co-PMMA).

Além das investigações espectroscópicas, as amostras foram utilizadas como meio ativo para a geração de emissão espontânea amplificada (ASE). As características da emissão e a fotodepleção dos corantes na matriz foram observadas. As amostras de copolímero que nunca foram usadas como matriz, apresentam a maior eficiência e menor fotodepleção. Por outro lado, o PMMA, um polímero muito usado como solvente de corantes, mostra a maior fotodepleção. A comparação entre os parâmetros fotofísicos das amostras e os resultados experimentais indica uma forte influência da seção de choque de emissão na eficiência da emissão e fotodepleção.

Neste trabalho foi desenvolvido um modelo cinético para analisar as observações experimentais. Devido às condições experimentais, que permitem somente processos de primeira ordem, o modelo usa um sistema de seis níveis de energia para as moléculas, sendo estes os primeiros estados excitados singletos e tripletos e os estados fundamentais da forma normal e tautômero. Os cálculos reproduzem a forma temporal da emissão ASE de forma excelente. A fotodepleção, que é introduzida no modelo como fotodegradação partindo do estado superior da emissão ASE, é reproduzida corretamente para a maioria das amostras. Os resultados mostram que a razão entre a seção de choque de emissão e de reabsorção é crucial tanto para a eficiência da emissão quanto para a fotodepleção.

Abstract

In the present work we studied the characteristics of the dyes 2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole (HPBI) and 2-(2'-hydroxy-5'-chloro)benzimidazole (Cl-HPBI) dissolved in solid polymeric hosts. These dye molecules show an excited state intramolecular proton transfer (ESIPT). The polymers used as host materials are polymethylmetacrylate (PMMA), polystyrene (PS) and the alternating copolymer PS-co-PMMA.

Apart from their role in spectroscopic investigations, the samples were also used as active material to produce Amplified Spontaneous Emission (ASE). The emission and photodepletion characteristics of the dyes in the host material were observed. The samples of the PS-co-PMMA copolymer, a polymer that has never been used before as host material, show major efficiency and minimal photodepletion. On the other hand, the dyes in PMMA, a polymer that is widely used as a solvent for dyes, show major photodepletion. A comparison of the photophysical parameters of the samples with the experimental results indicate that the emission cross section has a great influence on emission efficiency and photodepletion.

A kinetic model was developed in this work to analyze the experimental observations. Due to the experimental conditions that allow only first order processes, the model consists of six energy levels of the molecules, these being the following: the first excited singlet and triplet levels as well as the ground levels of normal and tautomer forms of the molecule. The model accurately reproduces the temporal profiles of the ASE. Experimentally observed photodepletion, introduced in the model as photodegradation starting from the upper emission level, is reproduced very well for most of the samples. The results of the calculations show that the ratio between the cross section of emission and reabsorption of emission wavelength is crucial for both efficiency and photodepletion.

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Motivação.....	2
1.2	Um breve histórico.....	2
1.3	ASE e Laser.....	3
1.4	Transferência protônica.....	7
1.5	Fotodepleção.....	9
1.6	Parâmetros fotofísicos.....	11
1.6.1	Seção de choque de absorção.....	11
1.6.2	Seção de choque de emissão e rendimento quântico.....	11
1.6.3	Tempo de vida.....	13
1.6.4	Medidas da anisotropia.....	13
1.7	As amostras.....	16
1.7.1	Os corantes.....	16
1.7.2	Os polímeros.....	17
2	Métodos experimentais.....	20
2.1	Preparação das amostras.....	20
2.2	Parâmetros fotofísicos.....	22
2.2.1	Seção de choque de absorção.....	22
2.2.2	Seção de choque de emissão e rendimento quântico.....	23
2.2.3	Tempo de vida de fluorescência.....	23
2.2.4	Medidas de anisotropia estática.....	24
2.3	O laser de nitrogênio como laser de bombeamento.....	25
2.3.1	Pré-ionização.....	25
2.3.2	A construção do laser de nitrogênio.....	26
2.4	Emissão Estimulada e Depleção.....	28
2.4.1	Laser de corante em líquido.....	28
2.4.2	ASE e fotodepleção em polímeros.....	31
2.4.3	Medidas de intensidades.....	32

2.4.4	Gravação dos espectros	33
2.4.5	Perfil e divergência do feixe do laser	34
3	Modelagem cinética da emissão	35
3.1	Introdução	35
3.2	Processos fotofísicos em corantes orgânicos	35
3.3	O sistema de equações	41
3.4	Análise geral dos resultados dos cálculos	47
3.5	Análise da variação dos parâmetros fotofísicos para a fotodepleção	49
4	Resultados e Discussão	58
4.1	Parâmetros Fotofísicos	58
4.2	Pré-ionização do Laser de Nitrogênio	64
4.3	Emissão espontânea amplificada (ASE)	67
4.4	Fotodepleção	68
4.5	Comparação Modelo - Experimento	76
4.6	Estrutura molecular	83
5	Conclusão	86
	Anexo A <i>Relações entre os coeficientes de Einstein A_{10}, B_{10} e B_{01}</i>	89
	Anexo B <i>Determinação da seção de choque de emissão estimulada a partir do espectro de emissão</i>	91
	Referências	93

Lista de Figuras

Figura 1.1 Processos de interação da radiação com a matéria em um sistema de dois níveis.....	3
Figura 1.2 Espectros de absorção e emissão de HPBI dissolvido em uma mistura de 80% de acetonitrila e 20% de isopropanol. Neste meio o HPBI emite na forma normal e tautômera.	8
Figura 1.3 Esquema de níveis de energia simplificado de uma molécula com transferência protônica	9
Figura 1.4 Os processos de desativação do estado excitado do tautômero	13
Figura 1.5 Estrutura química dos corantes usados. X=H: 2-(2'-hidroxifenil)benzimidazola (HPBI) X=Cl: 2-(2'-hidroxi-5'-clorofenil)benzimidazola (Cl-HPBI)	16
Figura 1.6 Estrutura dos três isômeros possíveis da forma normal (enol) e a forma tautômera (ceto).....	17
Figura 1.7 Estrutura das unidades monoméricas dos polímeros Polimetacrilato de metila (PMMA), Poliestireno (PS) e o copolímero Poliestireno-Polimetacrilato de metila (PS-co-PMMA)	18
Figura 2.1 Foto dos blocos 1 a 6 (de esquerda para a direita) com a superfície tratada para frente	22
Figura 2.2 Construção do laser de nitrogênio, a) circuito, b) canal de descarga com eletrodos e dispositivos de pré-ionização, c) foto do laser	27
Figura 2.3 Modelo Hãnsch do laser de corante. Na cubeta é colocado o corante dissolvido em um solvente líquido.	29
Figura 2.4 Laser de nitrogênio (no fundo) usado como laser de bombeamento do laser de corante do tipo Hãnsch (em frente).	30
Figura 2.5 Espectros de emissão espontânea, de ASE e de laser de coumarina 485.....	30
Figura 2.6 Esquema para a geração de emissão espontânea amplificada (ASE) nos blocos de polímeros sólidos.....	31
Figura 2.7 Foto da geração de ASE nos amostras polimericas	32
Figura 3.1 Espectros de absorção de moléculas aromáticas com diferentes números de anéis. O comprimento de onda máximo de absorção aumenta com o número de anéis aromáticos.	36

Figura 3.2 a) estrutura de uma molécula do tipo cianino com as ligações conjugadas e o sistema de elétrons deslocalizados (“nuvem” de elétrons), b) potencial dos átomos, que forma um poço para os elétrons π , c) representação do potencial como poço infinito de comprimento L	37
Figura 3.3 As transições de absorção e de emissão de uma molécula de um corante típico (corante sem TPIEE) e os espectros relacionados. S_0 e S_1 são o estado eletrônico fundamental e excitado, respectivamente.	39
Figura 3.4 Esquema de níveis de energia usado nos cálculos	42
Figura 3.5 Resultados dos cálculos para o bloco 6 a) intensidade da emissão ASE, I_{ASE} , que foi calculada a partir da intensidade do laser de bombeamento I_p para o bloco 6, b) evolução temporal das densidades de população dos níveis que participam do processo	48
Figura 3.6 Cálculo da depleção variando-se a taxa de depleção	50
Figura 3.7 Cálculo da depleção variando-se a densidade total de moléculas no início do bombeamento.....	51
Figura 3.8 Cálculo da depleção variando-se a taxa de cruzamento de sistema singleto para o tripleto.....	52
Figura 3.9 Cálculo da depleção variando-se a seção de choque de emissão. A razão σ'_s/σ'_{ol} é mantida constante.....	53
Figura 3.10 Cálculo da depleção variando-se a razão entre a seção de choque de emissão e de reabsorção.	54
Figura 3.11 Emissão estimulada e reabsorção geram uma circulação que favorece a degradação	55
Figura 3.12 Cálculo da depleção variando-se o tempo de decaimento da cavidade usando-se um valor de $\sigma'_s/\sigma'_{ol} = 3$	56
Figura 3.13 Cálculo da depleção variando-se o tempo de decaimento de cavidade usando-se um valor de $\sigma'_s/\sigma'_{ol} = 20$	57
Figura 4.1. Espectros de absorção e de emissão das três amostras de HPBI.....	58
Figura 4.2 Espectros de absorção e de emissão das três amostras de Cl-HPBI.....	59
Figura 4.3 Histograma de contagem unitária de fótons para todas as amostras. O tempo de vida de fluorescência foi calculado usando um ajuste com uma função exponencial da primeira ordem.	61
Figura 4.4 Espectros de anisotropia (tracejado) e de fluorescência (sólido) de HPBI	62

Figura 4.5 Espectros de anisotropia (tracejado) e de fluorescência (sólido) de Cl-HPBI.....	62
Figura 4.6 Potência do laser de nitrogênio com a tensão de descarga comparando o tubo de descarga com e sem pré-ionização.	64
Figura 4.7 Emissão do laser de nitrogênio a) pulso temporal de saída, b) espectro da emissão, algumas transições entre estados vibracionais dos estados eletrônicos $C^3\Pi_u$ e $B^3\Pi_g$ são marcadas	65
Figura 4.8 Estabilidade da intensidade e da largura do pulso do laser de nitrogênio.....	65
Figura 4.9 Perfil do laser de nitrogênio sem e com espelho de alta refletividade. As cores representam as intensidades sendo azul a menor e vermelho a maior intensidade.....	67
Figura 4.10 Espectros do ASE de quatro amostras.	68
Figura 4.11 Fotodepleção de HPBI nos polímeros experimentalmente observada (símbolos) e o ajuste das curvas com uma função exponencial da primeira ordem (curvas tracejadas).....	69
Figura 4.12 Fotodepleção de Cl-HPBI nos polímeros experimentalmente observada (símbolos) e o ajuste das curvas com uma função exponencial da primeira ordem (curvas tracejadas).....	69
Figura 4.13 Diminuição da largura do pulso do ASE durante o processo de depleção para HPBI nos polímeros.....	72
Figura 4.14 Diminuição da largura do pulso do ASE durante o processo de depleção para Cl-HPBI nos polímeros	73
Figura 4.15 Processos de desexcitação.....	75
Figura 4.16 Pulso de saída do ASE do bloco 3 calculada (curva sólida) ajustado à curva experimental (pontuada) através dos parâmetros $k_{S'_0, S_0}$ e σ'_s/σ'_{OL}	78
Figura 4.17 Formas dos pulsos de saída calculados (sólidos) e experimentais (pontilhados) do bloco 6 gravados após o número de pulsos de bombeamento indicado.	79
Figura 4.18 Curvas de depleção calculadas (sólidas) e os resultados experimentais (símbolos) das amostras de HPBI.....	80
Figura 4.19 Curvas de depleção calculadas (sólidas) e os resultados experimentais (símbolos) das amostras de Cl-HPBI	81

Figura 4.20	Varição calculada (curvas sólidas) e experimentalmente obtida (símbolos) da largura do pulso durante a depleção para o corante HPBI.....	82
Figura 4.21	Varição calculada (curvas sólidas) e experimentalmente obtido (símbolos) da largura do pulso durante a depleção para o corante Cl-HPBI.....	83
Figura 4.22	Espectros de excitação e de emissão de uma amostra excitada com uma não excitada	84
Figura 4.23	Espectros de refletância no infravermelho da amostra excitada comparado com a não excitada.	84
Figura 4.24	Espectros de Raman das duas discos e de uma amostra de PMMA puro.	85

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 Posições dos polarizadores para a medida da anisotropia de fluorescência	14
Tabela 1.2 Algumas propriedades físicas dos polímeros usadas	19
Tabela 2.1 Amostras em forma de filmes para investigações espectrométricos	20
Tabela 2.2 Amostras em forma de blocos	21
Tabela 3.1 Denominação dos parâmetros usados no modelo	42
Tabela 4.1 Dados espectroscópicos medidos das amostras. Os tempos de vida de fluorescência marcados com * são medidos em amostras com uma concentração de corantes de $1,7 \times 10^{-5}$ M, isto é cerca de 8 vezes menor do que nos restantes amostras.	61
Tabela 4.2 Anisotropia r e ângulo α obtidos para todas as amostras e para HPBI dissolvido em dois solventes líquidos, sendo acetonitrila e isopropanol	63
Tabela 4.3 Resultados experimentais do ASE e da fotodepleção das amostras. O valor $N_{1/e}$ representa o número de pulsos de bombeamento que provoca uma redução da energia do ASE a um valor de $1/e$ do valor inicial.	74
Tabela 4.4 Valores dos parâmetros que mantemos constante para todas as amostras	76
Tabela 4.5 Valores dos parâmetros de entrada utilizado no modelo cinético para HPBI ...	77
Tabela 4.6 Valores dos parâmetros de entrada utilizado no modelo cinético para Cl-HPBI	77

1 Introdução

Logo após sua invenção, no ano de 1960, o laser foi chamado de “uma invenção a procura de sua aplicação”. Mais de 40 anos depois esta data, os lasers estão presentes no cotidiano do homem moderno. As áreas nas quais se encontram os lasers variam do mesmo modo que os tipos de laser. Os lasers mais comuns e mais baratos são os de semicondutor, que se encontram em aparelhos de CD, DVD e em impressoras a laser, assim como nos leitores de barra de código no supermercado. O laser de Hélio-Neônio é usado na medida de distâncias e na holografia. A transmissão de dados é realizada por luz laser acoplada a fibras ópticas. Lasers de alta potência, como laser de CO₂, de Nd:YAG ou conjuntos de semicondutores podem cortar e soldar metais e outros materiais e são muito usados na indústria. Duas grandes áreas de aplicação são a medicina e a pesquisa nas áreas de física, química e biologia. Este trabalho trata-se com o laser de corante, que tem sua aplicação básica na área de pesquisa. Usando elementos seletivos na cavidade, um laser de corante pode emitir luz de alta intensidade, com uma largura de banda espectral estreita. A característica mais importante deste laser é que o comprimento de onda central da emissão pode ser deslocado. Um laser de corante é continuamente sintonizável numa faixa larga de até 100 nm. Por este fato o laser de corante marcou o nascimento da moderna espectroscopia a laser e é, até hoje, a mais usada ferramenta na faixa do visível e infravermelho [1]. É possível cobrir todo o espectro visível com os muito mais de cem tipos de corantes comerciais disponíveis [2,3]. Nos últimos 30 anos, foram desenvolvidas inúmeras técnicas para melhorar e facilitar o uso dos lasers de corante [4], sendo que na grande maioria dos casos o corante é dissolvido em solventes líquidos, que apresentam várias desvantagens. Em primeiro lugar é necessário usar grandes quantidades de líquido circulando na cavidade laser, o que limita o uso em algumas aplicações. Além disso, muitos solventes líquidos são tóxicos, inflamáveis ou ambos. Uma excelente alternativa do ponto de vista de aplicação poderia ser a utilização de sólidos como solventes dos corantes. Neste caso, porém, o processo de fotodepleção, ou seja, a redução sucessiva da emissão do corante durante o uso, é muito maior em solventes sólidos do que em líquidos. Muitos trabalhos foram realizados nos últimos dez anos com o intuito de aumentar a eficiência dos lasers de corantes sólidos e

diminuir a sua fotodepleção. Hoje em dia existem várias combinações de corantes com sólidos como meio ativo, que podem concorrer com os meios líquidos [5,6,7].

1.1 Motivação

Este trabalho contribui para a compreensão das razões que levam à fotodepleção e suas conseqüências para o processo de laser. Para este fim foram usados corantes que apresentam uma transferência protônica intramolecular no estado excitado (TPIEE) incorporado em polímeros sólidos. É de opinião geral [8] que existem dois motivos para a maior fotodepleção dos corantes em sólidos em comparação com os líquidos. Por um lado, a condutividade térmica da maioria dos sólidos usados, como polímeros, vidros e compostos híbridos preparados pela técnica sol-gel, é muito menor do que a dos líquidos. Além disso, o efeito da convecção térmica não existe nos sólidos, o que impede a permutação das moléculas na zona de excitação e com isso a substituição de moléculas fotodegradadas por “novas”. Porém restam algumas dúvidas. O que significa “depleção” para uma molécula? Ela realmente quebra ou a emissão fica somente bloqueada? Quais são os produtos desta depleção? Como e por que a fotodepleção depende do tipo de matriz? E quais são as conseqüências para o processo laser?

1.2 Um breve histórico

Corantes e pigmentos naturais são usados há séculos na arte, para tingir tecidos e até na pele e no cabelo dos seres humanos. Eles fazem parte do desenvolvimento da civilização como os metais, a cerâmica e o vidro [9]. O desenvolvimento das ciências, particularmente no século XIX e XX, trouxe passo a passo mais conhecimento sobre a estrutura química destas substâncias e permitiu que as mesmas fossem sintetizadas. Hoje em dia é impossível imaginar o mundo sem corantes e pigmentos modernos usados nas roupas coloridas, nas fotos dos jornais, na pintura dos carros ou nos produtos plásticos do dia-a-dia, inclusive das páginas que lemos.

Desde a invenção do primeiro maser e do laser no início dos anos 60, os cientistas buscam novos materiais como meio ativo. O rendimento quântico da emissão, isto é, a razão entre o número de fótons absorvidos e emitidos, pode ser muito alto até próximo a 100% [10] para corantes. Portanto, em 1966 Sorokin e Lankard [11] dos Laboratórios da IBM

usaram um corante dissolvido em um solvente líquido como meio ativo de um laser - o primeiro laser de corante* havia sido inventado. Já um ano depois, Soffer e McFarland [12] construíram um laser de corante sintonizável e usaram um corante dissolvido em uma matriz do polímero polimetacrilato de metila (PMMA) sólido como meio ativo. No entanto, os problemas da fotoestabilidade dos corantes nos sólidos impediram sua comercialização e até hoje quase todos os lasers de corante operam com meio ativo dissolvido em líquido. Só a partir de meados da década de 90 houve um renascimento da idéia antiga de se usar sólidos como matrizes de corantes [4]. Isso porque foram desenvolvidos novos tipos de corantes, como os com transferência protônica (IPT), que são investigados neste trabalho, e novas técnicas e materiais como tratamento de vidros, vidros porosos e compostos híbridos orgânicos-inorgânicos preparados através do método sol-gel.

1.3 ASE e Laser

Além do espalhamento, existem três processos fundamentais da interação da luz com a matéria, que são a absorção, a emissão espontânea e a emissão estimulada [13,14], Figura 1.1.

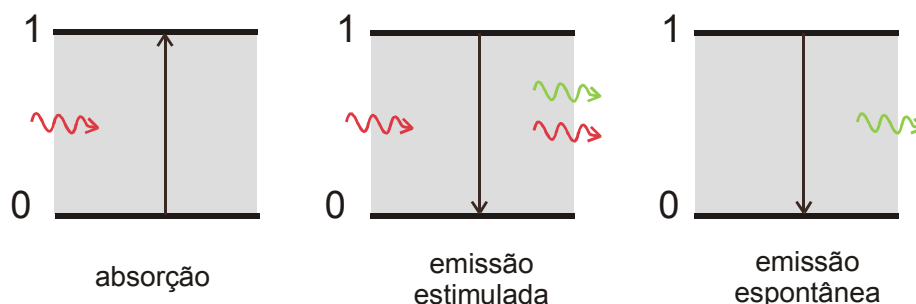


Figura 1.1 Processos de interação da radiação com a matéria em um sistema de dois níveis

Na *absorção*, um fóton excita um átomo ou uma molécula da matéria mudando seu estado eletrônico e com isso seu estado de energia de E_0 para E_1 . A diferença de energia entre estes dois estados é igual à energia do fóton, $E_1 - E_0 = h\nu > 0$. Considerando-se

* Eles excitaram o corante Cloreto de Alumino-ftalocianina dissolvido em álcool etílico com a luz de um laser de rubi ($\text{Cr:Al}_2\text{O}_3$).

volumes macroscópicos a pergunta é: quantas das inúmeras moléculas que se encontram no estado 0 sofrem a transição 0-1 quando submetidas a um feixe de fótons de densidade Φ [m^{-3}] e frequência ν [s^{-1}], ou seja, a uma densidade de energia $\rho = h\nu\Phi$ [J/m^3]. Para um volume fixo, essa taxa de transição é dada por [15]

$$\left(\frac{dN_0}{dt}\right)_{abs} = -B_{01}N_0\rho, \quad (1.1)$$

onde N_0 [m^{-3}] é a densidade das moléculas no estado 0 e B_{01} [m^3/Js] uma constante de proporcionalidade, o coeficiente de Einstein de absorção*. A intensidade I [W/m^2], um valor experimentalmente obtido, pode ser escrito de diversas formas:

$$I = c\rho = \phi h\nu = \Phi ch\nu, \quad (1.2)$$

onde ϕ [$\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$] é a densidade de fluxo de fótons (número de fótons por unidade de área e por unidade de tempo) e $h\nu$ [J] a energia de transição. Cada transição que ocorre em um volume fixo retira exatamente um fóton deste volume de forma que $\left(\frac{dN_0}{dt}\right)_{abs} = -\left(\frac{d\Phi}{dt}\right)$.

Usando (1.1) e (1.2), levando em conta que $c = dx/dt$ e definindo $B_{01}h\nu/c = -\sigma_{abs}$ obtemos

$$\left(\frac{dI}{dx}\right)_{abs} = -\sigma_{abs}N_0I, \quad (1.3)$$

onde σ_{abs} é a seção de choque de absorção [m^2]. A equação (1.3) descreve a variação da intensidade dI que atravessa uma espessura dx . Isso nada mais é que a lei de Beer, que veremos mais a frente (capítulo 2.2.1). Einstein postulou que deveria existir a transição do estado excitado para o estado fundamental 1-0 estimulado pelo campo de radiação presente no meio; processo conhecido como *emissão estimulada* e cujo formalismo é análogo ao da absorção. Temos da mesma forma como em (1.1) e (1.3)

$$\left(\frac{dN_1}{dt}\right)_{estim} = -B_{10}N_1\rho, \quad (1.4)$$

$$\left(\frac{dI}{dx}\right)_{estim} = \sigma_{estim}N_1I, \quad (1.5)$$

* A unidade difere nesta definição em relação do trabalho original de Einstein

onde N_1 [m^{-2}] é a densidade de moléculas no estado excitado 1 e B_{10} [m^3/Js] é o coeficiente de Einstein de emissão estimulada. A emissão estimulada é o que torna possível o processo laser. Por outro lado, uma vez excitada, uma molécula pode sofrer a transição 1-0, mesmo sem interação com um fóton. Esse processo de *emissão espontânea* não depende da intensidade da luz incidente e sua taxa é dada por

$$\left(\frac{dN_1}{dt}\right)_{\text{espont}} = -A_{10}N_1, \quad (1.6)$$

onde A_{10} é o coeficiente de Einstein de emissão espontânea. Ele é igual à probabilidade de transição 1-0, cujo inverso é o tempo de vida médio do estado $1/\tau_{\text{rad}}$, levando em conta exclusivamente a emissão espontânea.

Absorção e emissão estimulada são processos concorrentes no que diz respeito à intensidade do campo de radiação presente

$$\frac{dI}{dx} = \left(\frac{dI}{dx}\right)_{\text{estim}} - \left(\frac{dI}{dx}\right)_{\text{abs}}. \quad (1.7)$$

Usando (1.3) e (1.5) e integrando de zero à espessura d da matéria, temos

$$I = I_0 \exp(\sigma_{\text{estim}}N_1 - \sigma_{\text{abs}}N_0)d, \quad (1.8)$$

que é a lei de Beer acrescentada a emissão estimulada. No equilíbrio termodinâmico vale a distribuição de Boltzmann entre as populações dos dois níveis (considerando os mesmos não degenerados):

$$\frac{N_1}{N_0} = \exp\left(-\frac{E_1 - E_0}{kT}\right). \quad (1.9)$$

À temperatura ambiente ($T = 300\text{K}$) a energia térmica $kT = 25,8 \text{ meV}$ é muito menor do que a diferença $E_1 - E_0$ para transições ópticas (2,5 eV para $\lambda = 500 \text{ nm}$). A população N_1 é muito menor do que N_0 e a equação (1.8) descreve somente a redução da intensidade ($I < I_0$). Todavia, quebrando-se o equilíbrio termodinâmico de modo que $\sigma_{\text{estim}}N_1 - \sigma_{\text{abs}}N_0 > 0$ (*inversão de população*) temos um aumento da intensidade ($I > I_0$), isto é, uma amplificação. Esta *emissão estimulada amplificada* (ASE* [16,17]) é direcionada,

* ASE – acrônimo para o fenômeno de Amplified Spontaneous Emission (alguns autores usam também o termo Amplified Stimulated Emission [16,17]), doravante chamado “o ASE”

e representa o processo fundamental necessário para a construção de um *LASER*^{*}, mas não pode ser confundido com o mesmo: um laser necessita de uma cavidade óptica, composta de dois espelhos, na qual são amplificados somente os comprimentos de onda do campo de radiação, que são relacionados aos modos próprios da cavidade. Desta forma, a largura espectral da emissão é muito menor para um laser em comparação com o fenômeno ASE. A Figura 2.5 mostra a diferença entre o ASE e a emissão laser. Geralmente, tenta-se suprimir a parte ASE do sinal.

Mais uma diferença entre ASE e laser é a coerência. Existem dois tipos de coerência, a temporal e a espacial [1,18]. A *coerência temporal* representa o tempo t_c durante o qual a fonte de luz mantém a fase entre dois feixes luminosos. Ela pode ser medida utilizando um interferômetro de Michelson: se um dos espelhos do interferômetro é deslocado de um comprimento l_c para o qual a fase entre os dois feixes esteja acima do limite de tempo de coerência temporal t_c os feixes não mais irão interferir. Para o comprimento de coerência l_c medido no vácuo temos

$$l_c = ct_c. \quad (1.10)$$

A coerência temporal está relacionada, principalmente, com a monocromaticidade da fonte de luz. Luz branca tem um comprimento de coerência de cerca de 1 μm , lâmpadas espectrais até 1 m. Em comparação com os lasers, cujo comprimento de coerência chega até a alguns quilômetros, o ASE tem uma coerência temporal baixa, uma vez que a sua largura espectral é alta.

A *coerência espacial* representa a correlação entre as fases em dois pontos transversais à propagação da luz. Quando a luz de uma fonte passa por uma fenda dupla, é gerada uma imagem de interferência apresentando máximos e mínimos da intensidade. Para uma fonte de alta coerência espacial, os mínimos atingem o valor zero. Quanto mais o mínimo difere do valor zero, menor é a coerência espacial. A emissão laser e o ASE têm uma coerência espacial alta, enquanto que, as fontes de luz térmicas, muita baixa.

* LASER – acrônimo para Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation

Este trabalho trata basicamente o ASE como processo fundamental de construção de um laser. Mesmo assim, às vezes, o “ASE” será chamado “laser”, porque a diferença é somente a existência de uma cavidade óptica.

1.4 Transferência protônica

Geralmente a excitação de uma molécula muda somente seu estado eletrônico. Porém, existem moléculas que, no estado excitado, sofrem uma modificação não somente na estrutura eletrônica como também na estrutura molecular; uma transferência de um próton entre dois grupos funcionais. A transferência ocorre de um grupo ácido ($OH, -NH_2$), que é doador de um próton para um grupo básico ($C=O, -N=$), que age como acceptor do próton [19,20]. No estado fundamental existe geralmente uma ligação hidrogênio pré-formada entre o hidrogênio do doador com o grupo do acceptor. A redistribuição da estrutura eletrônica devido à absorção de um fóton, causa neste tipo de moléculas, uma mudança drástica da acidez e da basicidade dos grupos. Por conseqüência, ocorre uma reorganização da estrutura molecular da seguinte forma: O doador libera o próton que se desloca e realiza uma ligação com o acceptor, ou seja, ocorre uma Transferência Protônica Intramolecular no Estado Excitado (*TPIEE**). A nova forma da molécula é denominada *tautômero*. A TPIEE pode ocorrer de duas maneiras diferentes [19,21]: a *transferência de apenas um próton*, que deixa uma carga negativa no grupo do doador e adiciona uma carga positiva no lado do acceptor produzindo deste modo um zwitterion[†] como forma tautômera; e a *transferência de um átomo de hidrogênio*, na qual o resultado é um tautômero neutro. Neste caso, ocorre uma reconfiguração da estrutura eletrônica e nuclear para estabilizar a molécula tautômera. Em ambos os casos a energia do estado excitado da forma tautômera é reduzida em comparação com a energia da forma normal.

Moléculas com TPIEE como meio ativo de lasers de corante

Uma conseqüência muito importante da transferência protônica é o grande deslocamento de Stokes. Devido à redução da energia do estado excitado da forma tautômera em comparação com a energia da forma normal, a fluorescência do tautômero é deslocada para o vermelho (deslocamento de Stokes de $6000 - 10000 \text{ cm}^{-1}$). Assim, os espectros de absorção e emissão não se superpõem e o efeito de autoabsorção, quer dizer, a reabsorção de um fóton emitido pela mesma espécie de molécula, é reduzida ou suprimida.

* nas publicações inglesas (ES)IPT: (Excited State) Intramolecular Proton Transfer

† Um zwitterion (alemão “ion híbrido” ou “ion hermafrodito”): um ion com carga positiva e negativa no mesmo grupo de átomos. Os zwitterions podem se formar a partir de compostos que contém ambos os grupos ácidos e os grupos básicos nas suas moléculas.

A Figura 1.2 mostra como exemplo o espectro de absorção e de emissão de 2-(2'-hidroxifenil)benzimidazola (HPBI), onde pode ser observado a emissão da forma normal e da forma tautômera. A emissão da forma tautômera apresenta pouca superposição com o espectro de absorção.

