



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2011 01142**

(22) Data de depozit: **14.11.2011**

(41) Data publicării cererii:
30.08.2013 BOPI nr. **8/2013**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
OPTOELECTRONICĂ - INOE 2000,
STR.ATOMIȘTILOR NR.1, MĂGURELE, IF,
RO**

(72) Inventatori:
• **VASILIU ILEANA CRISTINA,
STR. DRUMUL TABEREI NR. 77B,
BL. TS37, SC. 1, ET.9, AP.56, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **EMANDI ANA, STR. ALEXANDRU
DEPĂRĂȚEANU NR.11, AP.5, PARTER,
BL.B, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **PRODUS PENTRU OPTICA NELINIARĂ ȘI PROCEDEU
DE OBȚINERE A ACESTUIA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un produs cu proprietăți optice neliniare, destinat aplicațiilor în domeniul optoelectronicii, și la un procedeu de obținere a acestuia. Produsul conform invenției este un complex al Er (III) cu o moleculă organică de tip azoderivat. Procedeu conform invenției constă în adăugarea unei soluții 1,8 mM de nitrat de Er în etanol, într-o soluție 0,06 mM

de azoderivat ligand în etanol, sub agitare la reflux, timp de 90 min, la un pH controlat de 7...7,5, când rezultă un precipitat care se filtrează și se spală cu o soluție 1:2 EtOH:H₂O.

Revendicări: 5

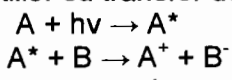


Continuarea caseta 13.2. Descriere

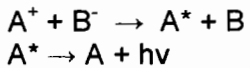
Produs pentru optica neliniara și procedeu de obținere a acestuia

Prezenta invenție se referă la un produs pentru optica neliniara și la un procedeu de obținere a acestuia.

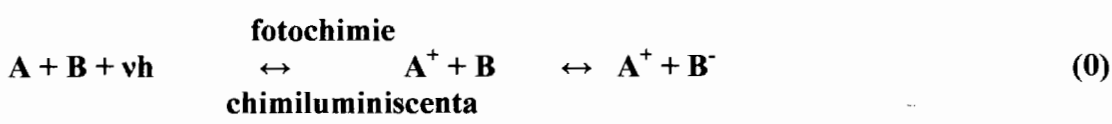
Produsul pentru optica neliniara este un complex al Er(III) cu o molecula organica de tip azoderivat complexabil. Este bine cunoscut faptul ca activitatea complexilor metalici fata de lumina a jucat si joaca un rol cheie in dezvoltarea fotofizicii, fotochimie, fotocatalizei, electrochimiei, chemiluminiscentei, electrochemiluminiscentei, transferului de electroni si energie. Acest compus de baza [Er(azod)₂]⁺ are activitate optic neliniara si prezinta semnal pentru armonica a doua. Interactia cu lumina poate fi descrisa ca proprietate a luminii ca reactant si lumina ca produs. Clasa de reactii chimice care joaca cel mai important rol in conexiunea dintre chimie si lumina este cea a reactiilor cu transfer de electroni.



Intr-un system de acest tip lumina este folosita pentru a invinge bariera cinetica si joaca un rol de catalizator. Schema de mai sus corespunde la cazul unei reactii la intuneric $A + B \rightarrow A^+ + B^-$ care nu poate avea loc din motive termodinamice. Excitarea luminoasa cauzeaza formarea lui A^* care este reductor mai puternic decat A astfel ca reactia $A^* + B \rightarrow A^+ + B^-$ este termodinamic permisa. Lumina poate astfel conduce de la $A+B$ la $A^+ + B^-$ prin A^*+B si in asemenea process o parte din energia luminoasa este convertita in energie chimica pentru produsii. Energia convertita este degajata cand A^+ si B^- asculta de o reactie de retrocedare de electroni conducand la $A + B$. In reactiile cu transfer de electroni lumina poate fi inclusa ca un produs (reactii chemiluminiscente):



Cand A^+ si B^- pot fi preparati print-o alta cale, de exemplu electrochimic si se amesteca impreuna reactia dintre ei cu transfer electronic poate conduce fie la $A + B$ cu disiparea completa a excesului ΔG in caldura sau la $A^* + B$ cu disiparea unei cantitati mai mici de energie. In ultimul caz A^* poate asculta de o dezactivare radiativa (luminiscenta) astfel ca in aceasta reactie o fractiune din energia chimica disponibila este convertita in energie luminoasa. Din aceasta discutie este clar ca un proces chemiluminiscent poate fi considerat ca inversul unui process fotochimic si ca echilibrul reprezentat in ecuatie 1:



