



**WILLIAN FRANCISCO CORDEIRO DANTAS**

**ANÁLISE DE FRANCK-CONDON PARA PIRENO SUPORTADO EM FILMES  
POLIMÉRICOS E ESTUDO COMPARATIVO ENTRE AS ESPECTROSCOPIAS  
RAMAN NOS DOMÍNIOS DA FREQUÊNCIA E DO TEMPO**

**CAMPINAS**

**2015**





**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**WILLIAN FRANCISCO CORDEIRO DANTAS**

**ANÁLISE DE FRANCK-CONDON PARA PIRENO SUPORTADO EM FILMES  
POLIMÉRICOS E ESTUDO COMPARATIVO ENTRE AS ESPECTROSCOPIAS  
RAMAN NOS DOMÍNIOS DA FREQUÊNCIA E DO TEMPO**

**ORIENTADOR: PROF. DR. RENÉ ALFONSO NOME SILVA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA  
AO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA  
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM QUÍMICA  
NA ÁREA DE FÍSICO-QUÍMICA.**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA POR WILLIAN  
FRANCISCO CORDEIRO DANTAS, E ORIENTADA PELO PROF. DR. RENÉ ALFONSO NOME SILVA.**

---

**Assinatura do Orientador**

**CAMPINAS**

**2015**

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca do Instituto de Química  
Simone Lucas Gonçalves de Oliveira - CRB 8/8144

D235a Dantas, Willian Francisco Cordeiro, 1989-  
Análise de Franck-Condon para pireno suportado em filmes poliméricos e estudo comparativo entre as espectroscopias Raman nos domínios da frequência e do tempo / Willian Francisco Cordeiro Dantas. – Campinas, SP : [s.n.], 2015.

Orientador: René Alfonso Nome Silva.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Franck-Condon, análise de. 2. Fluorescência. 3. Espectroscopia ultrarrápida. 4. Espectroscopia Raman. I. Silva, René Alfonso Nome. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Franck-Condon analysis for pyrene supported in polymeric films and comparative study between Raman spectroscopies in time and frequency domain

**Palavras-chave em inglês:**

Franck-Condon analysis

Fluorescence

Ultrafast spectroscopy

Raman spectroscopy

**Área de concentração:** Físico-Química

**Titulação:** Mestre em Química na área de Físico-Química

**Banca examinadora:**

René Alfonso Nome Silva [Orientador]

Mauro Carlos Costa Ribeiro

Leandro Martinez

**Data de defesa:** 24-02-2015

**Programa de Pós-Graduação:** Química



*"Imagination is more important than knowledge. For knowledge is limited to all we now know and understand, while imagination embraces the entire world, and all there ever will be to know and understand."*

**Albert Einstein**

*New York Times*, 08 de março de 1931.



## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, gostaria de agradecer a minha mãe e minha irmã, por todo o apoio e empenho na minha formação acadêmica. E também ao meu pai, que não está mais entre nós, mas sempre me apoiou e teve fé de que eu alcançaria os meus objetivos.

Sou grato também ao pessoal do laboratório de pesquisa, pela amizade e companheirismo durante o tempo de mestrado. Em especial queria agradecer aos amigos, Bruno, Luis Gustavo, Guilherme Ferbonink, Marcelo, José Carlos e Shawan. Agradeço também ao pessoal do CAEQ e AAAQUI, em especial, William, Carlos, Jorge, Filipe, Arthur, Laís, Thaís, Gabrielle, Bruna, Jéssica, Mônica, Mariana, Diego, Ricardo, Marina, Raiza, Carol, Douglas e por último e não menos importante Vanessa Regina.

Aos meus amigos de longa data, Guilherme, Alexandre, Marcelo, Dante, Fabrício, Stefano, Fernanda, Tatiane, Giuliano e Artur.

Aos Professores Mauro Ribeiro e Leandro Martinez pela disponibilidade em participar da minha banca.

À Professora Teresa Atvars ao Professor Carlos Henrique de Brito Cruz (IFGW) pela colaboração.

Ao Professor Pedro Vazquez pelas conversas científicas e pelo tempo disponibilizado para tirar as dúvidas sobre tópicos teóricos deste trabalho.

Ao meu orientador René Nome pela oportunidade, amizade, conversas científicas e ensinamentos.

Aos membros da CPG pelos auxílios nas questões burocráticas.

Ao Instituto de Química da UNICAMP e aos órgãos de fomento Capes, à FAPESP, ao INEO e ao CNPq.



## **CURRÍCULO**

- 2013 - 2015** Mestrado em Química.  
Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, Brasil  
Orientador: René Alfonso Nome Silva  
Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
- 2008 - 2012** Graduação em Bacharelado em Química.  
Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, Brasil  
Orientador: André Luiz Barboza Formiga
- 2005 - 2006** Ensino Profissional de nível técnico .  
Centro de Educação Profissional de Vinhedo, CEPROVI, Brasil

---

### **Projetos**

#### Projetos de Pesquisa

- 2009 – 2011** Modelagem Molecular de Cianometalatos  
Situação: Concluído  
Alunos envolvidos: Graduação (1)  
Integrantes: Willian Francisco Cordeiro Dantas, André Luiz Barboza Formiga (responsável)

---

### **Participação em eventos**

1. Apresentação de Pôster / Painel no **XVIII Congresso Interno de Iniciação Científica da Unicamp**, 2010. (Congresso)  
Modelagem Molecular de Cianometalatos.
2. Apresentação de Pôster / Painel no **VI Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica**, 2014. (Congresso)  
Temperature dependence of pyrene fluorescence in Poly(ethyl-methacrylate) and derivatives.
3. Apresentação de Pôster / Painel no **XII Workshop de Física Molecular e Espectroscopia**, 2014. (Congresso)  
Fluorescência do Pireno Dependente da Temperatura em Poli(etil-metacrilatos) e derivados.



## RESUMO

### **ANÁLISE DE FRANCK-CONDON PARA PIRENO SUPORTADO EM FILMES POLIMÉRICOS E ESTUDO COMPARATIVO ENTRE AS ESPECTROSCOPIAS RAMAN NOS DOMÍNIOS DA FREQUÊNCIA E DO TEMPO**

A espectroscopia vibracional de femtossegundos da vizinhança é ideal para caracterizar os movimentos moleculares da vizinhança acoplados com o sistema eletrônico captador de luz. No caso dos movimentos nucleares intramoleculares, isto pode ser realizado tanto por infravermelho quanto por Raman, ambos de femtossegundos. No caso de movimentos intermoleculares, a dinâmica de femtossegundos somente pode ser caracterizada com experimento Raman coerente, e, por essa razão, é importante sabermos qual é o comportamento do clorofórmio em um experimento de femtossegundo. Dessa forma, pode-se realizar a comparação entre os dados experimentais e teóricos e concluir se o comportamento observado experimentalmente é o mesmo que o esperado.

Este trabalho explora a análise de Franck-Condon para os espectros de emissão do pireno com dependência da temperatura. Assume-se que uma progressão vibrônica de bandas no formato de Lorentzianas pode representar o formato das bandas de emissão do fluoróforo. Consequentemente, é possível obter alguns parâmetros, como a largura de linha das bandas obtidas, as intensidades relativas dos picos observados (valores que são utilizados para encontrar os fatores de Huang-Rhys), a variação do comprimento de onda de emissão com o aumento da temperatura e a área integrada dos espectros.



## **ABSTRACT**

### **FRANCK-CONDON ANALYSIS FOR PYRENE SUPPORTED IN POLYMERIC FILMS AND COMPARATIVE STUDY BETWEEN RAMAN SPECTROSCOPIES IN TIME AND FREQUENCY DOMAIN**

The femtosecond vibrational spectroscopy of the neighborhood is ideal to characterize the molecular movements of the neighborhood coupled with the electronics pickup light. In the case of intra-molecular nuclear movements, this can be accomplished either by infrared and Raman both femtosecond. In the case of intermolecular movements, the dynamics of femtosecond can only be characterized with coherent Raman experiment, and so it is important to know the behavior of chloroform in a femtosecond experiment. Thus, it is possible to make a comparison between experimental and theoretical data and conclude that the observed experimentally is the same behavior expected.

This work explores the Franck-Condon analysis for the emission spectra of pyrene in dependence on temperature. It is assumed that a vibronic bands in the progression Lorenzianas shape may represent the format of fluorophore emission bands. Consequently, it is possible to obtain some parameters such as the line width of the bands obtained, the relative intensities of the observed peaks (values that are used to find the Huang-Rhys factors), the variation of emission wavelength with increasing temperature and the integrated area of the spectra.



## Sumário

|                                                                                                             |       |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| LISTA DE TABELAS .....                                                                                      | xix   |
| LISTA DE FIGURAS .....                                                                                      | xxi   |
| LISTA DA SÍMBOLOS E SIGLAS .....                                                                            | xxvii |
| 1 INTRODUÇÃO .....                                                                                          | 1     |
| 2 OBJETIVOS.....                                                                                            | 5     |
| 3 CAPÍTULO 1 – ESTUDO COMPARATIVO ENTRE AS ESPECTROSCOPIAS RAMAN NOS DOMÍNIOS DA FREQUÊNCIA E DO TEMPO..... | 7     |
| 3.1 Fundamentação Teórica .....                                                                             | 9     |
| 3.1.1 Espectroscopia e Mecânica Quântica .....                                                              | 9     |
| 3.1.1.1 Equação de Schrödinger dependente do tempo .....                                                    | 9     |
| 3.1.1.2 Solução da equação de Schrödinger para um sistema perturbado.....                                   | 11    |
| 3.1.1.3 Momento de dipolo de transição .....                                                                | 13    |
| 3.1.1.4 Óptica não linear.....                                                                              | 17    |
| 3.1.2 Efeito Kerr Óptico .....                                                                              | 24    |
| 3.1.3 Espectroscopia Raman dependente da frequência .....                                                   | 26    |
| 3.1.4 Deconvolução dos Dados e Transformada de Fourier .....                                                | 27    |
| 3.1.5 Modelo do Oscilador Harmônico Amortecido.....                                                         | 30    |
| 3.2 Parte Experimental.....                                                                                 | 32    |
| 3.2.1 Equipamento Utilizado .....                                                                           | 32    |
| 3.2.1.1 Interferômetro .....                                                                                | 33    |
| 3.2.1.2 Detecção Heteródina Óptica.....                                                                     | 35    |
| 3.2.1.3 Polarizadores e Retardadores .....                                                                  | 37    |
| 3.2.2 Deconvolução do Sinal Experimental.....                                                               | 40    |
| 3.2.3 Tratamento Matemático com o Modelo do Oscilador Harmônico Sub-Amortecido .....                        | 41    |
| 3.3 Resultados e Discussão.....                                                                             | 43    |
| 3.3.1 Espectros Raman de Baixa Frequência no Domínio do Tempo e da Frequência .....                         | 43    |
| 3.3.1.1 Perfis no Domínio do Tempo .....                                                                    | 44    |
| 3.3.1.2 Espectros após a Transformada de Fourier .....                                                      | 45    |
| 3.3.1.3 Espectros medidos diretamente no Domínio da Frequência.....                                         | 47    |
| 3.3.1.4 Cálculos Teóricos de Estrutura e Espectro Raman para o Clorofórmio .....                            | 49    |
| 3.3.2 Resultados Teóricos para os Espectros Dependentes do Tempo e Raman de Baixa Frequência .....          | 51    |
| 3.4 Conclusões.....                                                                                         | 57    |

|         |                                                                                        |    |
|---------|----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4       | CAPÍTULO 2. ANÁLISE DE FRANCK-CONDON PARA PIRENO SUPORTADO EM FILMES POLIMÉRICOS ..... | 59 |
| 4.1     | Fundamentação Teórica .....                                                            | 61 |
| 4.1.1   | Diagrama de Jablonsky .....                                                            | 61 |
| 4.1.2   | Análise de Franck-Condon e Fator de Huang-Rhys .....                                   | 63 |
| 4.2     | Parte Experimental.....                                                                | 65 |
| 4.2.1   | Preparo dos Filmes e Obtenção dos Espectros de Fluorescência.....                      | 65 |
| 4.2.2   | Análise de Franck-Condon e Cálculo do Fator de Huang-Rhys .....                        | 66 |
| 4.3     | Resultados e Discussão .....                                                           | 68 |
| 4.3.1   | Cálculo dos Parâmetros de Franck-Condon .....                                          | 68 |
| 4.3.1.1 | Comprimento de onda de emissão das bandas vibrônicas .....                             | 70 |
| 4.3.1.2 | Determinação da área integrada dos espectros de emissão do pireno.....                 | 73 |
| 4.3.1.3 | Cálculo da Largura de Linha das Bandas de Emissão do Pireno.....                       | 76 |
| 4.3.1.4 | Cálculo do Fator de Huang-Rhys .....                                                   | 77 |
| 4.3.1.5 | Cálculo do Parâmetro de Franck-Condon .....                                            | 80 |
| 4.4     | Conclusões.....                                                                        | 83 |
| 5       | Bibliografia .....                                                                     | 85 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1. Processos observados nos diferentes tipos de polarização, sendo que quando $n = 1$ os processos são lineares e para $n > 1$ os processos observados são não-lineares(Butcher et al, 1991).....               | 18 |
| Tabela 2. Vetores de Jones para os diferentes tipos de polarizações lineares e circulares. ....                                                                                                                        | 39 |
| Tabela 3. Matrizes de Jones para os diferentes tipos de dispositivos ópticos. ....                                                                                                                                     | 39 |
| Tabela 4. Valores de comprimento e ângulo de ligação obtidos para o clorofórmio valendo-se da base B3LYP/6-31G*. ....                                                                                                  | 49 |
| Tabela 5. Simetria dos modos de vibração do clorofórmio, bem como quais são os modos vibracionais e quais são as frequências associadas a cada um deles.Os valores teóricos foram obtidos com a base aug-cc-pVDZ. .... | 50 |
| Tabela 6. Parâmetros utilizados para o ajuste matemático do oscilador harmônico subamortecido para os dados da literatura.....                                                                                         | 53 |
| Tabela 7. Tempo médio em que ocorrem os processos fotofísicos.....                                                                                                                                                     | 62 |



## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Espectro eletromagnético da luz. Estão representados os comprimentos de onda bem como as frequências associadas (Cox, 1996). ..... 1
- Figura 2. Escalas de tempo típicas para algumas informações que podem ser obtidas utilizando espectroscopia resolvida no tempo. Pode-se ver que os movimentos se estendem desde ramos fundamentais, passando por processos físicos, químicos e biológicos (Zewail, 2000). ..... 2
- Figura 3. Esquema das contribuições ressonante (a) e não ressonante (b) da susceptibilidade linear. O estado  $g$  representa estado fundamental do sistema e o estado  $m$  representa qualquer estado que pode tido como um estado que gera uma ressonância. Quando esse estado está acima do fundamental ele é chamado de ressonante e quando ele está abaixo do fundamental ele é não-ressonante. .... 16
- Figura 4. Representação da localização de cada um dos termos escritos na Equação 38. (a) primeiro termo, (b) segundo termo, (c) terceiro termo e (d) terceiro termo. .... 21
- Figura 5. Ilustração da incidência dos feixes de bombeio ( $I_{pump}$ ) e prova ( $E_{probe}$ ) sobre a amostra que possui uma susceptibilidade não linear ( $\chi^{(3)}$ ). E a partir da incidência desses feixes ela é capaz de emitir um sinal OKE ( $ES$ ). ..... 22
- Figura 6. Diagrama esquemático que ilustra o mecanismo de excitação para o OKE utilizando a técnica de pump-probe. A frequência  $\omega_1$  representa a incidência do feixe de bombeio na amostra, o  $\omega_2$  representa o feixe de bombeio,  $\omega_3$  é o segundo sinal do feixe de prova e  $\omega_S$  é o sinal da amostra. .... 22
- Figura 7. (a) Representação esquemática dos níveis energéticos de uma molécula. Estão representados os três tipos de espalhamentos obtidos quando é incidida uma radiação monocromática sobre a amostra. Em vermelho, o ramo Stokes; em azul, o espalhamento Rayleigh; em verde, o ramo anti-Stokes. (b) Espectro de espalhamento Raman esperado. Em verde, são representadas as bandas obtidas a partir das transições do ramos anti-Stokes; em azul, a transição a partir do espalhamento Rayleigh; em vermelho, as transições obtidas a partir do ramo Stokes. .... 27
- Figura 8. Gráfico comparativo para os três tipos de movimentos amortecidos encontrados: subamortecido, criticamente amortecido e superamortecido; sendo que, para cada um dos movimentos amortecidos, encontram-se valores distintos de  $\theta_0$ , que representa a oscilação natural do sistema utilizado. .... 30
- Figura 9. Representação do oscilador harmônico subamortecido (curva em verde) a curva tracejada representa um decaimento exponencial. O expoente da exponencial  $-b/2m$  representa o valor de  $\zeta$  (Resnick et al., 2007). .... 32
- Figura 10. Esquema do equipamento operado para obter os espectros no domínio do tempo. Os significados dos termos são: E = espelho, F = divisor de feixe, P = polarizador, M =  $\lambda/2$ , C = obturador óptico, N =  $\lambda/4$ , L = lente convergente, A = amostra, B = anteparo e D = detector. Os traços em vermelho significam o

|            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |    |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
|            | caminho que o laser percorre pelo sistema, e as setas indicam o caminho que a informação gerada em cada etapa percorre até serem obtidos os dados no domínio do tempo para a amostra utilizada. ....                                                                                                                                                                                                                                                                    | 33 |
| Figura 11. | Representação esquemática de um interferômetro. Um feixe de luz incide sobre o separador de feixes $F_1$ , criando dois feixes com intensidades $Ak_1$ e $Ak_2$ . Esses dois feixes percorrem caminhos ópicos diferentes e, quando eles são sobrepostos em $F_2$ (segundo separador de feixes) – que é a saída do interferômetro–, é criado um padrão de interferência. As letras E correspondem aos espelhos utilizados para construir o interferômetro.....           | 34 |
| Figura 12  | Representação esquemática do funcionamento de um sistema de detecção heteródina ótica. A seta horizontal azul representa o campo emitido pela amostra após a interação não-linear de terceira ordem entre os pulsos de bombeio e prova. A seta vertical azul representa o campo do oscilador local. Controlando o padrão de interferência, o detector somente identificará os sinais que possuem frequências iguais às do oscilador local (Gudmundsen et al, 1970)..... | 36 |
| Figura 13. | Esquema do funcionamento dos tipos de polarizações obtidas pelos polarizadores utilizados na montagem representada pela Figura 10. Nela, vemos como funcionam os polarizadores lineares (representados pela letra P na Figura 10) e as placas de quarto de onda (representadas pela letra N na Figura10) (Imagem feita no programa Inkscape® baseando-se em Thompson et al., 2004).....                                                                                 | 37 |
| Figura 14. | (a) Perfis no domínio do tempo para o clorofórmio. Em preto, o espectro obtido com o $\lambda/4$ na posição em que se obtém as oscilações com intensidades menores do que a linha base; em vermelho, o espectro obtido com o $\lambda/4$ na posição em que se obtém as oscilações com intensidades maiores do que a linha base. (b) Resultado da subtração dos dados dos perfis em vermelho e preto. ....                                                               | 41 |
| Figura 15. | Curva que representa o oscilador harmônico subamortecido. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 42 |
| Figura 16. | Comparação entre as curvas do oscilador subamortecido (em vermelho) e dos dados da literatura para o OKE (em azul) (Yamaguchi et al., 2011). Observa-se que somente com equação 56 não é possível representar matematicamente o sinal do OKE.....                                                                                                                                                                                                                       | 42 |
| Figura 17. | Espectro Raman de baixa frequência do clorofórmio puro, nele é possível ver as duas bandas características, sendo uma em $260\text{ cm}^{-1}$ e a outra em $370\text{ cm}^{-1}$ (adaptada de Yamaguchi et al., 2011). ....                                                                                                                                                                                                                                              | 44 |
| Figura 18  | Perfis no domínio do tempo para o clorofórmio puro. A curva em vermelho representa os resultados da literatura, e a curva em preto os resultados obtidos no laboratório.....                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 44 |
| Figura 19. | Espectros de espalhamento Raman de baixa frequência para os dados representados na Figura 18. A curva em vermelho representa os dados da literatura, e a curva em preto os dados obtidos no experimento. ....                                                                                                                                                                                                                                                           | 46 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 20. (a) Espectro de espalhamento Raman para o clorofórmio; (b) ampliação do dubleto na região de 665 a 670 $\text{cm}^{-1}$ . O espectro foi obtido com o equipamento Espectrômetro Raman T64000, com o laser de argônio (514 nm), no modo e triplo monocromador, objetiva do confocal de 100x, abertura de fenda de 20 $\mu\text{m}$ e média de três repetições. A resolução dessa configuração foi de 0,62 $\text{cm}^{-1}$ . .....                                                                                                                                                                                                                                           | 47 |
| Figura 21. Representação esquemática dos nove modos vibracionais do clorofórmio. Estão representados os modos vibracionais para cada uma das espécies de simetria que são encontradas na simetria $C_{3v}$ para o clorofórmio (Colthup et al., 1990). .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 51 |
| Figura 22. Comparação entre os resultados do ajuste feito com a Equação 60 (em vermelho) com os resultados da literatura (em azul). .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 52 |
| Figura 23. Comparação entre os resultados da literatura (em azul) com os obtidos com o moving average (em vermelho). Observa-se que há uma pequena defasagem entre as oscilações das duas curvas, ela foi causada pelo uso do $n=4000$ , quanto maior fosse o valor do $n$ maior foi a defasagem entre as duas curvas. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 53 |
| Figura 24. Forma da função gaussiana. A forma matemática dessa função está descrita pela Equação 68. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 54 |
| Figura 25. Ajuste dos dados da literatura utilizando a Equação 69. Observa-se que, com o uso das funções $ft$ e $gt$ , é possível obter um ajuste que descreve o comportamento de todo o conjunto de dados. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 55 |
| Figura 26. Espectro de espalhamento Raman de baixa frequência para os dados obtidos com o ajuste teórico do sinal do OKE. A banda que aparece em 260 $\text{cm}^{-1}$ representa que foi possível simular uma parte do espectro do clorofórmio. .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 56 |
| Figura 27. Diagramas de níveis de energia. (a) Diagrama de três níveis proposto inicialmente por A. Jablonsky, no qual as letras N, M e F representam os estados fundamental (estado singleto), metaestável (estado tripleto) e primeiro estado excitado (estado singleto); as letras a, b, c, d, e, f e g representam as transições absorção de luz, fluorescência, transição para o estado metaestável, transferência não-radiativa, fosforescência e absorção com pequena probabilidade de ocorrer (Frackowiak, 1988). (b) Diagrama de Jablonsky como é estudado na atualidade (Valeur, 2001) com os processos de emissão radiativa e dissipação de energia na forma de calor. .... | 61 |
| Figura 28. Representação esquemática de como ocorrem as transições entre dois níveis eletrônicos. (a) Transição eletrônica ocorrendo entre os níveis fundamental e excitado. (b) Espectro de absorção que pode ser obtido para um sistema que apresenta a configuração das funções de onda, conforme mostrado ao lado (Figura adaptada do livro Molecular Fluorescence, Valeur, 2001). Pode-se observar que a transição 0-2 possui maior sobreposição das suas funções de onda, e, conseqüentemente, ela terá maior intensidade de emissão de fluorescência, o que não ocorre com as outras transições. ....                                                                           | 62 |

- Figura 29. Estrutura do pireno e dos polímeros adotados na montagem dos filmes. (a) Pireno; (b) PEMA, (c) PBMA, (d) PCHMA, (e) PIBMA e (f) PHDMA (Sigma-Aldrich Chemical Co., 2011). ..... 68
- Figura 30. Espectro de fluorescência do pireno suportado nos filmes de poli(alquil metacrilatos). (a) PEMA, (b) PBMA, (c) PCHMA, (d) PIBMA e (e) PHDMA. As letras A, B e C indicam quais são as bandas mais intensas, elas são as bandas que serão analisadas neste trabalho. .... 69
- Figura 31. Mudança do comprimento de onda das bandas de fluorescência do pireno suportado pelos filmes poliméricos (a) PEMA, (b) PBMA, (c) PCHMA, (d) PIBMA e (e) PHDMA. Os dados em preto representam o comprimento de onda da banda A nos espectros; em vermelho, os dados da banda B; e, em azul, os dados da banda C. .... 71
- Figura 32. Espectros de fluorescência dependentes da temperatura, (a) do N-acetil-L-triptofanamida em propilenoglicol, (b) cloreto de 6-hexadecanoil-2-(((2-(trimetilamonio) etil) metil) amino) naftaleno (Patman) em etileno glicol (figura adaptada de Lakowics, 2006). Nela pode-se perceber que conforme há um aumento da temperatura do sistema ocorre um deslocamento do espectro de emissão dos compostos para maiores comprimentos de onda. Quanto maior for o deslocamento maior será a dependência da fluorescência com a temperatura. .... 72
- Figura 33. Área integrada dos espectros de fluorescência do pireno nos filmes poliméricos. (a) PEMA, (b) PBMA, (c) PCHMA, (d) PIBMA e (e) PHDMA. Os gráficos apresentam um ponto de inflexão que representa o ponto em que foi atingida a  $T_g$  do polímero utilizado como suporte para o pireno. Esse ponto é representado pela linha vermelha que separa o gráfico em duas partes: o lado esquerdo da linha representa antes da  $T_g$ , e, o direito, depois da  $T_g$ . Os valores de  $T_g$  para os polímeros são 438,15 K (PEMA), 308,15 K (PBMA), 377,15 K (PCHMA), 333,15 K (PIBMA) e 288,15 K (PHDMA) (Fleischhaker et al., 2014). .... 74
- Figura 34. Valores de largura de linha para as três bandas vibrônicas mais intensas dos espectros da Figura 30. (a) PEMA; (b) PBMA; (c) PCHMA; (d) PIBMA e (e) PHDMA. Os dados em preto representam o comprimento de onda da banda A nos espectros; em vermelho, os dados da banda B; e, em azul, os dados da banda C. .... 77
- Figura 35. Fatores de Huang-Rhys obtidos com base no ajuste matemático representado pela Equação 66. (a) PEMA; (b) PBMA; (c) PCHMA; (d) PIBMA e (e) PHDMA. Para valores altos do fator de Huang-Rhys, temos maior energia de relaxação entre os estados fundamental e excitado. Os dados em preto representam o comprimento de onda da banda A nos espectros; em vermelho, os dados da banda B; e, em azul, os dados da banda C. .... 79

Figura 36. Análise de Franck-Condon para as três bandas vibrônicas mais intensas dos espectros da Figura 18, (a) PEMA; (b) PBMA; (c) PCHMA; (d) PIBMA e (e) PHDMA. Os dados em preto representam ao comprimento de onda da banda A nos espectros, em vermelho os dados da banda B e em azul os dados da banda C. .... 81



## LISTA DA SÍMBOLOS E SIGLAS

$A(x)^*$  – complexo conjugado de  $A(x)$

$\vec{B}$  – indução magnética

$\vec{D}$  – deslocamento elétrico

$\vec{E}$  – campo elétrico

$E_S$  – sinal da amostra

$E_{probe}$  – campo elétrico do feixe de prova

$\hat{e}_i$  – vetor unitário de direção de polarização

$\vec{H}$  – campo magnético

$I_{OKE}$  – intensidade do efeito Kerr óptico

$I_{pump}$  – intensidade do feixe de bombeio

$\vec{J}$  – vetor de densidade de corrente

$n_{\parallel}$  – índice de refração paralelo

$n_{\perp}$  – índice de refração perpendicular

$\tilde{p}$  – momento de dipolo

$\mathcal{P}_I$  – operador de permutação

$\theta_n$  – frequência angular

$\hat{\mu}$  – operador momento de dipolo

$\chi^{(n)}$  – susceptibilidade de ordem  $n$

$\omega_{mg}$  – frequência de transição entre os estados  $m$  e  $g$

$\mu_{gm}$  – momento de dipolo de transição

$\nabla$  – gradiente

$\mathcal{E}(r, t)$  – pacote de energia do pulso

$\Psi(r, t)$  – função de onda dependente das coordenadas espaciais ( $r$ ) e temporal ( $t$ )

$A(x)$  – função de onda normalizada

$H$  – operador Hamiltoniano

$H$  – operador Hamiltoniano

$P(x)$  – densidade de probabilidade  
 $Re$  – parte real da função  
 $V$  – energia potencial  
 $c$  – velocidade da luz no vácuo  
 $k$  – constante elástica da mola  
 $m$  – massa atômica  
 $\delta$  – birrefringencia  
 $\zeta$  – constante de decaimento  
 $\eta$  – massa reduzida da molécula  
 $\lambda$  – comprimento de onda  
 $\nu$  – frequência da onda  
 $\rho$  – densidade de carga elétrica  
 $\phi$  – ângulo de fase do oscilador harmônico amortecido  
 $\nabla^2$  – operador Laplaciano  
 $\tilde{p}^{(3)}$  – momento de dipolo de terceira ordem  
 $\tilde{p}^{(1)}$  – polarização linear  
 $\tilde{p}^{(1)}$  – momento de dipolo induzido  
 $\theta_0$  – frequência natural de oscilação  
 $\epsilon_0$  – permissividade do meio no vácuo  
 $i = \sqrt{-1}$ , número complexo  
 $\hbar$  – constante de Planck dividida por  $2\pi$   
 OKE – Efeito Kerr Óptico  
 TDSE – Equação de Schrödinger dependente do tempo

# 1 INTRODUÇÃO

A espectroscopia trata do estudo dos efeitos da interação da radiação eletromagnética com a matéria. Há diversos tipos de métodos espectroscópicos empregados para o estudo de um sistema molecular, como, por exemplo, as espectroscopias de espalhamento Raman, infravermelho, ultravioleta-visível (UV-Vis), fluorescência, ressonância magnética nuclear, Raios-X, dentre outros. Para cada tipo de espectroscopia há um comprimento de onda ( $\lambda$ ) e frequência ( $\nu$ ) associados à radiação eletromagnética incidente na matéria, como representado pela Equação 1. A Figura 1 apresenta de forma simplificada o espectro eletromagnético da luz com os comprimentos de onda, bem como suas frequências associadas.