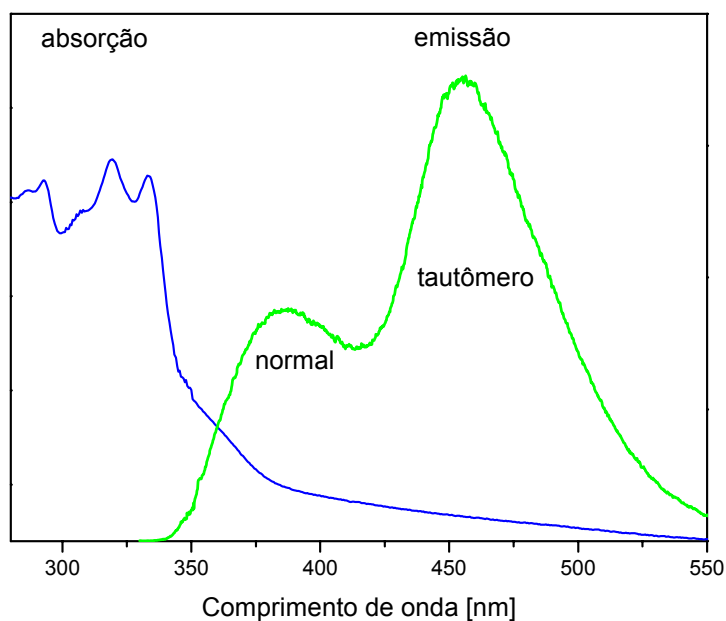


Figura 1.2 Espectros de absorção e emissão de HPBI dissolvido em uma mistura de 80% de acetonitrila e 20% de isopropanol. Neste meio o HPBI emite na forma normal e tautômera.

A Figura 1.3 mostra um diagrama de níveis de energia simplificado de uma molécula apresentando TPIEE. Depois da excitação para o estado S_1 , a molécula pode ser transformada para a forma tautômera no estado excitado S'_1 [22]. Esta transferência protônica é um processo extremamente rápido ($<10^{-12}$ s). Por outro lado, o estado S'_1 por si tem um tempo de vida de alguns nanossegundos (10^{-9} s), ou seja, três ordens de grandeza maior do que o estado S_1 . Por causa desta diferença de tempos de vida as moléculas excitadas acumulam-se no estado S'_1 provocando uma inversão de população entre os estados S'_1 e S'_0 , que são o nível superior e inferior da emissão laser, respectivamente. Deste modo, a TPIEE leva facilmente a uma inversão de população. A partir do estado S'_1 a molécula passa para o estado fundamental da forma tautômera S'_0 e sofre a TPIEE inversa voltando para o estado fundamental da forma normal S_0 .

Uma segunda explicação da fotodepleção é a *fotoreação*. Neste caso a molécula de corante sofre uma reação química que gera um produto de peso molecular elevado em comparação com as moléculas de corante originais. Estas reações podem ser de oxidação, formação de produtos com impurezas presentes na solução ou a reação com a matriz. Podem, inclusive, ocorrer reações do corante com monômeros que sobraram de uma polimerização incompleta da matriz. A fotoreação e a fotodegradação são processos químicos, cujos produtos finais não participam mais na emissão. Além disso, dependendo das suas estruturas, os produtos de ambos os processos podem ter uma absorvância no comprimento de onda de absorção do corante e até no comprimento de onda de emissão da molécula original. Neste caso, as moléculas produzidas não somente não contribuem mais para a emissão, mas reduzem a eficiência “ativamente” [24] pela absorção da radiação. Caso os produtos não apresentem fluorescência, a energia absorvida transforma-se em calor que aumenta a temperatura na zona de excitação.

O terceiro processo possível é a *fotodifusão*. Os líquidos têm na temperatura ambiente uma viscosidade baixa e desta forma, as moléculas estão basicamente livres e se distribuem de maneira uniforme no volume, devido à difusão térmica. Em sólidos, porém, a viscosidade é muito maior, o que reduz muito a difusão térmica e fixa as moléculas nas suas posições. Todavia, no momento de bombeamento a zona de excitação aquece devido aos processos não radiativos (seção 1.6.3). Conseqüentemente a viscosidade diminui e as moléculas difundem termicamente. A viscosidade diminui das margens da região de excitação para o centro, devido ao aumento de temperatura, que está maior no centro e menor nas margens. Por isso, moléculas que difundem do centro para as margens ficam presas nesta região na beira da zona de excitação. Popov [8] analisou a fotodifusão experimentalmente em uma amostra de PMMA modificada dopada com o corante Rh6G-cloreto. Ele bombeou a amostra com um laser de Nd:YAG (532 nm) e observou uma redução da concentração das moléculas de corante no centro de excitação junto com um aumento da concentração nas margens.

Enquanto, na maioria dos casos, a fotodepleção é irreversível, como no caso da fotodegradação, vários autores observaram uma recuperação parcial da atividade ASE que indica uma depleção reversível. Howell and Kuzyk [25] observaram mesmo uma recuperação completa para o corante “Disperse Orange 11” dissolvido em PMMA.

1.6 Parâmetros fotofísicos

1.6.1 Seção de choque de absorção

Podemos escrever a lei de Beer (1.3) na forma

$$I(\lambda) = I_0 e^{-\alpha(\lambda)d} = I_0 e^{-\sigma_{op}(\lambda)N_0 d}, \quad (1.11)$$

onde I_0 é a intensidade antes e $I(\lambda)$ a intensidade depois de atravessada a espessura d , α é o coeficiente de absorção, $\sigma_{op}(\lambda)$ é a seção de choque de absorção e N_0 o número de moléculas no estado fundamental. Podemos reescrever a lei de Beer da seguinte forma

$$I(\lambda) = I_0 e^{-A(\lambda)} = I_0 e^{-\varepsilon(\lambda)c_m d}, \quad (1.12)$$

onde A é a absorvância, $\varepsilon(\lambda)$ [$\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$] o coeficiente de absorção molecular e c_m [mol/l] a concentração molar do corante. Comparando (1.11) e (1.12) obtemos

$$\sigma_{op}(\lambda) = \frac{A(\lambda)}{N_0 d}, \quad (1.13)$$

onde $A(\lambda)$ é obtido diretamente do espectro de absorção e N_0 pode ser calculado por meio da concentração de corante no polímero (capítulo 2.1). Dependendo da sua ordem de grandeza, a espessura do meio d pode ser medida com um micrômetro/paquímetro ou com métodos interferométricos.

1.6.2 Seção de choque de emissão e rendimento quântico

Em seu trabalho do ano de 1917, Einstein [15] não só introduziu o processo de emissão estimulada para um sistema de dois níveis (capítulo 1.3), como também deduziu relações entre os três coeficientes B_{10} , B_{01} e A_{10} , que são

$$B_{10} = B_{01} \quad (1.14)$$

$$B_{10} = \frac{c^3}{8\pi h\nu^3} A_{10}. \quad (1.15)$$

Uma dedução destas relações é dada no Anexo A. A equação (1.14) significa que a probabilidade da emissão estimulada é igual a da absorção. A equação (1.15) é mais interessante, pois mostra que a probabilidade de emissão estimulada é proporcional à probabilidade de emissão espontânea (supondo uma dada densidade de fótons Φ constante).

Demtröder [1] deu uma interpretação bem ilustrativa da equação (1.15): Sendo $n(\nu) = 8\pi\nu^2 / c^3$ o número de modos da cavidade por volume unitário e por intervalo de frequência de 1 Hz, a equação (1.15) pode ser escrita como $A_{10} / n(\nu) = B_{10} h\nu$. Isto significa que a emissão espontânea por modo da cavidade é igual à emissão estimulada provocada por um fóton. Ou seja, de forma mais geral, a razão entre as taxas de emissão estimulada e espontânea em um modo arbitrário é igual ao número de fótons que se encontram neste modo.

A equação (1.15) pode ser escrita em termos macroscópicos:

$$\sigma'_s(\lambda) = \frac{\lambda^4 E(\lambda)}{8\pi c n^2 \tau_F}, \quad (1.16)$$

A dedução desta equação se encontra no Anexo B. O espectro de emissão normalizado $E(\lambda)$ é calculado com $\int_0^\infty E(\lambda) d\lambda = \Phi_F$, onde Φ_F é o rendimento quântico da emissão espontânea, τ_F o tempo de vida da fluorescência (capítulo 2.2.3), n o índice de refração do material e c a velocidade da luz no vácuo. O rendimento quântico Φ_F foi calculado comparando-se o espectro de emissão das amostras com o de um padrão com rendimento quântico Φ_p conhecido [26]:

$$\Phi_F = \frac{A_p n_a^2 \int_{emiss} S_a}{A_a n_p^2 \int_{emiss} S_p} \Phi_p, \quad (1.17)$$

onde A_p e A_a são as absorbâncias do padrão e da amostra no comprimento de onda de excitação, e n_a e n_p são os índices de refração do padrão e da amostra, respectivamente. As integrais dos espectros do padrão S_p e da amostra S_a foram calculadas sobre a região de emissão.

1.6.3 Tempo de vida

O estado excitado da forma tautômera S'_1 pode ser desativado por vários processos (com suas respectivas taxas), tais como, a emissão espontânea ($k_{S'_r}$), a desexcitação não radiativa ($k_{S'ic}$) e o cruzamento de sistemas ($k_{S'T'}$), Figura 1.4.

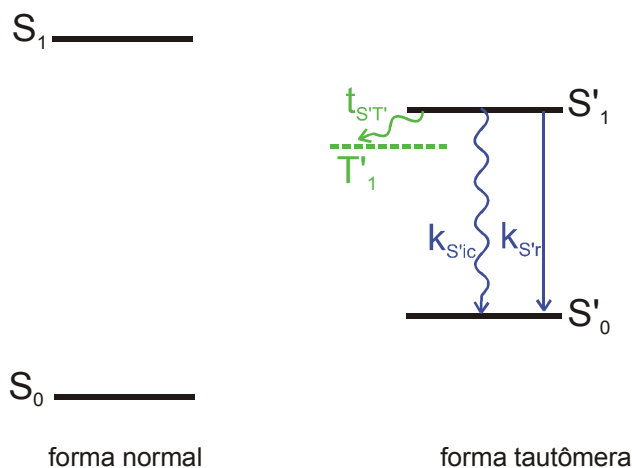


Figura 1.4 Os processos de desativação do estado excitado do tautômero

Os primeiros dois processos levam a molécula para o estado S'_0 e o último para o estado tripleto T' da forma tautômera. O tempo de vida total ou tempo de vida de fluorescência τ_F é o recíproco da soma das taxas de todos os processos

$$\tau_F = \frac{1}{k_{S'_r} + k_{S'ic} + k_{S'T'}}. \quad (1.18)$$

O valor de τ_F pode ser medido com os métodos descritos no capítulo 2.

1.6.4 Medidas da anisotropia

Quando uma amostra é iluminada com luz polarizada, a fluorescência emitida pode ter uma polarização diferente da excitação. Geralmente existe um ângulo α entre o momento de dipolo da absorção e da emissão. Considerando-se que este ângulo não varia durante o tempo de fluorescência τ_F , o mesmo pode ser medido. Para este fim, medimos

quatro espectros de fluorescência usando um polarizador para a luz incidente e um analisador para a luz emitida pela amostra como é mostrado na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 Posições dos polarizadores para a medida da anisotropia de fluorescência

Espectro	Ângulo do polarizador (excitação)	Ângulo do analisador (emissão)
I_{\parallel}	0°	0°
I_{\perp}	0°	90°
i_{\parallel}	90°	90°
i_{\perp}	90°	0°

A polarização é definida por [27]

$$P = \frac{I_{\parallel} - GI_{\perp}}{I_{\parallel} + GI_{\perp}}. \quad (1.19)$$

Os componentes ópticos do espectrômetro em si já podem provocar uma variação da polarização, por exemplo, pela supressão de um componente de polarização da luz incidente. Por isso é usado o fator $G = i_{\perp} / i_{\parallel}$ que compensa os artefatos da polarização provocados pelo espectrômetro. A anisotropia é dada por

$$r = \frac{2P}{3-P} = \frac{3\cos^2 \alpha - 1}{5}. \quad (1.20)$$

Para o ângulo α podemos escrever

$$\alpha = \arccos \sqrt{\frac{5r+1}{3}}. \quad (1.21)$$

Para momentos dipolares paralelos ($\alpha = 0^{\circ}$) temos $P = 1/2$ e $r = 2/5$ e para momentos dipolares perpendiculares ($\alpha = 90^{\circ}$) temos $P = -1/3$ e $r = -1/5$.

Consideramos que o ângulo α não varia durante o tempo de fluorescência. No entanto, na realidade existem dois processos de despolarização que podem perturbar a relação entre os momentos dipolares, sendo estes, a reorientação das moléculas e a transferência de energia do tipo Förster. Se a constante temporal destes processos estiver na

ordem de grandeza do tempo de fluorescência, os resultados obtidos através do método de polarização da fluorescência podem estar errados. Por isso é necessário analisar estes processos para as nossas amostras.

Transferência do tipo Förster

Se uma molécula excitada (doador) se encontra próximo de uma molécula no estado fundamental (aceptor) pode ocorrer uma transferência da energia do doador para o acceptor. A transferência de energia provoca uma reorientação dos momentos dipolares, i.e. uma despolarização. O processo de transferência de energia necessita de uma superposição dos espectros de absorção e de emissão [28], que é extremamente reduzida para os corantes com TPIEE. Este fato e os resultados da fluorescência em concentrações diferentes indicam que a transferência de energia do tipo Förster não tem importância para os corantes TPIEE nos polímeros.

Reorientação

As moléculas excitadas podem girar no solvente. Conseqüentemente, as suas posições distribuem-se estatisticamente em relação à polarização da luz incidente por causa da movimentação térmica. Se o tempo de reorientação τ_{or} é menor ou igual ao tempo de fluorescência τ_F , a polarização da emissão vai diminuir. O valor de τ_{or} pode ser estimado com o modelo hidrodinâmico de Debye, Stokes e Einstein, supondo moléculas esféricas:

$$\tau_{or} = \frac{\eta V}{kT}, \quad (1.22)$$

onde η é a viscosidade do solvente, V o volume da molécula e kT a energia térmica. Estimamos τ_{or} (usando a pior das hipóteses) para uma molécula com um raio de 1 Å em um polímero com uma viscosidade de pelo menos $\eta = 10^4 \text{ kg/ms}$ temos, na temperatura ambiente ($T = 300\text{K}$),

$$\tau_{or} = 10 \mu\text{s} \gg \tau_F \approx 4 \text{ ns} .$$

Não há reorientação das moléculas de corante na matriz polimérica durante o tempo de fluorescência.

1.7 As amostras

1.7.1 Os corantes

Na seção 1.4 tratamos de uma forma geral os corantes que apresentam uma transferência protônica intramolecular no estado excitado (TPIEE). Neste trabalho são investigados o corante 2-(2'-hidroxifenil)benzimidazola (HPBI) e um derivado, o 2-(2'-hidroxi-5'-clorofenil)benzimidazola (Cl-HPBI). No caso do Cl-HPBI o hidrogênio da posição 5 do anel do fenol é substituído por um átomo de cloro. O derivado foi usado para confirmar os resultados obtidos e avaliar a extensão do fenômeno para moléculas similares. As fenilbenzimidazolas são corantes bastante analisados espectroscopicamente [29-30], assim como meio ativo de lasers de corante dissolvidos em líquidos [31,32] e em sólidos [33-34]. Por este fato escolhemos estes corantes, visto que a maioria dos parâmetros fotofísicos dos mesmos é conhecida que facilita a construção do modelo e permite a comparação dos nossos resultados com as observações de outros autores. A estrutura química dos dois corantes é mostrada na Figura 1.5.

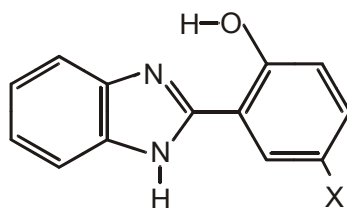


Figura 1.5 Estrutura química dos corantes usados.

$X=H$: 2-(2'-hidroxifenil)benzimidazola (HPBI)

$X=Cl$: 2-(2'-hidroxi-5'-clorofenil)benzimidazola (Cl-HPBI)

A transferência ocorre no grupo OH na posição 2 do anel fenólico. Devido ao eixo C-C entre o anel fenólico e o grupo da imidazola que permite uma rotação do anel fenólico em relação ao resto da molécula, existem pelo menos três configurações possíveis da forma normal (enol), Figura 1.6: uma forma cis aberta (I), uma forma cis fechada (II) e uma forma trans (III). A concentração das três formas depende da polaridade do solvente. Em solventes

pouco polares ou apolares existe no estado fundamental somente a forma II (cis fechada planar) [29]. A transferência protônica ocorre somente a partir desta forma, devido à ligação hidrogênio intramolecular $N \cdots HO$, que mantém os grupos ácidos e básicos próximos. Para estabilizar o tautômero, ocorre uma reconfiguração da estrutura eletrônica (da forma enol para a forma ceto). Esta reconfiguração diminui a energia do estado excitado da forma tautômero (S'_1) em comparação com a energia do estado excitado da forma normal (S_1). O tautômero emite uma fluorescência na faixa de 450-500 nm, mudando seu estado para o estado fundamental da forma tautômera (S'_0). Este estado é instável e a molécula sofre a TPIEE reversa, voltando para a forma normal (S_0).

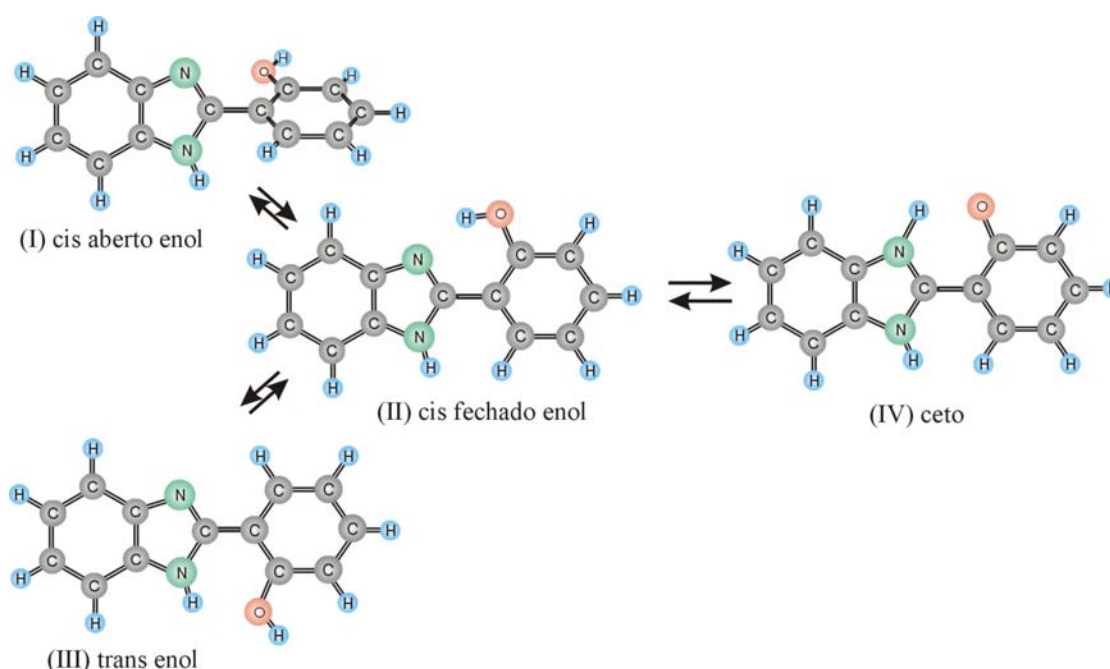


Figura 1.6 Estrutura dos três isômeros possíveis da forma normal (enol) e a forma tautômera (ceto) [30]

1.7.2 Os polímeros

Para usar polímeros como matrizes para corantes estes devem ter algumas características:

- serem opticamente claros, sem espalhamento de luz;
- serem transparentes na faixa de comprimento de onda da luz de excitação e de emissão

- apresentar pouca fotodegradação;
- serem bons solventes para os corantes;

Os três polímeros usados neste trabalho como matrizes para os corantes foram o poli(metacrilato de metila) (PMMA), o poliestireno (PS) e o copolímero poli(estireno-metacrilato de metila) (PS-co-PMMA). As estruturas químicas destes três polímeros são apresentadas na Figura 1.7.

O PMMA é um polímero do grupo dos acrilatos. É amorfo, duro, claro e substitui vidro em muitas aplicações. O primeiro laser de corante sólido foi construído com o PMMA como matriz. O PS é amorfo, claro e duro também, mas frágil. O PS-co-PMMA* é um copolímero alternado da forma -A-B-A-B-A-. Pode-se caracterizar este copolímero como um homopolímero do monômero A-B. Não existem muitas informações disponíveis sobre as suas características ópticas e mecânicas, mas estas devem ser semelhantes às do PS e do PMMA.

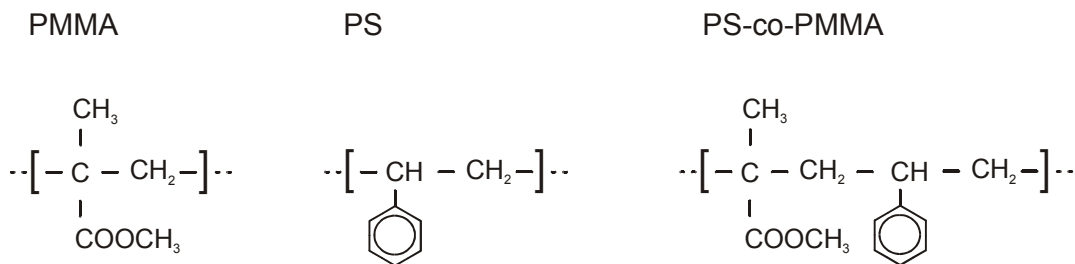


Figura 1.7 Estrutura das unidades monoméricas dos polímeros pol(imetacrilato de metila) (PMMA), poliestireno (PS) e o copolímero poli(estireno-metacrilato de metila) (PS-co-PMMA)

A Tabela 1.2 mostra algumas propriedades físicas dos polímeros. O número de Abbe do PS é bem menor em comparação com o do PMMA, o que significa uma maior dispersão cromática e a sua birrefringência é muito maior. Por causa destas características desfavoráveis o PS é menos usado na construção de componentes ópticos em comparação com o PMMA. Por outro lado, a densidade do PS é menor e o índice de refração maior, o

* O nome exato deveria ser poli-(estireno-alt-metacrilato de metila), P(S-alt-MMA)

que é favorável para construções onde o peso do sistema óptico tem muita importância. As propriedades mecânicas e térmicas dos dois polímeros são bem parecidas.

Tabela 1.2 Algumas propriedades físicas dos polímeros usados [35,36,37,38]

Propriedade	Unidade	PMMA	PS
Densidade ρ	g/cm^3	1,19	1,05
Índice de refração			
@ 486 nm n_f		1,497	1,604
@ 589 nm n_d		1,491	1,590
@ 646 nm n_c		1,489	1,584
Birrefringência relativa		2	10
Número de Abbe $V_d=(n_d-1)/n_f-n_c$		57,2	30,8
Modulo elástico E	N/mm^2	3000	3200
Ponto de fusão	$^{\circ}\text{C}$	105	90
Coefficiente de expansão térmica linear	$10^{-5} /\text{K}$	7	10
Condutividade térmica	W/Km	0,19	0,17
Variação do índice de refração com a temperatura dn/dT	$10^{-5} /\text{K}$	-12,5	-12
Calor específico	J/Kkg	1450	1200

2 Métodos experimentais

2.1 Preparação das amostras

Os corantes 2-(2'-Hidroxifenil)-benzimidazola (HPBI) e 2-(2'-hidroxi-5'-clorofenil)-benzimidazola (Cl-HPBI) foram preparados pelo Prof. Carlos Eduardo Martins Carvalho do Instituto de Química da Universidade Federal Fluminense (IQ-UFF). Eles foram preparados através da condensação da quantidade equimolar de fenilenodiamina e do ácido 2-hidroxibenzóico correspondente em um meio de ácido fosfórico. O corante purificado foi investigado espectroscopicamente em solventes líquidos.

Filmes

Para os estudos espectroscópicos prévios foram preparados filmes. Para este fim os polímeros (Aldrich) e os corantes foram dissolvidos juntos em clorofórmio (PMMA, PS-co-PMMA) e tolueno (PS). Estas soluções líquidas foram colocadas em moldes de vidro circular. A vaporização do solvente resultou em filmes com uma espessura entre 0,03 e 0,124 mm. A concentração dos corantes foi ajustada de forma que a absorbância obtida estivesse entre 0,17 e 0,54 em 0,1 mm de caminho ótico. Dos 20 filmes produzidos escolhemos os seis apresentados com suas concentrações e espessuras na Tabela 2.1

Tabela 2.1 Amostras em forma de filmes para investigações espectroscópicas

No. Filme	Corante	Polímero	Concentração molar c_m [mol/l]	Espessura d [mm]
2		PMMA	$5,62 \cdot 10^{-4}$	0,124
8	HPBI	PS	$1,00 \cdot 10^{-3}$	0,039
9		PS-co-PMMA	$1,06 \cdot 10^{-3}$	0,045
10		PMMA	$9,52 \cdot 10^{-4}$	0,011
12	Cl-HPBI	PS	$8,99 \cdot 10^{-4}$	0,032
16		PS-co-PMMA	$3,39 \cdot 10^{-4}$	0,063

Blocos

As amostras para as experiências de ASE foram preparadas no Departamento de Química y Física da Universidad Nacional de Rio Cuarto (IQ-UNRC), Argentina, pela solubilização dos corantes em monômeros líquidos colocados em um tubo de ensaio de diâmetro de 1 cm. Os monômeros foram usados como fornecidos pela empresa Aldrich. A polimerização foi iniciada com peróxido de benzoila e o processo foi realizado a uma temperatura de 50°C durante um dia [34,39]. Como resultado da polimerização obtiveram-se blocos cilíndricos de cerca de 3,5 cm de comprimento e 1 cm de diâmetro, Figura 2.1. A denominação e a concentração molar c_m dos corantes nos blocos são dadas na Tabela 2.2. A densidade de moléculas N_{0i} calcula-se por

$$N_{0i} = c_m N_A, \quad (2.1)$$

onde $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ é a constante de Avogadro.

Tabela 2.2 Amostras em forma de blocos

No. Bloco	Corante	Polímero	Concentração molar c_m [mol/l]	Densidade de moléculas N_{0i} [cm ⁻³]
1		PMMA	$1,49 \times 10^{-3}$	$8,96 \times 10^{17}$
6	HPBI	PS	$1,67 \times 10^{-3}$	$1,06 \times 10^{18}$
3		PS-co-PMMA	$1,79 \times 10^{-3}$	$1,08 \times 10^{18}$
2		PMMA	$1,31 \times 10^{-3}$	$7,89 \times 10^{17}$
5	Cl-HPBI	PS	$1,41 \times 10^{-3}$	$8,49 \times 10^{17}$
4		PS-co-PMMA	$1,56 \times 10^{-3}$	$9,39 \times 10^{17}$

Para as experiências de ASE e laser, uma superfície perpendicular ao eixo do bloco foi cortada, lixada e polida manualmente. Para este fim, o bloco foi inserido em um tubo de apoio e lixado com lixa d'água em cima de uma chapa de vidro. O grão da lixa diminuiu durante o processo, usando-se 1200 para finalizar. Em seguida a superfície foi polida. O resultado deste tratamento foi uma superfície plana e lisa, que permitiu a saída do feixe ASE sem espalhamento, Figura 2.1.



Figura 2.1 Foto dos blocos 1 a 6 (de esquerda para a direita) com a superfície tratada para frente

2.2 Parâmetros fotofísicos

Os parâmetros medidos são usados como valores de entrada nos cálculos do modelo cinético descrito no capítulo 3. A sua determinação influencia diretamente os resultados dos cálculos e permite o teste do modelo através da comparação da forma da curva calculada com a forma da curva obtida experimentalmente. Além disso, uma vez sabendo qual é o efeito de cada um dos parâmetros, temos em mãos uma ferramenta poderosa em busca de novos compostos.

2.2.1 Seção de choque de absorção

Os espectros de absorção foram obtidos no Instituto de Química da UFRJ (IQ-UFRJ) a partir dos filmes preparados conforme a descrição na seção 2.1 usando um espectrofotômetro UV-visível Varian Cary 1E de feixe duplo. Neste tipo de espectrofotômetro um feixe passa pela amostra com o corante, enquanto o outro feixe passa por uma referência “branco”. A referência “branco” é geralmente uma cubeta com o mesmo solvente que é usado para dissolver o corante. Desta forma a absorção da referência “branco” é subtraída e o valor da absorbância medida é exclusivo o do corante. Devido ao fato de ser complicado produzir uma referência do filme da mesma espessura que o filme com o corante, a correção foi feita da seguinte forma: O espectro de absorção dos filmes

com corante foi medido sem referência. Da mesma maneira foram medidos filmes dos polímeros sem corante. Através da absorvância medida destes filmes referenciais e das suas espessuras foi calculado um valor de correção para cada amostra com corante. A concentração de corante e a espessura dos filmes foram escolhidas para se observar absorvâncias entre 0,1 e 0,5.

2.2.2 Seção de choque de emissão e rendimento quântico

Para obter os espectros de emissão, foram usados um espectrofluorímetro Hitachi F4500 (IQ-UFRJ) e um do tipo Spex Fluoro Max (Universidad Nacional de Río Cuarto, Argentina, UNRC). Nos corantes TPIEE a autoabsorção é fortemente reduzida, porém, devido ao fato da concentração de corantes nas amostras ser muito alta, e para evitar efeitos de reabsorção da fluorescência, foi usada uma configuração tipo “front face”. Nesta configuração a face da amostra onde ocorre a absorção é apontada para o detector de fluorescência. Desta forma, a luz emitida não passa através de toda a espessura da amostra, de forma que a autoabsorção da fluorescência é suprimida.