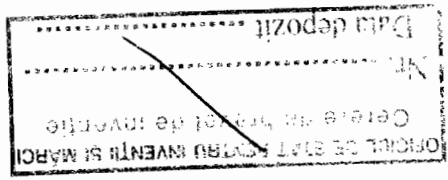
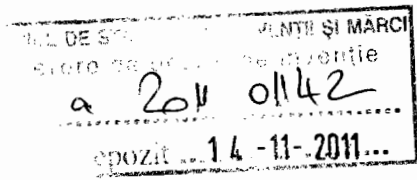
Moleculele organice π – conjugate sunt compusi activi sau cromofori ai materialelor electronice si fotonice recunoscute pentru aplicatiile in multe ramuri tehnologice [1] In aceasta categorie intra si moleculele colorantilor organici iar din aceasta clasa se remarca pe primele locuri ca importanta practica colorantii azoici dat fiind combinarea fericita a mai multor proprietati cum ar fi usurinta de ajustarea a structurii moleculare, eficienta cuantica ridicata si domeniile de absorbtie spectrala intinse [2] Vom prezenta pe scurt importanta azoderivatilor in aplicatiile opticii neliniare

Proprietatile neliniare ale azobenbenului

Descriere teoretica

Structura de pseudo-stilben a moleculei de azobenzen descnsa in figura 1, consta intr-o grupare azo $-N=N-$, - plasata intre doua cicluri benzenice si gruparile push-pull donor si acceptor situate diametral opus inelelor benzenice. In continuare ne vom referi la molecula de tip pseudo stilben, azobenzen. La originea nelinearitatii de tip Kerr se afla 3 mecanisme principale: nelinearitatile electronice, fotoizomerizarea cis-trans si efectele termice.

Nelinearitatile electronice



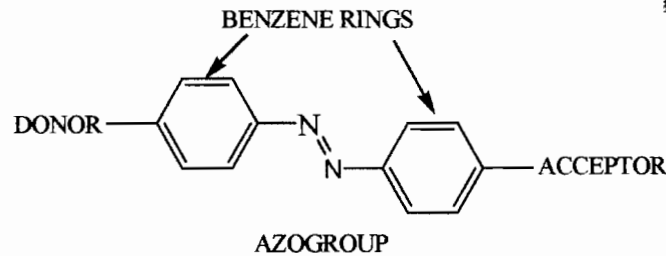


Figura 1 Structura moleculara a moleculei de azo benzene de tip pseudo-stilben (gruparea azo, 2 inele benzenice, grupari donor si acceptor

Nelineiaritatea electronica rezulta fie din redistribuirea populatiei fie din distorsiunile norilor electronici. Efectele electronice sunt clasificate functie de proximitatea lor fata de rezonantele de absorbtie. Dupa absorbtia unui foton o molecula sufera o tranzitie da la starea de echilibru la starea excitata. In timpul acestei tranzitii se schimba si momentul de dipol al moleculei. Daca schimbarea polaritatii este dramatica, efectele de rezonanta electronica pot avea magnitudine semnificativa. Ca urmare a vitezei mai mici de revenire la starea fundamentala, durata este mai mare. De asemenea o absorbtie mare conduce la incalzire si in final la schimbari termice, ceea ce limiteaza ciclul permis.

Derivatii de azobenzen prezinta o absorbtie fundamentala maxima in intervalul 400-500 nm si o absorbtie maxima de 2 fotoni (2PA) la dublul lungimii de unda a rezonantei fundamentale. La frecvente indepartate de maximul de absorbtie moleculele prezinta o nelinearitate electronica nerezonanta. Campul optic induce un moment de dipol cu timpi de raspuns teoretic estimati a fi mai mici de 10^{-16} s.

Fotoizomerizare trans-cis

Fotoizomerizarea conduce la nelinearitati de ordinul 3 in compusi azoderivati. Lumina de frecventa apropiata de absorbtia principala de rezonanta induce in molecula de azo derivati ai benzenului schimbarea din configuratia trans in configuratie cis conform figurii 2. In timpul acestui proces distanta dintre cei 2 atomi de carbon ai donorului si acceptorului se reduce de la 0,9 la 0,55 nm. Aceasta izomerizare are ca efect o reducere drastica a momentului de dipol al moleculei, ceea ce conduce la reducerea polarizabilitatii moleculei cu asigurarea unei nelinearitati negative de ordinul 10^{-8} cm^2/W la 10^{-11} cm^2/W .