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad \text{Eq. 1}$$

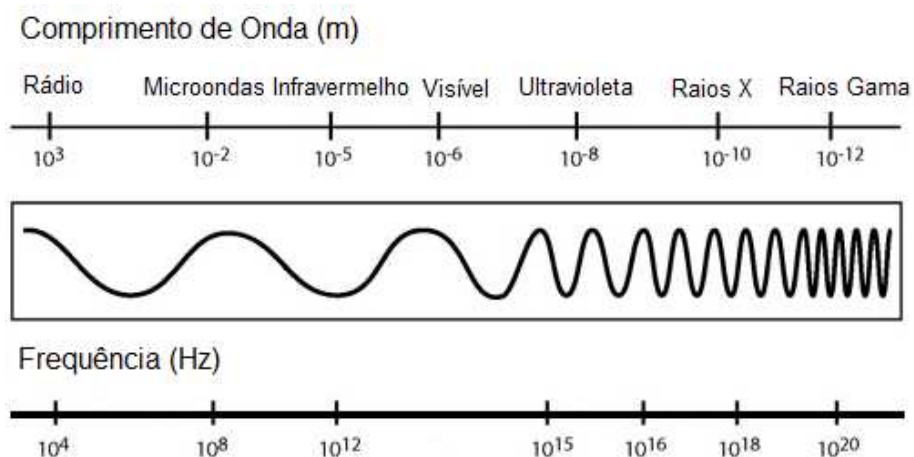


Figura 1. Espectro eletromagnético da luz. Estão representados os comprimentos de onda bem como as frequências associadas (Cox, 1996).

Tendo em vista a ampla faixa de energias da radiação eletromagnética explorada pela espectroscopia, convém trabalhar em uma faixa restrita de cada vez. Isto, por sua vez, se dá tanto por limitações tecnológicas da instrumentação em cada faixa espectral, como também pela simplificação conceitual ao se trabalhar em uma faixa mais restrita do espectro eletromagnético. Consequentemente, o tipo e a quantidade de informação obtida por cada método espectroscópico realizado também variam.

Além da perspectiva no domínio da frequência sumarizada acima, também é comum descrever a espectroscopia como uma técnica resolvida no tempo. Conforme representado na Figura 2, fenômenos molecular fundamentais pode ser classificados de acordo com a escala de tempo em que os mesmos ocorrem. O uso de espectroscopias dependentes do tempo trouxe informações mecanísticas sobre como alguns desses processos ocorrem. Isto tem relevância tanto em pesquisa básica como em pesquisa aplicada, como é o caso do mecanismo da fotossíntese.

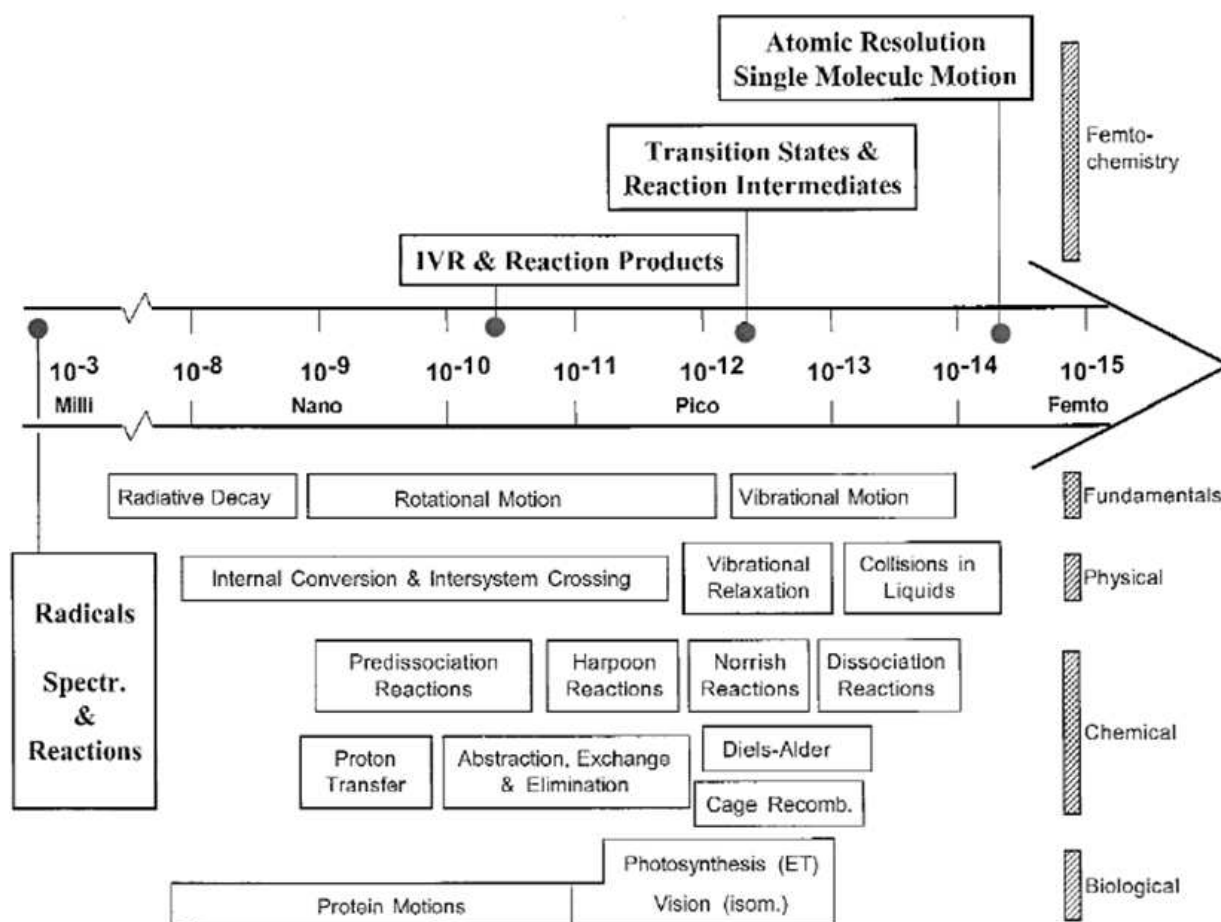


Figura 2. Escalas de tempo típicas para algumas informações que podem ser obtidas utilizando espectroscopia resolvida no tempo. Pode-se ver que os movimentos se estendem desde ramos fundamentais, passando por processos físicos, químicos e biológicos (Zewail, 2000).

A Figura 2 inclui alguns dos processos moleculares fundamentais que serão apresentados neste trabalho. Fenômenos como colisões em líquidos, relaxação

vibracional e movimentos rotacionais e vibracionais são importantes na compreensão de algumas das propriedades de líquidos. Em particular, o comportamento do solvente tem sido o alvo de estudos da dinâmica de reações químicas. Algumas teorias já foram fundamentadas para explicar o seu envolvimento nos processos reacionais. Por exemplo, as teorias de Marcus e Grote-Hynes de transferência de elétron e de próton, respectivamente, são exemplos da importância de se estudar o solvente em processos reacionais. Ambas são derivadas a partir da generalização da equação de Langevin (Henriksen, 2008). Essas duas teorias já demonstraram que o solvente possui um papel importante no entendimento das reações químicas. Por esse motivo, pretende-se com este trabalho estudar que modificações causadas no ambiente químico podem alterar algumas das propriedades dos sistemas estudados.



## 2 OBJETIVOS

Obter os espectros de espalhamento Raman de baixa frequência para o clorofórmio utilizando duas metodologias distintas. A primeira seria utilizando o experimento de efeito Kerr óptico com a detecção heteródina óptica com a finalidade de se obter o espectro dependente do tempo. Para realizar o experimento de efeito Kerr óptico é preciso montar o equipamento necessário para a coleta dos dados. E a segunda metodologia é a partir do Espectrômetro Raman T64000 que tem como resposta o espectro de espalhamento Raman dependente da frequência.

Realizar a análise de Franck-Condon para o pireno suportado por filmes poliméricos. Para isso utiliza-se aproximações matemáticas para determinar os parâmetros de largura de linha das bandas e fator de Huang-Rhys, que são utilizados para determinar a probabilidade de transição eletrônica. E pretende-se identificar se a mudança do ambiente químico (alteração do polímero do filme) pode modificar o espectro de fluorescência e os parâmetros a serem observados.



**3      CAPÍTULO 1 – ESTUDO COMPARATIVO ENTRE AS  
ESPECTROSCOPIAS RAMAN NOS DOMÍNIOS DA FREQUÊNCIA E DO  
TEMPO**



## 3.1 Fundamentação Teórica

### 3.1.1 Espectroscopia e Mecânica Quântica

A espectroscopia contém informações experimentais sobre os fenômenos de absorção, emissão e espalhamento da radiação eletromagnética. No caso da Química, esses fenômenos são observados quando a radiação incide sobre átomos, moléculas ou íons. Por outro lado, a mecânica quântica contém informações teóricas sobre estes mesmos efeitos, levando em conta uma descrição matemática. Por conseguinte, a espectroscopia e a mecânica quântica apresentam informações complementares, pois, a partir delas, conseguimos explicações teóricas e experimentais para estes eventos (Chandra, 2009).

#### 3.1.1.1 Equação de Schrödinger dependente do tempo

A descrição dos estados quânticos envolvidos em transições eletrônicas, vibracionais, rotacionais e translacionais podem ser feitas utilizando a mecânica quântica. Por serem eventos dependentes do tempo, eles podem ser descritos pela equação de Schrödinger dependente do tempo (*Time-Dependent Schrödinger Equation* - TDSE) (Equação 2),

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, t) = \hat{H} \Psi(r, t) \quad Eq. 2$$

onde  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano (McQuarrie, 2008). Esta equação é um dos postulados fundamentais da Mecânica Quântica. Dependendo da representação utilizada, a dependência temporal do sistema pode ser descrita pela função de onda (representação de Schrodinger), pelo operador (representação de Heisenberg) ou por ambas (representação de interação). (Levine, 2000).

A Equação 3 apresenta a forma do novo operador Hamiltoniano, sendo que o potencial  $V$  pode ser dependente do tempo, ou seja,  $V = V(r, t)$ . Agora o potencia  $V$  é dependente tanto das coordenadas espaciais como da coordenada temporal (Tannor, 2007).

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \quad Eq. 3$$

Substituindo a Equação 3 na Equação 2 e resolvendo a TDSE obtém-se uma função de onda como a demonstrada pela Equação 4.

$$\Psi(r, t) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \psi_n(r) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \quad Eq. 4$$

A Equação 4 representa a solução geral da TDSE, a qual é a combinação de duas funções que possuem naturezas distintas. A primeira é a função  $\psi_n(r)$  que corresponde à função de onda dependente somente das coordenadas espaciais do sistema. A segunda é  $e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$ , que depende somente da coordenada temporal do sistema. Outra observação que pode ser feita é que a Equação 4 também corresponde a uma combinação linear de funções de onda, ou seja, ela corresponde a uma combinação linear de soluções particulares para a TDSE.

A partir da Equação 4 pode-se determinar se a densidade de probabilidade dessa função de onda é dependente do tempo. A densidade de probabilidade de uma função de onda é dada pela Equação 5, nela é levado em conta que a função de onda  $A(x)$  já está normalizada.

$$P(x) = \int_{-\infty}^{\infty} |A(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} A(x)^* A(x) dx = 1 \quad Eq. 5$$

onde  $A(x)^*$  é o complexo conjugado de  $A(x)$ . Isso porque, se  $A(x)$  for um número complexo  $P(x)$  será um número real. A Equação 5 é igual a 1 somente quando a função de onda  $A(x)$  já estiver normalizada.

Na demonstração de que a densidade de probabilidade da função  $\Psi(r, t)$  é dependente do tempo, onde  $n$  pode ser qualquer número inteiro positivo. Primeiramente, quando  $n = 1$ ,

$$\Psi(r, t) = a \psi(r) e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \quad Eq. 6$$

Com isso a densidade de probabilidade para a Equação 6 é dada por

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(r, t)|^2 dr = \int_{-\infty}^{\infty} \left( a\psi(r)e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \right)^* \left( a\psi(r)e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \right) dr \quad Eq. 7$$

O resultado obtido com a Equação 7 mostra que, para  $n = 1$ , a densidade de probabilidade independente do tempo. Este resultado aparentemente contraditório está diretamente relacionado à escolha de uma solução particular, equação 6, de função de onda. O resultado esperado deve ser dependente do tempo, por isso utilizam-se valores de  $n > 1$ , como no exemplo a seguir para  $n = 2$ ,

$$\Psi(r, t) = a\psi_1(r)e^{-\frac{i}{\hbar}E_1t} + b\psi_2(r)e^{-\frac{i}{\hbar}E_2t} \quad Eq. 8$$

onde

$$|\Psi(r, t)|^2 = \left( a\psi_1(r)e^{-\frac{i}{\hbar}E_1t} + b\psi_2(r)e^{-\frac{i}{\hbar}E_2t} \right)^* \left( a\psi_1(r)e^{-\frac{i}{\hbar}E_1t} + b\psi_2(r)e^{-\frac{i}{\hbar}E_2t} \right) \quad Eq. 9$$

Resolvendo a equação, temos

$$|\Psi(r, t)|^2 = |a|^2|\psi_1(r)|^2 + |b|^2|\psi_2(r)|^2 + 2Re \left\{ a^* b \psi_1^*(r) \psi_2(r) e^{-i\frac{(E_2-E_1)}{\hbar}t} \right\} \quad Eq. 10$$

A Equação 10 representa a solução para o quadrado da função de onda para a TDSE. Vemos que o terceiro termo da equação é dependente do tempo, indicando que há uma dependência temporal na densidade de probabilidade quando se é utilizada a função representada pela Equação 8. Esta função representa a combinação linear de soluções particulares para a TDSE. Devemos lembrar que a soma das funções de onda não pode ser uma autofunção da TDSE, como representado pela Equação 10.

Portanto, para  $n > 1$ , os resultados obtidos para a densidade de probabilidade são dependentes do tempo. O mesmo não é observado quando  $n = 1$ , como demonstrado anteriormente.

### 3.1.1.2 Solução da equação de Schrödinger para um sistema perturbado

De modo geral, quando um átomo está exposto a um campo eletromagnético, a equação de Schrödinger não pode ser resolvida de maneira exata. Por causa disso utiliza-se a teoria de perturbação para resolver a equação de Schrödinger. Essa aproximação leva a uma solução razoável para a TDSE. Num sistema perturbado

algumas modificações são feitas nas Equações 2, 3 e 4. Primeiramente reescrevemos o operador Hamiltoniano como sendo

$$\hat{H} = \hat{H}_0(r) + \lambda \hat{V}(r, t) \quad \text{Eq. 11}$$

onde  $\lambda$  é um parâmetro variável de zero até um que caracteriza a força da interação. Também assume-se que  $\hat{H}_0(r)$  é o Hamiltoniano independente do tempo para o sistema não perturbado. O  $\lambda$  representa uma pequena variação no potencial  $\hat{V}(r, t)$  do sistema, essa variação é realizada nas coordenadas espaciais e temporal.

Feito isso, agora podemos reescrever a equação de onda na forma de uma série de potências em  $\lambda$

$$\Psi(r, t) = \psi^{(0)}(r, t) + \lambda \psi^{(1)}(r, t) + \lambda^2 \psi^{(2)}(r, t) + \dots \quad \text{Eq. 12}$$

Assume-se que a solução da equação de Schrödinger deve possuir essa forma para qualquer valor de  $\lambda$ . Com isso leva-se em conta que  $\psi^{(L)}$  é parte da solução da TDSE com uma interação de ordem  $L$  sobre o potencial  $V$ .

Baseando-se nas Equações 4 e 12, a função de onda final para o sistema possuindo uma perturbação de primeira ordem é dada por

$$\Psi^{(L)}(r, t) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n^{(L)}(t) \psi_n(r) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \quad \text{Eq. 13}$$

onde  $a_n^{(L)}(t)$  representa a amplitude de probabilidade da perturbação de ordem  $L$  do átomo no estado  $n$  no tempo  $t$ .

A partir da variação introduzida para o operador Hamiltoniano do sistema (Equação 11) e assumindo que a função de onda agora é descrita por uma série de potências (Equação 12), podemos reescrever a Equação 2 como sendo

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi^{(L)}(r, t) = \hat{H}_0(r) \Psi^{(L)}(r, t) + \hat{V}(r, t) \Psi^{(L-1)}(r, t) \quad \text{Eq. 14}$$

onde potencial  $\hat{V}(r, t)$  é multiplicado por  $\Psi^{(W-1)}(r, t)$  porque a função de onda  $\psi^{(0)}(r, t)$  na Equação 12 é independente de  $\lambda$ , o mesmo não ocorre para o  $\hat{H}_0(r)$  que interage com todas as funções de onda do sistema.

Substituindo a Equação 13 na Equação 14 teremos

$$i\hbar \sum_{n=1}^{\infty} \dot{a}_n^{(L)}(t) \psi_n(r) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} = \sum_{n=1}^{\infty} a_n^{(L-1)}(t) \hat{V}(r, t) \psi_n(r) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \quad Eq. 15$$

onde  $\dot{a}_n^{(L)} = \frac{\partial}{\partial t} a_n^{(L)}(t)$ , a Equação 15 relaciona a amplitude de probabilidade de ordem  $L$  com todas as amplitudes de ordem  $L - 1$ . Simplificando, multiplica-se a Equação 15 por  $\psi_n^*(r)$  e integrando-se o resultado sobre todas as coordenadas espaciais, por fim temos

$$\dot{a}_m^{(L)} = \frac{1}{i\hbar} \sum_n a_n^{(L-1)}(t) V_{mn}(t) e^{-i\omega_{mn}t} \quad Eq. 16$$

onde  $\omega_{mn} = \omega_m - \omega_n$  (lembrando que  $\omega = E/\hbar$ ), o potencial  $V_{mn}$  é dado por  $\langle \psi_n(r) | \hat{V}(r, t) | \psi_m(r) \rangle$ . Agora, podemos integrar a Equação 16 entre  $-\infty$  até  $t$

$$a_n^{(L)} = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' V_{mn}(t') a_n^{(L-1)}(t') e^{-i\omega_{mn}t'} \quad Eq. 17$$

A Equação 17 pode ser interpretada como a medida da probabilidade de uma dada perturbação sobre um sistema indo do estado estacionário  $\psi_i^0(r)$  até um outro estado estacionário  $\psi_f^0(r)$ .

### 3.1.1.3 Momento de dipolo de transição

A partir do potencial dependente do tempo ( $\hat{V}(t)$ ), Equação 18, é possível encontrar qual a forma da função de onda que descreve o sistema. Esse potencial descreve a interação entre o átomo com o campo eletromagnético incidente.

$$\hat{V}(t) = -\hat{\mu} \cdot \tilde{E}(t) \quad Eq. 18$$

onde  $\hat{\mu}$  representa o operador momento de dipolo ( $\hat{\mu} = -e\hat{r}$ , sendo que  $-e$  é a carga do elétron, e  $\hat{r}$  representa a dependência de  $\hat{\mu}$  com as coordenadas dos elétrons e dos

núcleos, é importante ressaltar que não pode haver mudança na carga do sistema estudado).

Na Equação 18 o termo  $E$  representa o vetor campo elétrico sendo caracterizado por uma dependência temporal com o vetor campo elétrico da radiação incidente. O uso do  $\sim$ (til) representa uma rápida variação da quantidade do campo elétrico medido com o passar do tempo. Para medidas constantes, ou medidas que variam lentamente com o tempo e amplitudes de Fourier são escritas sem o til (Boyd, 2008).

O potencial apresentado pela Equação 18 representa uma dependência direta com o campo elétrico incidente. O campo elétrico incidente é representado por uma soma discreta de frequências, como

$$\tilde{E}(t) = \sum_p E(\omega_p) e^{-i\omega_p t} \quad Eq. 19$$

com isso pode-se reescrever a representação matemática do potencial representado pela Equação 18 como sendo

$$\hat{V}(t) = - \sum_p \mu_{mn} E(\omega_p) e^{-i\omega_p t'} \quad Eq. 20$$

onde  $\mu_{mn}$  é o momento de dipolo de transição.

Em espectroscopia consideram-se que os estados inicial e final são estados estacionários e com energias definidas. Para que ocorra uma transição entre eles aplica radiação eletromagnética por um tempo determinado, sendo que a radiação é responsável por leva o sistema a transitar entre os estados inicial e final (Levine, 2000). Portanto, os fenômenos espectroscópicos são observados enquanto a radiação interage com a matéria. Para que seja possível este estudo utiliza-se a TDSE para descrever matematicamente os eventos observados durante o tempo em que se aplica a radiação.

O momento de dipolo para um estado estacionário pode ser descrito da seguinte forma

$$\langle \tilde{p} \rangle = \langle \psi | \hat{\mu} | \psi \rangle \quad Eq. 21$$

onde  $\psi$  é a função de onda que descreve o estado estacionário do sistema (Boyd, 2008). E  $\hat{\mu}$  representa o operador de momento de dipolo.

O momento de dipolo induzido é escrito como sendo uma mistura entre as funções de onda de dois estados diferentes, que seriam os estados inicial e final. Esse momento de dipolo induzido é expresso matematicamente por

$$\langle \tilde{\mathbf{p}}^{(1)} \rangle_{fi} = \langle \psi_f^{(1)} | \hat{\mu} | \psi_i^{(0)} \rangle + \langle \psi_f^{(0)} | \hat{\mu} | \psi_i^{(1)} \rangle \quad Eq. 22$$

onde  $\psi_i^{(0)}$  e  $\psi_i^{(1)}$  representam as funções de onda sem perturbação temporal, e  $\psi_f^{(0)}$  e  $\psi_f^{(1)}$  correspondem às funções de onda com uma perturbação temporal de primeira ordem. Os subíndices  $i$  e  $f$  correspondem aos estados inicial e final das funções de onda (Long, 2002).

Conhecendo agora as descrições do momento de dipolo induzido (Equação 22), do potencial em que o sistema molecular está inserido (Equação 20) e da amplitude de probabilidade do sistema (Equação 17), escreve-se uma forma matemática para representar a amplitude de probabilidade de primeira ordem como sendo

$$a_m^{(1)} = \frac{1}{\hbar} \sum_p \frac{\mu_{mg} E(\omega_p)}{\mu_{mg} - \mu_p} e^{-i(\omega_{mg} - \omega_p)t} \quad Eq. 23$$

Substituindo as Equações 13 e 23 na Equação 22, escreve-se a forma final da função matemática que descreve o momento de dipolo induzido do sistema estudado.

$$\langle \tilde{\mathbf{p}}^{(1)} \rangle = \frac{1}{\hbar} \sum_p \sum_m \left( \frac{\mu_{gm} [\boldsymbol{\mu}_{mg} \cdot \mathbf{E}(\omega_p)]}{\omega_{mg} - \omega_p} e^{-i\omega_p t} + \frac{[\boldsymbol{\mu}_{mg} \cdot \mathbf{E}(\omega_p)]^* \mu_{mg}}{\omega_{mg}^* - \omega_p} e^{i\omega_p t} \right) \quad Eq. 24$$

nesta equação  $\omega_{mg}$  é da frequência de transição entre os estados  $m$  e  $g$ . Essa frequência pode ser dada por

$$\omega_{mg} = \frac{(E_m - E_g)}{\hbar} - \frac{i\Gamma_m}{2} \quad Eq. 25$$

onde  $\Gamma_m$  representa a taxa de decaimento populacional do estado superior  $m$ . A partir da Equação 24 escreve-se a polarização linear

$$\tilde{P}^{(1)} = N\langle \tilde{p}^{(1)} \rangle \quad Eq. 26$$

onde  $N$  é o número de densidade de átomos, agora podemos escrever a polarização com amplitude igual a

$$\tilde{P}^{(1)} = \sum_p P^{(1)}(\omega_p) e^{-i\omega_p t} \quad Eq. 27$$

A partir desses conceitos podemos pensar na susceptibilidade linear que é definida pela relação

$$P_i^{(1)}(\omega_p) = \epsilon_0 \sum_j \chi_{ij}^{(1)} E_j(\omega_p) \quad Eq. 28$$

onde o termo da susceptibilidade linear  $(\chi_{ij}^{(1)})$  representa a dependência da polarização induzida no material pelo campo aplicado. O termo  $\epsilon_0$  é a permissividade do meio no vácuo. Ela pode ser escrita em termos da Equação 24,

$$\chi_{ij}^{(1)}(\omega_p) = \frac{N}{\epsilon_0 \hbar} \sum_m \left( \frac{\mu_{gm}^i \mu_{mg}^j}{\omega_{mg} - \omega_p} + \frac{\mu_{gm}^j \mu_{mg}^i}{\omega_{mg}^* + \omega_p} \right) \quad Eq. 29$$

os dois primeiros termos dessa equação representam as contribuições ressonante e antiressonante da susceptibilidade, como ilustrado pela Figura 3.

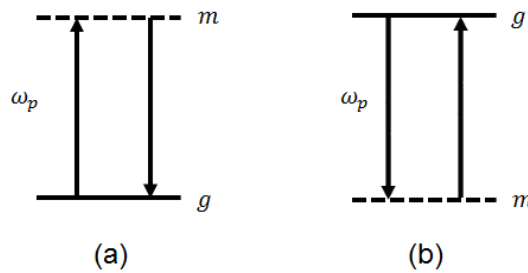


Figura 3. Esquema das contribuições ressonante (a) e não ressonante (b) da susceptibilidade linear. O estado  $g$  representa estado fundamental do sistema e o estado  $m$  representa qualquer estado que pode tido como um estado que gera uma ressonância. Quando esse estado está acima do fundamental ele é chamado de ressonante e quando ele está abaixo do fundamental ele é não-ressonante.

#### 3.1.1.4 Óptica não linear

Utilizando baixos valores de intensidade de campo aplicado sobre uma amostra são observadas respostas lineares. Esse comportamento já foi descrito anteriormente com o uso da susceptibilidade linear, outro nome que pode dado é de susceptibilidade de primeira ordem. Efeitos como birrefringência, absorção linear e índice de refração são alguns efeitos observados que possuem a susceptibilidade linear.

Já quando é utilizado um campo elétrico, ou magnético, muito intenso sobre a amostra começam a ser observados efeitos diferentes dos descritos anteriormente. Esses efeitos receberam o nome de efeitos não-lineares, pois eles não podem ser explicados utilizando o tratamento matemático baseado na susceptibilidade linear.

Esses efeitos foram observados quando começou a utilizar os lasers em espectroscopia, como eles possuem um vetor de campo elétrico intenso eles foram capazes de gerar esses efeitos não-lineares. Com isso surgiu um novo tipo de espectroscopia que foi capaz de produzir novos efeitos em materiais anisotrópicos. A partir de todo o conhecimento obtido com o uso do laser, moduladores de frequência, amplificadores e compressores de pulsos, foi desenvolvida a espectroscopia ultra-rápida. Hoje em dia ela é chamada de espectroscopia de fentossegundos.

Por eles precisarem de campos elétricos muito intensos para serem observados é fácil concluir que eles são efeitos que possuem intensidade muito baixa. E com os conhecimentos sobre a matemática envolvendo os efeitos lineares foi possível desenvolver um tratamento matemático para os efeitos não-lineares. Podemos reescrever a Equação 28 de uma forma mais simplificada

$$\tilde{P}(t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} \tilde{E}(t) \quad Eq. 30$$

A partir da Equação 30, que representa a forma matemática da polarização de um efeito linear, pode-se escrever que a polarização para os efeitos não-lineares é uma série de potencia do campo elétrico  $\tilde{E}(t)$  incidente,

$$\tilde{P}(t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} \tilde{E}(t) + \epsilon_0 \chi^{(2)} \tilde{E}^2(t) + \epsilon_0 \chi^{(3)} \tilde{E}^3(t) + \dots \quad Eq. 31$$

sendo que

$$\tilde{P}^{(n)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(n)} \tilde{E}^n(t) \quad Eq. 32$$

portanto, pode-se a Equação 31 de forma mais simplificada como sendo

$$\tilde{P}(t) = \tilde{P}^{(1)}(t) + \tilde{P}^{(2)}(t) + \tilde{P}^{(3)}(t) + \dots \quad Eq. 33$$

onde  $\chi^{(n)}$  é o termo de susceptibilidade de ordem  $n$  e  $\tilde{P}^{(n)}$  é a polarização de ordem  $n$ . A ordem  $n$  indica se um efeito observado é de primeira, segunda, terceira ou de alguma outra ordem superior. A Tabela 1 indica quais são os efeitos observados e de que ordem eles pertencem.