2.2.3 Tempo de vida de fluorescência

O tempo de vida foi medido no Instituto de Química da USP (IQ-USP) em um espectrofluorímetro resolvido no tempo da Edinburgh Instruments, modelo FL-900. Este espectrômetro usa a técnica de contagem unitária de fóton correlacionada no tempo. Uma lâmpada de hidrogênio de flash emite um pulso, cuja largura é da ordem de grandeza de nanosegundos. Este pulso de luz passa por um monocromador, que seleciona o comprimento de onda de excitação, ou seja, normalmente o comprimento de onda do máximo de absorção. A medida de tempo é realizada por um Conversor de Tempo para Amplitude (CTA). Um CTA converte o tempo entre dois sinais “start” e “stop” em uma amplitude na saída do mesmo. O momento no qual o pulso de excitação sai do monocromador fornece o sinal de inicialização (“start”) para o CTA. A seguir, o pulso de excitação incide à amostra e é absorvido levando as moléculas da amostra para o estado excitado. Após um tempo aleatório (estocástico), o tempo de transição, ocorre a desexcitação para cada molécula, de forma que um fóton de fluorescência é emitido. A luz da fluorescência passa por um segundo monocromador e é detectada por uma fotomultiplicadora. Este segundo monocromador

seleciona o comprimento de emissão, que é normalmente o comprimento de onda do máximo de fluorescência. O primeiro fóton de fluorescência detectado na fotomultiplicadora interrompe o CTA, finalizando a medida de tempo (“Stop”). A voltagem na saída do CTA corresponde ao tempo entre “Start” e “Stop”. Esta voltagem é convertida por um conversor analógico-digital (A/D) e desta forma o valor de tempo de transição é salvo em uma memória digital. Repetindo-se a medida um grande número de vezes pode-se esboçar um histograma de tempos de transições. Este histograma permite o cálculo do tempo médio da transição, isto é o tempo de vida de fluorescência da transição escolhida.

O espectrofluorímetro usado nos experimentos é equipado com uma lâmpada de flash de hidrogênio com uma frequência de repetição de 40 KHz e uma largura temporal dos pulsos tipicamente de 1 ns. Os monocromadores de excitação e de emissão são do tipo Czerny-Turner com uma largura focal de 300 mm. Um programa no computador calcula o tempo de vida a partir dos histogramas obtidos. A emissão foi medida em configuração “front face”. Como amostras foram usados os blocos descritos no capítulo 2.1, com concentrações em torno de $1,5 \times 10^{-3}$ M. Os mesmos blocos foram usados nas experiências de ASE e laser. Além disso, foram usados blocos com uma concentração muito menor, por volta de $1,7 \times 10^{-5}$ M, para investigar a influência de processos intermoleculares e de autoabsorção.

2.2.4 Medidas de anisotropia estática

A medida de anisotropia é basicamente uma medida do espectro de fluorescência polarizando a luz de excitação e de emissão. As medidas foram realizadas utilizando um espectrofluorímetro do tipo Hitachi F4500 (UNRC). A luz de excitação passa por um polarizador antes de incidir na amostra. A luz de fluorescência passa por um segundo polarizador (analisador) antes de entrar no monocromador de emissão. Com o intuito de calcular a anisotropia estática, o espectro de fluorescência foi medido 4 vezes usando posições diferentes do polarizador e do analisador. As posições do polarizador e do analisador são dadas na Tabela 1.1. A medida foi realizada na configuração “front face”.

2.3 O laser de nitrogênio como laser de bombeamento

A excitação das amostras foi realizada com um laser de nitrogênio desenvolvido no Laboratório de Espectroscopia e Laser do Instituto de Física da UFF (IF-UFF). O laser de nitrogênio emite radiação com um comprimento de onda de 337,14 nm. O espectro do laser com a indicação de algumas transições é mostrado na Figura 4.7. Todos os corantes usados neste trabalho apresentam absorção neste comprimento de onda, o que permite uma excitação eficiente para o primeiro estado excitado S_1 .

2.3.1 Pré-ionização

Num laser de nitrogênio a inversão de população é basicamente gerada por impacto eletrônico direto no tubo de descarga. A eficiência deste processo de excitação depende muito do grau de ionização do gás e da uniformidade da descarga. Um dos maiores problemas dos lasers de nitrogênio é a descarga preferencial, ou seja uma maior intensidade em determinados pontos do eletrodo.

Quando se aplica uma alta tensão sobre o sistema que constitui o meio ativo do laser, este entra num estado extremamente fora do equilíbrio. Qualquer tipo de assimetria nos eletrodos, como impurezas ou pontas nos mesmos, pode constituir regiões propícias à ocorrência de uma descarga preferencial. Quando isso ocorre, uma grande parte da energia de excitação é comprometida, deixando de ser usada para a excitação das moléculas no resto do tubo de descarga. Desta forma a excitação torna-se muito ineficiente. Uma solução é a ionização do gás de descarga, ou seja, a geração de um plasma no tubo de descarga, antes da ocorrência da descarga de excitação. Esta pré-ionização promove uma descarga rápida e uniforme e evita deste modo as descargas preferenciais. Muitos métodos de pré-ionização foram desenvolvidos e usados em sistemas de laser de nitrogênio, como pré-ionização por corrente superficial [40], por fio [41], por iluminação com radiação UV [42] ou mistura do gás com aditivos [43]. Enquanto a pré-ionização por corrente superficial e por fio ioniza o gás alguns instantes antes da descarga, a iluminação com radiação UV e os métodos de mistura de gás agem continuamente para melhorar as condições dentro do tubo de descarga antes, durante e depois da descarga elétrica. Este procedimento pode ser denominado

“ionização contínua”, porém, neste trabalho é usado o termo “pré-ionização” para ambos os casos.

Além de uma pré-ionização por corrente superficial foi implementado neste trabalho um novo método de ionização contínua baseado na utilização de partículas alfa. Para este fim, folhas de amerício ^{241}Am foram colocadas no tubo de descarga. O amerício possui um período de meia vida de 232,2 anos e emite continuamente partículas alfa. As partículas alfa são capazes de ionizar as moléculas do gás continuamente antes, durante e depois da descarga por meio de colisões com as mesmas. As moléculas ionizadas se distribuem no canal de descarga gerando uma atmosfera de plasma homogêneo. Deste modo, a descarga torna-se muito mais uniforme, suprimindo as descargas preferenciais. Além disso, o canal de descarga passa a ser um dispositivo ativo. Sem amerício, o tubo de descarga comporta-se simplesmente como uma resistência no circuito de descarga. Devido ao plasma contínuo gerado pelo amerício, o casamento de impedância entre o tubo de descarga e o circuito de carga melhora. O resultado é uma subida de tensão mais rápida entre os eletrodos e com isso mais energia por intervalo de tempo passa pelo canal de descarga. Deste modo o processo de excitação ocorre de forma mais rápida e mais eficiente.

2.3.2 A construção do laser de nitrogênio

O laser de nitrogênio, que foi construído em nosso laboratório para bombear o corante, funciona com uma configuração transversal de excitação (TE), isto é, a descarga ocorre de forma transversal em relação à emissão da luz. O circuito de excitação é mostrado na Figura 2.2a e funciona da seguinte forma: O capacitor C é carregado através da alta tensão HV, funcionando como um capacitor de carga. O circuito de carga (L + C + thyatron) funciona como um circuito aberto até que a válvula thyatron realize o fechamento do mesmo. Com isso, o indutor L faz com que o capacitor principal C se descarregue através de C' e sobre o tubo de descarga do laser. Numa análise mais detalhada, temos que enquanto a válvula mantém aberto o circuito, o capacitor C estará se carregando com HV, visto que nesta situação, o indutor L se comporta como um fio, ligando C diretamente à terra e curto-circuitando o restante do circuito. Quando ocorre o fechamento do circuito por intermédio da thyatron, um transitório na tensão HV é aplicado sobre L, que nesta situação se comporta como um circuito aberto. Resta ao capacitor C apenas o caminho

(C', tubo de descarga, terra) para se descarregar. O capacitor C' funciona, portanto, como linha de transmissão do pulso gerado por C, tendo por finalidade distribuir o pulso elétrico ao longo do canal laser. A válvula Thyatron HY- 3202 é um dispositivo de chaveamento pulsado controlado eletronicamente. Seu funcionamento é basicamente o de uma válvula triodo.

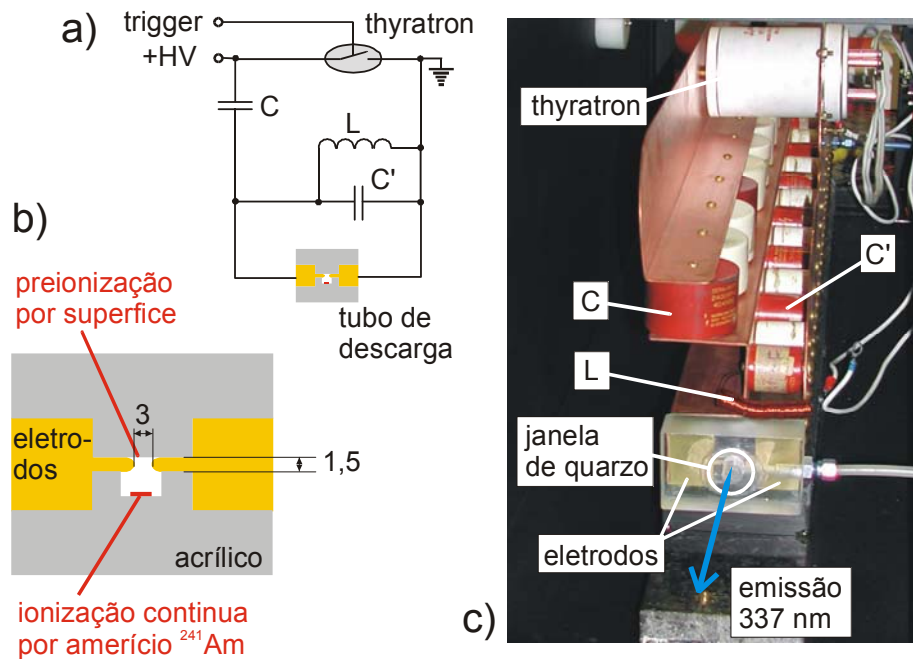


Figura 2.2 Construção do laser de nitrogênio, a) circuito, b) canal de descarga com eletrodos e dispositivos de pré-ionização, c) foto do laser

O tubo de descarga tem um comprimento ativo de 75 cm. Os eletrodos são de latão separados por duas peças de acrílico de tal forma que o canal de descarga forma um retângulo. Os eletrodos são separados por uma distância de cerca de 3 mm. O perfil dos eletrodos é convexo e possui um raio de cerca de 3 mm, Figura 2.2. Para melhorar as condições de descarga dentro do tubo de descarga, foram usados dois métodos de pré-ionização, Figura 2.2b. Na parte de cima do tubo de descarga, os dois eletrodos são ligados por intermédio do acrílico que serve como dielétrico. Durante a subida da alta tensão entre os eletrodos, é gerada uma corrente superficial ao longo da superfície do acrílico entre os dois eletrodos que provoca a pré-ionização por superfície. A pré-ionização por partículas alfa é realizada por uma fita de amerício colada no rebaixo feito na peça de acrílico inferior

ao longo de todo o canal de descarga. O rebaixo no canal tem como finalidade proteger a fita de amerício da descarga elétrica, o que é extremamente importante no que diz respeito à segurança. As partículas alfa em si são pouco perigosas, podendo ser bloqueadas por intermédio de uma folha de papel. Porém, o elemento químico amerício não pode ser liberado de forma alguma, visto que este, uma vez absorvido pelo corpo humano, se deposita no mesmo, emitindo continuamente a radiação alfa. As partículas alfa emitidas pela fita podem se deslocar livremente no canal de descarga ionizando as moléculas do gás.

A tensão de descarga é gerada por um transformador de alta tensão, cuja tensão de entrada é regulada por um auto-transformador variável (variac). Como gás ativo foram usados nitrogênio padrão (99,9%) e nitrogênio ultrapuro (99,999%). Não foi observado um aumento da intensidade do laser usando o gás ultrapuro. Numa das extremidades do tubo de descarga um espelho plano de alta refletividade foi colocado e ajustado, mas não foi usada uma cavidade óptica*.

2.4 Emissão Estimulada e Depleção

2.4.1 Laser de corante em líquido

A montagem da cavidade óptica do laser de corante construída neste trabalho, baseia-se na configuração Hänsch [44], Figura 2.3. A Figura 2.4 mostra o laser de bombeamento e o laser de corante como foi usado no laboratório do IF-UFF. Uma lente cilíndrica de quartzo ($f = 50$ mm) focaliza a luz do laser de nitrogênio em uma cubeta de quartzo. O foco forma uma linha de cerca de $0,5 \times 10$ mm sobre a superfície do líquido na cubeta. A amplificação ocorre perpendicularmente ao feixe de bombeio. A cubeta de laser é construída de tal forma que não pode formar uma cavidade em si, já que suas paredes não são paralelas. Devido ao alto coeficiente de amplificação dos corantes usados, o espelho de saída é uma janela de quartzo com uma refletividade de cerca de 4%. O telescópio é composto por uma lente côncava ($f = -25$ mm) e uma lente convexa ($f = 125$ mm). A distância entre as duas lentes é

* Deste modo o dispositivo deve ser denominado “emissor de radiação espontânea amplificada”. Porém, devido ao alto ganho através da emissão estimulada e a baixa divergência do feixe, usamos (como outros autores) os termos “laser de nitrogênio” e “laser de bombeamento”.

de 100 mm. Uma rede plana de 2400 linhas/mm é usada como espelho de alta refletividade. O ângulo de reflexão ϕ da rede depende do comprimento de onda da luz incidente λ :

$$\sin \phi = m\lambda / d, \quad (2.2)$$

onde m é a ordem de difração e $d = (1 / 2400) \text{ mm}$ é a distância entre duas linhas da rede. O telescópio aumenta o diâmetro do feixe e diminui a divergência. O uso do telescópio justifica-se por duas razões. Em primeiro lugar a resolução da rede depende diretamente do número total de linhas iluminadas que aumenta com o diâmetro do feixe. Em segundo lugar a intensidade da luz na rede é diminuída, o que evita danos na mesma. A amplificação na cavidade ocorre somente para os comprimentos de onda refletidos de volta para telescópio. O feixe que é emitido por este laser de corante tem uma largura espectral fina em volta de alguns nanômetros. O comprimento de onda central da emissão pode ser deslocado variando-se o ângulo ϕ .

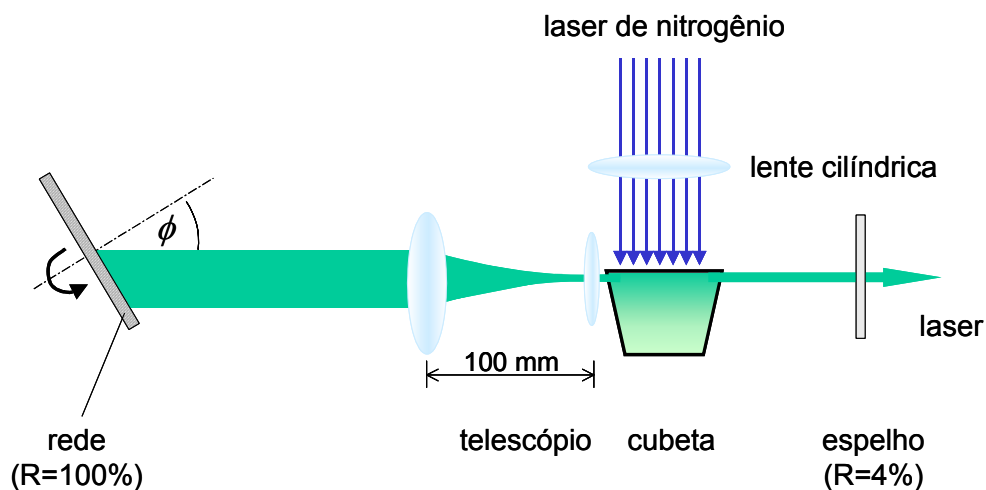


Figura 2.3 Modelo Hänsch do laser de corante.

Na cubeta é colocado o corante dissolvido em um solvente líquido.

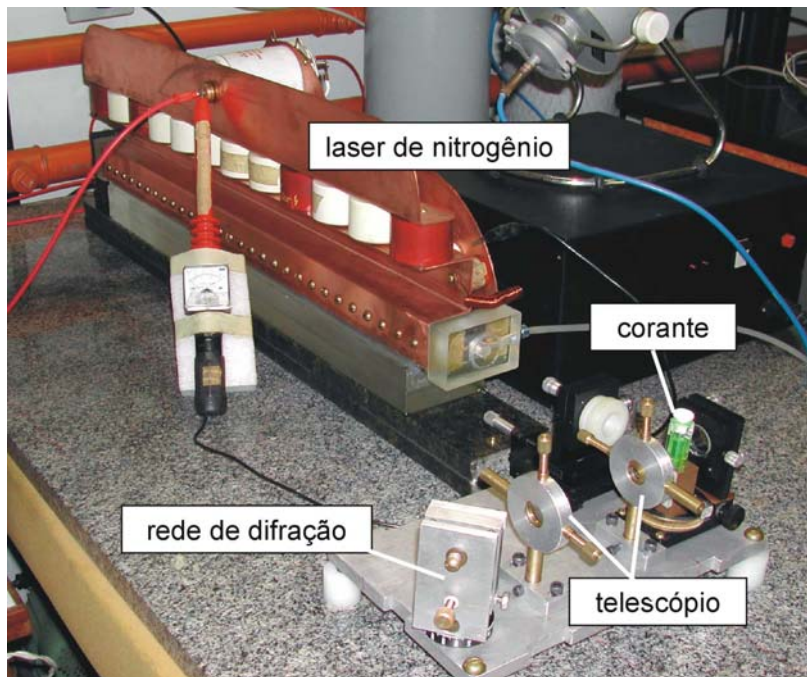


Figura 2.4 Laser de nitrogênio (no fundo) usado como laser de bombeamento do laser de corante do tipo Hänsch (em frente).

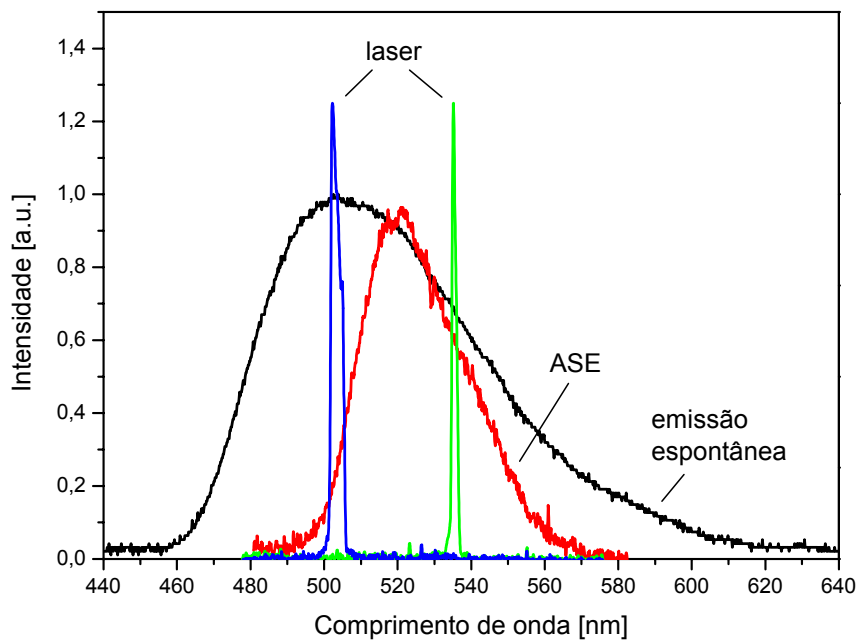


Figura 2.5 Espectros de emissão espontânea, de ASE e da emissão do nosso laser usando a coumarina 485 dissolvido em etanol.

A Figura 2.5 apresenta os espectros de emissão espontânea, do ASE e da emissão do laser de corante descrito acima. O laser de corante, que usa coumarina 485 dissolvido em etanol como meio ativo, é sintonizável entre cerca de 502 e 535 nm. A largura espectral da emissão espontânea é de cerca de 57 nm, enquanto a do ASE é de 24 nm. A largura da emissão laser é ainda mais reduzida e atinge um valor de 1,35 nm para a emissão de 535 nm. Ela poderia ser reduzida novamente através da utilização de um étalon ou de um polarizador dentro da cavidade óptica.

2.4.2 ASE e fotodepleção em polímeros

A emissão espontânea amplificada (ASE) não necessita de uma cavidade óptica. A excitação das amostras foi realizada como no caso do laser de corante. A radiação do laser de nitrogênio é focalizada na superfície cilíndrica dos blocos, Figura 2.6. A amplificação ocorre perpendicularmente ao feixe do laser de bombeio e paralelamente ao eixo do bloco. Os blocos são fixados em frente do laser de nitrogênio com um suporte que permite a variação em três dimensões para fins de ajuste. Além disso, o suporte permite uma rotação em torno do eixo do bloco. Uma foto do esquema experimental é apresentada na Figura 2.7.

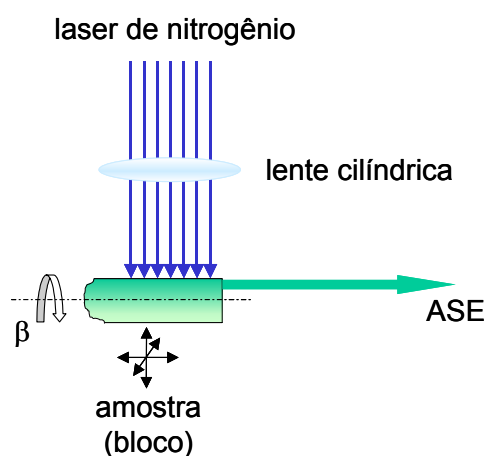


Figura 2.6 Esquema para a geração de emissão espontânea amplificada (ASE) nos blocos de polímeros sólidos.

O feixe do ASE é emitido através da superfície tratada da amostra. O feixe emergente de luz incide sobre um fotodiodo como é descrito na seção 2.4.3. A aquisição do sinal temporal do ASE é realizada concomitantemente com a contagem dos pulsos de excitação, de forma que, cada pulso temporal seja relacionado à um pulso de bombeio, de acordo com a

ordem em que ocorreram. Isto permite uma análise da redução da intensidade do ASE com o número de pulsos de bombeio, isto é, a fotodepleção. As medidas de fotodepleção foram repetidas três vezes, girando-se a amostra de um ângulo $\beta \approx 20^\circ$ para que se pudesse excitar uma nova região sobre a amostra.

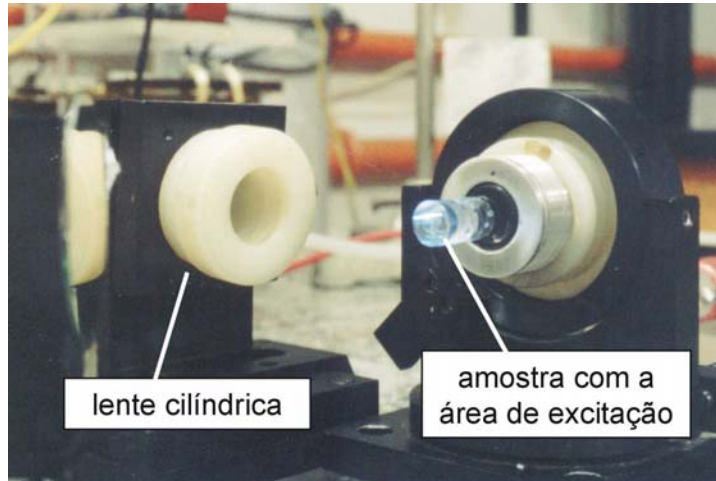


Figura 2.7 Foto da geração de ASE nas amostras poliméricas

2.4.3 Medidas de intensidades

A emissão do laser de nitrogênio, do laser de corante e a emissão espontânea amplificada (ASE) foram medidas com um fotodiodo a vácuo ITL 1850, que possui um tempo de subida máximo de 350 ps. O feixe do laser passou, dependendo da sua intensidade, por um a quatro filtros neutros da Oriel para diminuir a intensidade antes de incidir sobre o fotodiodo. Estes filtros são especialmente feitos para serem usados com altas intensidades como no caso de lasers. Para não serem destruídos pela energia absorvida, eles funcionam com uma mistura de absorção e reflexão, ou seja, eles são uma mistura de filtro e espelho. Por isso usando-se mais do que um filtro, os mesmos têm que ser montados formando um pequeno ângulo em relação ao eixo da luz incidente. Esta montagem evita dupla ou tripla passagem da luz refletida na direção do eixo, o que mudaria a transmissão real dos filtros. A densidade óptica D de cada filtro é fornecida no manual da Oriel para o espectro entre 200 e 1100 nm e permite o cálculo da transmissão T a partir da equação [45]

$$D = \log_{10} T. \quad (2.3)$$

Depois da passagem pelos filtros, a luz incide no fotodiodo sendo focalizada por uma lente de quartzo ($f = 500$ mm). O fotodiodo a vácuo tem seu funcionamento baseado no

efeito fotoelétrico. Ele transforma a intensidade de luz em um sinal elétrico. Entre o anodo e o catodo do fotodiodo é aplicada uma tensão de até 3 kV, que gera uma corrente elétrica contínua. A luz incidente varia esta corrente entre os dois eletrodos. Esta variação é registrada usando-se um osciloscópio, cuja entrada possui uma impedância de 50 Ohms. Nestas medidas foi usado um osciloscópio Tektronix 7104 com uma base de tempo Tektronix 7B15. Esta base possui uma largura de banda máxima de 1 GHz. A imagem do osciloscópio foi digitalizada usando uma câmera C1001, ligada à interface serial de um computador. Na maioria dos casos é feita a aquisição da média dos sinais para se diminuir o erro, devido à instabilidade do laser de nitrogênio. Todo o sistema de aquisição de dados foi montado dentro de uma gaiola de Faraday, para evitar qualquer interferência do sistema de descarga do laser.

2.4.4 Gravação dos espectros

Espectros na faixa do visível

Para se obter os espectros de um sistema de emissão pulsado como no caso deste trabalho é muito favorável usar um espectrógrafo. Espectrógrafos geram uma imagem completa do espectro que é gravado de uma só vez. Assim, o espectro de um pulso é gravado e as variações de intensidade de um pulso em relação ao outro não importam.

O espectrógrafo usado possui uma fenda de entrada de 0,1 mm de largura. A luz passa pela fenda e incide em uma rede côncava de 2400 linhas/mm. A rede forma uma imagem do espectro sobre um CCD de 2048 pixel. O tempo de integração do CCD pode variar entre 100 μ s e 10 s, o que permite a medida de um só pulso ou de um valor médio de até 20 espectros. A distância focal da rede é de 200 mm. A entrada do espectrógrafo é acoplada à uma fibra óptica de vidro para facilitar o ajuste da entrada da luz.

Espectros na faixa do ultravioleta

O espectrógrafo descrito acima não pode ser usado na faixa do ultravioleta. A sensibilidade do CCD é limitada nesta faixa do espectro e a fibra óptica de vidro absorve a luz ultravioleta. Então, para gravar o espectro do laser de nitrogênio foi usado um monocromador do tipo Oriel 77250. A distância focal deste monocromador é de 0,125 m. A rede de difração de 1200 linhas/mm tem um comprimento de onda de blaze de 280 nm. O deslocamento do comprimento de onda do monocromador, isto é, o giro da rede, foi

realizado com um motor de passo. Um passo do motor, que foi controlado por um computador, é equivalente a um deslocamento do comprimento de 0,1 nm. O sinal de saída do monocromador foi medido com uma fotomultiplicadora do tipo Hamamatsu R212 que tem maior sensibilidade entre 250 e 400 nm. O sinal da fotomultiplicadora foi digitalizado com uma placa de A/D. O monocromador foi calibrado medindo-se o espectro de uma lâmpada de sódio e de mercúrio.

Como se pode ver na caracterização do laser de nitrogênio (Figura 4.8) existe uma instabilidade da intensidade da emissão pulsada do laser de nitrogênio. Conseqüentemente a emissão ASE e o laser de corante, que são bombeados pelo laser de nitrogênio, são também instáveis. Para a gravação de um espectro inteiro é necessário tirar um valor médio da intensidade na saída do monocromador, para cada comprimento de onda. Isto foi realizado integrando-se o sinal elétrico da saída da fotomultiplicadora na saída do monocromador em um amplificador Lock-in Princeton Applied Research 126, em cada posição da rede. Usando-se, por exemplo, um tempo de integração de 5 s com uma taxa de repetição do laser de nitrogênio de 2 por segundo, é realizada a média de cerca de 10 pulsos. O espectro do laser de nitrogênio é apresentado na Figura 4.7.

2.4.5 Perfil e divergência do feixe do laser

Para se obter o perfil da intensidade do feixe do laser, fizemos o mesmo incidir sobre uma folha de papel branco. A reflexão da luz visível no caso de laser de corante e a fluorescência azul do laser de nitrogênio no papel foram fotografadas. Supondo uma relação linear entre a intensidade incidente do laser e da reflexão/fluorescência, a análise da imagem permite a reconstrução do perfil do feixe laser. A imagem da câmera digital foi transformada em uma matriz 60 x 60, cujos elementos são as intensidades de cada pixel da imagem. Para se obter a divergência do feixe laser, o perfil foi fotografado a distâncias de 50 até 130 cm, medidas em relação à saída do laser em passos de 10 cm. O alargamento dos perfis com a distância foi analisado e com isso, calculada a divergência do feixe. Os resultados são apresentados no capítulo 4.

3 Modelagem cinética da emissão

3.1 Introdução

Para se obter mais informações sobre a natureza dos processos que são responsáveis pela emissão estimulada amplificada (ASE), é necessário desenvolver um modelo que permita uma descrição quantitativa dos processos fotofísicos. Nosso modelo é baseado em um sistema de equações de taxa dos níveis de energia que participam do processo. Os níveis representam a energia no mínimo da curva de potencial dos estados quânticos da molécula. Neste trabalho não calculamos curvas de potências, mas sim usamos um modelo qualitativo proposto por vários autores. No entanto, cálculos numéricos feitos por Zlatkov *et al.* e Forés para HPBI confirmam a validade deste modelo.

Em primeiro lugar analisaremos processos em corantes orgânicos em geral. Depois apresentaremos o modelo, o sistema de equações de taxas e a sua solução. Os resultados serão comparados com os resultados experimentais. No final avaliaremos o modelo em relação à fotodepleção, variando os parâmetros fotofísicos de entrada e analisando os resultados dos cálculos.