In absenta luminii moleculele de azobenzen se afla in configuratia trans pe cel mai scazut nivel singlet S_0 . Prin absorbtia de energie corespunzatoare iradierii rezonante moleculele trec pe nivelul de energie S_1 corespunzator starii excitate a izomerului trans. De pe nivelul S_1 moleculele cad pe nivelul triplet T_1 . De pe nivelul T_1 moleculele pot trece fie pe pozitia S_0 (interzisa, prin urmare viteza redusa), sau catre T_1' , ce reprezinta cel mai scazut nivel energetic triplet corespunzator izomerului cis. Diferenta de energie intre starile T_1 si T_1' este de ordinul kT (k = constanta lui Boltzman, T =temperatura), prin urmare viteza de transformare a izomerului trans in izomer cis este direct proportionala cu temperatura.

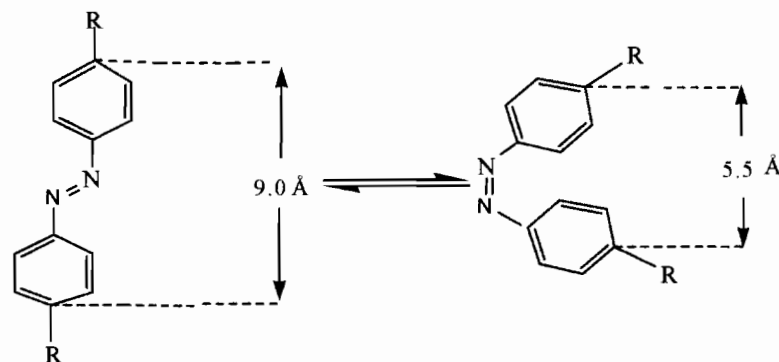


Figura 2 Fotoizomerizarea trans-cis.

In figura 3 este prezentata schematic fotoizomerizarea trans-cis pentru molecula de azobenzen.

Din starea T_1' molecula poate trece fie in starea T_1 , sau in S_0' (starea fundamentala a izomerului cis). Din starea S_0' , prin iradiere rezonanta molecula poate trece pe nivelele excitate S_1'

si apoi decade pe nivelele T_1' , T_1 si astfel se poate produce o izomerizare inversa. Viteza de transfer $T_1' \rightarrow S_1'$ este mult mai rapida ($\sim 400 \mu s$) decat $T_1 \rightarrow S_0$ ($\sim 60 ms$), astfel incat o molecula ce se afla in starea T_1' este foarte probabil sa treaca in forma S_0' si nu sa izomerizeze in forma trans.

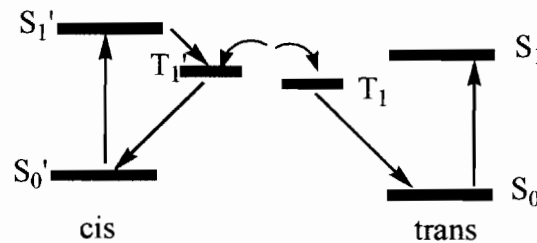


Figura 3. Diagrama de nivele energetice pentru o molecula tip azobenzen.

In absenta radiatiei izomerul cis trece prin relaxare termica in starea fundamentala a izomerului trans ($S_1' \rightarrow S_0$). Timpul necesar pentru fotoizomerizare a fost estimat la mai puțin de o picosecunda, comparativ cu constanta de relaxare a metil oranjului cu valori in domeniul ms-minute.

Fotoizomerizarea trans-cis poate fi aplicata pentru producerea in filmele de azoderivati a *surface-relief gratings* (SRG) utilizand un flux de lumina apropiat de lungimea de unda de rezonanta a materialului.

Incapsularea unui ion metallic de obicei lantanidic in molecula unui azoderivat poate conduce la emisii fluorescente intense, cu randament cuantic si timp de viata net superior celui al unui compus anorganic al ionului lantanidic respectiv. In cazul in care se alege ca ion lantanidic Er^{3+} atunci emisia fluorescenta a acestuia este in domeniul NIR 1330 – 1550 nm (lungime de unda necesara amplificatorilor din fibrele optice folosite in comunicatii si telecomunicatii).