Tabela 1. Processos observados nos diferentes tipos de polarização, sendo que quando  $n = 1$  os processos são lineares e para  $n > 1$  os processos observados são não-lineares (Butcher et al, 1991).

| Ordem da Polarização | Processo Observado                           |
|----------------------|----------------------------------------------|
| Primeira ( $n = 1$ ) | Índice de Refração                           |
|                      | Absorção Linear                              |
|                      | Birrefringência                              |
|                      | Espalhamento Raman                           |
| Segunda ( $n = 2$ )  | Geração de Segundo Harmônico                 |
|                      | Soma e Subtração de Frequências              |
| Terceira ( $n = 3$ ) | Efeito Kerr Óptico                           |
|                      | Birrefringência induzida opticamente         |
|                      | Geração de Terceiro Harmônico                |
|                      | Mistura de Quatro Ondas                      |
|                      | Espalhamento Raman anti-Stokes coerente      |
|                      | Espalhamento Raman estimulado                |
|                      | Índice de Refração dependente da intensidade |

Utilizando os mesmos conceitos apresentados para descrever a susceptibilidade linear pode-se descrever qualquer susceptibilidade de ordem  $n$ . Consequentemente pode-se escrever a equação da polarização correspondente.

O efeito Kerr óptico (do inglês *Optical Kerr Effect* - OKE) é descrito por um processo não-linear de terceira ordem, com isso o momento de dipolo descrito pela teoria de perturbação para um átomo é dado por

$$\langle \tilde{\mathbf{p}}^{(3)} \rangle = \langle \psi^{(0)} | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \psi^{(3)} \rangle + \langle \psi^{(1)} | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \psi^{(2)} \rangle + \langle \psi^{(2)} | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \psi^{(1)} \rangle + \langle \psi^{(3)} | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \psi^{(0)} \rangle \quad Eq. 34$$

reescrevendo a Equação 34, tem-se que

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\mathbf{p}}^{(3)} \rangle &= \frac{1}{\hbar^3} \sum_{pqr} \sum_{mnv} \left( \frac{\boldsymbol{\mu}_{gv} [\boldsymbol{\mu}_{vn} \cdot \mathbf{E}(\omega_r)] [\boldsymbol{\mu}_{nm} \cdot \mathbf{E}(\omega_q)] [\boldsymbol{\mu}_{mg} \cdot \mathbf{E}(\omega_p)]}{(\omega_{vg} - \omega_r - \omega_q - \omega_p)(\omega_{ng} - \omega_q - \omega_p)(\omega_{mg} - \omega_p)} \right. \\ &+ \frac{[\boldsymbol{\mu}_{gv} \cdot \mathbf{E}(\omega_r)] \boldsymbol{\mu}_{vn} [\boldsymbol{\mu}_{nm} \cdot \mathbf{E}(\omega_q)] [\boldsymbol{\mu}_{mg} \cdot \mathbf{E}(\omega_p)]}{(\omega_{vg}^* + \omega_r)(\omega_{ng} - \omega_q - \omega_p)(\omega_{mg} - \omega_p)} \\ &+ \frac{[\boldsymbol{\mu}_{gv} \cdot \mathbf{E}(\omega_r)] [\boldsymbol{\mu}_{vn} \cdot \mathbf{E}(\omega_q)] \boldsymbol{\mu}_{nm} [\boldsymbol{\mu}_{mg} \cdot \mathbf{E}(\omega_p)]}{(\omega_{vg}^* + \omega_r)(\omega_{ng}^* + \omega_r + \omega_q)(\omega_{mg} - \omega_p)} \\ &\left. + \frac{[\boldsymbol{\mu}_{gv} \cdot \mathbf{E}(\omega_r)] [\boldsymbol{\mu}_{vn} \cdot \mathbf{E}(\omega_q)] [\boldsymbol{\mu}_{nm} \cdot \mathbf{E}(\omega_p)] \boldsymbol{\mu}_{mg}}{(\omega_{vg}^* + \omega_r)(\omega_{ng}^* + \omega_r + \omega_q)(\omega_{mg}^* + \omega_r + \omega_q + \omega_p)} \right) e^{-i(\omega_p + \omega_q + \omega_r)t} \quad Eq. 35 \end{aligned}$$

Analogamente a Equação 26 pode-se escrever que

$$\tilde{\mathbf{P}}^{(3)} = N \langle \tilde{\mathbf{p}}^{(3)} \rangle = \sum_s \mathbf{P}^{(3)}(\omega_s) e^{-i\omega_s t} \quad Eq. 36$$

agora podemos introduzir a definição de susceptibilidade de terceira ordem como

$$P_k(\omega_p + \omega_q + \omega_r) = \epsilon_0 \sum_{hij} \sum_{(pqr)} \chi_{kjih}^{(3)}(\omega_\sigma, \omega_r, \omega_q, \omega_p) E_j(\omega_r) E_i(\omega_q) E_h(\omega_p) \quad Eq. 37$$

portanto, a susceptibilidade de terceira ordem é dada por

$$\begin{aligned}
\chi_{kji}^{(3)}(\omega_\sigma, \omega_r, \omega_q, \omega_p) &= \frac{N}{\epsilon_0 \hbar^3} \mathcal{P}_I \sum_{mnv} \left( \frac{\mu_{gv}^k \mu_{vn}^j \mu_{nm}^i \mu_{mg}^h}{(\omega_{vg} - \omega_r - \omega_q - \omega_p)(\omega_{ng} - \omega_q - \omega_p)(\omega_{mg} - \omega_p)} \right. \\
&+ \frac{\mu_{gv}^j \mu_{vn}^k \mu_{nm}^i \mu_{mg}^h}{(\omega_{vg}^* + \omega_r)(\omega_{ng} - \omega_q - \omega_p)(\omega_{mg} - \omega_p)} \\
&+ \frac{\mu_{gv}^j \mu_{vn}^i \mu_{nm}^k \mu_{mg}^h}{(\omega_{vg}^* + \omega_r)(\omega_{ng}^* + \omega_r + \omega_q)(\omega_{mg} - \omega_p)} \\
&\left. + \frac{\mu_{gv}^j \mu_{vn}^i \mu_{nm}^h \mu_{mg}^k}{(\omega_{vg}^* + \omega_r)(\omega_{ng}^* + \omega_r + \omega_q)(\omega_{mg}^* + \omega_r + \omega_q + \omega_p)} \right) \quad Eq. 38
\end{aligned}$$

aqui é apresentado um termo de permutação  $\mathcal{P}_I$ , ele denota um operador de permutação intrínseco. Este operador faz com que seja possível escrever a polarização não-linear de forma mais compacta em termos de um fator de degenerescência.

Para qualquer permutação dos subscritos cartesianos, um novo termo de susceptibilidade é obtido e ele é igual à susceptibilidade original. Os índices das frequências correspondentes também podem ser permutados, se todas as frequências são alteradas pela multiplicação de -1, o complexo conjugado de susceptibilidade é tomado.

O termo completo para a susceptibilidade de terceira ordem contém 48 termos, somente quatro deles foram representados na Equação 38. Os outros termos são obtidos com a permutação das frequências, a Figura 4 representa as quatro permutações que foram representadas na Equação 38.

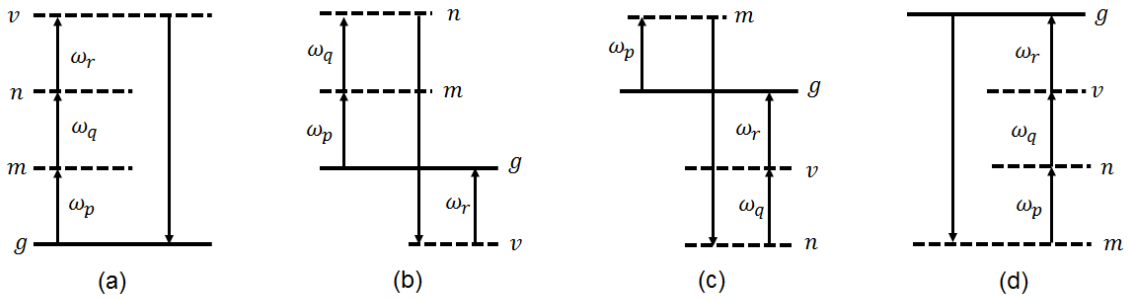


Figura 4. Representação da localização de cada um dos termos escritos na Equação 38. (a) primeiro termo, (b) segundo termo, (c) terceiro termo e (d) terceiro termo.

Escrevendo a Equação 38 de forma mais compacta teremos

$$\chi_{kjih}^{(3)}(\omega_\sigma, \omega_r, \omega_q, \omega_p) = \frac{N}{\epsilon_0 \hbar^3} \mathcal{P}_F \sum_{mnv} \frac{\mu_{gv}^k \mu_{vn}^j \mu_{nm}^i \mu_{mg}^h}{(\omega_{vg} - \omega_\sigma)(\omega_{ng} - \omega_q - \omega_p)(\omega_{mg} - \omega_p)} \quad Eq. 39$$

onde  $\omega_\sigma = \omega_p + \omega_q + \omega_r$  e  $\mathcal{P}_F$  é o operador de permutação.

A partir dos conceitos de polarização e da susceptibilidade de terceira ordem é possível estudar os efeitos da dinâmica vibracional em líquidos, sólidos e vidros (Lotshaw et al., 1995). A Figura 4(a) representa também o processo de geração de terceiro harmônico, sendo que  $\omega_\sigma$  é a frequência de emissão que pode ser chamada de  $\omega_{THG}$ . Basicamente esse processo pode ser representado matematicamente como sendo  $\omega_{THG} = \omega_p + \omega_p + \omega_p = 3\omega_p$ .

Para obter um efeito de terceira ordem pode-se utilizar a técnica de bombeio e prova (do inglês *pump-probe*). Basicamente ela é uma técnica que possui dois feixes de laser, um deles é o feixe de bombeio ( $I_{pump}$ ) que é mais intenso e o outro é o feixe de prova ( $E_{probe}$ ) (Figura 5)(Song et al, 1977). Essa técnica é demonstrada na secção 3.2.1, matematicamente ela é representada por

$$E_S \propto \chi_{kjih}^{(3)} I_{pump} E_{probe} \quad Eq. 40$$

onde  $I_{pump}$  representa a intensidade do campo elétrico do feixe de bombeio, e como a intensidade é o quadrado do campo elétrico (Equação 41),  $E_S$  é o sinal da polarização emergente da amostra. Observando a Equação 40 temos que ela descreve um fenômeno não-linear de terceira ordem, consequentemente essa equação pode ser utilizada para descrever o sinal do efeito Kerr óptico (Lotshaw et al., 1995).

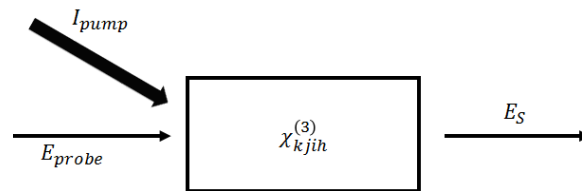


Figura 5. Ilustração da incidência dos feixes de bombeio ( $I_{pump}$ ) e prova ( $E_{probe}$ ) sobre a amostra que possui uma susceptibilidade não linear ( $\chi_{kji}^{(3)}$ ). E a partir da incidência desses feixes ela é capaz de emitir um sinal OKE ( $E_S$ ).

$$I_{pump} = \langle E_{pump}^2 \rangle \quad Eq. 41$$

O sinal do efeito Kerr óptico é obtido a partir do quadrado do campo elétrico representado pela Equação 40, com isso temos que

$$I_{OKE} \propto \langle \tilde{E}_S(r, t) \cdot \tilde{E}_S(r, t) \rangle \quad Eq. 42$$

como o  $I_{OKE}$  é proporcional ao quadrado do  $\tilde{E}_S(r, t)$  diz-se que o OKE é um efeito de terceira ordem (evidenciado pela Equação 40). Por possuir esse comportamento pode-se escrever o termo de  $\chi_{kji}^{(3)}$  para um sistema parecido com o representado pela Figura 4. Há uma diferença entre os exemplos representados nessa figura e para o que é utilizada para ilustrar o que acontece no caso do OKE (representada pela Figura 6).

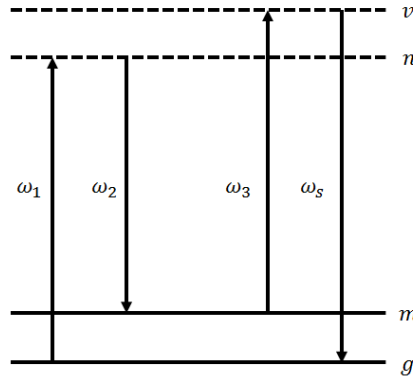


Figura 6. Diagrama esquemático que ilustra o mecanismo de excitação para o OKE utilizando a técnica de pump-probe. A frequência  $\omega_1$  representa a incidência do feixe de bombeio na amostra, o  $\omega_2$  representa o feixe de bombeio,  $\omega_3$  é o segundo sinal do feixe de prova e  $\omega_S$  é o sinal da amostra.

O sinal  $\omega_S$  é dado por

$$\omega_S = \omega_1 + (-\omega_2) + \omega_3 \quad Eq. 43$$

onde o sinal de cada uma das frequências  $\omega_n$  é dado pela direção do vetor que representa a transição da Figura 6. Portanto, podemos escrever a equação que representa a polarização não-linear que é obtida para o OKE como sendo

$$P^{NL}(\omega_S) = 3\epsilon_0\chi^{(3)}(\omega_S)I_{pump}E_{probe} \quad Eq. 44$$

e a polarização total que pode ser obtida para o sistema é

$$P^{Tot}(\omega_S) = \epsilon_0\chi^{(1)}(\omega_S)E(\omega_S) + 3\epsilon_0\chi^{(3)}(\omega_S)I_{pump}E_{probe} \quad Eq. 45$$

A partir da Equação 45 pode-se escrever uma expressão para o momento de dipolo induzido da molécula (Equação 46). Essa expressão indica como o momento de dipolo varia com a aplicação do campo elétrico sobre a amostra.

$$P^{ind} = \alpha E + \frac{1}{6}\gamma E^3 + \dots \quad Eq. 46$$

Na Equação 46 o  $\alpha$  representa a polarização normal da molécula (tensor de polarizabilidade), ele pode ser observado mesmo quando o campo incidente for baixo. Já o  $\gamma$  representa a modificação que o momento de dipolo sofre quando se é aplicado um campo elétrico intenso (Buckingham et al, 1955), ou seja, ele representa o tensor de segunda hiperpolarização.

A teoria clássica de espalhamento Raman relaciona o vetor de dipolo elétrico induzido com o campo elétrico incidente, ou seja, temos que

$$P^{(1)} = \alpha E \quad Eq. 47$$

onde  $P^{(1)}$  é o momento de dipolo induzido,  $E$  é o vetor do campo elétrico incidente e  $\alpha$  é o tensor de polarizabilidade da molécula. Uma parte dessa fórmula já havia sido representada na Equação 46 indicando que o OKE contém informações sobre o espalhamento Raman da molécula.

A partir dessas aproximações podemos falar sobre tensores de polarização, há dois tipos de tensores o clássico e o de transição. Os tensores de polarizabilidade clássicos estão qualitativamente relacionados com as propriedades moleculares.

Em contraste, os tensores polarizabilidade transição estão relacionados quantitativamente com as propriedades moleculares fundamentais. Eles proporcionam uma visão muito mais profunda sobre os fatores que caracterizam a radiação espalhada. Considerações semelhantes são aplicadas para as hiperpolarizabilidades clássica e de transição e para o segundo tensor hiperpolarizabilidade.

### 3.1.2 Efeito Kerr Óptico

A grande maioria dos trabalhos na área de dinâmica de fentossegundos de sistemas eletrônicos acoplados (incluindo polímeros conjugados e fotossistemas naturais) enfoca nos processos elementares, a saber: (i) absorção de luz e geração do estado excitado, (ii) transferência eletrônica de energia e (iii) migração do éxciton e separação de carga.

Embora ainda haja muito trabalho a ser realizado para obter uma descrição completa da captação eficiente de luz solar, os mecanismos básicos são conhecidos. A síntese dessa gama de trabalhos pode ser resumida no que se convencionou denominar de “superfície de energia acoplada espaço-energia” (Maroncelli et al., 1988).

Dada a importância do meio na superfície acoplada espaço-energia, considera-se essencial realizar uma caracterização precisa não somente do sistema captador de luz, mas também da vizinhança. A espectroscopia de fentossegundos vibracional da vizinhança é ideal para caracterizar os movimentos moleculares da vizinhança acoplados ao sistema eletrônico captador de luz.

No caso de movimentos nucleares intramoleculares, isso pode ser realizado tanto por infravermelho como Raman, ambos de fentossegundos (Nome, 2010). No caso de movimentos intermoleculares, a dinâmica de fentossegundos somente pode ser caracterizada com o experimento Raman coerente (Hunt et al., 2007; Moran et al., 2007).

O efeito Kerr foi descoberto em 1875 por John Kerr, para surgir esse efeito um campo elétrico é aplicado sobre um meio isotrópico transparente que induz a birrefringência do material. Do ponto de vista molecular, o campo elétrico aplicado interage com o momento de dipolo molecular. Antes da interação com o campo elétrico os momentos de dipolo moleculares estão aleatoriamente orientados. Essa interação

gera um certo grau de alinhamento dos momentos de dipolo das moléculas do líquido. Esse certo grau de alinhamento é obtido em duas direções, paralela e perpendicular com relação ao campo elétrico do laser.

Essa diferença entre o alinhamento dos momentos de dipolo das moléculas gera uma variação no índice de refração da amostra. Em cada sentido do alinhamento (paralelo ou perpendicular) é criado um índice de refração, ou seja, temos o aparecimento de dois índices de refração:  $n_{\parallel}$  e  $n_{\perp}$  (Buckingham et al, 1957).

Com o aparecimento de dois índices de refração, o sistema se torna opticamente anisotrópico. Essa anisotropia pode ser interpretada como uma birrefringência transiente ( $\delta$ ), sendo ela proporcional à diferença entre os índices de refração obtidos (Eyring et al., 1966; Smith et al., 1997; Zhong et al., 2008). Os termos “paralelo” e “perpendicular” estão relacionados à polarização do campo elétrico aplicado. A Equação 48 representa a forma matemática da birrefringência em termos de variação do índice de refração.

$$\delta = n_{\parallel} - n_{\perp} \quad \text{Eq. 48}$$

Buckingham, no ano de 1955, afirmou que, a partir de um feixe de luz intenso, seria possível obter a medida da birrefringência. Mayer e Gires mostraram teoricamente que o laser pode ser forte o suficiente para induzir a birrefringência em um líquido (trabalho demonstrado em 1964) e, isso posto, temos a formação do efeito Kerr. Os lasers utilizados nesses experimentos são pulsados na região de fentossegundo (a Equação 49 representa qual a forma matemática do pulso de fentossegundo).

$$E(r, t) = \hat{e}_i E_i(r, t) = \hat{e}_i \mathcal{E}(r, t) e^{i(k \cdot r - \omega t)} \quad \text{Eq. 49}$$

Na Equação 49,  $\hat{e}_i$  representa o vetor unitário de direção de polarização,  $k$  é o vetor de onda definido na direção de propagação,  $\omega$  é a frequência óptica, e  $\mathcal{E}(r, t)$  define o pacote de energia do pulso. Posteriormente, a intensidade dependente do tempo é definida em termos da energia do pulso aplicado, como representado pela Equação 50.

$$I(t) = \frac{1}{2} c \epsilon_0 |E(r, t)|^2 \quad \text{Eq. 50}$$

Os dipolos produzidos interagem com o campo do laser, criando uma direção de alinhamento com o eixo de maior polarizabilidade paralela com a polarização do laser. Esse alinhamento cria uma birrefringência transiente no líquido que pode ser lido com um segundo pulso de luz. A dependência da birrefringência com o tempo revela informações sobre a dinâmica microscópica.

O efeito Kerr óptico (Optical Kerr Effect – OKE) foi demonstrado pela primeira vez experimentalmente no ano de 1969 por Duguay e Hansen, que usaram pulsos de alguns picossegundos de duração no estudo da dinâmica orientacional do CS<sub>2</sub> e nitrobenzeno. Em 1975, Ippen e Shank demonstraram como incorporar a detecção heteródina óptica em espectroscopia OKE, permitindo a sondagem direta da resposta não-linear do líquido, em vez de sua magnitude ao quadrado. Detecção heteródina também amplifica o sinal OKE consideravelmente.

Outra evolução da espectroscopia OKE foi o uso da convolução da transformada de Fourier, desenvolvida por McMorro e Lotshaw (Moran et al., 2007). Na deconvolução da FT, os dados de OKE detectados são combinados com uma autocorrelação de geração de segundo harmônico para calcular a densidade espectral OKE – que é formalmente equivalente ao de Bose-Einstein –, corrigindo a densidade espectral Raman. Esse procedimento compensa o efeito da largura da banda finita no pulso de laser usado, produzindo densidades espectrais que não dependem do instrumento usado na coleta de dados.

### 3.1.3 Espectroscopia Raman dependente da frequência

O efeito Raman foi proposto teoricamente por Smekal no ano de 1923 e observado por Raman em 1928, rendendo a este último o Prêmio Nobel de Física em 1930. O efeito Raman é obtido quando uma radiação monocromática incide sobre uma molécula, causando dois tipos de espalhamentos que podem ser observados. O primeiro tipo observado é o elástico, mais comumente chamado de espalhamento Rayleigh. O segundo é o espalhamento inelástico, chamado de espalhamento Raman.

No espalhamento Raman são observados dois ramos: o ramo Stokes e o ramo anti-Stokes. Esses três tipos de espalhamentos estão representados pela Figura 7, bem como as intensidades dos espalhamentos esperadas para cada uma das transições.

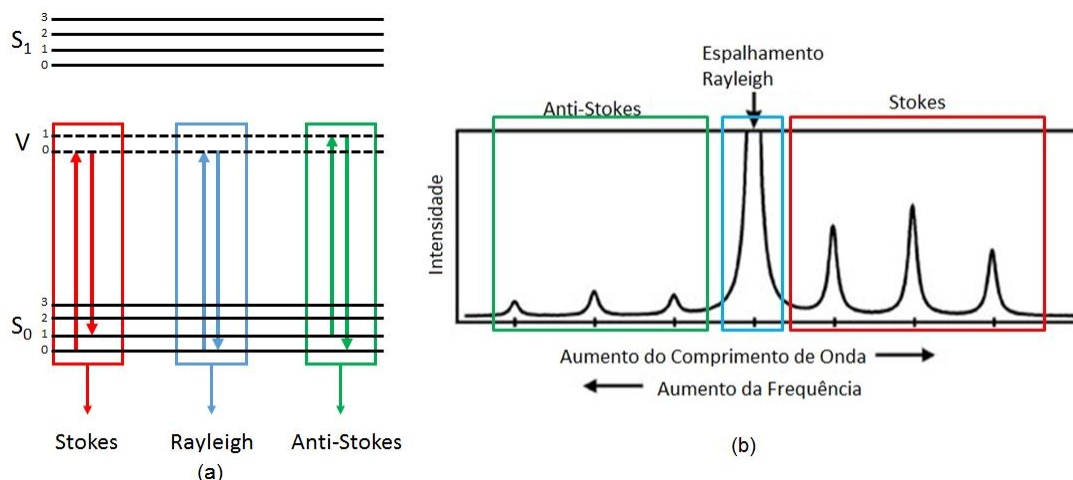


Figura 7. (a) Representação esquemática dos níveis energéticos de uma molécula. Estão representados os três tipos de espalhamentos obtidos quando é incidida uma radiação monocromática sobre a amostra. Em vermelho, o ramo Stokes; em azul, o espalhamento Rayleigh; em verde, o ramo anti-Stokes. (b) Espectro de espalhamento Raman esperado. Em verde, são representadas as bandas obtidas a partir das transições do ramo anti-Stokes; em azul, a transição a partir do espalhamento Rayleigh; em vermelho, as transições obtidas a partir do ramo Stokes.

No espalhamento Raman, quando a radiação incide sobre a amostra, ocorre a variação da polarizabilidade da molécula, causando assim o efeito de espalhamento de luz. Esse fenômeno é diferente do observado na espectroscopia do infravermelho, em que há uma variação do momento de dipolo intrínseco da molécula. Enquanto isso na espectroscopia Raman é induzido um momento de dipolo no sistema molecular estudado.

Os espectros Raman podem ser obtidos por duas técnicas fundamentalmente diferentes: a primeira, a partir de espectroscopia resolvida no tempo, baseada no efeito Kerr óptico; e a segunda, resolvida na frequência (a forma convencional), em que uma radiação monocromática incide nas moléculas, variando sua polarizabilidade.

### 3.1.4 Deconvolução dos Dados e Transformada de Fourier

A deconvolução de dados é o processo inverso da convolução. Na convolução, temos que duas funções  $f(x)$  e  $g(x)$  são combinadas e formam uma terceira função  $h(x)$  diferente das funções originais (Equação 51 apresenta a forma geral desse processo

de convolução).Essa terceira função normalmente é vista como a modificação de uma das funções iniciais.

$$f(x) * g(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x_1)g(x - x_1)dx_1 = h(x) \quad Eq. 51$$

A convolução de funções pode ser aplicada em estatística, processamentos de sinais e imagens, equações diferenciais, e funções periódicas, como no caso da transformada de Fourier de tempo discreto (*discrete-time Fourier transform* - DTFT), entre outras (Boashash, 2003; Bracewell, 1966).

A convolução discreta pode ser definida para funções no conjunto de números inteiros. Generalizações de convolução têm aplicações nos campos da análise numérica e da álgebra linear numérica, e na concepção e implementação de filtros de resposta ao impulso finito em processamento de sinais.

Para que o processos de convolução ocorra para as funções  $f(x)$  e  $g(x)$ , elas devem possuir transformadas de Fourier  $F(t)$  e  $G(t)$ . Esse processo pode ser descrito como sendo “a transformada inversa de Fourier de um produto de transformadas de Fourier é a convolução das funções originais,  $f(x)$  e  $g(x)$ ” (Arfken, 2005).

O cálculo do inverso da operação de convolução é conhecido como deconvolução, a Equação 52 representa esse tratamento matemático.

$$h(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x_1)g(x - x_1)dx_1 = f(x) * g(x) \quad Eq. 52$$

Observando as equações 51 e 52 pode-se observar que elas representam métodos similares. A diferença principal é que, na convolução, o processo é iniciado com duas funções e tem como resposta uma única função. Já na deconvolução, a partir de uma função, são obtidas duas funções diferentes da inicial.

A combinação dessas duas funções é feita pela aplicação de um operador linear capaz de transformá-las numa única função. O mesmo pode ser feito para o processo reverso, onde é possível encontrar as duas funções que deram origem à função final.

Para o caso de resultados experimentais, que representa a combinação de dois sinais diferentes, pode-se utilizar este procedimento para separá-los. Um dos sinais representa a resposta da amostra frente ao estímulo realizado nela. E o segundo sinal representa o sinal do laser que passou pela amostra.

A transformada de Fourier que é obtida como resultado da convolução dos dados obtidos experimentalmente, é representada por

$$\mathcal{F}(f * g) = \sqrt{2\pi}\mathcal{F}(f)\mathcal{F}(g) \quad Eq. 53$$

Esta função funciona quando as funções  $f$  e  $g$  são funções absolutamente integráveis.

A transformada de Fourier (representada pela Equação 54) é uma transformação matemática utilizada para transformar sinais no domínio do tempo em sinais no domínio da frequência, podendo o oposto também ser realizado. No caso de uma função periódica ao longo do tempo (como por exemplo, as funções seno e cosseno), a transformada de Fourier pode ser simplificada para o cálculo de um conjunto discreto de amplitudes complexas, os chamados coeficientes de Fourier.

Eles representam o espectro do sinal no domínio do tempo inicial de frequência. Além disso, quando uma função no domínio do tempo é amostrada para facilitar o armazenamento ou processamento de um computador, ainda é possível recriar uma versão original da transformada de Fourier de acordo com a fórmula da soma de Poisson, também conhecida como transformada de Fourier de tempo discreto (Bochner et al, 1949).

A transformada de Fourier de uma função  $f(x)$  pode ser definida como

$$\mathcal{F}[f(x)] \equiv F(\omega_x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x)e^{-2i\pi\omega_x x} dx \quad Eq. 54$$

onde  $\omega_x$  é a frequência angular, e  $i \equiv \sqrt{-1}$ . Para cada valor de  $\omega_x$ , integra-se uma função  $f(x)$  sobre todos os valores da coordenada  $x$ .

### 3.1.5 Modelo do Oscilador Harmônico Amortecido

Marion e Thorton definiram o oscilador harmônico de uma forma simples: quando se é iniciado um movimento oscilatório, ele jamais deve parar. No entanto, conforme dadas as forças dissipativas, o movimento é casualmente amortecido, e, por isso, o movimento é denominado movimento harmônico amortecido (Thornton et al, 1965). A Figura 8 representa os três possíveis tipos de osciladores harmônicos amortecidos encontrados.