3.2 Processos fotofísicos em corantes orgânicos

Fazemos algumas considerações sobre corantes orgânicos em geral. Responsável pela cor dos corantes é o seu espectro de absorção. Ao se iluminar uma substância com luz branca a mesma absorve uma faixa de comprimento de onda do espectro desta luz e transmite ou reflete os comprimentos de onda restantes. O ser humano observa esta luz refletida ou transmitida como a cor do material. Em moléculas orgânicas a absorção ocorre entre os estados eletrônicos não ligante (n) ou ligante (σ , π) e estados antiligantes (σ^* , π^*). Transições σ - σ^* geralmente necessitam energias acima de $50\,000\text{ cm}^{-1}$ (abaixo de 200 nm), isto é, na região do ultravioleta distante. Já transições π - π^* ocorrem na faixa do ultravioleta próximo. Grupos não saturados como $-C=C-$, $-N=O$ ou $-C=O$, que são responsáveis pela absorção eletrônica, são denominados cromóforos [46]. Em moléculas

com ligações conjugadas, isto é, ligações do tipo simples e duplas alternadas, os elétrons π são deslocalizados e se deslocam de forma quase livre dentro da molécula. Desta forma, com o aumento do número destas ligações, a energia da transição diminui cada vez mais e a banda de absorção se desloca para comprimentos de onda maiores, entrando na região do visível. Como um exemplo a Figura 3.1 mostra este deslocamento da banda de absorção para moléculas com um a quatro anéis aromáticos.

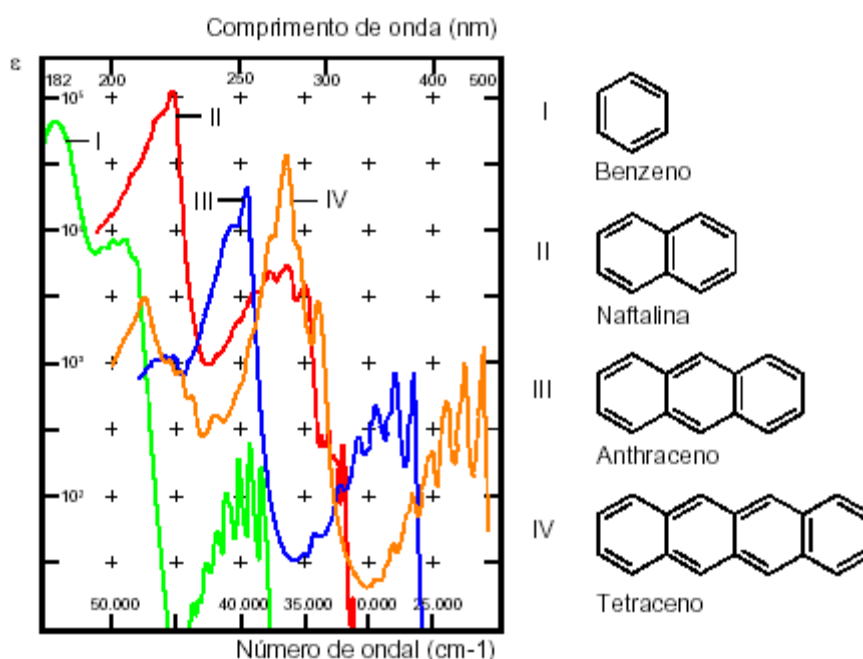


Figura 3.1 Espectros de absorção de moléculas aromáticas com diferentes números de anéis [47]. O comprimento de onda máximo de absorção aumenta com o número de anéis aromáticos.

Para moléculas lineares podemos modelar o potencial no qual os elétrons podem se deslocar basicamente livre, como poço infinito. Como exemplo a Figura 3.2a mostra a estrutura de um corante do tipo cianino [48]. O sistema de elétrons π é deslocado e distribuído sobre a molécula. Os elétrons se deslocam livremente sobre uma hiperfície de energia potencial que é constituída pelos átomos da molécula. A Figura 3.2b mostra esquematicamente este potencial para uma molécula do tipo cianino. Para calcular os estados de energia que os elétrons podem ocupar, simplificamos o potencial para um potencial de um poço infinito, cuja curva de energia é constante entre $x = 0$ e $x = L$ e infinito para os restantes valores de x . Os elétrons podem se deslocar livremente dentro do poço.

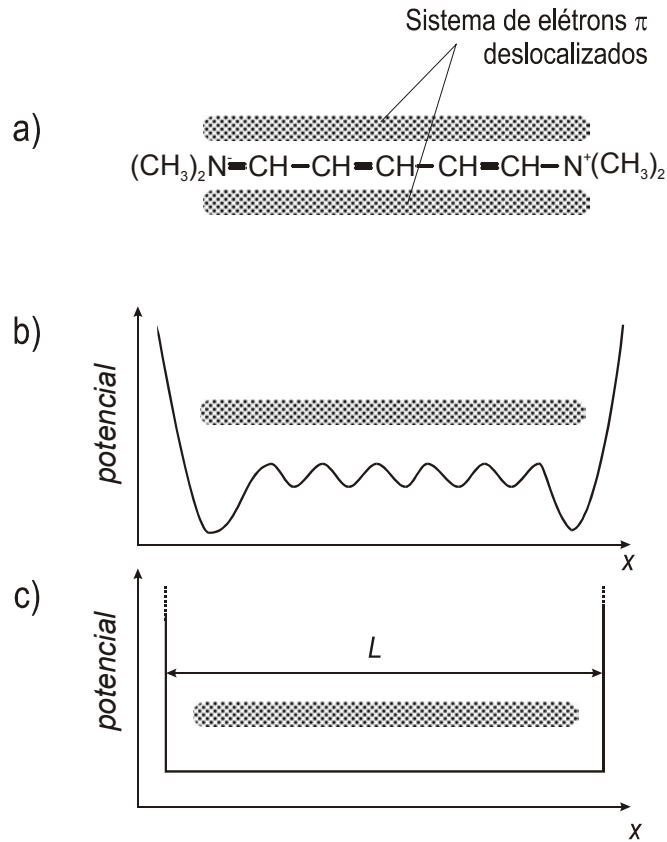


Figura 3.2 a) estrutura de uma molécula do tipo cianino com as ligações conjugadas e o sistema de elétrons deslocalizados (“nuvem” de elétrons), b) potencial dos átomos, que forma um poço para os elétrons π , c) representação do potencial como poço infinito de comprimento L .

Desta forma, podemos escrever os estados de energia como [49]

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8mL^2} \quad (3.1)$$

onde m é a massa do elétron, n o número quântico, L o comprimento do poço de potencial e h a constante de Planck. Tendo N elétrons, os $N/2$ estados de energia mais baixos são ocupados, em concordância com o Princípio de Pauli. A absorção de um fóton excita um elétron dos estados ocupados (estado fundamental) para um estado desocupado (estado excitado). Podemos calcular o maior comprimento de onda de absorção, isto é, a menor energia que ocorre entre o estado ocupado mais alto ($n = N/2$) e o estado desocupado mais baixo ($n = N/2 + 1$):

$$\Delta E_{\min} = \frac{h^2}{8mL^2}(N+1) \quad \text{ou} \quad \lambda_{\max} = \frac{8mc}{h} \frac{L^2}{N+1}. \quad (3.2)$$

A equação (3.2) mostra que (dentro dos limites deste modelo simplificado) o maior comprimento de onda de absorção é determinado pela largura da cadeia de moléculas L e pelo número de elétrons N . O comprimento de onda máximo aumenta com o comprimento L da cadeia. Para moléculas aromáticas este modelo é simplificado demais e não vale mais nesta forma. Apesar disso, o deslocamento da banda de absorção com o aumento do comprimento da molécula é observado para estas moléculas como mostra a Figura 3.1.

A energia do estado de um elétron não é determinada exclusivamente pelo seu estado eletrônico. A estrutura das moléculas permite vibrações e rotações dos átomos. Então, a energia total de um estado eletrônico E_{tot} é dada por

$$E_{tot} = E_e + E_v + E_r, \quad (3.3)$$

sendo E_e a energia eletrônica, E_v a energia vibracional e E_r a energia rotacional. Deste modo, o sistema de estados e conseqüentemente os espectros devem ser bem estruturados. Todavia, os espectros de absorção de corantes observados são largos (dezenas de nm) e pouco estruturados. Moléculas de corantes são estruturas compostas de 30 a 50 ou mais átomos. Como resultado da interação oscilatória entre estes átomos existem cerca de 100 estados vibracionais para cada estado eletrônico. Cada estado vibracional é constituído por sua vez por vários estados rotacionais. À temperatura ambiente, todos estes estados são interligados, devido às interações com o solvente. O resultado é um estado eletrônico quase-contínuo largo que é observado experimentalmente como bandas de absorção e de emissão poucos estruturadas, Figura 3.3. Os estados rotovibracionais deste estado quase-contínuo são termicamente acoplados e os elétrons se distribuem seguindo a distribuição de Maxwell-Boltzmann. Conseqüentemente os elétrons que são excitados para os níveis rotovibracionais mais altos do estado excitado voltam em sua grande maioria instantaneamente (em picosegundos) para o estado rotovibracional mais baixo. Deste modo, a absorção ocorre entre o estado rotovibracional mais baixo do estado eletrônico fundamental S_0 e vários estados rotovibracionais do estado excitado S_1 . A Figura 3.3 mostra as transições de absorção e de emissão. A fluorescência por sua vez ocorre a partir do estado rotovibracional mais baixo para vários estados rotovibracionais do estado fundamental. Deste modo, o espectro de emissão é uma imagem especular do espectro de absorção.

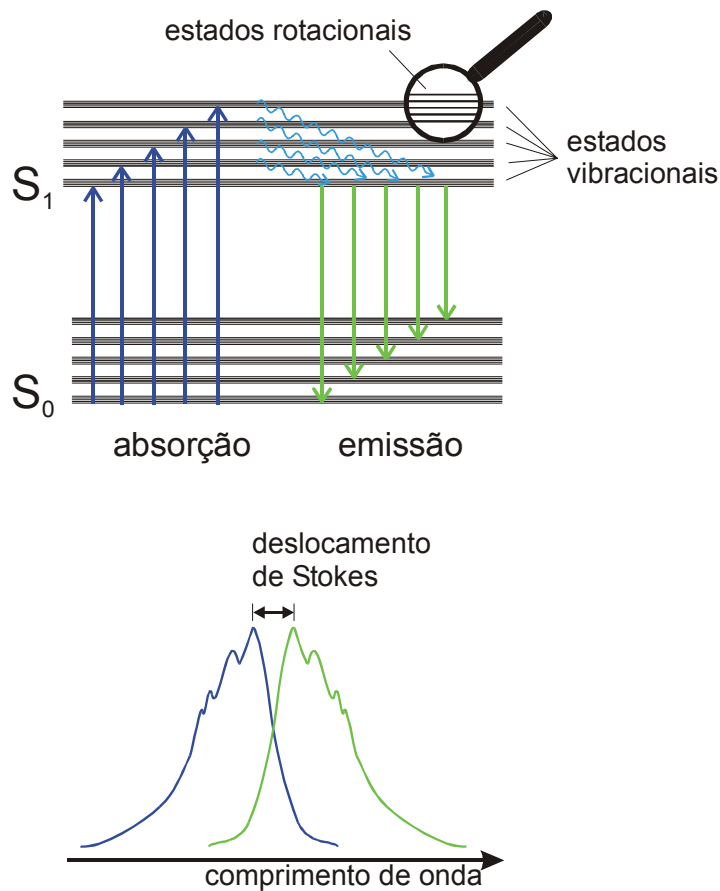


Figura 3.3 As transições de absorção e de emissão de uma molécula de um corante típico (corante sem TPIEE) e os espectros relacionados. S_0 e S_1 são o estado eletrônico fundamental e excitado, respectivamente.

Um sistema de dois níveis não permite atividade laser [14]. Porém, devido ao deslocamento de Stokes, que separa os máximos de absorção e de emissão, uma molécula de corante pode ser tratada como um sistema de 4 níveis, que permite atividade laser. Como é mostrado na seção 1.4, nos corantes que apresentam TPIEE ocorre a emissão entre estados eletrônicos que não são os mesmos que os da absorção. Para facilitar os cálculos tratamos os estados eletrônicos basicamente como estados sem estrutura, lembrando-se sempre que os mesmos não podem ser tratados como sistemas de dois níveis.

Um estado excitado pode sofrer vários processos de desexcitação. A emissão espontânea e a emissão estimulada são os processos radiativos que geram a fluorescência, emissão ASE e laser. Os outros processos competem com estes e são em geral não

desejados. O rendimento quântico da fluorescência Φ_F (seção 1.6.2) é definido como a razão entre o número de moléculas que sofrem a desexcitação radiativa e o número total de moléculas excitadas para o estado excitado. Os mecanismos que contribuem para as desexcitações não radiativas são bem complicados. A seguir, explicaremos alguns deles.

Desexcitação não radiativa $S_1 \rightarrow S_0$

A desexcitação não radiativa entre os estados excitado e fundamental é o processo principal responsável pelas perdas de eficiência de fluorescência. Colisão entre a molécula e o meio pode causar desexcitação. Dependendo da temperatura, da estrutura do solvente e da sua viscosidade a energia de colisão pode ser suficiente para levar a molécula do estado excitado para o estado fundamental sem emissão de um fóton. Um processo que necessita de menos energia ocorre entre os estados vibracionais mais baixos do estado excitado e os estados vibracionais mais altos do estado fundamental. Por este processo são responsáveis principalmente as vibrações hidrogênio, devido a sua alta energia vibracional.

Cruzamento de sistemas $S_1 - T_1$

Transições entre estados singletos (spin total $S = 0$) e estados tripletos ($S = 1$) são proibidas, devido às regras de seleção ($\Delta S = 0$) para radiação dipolar. Todavia, a perturbação do sistema por acoplamento spin-orbita ou interações com o solvente podem permitir parcialmente este tipo de transição. A transição do estado excitado singlete S_1 para o estado excitado tripleto T_1 é denominada cruzamento de sistemas e diminui a eficiência da fluorescência. A desexcitação radiativa de um estado tripleto para um estado singlete é denominada fosforescência.

Além dos processos intramoleculares existem processos intermoleculares de desexcitação, como *transferência de energia do tipo Förster* (seção 1.6.4) ou processos de *upconversion*. Um outro processo, que esvazia o estado excitado S_1 é a absorção que ocorre entre este estado e o estados mais energéticos S_2, S_3, \dots que ganha importância com intensidades altas. O mesmo processo pode ocorrer a partir de um estado tripleto (absorção transiente de T_1 para T_2, T_3, \dots).

3.3 O sistema de equações

Deixamos agora as considerações gerais sobre corantes e montamos o sistema de equações de taxa para moléculas de TPIEE em particular. O esquema de excitação e desexcitação de corantes que apresentam TPIEE pode ser representado por um sistema de quatro estados eletrônicos separados, isto é, um sistema de quatro níveis. Na seção 1.4 são mostrados um esquema de níveis de energia dos corantes com TPIEE e o espectro de emissão da forma normal e da forma tautômera (Figura 1.3) do corante dissolvido em líquido. Enquanto a absorção ocorre na forma normal da molécula, a emissão ocorre na forma tautômera. O deslocamento de Stokes é muito alto, devido à energia reduzida do estado excitado da forma tautômera em comparação com a da forma normal.

Para modelar a emissão ASE em um corante com TPIEE na forma mais geral, é necessário incluir os processos que são descritos na seção anterior. O primeiro modelo de emissão de corantes com TPIEE foi proposto por Kasha *et al.* [50] para a emissão do corante 3-hidroxi-flavona dissolvido em metilciclohexano. Kasha *et al.* simplificaram o próprio modelo para calcular o coeficiente de ganho de amplificação e o espectro de ASE. Ernesting e Nikolaus [51] usaram um corante com TPIEE para reduzir a largura de um laser de corante. Eles adicionaram 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazola em uma solução do corante PBBO resultando em uma redução da largura dos pulsos até 80 ps. Eles usaram um modelo parecido para simular a evolução do pulso. Costela *et al.* [52] simularam a evolução do pulso de ASE de vários tipos de corantes com TPIEE em solventes líquidos com o mesmo modelo. O modelo usado em nosso trabalho é baseado nos trabalhos destes autores. O esquema de níveis de energia é mostrado na Figura 3.4. A denominação dos parâmetros é dada na Tabela 3.1.

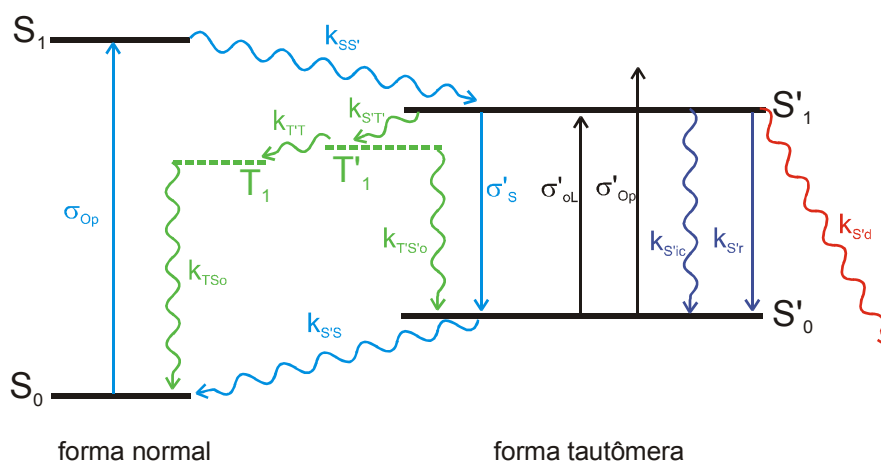


Figura 3.4 Esquema de níveis de energia usado nos cálculos

Tabela 3.1 Denominação dos parâmetros usados no modelo

Processo	Descrição
k_{TS_0}	taxa de cruzamento de sistemas da forma normal $T-S_0$
$k_{T'S'_0}$	taxa de cruzamento de sistemas da forma tautômera $T'-S'_0$
$k_{SS'}$	taxa de TPIEE dentro do sistema singleto $S-S'$
$k_{T'T}$	taxa de TPIEE reversa dentro do sistema tripleto $T'-T$
$k_{S'r}$	taxa de desexcitação radiativa de S' (emissão espontânea)
$k_{S'ic}$	taxa de desexcitação não radiativa de S' (conversão interna)
$k_{S'T'}$	taxa de cruzamento de sistemas dentro da forma tautomera $S'-T'$
$k_{S'_0'S_0}$	taxa de TPIEE reversa para o estado fundamental S_0
σ_{Op}	seção de choque de absorção da forma normal no comprimento de onda do laser de bombeamento (S_0-S_1)
σ'_S	seção de choque de emissão da forma tautômera ($S'_1-S'_0$)
σ'_{Op}	seção de choque de absorção da forma tautômera no comprimento de onda do laser de bombeamento ($S'_0-S'_{2,3,\dots}$)
σ'_{oL}	seção de choque de absorção da forma tautômera no comprimento de onda da emissão laser ($S'_0-S'_1$)
ϕ_F	rendimento quântico de fluorescência da forma tautômera
N_{0i}	densidade de população inicial do estado N_0 (concentração do corante)
τ_F	tempo de vida de fluorescência
$k_{S'd}$	taxa de fotodegradação

Em seguida analisaremos todos os processos e as suas taxas relacionadas para depois montar as equações de taxa completas. Inicialmente fazemos algumas considerações gerais. A variação temporal da densidade de moléculas que um processo induz em um estado i é calculada para cada processo por:

$$\frac{dN_i}{dt} = t_i N_i, \quad (3.4)$$

onde t_i é a taxa e N_i a densidade das moléculas no estado i . Existem dois tipos de processos neste esquema:

- processos espontâneos do tipo $k_i N_i$, cuja taxa $t_i = k_i$ é independente de qualquer densidade de fótons
- processos estimulados do tipo $\sigma_i I_\nu N_i$, cuja taxa $t_i = \sigma_i I_\nu$ depende de uma densidade de fótons de frequência ν .

Os processos mostrados na Figura 3.4 são em seus pormenores:

Excitação e TPIEE

A absorção de radiação de um laser de nitrogênio de 337 nm excita as moléculas do estado fundamental da forma normal S_0 para o primeiro estado excitado da forma normal S_1 . O valor da seção de choque de absorção foi calculado a partir do espectro de absorção. A transferência protônica (TPIEE) leva a molécula logo para o estado excitado da forma tautômera S'_1 . O espectro de emissão das amostras não apresenta nenhuma emissão da forma normal, o que indica que a transferência protônica intramolecular do estado S_1 para o estado S'_1 é irreversível e ocorre extremamente rápido com uma eficiência perto de 100% [50, 51]. Usamos um valor de $k_{S_1 S'_1} = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ em todos os cálculos.

Estados singletos e cruzamento de sistemas

O estado excitado da forma tautômera S'_1 representa o nível superior da emissão laser. O nível inferior é o estado fundamental da forma tautômera S'_0 . A seção de choque de emissão estimulada entre estes dois estados é $\sigma'_{S'_1 S'_0}$. Vários caminhos radiativos e não radiativos desexcitam o estado S'_1 , suprimindo a emissão laser. A emissão espontânea (ou desexcitação radiativa) ocorre com uma taxa $k_{S'_1}$ e se manifesta no espectro de fluorescência. A conversão interna (ou desexcitação não radiativa) é também um processo espontâneo, cuja taxa é $k_{S'_1 ic}$. Com a finalidade de criar um modelo, o mais geral possível, temos que introduzir

os estados tripletos. A energia dos estados tripletos é reduzida em comparação com a dos estados singletos. O cruzamento de sistemas ocorre com uma taxa $k_{S'T'}$ para o estado T'_1 . Supomos que a energia do estado tripleto da forma normal T_1 é um pouco menor do que a do estado tripleto da forma tautômera T'_1 , como foi observado por Mordzinski e Grellmann [53] para HPBO. Isto significa que existe uma transferência tripleto T'_1 – tripleto T_1 com uma taxa $k_{T'T}$. Esta taxa de transferência permitida entre dois estados da mesma multiplicidade deve ser bem maior do que as taxas de cruzamentos de sistemas, por exemplo $k_{T'T} \gg k_{TS_0}$. Usamos um valor de $k_{T'T} = 10^9 \text{ s}^{-1}$. A razão entre as taxas dos três processos de desexcitação foi estimada da seguinte forma: O recíproco do tempo de vida τ' do estado S'_1 é a soma das taxas de todos os processos de desexcitação:

$$\frac{1}{\tau'} = \frac{1}{\tau_r} + k_{S'T'} + k_{S'ic}, \quad (3.5)$$

onde o tempo de vida radiativo é dado por $1/\tau_r = k_{S'r}$. Com o rendimento quântico de fluorescência

$$\Phi_F = k_{S'r} \tau' \quad (3.6)$$

podemos calcular $k_{S'T'} + k_{S'ic}$. A conversão interna entre dois estados singletos (S'_1 e S'_0) é mais provável do que o mesmo processo entre um estado singlete e um estado tripleto (S'_1 e T'_1). Por outro lado a energia do primeiro processo é bem maior em comparação com o segundo, o que diminui a sua probabilidade. Então, usamos um valor fixo para todas as amostras de $k_{S'ic}/k_{S'T'} = 4$, que reproduz bem os resultados experimentais.

TPIEE reversa e reabsorção

O estado fundamental da forma tautômera é instável. A transferência protônica ocorre na direção inversa, levando a molécula de volta para o estado fundamental S_0 . A TPIEE inversa é, como a TPIEE, um processo espontâneo com uma taxa $k_{S'_0,S_0}$ não conhecida. Esta taxa é o primeiro parâmetro que foi ajustado nos cálculos para reproduzir a forma do pulso de emissão de cada amostra (seção 4.5). Durante o tempo de vida do estado S'_0 ocorre reabsorção da emissão laser com uma seção de choque σ'_{OL} para o estado S'_1 e da radiação do laser de bombeamento σ'_{OP} . O espectro de absorção do estado fundamental tautômero, que deveria ser deslocado para o vermelho em comparação com o espectro de absorção da forma normal, não é conhecido. Então, os valores de σ'_{OL} e σ'_{OP} devem ser

estimados em relação à seção de choque de emissão σ'_s , que é conhecida. Usamos um valor de $\sigma'_{op} = \sigma'_s / 10$ em todos os cálculos. O resultado final do modelo não é muito sensível com respeito à σ'_{op} , visto que o seu valor influencia basicamente o fluxo de fótons do laser de bombeamento. Porém, o valor do parâmetro σ'_{ol} influencia diretamente o fluxo de fótons da emissão laser. Usamos a razão σ'_s / σ'_{ol} como segundo parâmetro ajustável para reproduzir a forma do pulso de emissão do laser (seção 4.5).

Estados tripletos

Os dois estados tripletos do modelo (T'_1 e T_1) têm um longo tempo de vida, devido às regras de seleção ($\Delta S = 0$), que proíbem transições destes estados para estados singletos. Todavia, perturbações como acoplamento spin-órbita e interações com o ambiente onde se encontra a molécula, amenizam as regras de seleção e como consequência estes estados sofrem uma desativação para os estados singletos (S'_0 e S_0). Estas transições podem ser radiativas em forma de fosforescência ou não radiativas. Em todos os casos, o processo é espontâneo. As taxas foram fixadas para todos os cálculos como sendo $k_{TS_0} = k_{T'S'_0} = 10^6 s^{-1}$. Devido ao longo tempo de vida dos estados tripletos, pode ocorrer absorção a partir destes estados para tripletos mais altos (T_2 , T_3 , etc.). Costela *et al.* [31] levaram em conta em seu modelo esta absorção dos transientes, mas concluíram que o valor dos parâmetros não é importante para os resultados dos cálculos. Não incluímos estes processos em nosso modelo.

Degradação

Neste trabalho o modelo de Costela *et al.* [31] foi estendido para incluir um processo de fotodepleção. Baseado em nossos resultados experimentais (capítulo 4 e [34]), que mostram um decaimento exponencial de primeira ordem da emissão com o número de pulsos de bombeamento, decidimos incluir um só processo de *fotodegradação*. O estado inicial deste processo é o estado S'_1 . Devido a sua alta energia, este estado é propício a um processo de degradação. Além disso, o seu tempo de vida é muito maior do que o do estado S_1 , o que aumenta a probabilidade de ocorrência de degradação. Supomos que a degradação é um processo espontâneo com uma taxa $k_{S'd}$, independente de qualquer densidade de fótons e independente do tempo.

Equações de taxa

Para simular o comportamento do esquema de níveis de energia, é necessário montar e resolver um sistema de equações de taxas. Para calcular a variação total da densidade de população de um nível, devem ser levados em conta todos os processos que aumentam e os que diminuem a sua densidade. Desta forma, o sistema de taxas, que representa o esquema da Figura 3.4 deve ser escrito da seguinte forma:

$$\frac{dN_0}{dt} = k_{S'_0 S_0} N'_0 + k_{TS_0} N_T - \sigma_{Op} I_p N_0 \quad (3.7)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = \sigma_{Op} I_p N_0 - k_{SS'} N_1 \quad (3.8)$$

$$\frac{dN_T}{dt} = k_{T'T} N'_T - k_{TS_0} N_T \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned} \frac{dN'_0}{dt} = & (k_{S'r} + k_{S'ic}) N'_1 + \sigma'_S I_{ASE} N'_1 + k_{T'S'_0} N'_T \\ & - \sigma'_{Op} I_p N'_0 - \sigma'_{OL} I_L N'_0 - k_{S'_0 S_0} N'_0 \end{aligned} \quad (3.10)$$

$$\begin{aligned} \frac{dN'_1}{dt} = & k_{SS'} N_1 + \sigma'_{Op} I_p N'_0 + \sigma'_{OL} I_{ASE} N'_0 \\ & - 1/\tau' N'_1 - \sigma'_S I_{ASE} N'_1 - k_{S'd} N'_1 \end{aligned} \quad (3.11)$$

$$\frac{dN'_T}{dt} = k_{S'T'} N'_1 - k_{T'T} N'_T - k_{T'S'_0} N'_T \quad (3.12)$$

$$\frac{dI_{ASE}}{dt} = (cI_{ASE}/n)(\sigma'_S N'_1 - \sigma'_{OL} N'_0) - (I_{ASE}/n\tau_c) \quad (3.13)$$

O sistema é composto de seis equações de seis níveis eletrônicos $S_0, S_1, T_T, S'_0, S'_1, T'_T$, sendo as respectivas densidades de moléculas (cm^{-3}) $N_0, N_1, N_T, N'_0, N'_1, N'_T$. Além disso, a última equação representa a variação da intensidade de saída. I_p e I_{ASE} são os fluxos de fótons ($\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) de bombeamento e da emissão ASE / laser, respectivamente. O tempo do decaimento de cavidade τ_c é o tempo de vida médio de um fóton dentro do meio ativo e foi calculado com base na largura do meio

ativo iluminado das amostras de 10 cm e na velocidade da luz no meio ativo, $c_n = c/n$. O valor de $\tau_c = 0,036$ ns foi usado em todos os cálculos.

O sistema de equações de taxa foi resolvido numericamente usando-se o método de Runge-Kutta de 4ª ordem. A rotina foi implementada pelo Prof. C.G. Carvalhaes da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, usando-se a linguagem Borland C++. Como intensidade de bombeamento I_P , foi usado o pulso temporal do laser de nitrogênio. O sinal do laser foi medido, digitalizado e interpolado para que o seu incremento seja o mesmo que o incremento do sinal de saída do cálculo.

3.4 Análise geral dos resultados dos cálculos

O resultado do cálculo é uma curva que representa uma simulação do pulso da emissão ASE. A Figura 3.5 apresenta o resultado deste cálculo. As curvas mostradas na Figura 3.5a representam o pulso de emissão ASE, I_{ASE} , que foi calculado a partir do pulso experimental do laser de bombeamento I_P , usando-se o conjunto de parâmetros fotofísicos da amostra bloco 6. Na Figura 3.5b é mostrada a evolução temporal da densidade de população dos níveis que participam do processo. Pode-se ver que, devido ao bombeamento, a população do estado fundamental N_0 cai a partir do seu valor inicial de $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ até um valor menor do que $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, isto é, o sistema chega próximo a uma situação de saturação. A emissão I_{ASE} atinge seu máximo global (1,2 ns) bem antes do laser de bombeamento I_P (2,6 ns), isto é, a curva de ASE não acompanha a curva de bombeamento e a emissão não termina devido à interrupção do bombeamento, mas sim devido a processos intrínsecos do corante. Sob estas condições o laser pode funcionar somente no modo pulsado.