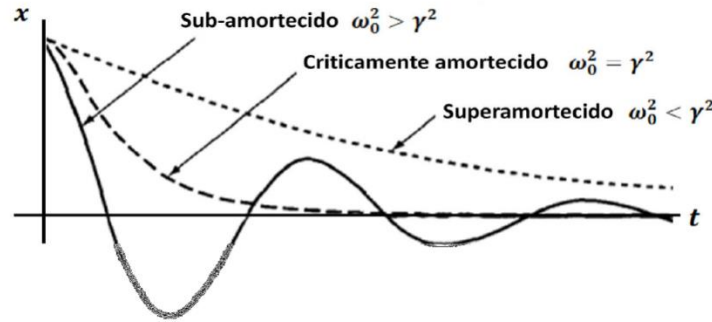


Figura 8. Gráfico comparativo para os três tipos de movimentos amortecidos encontrados: subamortecido, criticamente amortecido e superamortecido; sendo que, para cada um dos movimentos amortecidos, encontram-se valores distintos de  $\theta_0$ , que representa a oscilação natural do sistema utilizado.

O modelo do oscilador harmônico subamortecido é o mais apropriado para simular o comportamento do clorofórmio quando um feixe de laser é incidido sobre a amostra. A fórmula seguir (Equação 55) representa qual a forma da função deste modelo (Halliday et al. 2008)

$$x(t) = a * e^{-\zeta t} \left( \sum_{n=1}^N \cos(\theta_n t - \phi) \right) \quad Eq. 55$$

onde  $t$  representa o atraso temporal,  $\theta_n$  é a frequência angular,  $\zeta$  é a constante de decaimento,  $a$  é a amplitude inicial e  $\phi$  é o ângulo de fase do oscilador harmônico amortecido.

A Equação 49 representa a soma de  $n$  funções de osciladores harmônicos subamortecidos. Sendo que cada uma dessas funções representa uma frequência que é obtida no espectro de espalhamento Raman.

Para se encontrar o valor de  $\theta_n$  utiliza-se outra expressão matemática, que está representada pela Equação 56. Essa expressão representa a frequência angular da do oscilador. A frequência  $\theta_n$  não é a mesma que a frequência natural de oscilação,  $\theta_0$ . Ela é menor do que  $\theta_0$  e depende do atrito.

$$\theta_n = \sqrt{\theta_0^2 - \zeta^2} \quad Eq. 56$$

A constante de oscilação natural,  $\theta_0$ , também pode ser obtida matematicamente conforme representado a seguir

$$\theta_0^2 = \frac{k}{m} \quad Eq. 57$$

onde  $k$  é a constante elástica da mola e  $m$  é a massa.

O valor de  $\zeta$  pode ser obtido de duas maneiras, a primeira é matematicamente como demonstrado pela Equação 58. A segunda metodologia é utilizando um decaimento exponencial em que a taxa de decaimento possui o mesmo valor de  $\zeta$  (Figura 9).

$$\zeta = \frac{b^2}{4m^2} \quad Eq. 58$$

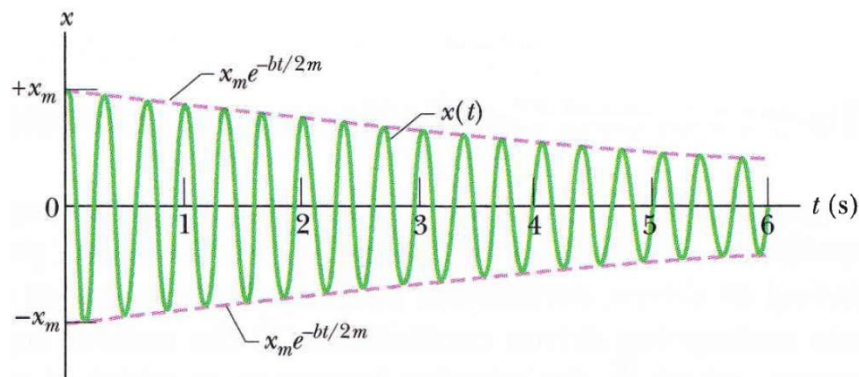


Figura 9. Representação do oscilador harmônico subamortecido (curva em verde) a curva tracejada representa um decaimento exponencial. O expoente da exponencial  $\left(-\frac{b}{2m}\right)$  representa o valor de  $\zeta$  (Resnick et al., 2007).

A constante  $b$  representa a constante de amortecimento do sistema. Conhecendo os valores de  $\zeta$  e  $\theta_0$  pode-se encontrar o valor de  $\theta_n$  que será utilizado para encontrar a frequência de vibração do oscilador que representa o sistema.

## 3.2 Parte Experimental

### 3.2.1 Equipamento Utilizado

A Figura 10 apresenta um desenho esquemático que é empregado para se obter o efeito Kerr óptico. O feixe inicial é criado pelo laser de Nd-YAG, e este incide no cristal de safira dopada com titânio, produzindo de tal modo o laser de Ti:S (laser de titânio-safira). O feixe produzido possui um comprimento de onda de 800 nm, potência de 800 mV e com frequência de 80 MHz. Após essa etapa, o feixe entra no amplificador de frequência e sai com frequência de 1,0 KHz (Loiola et al., 2014).

Em seguida, há um conjunto de espelhos (E) que encaminham o feixe até o início da montagem experimental. Primeiramente, o feixe passa por um divisor de feixes (F) que reflete cerca de 10%, criando o feixe de prova. Os outros 90% são utilizados na criação do feixe de bombeio. A energia utilizada no feixe de bombeio é de aproximadamente 10,0 nJ e, para o feixe de prova, cerca de 1,0 nJ (Tokmakoff et al, 2002). Os polarizadores (P) são responsáveis pela preparação de estados puros de polarização da luz. Isto é essencial para o presente trabalho, pois pretendia-se realizar medidas de espectroscopia do efeito Kerr ótico resolvida no tempo na escala de femtossegundos. Experimentalmente, a implementação desta técnica requer o uso de estados de polarização puros.

Os retardadores de luz ou  $\lambda/2$  (M) são responsáveis pela rotação linear da polarização da luz. A placa de quarto de onda ou  $\lambda/4$  (N) é responsável por deixar o feixe do laser circularmente polarizado. O  $\lambda/4$  é colocado somente no feixe de prova porque esse feixe é o responsável pelo monitoramento da amostra. A lente (L) é operada para convergir os feixes em um único ponto, sendo colocada em seu foco a amostra (A). O

método de detecção escolhido foi o da detecção heteródina ótica, discutida em maiores detalhes a seguir.

O laser usado para realizar essas medidas foi um laser de titânio-safira (Ti:Safira) que possui comprimento de onda central de 800 nm. Para que o fenômeno do efeito Kerr óptico seja observado, é criado um atraso temporal, ou seja, os feixes de bombeio e prova possuem defasagem temporal entre si. A variação deste atraso resulta no efeito Kerr ótico resolvido no tempo na escala de femtossegundos. O esquema do equipamento é apresentado na Figura 10.

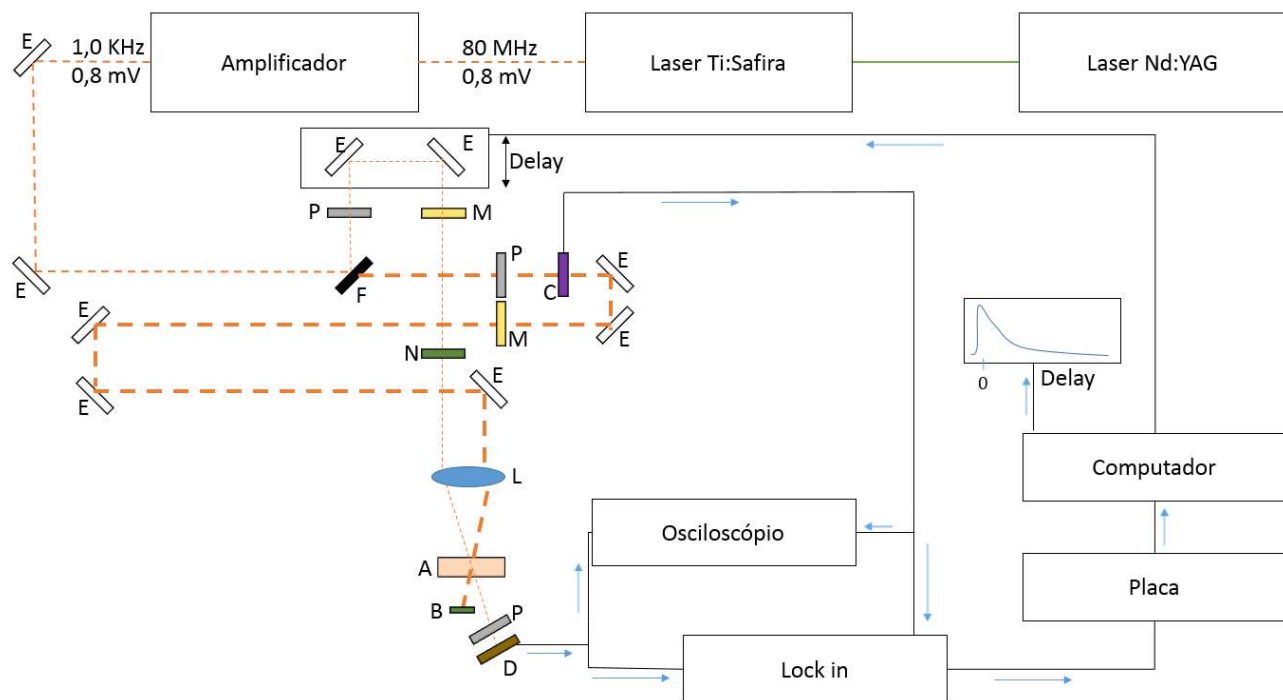


Figura 10. Esquema do equipamento operado para obter os espectros no domínio do tempo. Os significados dos termos são: E = espelho, F = divisor de feixe, P = polarizador,  $M = \lambda/2$ , C = obturador óptico,  $N = \lambda/4$ , L = lente convergente, A = amostra, B = anteparo e D = detector. Os traços em vermelho significam o caminho que o laser percorre pelo sistema, e as setas indicam o caminho que a informação gerada em cada etapa percorre até serem obtidos os dados no domínio do tempo para a amostra utilizada.

### 3.2.1.1 Interferômetro

Para motivar a descrição da detecção dos componentes real e imaginário do sinal da polarização não-linear de terceira ordem, discutiremos o princípio de operação de

interferômetros. Ressaltamos, porém, que o equipamento descrito na Figura 10 não tem relação com interferômetros lineares convencionais. A interferência a que se refere a detecção heteródina ótica é entre o sinal de terceira ordem e o oscilador local ótico.

O interferômetro é capaz de medir a amplitude do campo elétrico de uma onda eletromagnética. Consequentemente, é possível utilizar este dispositivo para medir a combinação das partes real e imaginária do termo de susceptibilidade do material. A Figura 11 representa um esquema simplificado de como são montados alguns tipos de interferômetro. Basicamente, o feixe de luz incide sobre um separador de feixes, refletindo um feixe com intensidade  $A_{k_1}$  e deixando passar um feixe com intensidade  $A_{k_2}$ . Esses dois feixes percorrem caminhos ópticos distintos antes de serem sobrepostos na saída do interferômetro, criando de tal modo o padrão de interferência (Demtrodor, 2008).

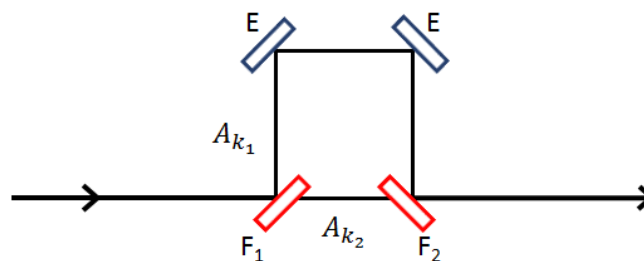


Figura 11. Representação esquemática de um interferômetro. Um feixe de luz incide sobre o separador de feixes  $F_1$ , criando dois feixes com intensidades  $A_{k_1}$  e  $A_{k_2}$ . Esses dois feixes percorrem caminhos ópticos diferentes e, quando eles são sobrepostos em  $F_2$  (segundo separador de feixes) – que é a saída do interferômetro –, é criado um padrão de interferência. As letras E correspondem aos espelhos utilizados para construir o interferômetro.

Existem várias geometrias empregadas na construção desta classe de equipamentos óticos. Por exemplo, o interferômetro de Mach-Zehnder é considerado como uma versão mais nova do experimento de dupla fenda de Young. A diferença é que os braços do interferômetro representam as fendas no anteparo do experimento de Young (Cabral et al, 2004).

Na montagem experimental apresentada na Figura 10, a diferença entre os caminhos ópticos dos feixes foi feita com o uso de um motor de passos da empresa

Newport. O atraso temporal causado no sistema foi medido em relação ao caminho óptico em distância percorrida pelos dois feixes. Isto se traduz em uma diferença de tempo entre os pulsos para se encontrarem novamente na saída do equipamento. Esse atraso temporal permite a observação do efeito Kerr óptico resolvida no tempo com resolução de femtossegundos. Como o efeito Kerr óptico é obtido com base na variação de dois índices de refração diferentes ( $n_{\parallel}$  e  $n_{\perp}$ ), pode-se medir esta variação através da técnica de birrefringência transiente (Demtroder, 2008).

### 3.2.1.2 Detecção Heteródina Óptica

Independentemente da ordem, a polarização ótica é descrita através da convolução da função de resposta do material com o(s) campo(s) elétrico(s) da luz. Por exemplo, no caso da espectroscopia do efeito de Kerr ótico resolvida no tempo, tem-se que a polarização não-linear de terceira ordem representa a convolução da resposta do material com a amplitude de dois campos elétricos do feixe bombeio e o campo elétrico do feixe de prova. O sinal emitido, originado desta polarização, exibe dois componentes: componente real e componente imaginário. Tipicamente, estas duas contribuições ao sinal medido são associadas com um componente absorptivo e um de espalhamento.

Em princípio, não há necessidade de medir os dois componentes do campo elétrico do sinal emitido, pois ambos estão relacionados entre si através de uma transformada de Kramers-Kronig. Na prática, o cálculo associado a esta transformada requer uma integração em ampla faixa de frequências, algo que não é sempre viável através de resultados experimentais. Considerando a largura de banda de pulsos de luz empregados em espectroscopia de femtossegundos, é possível observar que o índice de refração é adequadamente descrito por um único número. Ao invés disto, expande-se o índice de refração em uma série de Taylor em função da frequência. Em outras palavras, a variação do índice de refração com a frequência, característica de qualquer material, manifesta-se até mesmo na propagação linear de pulsos de femtossegundos através de qualquer material. Consequentemente, torna-se necessário caracterizar os dois componentes da resposta complexa do material: parte real e parte imaginária.

Na técnica de detecção heterodina ótica, caracteriza-se a interferência linear entre o sinal de terceira ordem e o oscilador local ótico. Consequentemente, mede-se o sinal o

qual é misturado colinearmente e coerentemente com o campo elétrico associado ao oscilador local (pulso de prova). O componente ótico deste tipo de detecção heterodina é realizado variando-se a placa de quarto de onda. Mantendo-se o atraso temporal fixo entre os pulsos de bombeio e de prova, o atraso controlado da fase do campo elétrico do oscilador local e do sinal de terceira ordem permite a caracterização independente dos componentes real e imaginário do sinal.

A Figura 12 representa um esquema da montagem experimental utilizada na combinação do oscilador local (obturador óptico) com o sinal que é recebido da amostra.

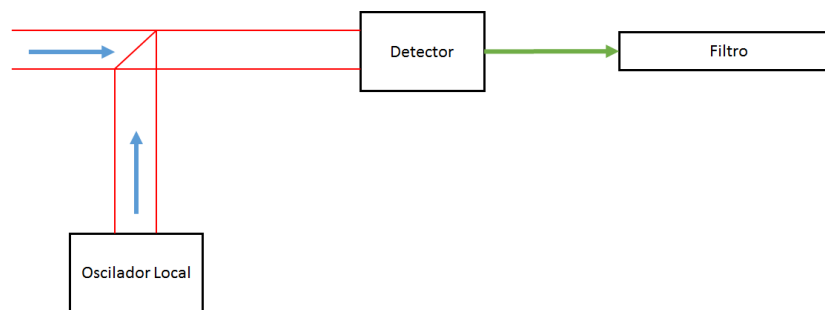


Figura 12 Representação esquemática do funcionamento de um sistema de detecção heteródina ótica. A seta horizontal azul representa o campo emitido pela amostra após a interação não-linear de terceira ordem entre os pulsos de bombeio e prova. A seta vertical azul representa o campo do oscilador local. Controlando o padrão de interferência, o detector somente identificará os sinais que possuem frequências iguais às do oscilador local (Gudmundsen et al, 1970).

Uma possível analogia para melhor entender a detecção heteródina ótica é a sua comparação com o mecanismo utilizado para escolher uma estação de rádio num aparelho de som. Antes de tudo, definimos a rádio que queremos escutar e então manuseamos um seletor (também denominado de oscilador local) para localizar a frequência da rádio escolhida. Há diversas rádios com diversas frequências sendo recebidas pela antena do aparelho, mas só a rádio que possui a frequência desejada pelo ouvinte é selecionada para transmitir o som. Esse simples exemplo demonstra que, embora seja uma detecção um pouco difícil de ser obtida, possui algumas aplicações práticas. Isso demonstra também que já estávamos familiarizados com ela.

### 3.2.1.3 Polarizadores e Retardadores

Os polarizadores transformam a luz despolarizada (em que o vetor  $\vec{E}$ , campo elétrico da luz, não possui direção definida) num feixe de luz linearmente polarizado (com o vetor  $\vec{E}$  com direção definida). Já os retardadores de luz podem gerar luz circularmente ou elípticamente polarizada, como no caso da placa de quarto de onda ( $\lambda/4$ , que é a estrutura N na Figura 10). Eles podem também atrasar a polarização da onda em  $\pi$  radianos, como no caso da placa de meia onda ( $\lambda/2$ , que estão representados pela estrutura M na Figura 10).

A Figura 13 mostra um feixe de luz despolarizado que passa por um polarizador linear, tornando o feixe emergente num feixe de luz polarizado linearmente. Em seguida, esse feixe polarizado passa por uma placa de quarto de onda, fazendo com que o feixe se torne circularmente polarizado. A produção desse feixe é possível porque a polarização do feixe incidente é perpendicular ao eixo rápido da placa de quarto de onda. Se a polarização do laser possuir qualquer outro ângulo em relação ao eixo rápido da placa, o feixe gerado terá uma polarização elíptica.

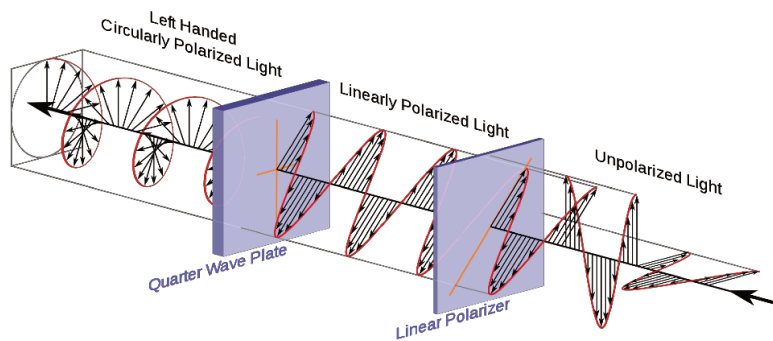


Figura 13. Esquema do funcionamento dos tipos de polarizações obtidas pelos polarizadores utilizados na montagem representada pela Figura 10. Nela, vemos como funcionam os polarizadores lineares (representados pela letra P na Figura 10) e as placas de quarto de onda (representadas pela letra N na Figura 10) (Imagem feita no programa Inkscape® baseando-se em Thompson et al., 2004).

A Figura 13 mostra quais são os tipos de polarizações encontradas na montagem experimental. Nela, temos a representação da polarização de uma luz não polarizada que inicialmente passa por um polarizador linear (como o representado pela letra P na Figura

10). Posteriormente, essa luz polarizada passa por uma placa de quarto de onda que gera uma luz circularmente polarizada (como o representado pela letra N na Figura 10).

Quando se usam os termos polarizadores e retardadores de ondas, deve-se levar em conta a natureza da onda eletromagnética. Deve-se lembrar que uma onda eletromagnética pode ser escrita em termos dos vetores  $\vec{E}$  e  $\vec{H}$  que representam os campos elétrico e magnético, respectivamente. As Equações 59 e 60 descrevem o comportamento matemático das ondas eletromagnéticas.

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{\pm i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} \quad Eq. 59$$

$$\vec{H} = \vec{H}_0 e^{\pm i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} \quad Eq. 60$$

Se as amplitudes de  $\vec{E}_0$  e  $\vec{H}_0$  forem vetores reais e constantes, a polarização da onda será linear. Cabe ressaltar que os vetores  $\vec{E}$  e  $\vec{H}$  são perpendiculares entre si, e  $\vec{k}$  é a direção de propagação dos vetores  $\vec{E}$  e  $\vec{H}$ .

Com base na Equação 59, é possível escrever em termos matemáticos matrizes que representam a polarização linear, placas de quarto de onda e placas de meia onda. Inicialmente, essa aproximação foi feita por Jones em 1941, e hoje essas matrizes são conhecidas como matrizes de Jones (Jones, 1941).

Primeiramente deve-se escrever o vetor  $\vec{E}$  em termo de suas coordenadas  $x$  e  $y$ ,

$$\vec{E} = (E_{0x}\hat{i} + E_{0y}e^{-i\delta}\hat{j})e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} \quad Eq. 61$$

sendo que  $\delta$  representa o ângulo de defasagem entre as componentes  $x$  e  $y$ . Representando na forma matricial o vetor  $E$ , chamado de vetor de Jones, temos que

$$|E\rangle = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_{0x} \\ E_{0y}e^{-i\delta} \end{pmatrix} \quad Eq. 62$$

Agora, pode-se escrever todos os tipos de polarização da luz. Para as polarizações lineares e circulares, são observados vetores de Jones similares ao representado pela Equação 62. Para dispositivos ópticos, são aplicadas as matrizes de Jones, que são uma expansão dos vetores de Jones.

As Tabela 2 apresenta os vetores de Jones para as polarizações lineares e circulares, e a Tabela 3 apresenta as matrizes de Jones para os dispositivos ópticos (Hecht, 2002).

Tabela 2. Vetores de Jones para os diferentes tipos de polarizações lineares e circulares.

|                 | <b>Tipo de Polarização</b>    | <b>Vetor de Jones</b>                                      |
|-----------------|-------------------------------|------------------------------------------------------------|
| <b>Linear</b>   | Horizontal ( $\delta = 0$ )   | $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$                     |
|                 | Vertical ( $\delta = \pi/2$ ) | $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$                     |
|                 | Diagonal ( $\delta = \pi/4$ ) | $\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$  |
| <b>Circular</b> | Sentido Horário               | $\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix}$ |
|                 | Sentido Anti-Horário          | $\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}$  |

Tabela 3. Matrizes de Jones para os diferentes tipos de dispositivos ópticos.

| <b>Elemento Óptico Linear</b>                          | <b>Matriz de Jones</b>                                       |
|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| Polarizador Linear Horizontal                          | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$               |
| Polarizador Linear Vertical                            | $\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$               |
| Polarizador Linear a $+45^\circ$                       | $\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$   |
| Polarizador Linear a $-45^\circ$                       | $\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$ |
| Placa de Quarto de Onda, com eixo rápido na vertical   | $e^{i\pi/4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix}$   |
| Placa de Quarto de Onda, com eixo rápido na horizontal | $e^{i\pi/4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix}$    |
| Luz circularmente polarizada no sentido horário        | $\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & i \\ -i & 1 \end{pmatrix}$  |
| Luz circularmente polarizada no sentido anti-horário   | $\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -i \\ i & 1 \end{pmatrix}$  |

Os fenômenos relacionados com a polarização da luz também são estudados na química orgânica para o caso das moléculas que geram luz polarizada. Um exemplo de onde observa-se esse fenômeno são as soluções de (S)-alanina e (R)-alanina, elas geram luz polarizada no sentido horário e anti-horário, respectivamente (Clayden et al, 2001).

### 3.2.2 Deconvolução do Sinal Experimental

Os dados obtidos com o equipamento mostrado na Figura 10 são chamados de perfis no domínio do tempo. Esses resultados são a combinação de dois dados, sendo que o primeiro está relacionado com o sinal do laser e o segundo é a resposta da amostra estudada. Um procedimento realizado para separar os dois tipos de sinais é a deconvolução dos dados.

A deconvolução é um processo no qual inicialmente temos uma função ou conjunto de dados que representam a combinação de duas funções diferentes. Uma dessas funções representa o comportamento da amostra sem a interferência da radiação incidente, e a segunda representa somente a radiação incidente. A descrição matemática desse processo já foi demonstrada anteriormente na seção 3.1.4.

Com os dados da amostra obtidos com a deconvolução do sinal, pode-se obter o espectro Raman das amostras. Por ser um sinal periódico o tratamento de dados utilizado é o da transformada discreta de Fourier, o resultado da transformada é o espectro Raman de baixa frequência.

Com o intuito de diminuir o ruído nas medidas dos perfis no domínio do tempo, foram realizadas oito repetições para cada amostra, sendo os perfis apresentados a média dessas medidas. Além disso, para separar a contribuição homódina da contribuição heteródina, os dados foram obtidos de duas formas diferentes: na primeira, o laser está circularmente polarizado num sentido; e, na segunda, o laser está circularmente polarizado no sentido contrário. Para se obter essa diferença de polarização é realizado um giro de  $\pm 2^\circ$  no eixo rápido do  $\lambda/4$ . A Figura 14(a) apresenta os dois tipos de perfis obtidos girando o eixo rápido do  $\lambda/4$ . E a Figura 14(b) representa a subtração dos dois sinais representados na Figura 14(a).

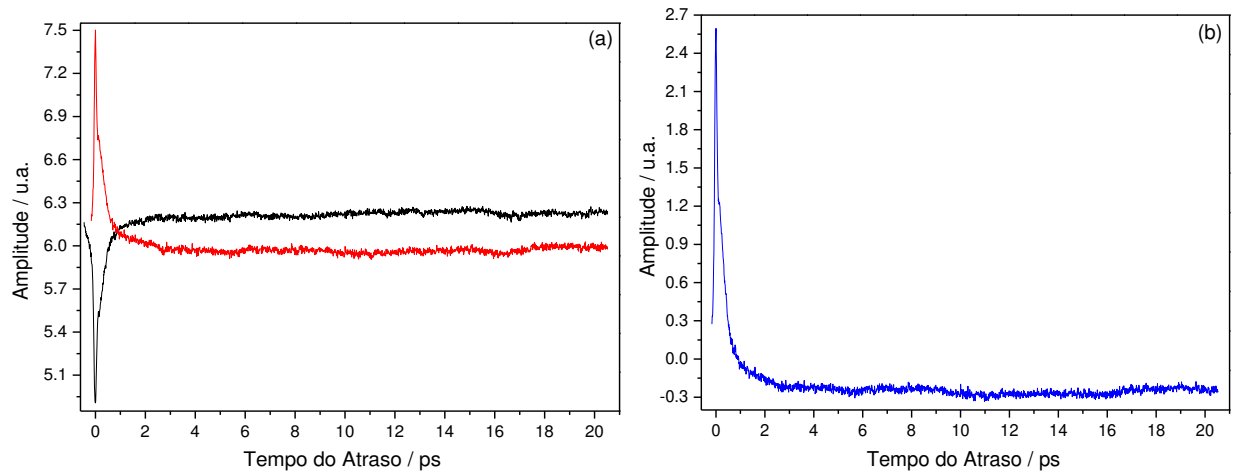


Figura 14. (a) Perfis no domínio do tempo para o clorofórmio. Em preto, o espectro obtido com o  $\lambda/4$  na posição em que se obtém as oscilações com intensidades menores do que a linha base; em vermelho, o espectro obtido com o  $\lambda/4$  na posição em que se obtém as oscilações com intensidades maiores do que a linha base. (b) Resultado da subtração dos dados dos perfis em vermelho e preto.

### 3.2.3 Tratamento Matemático com o Modelo do Oscilador Harmônico Sub-Amortecido

Com o uso das Equações 63 e 64, é possível representar o comportamento do oscilador harmônico subamortecido, sendo utilizado o programa Matlab para implementar essa função. Na construção da curva representada na Figura 15, foram usadas as constantes  $a = 1$ ,  $\gamma = 1,5$ ;  $\phi = -4,7$ ; e  $\omega_0 = 50$  com o tempo variando de 0 a 4 ps.

$$x(t) = a * e^{-\gamma t} \cos(\omega_1 t - \phi) \quad Eq. 63$$

$$\omega_1 = \sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2} \quad Eq. 64$$

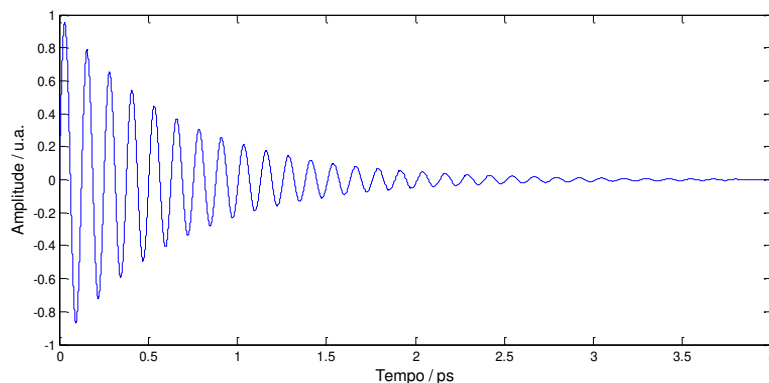


Figura 15. Curva que representa o oscilador harmônico subamortecido.

A função representada na Figura 15 mostra qual o comportamento do oscilador harmônico subamortecido. Entretanto os dados experimentais não podem ser representados somente por essa curva, como representado pela Figura 16. Por isso, esse modelo foi utilizado como base para descrever os dados experimentais.

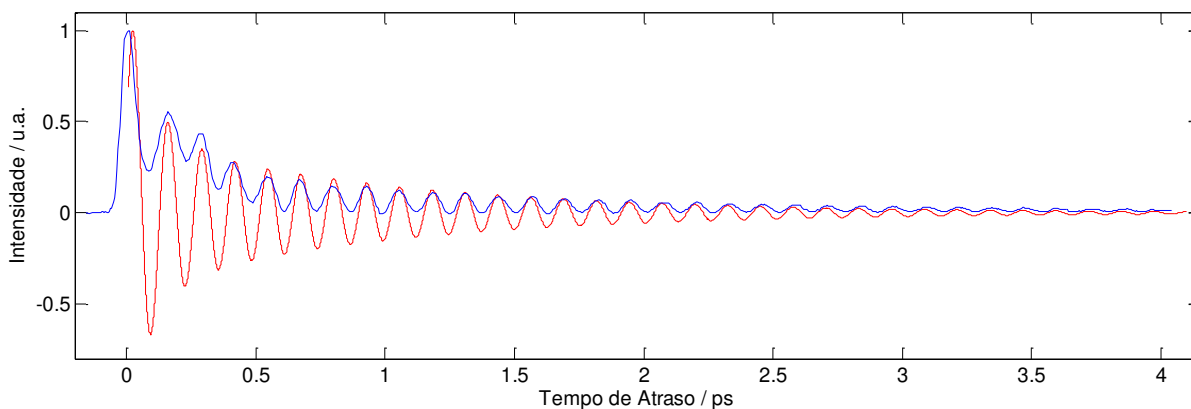


Figura 16. Comparação entre as curvas do oscilador subamortecido (em vermelho) e dos dados da literatura para o OKE (em azul) (Yamaguchi et al., 2011). Observa-se que somente com equação 56 não é possível representar matematicamente o sinal do OKE.

Observando a Figura 16, nota-se que as oscilações estão em torno de zero, mas os dados experimentais não possuem o mesmo comportamento. Por isso, é necessário melhorar a equação para que ela possa representar o conjunto de dados obtidos no laboratório. Esse tópico será abordado na seção 3.3.2.

### 3.3 Resultados e Discussão

#### 3.3.1 Espectros Raman de Baixa Frequência no Domínio do Tempo e da Frequência

O entendimento da importância do comportamento do solvente é importante para o entendimento do funcionamento das reações químicas. Há algumas teorias que demonstram que o solvente possui vital importância nos processos reacionais, como a teoria de Marcus, que fala sobre a transferência de elétrons nas reações de oxido-redução (Barbara et al., 1996). Há também a teoria de Grote-Hynes, que é uma generalização da teoria de Kramers, em que há uma dependência temporal do coeficiente de fricção do solvente na dinâmica de uma coordenada de reação (Henriksen et al, 2008).

Além de pensar em qual a melhor amostra a ser utilizada, também é necessário ver qual o melhor solvente a ser aplicado na aquisição desses dados experimentais. Um bom solvente para essas análises deve possuir um espectro Raman de baixa frequência conhecido. Por conta disso, o solvente escolhido foi o clorofórmio (grau espectroscópico – grau HPLC), pois ele possui um espectro Raman de baixa frequência bem conhecido, além de duas bandas intensas e bem características (Kukura et al., 2007; Nome, 2010), em 260 e 370  $\text{cm}^{-1}$ . A Figura 17 representa o espectro Raman de baixa frequência para o clorofórmio.

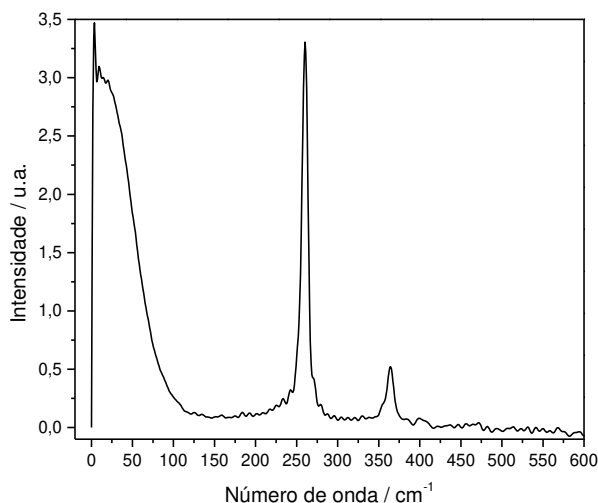


Figura 17. Espectro Raman de baixa frequência do clorofórmio puro, nele é possível ver as duas bandas características, sendo uma em  $260\text{ cm}^{-1}$  e a outra em  $370\text{ cm}^{-1}$  (adaptada de Yamaguchi et al., 2011).

### 3.3.1.1 Perfis no Domínio do Tempo

Com o uso do equipamento descrito da Figura 10, foi possível obter os resultados de perfis no domínio do tempo para o clorofórmio. Para efeito comparativo, os resultados obtidos no laboratório foram comparados com dados que são encontrados na Literatura (Kukura et al., 2007). A comparação entre eles é importante calibração do instrumento.

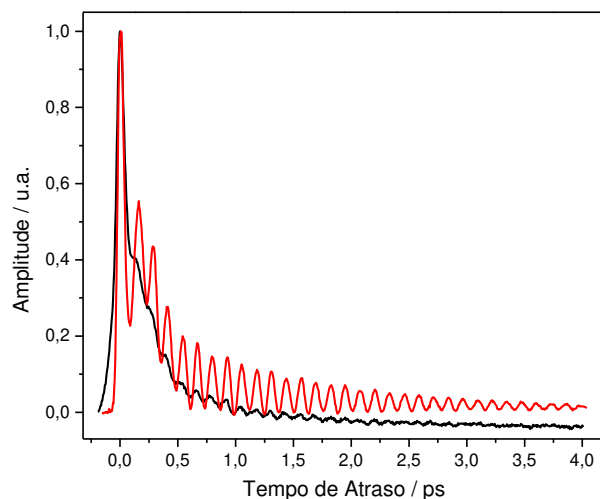


Figura 18 Perfis no domínio do tempo para o clorofórmio puro. A curva em vermelho representa os resultados da literatura, e a curva em preto os resultados obtidos no laboratório.

Os resultados da literatura descritos em (Yamaguchi et al., 2011) foram usados como base para comparação com nossos resultados. Previamente, nosso grupo obteve comparação favorável com resultados da literatura, descrevendo oscilações bem definidas no perfil temporal do efeito Kerr ótico para o clorofórmio (Loiola et al., 2014). Porém, no presente trabalho, os resultados obtidos são diferentes, principalmente pelo fato de que as oscilações presentes na curva em vermelho são bem definidas. Já as oscilações da curva em preto não são muito bem definidas, e isso deve-se ao fato de que o tempo do pulso utilizado na realização dos experimentos é diferente. No experimento da bibliografia, a duração do pulso é em torno de 20 fs (Shirota, 2012), e a que foi obtida

no laboratório neste trabalho não foi caracterizada. Ao invés disto, utilizou-se a observação destas oscilações como estimativa do perfil temporal dos feixes.

No início de qualquer medida de espectroscopia de femtossegundos resolvida no tempo, é necessário otimizar a duração do pulso e função de resposta do instrumento na posição do aparato em que será realizada a medida. Em trabalhos anteriores realizados pelo grupo (Loiola et al, 2014; Ferbonink, 2014), nosso grupo realizou medidas com resolução temporal de 60 femtossegundos, os quais foram caracterizados pela técnica de chaveamento ótico resolvido na frequência. No presente trabalho, isto não foi realizado.

Retornando à Figura 18, no presente trabalho, essa diferença no tempo do pulso causa uma indefinição na forma das oscilações. Mesmo com essa disparidade, nota-se que as oscilações dos dois conjuntos de dados possuem as mesmas frequências, ou seja, os seus máximos e mínimos estão no mesmo tempo de atraso, e isso indica que esses dois resultados são equivalentes.

Há uma diferença na montagem experimental do equipamento relatado na literatura (Shirota, 2012) (curva em vermelho na Figura 18) e na que foi realizada para se obterem os resultados da curva preta na Figura 18. O equipamento do artigo em questão possuía um compressor de pulso que possui a função de diminuir o tempo do pulso do laser. Esse compressor é o responsável pela formação de um pulso de 20 fs, por isso há uma grande diferença entre os tempos dos pulsos relatados na literatura e os obtidos no laboratório. O laser empregado neste trabalho também dispunha de compressores de pulso: um baseado em grades de difração, logo após o estágio de amplificação do CPA e outro baseado em prismas, construído pelo grupo. Porém, neste trabalho, os mesmos não foram otimizados para diminuir a resolução temporal do pulso.

### 3.3.1.2 Espectros após a Transformada de Fourier

Utilizando os resultados, obtém-se os espalhamentos Raman de baixa frequência, como os representados pela Figura 19. Esses resultados são obtidos a partir da transformada discreta de Fourier dos dados que foram representados pela Figura 18. A função da transformada de Fourier é modificar os dados iniciais que estão no domínio do tempo para o domínio da frequência.

Baseado em resultados da literatura, era esperado o aparecimento de duas bandas no espectro do espalhamento Raman de baixa frequência para o clorofórmio. E, como esperado, essas duas bandas são observadas uma em  $260\text{ cm}^{-1}$  e outra em  $370\text{ cm}^{-1}$ . Essas bandas representam os modos de vibração do clorofórmio, e simbolizam as deformações angulares das ligações Cl-C-H e Cl-C-Cl, respectivamente.

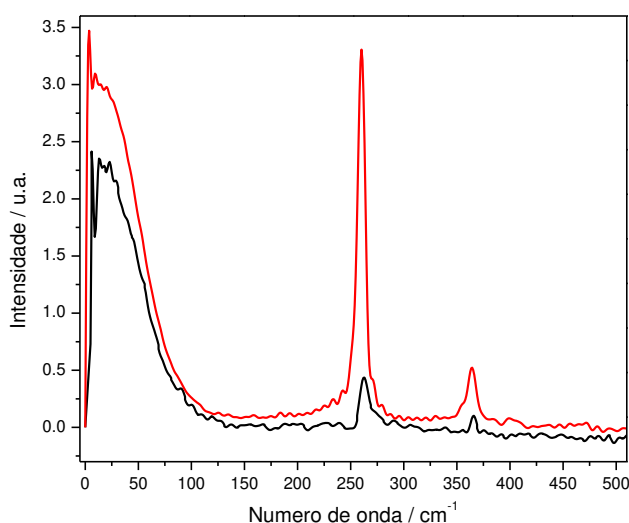


Figura 19. Espectros de espalhamento Raman de baixa frequência para os dados representados na Figura 18. A curva em vermelho representa os dados da literatura, e a curva em preto os dados obtidos no experimento.

Há uma diferença entre as intensidades das bandas nos dois espectros, em razão da definição das oscilações que são observadas nos espectros com atraso temporal. Na Figura 18, o espectro da literatura (dados em vermelho) possuía maior intensidade das oscilações e maior definição das mesmas, o que provocou maior intensidade das bandas no espectro Raman. Já os dados experimentais (curva em preto na Figura 18) não possuíam a mesma definição nas oscilações, e, por isso, a intensidade das bandas, após a transformada de Fourier, é menor do que as bandas dos dados da literatura.

Mesmo com essa diferença nas intensidades, as bandas principais estão presentes, ocorrendo também um decaimento em até  $100\text{ cm}^{-1}$ . Esse decaimento representa a contribuição intermolecular da relaxação anisotrópica polarizada, ou seja, são os modos vibracionais de baixa frequência. Eles são modos de energias mais baixas e acredita-se que são originados a partir de movimentos rotacionais/vibracionais

(libracionais) e que são induzidos por colisões entre locais de moléculas individuais ao redor de sua configuração média (Kinoshita et al., 2012; Yamaguchi et al., 2011).

### 3.3.1.3 Espectros medidos diretamente no Domínio da Frequência

Posteriormente, foi obtido o espectro de espalhamento Raman com o equipamento Espectrômetro Raman T64000, na conformação com triplo monocromador, para que fosse possível obter resultados com número de onda a partir de  $10\text{ cm}^{-1}$ . A conformação com um monocromador não é possível chegar a valores menores do que  $100\text{ cm}^{-1}$ . A Figura 20 representa o espectro Raman obtido nessas condições, utilizando o laser de He-Ne e com uma resolução espectral foi de  $0,62\text{ cm}^{-1}$ .

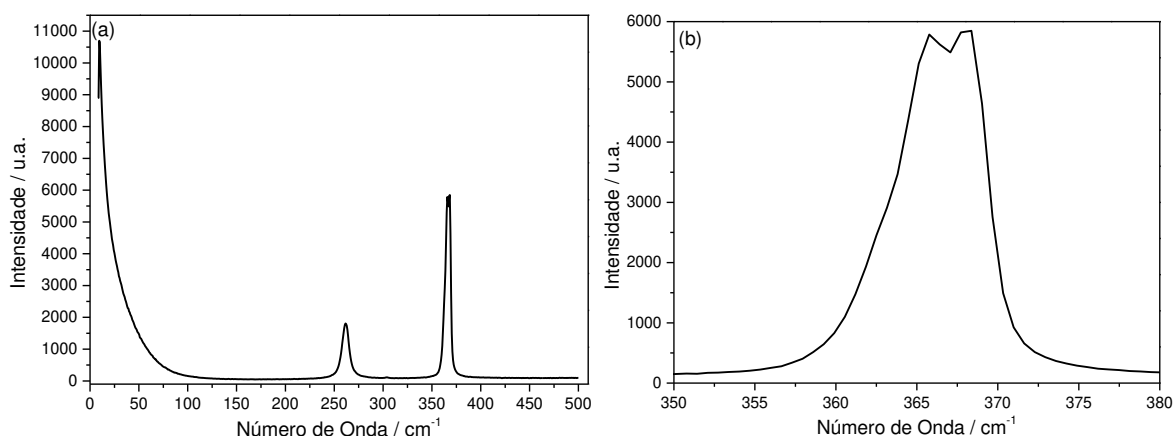


Figura 20. (a) Espectro de espalhamento Raman para o clorofórmio; (b) ampliação do dubleto na região de  $665$  a  $670\text{ cm}^{-1}$ . O espectro foi obtido com o equipamento Espectrômetro Raman T64000, com o laser de argônio ( $514\text{ nm}$ ), no modo de triplo monocromador, objetiva do confocal de  $100\times$ , abertura de fenda de  $20\text{ }\mu\text{m}$  e média de três repetições. A resolução dessa configuração foi de  $0,62\text{ cm}^{-1}$ .

Os resultados representados pelas Figuras 19 e 20 apresentam espectros de espalhamento Raman, e ambos apresentam as bandas características do clorofórmio. A primeira é o aparecimento de duas bandas na região de  $368\text{ cm}^{-1}$  no espectro representado pela Figura 20, o que não foi observado no espectro apresentado na Figura 12. O aparecimento desses dois picos pode estar relacionado com a variação da massa reduzida das moléculas de clorofórmio, ou seja, visto que há dois isótopos do cloro ( $^{35}\text{Cl}$  e  $^{37}\text{Cl}$ ), essa variação de massa do isótopo influencia diretamente no valor da frequência de vibração desse modo.

As Equações 65 e 66 representam os cálculos da massa reduzida para uma molécula diatômica e do número de onda de um modo de vibração.

$$\frac{1}{\eta} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad Eq. 65$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\eta}} \quad Eq. 66$$

O valor de  $\eta$  representa a massa reduzida da molécula,  $m_1$  e  $m_2$  são os valores de massa atômica dos átomos. Na Equação 66,  $\tilde{\nu}$  representa o número de onda do modo vibracional,  $c$  é a velocidade da luz e  $k$  é a constante de força da ligação. Com isso, se houver um aumento da massa reduzida sobre uma ligação, haverá uma diminuição do valor de número de onda do modo vibracional (Colthup et al., 1990). Portanto, o aparecimento de dois picos com números de onda próximos no espectro Raman do clorofórmio é dado por essa variação de massa isotópica do cloro.

A segunda diferença notada é a variação na intensidade das bandas observadas. Na Figura 19, a banda em  $260 \text{ cm}^{-1}$  possui maior intensidade do que a banda em torno de  $370 \text{ cm}^{-1}$ , e, na Figura 20(a), ocorre o inverso. Essa variação na intensidade das bandas não deveria acontecer, pois a probabilidade de transição no domínio do tempo e da frequência deve ser a mesma.

Se as transições possuem a mesma probabilidade de transição, não deveria ocorrer essa variação de intensidade nas bandas. Possivelmente, essa diferença está relacionada com efeitos de polarização do sistema estudado. O clorofórmio é um sistema anisotrópico e, conseqüentemente, há efeitos de polarização nele. Assim sendo, as bandas que dependem da polarização do laser podem ter seus sinais amplificados (Colthup et al., 1990; Nussbaum, 1971). No experimento realizado no domínio da frequência, o laser é polarizado e essa polarização causa mudança no espectro obtido, pois a polarização da luz incidente causa variação nas intensidades das bandas observadas no espectro final, como visto nos espectros apresentados nas Figuras 19 e 20.

### 3.3.1.4 Cálculos Teóricos de Estrutura e Espectro Raman para o Clorofórmio

Foram realizados cálculos quânticos para o clorofórmio, no sentido de determinar quais são os modos vibracionais associados às bandas obtidas nos espectros Raman. A otimização de geometria foi realizada utilizando a base B3LYP/6-31G\*, e, para o cálculo dos modos vibracionais, foi feito uso da base aug-cc-pVDZ. Como esperado, o grupo pontual para o clorofórmio foi o  $C_{3v}$  (a Tabela 4 contém os valores de comprimento e ângulo de ligação que foram obtidos). Para a realização dos cálculos computacionais, foi utilizado o programa ORCA.

Tabela 4. Valores de comprimento e ângulo de ligação obtidos para o clorofórmio valendo-se da base B3LYP/6-31G\*.

| <b>Tipo de Ligação</b> | <b>Comprimento de Ligação (Å)</b> | <b>Comprimento de Ligação (Å)*</b> | <b>Tipo de Ligação</b> | <b>Ângulo de Ligação</b> | <b>Ângulo de Ligação*</b> |
|------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------|--------------------------|---------------------------|
| C-H                    | 1,067                             | 1,081                              | H-C-Cl                 | 108,375°                 | 107,9°                    |
| C-Cl                   | 1,835                             | 1,764                              | Cl-C-Cl                | 110,546°                 | 111,0°                    |

\* Dados da literatura (Mercier et al., 2004).

Os resultados apresentados na Tabela 4 demonstram que a base utilizada (B3LYP/6-31G\*) para encontrar a estrutura e o grupo pontual do clorofórmio é condizente com os dados encontrados na literatura, embora haja uma pequena diferença de 2% entre os resultados obtidos e os encontrados na literatura.

A partir da estrutura otimizada usando a base B3LYP/6-31G\*, foi possível calcular as frequências vibracionais que são ativas no Raman. Para o cálculo foi utilizada a base aug-cc-pVDZ.

Tabela 5. Simetria dos modos de vibração do clorofórmio, bem como quais são os modos vibracionais e quais são as frequências associadas a cada um deles. Os valores teóricos foram obtidos com a base aug-cc-pVDZ.

| Espécies de Simetria A1 |                              |                                   |                                                 |
|-------------------------|------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------------|
| Numeração               | Teóricos (cm <sup>-1</sup> ) | Experimentais (cm <sup>-1</sup> ) | DEP (%)*                                        |
| $\nu_1$                 | 3437,46                      | 3021,0                            | $\nu_{C-H}$ (95%)                               |
| $\nu_2$                 | 635,47                       | 657,0                             | $\nu_{C-Cl}$ (100%)                             |
| $\nu_3$                 | 350,36                       | 368,0                             | $\delta_{CCl_2}$ (11%), $\delta_{Cl-C-H}$ (79%) |
| Espécies de Simetria E  |                              |                                   |                                                 |
| Numeração               | Teóricos (cm <sup>-1</sup> ) | Experimentais (cm <sup>-1</sup> ) | DEP (%)*                                        |
| $\nu_4$                 | 1320,54                      | 1212,0                            | $\delta_{C-H}$ (100%)                           |
| $\nu_5$                 | 775,68                       | 759,0                             | $\nu_{C-Cl}$ (30%), $\delta_{Cl-C-H}$ (66%)     |
| $\nu_6$                 | 257,05                       | 263,0                             | $\delta_{CCl_2}$ (96%)                          |

Nota: DEP = Distribuição de Energia Potencial (\*Mesquita et al., 2012)

$\nu_{C-H}$  estiramento da ligação C-H

$\nu_{C-Cl}$  estiramento da ligação C-Cl

$\delta_{C-H}$  deformação da ligação C-H

$\delta_{CCl_2}$  deformação angular Cl-C-Cl

$\delta_{Cl-C-H}$  deformação angular Cl-C-H

$\nu_4$ ,  $\nu_5$  e  $\nu_6$  modos degenerados da espécie E

Os resultados obtidos estão em concordância com os dados obtidos na literatura (Mesquita et al., 2012), sendo os modos  $\nu_3$  e  $\nu_5$  representados principalmente pelo acoplamento de dois modos vibracionais.

Shimanouchi reportou os mesmos modos vibracionais previamente (Shimanouchi, 1972). Os modos  $\nu_3$  e  $\nu_6$  são encontrados nas frequências 363 cm<sup>-1</sup> e 261 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Além disso, é relatado que a banda em 261 cm<sup>-1</sup> é menos intensa do que a banda em 363 cm<sup>-1</sup>, conforme foi observado no espectro obtido com o Espectrômetro Raman T64000.

A Figura 21 contém os nove modos vibracionais que são observados para o clorofórmio.

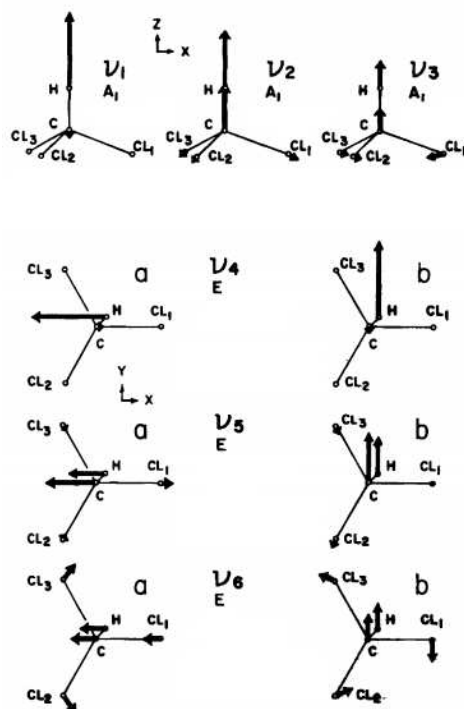


Figura 21. Representação esquemática dos nove modos vibracionais do clorofórmio. Estão representados os modos vibracionais para cada uma das espécies de simetria que são encontradas na simetria  $C_{3v}$  para o clorofórmio (Colthup et al., 1990).

### 3.3.2 Resultados Teóricos para os Espectros Dependentes do Tempo e Raman de Baixa Frequência

Utilizando como base os resultados experimentais, para o espectro Raman no domínio do tempo, foram realizados ajustes matemáticos valendo-se do modelo do oscilador harmônico sub-amortecido.

Uma modificação que pode ser feita para melhorar o ajuste é elevar ao quadrado a soma dos cosseno do oscilador harmônico subamortecido, representado pela Equação 67. A Figura 22 apresenta a curva obtida com base na Equação 67.

$$x(t) = ae^{-2\zeta t}(b \cos(\theta_1) + c \cos(\theta_2) + d \cos(\theta_3))^2 = g(t) \quad \text{Eq. 67}$$

Na Equação 60 foram empregadas três funções cossenos diferentes, isso porque com base em resultados experimentais este é o número de bandas que são obtidas quando se faz a transformada de Fourier dos dados obtidos por espectroscopia do efeito Kerr ótico resolvida no tempo. A função exponencial que multiplica o quadrado da soma dos cossenos é obtida com base num decaimento exponencial somente dos máximos das oscilações dos dados da literatura.

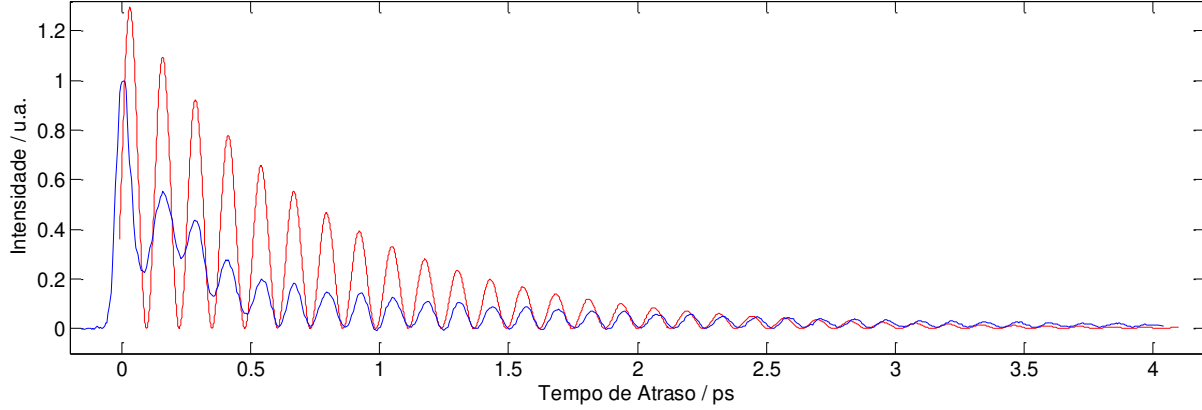


Figura 22. Comparação entre os resultados do ajuste feito com a Equação 60 (em vermelho) com os resultados da literatura (em azul).

O ajuste que foi obtido para o quadrado da função do oscilador sub-amortecido representa com grande precisão o período das oscilações dos dados da literatura. Os parâmetros utilizados para o ajuste matemático estão representados pela Tabela 6. Como já se conheciam os valores das frequências das oscilações, elas foram colocadas como constantes.

Foi realizada uma análise chamada de *moving average* para simular uma possível contribuição de fase sobre o tempo zero obtido experimentalmente. Essa análise realiza uma média aritmética simples dos  $n$  dados ao redor de um único dado, ou seja, se foram obtidos  $M$  dados com o ajuste e for escolhido um  $n = 10$ , o dado  $m_k$  (que representa o dado  $k$  de  $M$ , onde  $k \geq n$ ) será reescrito como  $m'_k$ , onde ele é dado pela média aritmética simples  $\left(m'_k = \frac{m_{k-10} + m_{k-9} + \dots + m_k + \dots + m_{k+9} + m_{k+10}}{21}\right)$  de todos os dados ao redor dele. Esse tratamento é realizado para todos os dados obtidos com o ajuste.

O resultado está representado na Figura 23, o resultado apresentado representa a melhor curva obtida para a variação no valor de  $n$  para o *moving average*. Para este caso o  $n = 4000$  para um  $M = 400000$ , ou seja, o  $n$  representa 1% do  $M$  total. Quando utilizou-se valores de  $n$  superiores a 4000 as oscilações dos dados experimentais e dos obtidos com o ajuste começaram sair de fase, fazendo com que não fosse possível utilizar valores maiores do que este. Além disso, quando foram utilizados valores de  $n$  maiores do que este as intensidades das oscilações diminuía rapidamente, fazendo com que o ajuste não conseguisse descrever melhor os dados iniciais.