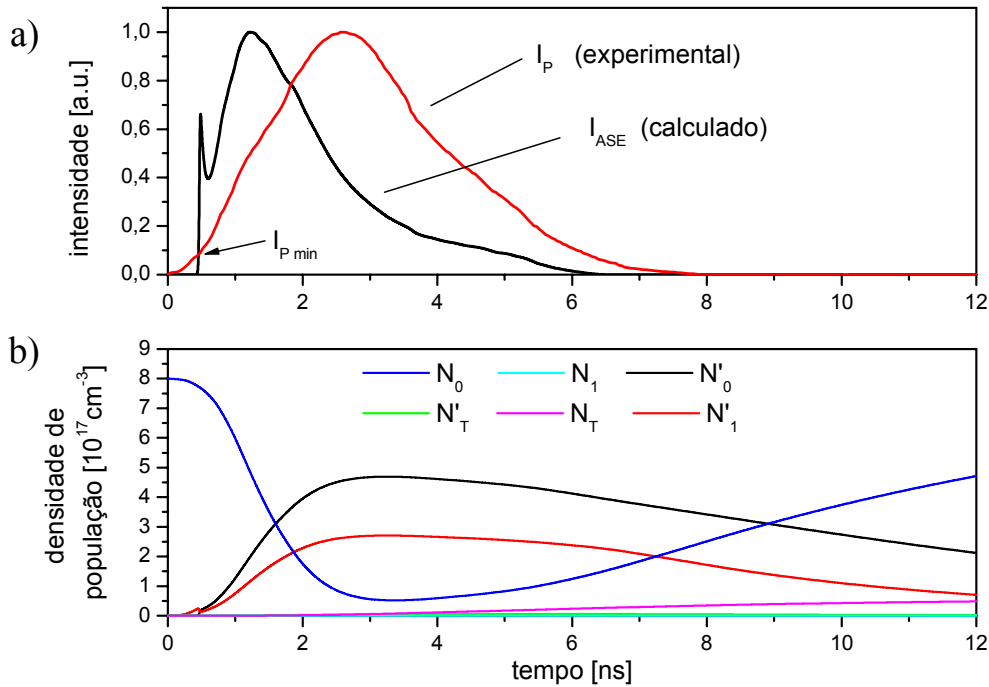


Figura 3.5 Resultados dos cálculos para o bloco 6 a) intensidade da emissão ASE, I_{ASE} , que foi calculada a partir da intensidade do laser de bombeamento I_P para o bloco 6, b) evolução temporal das densidades de população dos níveis que participam do processo

Uma outra observação na Figura 3.5a é que o início da emissão ocorre cerca de 0,45 ns depois do início do bombeamento, isto é, a atividade laser necessita de um valor mínimo de bombeamento $I_{P \min}$. A emissão só ocorre quando há um ganho da intensidade I_{ASE} , ou seja, o lado direito da equação (3.13) será positivo $\frac{dI_{ASE}}{dt} \geq 0$. Desta forma, a condição para o

limiar laser pode ser escrita da seguinte forma:

$$(\sigma'_s N'_1 - \sigma'_{ol} N'_0) \geq (1/c\tau_c). \quad (3.14)$$

A equação (3.14) mostra que o limite depende do tempo de vida de um fóton dentro da cavidade óptica.

A densidade de população dos estados tripleto cresce lentamente e seus valores absolutos são pequenos em comparação com os estados singletos. O estado excitado da forma normal S_I fica quase vazio durante todo o processo, devido à taxa muito alta do processo de TPIEE.

No capítulo 4 são analisados os resultados dos cálculos para todas as amostras e os mesmos são comparados com as curvas experimentalmente observadas.

3.5 Análise da variação dos parâmetros fotofísicos para a fotodepleção

Sem fotodepleção todas as moléculas voltam para o estado fundamental S_0 . Assim, realizando o cálculo mais uma vez o número N_0 será o mesmo e conseqüentemente o resultado dos cálculos será o mesmo. Porém, na seção 3.3 introduzimos uma fotodegradação partindo do estado S'_1 com uma taxa $k_{S'd}$ que reduz o número de moléculas que voltam para o estado fundamental S_0 . Desta forma, realizando-se agora um segundo cálculo, o número N_0 será reduzido e o resultado da simulação mudará. Para simular a fotodepleção, repetimos os cálculos 600 vezes analisando o máximo e a largura a meia altura de cada pulso calculado. Desta forma, obtivemos a curva de fotodepleção calculada em função do número de pulsos de bombeamento.

Nesta seção consideramos a importância dos parâmetros fotofísicos utilizados no modelo cinético para a fotodepleção. Para este fim, usamos de novo o conjunto de parâmetros que reproduz a depleção experimental da amostra do bloco 6 (HBPI em PS). Em seguida, variamos cada um dos parâmetros deste conjunto separadamente e observamos qual o efeito desta variação sobre a fotodepleção. Este procedimento permite a avaliação da importância dos parâmetros fotofísicos com respeito à fotodepleção.

A seguir apresentamos os resultados destes cálculos. As curvas representam a intensidade máxima dos pulsos de saída $I_{ASE\ max}$ normalizada em função do número de pulsos de bombeamento (depleção da intensidade do ASE). Para cada figura temos:

- triângulos vermelhos: resultado experimental da depleção da amostra do bloco 6
- curva sólida vermelha: resultado do cálculo realizado com o conjunto que melhor reproduz o resultado experimental da amostra do bloco 6
- outras curvas sólidas coloridas: resultados dos cálculos variando-se o parâmetro indicado

Taxa de fotodepleção k_d

A Figura 3.6 mostra a curva de depleção para três valores de taxa de fotodepleção: $k_d = 0,005$, que equivale ao valor que reproduz a curva experimental, o dobro $k_d = 0,011$ e a metade $k_d = 0,00275$. Como esperado a fotodepleção aumenta com k_d . O número de pulsos de bombeamento necessários para reduzir a intensidade de ASE para 50% é 69, 139 e 35 para os três valores de k_d , respectivamente.

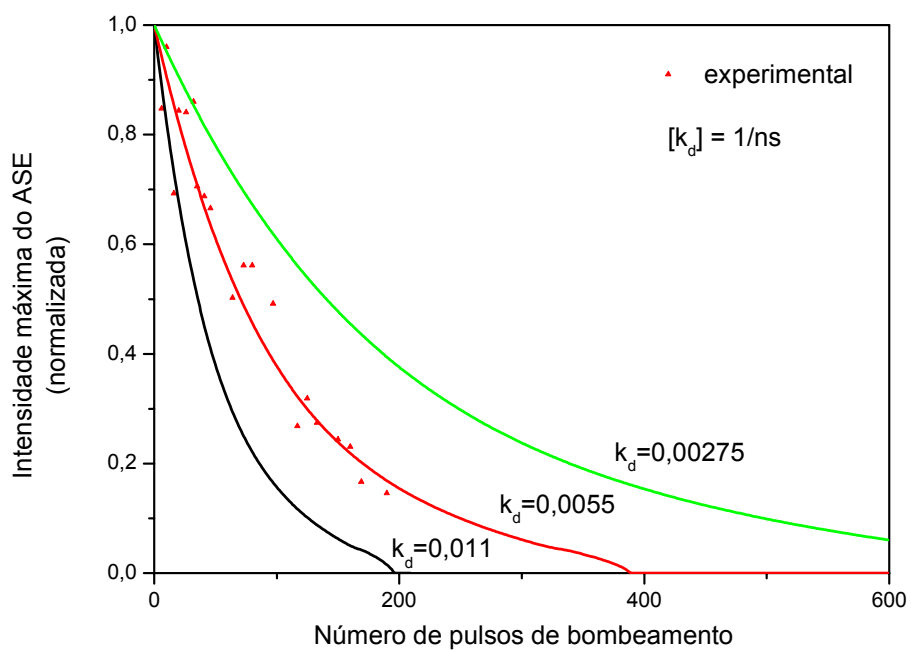


Figura 3.6 Cálculo da depleção variando-se a taxa de depleção

Densidade inicial de moléculas total N_{0i}

Neste modelo o estado fundamental da forma normal da molécula S_0 é o único estado estável. Desta forma, sem excitação, a densidade de moléculas na amostra (que é um sinônimo para a concentração do corante) é igual à densidade da população deste estado N_0 . O processo de fotodepleção diminui esta densidade e com isso a intensidade da emissão. A Figura 3.7 mostra a fotodepleção calculada para quatro densidades iniciais de moléculas N_{0i} .

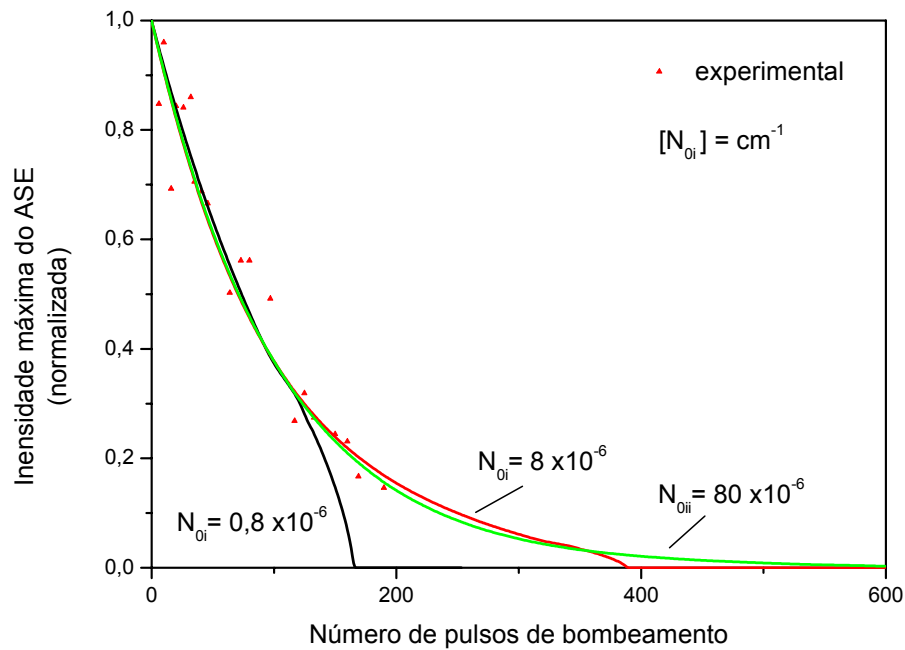


Figura 3.7 Cálculo da depleção variando-se a densidade total de moléculas no início do bombeamento

Pode-se observar que apesar da variação de três ordens de grandeza da concentração das moléculas, as curvas de depleção são muito similares entre 0 e 50 pulsos de bombeamento. Aumentando-se mais o número de pulsos, as curvas diferem devido ao limiar laser (*laser threshold*). A equação (3.14) determina este limite da atividade laser. Para se ter atividade laser é necessário manter a inversão de população ($\sigma'_s N'_1 - \sigma'_{ol} N'_0$) acima do valor $1/c\tau_c$, que é determinado pelas perdas da cavidade. Iniciando-se o bombeamento com densidade menor ($N_{0i} = 0,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$), o limiar da atividade laser é atingido após poucos pulsos. Aumentando-se a densidade ($N_{0i} = 80 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$) mais pulsos de bombeamento são necessários para atingir o mesmo limite.

Taxa de cruzamento de sistemas $k_{S'T'}$

O cruzamento de sistemas leva as moléculas do estado S'_1 para o estado tripleto T'_1 . A Figura 3.8 mostra a depleção variando-se $k_{S'T'}$ total de quatro ordens de grandeza. A fotodepleção diminui consideravelmente só para um valor de $k_{S'T'} = 2,44$. Aumentando-se a taxa de cruzamento de sistemas a probabilidade de uma molécula passar pelo canal $S'_1 - T'_1 - S_0$ aumenta. Desta forma, a probabilidade de sofrer fotodepleção diminui. Por outro lado diminui da mesma forma a probabilidade de sofrer a emissão estimulada, o que reduz a eficiência do ASE.

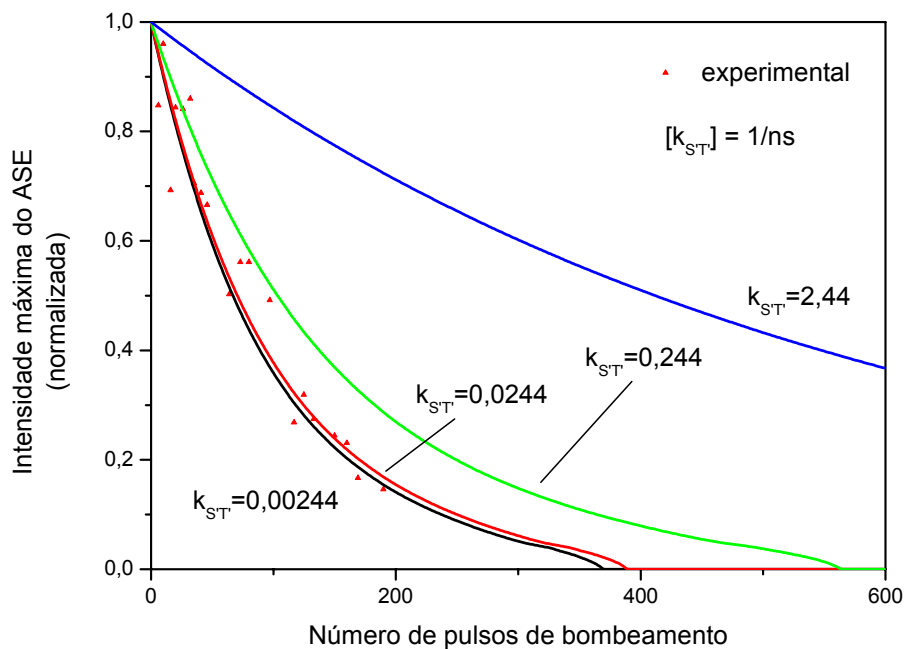


Figura 3.8 Cálculo da depleção variando-se a taxa de cruzamento de sistema singleto para o tripleto.

Seção de choque de emissão σ'_s

A seção de choque de emissão influencia fortemente na eficiência do ASE. A Figura 3.9 mostra a depleção variando-se o valor de σ'_s de cerca de uma ordem de grandeza de 0,05 a 0,7 cm^2 . Observa-se uma diferença significativa entre as curvas somente a partir de 190 pulsos de bombeamento. A razão é, como já vimos para a variação da densidade de moléculas N_0 , o limiar da emissão laser (*laser threshold*) que depende de σ'_s (equação (3.14)). É importante destacar que mantemos constantes neste cálculo a razão $\sigma'_s/\sigma'_{OL} = 3$ entre as seções de choque de emissão e de reabsorção no comprimento de onda da emissão. A razão será variada na seção seguinte.

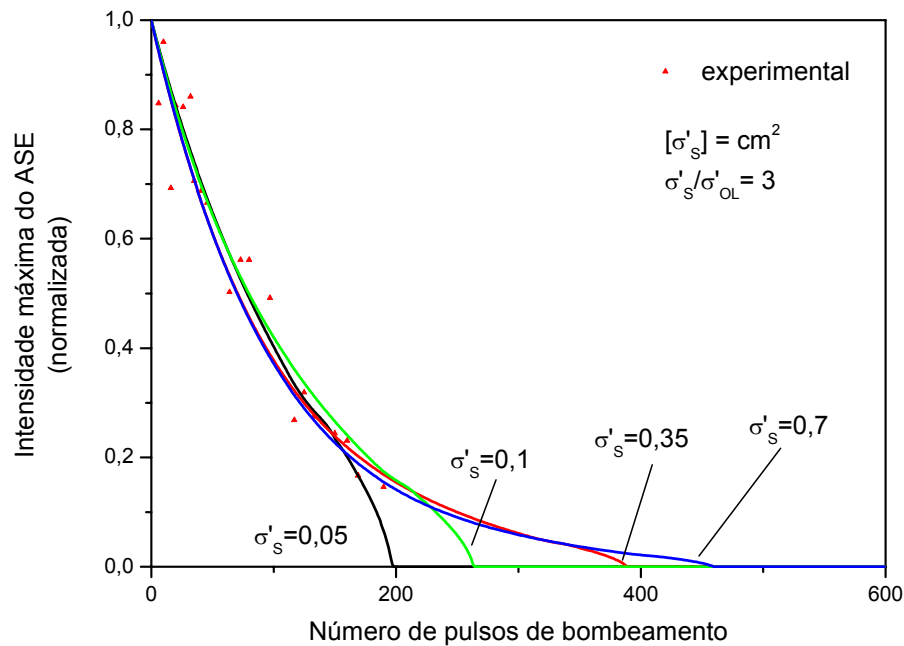


Figura 3.9 Cálculo da depleção variando-se a seção de choque de emissão.

A razão σ'_s/σ'_{OL} é mantida constante.

Razão entre as seções de choque de emissão e de reabsorção σ'_s/σ'_{OL}

Na realidade, todos os níveis deste modelo são compostos cada um por um grande número de subníveis rotovibracionais (seção 3.2). Por este motivo, S'_1 e S'_0 não formam um sistema de dois níveis e por isso as seções de choque de emissão e de absorção não são iguais. Para reproduzir a depleção experimental, usamos uma razão de $\sigma'_s/\sigma'_{OL} = 3$ nos cálculos. Todavia, a Figura 3.10 mostra a depleção calculada variando-se o valor desta razão de 1 a 20. Pode-se observar que a razão influencia fortemente a fotodepleção. Quanto menor a seção de choque de reabsorção, menor a fotodepleção. A razão para isso é que os dois processos geram uma circulação entre os estados S'_1 e S'_0 no esquema de níveis de energia, Figura 3.11. Moléculas que passam pela circulação completa de emissão e reabsorção não contribuem para a emissão. No entanto, as moléculas reabsorvidas para o estado S'_1 podem sofrer de novo todos os processos de desexcitação incluindo a fotodegradação. Desta forma, o número de moléculas que sofrem fotodegradação aumenta com a redução da razão σ'_s/σ'_{OL} . Em outras palavras, quanto mais vezes uma molécula é reabsorvida, tanto maior é a probabilidade de sofrer fotodegradação.

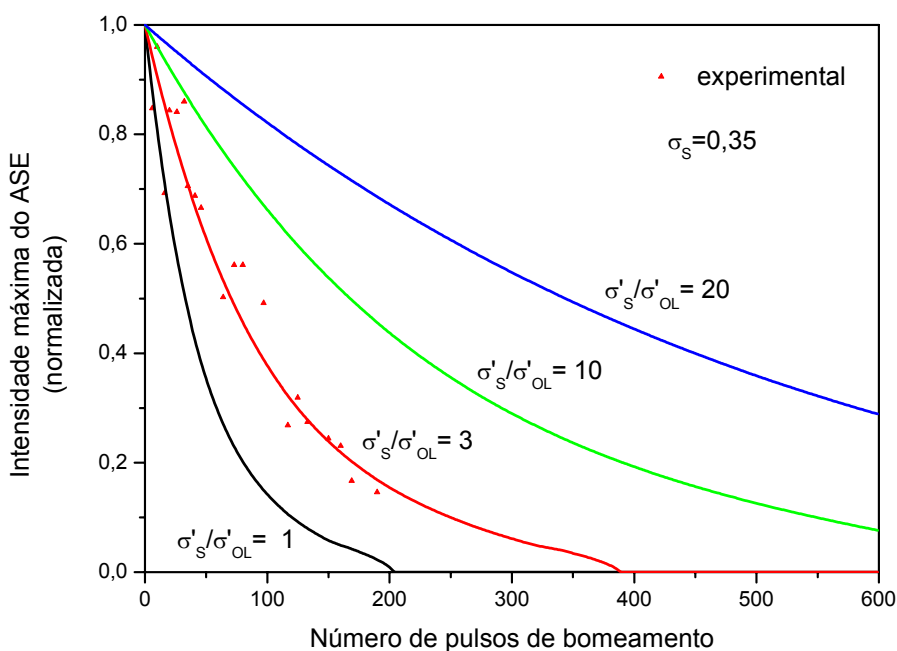


Figura 3.10 Cálculo da depleção variando-se a razão entre a seção de choque de emissão e de reabsorção.

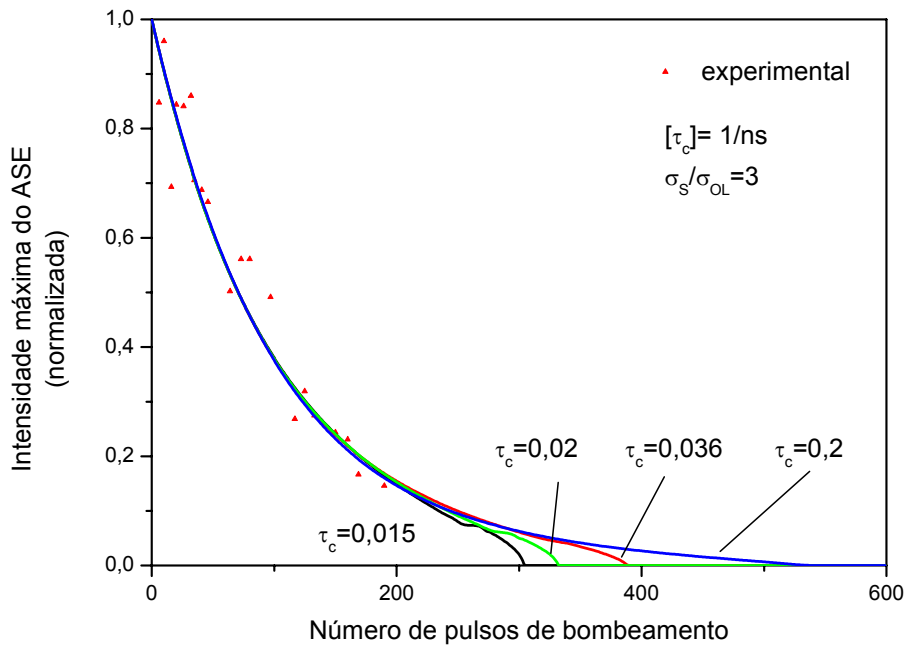


Figura 3.12 Cálculo da depleção variando-se o tempo de decaimento da cavidade usando-se um valor de $\sigma'_s/\sigma'_{OL} = 3$

Weiss *et al.* [54] e Ray *et al.* [55] observaram uma redução da fotodepleção dentro de uma cavidade óptica em relação ao mesmo experimento sem a cavidade. Este efeito pode ser explicado da seguinte forma. A existência de uma cavidade óptica aumenta o valor de τ_c e com isso aumenta a intensidade da emissão I_{ASE} dentro da cavidade óptica, visto que uma parte de luz é refletida de volta e ainda mais amplificada no meio ativo. Comparando-se agora somente os processos de depleção $k_{s,d}N'_1$ e de emissão estimulada $\sigma'_s I_{ASE}N'_1$, pode-se observar que a taxa do primeiro processo é independente da intensidade, mas a do segundo depende da intensidade I_{ASE} . Um aumento da intensidade I_{ASE} por meio do uso de uma cavidade óptica aumenta a taxa de emissão estimulada em comparação com a de depleção. Em outras palavras, um aumento de I_{ASE} por meio da utilização de uma cavidade óptica aumenta o número de moléculas que passam pela emissão estimulada em vez de passar pela depleção. A depleção é então reduzida.

Qual seria o motivo para não haver uma redução da depleção com o aumento de τ_c nos cálculos apresentados na Figura 3.12? O motivo é que nosso modelo cinético leva em conta o processo de reabsorção $\sigma'_{OL} I_{ASE}N'_0$, cuja taxa também depende de I_{ASE} . Supondo-se

$N'_1 \approx N'_0$, podemos ver que a redução da depleção é menor para razões σ'_s/σ'_{OL} que se aproximam do valor 1. Para $\sigma'_s/\sigma'_{OL} = 3$ (reabsorção = 1/3 da emissão), como foi usado nos cálculos apresentados na Figura 3.12, o efeito já é muito pequeno. Usando-se $\sigma'_s/\sigma'_{OL} = 1$ (reabsorção igual a emissão) o aumento da intensidade I_{ASE} favorece igualmente a emissão estimulada e a reabsorção.

Repetimos os mesmos cálculos usando um valor de $\sigma'_s/\sigma'_{OL} = 20$, ou seja, muito pouca reabsorção. Os resultados são apresentados na Figura 3.13. Neste caso, a variação de tempo de decaimento influencia fortemente a depleção da amostra. Quanto maior τ_c , menor é a fotodepleção. Este resultado está de acordo com as observações experimentais de Weiss *et al.*

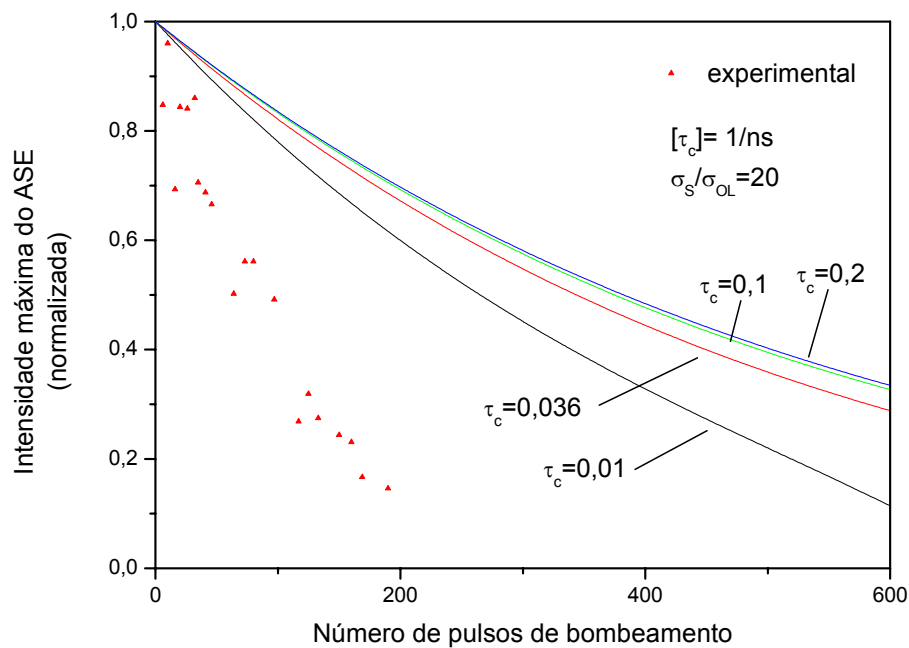


Figura 3.13 Cálculo da depleção variando-se o tempo de decaimento de cavidade usando-se um valor de $\sigma'_s/\sigma'_{OL} = 20$

4 Resultados e Discussão

4.1 Parâmetros Fotofísicos

Espectros de absorção e emissão

Os espectros de absorção e de emissão das amostras de HPBI e de Cl-HPBI são mostrados na Figura 4.1 e Figura 4.2, respectivamente. As absorbâncias mostradas nas figuras não levam ainda em conta as diferentes espessuras das amostras e, desta forma, não podem ser comparadas quantitativamente entre si. Todas as bandas de absorção de Cl-HPBI são deslocadas de 8 a 9 nm em comparação com HPBI para todos os polímeros. Os espectros de absorção de HPBI são mais estruturados do que os de Cl-HPBI. Todas as amostras absorvem fortemente a radiação em comprimentos de onda abaixo de 300 nm, aproximadamente. Isto está ligado ao fato das matrizes poliméricas absorverem a radiação nesta região de comprimento de onda.

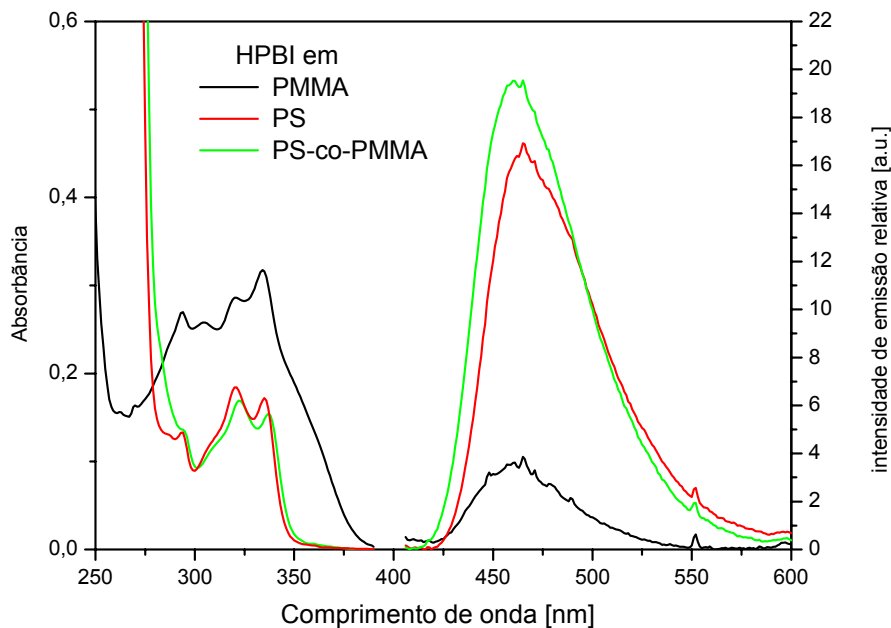


Figura 4.1. Espectros de absorção e de emissão das três amostras de HPBI

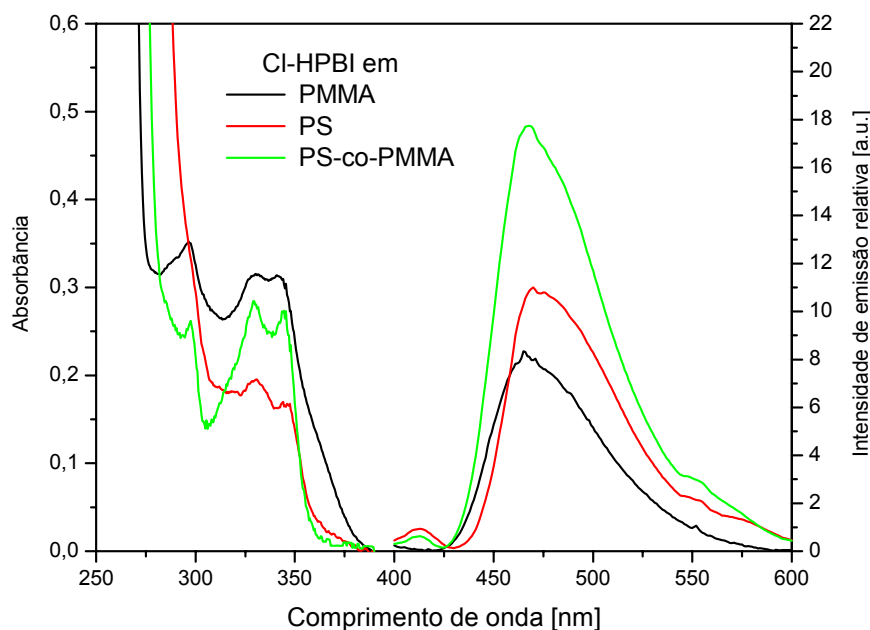


Figura 4.2 Espectros de absorção e de emissão das três amostras de Cl-HPBI

Em ambas as figuras os espectros de emissão são corrigidos em relação à absorbância. Desta forma, a área abaixo dos espectros de emissão representa o rendimento quântico de emissão do corante, sendo o valor do rendimento quântico Φ_F de cada amostra calculado pela equação (1.17). Como referência para este cálculo foi usado o 9,10-difenilantraceno dissolvido em ciclohexano com um rendimento quântico de $\Phi_p = 0,90 \pm 0,02$ [26].