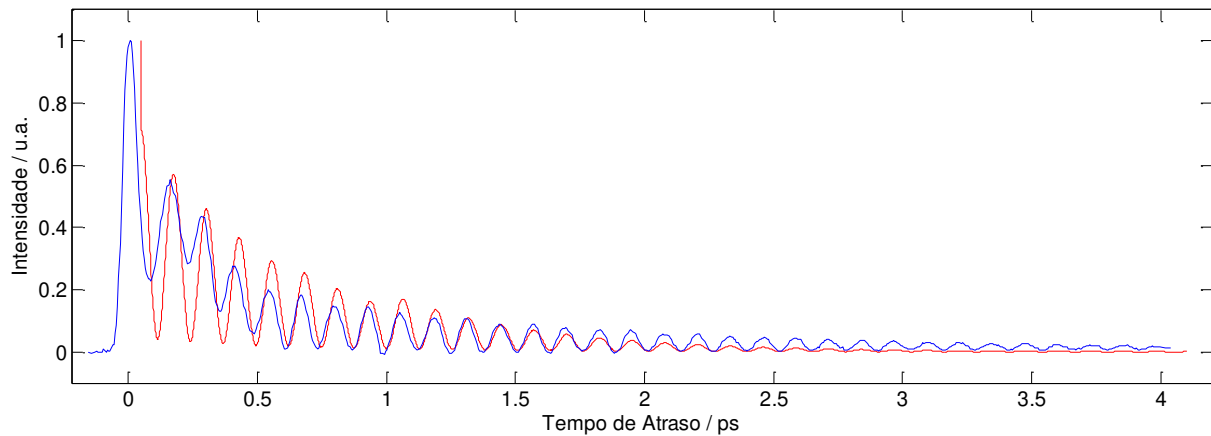


Figura 23. Comparação entre os resultados da literatura (em azul) com os obtidos com o moving average (em vermelho). Observa-se que há uma pequena defasagem entre as oscilações das duas curvas, ela foi causada pelo uso do  $n=4000$ , quanto maior fosse o valor do  $n$  maior foi a defasagem entre as duas curvas.

Tabela 6. Parâmetros utilizados para o ajuste matemático do oscilador harmônico subamortecido para os dados da literatura.

| Parâmetro  | Valor        | Parâmetro  | Valor        |
|------------|--------------|------------|--------------|
| $a$        | 0,3024       | $c$        | 2,5          |
| $b$        | 1,3          | $d$        | 1,2          |
| $\zeta$    | 0,336        | $\theta_2$ | 49,540 rad/s |
| $\theta_1$ | 18,837 rad/s | $\theta_3$ | 69,318 rad/s |

Usando somente o ajuste proposto, não foi possível descrever os dados da literatura, como representado pela Figura 22. Observando os resultados do ajuste, temos que, para tempos de atraso menores do que zero picossegundos, não foi obtido nenhum resultado. Portanto, foi proposto o uso de uma função gaussiana para descrever o comportamento dos dados para tempos menores do que zero picossegundos.

A Equação 68 representa a forma matemática de uma função gaussiana. Essa função foi escolhida por ter seu comportamento próximo ao do pulso do laser. A Figura 24 representa a função descrita pela Equação 68.

$$x(t) = k * e^{\left(\frac{-(t-t_0)^2}{h}\right)} = f(t) \quad Eq. 68$$

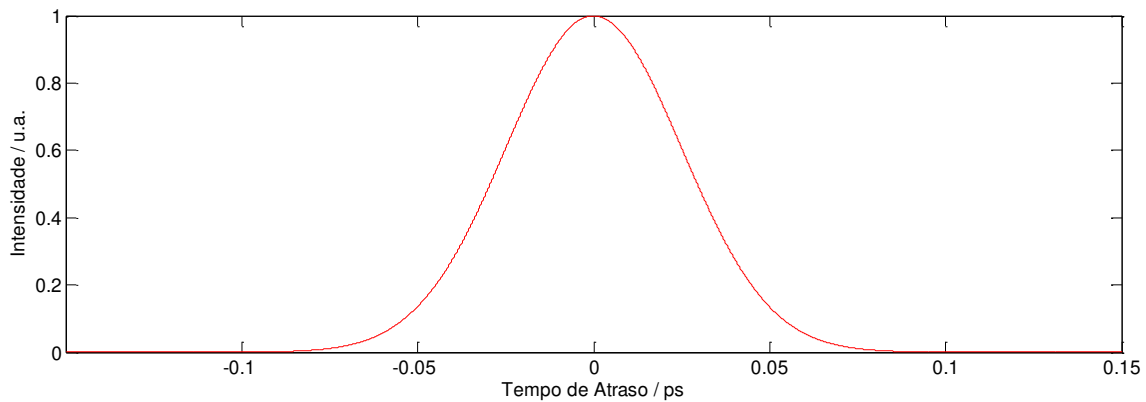


Figura 24. Forma da função gaussiana. A forma matemática dessa função está descrita pela Equação 68.

Com base nas Equações 67 e 68 foi possível escrever uma função (Equação 63) que representa todo o conjunto de dados experimentais. A Figura 25 apresenta o ajuste dos dados com o uso da Equação 69.

$$h(t) = f(t) + g(t) \quad Eq. 69$$

Por conseguinte, a função  $h(t)$  é formada pelas funções  $f(t)$  e  $g(t)$  que correspondem aos ajustes das funções gaussiana do oscilador harmônico subamortecido, respectivamente.

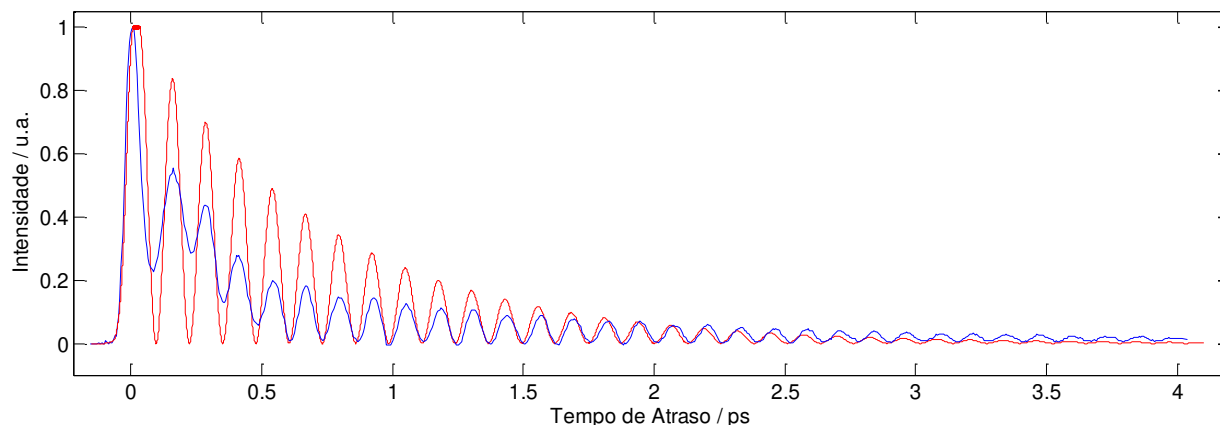


Figura 25. Ajuste dos dados da literatura utilizando a Equação 69. Observa-se que, com o uso das funções  $f(t)$  e  $g(t)$ , é possível obter um ajuste que descreve o comportamento de todo o conjunto de dados.

No ajuste dos dados da literatura, houve a necessidade de usar duas funções para descrever o comportamento dos dados obtidos na literatura. A primeira função, representada pela Equação 69, é uma função oscilatória com uma frequência definida. Ela descreve o comportamento oscilatório do conjunto de dados que está relacionado com o sinal do OKE propriamente dito.

E a segunda parte da função, representada pela Equação 69, descreve o comportamento inicial do conjunto de dados. A parte inicial dos dados está relacionada com o sinal do laser utilizado na medida experimental, e, por esse motivo, foi empregada uma função que fosse capaz de descrever esse comportamento específico.

Baseando-se no uso destas duas funções, foi possível escrever uma fórmula matemática para o sinal do OKE, representada pela Equação 69. Agora, fica evidente que a necessidade de separar as duas funções propostas para se obter o sinal do OKE alcançado experimentalmente, pois somente uma das funções propostas representa o OKE.

Com base nisso, é possível determinar que, para o tratamento correto dos dados obtidos, faz-se necessário o uso de um operador linear de deconvolução dos dados para que somente sejam analisados os dados referentes à resposta da amostra. No processo da deconvolução dos dados, serão obtidos dois conjuntos de dados, sendo que o primeiro

representa o sinal do OKE e o segundo representa o sinal do laser utilizado no experimento.

Após o processo de deconvolução, pode-se encontrar o espectro de espalhamento Raman de baixa frequência para a amostra estudada. De modo que esse tratamento é puramente matemático, foram utilizados diretamente na transformada discreta de Fourier os resultados oscilatórios da Equação 63. Entretanto, no sinal obtido experimentalmente e para os dados da literatura, foi realizada a deconvolução dos dados utilizando um programa escrito na linguagem LabVIEW® disponibilizado pelo professor Stephen Meech da Universidade de East Anglia.

Na Figura 26, está representado o espectro de espalhamento Raman de baixa frequência para o ajuste teórico do sinal do OKE, conforme descrito anteriormente.

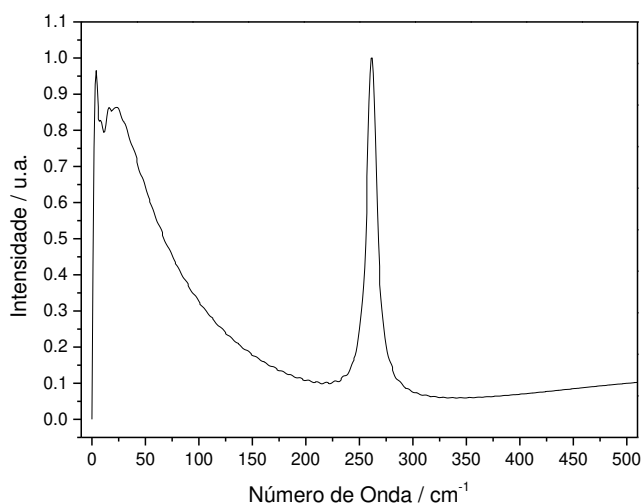


Figura 26. Espectro de espalhamento Raman de baixa frequência para os dados obtidos com o ajuste teórico do sinal do OKE. A banda que aparece em  $260\text{ cm}^{-1}$  representa que foi possível simular uma parte do espectro do clorofórmio.

### 3.4 Conclusões

Os espectros de espalhamento Raman de baixa frequência obtidos nos domínios do tempo e da frequência não são similares. Embora eles possuam as bandas principais que são características do clorofórmio, as intensidades das bandas são diferentes. Essa diferença, como dito anteriormente, deve-se ao uso de um polarizador colocado antes da entrada no triplo monocromador no equipamento T64000. E, tendo em vista que as bandas de simetria  $A_1$  são bandas polarizadas, bem como a banda em  $368\text{ cm}^{-1}$ , ela tem a sua intensidade alterada com o uso desse polarizador. Outro aspecto da diferença entre os espectros obtidos por técnicas distintas é a caracterização em frequências mais baixas. No caso da espectroscopia OKE resolvida no tempo, é possível chegar a frequências mais baixas do que com o instrumento Raman no domínio da frequência, mas esta característica do sistema OKE não foi explorada no presente trabalho.

Além dessa diferença nas intensidades das bandas, também houve o aparecimento de duas bandas na região entre  $365\text{-}370\text{ cm}^{-1}$ . Essas bandas referem-se ao mesmo acoplamento de modos vibracionais, e essa diferença é causada pela variação da massa reduzida dos átomos envolvidos no modo vibracional. De maneira que há dois isótopos do clorofórmio ( $^{35}\text{Cl}$  e  $^{37}\text{Cl}$ ), essa diferença na massa reduzida causa uma pequena variação no valor do número de onda da frequência da vibração. Os cálculos teóricos mostraram quais eram as simetrias dos modos vibracionais observadas experimentalmente. Eles também continham informação de quais eram esses modos e qual a DEP associada a cada modo.



## **4 CAPÍTULO 2. ANÁLISE DE FRANCK-CONDON PARA PIRENO SUPPORTADO EM FILMES POLIMÉRICOS**



## 4.1 Fundamentação Teórica

### 4.1.1 Diagrama de Jablonsky

Com base no conceito de quantização de energia o físico polonês Alexander Jablonsky descreveu como poderiam ser os níveis energéticos de moléculas orgânicas (Jablonsky, 1933), representado pela Figura 27. Para isso, assume-se que à temperatura ambiente todas as moléculas estão no estado vibracional de menor energia do estado fundamental. A Tabela 7 apresenta o tempo médio em que ocorrem esses processos fotofísicos.

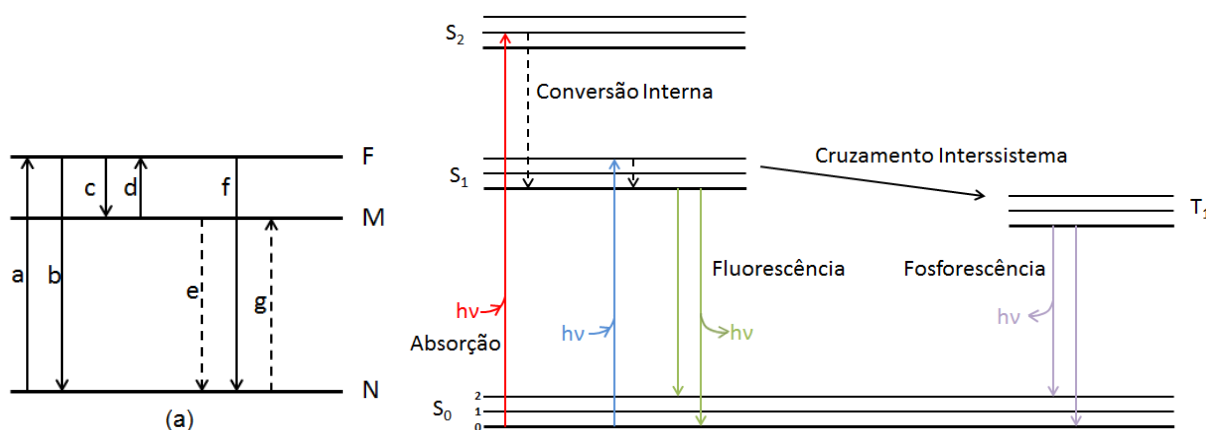


Figura 27. Diagramas de níveis de energia. (a) Diagrama de três níveis proposto inicialmente por A. Jablonsky, no qual as letras N, M e F representam os estados fundamental (estado singleto), metaestável (estado tripleto) e primeiro estado excitado (estado singleto); as letras a, b, c, d, e, f e g representam as transições absorção de luz, fluorescência, transição para o estado metaestável, transferência não-radiativa, fosforescência e absorção com pequena probabilidade de ocorrer (Frackowiak, 1988). (b) Diagrama de Jablonsky como é estudado na atualidade (Valeur, 2001) com os processos de emissão radiativa e dissipação de energia na forma de calor.

No esquema representado pela Figura 27(b), o  $h\nu$  corresponde à absorção ou emissão de energia nos processos já descritos, e o sentido da flecha indica o caminho de cada evento. Os processos representados por conversão interna e cruzamento intersistema não são fenômenos que emitem energia na forma de luz, mas sim na forma de calor e reações químicas, respectivamente, e por isso não são observadas as frequências características de emissão.

Tabela 7. Tempo médio em que ocorrem os processos fotofísicos.

| Processo Fotofísico                    | Tempo Médio             |
|----------------------------------------|-------------------------|
| Absorção                               | $10^{-15}$ s            |
| Relaxação Vibracional                  | $10^{-12} - 10^{-10}$ s |
| Tempo de vida do estado excitado $S_1$ | $10^{-10} - 10^{-7}$ s  |
| Cruzamento Intersistema                | $10^{-10} - 10^{-8}$ s  |
| Conversão Interna                      | $10^{-11} - 10^{-9}$ s  |
| Tempo de vida do estado excitado $T_1$ | $10^{-6} - 1$ s         |

Subsequentemente, os processos de absorção e emissão de luz foram descritos como eventos decorrentes da grande sobreposição das funções de onda que descrevem os níveis fundamental e excitado de um cromóforo. Quando a sobreposição entre os dois níveis é alta, podemos dizer que essa transição tem maior probabilidade de ocorrer quando comparada às transições que possuem menor sobreposição das funções que as descrevem.

A Figura 28 representa esquematicamente a transição entre estes dois estados eletrônicos com a representação das funções de onda de cada um deles.

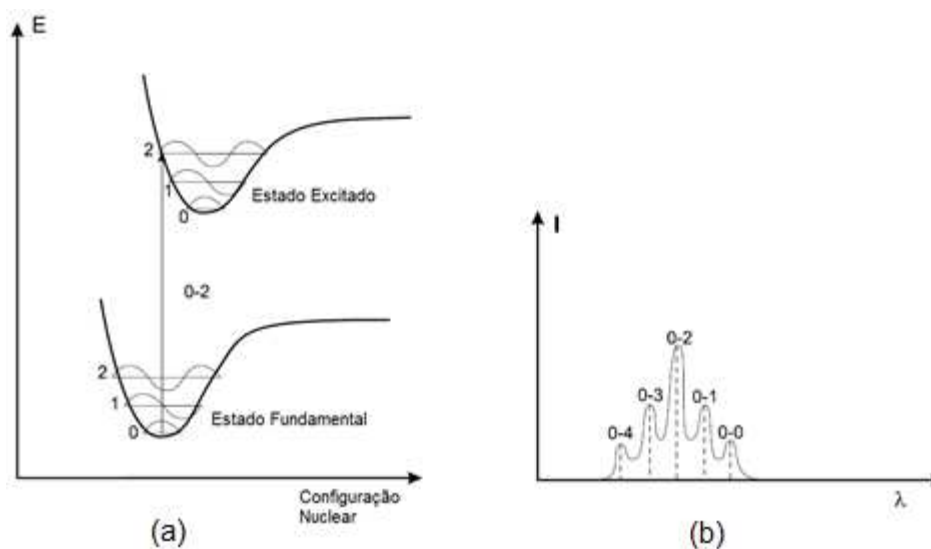


Figura 28. Representação esquemática de como ocorrem as transições entre dois níveis eletrônicos. (a) Transição eletrônica ocorrendo entre os níveis fundamental e excitado. (b)

Espectro de absorção que pode ser obtido para um sistema que apresenta a configuração das funções de onda, conforme mostrado ao lado (Figura adaptada do livro Molecular Fluorescence, Valeur, 2001). Pode-se observar que a transição 0-2 possui maior sobreposição das suas funções de onda, e, conseqüentemente, ela terá maior intensidade de emissão de fluorescência, o que não ocorre com as outras transições.

Na Figura 28(a), observa-se as funções de onda para cada um dos estados fundamental e excitado do sistema molecular e que a transição 0-2 possui boa sobreposição entre as funções de onda, o que não é muito observado nas outras transições que podem ocorrer nesse sistema. Por conseguinte, maior é a intensidade de absorção para essa transição (Figura 28(b)), e, uma vez que as outras transições possuem menor sobreposição das funções de onda, menor é a intensidade de absorção para a transição que as representam.

A fluorescência é um fenômeno dependente da temperatura em que se encontra o sistema molecular estudado, ela diminui com o aumento da temperatura, e, dessa forma, diz-se que é um supressor de fluorescência. O aumento da temperatura faz com que haja mais colisões entre as moléculas do sistema causando perda da energia absorvida na forma de calor. Em outras palavras, ocorre uma conversão interna do estado  $S_1$  (excitado) para o estado  $S_0$  (fundamental), e essa transição também não é radiativa, sendo a energia dissipada também na forma de calor (Lakowicz, 2006).

Outros supressores são átomos pesados como  $I^-$  e  $Br^-$ , ou outras moléculas que podem estar diluídas na solução em que a análise é realizada, como o gás oxigênio que pode colidir com o fluoróforo. Isso posto, ela perde energia nessas colisões, fazendo com que haja diminuição na quantidade de energia emitida na forma de luz que daria origem à fluorescência (Lakowics, 2006).

#### 4.1.2 Análise de Franck-Condon e Fator de Huang-Rhys

A aproximação de Born-Oppenheimer diz que é possível descrever separadamente a dinâmica do movimento de elétrons e núcleos por causa da diferença das massas eletrônicas e nucleares. Relacionado a esta aproximação, temos que as transições que ocorrem entre dois níveis energéticos devem obrigatoriamente respeitar o princípio de

Franck-Condon, o qual especifica que todas as transições eletrônicas ocorrem verticalmente sem mudança na configuração nuclear, como foi representado pela Figura 28.

Uma explicação mais completa é dada quando utilizamos a abordagem da mecânica quântica, em que deve-se considerar o estado fundamental como descrito por uma função de onda  $\Psi_1$ , e o estado excitado como por uma função de onda  $\Psi_2$ . Para descrição de efeitos vibracionais sobre a estrutura eletrônica, normalmente se realiza uma fatorização da função de onda em componentes eletrônico e vibracional. Deste modo, temos que as funções de onda que representam os estados fundamental e excitado para a molécula sejam  $\Psi_1\chi_a$  e  $\Psi_2\chi_b$ , respectivamente. A Figura 28 representa esquematicamente essa transição eletrônica (Valeur, 2001). Combinando esses dois estados e aplicando um operador  $MD$ , que é o operador de momento de dipolo ( $MD = \sum e r_j$  sendo que  $r_j$  é o vetor que orienta o elétron na posição  $j$  com a origem das coordenadas do sistema molecular), e usando a notação de Dirac para representar essa equação de transição entre os estados eletrônicos, teremos:

$$|\langle \Psi_1 | MD | \Psi_2 \rangle|^2 |\langle \chi_a | \chi_b \rangle|^2 \quad Eq. 70$$

Onde o segundo termo da equação anterior descreve o fator Franck-Condon, que comumente é escrito como sendo  $F_m(0)$ . Esse método é utilizado para o cálculo dessas transições que ocorrem em zero Kelvin (Saidani et al., 2013).

Para o cálculo do parâmetro de Franck-Condon, pode-se utilizar a Equação 71, que é dependente do número de funções de onda vibracionais no estado excitado,  $\nu$ ,

$$F_m(0) = |\langle \chi_i | \chi_b \rangle|^2 = \frac{e^{-S_i} S_i^\nu}{\nu!} \quad Eq. 71$$

sendo  $S_i$  correspondente ao fator de Huang-Rhys e  $\nu$  é o nível vibracional do estado excitado em que se encontra a molécula após a transição eletrônica. Há uma diferença entre o fator de Franck-Condon apresentado pelas Equações 70 e 71. Na Equação 70, o termo representa qualquer transição que possa vir a ocorrer entre dois estados eletrônicos em qualquer temperatura. Na Equação 71, a transição deve ocorrer entre um estado vibracional excitado qualquer para o estado vibracional fundamental do estado

eletrônico fundamental, ou seja, a transição ocorre entre um estado com  $a = i$  para  $b = 0$ , sendo  $a$  um estado vibracional do estado excitado e  $b$  um estado vibracional do nível fundamental. De tal forma é possível calcular o fator de Huang-Rhys, e a seguinte equação representa sua forma matemática:

$$S_i = \frac{1}{2} \frac{M_i \omega_i^2}{\hbar \omega_i} (\Delta Q_i)^2 \quad \text{Eq. 72}$$

Onde  $M_i$  é a massa reduzida do oscilador harmônico;  $\Delta Q_i$  é a diferença entre as configurações nucleares dos mínimos nas curvas de potencial para os estados fundamental e excitado apresentadas na Figura 28(a);  $\hbar \omega_i$  é o espaçamento entre os níveis vibrônicos; e  $\omega_i$  é a frequência da transição.

## 4.2 Parte Experimental

### 4.2.1 Preparo dos Filmes e Obtenção dos Espectros de Fluorescência

Toda essa parte de confecção dos filmes poliméricos bem como a obtenção dos espectros de fluorescência foram realizados pela aluna de doutorado Shibu Abraham do Prof. Dr. Richard Weiss da Universidade de Georgetown. O objetivo deste trabalho foi realizar uma análise de Franck-Condon e do formalismo das funções de correlação empregando estes resultados. Recebemos estes resultados experimentais da professora Teresa Atvars em fevereiro de 2013. A expectativa era de análise rápida dos dados experimentais, pois já havíamos desenvolvido o programa para realizar análise de Franck-Condon, conforme descrito em (Quites et al, 2013), bastando apenas a extensão para incluir maior número de níveis vibrônicos. Em virtude de nossa dificuldade em realizar esta extensão, em julho de 2013, os resultados experimentais foram publicados pelo grupo de pesquisa (Atvars et al., 2013), ainda sem a análise de Franck-Condon ou de funções de correlação.

Com o objetivo de contextualizar o trabalho realizado nesta dissertação, descreveremos a seguir os procedimentos experimentais de preparação e caracterização dos filmes. Porém, ressaltamos que esta etapa não foi realizada como parte da presente dissertação de mestrado.

Foram preparados cinco filmes poliméricos da família dos poli(alquil metacrilatos) (PAMA), com radicais alquil sendo etil (PEMA), butil (PBMA), isobutil (PIBMA), ciclohexil (PCHMA) e hexadecil (PHDMA). Os polímeros PEMA, PBMA, PCHMA e PHDMA foram obtidos a partir da empresa Scientific Polymer Products, e o polímero PIBMA e o pireno foram obtidos da empresa Aldrich. Esses filmes foram utilizados como suporte para o pireno, que é uma molécula fluorescente.

Os filmes de PAMAs foram dopados com pireno (PyH), e preparados com a técnica *casting* utilizando soluções de clorofórmio ou diclorometano contendo  $10^{-4}$  mol PyH/Kg de polímero em placas de Teflon. Após a evaporação do solvente à temperatura ambiente numa atmosfera seca, os filmes (exceto o de PHDMA) foram aquecidos até acima das suas temperaturas de transição vítrea e, em seguida, arrefecidos até à temperatura ambiente. Finalmente, as amostras foram mantidas num dessecador a 0,2 Torr sob vácuo dinâmico entre 6-12 h e em vácuo estático entre 12-24 h.

As medições de fluorescência de PyH nas PAMAS foram realizadas de 20-420 K com incrementos de 10 K dentro de um sistema criogênico de ciclo fechado de Hélio da empresa APD Cryogenics, utilizando um espectrômetro SPEX 0,5 m. A excitação da amostra foi feita com a linha 325 nm utilizando um laser de hélio-cádmio.

#### 4.2.2 Análise de Franck-Condon e Cálculo do Fator de Huang-Rhys

A análise de Franck-Condon é realizada com base no ajuste matemático dos espectros de fluorescência, e, conseqüentemente, pode-se encontrar o fator de Huang-Rhys. Ademais, também foi calculado o coeficiente de determinação para cada uma dessas curvas.

Como representado pela Figura 29, há diferenças estruturais observadas nos polímeros utilizados como suporte na montagem dos filmes. Todos os polímeros são da mesma classe de metacrilatos, possuindo somente uma diferença em suas cadeias laterais. O uso do fator de Huang-Rhys demonstra se há alguma dependência da estrutura apresentada pelo polímero em relação a variação na intensidade de fluorescência do pireno conforme há um aumento da temperatura do sistema.

Alan Heeger e colaboradores propuseram (Hagler et al., 1991; Moses et al., 1982) modelos matemáticos para os fenômenos de absorção e emissão de luz. Por este trabalho conter informações sobre espectros de fluorescência somente será comentado e apresentado o modelo proposto para espectros de emissão (Hagler et al., 1991). A Equação 73 apresenta uma progressão de Lorentzianas para a análise de Franck-Condon.

$$I(\hbar\omega) = \sum_v \frac{(\Gamma_v/2)^2}{(\hbar\omega - \hbar(\omega_0) + \sum v \hbar \omega_j)^2 + (\Gamma_v/2)^2} \times \prod_v |\langle \chi(v_j) | \chi(0) \rangle|^2 \quad Eq. 73$$

onde o termo  $\Gamma_v$  é o parâmetro da largura de banda,  $\omega_0$  é a energia da transição 0-0, e  $\hbar\omega_j$  é o espaçamento entre os níveis vibrônicos (Hagler et al., 1991; Saidani et al., 2013). O parâmetro de Huang-Rhys é obtido como representado pela Equação 74,

$$|\langle \chi(v_j) | \chi(0) \rangle|^2 = \frac{e^{-S_j} S_j^{n_j}}{n_j!} \quad Eq. 74$$

onde  $S_j$  é o fator de Huang-Rhys. Esse procedimento já havia sido reportado num artigo pelo grupo de pesquisa no artigo (Quites et al., 2013). Portanto, pode-se dizer que  $S$  (fator de Huang-Rhys) é uma medida da interação do elétron com o modo de vibração, e ele caracteriza o número médio de níveis vibracionais que acompanham uma transição eletrônica.

O cálculo do coeficiente de determinação foi necessário para demonstrar que a uso da Equação 67 na obtenção das curvas teóricas dos espectros de fluorescência descreve com grande precisão os dados experimentais. Os valores obtidos para esses coeficientes foram da ordem de 0,9930 para todas as curvas analisadas. A variação desse coeficiente é de 0 a 1, em que, quanto mais próximo de 1 for o valor do coeficiente, melhor o resultado teórico representa os dados experimentais.

## 4.3 Resultados e Discussão

### 4.3.1 Cálculo dos Parâmetros de Franck-Condon

A Figura 29 apresenta as estruturas do pireno e dos polímeros utilizados nos experimentos. Os dados de fluorescência para os sistemas estudados foram obtidos através de filmes poliméricos que continham pireno. Foi estudado qual era a variação no espectro de emissão desses filmes quando a temperatura do sistema era alterada.

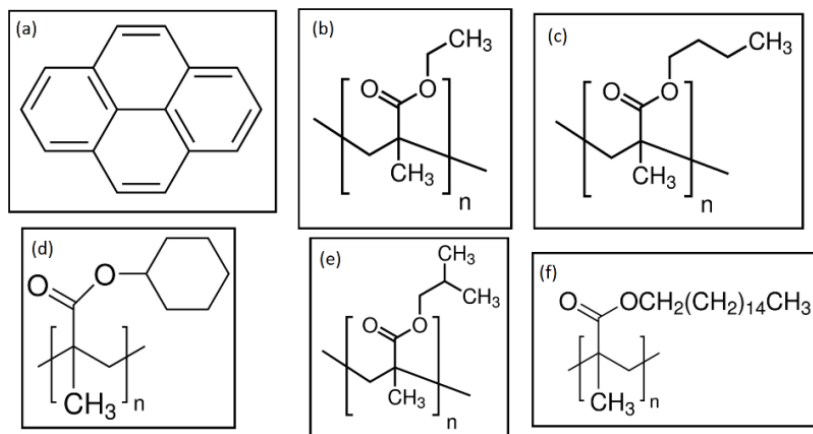


Figura 29. Estrutura do pireno e dos polímeros adotados na montagem dos filmes. (a) Pireno; (b) PEMA, (c) PBMA, (d) PCHMA, (e) PIBMA e (f) PHDMA (Sigma-Aldrich Chemical Co., 2011).

Utilizando uma série homóloga de polímeros, é possível determinar se as diferenças nos radicais alquila são responsáveis por alguma mudança que pode ser observada nos espectros de emissão do pireno. Como o experimento visa estudar o comportamento do meio, que no caso é o polímero, conforme aumenta-se a temperatura do sistema, deve-se levar em conta a  $T_g$  do polímero. A  $T_g$  é a temperatura de transição vítrea do polímero, e, quando ela é atingida, as propriedades físico-químicas dos polímeros são alteradas.

A Figura 30 apresenta os espectros de fluorescência do pireno em cada um dos filmes poliméricos que foram utilizados.

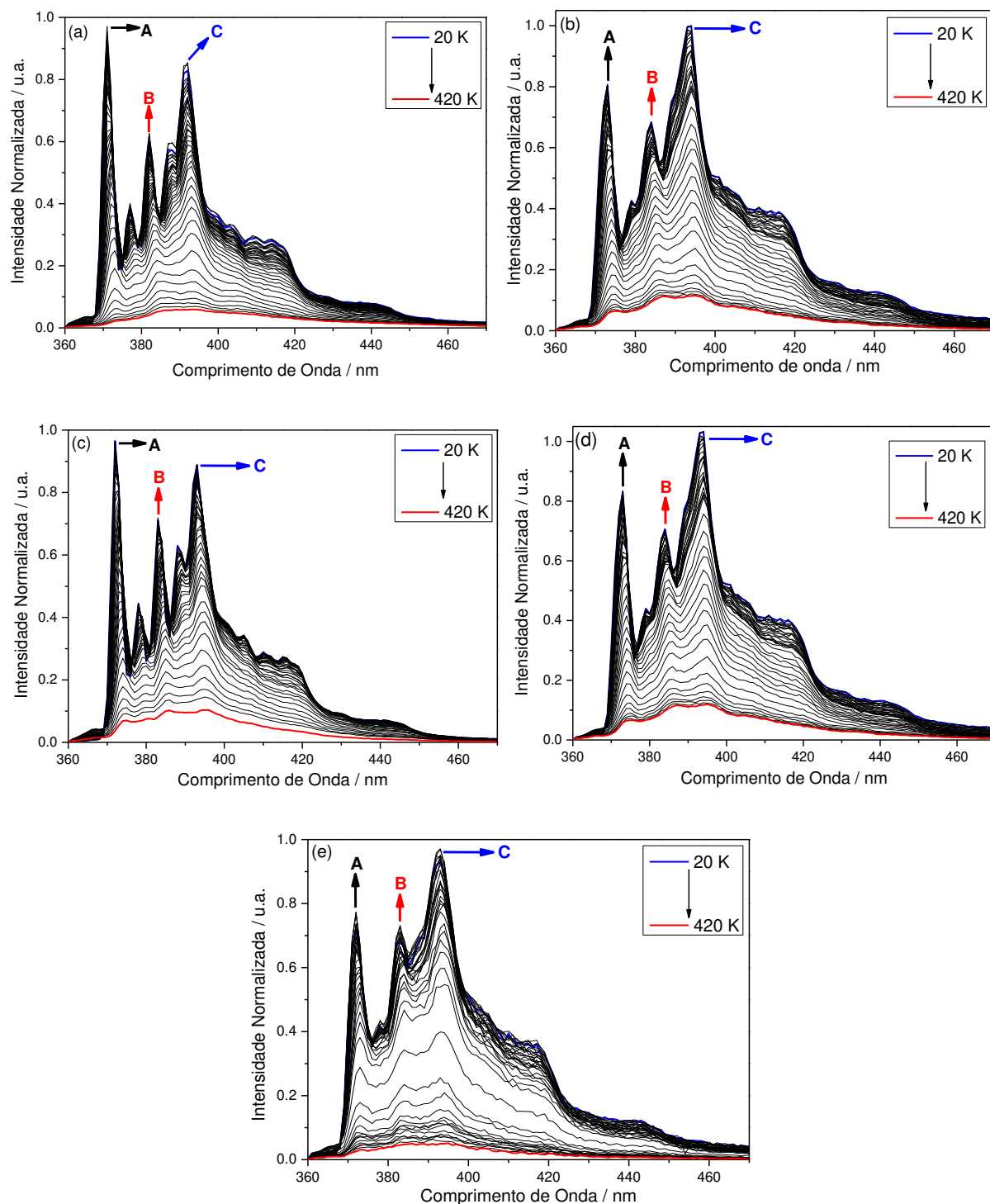


Figura 30. Espectro de fluorescência do pireno suportado nos filmes de poli(álquil metacrilatos). (a) PEMA, (b) PBMA, (c) PCHMA, (d) PIBMA e (e) PHDMA. As letras A, B e C indicam quais são as bandas mais intensas, elas são as bandas que serão analisadas neste trabalho.

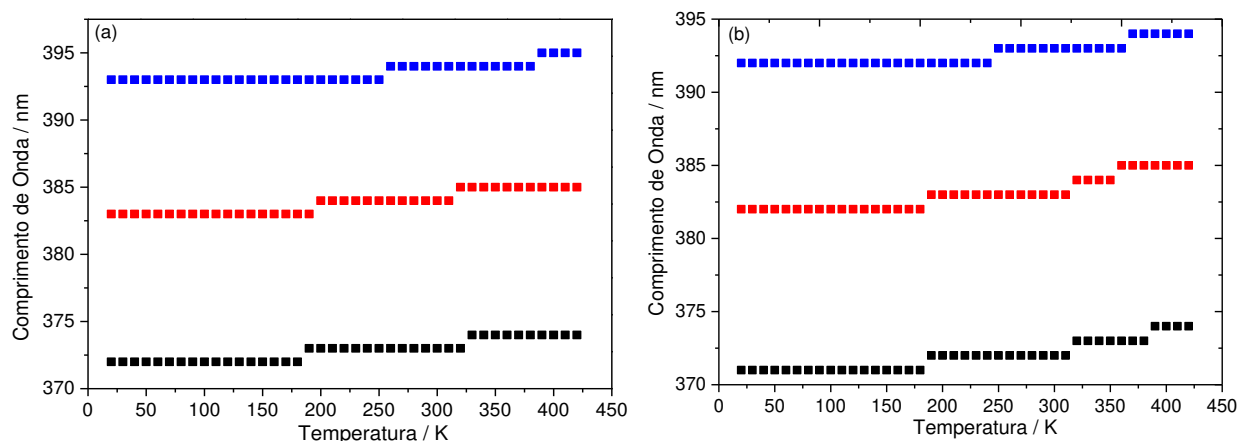
Os espectros apresentados na Figura 30, demonstram que, com o aumento da temperatura do sistema, há uma diminuição na fluorescência do pireno. Esse comportamento já era esperado, pois o aumento da temperatura causa um aumento na energia cinética das moléculas. O aumento da energia cinética causa um aumento nas colisões entre as moléculas, fazendo com que a energia seja dissipada na forma de calor. Por essa razão, há supressão da fluorescência, e, por isso, com o aumento da temperatura, é observada a diminuição da fluorescência do pireno.

Com os espectros da Figura 30, é possível determinar os comprimentos de onda de emissão de todas as bandas vibrônicas, a área integrada de cada espectro, a largura de linha das bandas, o fator de Huang-Rhys e o parâmetro de Franck-Condon. É possível também determinar como eles variam com o aumento da temperatura do sistema.

#### 4.3.1.1 Comprimento de onda de emissão das bandas vibrônicas

O espectro de emissão do pireno possui 13 bandas vibrônicas, conforme pode-se identificar na Figura 30(a). Por isso, foram analisados os dados das três bandas mais intensas que apareceram em todos os espectros. As bandas mais intensas são as bandas A, B e C, representadas na Figura 30. Cada uma das letras possui uma cor associada: A é preto, B é vermelho e C é azul. Essas cores representam as cores que foram utilizadas para representar os resultados associados a cada uma dessas bandas.

A Figura 31 contém os comprimentos de onda dos máximos de emissão das três bandas mais intensas representadas pelas letras A, B e C na Figura 30.



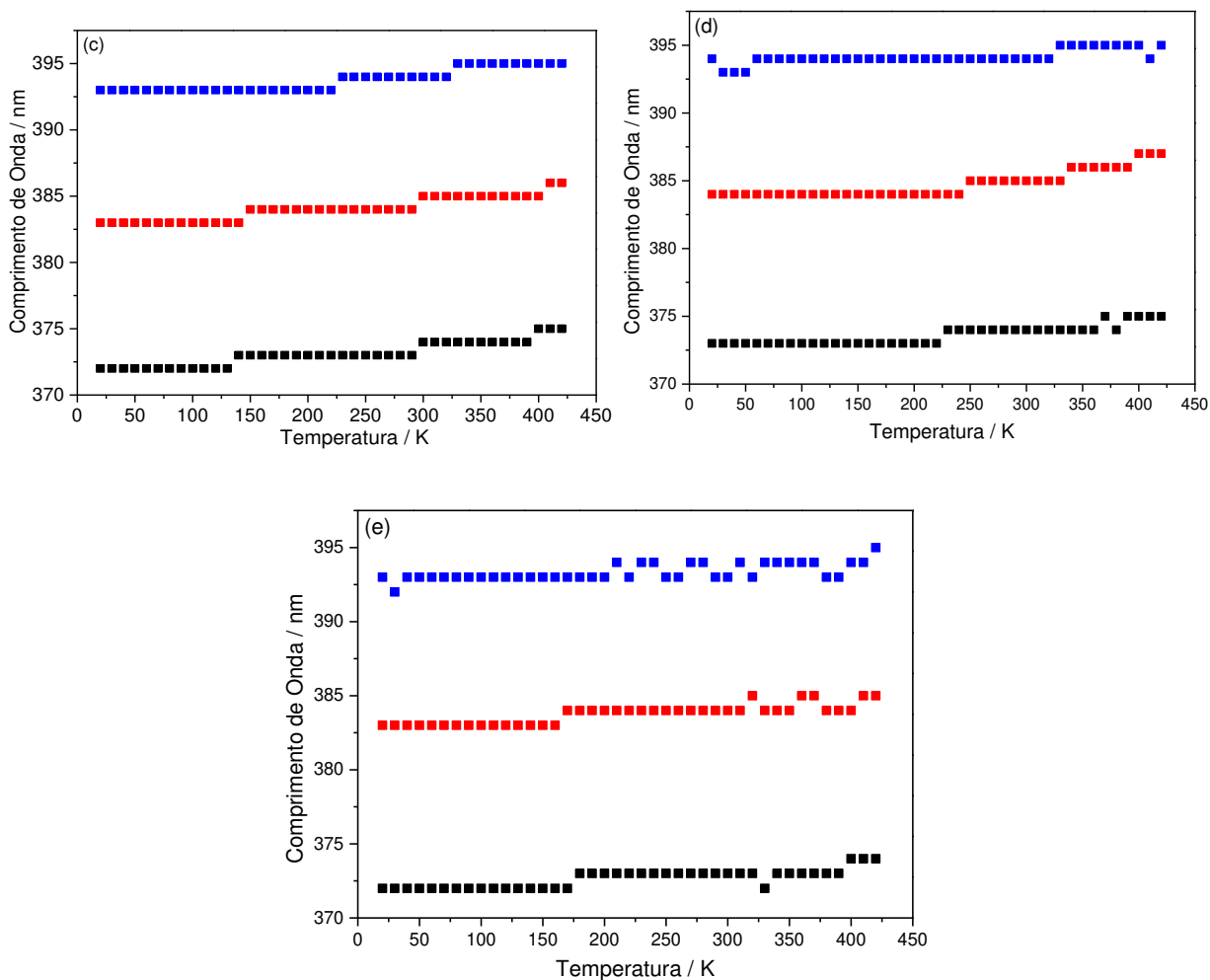


Figura 31. Mudança do comprimento de onda das bandas de fluorescência do pireno suportado pelos filmes poliméricos (a) PEMA, (b) PBMA, (c) PCHMA, (d) PIBMA e (e) PHDMA. Os dados em preto representam o comprimento de onda da banda A nos espectros; em vermelho, os dados da banda B; e, em azul, os dados da banda C.

A mudança do comprimento de onda das três bandas mais intensas que foram obtidas a partir do espectro de fluorescência do pireno. Por representarem as bandas mais intensas, elas são estão relacionadas com transições que mais ocorrem, e isso significa que são as transições mais prováveis de ocorrerem nas temperaturas em que os espectros foram obtidos.

Com base nesses resultados, é possível determinar que, com o aumento da temperatura do sistema, há um aumento do comprimento de onda de emissão para cada uma das bandas representadas. Essa pequena variação no comprimento de onda de

emissão do pireno conforme há um aumento da temperatura está relacionada com uma baixa dependência da emissão do pireno com a temperatura (Lakowics, 2006). Ou seja, o aumento da temperatura está relacionado com a supressão da fluorescência, mas não com o deslocamento dos máximos de emissão. Se os máximos de emissão se deslocassem muito, conforme aumenta-se a temperatura do sistema, haveria uma dependência alta da emissão do pireno com a temperatura. A Figura 32 representa dois exemplos clássicos da fluorescência dependente da temperatura.

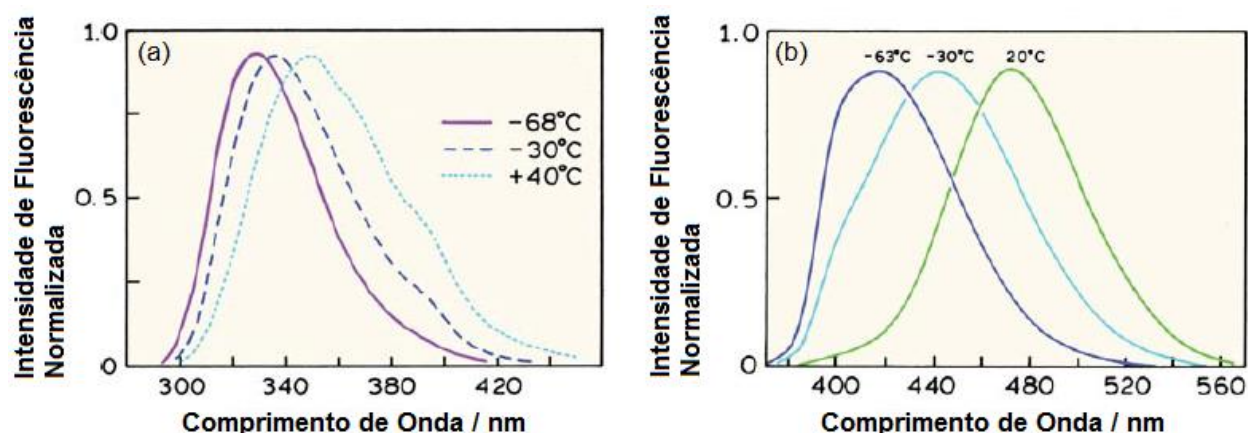


Figura 32. Espectros de fluorescência dependentes da temperatura, (a) do N-acetil-L-triptofanamida em propilenoglicol, (b) cloreto de 6-hexadecanoil-2-(((2-(trimetilamonio) etil) metil) amino) naftaleno (Patman) em etileno glicol (figura adaptada de Lakowics, 2006). Nela pode-se perceber que conforme há um aumento da temperatura do sistema ocorre um deslocamento do espectro de emissão dos compostos para maiores comprimentos de onda. Quanto maior for o deslocamento maior será a dependência da fluorescência com a temperatura.

Na Figura 32 demonstrou-se que para alguns sistemas há uma dependência direta do comprimento de onda de emissão em relação ao deslocamento do espectro de fluorescência para maiores comprimentos de onda. Esse fenômeno é observado, principalmente, quando o solvente possui uma variação da sua viscosidade quando se é variada a temperatura da medida experimental. No exemplo da Figura 31(b) o deslocamento ocorre porque a taxa de relaxação do solvente depende fortemente da temperatura, e não depende da taxa de decaimento do fluoróforo do estado excitado para o estado fundamental.

O aumento da temperatura nos filmes poliméricos causou um deslocamento nos comprimentos de onda do espectro de emissão do pireno. Essa variação está relacionada com a interação entre polímero-fluoróforo, e como descrito anteriormente uma grande variação no comprimento de onda de emissão está relacionado com a taxa de relaxação do solvente utilizado. Como não foram observadas grandes variações no valores dos máximos de emissão leva-se a crer que a taxa de relaxação do polímero não está influenciando no espectro de emissão do pireno.

Em baixas temperaturas, há menores movimentos rotacionais, vibracionais e translacionais para as cadeias poliméricas quando comparadas com os movimentos que são observados em altas temperaturas, o que leva a uma variação no comprimento de emissão do pireno. Com o aumento da temperatura, a emissão ocorre em maiores comprimentos de onda.

Portanto, pode-se dizer que, no caso dos filmes poliméricos com pireno, a variação dos máximos de emissão do pireno está relacionada com a taxa de decaimento do estado excitado para o estado fundamental. O que significa que o polímero não influencia diretamente o espectro de emissão do pireno.

#### 4.3.1.2 Determinação da área integrada dos espectros de emissão do pireno

A partir dos espectros de emissão do pireno, pode-se calcular a área integrada de cada uma das curvas. Essa propriedade contém duas informações importantes. A primeira é que, com o aumento da temperatura, há diminuição da área integrada dos espectros. Já era esperada essa diminuição com o aumento da temperatura, pois isso pode ser observado diretamente nos espectros representados pela Figura 30.

A segunda propriedade observada é a relação da área integrada dos espectros com relação à  $t_g$  dos polímeros utilizados na confecção dos filmes. Como dito anteriormente, a  $t_g$  modifica as propriedades físico-químicas dos polímeros, e, portanto, quando um polímero chega a essa temperatura, ele ganha maior mobilidade, fazendo com que haja maior supressão da fluorescência. A Figura 33 contém a área integrada de cada espectro que foi apresentado na Figura 30.

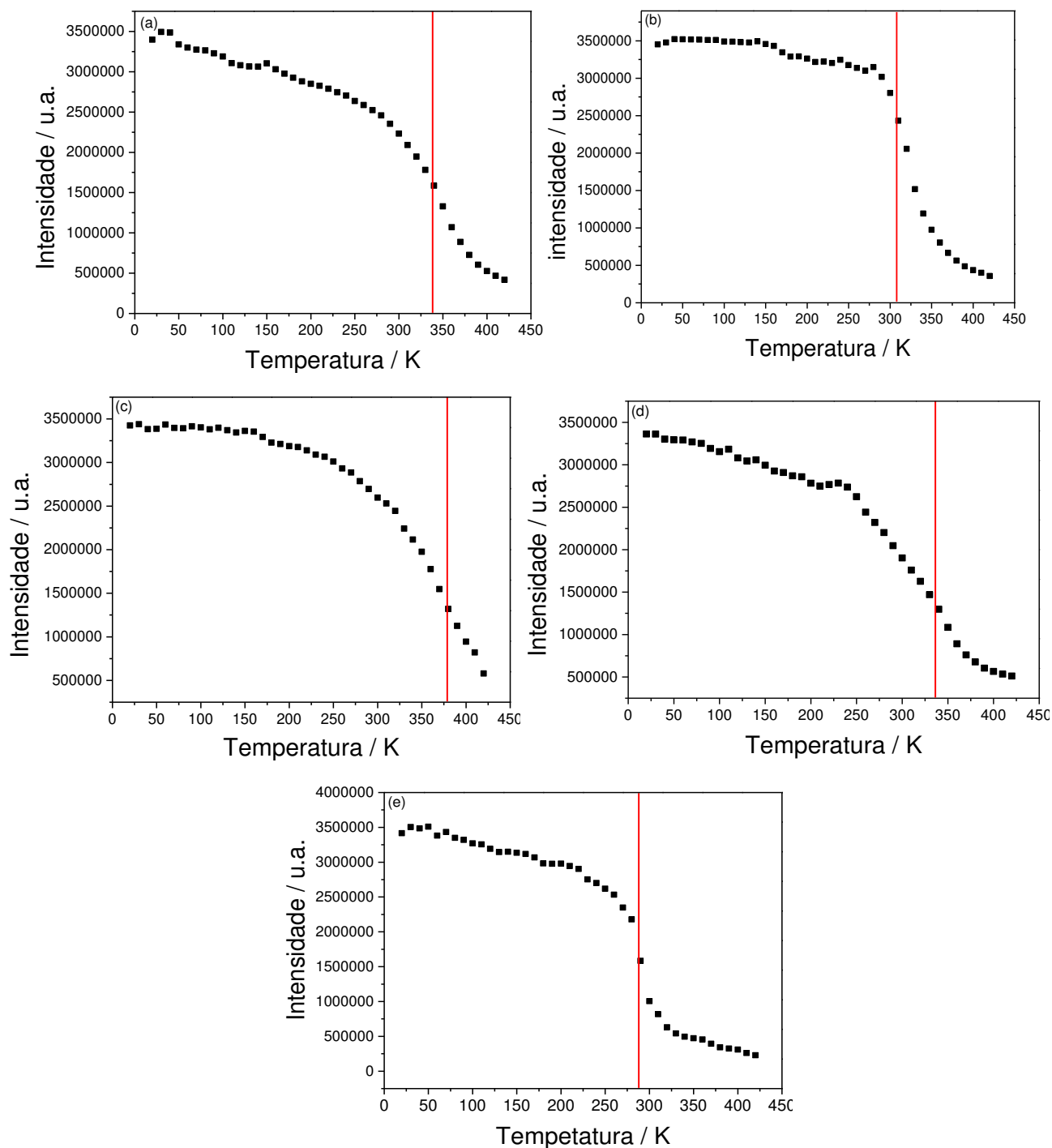


Figura 33. Área integrada dos espectros de fluorescência do pireno nos filmes poliméricos. (a) PEMA, (b) PBMA, (c) PCHMA, (d) PIBMA e (e) PHDMA. Os gráficos apresentam um ponto de inflexão que representa o ponto em que foi atingida a  $T_g$  do polímero utilizado como suporte para o pireno. Esse ponto é representado pela linha vermelha que separa o gráfico em duas partes: o lado esquerdo da linha representa antes

da  $T_g$ , e, o direito, depois da  $T_g$ . Os valores de  $T_g$  para os polímeros são 438,15 K (PEMA), 308,15 K (PBMA), 377,15 K (PCHMA), 333,15 K (PIBMA) e 288,15 K (PHDMA)(Fleischhaker et al., 2014).

A partir dos resultados da área integrada dos espectros de fluorescência, é possível perceber que, com o aumento da temperatura, há uma diminuição gradual na quantidade de luz emitida pelo sistema montado. Em dois gráficos apresentados na Figura 33, pode-se observar que há uma diminuição abrupta em alguma temperatura, que são as Figuras 33(b) e 33(e). Nos outros três, essa diminuição não é tão acentuada, mas, ainda assim, ocorre grande diminuição da área integrada à medida que a temperatura aumenta

Essa diminuição ocorre porque, na temperatura em que há essa maior diminuição, o polímero utilizado para fazer o filme chegou na sua  $T_g$ . Nessa temperatura, há uma mudança conformacional das cadeias poliméricas, e,consequentemente, a fluorescência é suprimida por efeitos colisionais. A partir dos resultados experimentais e com a comparação dos mesmos com os dados tabelados para os valores de  $T_g$  obtidos para esses dois polímeros, pode-se observar que esses valores são bem próximos.

Isso evidencia que, quando é alcançada a  $T_g$  do polímero, ocorre uma mudança abrupta na fluorescência do pireno, mostrando que o meio no qual o pireno está suportado influência diretamente na quantidade de luz emitida. Para os outros três polímeros, pode-se observar que, mesmo não havendo um ponto de inflexão, como nos outros dois, a  $t_g$  deles está no meio da maior queda da área integrada.

Quando um polímero atinge a sua  $T_g$ , ele é capaz de mudar algumas de suas propriedades físico-químicas, como o índice de refração, o coeficiente de expansão, o módulo de elasticidade etc. Essas mudanças somente serão possíveis se houver possibilidade de movimentação das cadeias poliméricas, e isso ocorre quando há aumento da temperatura em que se encontram os polímeros estudados.

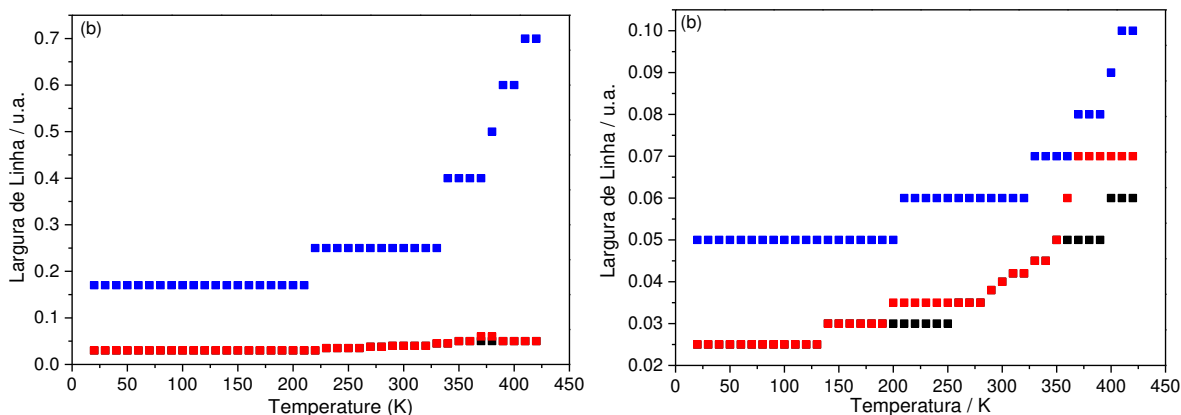
Outro fator que é responsável pela alteração destas propriedades físicas é o aumento do número de graus de liberdade das moléculas. Esse aumento é obtido quando a temperatura do experimento se iguala à  $T_g$  do polímero estudado, acarretando aumento

na mobilidade das moléculas no sistema amorfo. Assim, o aumento da temperatura do sistema causou diminuição da fluorescência, bem como ocasionou uma mudança conformacional das cadeias poliméricas nos filmes que continham pireno. E essas alterações foram responsáveis pela diminuição da fluorescência do pireno nos sistemas estudados.

#### 4.3.1.3 Cálculo da Largura de Linha das Bandas de Emissão do Pireno

Um outro fator que é alterado com o aumento da temperatura do sistema é a largura de linha das bandas observadas. Somente ao observar os espectros da Figura 30 nota-se que, conforme a temperatura aumenta, menos definidas são as bandas de emissão do pireno. Em alguns casos, as bandas começam a se sobrepor, o que dificulta saber quantas bandas o pireno apresenta em algumas temperaturas.

Para o cálculo da largura de linha dessas bandas e para determinar como elas variam com o aumento da temperatura, fez-se uso da Equação 73. Essa equação está representada a seguir, onde o termo  $\Gamma_v$  representa a largura de linha para cada uma das bandas do espectro. Para calcular o ajuste matemático dos espectros, foi assumido que havia 13 bandas vibrônicas para o pireno, e, portanto, foram calculadas 13 larguras de linha. A Figura 34 representa os resultados para as larguras de linha para as três bandas mais intensas dos espectros (bandas A, B e C da Figura 29).