Todos os dados espectroscópicos das amostras são mostrados na Tabela 4.1. O coeficiente de absorção molecular ε é calculado a partir da equação (1.12) usando os valores da Tabela 2.1. Podemos observar que os máximos dos espectros de absorção e de emissão de Cl-HPBI são deslocados 6 a 7 nm em comparação com HPBI. Para ambos os corantes o comprimento de onda de máximo, λ_{\max} , é deslocado -4 nm (HPBI) e -5 nm (Cl-HPBI) em PS quando comparado com PMMA e PS-co-PMMA. A largura espectral da emissão $\Delta\lambda$ (largura a meia altura) está para todas as amostras entre 61 e 63 nm, com exceção da amostra HPBI-PMMA que apresenta um valor de 52 nm.

O deslocamento de Stokes é menor para Cl-HPBI, porém, está em torno de 8000 cm^{-1} para todas as amostras. Desta forma, não existe uma superposição entre os espectros de absorção e de emissão, o que é característico para as moléculas que apresentam TPIEE.

Tempo de vida de fluorescência

A Figura 4.3 mostra o comportamento temporal da fluorescência dos corantes nas diferentes matrizes poliméricas. Para se calcular o tempo de vida de fluorescência τ_F , a parte decrescente do pulso é ajustada a uma função exponencial de primeira ordem. Os resultados são apresentados na Tabela 4.1, onde podemos observar que o tempo de vida de fluorescência do corante HPBI é ligeiramente menor do que o do Cl-HPBI. Podemos observar também que, para ambos os corantes, as soluções em PMMA apresentam os maiores tempos de vida. Entretanto, não existem grandes diferenças entre os valores medidos, o que indica que os processos são basicamente os mesmos para todas as amostras. Além das amostras usadas para os experimentos ASE, foi medido o tempo de vida de fluorescência de três amostras de HPBI com uma concentração de $1,7 \times 10^{-5}\text{ M}$, isto é, 8 vezes menor. Podemos observar que o tempo de vida de fluorescência destas amostras em baixa concentração de corante são muito próximos aos valores obtidos em alta concentração. Este fato é extremamente importante, porque indica fortemente não existirem transferências de energia de tipo Förster (seção 1.6.4) entre as moléculas. Caso este tipo de transferência ocorresse, a taxa desta transferência aumentaria muito com a redução da distância entre as moléculas, ou seja, com o aumento da concentração, o que não é observado.

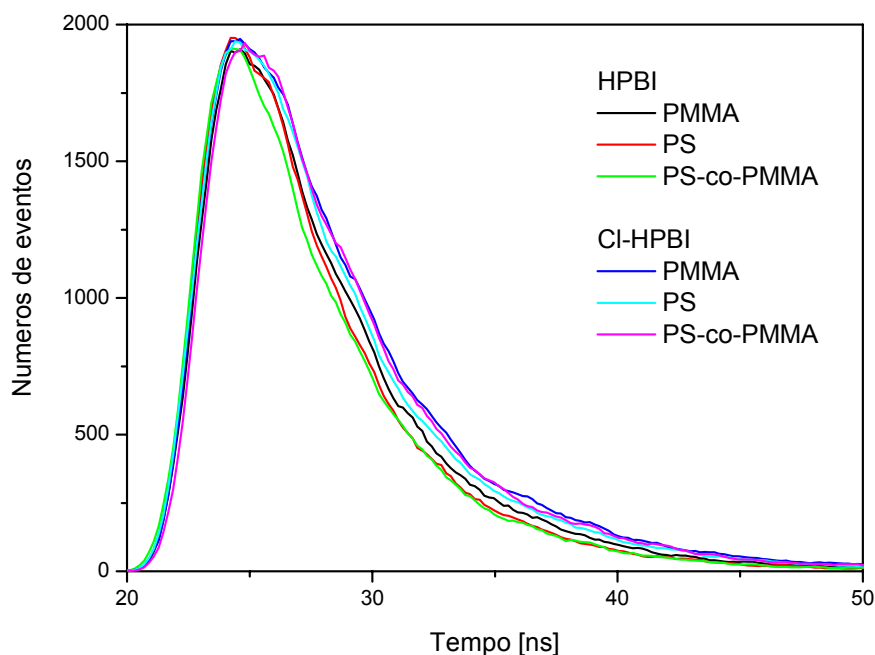


Figura 4.3 Histograma de contagem unitária de fótons para todas as amostras. O tempo de vida de fluorescência foi calculado usando um ajuste com uma função exponencial de primeira ordem.

Tabela 4.1 Dados espectroscópicos medidos das amostras. Os tempos de vida de fluorescência marcados com * são medidos em amostras com uma concentração de corante de $1,7 \times 10^{-5} M$, isto é, cerca de 8 vezes menor do que nas amostras restantes.

No.	Corante	Polímero	ϵ	Φ_F	λ_{\max}	$\Delta\lambda$	Deslocamento de Stokes	τ_F
Film			[l mol ⁻¹ cm ⁻¹]		[nm]	[nm]	[cm ⁻¹]	[ns]
2	HPBI	PMMA	$51,2 \cdot 10^{-3}$	0,15	461	52	8295	4,8 (4,8*)
8		PS	$51,3 \cdot 10^{-3}$	0,52	465	62	8345	4,0 (4,5*)
9		PS-co-PMMA	$43,3 \cdot 10^{-3}$	0,62	461	62	7981	4,1 (4,2*)
10	CI-HPBI	PMMA	$39,7 \cdot 10^{-3}$	0,26	467	61	7866	4,9
12		PS	$53,8 \cdot 10^{-3}$	0,28	472	63	7715	4,6
16		PS-co-PMMA	$41,2 \cdot 10^{-3}$	0,48	467	62	7660	4,7

Polarização da Fluorescência

A Figura 4.4 e a Figura 4.5 mostram os espectros de emissão (curvas sólidas) juntamente com o valor de anisotropia r (curvas tracejadas), sendo este último calculado pela equação (1.20), em função do comprimento de onda.

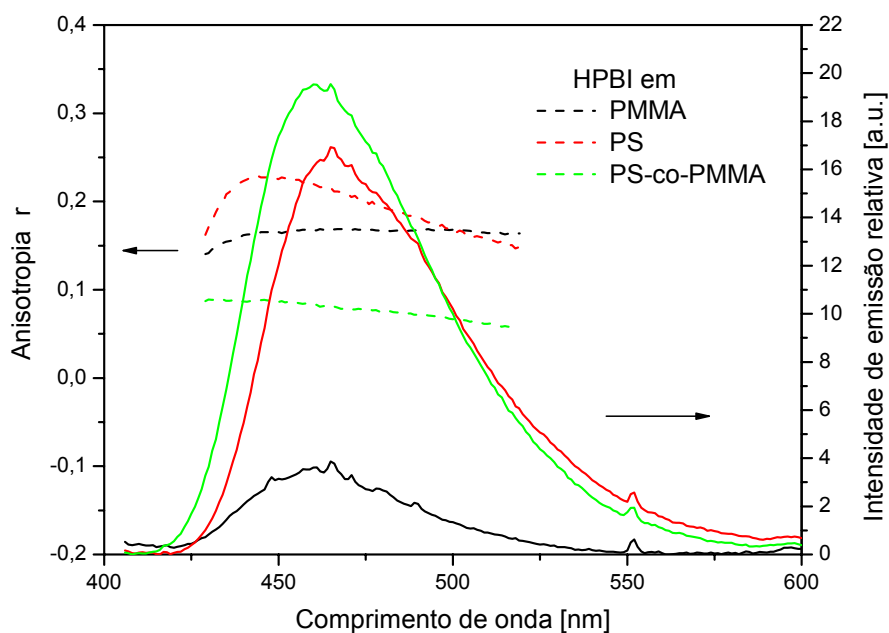


Figura 4.4 Espectros de anisotropia (tracejado) e de fluorescência (sólido) de HPBI.

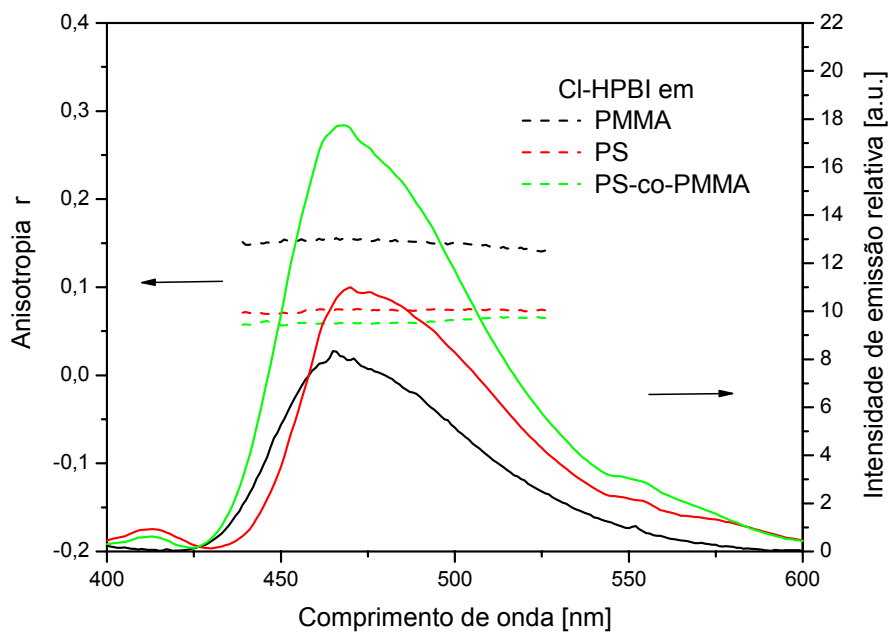


Figura 4.5 Espectros de anisotropia (tracejado) e de fluorescência (sólido) de Cl-HPBI.

Pode-se observar nas figuras que o valor da anisotropia é basicamente constante na região de emissão. Porém, a amostra HPBI em PS na Figura 4.4 mostra uma redução da anisotropia com o aumento do comprimento de onda.

A Tabela 4.2 mostra o valor da anisotropia no comprimento de onda do máximo da emissão r_{max} e o ângulo α entre o momento dipolar da excitação e da emissão, calculado pela equação (1.21).

Tabela 4.2 Anisotropia r e ângulo α obtidos para todas as amostras e para HPBI dissolvido em dois solventes líquidos, a acetoneitrila e o isopropanol

No. Filme	Corante	Polímero	r_{max}	α [°]
2	HPBI	PMMA	0,167	38,6
8		PS	0,220	33,2
9		PS-co-PMMA	0,083	46,8
10	CI-HPBI	PMMA	0,153	39,9
12		PS	0,075	47,4
16		PS-co-PMMA	0,059	48,9
	HPBI	acetoneitrila	0,012	53,5
		isopropanol	0,011	53,6

As considerações da seção 1.6.4 mostraram que podem ocorrer dois processos de depolarização: transferência do tipo Förster e reorientação das moléculas durante o tempo de vida de fluorescência. Se existisse depolarização, o valor de r seria reduzido. Nos solventes isopropanol e acetoneitrila, onde a baixa viscosidade permite depolarização pela reorientação, a anisotropia é zero e o ângulo α é próximo do “ângulo mágico” de $54,73^\circ$. Este ângulo representa uma distribuição rotacional uniforme do momento angular da emissão em relação ao momento angular da absorção, ou seja, as moléculas giram aleatoriamente durante o tempo entre absorção e emissão.

Nas amostras poliméricas nenhum destes processos ocorre. As moléculas ficam isoladas e fixadas durante o ciclo de excitação e desexcitação. Este fato tem grande importância para o modelo que tenta simular a emissão e a fotodegradação. Neste modelo

basta levar em conta somente os processos intramoleculares. Não é necessário incluir no modelo processos de transferência de energia com outras moléculas nem um possível movimento das moléculas na matriz. Em nosso modelo tratamos as moléculas como sendo isoladas do meio que as envolvem. As interações das moléculas com a matriz (que sem dúvida existem) já são incluídas nos parâmetros fotofísicos que foram medidos experimentalmente.

4.2 Pré-ionização do Laser de Nitrogênio

A pré-ionização usada neste sistema de laser de nitrogênio melhorou significativamente o desempenho do mesmo. A Figura 4.6 mostra a potência do laser para várias tensões de descarga, onde o laser com sistema de pré-ionização é até 8 vezes mais potente do que o laser sem pré-ionização. Também podemos observar que para o laser sem pré-ionização existe apenas uma leve inclinação de curva da potência em função da tensão de carga dos capacitores, enquanto no caso com pré-ionização a inclinação é bem maior.

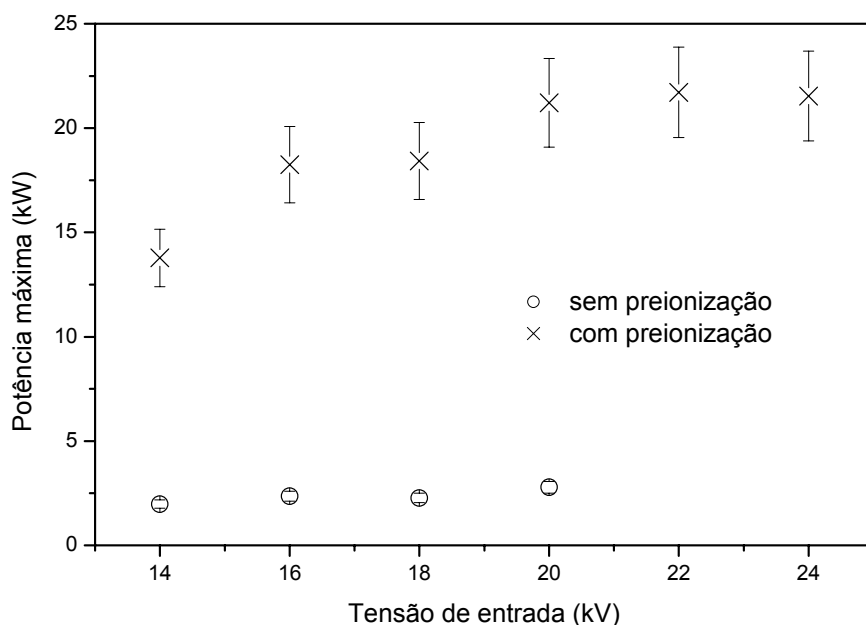


Figura 4.6 Potência do laser de nitrogênio com a tensão de descarga comparando o tubo de descarga com e sem pré-ionização.

O motivo para o aumento da potência é a ionização contínua do gás N_2 realizada pelas partículas alfa emitidas pelo ^{241}Am introduzidas no tubo de descarga. As partículas geram continuamente um plasma no tubo de descarga, o que facilita a excitação das moléculas de nitrogênio. A transferência da energia da descarga elétrica para as moléculas de nitrogênio ocorre de modo mais eficiente, uma vez que a ionização gerada pelas partículas alfa é homogênea, gerando uma descarga mais uniforme.

A taxa de repetição do laser foi ajustada entre 1 e 2 Hz. A Figura 4.7a mostra a evolução temporal de um pulso do laser de nitrogênio. O pulso de saída do laser tem uma largura de cerca de 4 ns. A Figura 4.7b mostra o espectro de emissão do laser. As transições ocorrem entre estados vibracionais dos estados eletrônicos $C^3\Pi_u$ e $B^3\Pi_g$. Além da banda mais intensa, no comprimento de onda de 337,13 nm entre os estados vibracionais $v' = 0$ e $v'' = 0$, pode-se observar várias outras transições.

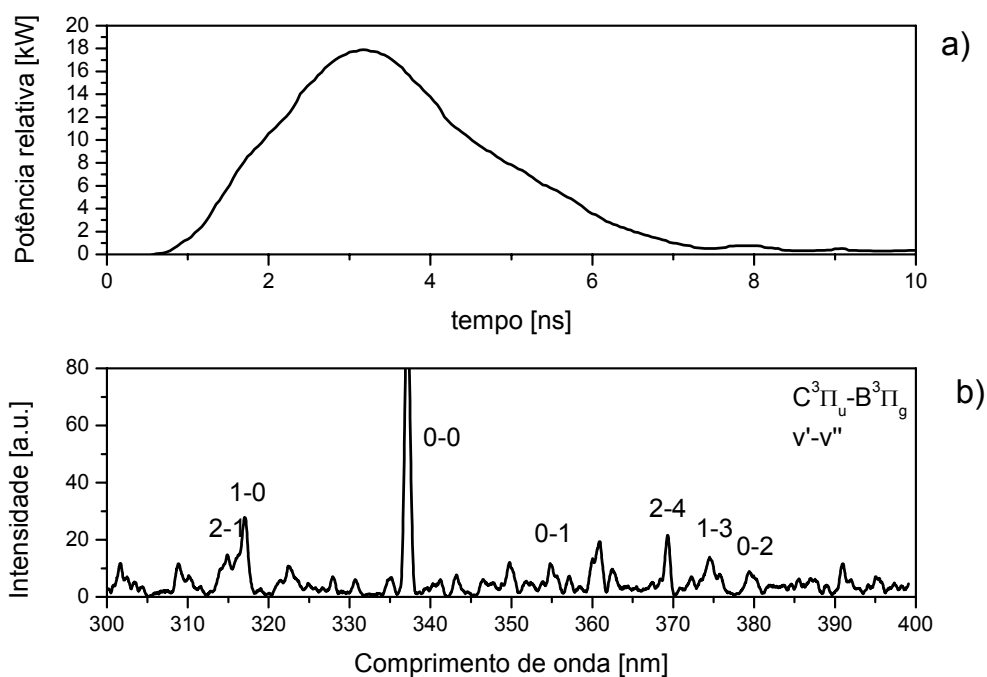
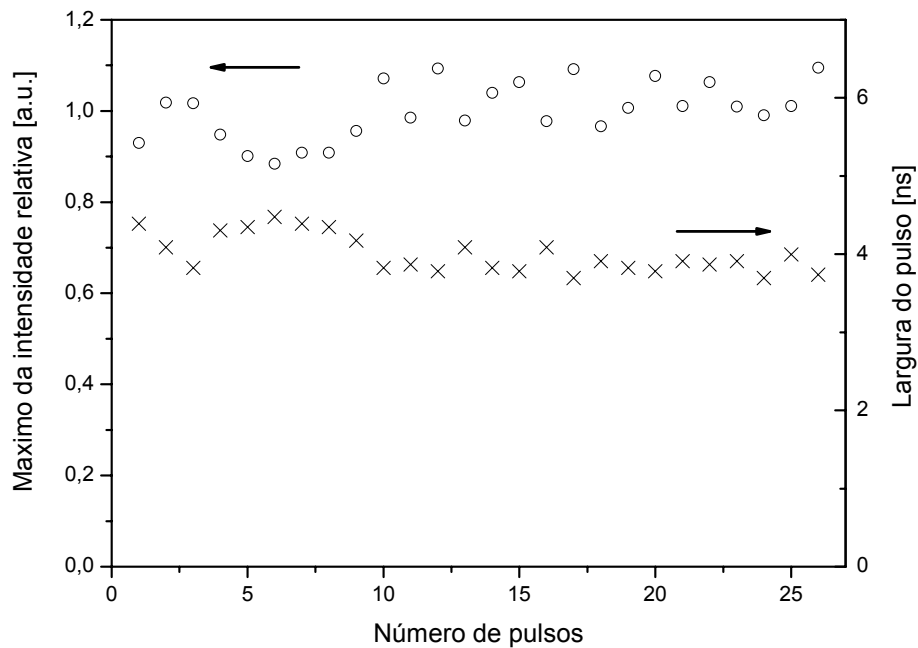


Figura 4.7 Emissão do laser de nitrogênio

a) pulso temporal de saída, b) espectro de emissão, algumas transições entre estados vibracionais dos estados eletrônicos $C^3\Pi_u$ e $B^3\Pi_g$ são marcadas [56]

Figura 4.8 Estabilidade da intensidade e da largura do pulso do laser de nitrogênio

No intuito de se analisar a estabilidade do laser de nitrogênio, foram registrados 23 pulsos consecutivos onde foram medidas as suas larguras temporais e intensidades. A Figura 4.8 mostra esta variação que é de 21% para a intensidade e de cerca de 19% para a largura de pulso. Por este fato é necessário tirar um valor médio em todas as medidas ligadas com o bombeamento por laser de nitrogênio de forma a reduzir-se o erro.



A Figura 4.9 mostra o perfil do feixe de laser sem uso do espelho de alta refletividade e com uso do mesmo. Em ambos os casos o perfil é elipsoidal, visto que o campo dentro do tubo de descarga possui, provavelmente, tal perfil. A razão entre o eixo maior e o eixo menor é de 3,6 para o caso sem espelho e 2,3 para o caso com espelho. O perfil do laser modifica para o caso com espelho em comparação com o caso sem espelho. O maior caminho óptico do feixe refletido aumenta seu diâmetro no local da medida. O perfil medido, que é simplesmente uma superposição do feixe não refletido com o feixe refletido, aumenta o diâmetro da mesma forma. Como não foi usada uma cavidade, óptica o perfil do laser de nitrogênio não é definido pela mesma e uma seleção dos modos não ocorre. Como divergência do feixe foi obtido um valor de 0,008 rad, medido como descrito na seção 2.4.5.

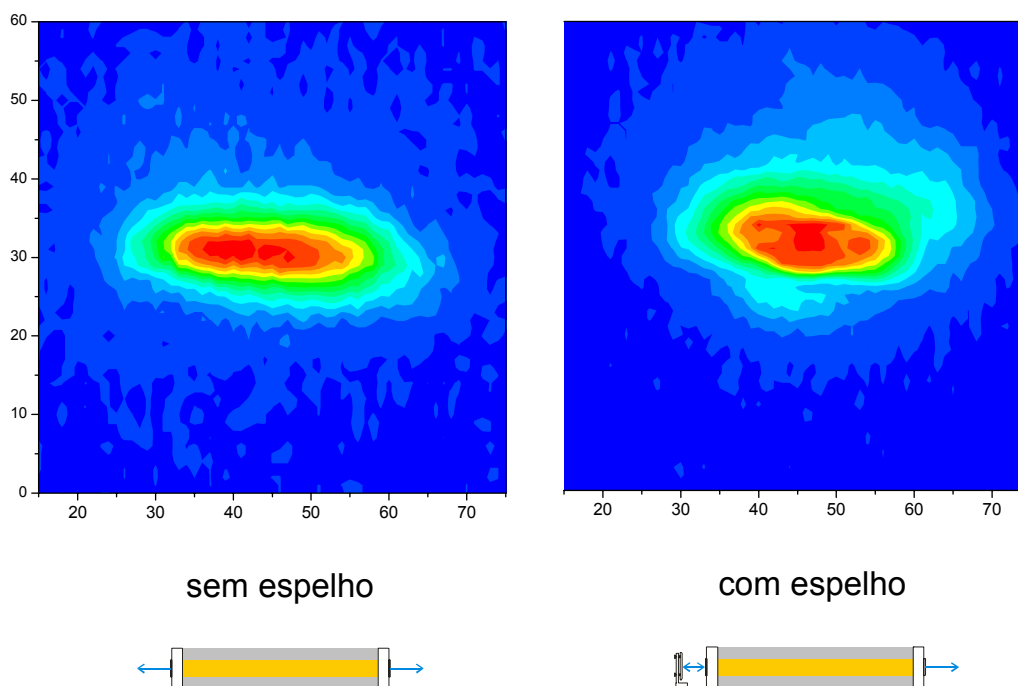


Figura 4.9 Perfil do laser de nitrogênio sem e com espelho de alta refletividade. As cores representam as intensidades, sendo azul a menor e vermelho a maior intensidade.

4.3 Emissão espontânea amplificada (ASE)

Todas as amostras analisadas neste trabalho apresentaram ASE quando bombeadas pelo laser de nitrogênio, seguindo o esquema descrito na Figura 2.6. Na Figura 4.10, podemos observar os espectros ASE de quatro amostras; HPBI e Cl-HPBI dissolvidas em PS e PS-co-PMMA. Para as amostras destes corantes dissolvidos em PMMA, não foi possível se obter um espectro, pois a extinção do pulso de ASE nas mesmas ocorria muito rapidamente, o que caracterizamos como alta fotodepleção, como veremos na seção seguinte.

Na Figura 4.10 todas as intensidades são normalizadas. Podemos observar nesta figura que para ambos os corantes, as amostras diluídas em PS tem o comprimento de onda do máximo de emissão mais deslocado para o vermelho do que as diluídas no copolímero (PS-co-PMMA). Este fato não é surpreendente, visto que os espectros de fluorescência mostram as mesmas tendências (ver Tabela 4.1). O deslocamento do máximo de emissão

entre as amostras de Cl-HPBI está em torno de 5 nm (exatamente como no espectro de fluorescência). Entretanto, o corante HPBI apresenta um deslocamento maior, cerca de 12 nm, para os dois polímeros usados, diferindo do observado no espectro de fluorescência.

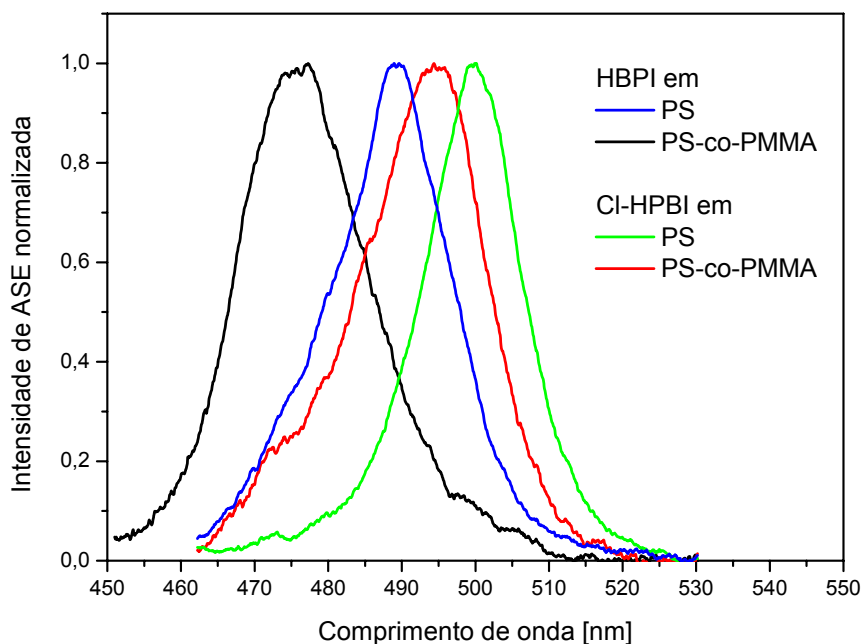


Figura 4.10 Espectros do ASE de quatro amostras.

4.4 Fotodepleção

Intensidade do ASE

Devido a fotodepleção que ocorre nas moléculas de corante, a intensidade de ASE diminui a cada pulso de bombeamento. A Figura 4.11 e a Figura 4.12 mostram as curvas de redução de intensidade de ASE, normalizadas em função do número de pulsos, para as amostras de HPBI e Cl-HPBI, respectivamente. Estas curvas são uma medida dos processos de fotodepleção que ocorrem nas moléculas dos corantes. Para todas as amostras, os dados experimentalmente obtidos podem ser ajustados em uma função exponencial decrescente de primeira ordem. Desta forma, podemos pensar que o processo que provoca a fotodepleção observada em nosso trabalho segue um comportamento que também pode ser ajustado em uma função exponencial decrescente de primeira ordem.

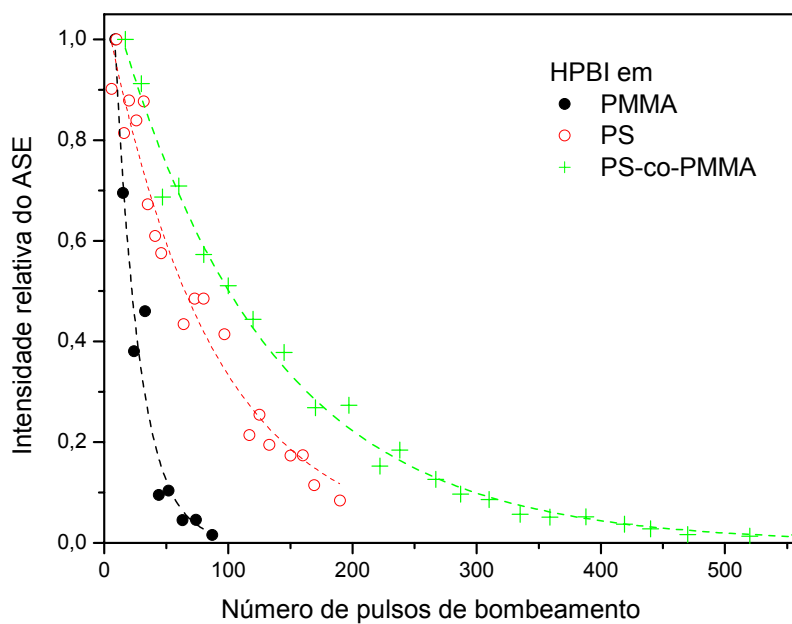


Figura 4.11 Fotodepleção de HPBI nos polímeros experimentalmente observada (símbolos) e o ajuste das curvas com uma função exponencial de primeira ordem (curvas tracejadas).

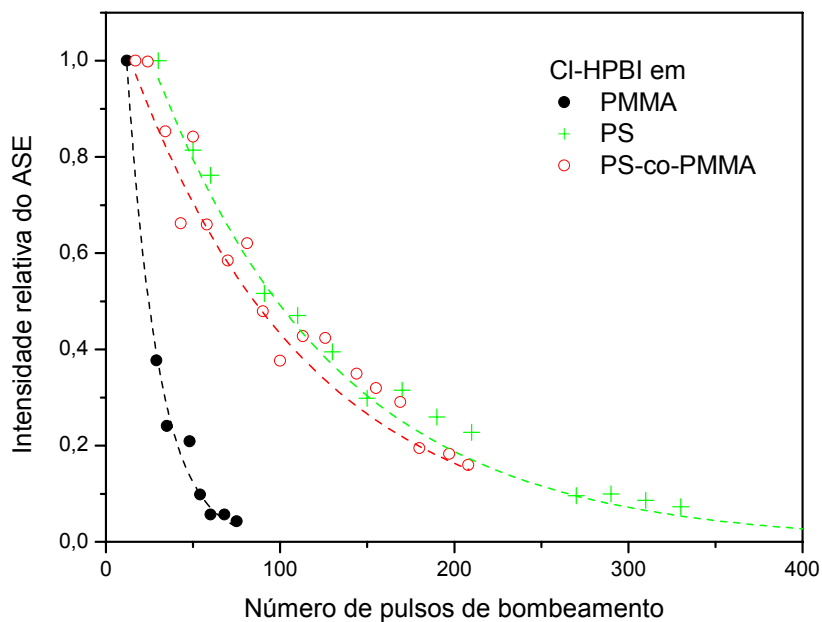


Figura 4.12 Fotodepleção de Cl-HPBI nos polímeros experimentalmente observada (símbolos) e o ajuste das curvas com uma função exponencial de primeira ordem (curvas tracejadas).

Este resultado está em franco contraste com os resultados obtidos por Costela *et al.* [33,57], que bombearam amostras de vários derivados de 2-(2'-hidroxifenil)benzimidazola, diluídas em PMMA, com pulsos de um laser de nitrogênio (337 nm). Foi observado neste trabalho um comportamento da redução de intensidade bem mais intrincado, não podendo ser ajustado por um decaimento exponencial simples. Foi sugerido então por estes autores que o processo de fotodepleção deveria envolver mecanismos extremamente complexos. A disparidade entre os resultados vem, provavelmente, do fato de que estes autores usaram em seus experimentos um laser de nitrogênio com energia por pulso que variava entre 1 e 3 mJ. Tal energia pode gerar efeitos de segunda ordem tais como: absorção de dois ou mais fótons, absorção a partir de estados singletos mais excitados ($S'2, S'3$) seguida por um cruzamento de sistemas para estados tripletos mais excitados ($T'2, T'3$) ou ainda podem gerar grande elevação de temperatura local. Os dois primeiros processos, absorção multifotônica e absorção a partir de estados mais excitados, aumentam a probabilidade de um processo de fotodepleção por fotoreação, uma vez que a reatividade da molécula aumenta com o aumento da energia do estado excitado. O aumento de temperatura local, devido a maior absorção, visto a grande densidade de energia entregue ao corante, pode acarretar em outro processo de fotodepleção, a fotodifusão. Logo, teremos dois processos concorrentes, concomitantes e que podem explicar perfeitamente o desajuste dos processos de fotodepleção observados por Costela *et al.* a um simples decaimento exponencial. O grande número de processos nestes experimentos dificulta uma modelagem matemática simples.

Em nossos experimentos a energia de excitação de cerca de 100 μJ é de 10 a 30 vezes menor quando comparada com os experimentos de Costela *et al.* Esta energia de excitação reduzida deve, a priori, ser capaz de provocar somente processos de primeira ordem. Desta forma, os processos de segunda ordem são suprimidos e nossas condições experimentais permitem uma separação dos mesmos, o que é pré-requisito para um tratamento matemático como é realizado nas simulações deste trabalho. A ocorrência de um ajuste exponencial de primeira ordem nos resultados experimentais nos leva à introdução de um único processo responsável para a fotodepleção. Os produtos de uma fotoreação entre as moléculas de corantes e o polímero influenciariam, provavelmente, a emissão de forma que a característica da depleção seria mais complexa que um simples decaimento exponencial como foi observado. Por este motivo rejeitamos, por enquanto, a fotoreação como processo provocando a fotodepleção. Decidimos introduzir um processo de fotodegradação a partir do

estado S'_1 em nosso modelo como é descrito na seção 3.3. Os resultados da simulação e uma comparação com os resultados experimentais são apresentados na seção seguinte.

As curvas exponenciais decrescentes de ajuste da intensidade do ASE na Figura 4.11 e Figura 4.12 podem ser interpretadas através de um modelo de fotodepleção puramente empírico. Este modelo não leva em conta as equações de taxa. Imaginamos que cada pulso de excitação retira uma percentagem do número de moléculas total circulado N da forma

$$N(n+1) = N(n) - wN(n) \quad \text{ou} \quad (3.15)$$

$$N(n) = N_{n=0}(1-w)^n \quad (3.16)$$

onde n é o número de passos e w a percentagem retirada em cada passo. Supomos agora que a intensidade do ASE seja proporcional ao número de moléculas total de forma que $I_{ASE} \propto N$. Deste modo, análogo à equação (3.15), podemos escrever para a intensidade da emissão

$$I_{ASE}(n) = I_{ASE}^{n=0} \exp(n \ln(1-w)) \quad (3.17)$$

que é uma função exponencial decrescente ($0 \leq w < 1$), em concordância com as observações experimentais da intensidade do ASE. O modelo mostra que um único processo de depleção na forma de retirada sucessiva de moléculas é capaz de reproduzir o comportamento da intensidade da emissão. Porém, este modelo é puramente empírico e não consegue modelar a forma do pulso da emissão nem a variação da largura do pulso durante o processo de fotodepleção.

Recuperação da Emissão

Uma questão extremamente importante para o conhecimento dos processos fotofísicos nos corantes é a reversibilidade da depleção. Como foi discutido na introdução à fotodepleção (seção 1.5), uma possível recuperação da emissão seria ligada a uma fotodifusão do corante na matriz polimérica. Com o intuito de saber se a fotodepleção é reversível, excitamos primeiramente uma das amostras em uma região até que o ASE desaparecesse (depleção completa). Deixamos a amostra em escuridão por 24 horas e excitamos em seguida sob as mesmas condições anteriores de posição com o laser de bombeamento e a mesma intensidade. Nenhuma das amostras mostrou ASE de novo, isto é, a fotodepleção foi irreversível. Este resultado experimental apóia a tese da fotodegradação

como processo responsável, visto que as moléculas degradadas não são capazes de retornar a emissão de forma alguma.

Largura de Pulsos do ASE

Além da evolução da intensidade dos pulsos ASE, foi medido neste trabalho a evolução da largura dos pulsos ASE durante a depleção. Para este fim foi calculada a largura a meia altura dos pulsos em função do número de pulsos de bombeamento, da mesma forma como foi realizada anteriormente para o máximo de intensidade dos pulsos. Os resultados são apresentados na Figura 4.13 e Figura 4.14 para HPBI e CI-HPBI, respectivamente.

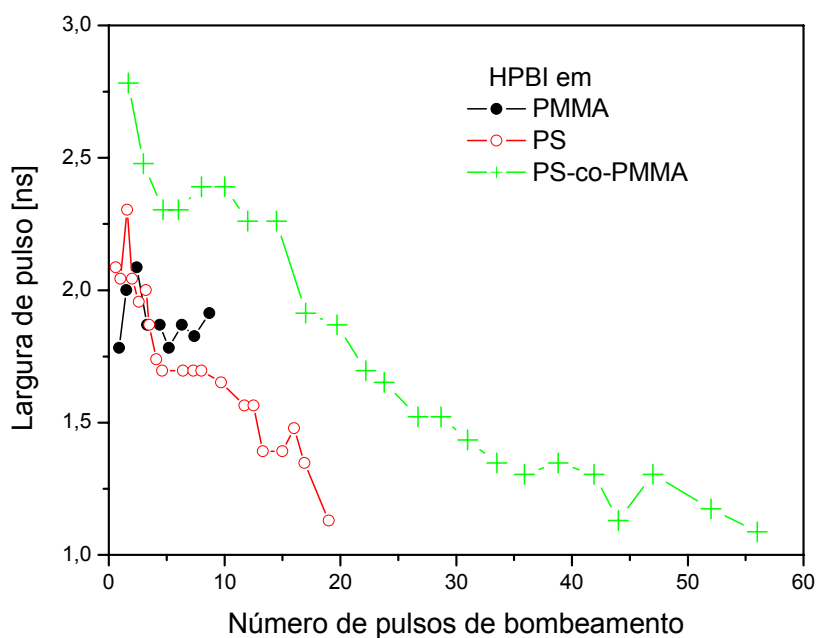


Figura 4.13 Diminuição da largura do pulso do ASE durante o processo de depleção para HPBI nos polímeros

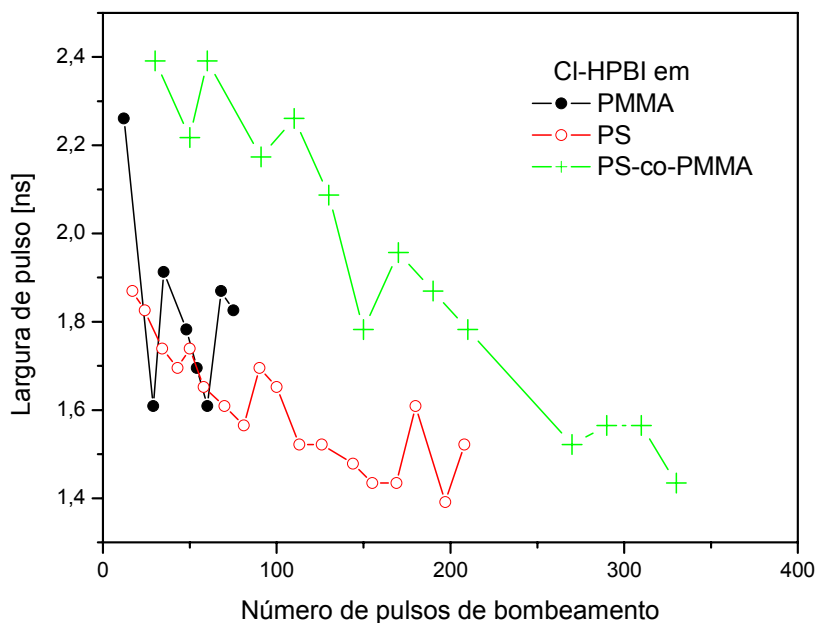


Figura 4.14 Diminuição da largura do pulso do ASE durante o processo de depleção para CI-HPBI nos polímeros

Para todas as amostras de PS e PS-co-PMMA a largura do pulso diminui. A amostra HPBI em PS-co-PMMA apresenta a maior diminuição da largura do pulso de quase 3 ns no início do experimento a 1 ns no final. Para as amostras de PS e de PS-co-PMMA a diminuição parece basicamente linear. Os dados observados para ambos os corantes em PMMA não são significativos, pois a extinção do pulso de ASE nas mesmas ocorria muito rapidamente, o que dificultava a observação de uma tendência.

Intuitivamente, o fenômeno de redução da largura de pulso ASE não é tão óbvio. Todavia, os processos fotofísicos são complexos e só um tratamento detalhado através de um modelo cinético poderia, talvez, esclarecer a observação experimental. Levando em conta que nosso modelo foi todo desenvolvido voltado para o problema da redução das intensidades, fotodepleção, a previsão através do mesmo de uma redução na largura temporal do pulso seria uma forma de validá-lo.

Comparação dos resultados

Na Tabela 4.3 são comparados os resultados experimentais das amostras. A energia máxima foi obtida da média de três valores de energia medidos. Pode-se observar que para ambos os corantes as amostras de copolímero PS-co-PMMA apresentam a maior eficiência, seguido por PMMA e PS. Para comparar a depleção qualitativamente, foi calculado o valor do número de pulsos de bombeamento $N_{1/e}$ que provoca a redução da energia do ASE a 1/e do valor inicial. Este cálculo é baseado nas curvas exponenciais de ajuste apresentadas na Figura 4.11 e Figura 4.12. Os resultados são mostrados na coluna “ $N_{1/e}$ ” da Tabela 4.3.

Tabela 4.3 Resultados experimentais do ASE e da fotodepleção das amostras. O valor $N_{1/e}$ representa o número de pulsos de bombeamento que provoca uma redução da energia do ASE a um valor de 1/e do valor inicial.

No. Bloco	Corante	Polímero	Energia máxima de saída do ASE [μ J]	Eficiência máxima do ASE [%]	Número de pulsos $N_{1/e}$	Largura de pulso máxima [ns]
1	HPBI	PMMA	2,74	3,4	20,1	2,08
6		PS	1,27	1,6	86,1	2,30
3		PS-co-PMMA	5,16	6,5	123,7	2,78
2	Cl-HPBI	PMMA	2,96	3,7	16,8	2,26
5		PS	1,46	1,8	102,5	1,87
4		PS-co-PMMA	4,06	5,1	103,9	2,26

Pode-se observar que para ambos os corantes as amostras de PS-co-PMMA apresentam a menor fotodepleção, seguida por PS e PMMA. O rendimento quântico Φ_F , e conseqüentemente a seção de choque de emissão estimulada σ_{estim} , mostra a mesma seqüência, tendo o maior valor para as amostras do copolímero e o menor valor para PMMA (Tabela 4.1). Este resultado indica que existe uma relação forte entre a fotodepleção e a seção de choque de emissão estimulada. Supondo-se um processo de fotodegradação, como foi feito no modelo descrito na seção 3.3, a emissão estimulada é um processo concorrente ao de fotodepleção. Consideramos somente os processos de desexcitação do nível superior

da emissão mostrado na Figura 4.15 incluindo a fotodegradação como processo responsável pela depleção.

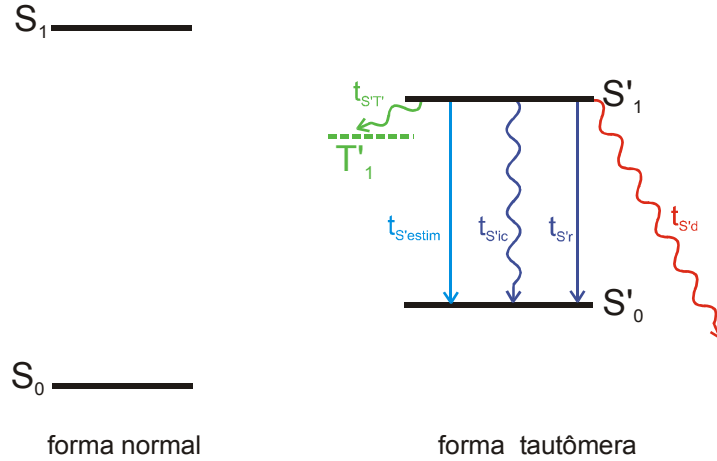


Figura 4.15 Processos de desexcitação

Desta forma podemos escrever a probabilidade de uma molécula sofrer fotodegradação da forma

$$P_{S'd} = \frac{t_{S'd}}{t_{S'r} + t_{S'ic} + t_{S'T'} + t_{S'estim} + t_{S'd}}, \quad (3.18)$$

onde t_i são as taxas dos processos participantes, cujos índices são denominados na Tabela 3.1. A equação (3.18) mostra que a probabilidade de fotodegradação desta molécula diminui com o aumento da taxa de emissão estimulada $t_{S'estim}$. Esta taxa é dada por

$$t_{S'estim} = \sigma'_S I_{ASE}. \quad (3.19)$$

Desta forma, o valor de $t_{S'estim}$ pode ser aumentado por duas maneiras. O primeiro caminho é a utilização de uma cavidade óptica, o que aumenta a intensidade I_{ASE} no meio ativo. Este efeito foi mostrado experimentalmente por Ray *et al.* [55] para Rhodamina 6G e Pirometena 567 em uma matriz polimérica de PMMA modificado e por Weiss *et al.* [54] para os mesmos corantes em uma matriz sol-gel. O segundo caminho para aumentar $t_{S'estim}$ é o uso de um meio ativo que apresenta uma seção de choque σ'_S elevada. Exatamente este é o nosso caso. O corante dissolvido em PS-co-PMMA tem a maior seção de choque e apresenta desta forma a menor fotodepleção. Todavia, as simulações apresentadas no seção 3.5 (Figura 3.10) mostram que a fotodepleção é muito mais sensível em relação à

razão entre emissão estimulada e reabsorção (σ'_s/σ'_{ol}) do que à seção de choque de emissão estimulada σ'_s por si. Porém, a medida da seção de choque de reabsorção σ'_{ol} é extremamente difícil e não foi realizada neste trabalho.

4.5 Comparação Modelo - Experimento

Os fundamentos do modelo cinético para simular a emissão e a fotodepleção das amostras já foram apresentados na seção 3.3 juntamente com uma descrição dos parâmetros de entrada do modelo (Tabela 3.1). Alguns dos parâmetros são difíceis de medir e podem ser somente estimados. Os parâmetros, cujos valores mantemos constantes para todas as amostras, são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 Valores dos parâmetros que mantemos constante para todas as amostras

Processo	Unidade	Valor para todas as amostras	Observações
k_{TS_0}	s ⁻¹	1×10^6	estimado pg. 45
$k_{T'S'_0}$	s ⁻¹	1×10^6	estimado pg. 45
$k_{SS'}$	s ⁻¹	1×10^{12}	estimado pg. 43
$k_{T'T}$	s ⁻¹	1×10^7	estimado pg. 44
τ_c	ns	0,036	calculado pg.47

Os parâmetros restantes foram medidos, calculados ou ajustados e variam de uma para outra amostra. A Tabela 4.5 apresenta os valores para as três amostras de HPBI e a Tabela 4.6 os das três amostras de Cl-HPBI.

Tabela 4.5 Valores dos parâmetros de entrada utilizado no modelo cinético para HPBI

Processo	Unidade	PMMA	PS	PS-co-PMMA	Observações
$k_{S'r}$	s^{-1}	$3,1 \times 10^7$	$1,1 \times 10^8$	$1,5 \times 10^8$	medido equação (3.6)
$k_{S'ic}$	s^{-1}	$1,4 \times 10^8$	$1,1 \times 10^8$	$7,4 \times 10^7$	medido equação (3.5)
$k_{S'T'}$	s^{-1}	$3,5 \times 10^7$	$2,8 \times 10^7$	$1,9 \times 10^7$	estimado pg.44
$k_{S_0'S_0}$	s^{-1}	$3,5 \times 10^8$	$3,1 \times 10^8$	$2,0 \times 10^8$	<i>ajustado</i>
σ_{Op}	cm^2	$8,5 \times 10^{-17}$	$7,6 \times 10^{-17}$	$6,0 \times 10^{-17}$	medido equação (1.13)
σ'_S	cm^2	$1,3 \times 10^{-17}$	$3,5 \times 10^{-17}$	$5,6 \times 10^{-17}$	medido equação (1.16)
σ'_{Op}	cm^2	$1,3 \times 10^{-18}$	$3,5 \times 10^{-18}$	$5,6 \times 10^{-18}$	estimado pg. 45
σ'_S / σ'_{OL}		3,15	2,95	3,89	<i>ajustado</i>
ϕ_F		0,15	0,45	0,62	medido Tabela 4.1
N_{0i}	cm^{-3}	$8,9 \times 10^{17}$	$1,0 \times 10^{18}$	$1,1 \times 10^{18}$	calculado Tabela 2.2
τ_F		4,8	4,0	4,1	medido Tabela 4.1
$k_{S'd}$	s^{-1}	$2,6 \times 10^7$	$5,0 \times 10^6$	$3,7 \times 10^6$	<i>ajustado</i>

Tabela 4.6 Valores dos parâmetros de entrada utilizado no modelo cinético para Cl-HPBI

Processo	Unidade	PMMA	PS	PS-co-PMMA	Observações
$k_{S'r}$	s^{-1}	$5,3 \times 10^7$	$6,1 \times 10^7$	$1,0 \times 10^8$	medido equação (3.6)
$k_{S'ic}$	s^{-1}	$1,2 \times 10^8$	$1,3 \times 10^8$	$8,9 \times 10^7$	medido equação (3.5)
$k_{S'T'}$	s^{-1}	$3,0 \times 10^7$	$3,1 \times 10^7$	$2,2 \times 10^7$	estimado pg.44
$k_{S_0'S_0}$	s^{-1}	$3,7 \times 10^8$	$3,0 \times 10^8$	$2,0 \times 10^8$	<i>ajustado</i>
σ_{Op}	cm^2	$6,7 \times 10^{-17}$	$8,4 \times 10^{-17}$	$5,8 \times 10^{-17}$	medido equação (1.13)
σ'_S	cm^2	$2,2 \times 10^{-17}$	$2,2 \times 10^{-17}$	$3,9 \times 10^{-17}$	medido equação (1.16)
σ'_{Op}	cm^2	$2,2 \times 10^{-18}$	$2,2 \times 10^{-18}$	$3,9 \times 10^{-18}$	estimado pg. 45
σ'_S / σ'_{OL}		3,01	3,00	2,97	<i>ajustado</i>
ϕ_F		0,26	0,28	0,48	medido Tabela 4.1
N_{0i}	cm^{-3}	$7,9 \times 10^{17}$	$8,5 \times 10^{18}$	$9,4 \times 10^{17}$	calculado Tabela 2.2
τ_F		4,9	4,6	4,7	medido Tabela 4.1
$k_{S'd}$	s^{-1}	$2,6 \times 10^7$	$5,0 \times 10^6$	$3,7 \times 10^6$	<i>ajustado</i>

A curva calculada da emissão I_{ASE} como saída do modelo foi ajustada para cada amostra na curva experimental através da variação de dois parâmetros. O primeiro parâmetro é a taxa de transferência protônica reversa $k_{S'_0, S_0}$. Este parâmetro tem uma grande influência à forma da curva calculada, uma vez que o mesmo define a taxa de “esvaziamento” do estado inferior da transição. Quanto maior $k_{S'_0, S_0}$, maior será a inversão de população. O segundo parâmetro ajustado é a taxa de reabsorção do comprimento de onda de emissão σ'_{OL} através da razão σ'_S/σ'_{OL} . O processo de reabsorção parte igualmente do estado inferior da transição e influencia deste modo a forma da emissão calculada. Além disso, a reabsorção tem influência sobre a fotodepleção como mostrado na seção 3.5.

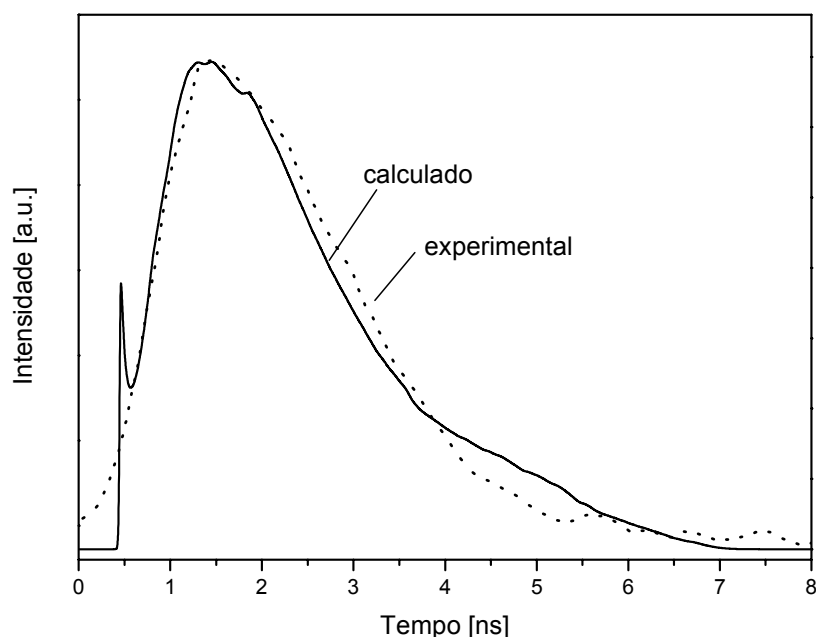


Figura 4.16 Pulso de saída do ASE do bloco 3 calculado (curva sólida) e ajustado na curva experimental (pontilhada) através dos parâmetros $k_{S'_0, S_0}$ e σ'_S/σ'_{OL} .

A Figura 4.16 apresenta a curva experimental da amostra HPBI em PS-co-PMMA e a curva calculada através do conjunto de parâmetros da mesma amostra, ajustando-se $k_{S'_0, S_0}$ e σ'_S/σ'_{OL} como descrito acima. Excetuando o pequeno pulso (spiking) na curva calculada, que não é observado experimentalmente (seção 3.4), a concordância entre as duas curvas é

excelente. O pequeno pulso não é observado em nossas medidas provavelmente devido à unidade de base de tempo do osciloscópio que possui uma largura de banda de 1 GHz. Desta forma, o sinal de entrada no osciloscópio é filtrado por um filtro passa-baixo e o pequeno pulso, que apresenta uma frequência de cerca de 10 GHz, é suprimido.

Devido ao processo de fotodegradação ($k_{S'd}$), e visto que as moléculas degradadas não voltam ao estado fundamental, a realização da simulação uma vez implica que o número de moléculas N_0 no final desta é menor que o número inicial. Num segundo passo usamos o valor N_0 do final do primeiro cálculo como valor inicial N_0 para o segundo cálculo. Repetimos, deste modo, os cálculos 600 vezes reduzindo sucessivamente o número N_0 das moléculas ativas. Desta forma, simulamos o processo de fotodegradação passo a passo. Após cada passo os pulsos de saída calculados são registrados e filtrados (através de um filtro digital de 1 GHz) para facilitar a comparação com os pulsos experimentais. A Figura 4.17 mostra como exemplo cinco pulsos da amostra bloco 6 calculados e tratados desta forma e comparados com os pulsos experimentalmente obtidos da mesma amostra.

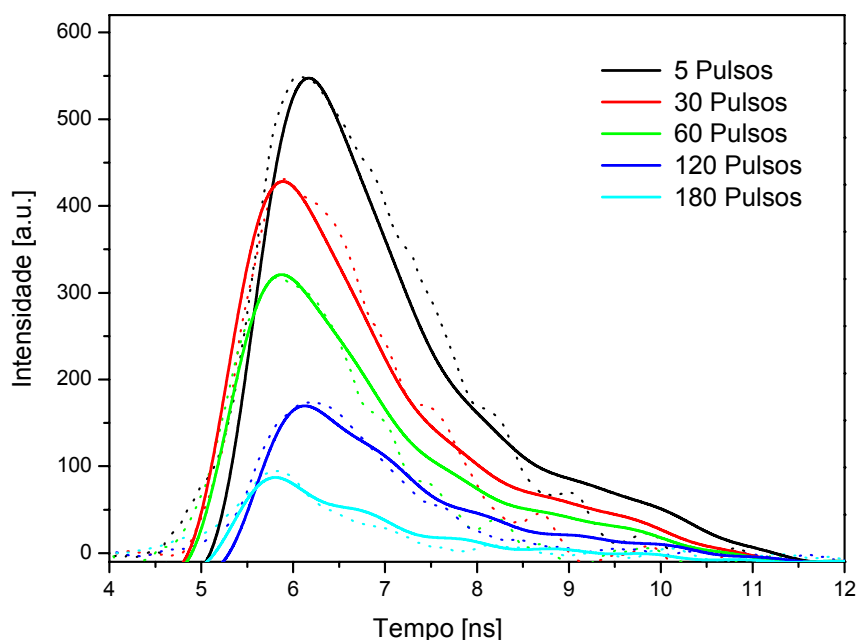


Figura 4.17 Formas dos pulsos de saída calculados (sólidos) e experimentais (pontilhados) da amostra bloco 6 gravados após o número de pulsos de bombeamento indicado.

Pode-se observar que a evolução da estrutura temporal do pulso durante a depleção é bem reproduzida nos cálculos. Para cada pulso calculado e filtrado, o máximo e a largura a meia altura foram obtidos. As curvas sólidas na Figura 4.18 e na Figura 4.19 mostram os resultados deste processamento para as amostras de HPBI e Cl-HPBI, respectivamente, no que diz respeito à intensidade dos pulsos. Os valores experimentalmente observados são representados pelos símbolos. O ajuste da depleção foi realizada através da taxa de depleção $k_{S'd}$. Os valores de $k_{S'd}$ obtidos desta forma são mostrados para HPBI e Cl-HPBI na última linha da Tabela 4.5 e Tabela 4.6, respectivamente.

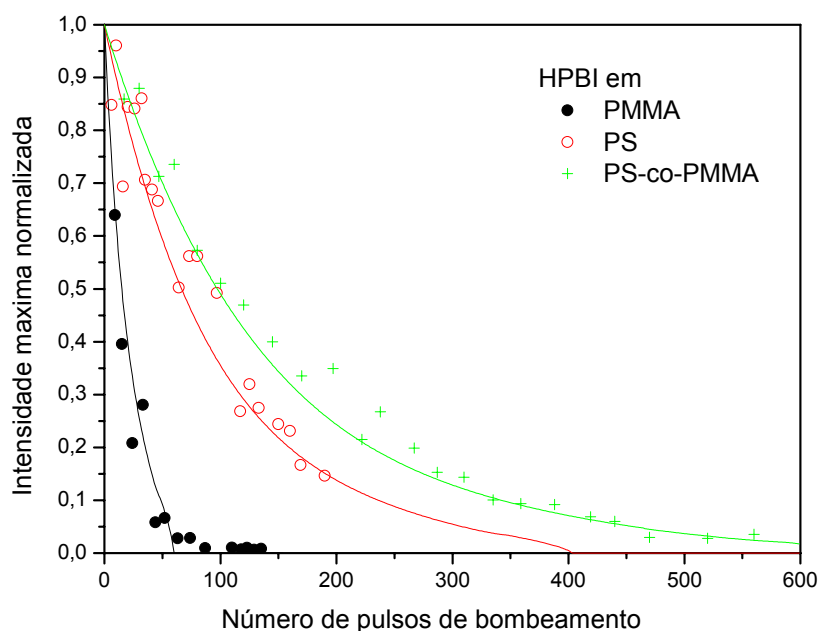


Figura 4.18 Curvas de depleção calculadas (sólidas) e os resultados experimentais (símbolos) das amostras de HPBI.