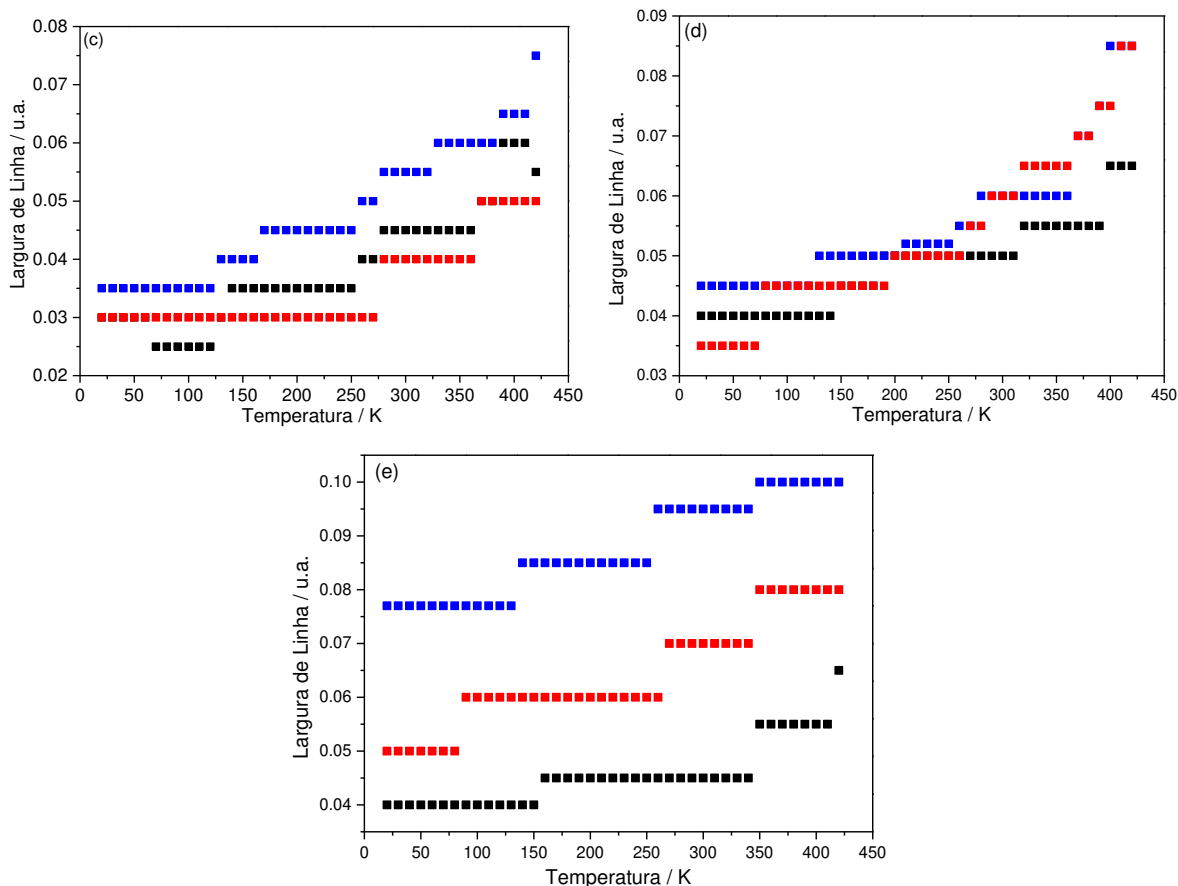


Figura 34. Valores de largura de linha para as três bandas vibrônicas mais intensas dos espectros da Figura 30.(a) PEMA; (b) PBMA; (c) PCHMA; (d) PIBMA e (e) PHDMA.Os dados em preto representam o comprimento de onda da banda A nos espectros; em vermelho, os dados da banda B; e, em azul, os dados da banda C.

Com base nos resultados apresentados na Figura 34, temos que, como esperado, o aumento da temperatura causa aumento na largura de linha das bandas de emissão do pireno. Observando somente os espectros da Figura 30, é possível assumir que a banda representada pela letra C (largura de linha em azul) possui os maiores valores de largura de linha.

#### 4.3.1.4 Cálculo do Fator de Huang-Rhys

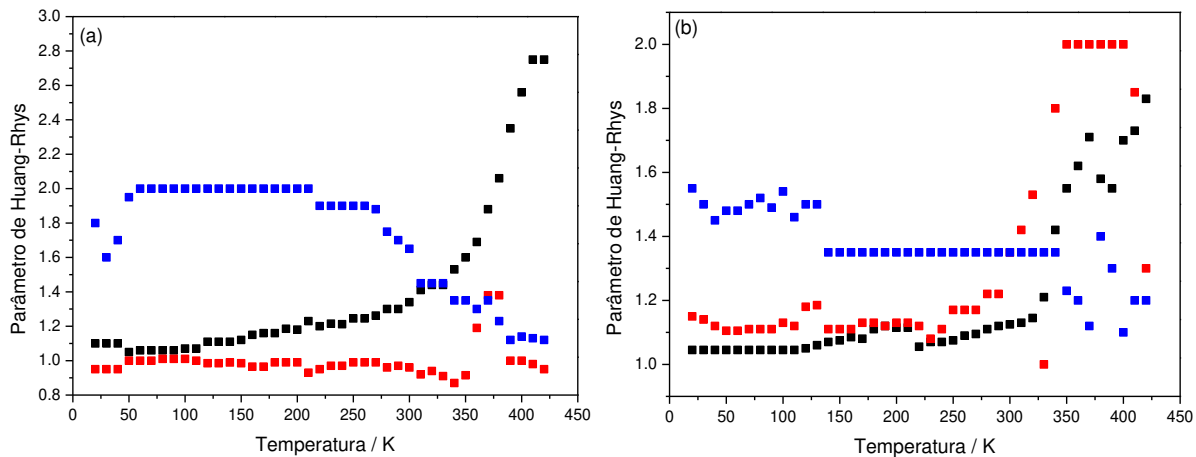
O fator de Huang-Rhys é uma medida da diferença entre as geometrias dos estados fundamental e excitado, ou seja, é uma medida de energia de relaxação

geométrica. Se o fator de Huang-Rhys for muito grande, significa que há um grande relaxamento geométrico no sistema.

Pode-se afirmar que o fator de Huang-Rhys está associado ao deslocamento das posições de equilíbrio dos núcleos após uma foto excitação do cromóforo, ou seja, ele está ligado à análise de Franck-Condon, como representado pela Figura 28 na secção 3.1.1.

Esse valor pode ser obtido por duas metodologias diferentes: (i) de maneira teórica, como representado pela Equação 72, e (ii) pelo ajuste matemático, como representado pela Equação 74. Neste trabalho optou-se por realizar a segunda metodologia.

Os resultados obtidos estão representados na Figura 35. Foram apresentados somente os fatores de Huang-Rhys para as três bandas mais intensas observadas nos espectros apresentados na Figura 30.



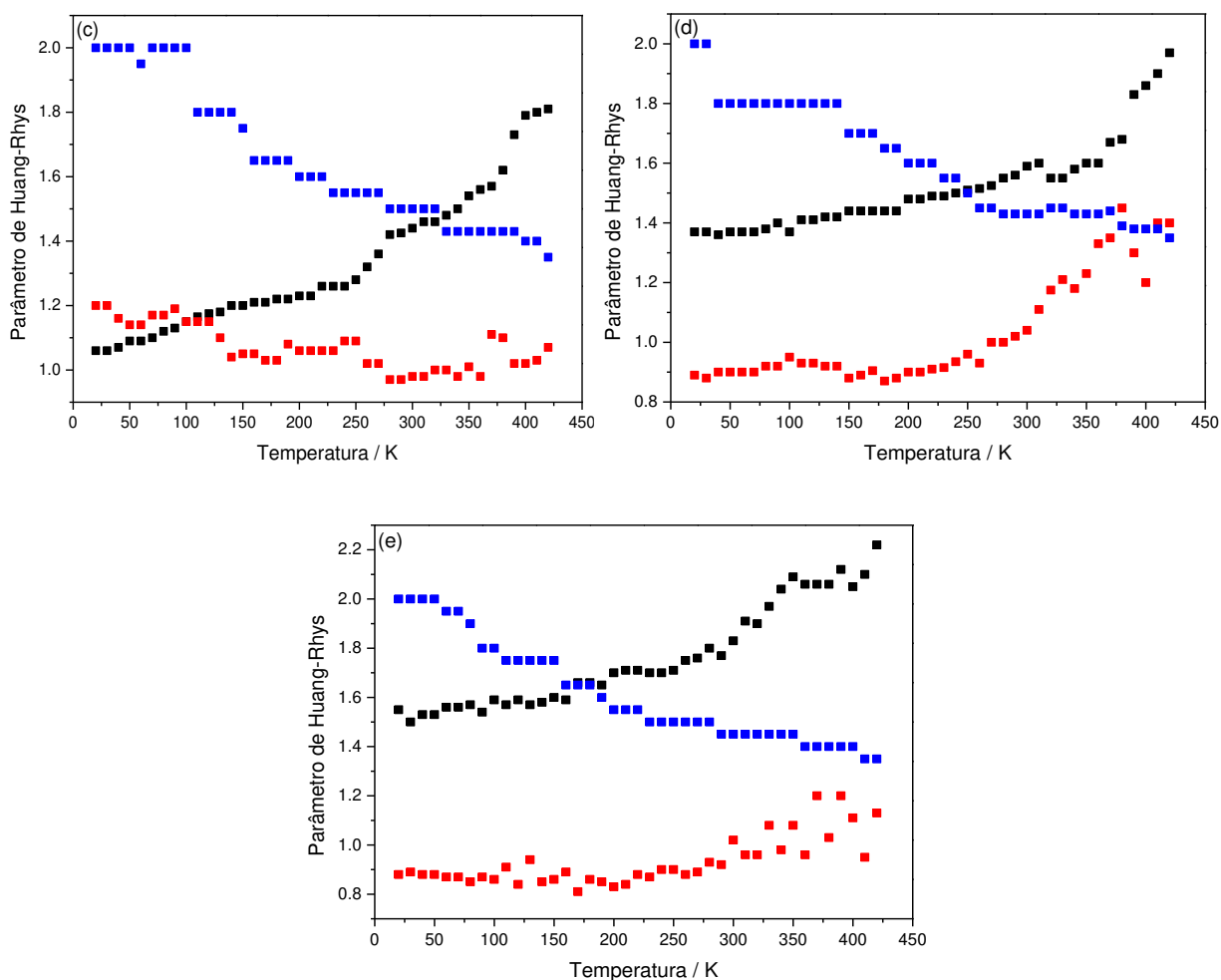


Figura 35. Fatores de Huang-Rhys obtidos com base no ajuste matemático representado pela Equação 66. (a) PEMA; (b) PBMA; (c) PCHMA; (d) PIBMA e (e) PHDMA. Para valores altos do fator de Huang-Rhys, temos maior energia de relaxação entre os estados fundamental e excitado. Os dados em preto representam o comprimento de onda da banda A nos espectros; em vermelho, os dados da banda B; e, em azul, os dados da banda C.

Os resultados apresentados pela Figura 35 mostram que, para a banda A (preto), há um aumento do fator de Huang-Rhys à medida que ocorre o aumento da temperatura. Com base nesses resultados e nos espectros de fluorescência, pode-se afirmar que, conforme aumenta a temperatura do sistema há um aumento desse fator para essa banda específica.

Por conseguinte, há maior relaxação entre os estados fundamental e excitado, fazendo com que essa transição seja menos provável de ocorrer. A confirmação dessa suposição pode ser feita a partir dos resultados da análise de Franck-Condon para essa transição específica.

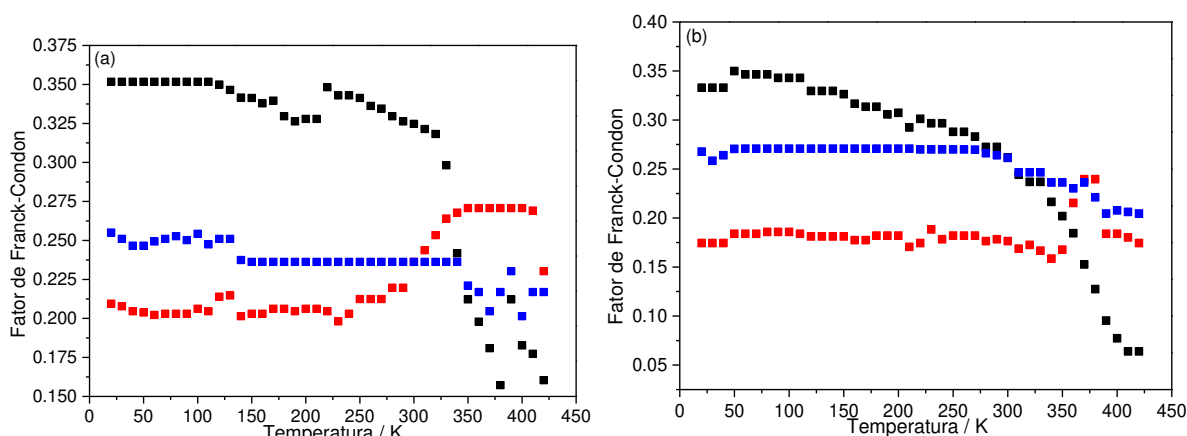
Já para os dados da banda C (azul), observa-se uma diminuição do fator de Huang-Rhys, e, com isso, há menor relaxação entre os estados fundamental e excitado. Pode-se dizer que, consequentemente, essa transição começa a ser mais provável de ocorrer, tendo em vista que ela apresenta maior intensidade de fluorescência.

Para os dados representados pela banda B (vermelho), temos que eles são parecidos com os resultados da banda A. Isso leva a crer que o aumento da temperatura do sistema ocasiona menor transição entre os modos mais energéticos (banda A) do sistema, e provoca aumento das transições entre os modos menos energéticos (banda C).

#### 4.3.1.5 Cálculo do Parâmetro de Franck-Condon

Utilizando os parâmetros de largura de linha e fatores de Huang-Rhys é possível determinar a probabilidade de uma transição eletrônica. Esse procedimento é o mesmo que fazer a análise de Franck-Condon, e ele pode ser feito matematicamente com o uso da Equação 68.

Nessa equação o termo da produtória representa o cálculo do parâmetro de Franck-Condon. Por esse ser um cálculo de probabilidade o seu valor deve variar de zero a um. Os resultados obtidos para essa análise está representado na Figura 36.



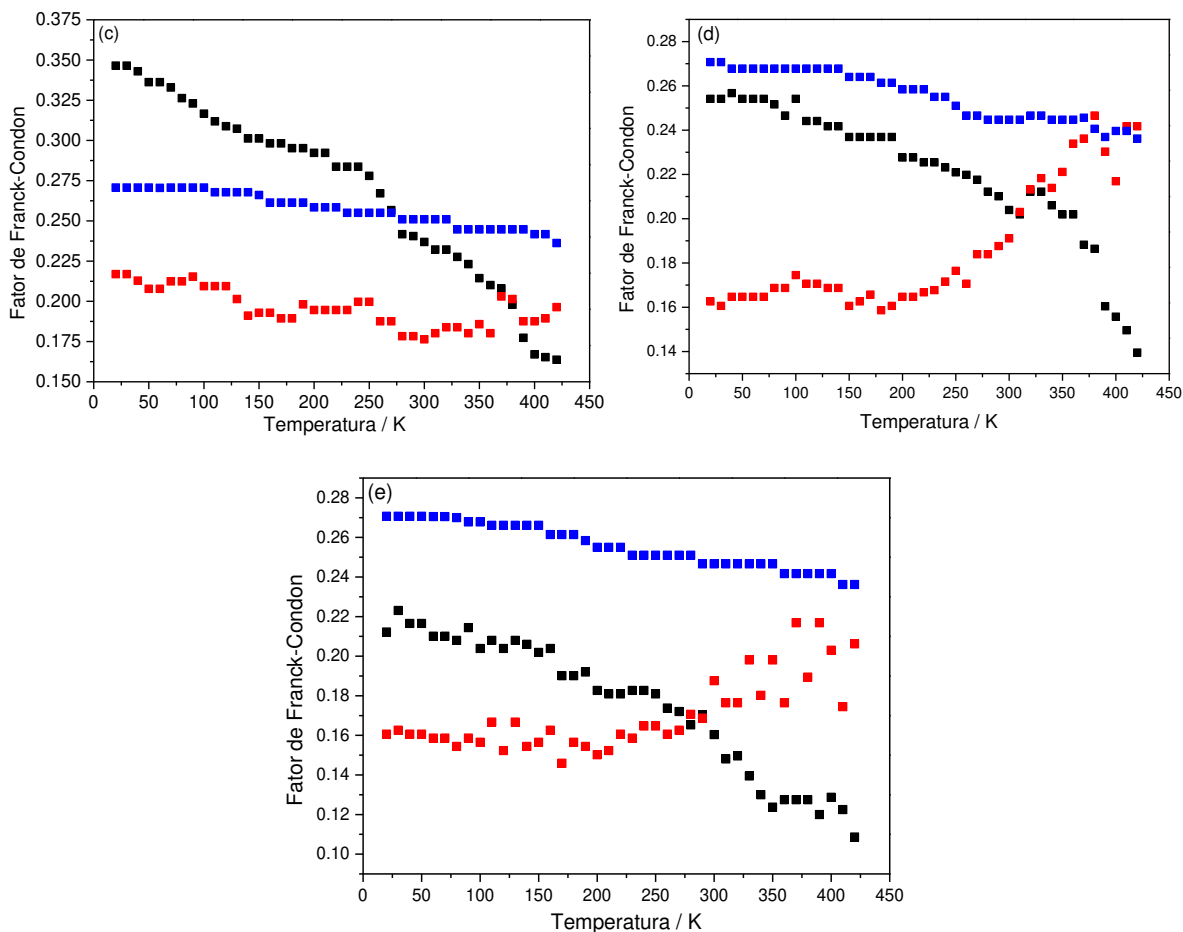


Figura 36. Análise de Franck-Condon para as três bandas vibrônicas mais intensas dos espectros da Figura 18, (a) PEMA; (b) PBMA; (c) PCHMA; (d) PIBMA e (e) PHDMA. Os dados em preto representam ao comprimento de onda da banda A nos espectros, em vermelho os dados da banda B e em azul os dados da banda C.

Os resultados apresentados na Figura 36 representam a variação da probabilidade de ocorrer uma transição eletrônica em função da temperatura do sistema. Os dados em preto (referentes à banda A), de modo geral, apresentam uma diminuição na probabilidade de ocorrer essa transição específica. Isso já havia sido evidenciado observando os resultados para o fator de Huang-Rhys. Para essa banda o fator de Huang-Rhys aumentava e consequentemente a análise de Franck-Condon diminuía. Ou seja, quando há uma maior constante de relaxação há uma menor probabilidade dessa transição ocorrer.

Já para os dados que representam a banda C (dados em azul) possuem uma taxa de decaimento menor do que os dados da banda A. Indicando que essa probabilidade de transição varia pouco com o aumento da temperatura.

Os dados que representam a curva B apresentam algumas diferenças, as Figuras 36(a), 36(d) e 36(e) apresentam um aumento no valor da probabilidade de transição. Enquanto, nas Figura 36(b) e 36(c) há uma diminuição desse termo, e no final ocorre um pequeno aumento desse fator. A única diferença que existe entre os sistemas é mudança do radical do poli(alquil metacrilato). Essa diminuição nas probabilidades de transição também demonstram que com o aumento da temperatura há a supressão da fluorescência.

Com o uso do método apresentado na seção 4.2.1 (que foi o mesmo utilizado pela referência Quites et al. 2013) foi possível obter um ajuste dos espectros de emissão do pireno suportado pelos filmes poliméricos de poli(alquil-metacrilatos). O coeficiente de correlação obtido para todas as curvas foi da ordem de  $0,9945 \pm 0,0008$ . Os parâmetros analisados com o uso do ajuste dos dados foram a largura das bandas vibrônicas, o fator de Huang-Rhys e o parâmetro de Franck-Condon.

Como o coeficiente de correlação foi da ordem de 0,9945 pode-se dizer que o método escolhido para encontrar os parâmetros propostos foi bem sucedido. Ou seja, por ter um alto valor desse coeficiente, pode-se dizer que aproximadamente 99,45% dos dados foi representado pelo ajuste realizado. Para simular o ajuste foi utilizado o programa Matlab®.

#### 4.4 Conclusões

O aumento da temperatura do sistema causou uma diminuição na intensidade da fluorescência do pireno (Figura 30). Essa diminuição já era esperada, pois com o aumento da temperatura a fluorescência é suprimida por processos colisionais fazendo com que haja dissipação de energia na forma de calor.

Consequentemente, esse aumento da temperatura causou a diminuição da área integrada dos espectros de fluorescência (Figura 33), aumento do comprimento de onda de emissão (Figura 31) e da largura de linha das bandas vibrônicas (Figura 34).

O fator de Huang-Rhys (Figura 35) diminuiu para as transições de maior energia (bandas A e B), indicando que essas transições possuem uma maior taxa de relaxação do que transições que apresentam um valor baixo para esse fator. Para uma das bandas estudadas (banda C), que é de menor energia, houve uma diminuição do fator de Huang-Rhys. Essa diminuição ocasiona numa menor relaxação do acoplamento elétron-fônon, fazendo com que seja uma transição mais fácil de ocorrer.

Com base nos valores de largura de linha e fator de Huang-Rhys foi possível realizar a análise de Franck-Condon para as bandas vibrônicas. Quando há um aumento do fator de Huang-Rhys pode-se observar que a probabilidade de transição eletrônica diminuiu conforme aumentou-se a temperatura do sistema (banda A). Para valores mais baixos do fator de Huang-Rhys a taxa de diminuição do parâmetro de Franck-Condon é menor como foi observado para os resultados da banda C.

Portanto, de modo geral o aumento da temperatura causa uma diminuição da probabilidade de transição eletrônica, pois há um aumento da energia cinética das moléculas do sistema. E esse aumento gera um maior número de colisões entre as moléculas fazendo com que a energia seja dissipada na forma de calor e não como fluorescência. Pode-se ver que os resultados da análise de Franck-Condon demonstram que essa afirmação é verdadeira, pois há uma diminuição para a probabilidade de transição quando aumenta-se a temperatura do sistema.



## 5 Bibliografia

- Arfken, G.B., 2005. Mathematical methods for physicists, Sixth. ed. Elsevier Inc.
- Atvars, T.D.Z., Abraham, S., Hill, A.J., Pas, S.J., Chesta, C., Weiss, R.G., 2013. Photochem. Photobiol. 89, 1346–53.
- Barbara, P.F., Meyer, T.J., Ratner, M.A., 1996. J. Phys. Chem. 100, 13148–13168.
- Boashash, B., 2003. Time-Frequency Signal Analysis and Processing: A Comprehensive Reference. Elsevier.
- Bochner, S., Chandrasekharan, K., 1949. Fourier Transforms. Princeton University Press.
- Boyd, R., 2008. Nonlinear Optics, Third. ed. Elsevier Inc.
- Bracewell, R., 1966. The Fourier Transform and Its Applications. McGraw-Hill.
- Buckingham, A.D., Pople, J.A., 1955. Proc. Phys. Soc. A 68, 905–909.
- Buckingham, A. D.; Raab, R.E., 1957. J. Chem. Soc. 2341–2351.
- Butcher, P. N. ; Cotter, D., 1991. The Elements of Nonlinear Optics.pdf, First. ed. Cambridge University Press.
- Cabral, G.E.M., Lima, D., Lula, B., 2004. Rev. Bras. do Ensino Física 26, 8.
- Chandra, S., 2009. Molecular Spectroscopy.pdf. Narosa Publishing House Pvt. Ltd., New Delhi.
- Colthup, N.B., Daly, L.H., Wiberley, S.E., 1990. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Third Edit. ed. Elsevier.
- Cox, P.A., 1996. Introduction to Quantum Theory and Atomic Structure. Oxford University Press.
- Demtroder, W., 2008. Laser Spectroscopy, Vol. 1: Basic Principles, Fourth edi. ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Eng, S.T., Gudmundsen, R. a, 1970. Appl. Opt. 9, 161–6.
- Fecko, C.J., Eaves, J.D., Tokmakoff, a., 2002. J. Chem. Phys. 117, 1139.
- Fleischhaker, F., Haehnel, A.P., Misske, A.M., Blanchot, M., Haremza, S., Barner-kowollik, C., 2014. Macromol. Chem. Phys. 215, 1192–1200.

- Frackowiak, D.A.N.U.T.A., 1988. J. Photochem. Photobiol. B Biol. 2, 399–401.
- Hagler, T.W., Pakbaz, K., Voss, K.F., Heeger, A.J., 1991. Phys. Rev. B 44, 8652–8666.
- Hecht, E., 2002. Optics, Fourth ed. ed. Pearson Education, Inc.
- Henriksen, N.E.F.Y.H., 2008. Theories of Molecular Reactions Dynamics - The Microscopic Foundation of Chemical Kinetics, First ed. ed. Oxford University Press.
- Hunt, N.T., Jaye, A. a, Meech, S.R., 2007. Phys. Chem. Chem. Phys. 9, 2167–80.
- Jablonsky, A., 1933. Nature 131, 839–840.
- Jonathan Clayden, Nick Greeves , Stuart Warren, P.W., 2001. Organic Chemistry, First. ed. OUP Oxford.
- Jones, R.C., 1941. J. Opt. Soc. Am. 31, 6.
- Kinoshita, S., Sakai, Y., Miyazaki, J., Watanabe, J., 2012. Eur. Phys. J. Spec. Top. 209, 1–100.
- Kukura, P., McCamant, D.W., Mathies, R. a, 2007. Annu. Rev. Phys. Chem. 58, 461–88.
- Lakowics, J.R., 2006. Principles of Fluorescence Spectroscopy. Springer.
- Levine, I.A., 2000. Quantum Chemistry, 5th ed. Prentice Hall.
- Lin S.H.; Eyring, H; Lin, C.Y., 1966. J. Phys. Chem. 70, 1756–1761.
- Loiola, P.T.C., Dias, W.D., Souza, M.S., Ferbonink, G.F., Zaniolo, M.G., Cerini, M.F., Atvars, T.D.Z., Nome, R. a, 2014. J. Phys. Org. Chem. 27, 316–321.
- Long, D.A., 2002. The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules, First. ed. John Wiley & Sons Ltd.
- Lotshaw, W.T., McMorro, D., Thantu, N., Melinger, J.S., Kitchenham, R., 1995. J. Raman Spectrosc. 26, 571–583.
- Maroncelli, M., Macinnis, J., Fleming, G.R., 1988. Science 243, 1674–1681.
- McQuarrie, D.A., 2008. Quantum Chemistry, 2nd ed. University Science Books, Mill Valley, California.
- Mercier, H.P. a., Moran, M.D., Schrobilgen, G.J., Suontamo, R.J., 2004. J. Fluor. Chem. 125, 1563–1578.

- Mesquita, M. H. R.; Reche, A. N.; dos Santos, P. M.; Hase, Y.; Uehara, M.; Sakane, K.K., 2012. *Rev. Univap* 32, 79–88.
- Moran, A.M., Nome, R.A., Scherer, N.F., 2007. 1–13.
- Moran, A.M., Park, S., Scherer, N.F., 2007. *Chem. Phys.* 341, 344–356.
- Moses, D.; Feldblum, A.; Ehrendreund, E.; Heeger, A. J.; Chung, T. C.; MacDiarmid, A.G., 1982. *Phys. Rev. B* 26, 3361–3369.
- Nome, R.A., 2010. *J. Braz. Chem. Soc.* 21, 2189–2204.
- Nussbaum, A., 1971. *Applied Group Theory for Chemists, Physicists and Engineers* - Nussbaum.pdf, First Edit. ed. Prentice Hall.
- Quites, F.J., Domingues, R.A., Ferbonink, G.F., Nome, R.A., Dib, T., Atvars, Z., 2013. *Eur. Polym. J.* 49, 693–705.
- Resnick, R., Halliday, D., Walker, J., 2007. *Fundamentals of physics*, 8th ed. Wiley.
- Saidani, M. a., Benfredj, a., Hamed, Z. Ben, Romdhane, S., Ulbricht, C., Egbe, D. a. M., Bouchriha, H., 2013. *Synth. Met.* 184, 83–85.
- Shimanouchi, T., 1972. *Tables of Molecular Vibrational Frequencies Consolidated Volume I*.
- Shirota, H., 2012. *Chemphyschem* 13, 1638–48.
- Sigma-Aldrich Chemical Co., 2011. *Aldrich Handbook - a Catalog of Fine Chemicals and Laboratory Equipment*. Aldrich Chemical.
- Smith, N.A., Lin, S., Meech, S.R., 1997. 5639, 9578–9586.
- Song, J.J., Levenson, M.D., 1977. *J. Appl. Phys.* 48, 3496.
- Tannor, D.J., 2007. *Introduction to Quantum Mechanics - A Time-Dependent Perspective*. University Science Books, Sausalito, Colorado.
- Thompson, B.J., Murr, L.E., Berg, N.J., Lee, J.N., Morris, D.J., 2004. *Handbook of Optical and Laser Scanning*, First. ed.
- Thornton, S. T.; Marion, J.B., 1965. *Classical Dynamics of Particles and Systems*, 5th ed. Thomson Learning.
- Valeur, B., 2001. *Molecular Fluorescence - Principles and Applications*. WILEY-VCH.

Yamaguchi, S., Mazur, K., Heisler, I. a, Shirota, H., Tominaga, K., Meech, S.R., 2011. J. Chem. Phys. 135, 134504.

Zewail, A.H., 2000. Pure Appl. Chem. 72, 2219–2231.

Zhong, Q., Fourkas, J.T., 2008. J. Phys. Chem. B 112, 15529–39.