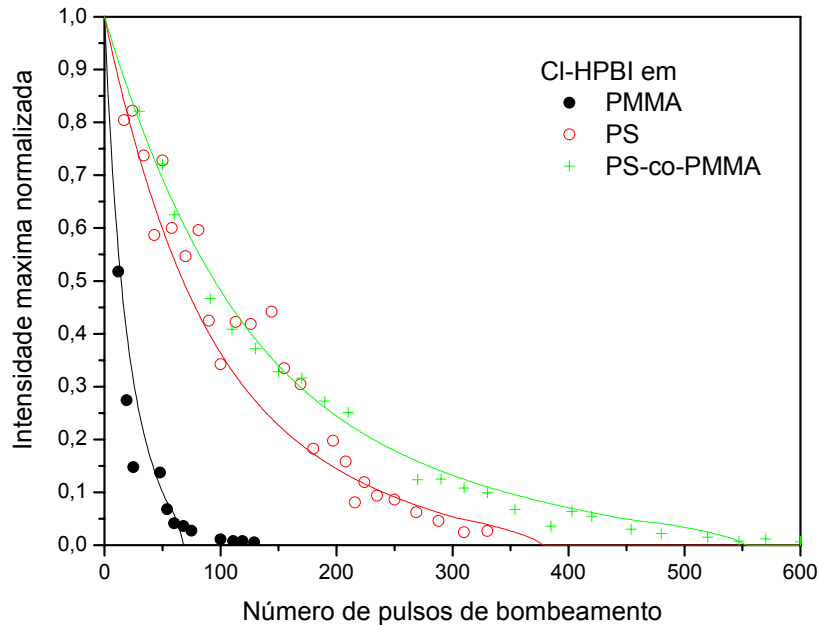


Figura 4.19 Curvas de depleção calculadas (sólidas) e os resultados experimentais (símbolos) das amostras de CI-HPBI

A reprodução dos resultados experimentais pelo modelo é excelente. Enquanto a maior parte da curva de depleção é similar a de uma função exponencial decrescente, a parte final da mesma difere devido ao limiar de laser. Este fenômeno é muito forte para as amostras de PMMA e para estas amostras a curva calculada não reproduz de forma mais precisa o experimento. Por um lado, a forma da curva experimental das amostras PMMA representa até o final basicamente uma curva exponencial decrescente. Desta forma, o sistema parece muito longe do limiar laser. Por outro lado, a forma da curva calculada cai de repente ao valor zero por volta de 60 pulsos de bombeamento, que representa o limiar de laser. O sistema está muito perto do limiar de laser no caso dos cálculos.

Além da intensidade de ASE calculamos a largura dos pulsos de saída através do modelo e comparamos com as observações experimentais, como mostrado na Figura 4.20 e na Figura 4.21. Pode-se observar destas figuras que para PS e PS-co-PMMA os cálculos reproduzem os resultados experimentais muito bem. Temos que destacar que o ajuste das curvas com relação ao parâmetro $k_{S'a}$ foi realizado somente em relação à intensidade. A característica das curvas experimentais e calculadas difere um pouco, porém os valores

absolutos são muito pertos dos valores experimentais. Todavia, o modelo não consegue reproduzir a largura de pulso das duas amostras de PMMA. Este fato indica que o processo de fotodepleção neste polímero não pode ser descrito por este modelo. O motivo poderia ser que neste polímero não ocorre uma fotodegradação, mas sim outros processos como fotoreação ou difusão.

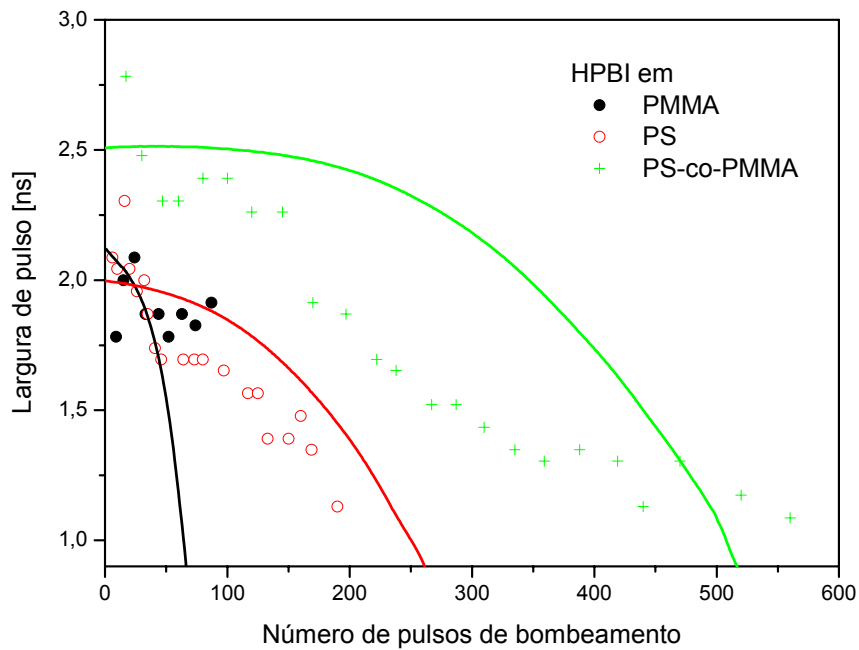


Figura 4.20 Variação calculada (curvas sólidas) e experimentalmente obtida (símbolos) da largura do pulso durante a depleção para o corante HPBI.

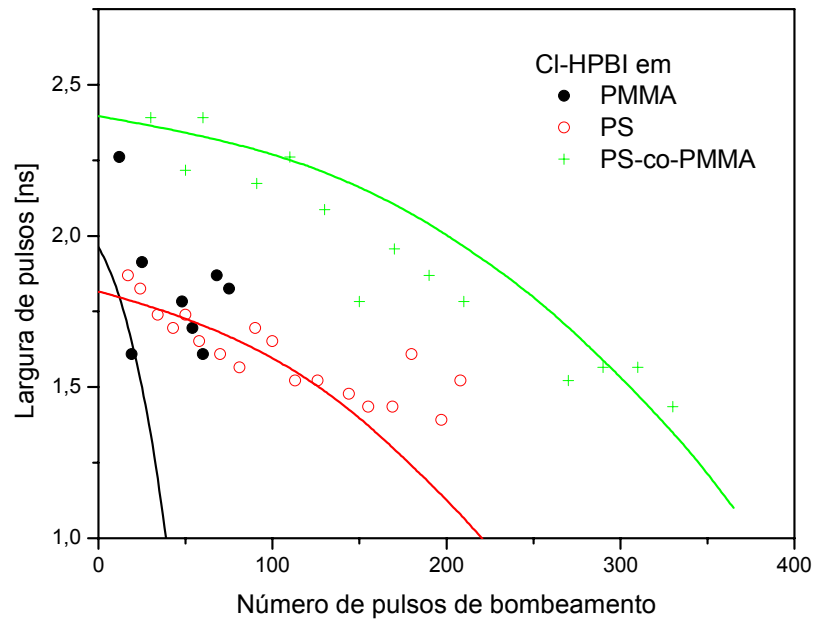


Figura 4.21 Variação calculada (curvas sólidas) e experimentalmente obtida (símbolos) da largura do pulso durante a depleção para o corante CI-HPBI.

4.6 Estrutura molecular

As considerações feitas até agora não investigam a estrutura das moléculas dos corantes nem da matriz polimérica. Porém, para o desenvolvimento de novas combinações corante-matriz é importante saber mais sobre as mudanças da estrutura molecular durante o processo de fotodepleção. Para este fim preparamos dois discos cortados da amostra bloco 1 (HPBI em PMMA). Um lado do primeiro disco foi excitado com laser de nitrogênio, de tal forma que o processo que leva as amostras à depleção ocorra na superfície toda. Em seguida, medimos e comparamos os espectros de excitação e emissão na região do UV/visível, espectros de refletância na região do infravermelho e espectroscopia Raman de ambas as amostras. A Figura 4.22 mostra o espectro de excitação e de emissão das amostras. Pode-se observar que não existem diferenças significativas entre os dois espectros. Somente o espectro de excitação da amostra excitada difere um pouco do espectro da amostra não excitada. Os espectros de emissão são idênticos.

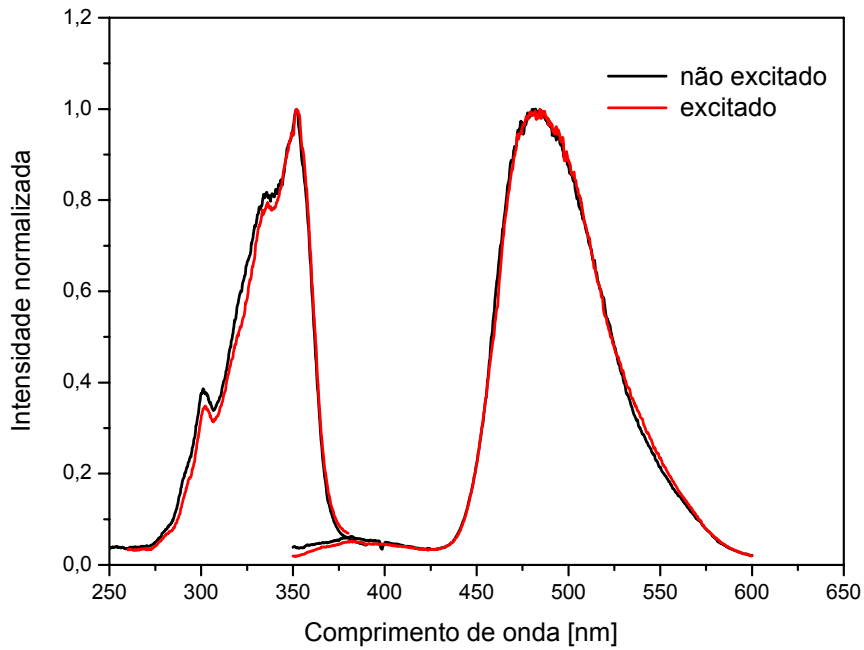


Figura 4.22 Espectros de excitação e de emissão de uma amostra excitada e não excitada

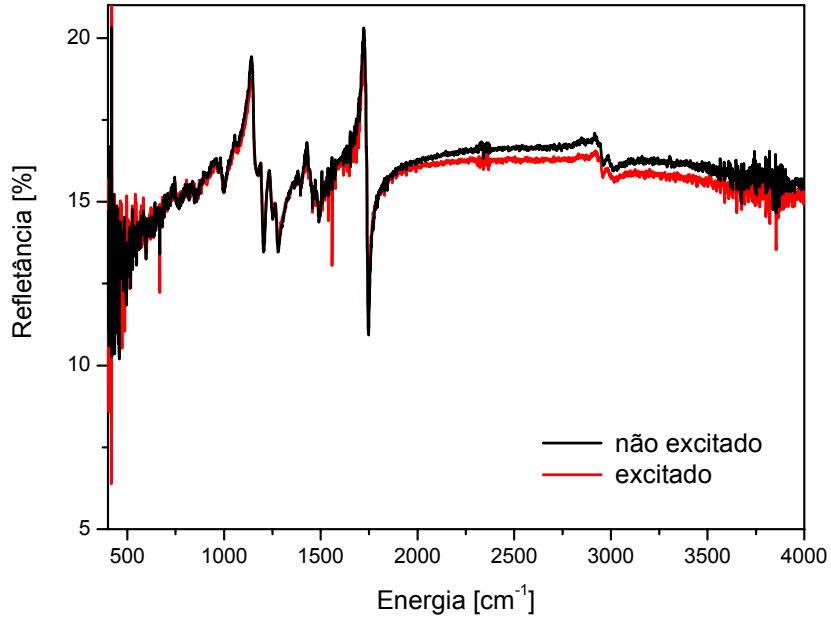


Figura 4.23 Espectro de refletância no infravermelho da amostra excitada comparado com o da não excitada.

A Figura 4.23 mostra o espectro de refletância no infravermelho dos mesmos dois discos. As curvas são basicamente idênticas sem diferenças significativas. Não foi possível identificar uma diferença entre os espectros da amostra excitada e não excitada.

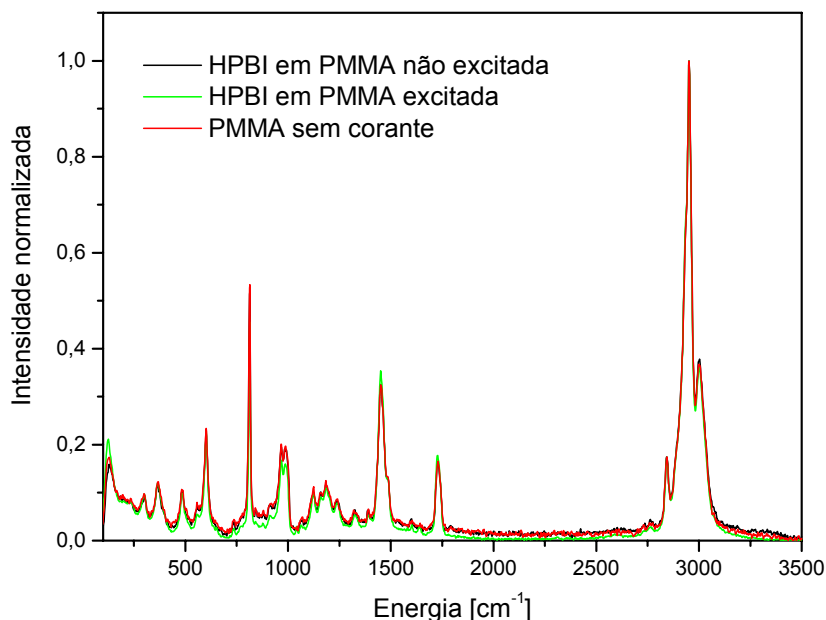


Figura 4.24 Espectros de Raman dos dois discos e de uma amostra de PMMA puro.

Uma terceira tentativa foi feita para achar modificações na estrutura molecular provocadas pela excitação através da espectroscopia Raman. A Figura 4.24 mostra os espectros Raman das mesmas duas amostras e de uma amostra de PMMA puro, isto é, sem corante. Pode-se observar, que a estrutura é basicamente definida pelo polímero PMMA. A presença de corante não modifica o espectro. Desta forma, é impossível observar modificações do corante pela excitação com estes métodos. Considerando a concentração do corante no polímero pode-se calcular que uma concentração de $1,4 \times 10^{-3}$ mol/l é equivalente a cerca de 8000 unidades monoméricas do polímero por uma molécula de corante.

5 Conclusão

Neste trabalho foram investigadas as características de corantes que apresentam uma transferência protônica no estado excitado (TPIEE), como meio ativo para a emissão estimulada. Como amostras foram usados os corantes 2-(2'-hidroxifenil)benzimidazola (HPBI) e 2-(2'-hidroxi-5'-clorofenil)benzimidazola (Cl-HPBI) dissolvidos em poli(metacrilato de metila) (PMMA), poliestireno (PS) e no copolímero poli(estireno-metacrilato de metila) (PS-co-PMMA). A concentração dos corantes nos polímeros era em torno de $1,4 \times 10^{-3}$ mol/l, o que equivale a cerca de 10^{18} moléculas por cm^3 . A excitação foi realizada com um laser de nitrogênio com uma energia por pulso de cerca de 100 μJ e uma taxa de repetição de 1 Hz. Todas as amostras apresentam Emissão Estimulada Amplificada (ASE), cuja intensidade diminuiu com o número de pulsos de excitação, fenômeno ao qual chamamos de fotodepleção. Os resultados e os cálculos mostraram que, sob estas condições experimentais, há pouca probabilidade de existirem processos intermoleculares do tipo Förster e processos de segunda ordem como absorção a partir de estados excitados ou absorção multifotônica. Além disso, foi excluída a possibilidade de fotodifusão das moléculas, devido à pequena quantidade de energia absorvida pela amostra.

Os parâmetros fotofísicos das amostras foram medidos e comparados com as observações do fenômeno ASE e da fotodepleção. Concluímos desta comparação que a seção de choque de emissão não somente influencia a eficiência da emissão ASE, mas também fortemente a fotodepleção, ou seja, quanto maior a seção de choque de emissão, menor será a fotodepleção. Das amostras investigadas, aquelas que utilizaram o copolímero PS-co-PMMA como matriz, apresentaram a maior eficiência e a menor fotodepleção. As amostras de PMMA, um polímero muito usado como matriz para corantes, emite ASE com a menor eficiência e maior depleção. Todas as medidas e os cálculos são semelhantes para ambos os corantes investigados, HPBI e Cl-HPBI, que ratificam os resultados obtidos.

Para entender mais sobre os processos associados à emissão, um modelo cinético foi desenvolvido, usando como valores de entrada os parâmetros fotofísicos obtidos espectroscopicamente das mesmas amostras usadas nos experimentos. O modelo simulou a fotodepleção através de uma fotodegradação partindo do nível superior da transição ASE. Os cálculos mostram que além da seção de choque de emissão, a razão entre a mesma e a seção

de choque de reabsorção tem um papel muito importante. Uma comparação entre os resultados da simulação e dos experimentos mostra que o modelo reproduz de forma excelente a estrutura temporal do pulso de ASE de todas as amostras. Enquanto a fotodepleção e a redução da largura do pulso de ASE são bem reproduzidas para as amostras de PS e PS-co-PMMA, os resultados são menos satisfatórios para as amostras de PMMA. Os resultados dos experimentos e dos cálculos indicam que o processo de depleção é do tipo degradação para PS e PS-co-PMMA, porém é um processo diferente para PMMA. Este processo é, provavelmente, uma fotoreação entre a matriz e a molécula de corante que impede a transferência protônica. Porém, no caso dos corantes com transferência protônica, a fotoreação não modifica necessariamente o cromóforo da molécula responsável pela absorção. Isto significa que uma molécula, cuja emissão é bloqueada pela fotoreação, pode continuar a absorver radiação no comprimento de onda de bombeamento. Desta forma, a mesma reduz a eficiência da emissão ativamente, absorvendo a radiação de bombeamento, mas não contribuindo na emissão.

Os próximos passos devem ser uma análise dos produtos de depleção para confirmar esta tese. Para este fim, poderiam ser preparadas soluções em solventes modelo que têm basicamente as mesmas estruturas dos polímeros, porém líquidos. Os corantes poderiam ser dissolvidos nestes solventes e iluminados da mesma forma como são iluminados os sólidos. Desta forma seria possível separar os produtos da reação usando-se métodos de cromatografia disponíveis. Um exemplo é acetato de etila como modelo para o PMMA. Se existisse realmente uma relação específica entre este tipo de corante e o PMMA, forçando a fotodepleção do corante, vários trabalhos sobre corantes com TPIEE devem ser repensados, visto que quase todos eles usaram PMMA como matriz.

A polaridade do solvente influencia muita a fluorescência do corante (efeito solvatocrômico). Um método comum de investigação deste fenômeno em líquido é a mistura de dois solventes de polaridades diferentes em várias razões, seguido por uma análise da fluorescência das misturas. O mesmo método poderia ser usado para solventes sólidos, misturando dois polímeros em razões diferentes. Estas investigações poderiam trazer informações sobre o papel de cada tipo de molécula do solvente nos processos fotofísicos, no ASE e na fotodepleção.

Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos têm uma estrutura diferente dos polímeros e são utilizados com sucesso como matriz para vários tipos de corantes. A combinação dos corantes com transferência protônica com este tipo de matriz poderia ser um caminho paralelo na busca de meios ativos sólidos para lasers de corante.

Anexo A

Relações entre os coeficientes de Einstein A_{10} , B_{10} e B_{01}

Num sistema de dois níveis no equilíbrio termodinâmico a taxa de absorção deve ser igual à soma das taxas de emissão espontânea e estimulada:

$$\left(\frac{dN_1}{dt}\right)_{estim} + \left(\frac{dN_1}{dt}\right)_{espont} = \left(\frac{dN_0}{dt}\right)_{abs}. \quad (\text{A.1})$$

Escrevendo-se (A.1) com as definições dos coeficientes de Einstein (1.1) (1.4) e (1.6) temos

$$B_{10}N_1\rho + A_{10}N_1 = B_{01}N_0\rho. \quad (\text{A.2})$$

Podemos reescrever (A.2) como

$$\rho = -\frac{A_{10}}{B_{10}} \frac{N_1}{N_1 - \frac{B_{01}}{B_{10}}N_0}. \quad (\text{A.3})$$

A distribuição da população no equilíbrio termodinâmico a uma temperatura T entre os estados N_1 e N_0 é dada pela lei de Boltzmann :

$$\frac{N_1}{N_0} = \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right). \quad (\text{A.4})$$

Substituindo-se (A.4) em (A.3) temos

$$\rho = \frac{A_{10}}{B_{10}} \frac{1}{\frac{B_{01}}{B_{10}} \exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}. \quad (\text{A.5})$$

Comparando agora (A.5) com a lei de Planck que descreve o espectro da radiação térmica

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi\nu^3 h}{c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}, \quad (\text{A.6})$$

obtemos as seguintes relações entre A_{10} , B_{10} e B_{01} :

$$\frac{A_{10}}{B_{10}} = \frac{8\pi\nu^3 h}{c^3} \quad \text{e} \quad (\text{A.7})$$

$$\frac{B_{01}}{B_{10}} = 1, \quad (\text{A.8})$$

que são equivalentes às equações (1.14) e (1.15).

Anexo B

Determinação da seção de choque de emissão estimulada a partir do espectro de emissão

A equação (A.7) mostra que existe uma relação entre a emissão espontânea e a emissão estimulada. Com o intuito de deduzir uma relação entre os termos macroscópicos, o espectro de emissão (espontânea) e a seção de choque de emissão estimulada, partimos da variação da intensidade, devido à emissão estimulada para um sistema de dois níveis, que é (1.5):

$$\left(\frac{dI}{dx}\right)_{estim} = \sigma_{estim} N_1 I = \frac{h\nu}{c} B_{10} N_1 I. \quad (B.1)$$

onde

$$\sigma_{estim} = B_{10} h\nu / c \quad (B.2)$$

é a seção de choque de emissão estimulada.

Para uma emissão de banda larga, como é o caso dos corantes, precisamos introduzir em (B.1) uma representação da distribuição dos níveis que participam da transição. Usamos a distribuição quântica espectral da fluorescência normalizada $E'(\nu)$, que é dada por

$$E'(\nu) = \frac{E(\nu)}{\Phi_F}, \quad (B.3)$$

onde Φ_F é o rendimento quântico da emissão espontânea definido por (1.16) e $E(\nu)$ é o espectro de emissão normalizado. Assim, podemos escrever (B.1) da seguinte forma:

$$\left(\frac{dI}{dx}\right)_{estim} = \frac{h\nu}{c} B_{10} N_1 E'(\nu) I(\nu) = \frac{h\nu n}{c_0} B_{10} N_1 E'(\nu) I(\nu), \quad (\text{B.4})$$

onde n é o índice de refração do material e c é a velocidade da luz no vácuo. Comparando-se (B.1) com (B.4) temos

$$\sigma_s(\nu) = \frac{h\nu n}{c\Phi_F} B_{10} E(\nu). \quad (\text{B.5})$$

Usando $E(\nu) = E(\lambda) \frac{d\lambda}{d\nu} = E(\lambda) \frac{\lambda^2}{c_0}$ para escrever (B.5) em termos do comprimento de onda λ , temos

$$\sigma_s(\lambda) = \frac{h\nu n}{c\Phi_F} B_{10} E(\lambda) \frac{\lambda^2}{c} \quad (\text{B.6})$$

Usando agora a relação de Einstein entre o coeficiente de emissão espontânea A_{10} e estimulada B_{10} dada por (1.15), temos

$$\sigma_s(\lambda) = \frac{\lambda^2}{8\pi n^2 c\Phi_F} A_{10} E(\lambda) \quad (\text{B.7})$$

O tempo de vida radiativo é $\tau_{rad} = 1/A_{10}$. O rendimento quântico é a razão entre o tempo de vida de fluorescência e o tempo de vida radiativo $\Phi_F = \tau_F / \tau_{rad}$. Com isso, escrevemos finalmente

$$\sigma'_s(\lambda) = \frac{\lambda^4 E(\lambda)}{8\pi c n^2 \tau_F}, \quad (\text{B.8})$$

que é equivalente à equação (1.16).

Referências

- [1] W. Demtröder, *Laser Spectroscopy*, 3rd edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2003.
- [2] Informação de produtos da Exciton, Inc., Dayton, Ohio, EUA, www.exciton.com.
- [3] Informação de produtos da Sigma Aldrich St. Luis, MO, EUA, www.sigmaaldrich.com.
- [4] H.R. Aldag, D.H. Titterton, *Proceedings of SPIE 5707* (2005) 194.
- [5] D. P. Pacheco, W. H. Russell, H. R. Aldag, *Proceedings of SPIE Conference of Solid State Lasers XIII San Jose*, 5332 (2004) 180.
- [6] J. A. Russell, D. P. Pacheco, H. R. Aldag, *Proceedings of SPIE Conference of Solid State Lasers XIV San Jose*, 5707 paper 26 (2005),
- [7] A. Costela, I. García-Moreno, R. Sastre, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 4745.
- [8] S. Popov, *Appl. Opt.* 37 (1998) 6449.
- [9] Th.Seilnacht, *chimica didactica* 2/3 (2000).
- [10] T. Karstens, K. Kobs, *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 1871.
- [11] P.P. Sorokin, J.R. Lankard, *IBM J. Res. Develop.* 10 (1966) 162.
- [12] B.H.Soffer, B.B. McFarland, *Appl. Phys. Lett.* 10 (1967) 266.
- [13] Eugene Hecht, *Óptica*, 2ª edição, Fundação Calouste Gulbenkain, Lisboa, 2002.
- [14] Jürgen Eichler, Hans Joachim Eichler, *Laser*, 3. Auflage, Springer Berlin 1998.
- [15] A.Einstein, *Physikalische Zeitschrift* 18, 1917.
- [16] Nilsson, J.; Yun, S.Y.; Hwang, S.T.; Kim, J.M.; Kim, S.J. *Photonics Technology Letters, IEEE* 10 (1998) 1551.
- [17] A. Wiessner, G. Huttman, W. Kuhnle, H. Staerk, *J. Phys. Chem* 99 (1995) 14923.
- [18] G. Nader, L.R. Batista, M. Muramatsu, “Holografia: Princípio e Aplicações”, apostila da Escola Politécnica / Instituto de Física USP, São Paulo (2004).
- [19] A. Douhal, F. Lahmani, A.H. Zewail, *Chem. Phys.* 207 (1996) 477.
- [20] D.S.Corrêa, “Preparação de novos materiais poliméricos, fluorescentes por transferência prótonica, com interesse na geração de laser.”, tese de doutorado, Instituto de Engenharia Metalurgica e de Materials da UFRGS (1999).
- [21] A. Douhal, F. Amat-Guerri, A.U. Acuña, *J. Phys. Chem* 99 (1995) 76.

- [22] S. Ameer-Beg, R.G. Brown, P. Matousek, M. Towrie, CLF Annual Report (1997/98) 77.
- [23] A. Costala, F. Amat, J. Catalán, A. Douhal, J.M. Figuera, J.M. Muñoz, A.U. Acuña, *Opt. Commun* 64 (1987) 457.
- [24] P.R. Hammond, *Appl. Phys.* 22 (1980) 171.
- [25] B.F. Howell, M.G. Kuzyk, *J. Opt. Soc. Am. B* 19 (2002) 1790.
- [26] D.F. Eaton, *Pure & Appl. Chem.*, 60 (1988) 1107.
- [27] J.R. Lakowicz, “Principles of Fluorescence Spectroscopy” 2nd ed. Plenum Publishing New York, 1983.
- [28] F. Ammer, A. Penzkofer, P. Weidner, *Chem. Phys.* 192 (1995) 325.
- [29] D.L. Williams, A. Heller, *J. Phys. Chem.* 74 (1970) 4473.
- [30] M. Forés, M. Duran, M. Solà, M. Orozco, F.J. Luque, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 4525.
- [31] A. Costela, J.M. Muñoz, A. Douhal, J.M. Figuera, A.U. Acuña, *Appl. Phys. B*, 49 (1989) 545.
- [32] A. Costela, F. Amat, J. Catalán, A. Douhal, J.M. Figuera, J.M. Muñoz, A.U. Acuña, *Opt. Commun.* 64 (1987) 457.
- [33] A. Costela, I. García-Moreno, R. Mallavia, F. Amat-Guerri, J. Barroso, R. Sastre, *Opt. Commun.* 152 (1998) 89.
- [34] C.E. Fellows, U. Täuber, C.C. Rodegheri, C.E.M. Carvalho, D.F. Acevedo, S.G. Bertolotti, C. Barbero, *Opt. Mat.* 27 (2004) 499.
- [35] Informação de produtos da empresa Wahl Optoparts Alemanha.
- [36] Informação de produtos da empresa Goodfellow Cambridg Limited Huntington, Grã-Bretanha.
- [37] M. Häberlein “Technische Eigenschaften von Kunststoffen” (2004), Universidade de Ciências Aplicadas Frankfurt am Main, Alemanha, www.fbv.fh-frankfurt.de.
- [38] Informações de produtos da empresa Kern GmbH (2003).
- [39] A.U. Acuña, F. Amat-Guerri, A. Costela, A. Douhal, J.M. Figuera, F. Florido, R. Sastre, *Chem. Phys. Lett.* 187 (1991) 98.
- [40] A. Rothem, J. Hildebrant, G. Skopp, *Appl. Phys.* 23 (1980) 227.

- [41] C.H. Brito Cruz, V. Louzeiro, A.D. Tavares Jr., A. Scalabrin, *Appl. Phys. B* 59 (1984) 131.
- [42] T. Efthimiopoulos, C. Bacharides, *Opt. Eng.* 25 (1986) 1055.
- [43] J.I. Levatter, Shao-Chi Lin, *J. Appl. Phys* 51 (1980) 210.
- [44] T.W. Hänsch, *Appl. Opt.* 11 (1972) 895.
- [45] *Optics and Filters*, Oriel Corporation, Stratford, Connecticut, vol. 3 (1990).
- [46] R.M. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Morrill, “*Spectrometric Identification of Organic Compounds*”, 4th edition, John Wiley & Sons, 1980.
- [47] H. Parler, “*Absorption bei Aromanten*”, apostila WZW Chemisch-Technische Analyse, Universidade Técnica Munique, Alemanha, 2006.
- [48] Schäfer F.P. (editor) *Dye Lasers*, 2ed edition, Springer-Verlag (1977).
- [49] H. Ibach, H. Lüth, *Festkörperphysik*, 3. Auflage, Springer-Verlag (1990).
- [50] P. Chou, D. McMorro, T.J. Aartsma, M.J. Kasha, *Phys.Chem.* 88 (1984) 4596.
- [51] N.P. Ernsting, B. Nikolaus, *Appl. Phys. B* 39 (1986) 155.
- [52] A. Costela, J.M. Muñoz, A. Douhal, J.M. Figuera, A.U. Acuña, *Appl. Phys. B* 49 (1989) 545.
- [53] A. Mordzinski, K.H. Grellmann, *J. Phys. Chem* 90 (1986) 5503.
- [54] A.M. Weiss, E. Yariv, R. Reisfeld, *Opt. Mat.* 24 (2003) 31.
- [55] A.K.Ray, S.Kumar, N.V.Mayekar, S. Sinha, S. Kundu, S.Chattopadhyay, K.Dasgupta, *Appl. Opt.* 44 (2005) 7814.
- [56] R.W.B. Pearse , A.G. Faydon, “*The Identification of Molecular Spectra*”, 4th edition, Chapman and Hall London (1976), pg. 219.
- [57] M.L. Ferrer, A.U. Acuña, F. Amat-Guerri, A. Costela, J.M. Figuera, F. Florido, R. Sastre, *Appl. Opt.* 33 (1994) 2266.