Acesta a fost argumentul de baza al sintezelor ce fac obiectul prezentei cereri de brevet. si au stat la baza demararii investigatiilor privind proprietatile fluorescente ale unor combinatii complexe ale Er^{3+} cu azoderivati si baze Schiff. Investigatiile primare ale proprietatilor fluorescente si rezultatele acestora au fost publicate in [3] si [4]

Scopul acestui brevet este elaborarea unui procedeu de obtinere a unui corpus optic neliniar avand in vedere urmatoarele argumente:

- (i) Concluziile investigatiilor [3,4] si anume : Liganzii de tip azoderivati si baze Schiff investigate in prezenta lucrare sunt potential tridentate si dibazice dar coordoneaza bidentat si monobasic la un raport metal/ligand de 1/3. Toti complexii sunt hexacoordinati si nu au apa de coordinare in molecula. Proprietatile fluorescente ale complexilor cu $Er(III)$ sunt imbunatatite de gruparea azo, ca rezultat al extensiei conjugarii π
- (ii) Posibilitatea azoderivatilor metal-complecsi de a fi prelucati ca filme subtiri in suporturi gazda C30 in vederea obtinerii amplificatorilor optici, memorii optice, etc.
- (iii) Efectul neliniaritatii optice produsa de gruparea azoica blocata in legatura coordinativa cu ionul metallic (ce are un procent ionic destul de ridicat in cazul ionilor lantanidici si influenteaza astfel in mod direct variatia momentului de dipol electric in tranzitia de la starea fundamentala la cea excitata). [5].
- (iv) Efectul solventilor in absorbtile si emisiile fluorescente ca metoda simpla si foarte concludenta in caracterizarea momentelor de dipol electric. Se cunoaste bine faptul ca punctul de plecare in dezvoltarea teoretica dar si practica a compozitiei optic neliniari o reprezinta relatia matematica:

Pentru liniaritate optica (1), (2)

(1) $\mu = \alpha E$ la nivel molecular; μ este momentul de dipol al moleculei; α este polarizabilitatea electrica amoleculei;

(2) $\mu = \chi E$ la nivel macroscopic, μ este momentul de dipol al moleculei; χ este polarizabilitatea electrica amoleculei pentru un mol de substanta.

pentru neliniaritate optica (3), (4).

(3) $\mu = \alpha E + \beta E^2$ la nivel molecular, β este coeficientul de hiperpolarizabilitate de ordin doi.

(4) $\mu = \chi E + \chi^2 E^2$ la nivel macroscopic χ^2 este hiperpolarizabilitatea de ordin doi

a moleculei pentru un mol de substanta.

Variatia momentelor de dipol si mai ales momentul de dipol al tranzitiei de la starea fundamentala la cea excitata $\Delta \mu_{ge}$ da informatii directe asupra variatiei liniare sau neliniare a momentului de dipol cu intensitatea campului electric aplicat. Variatia $\Delta \mu_{ge}$ poate fi evaluata din comportarea solvatocromica a benzilor de absorbtie electronica sau din comportarea solvatocromica a emisiilor fluorescente. Cunoasterea momentelor de dipol al speciilor electronic excitate este adesea un punct de plecare in design-ul materialelor optic neliniare, precum si in prevederea naturii starilor excitate ale oricaror transformari fotochimice.

Determinarea variatiei $\Delta \mu_{ge}$ din proprietatile de fluorescenta

Dintre cele mai accesibile tehnici de determinare a momentelor de dipol bazate pe deplasările benzilor de absorbtie sau emisie fluorescenta cea mai populara este ecuatia Lippert-Mataga [6]. In aceasta tehnica deplasarea absorbtiei si emisiei fluorescente depinde de polaritatea solventului caracterizat prin constanta dielectrica ϵ si indicele de refractie n . Alte metode cum ar fi scindarea Stark a nivelului rotational, [7] si [8] sunt considerate de prea mare acuratete in determinarea momentelor de dipol al starii excitate. Pentru determinarea momentelor de dipol ale starilor fundamentala si excitata putem enumera si alte metode: Dutt et. Al [9-15]

Bibliografie:

- [1] J. R. Sheats, P. F. Barbara, Accounts Chem. Res. 1999, 32, 191-192].
- [2] K. H. Drexhage, P. F. Barbara, (ed), Structure and Properties of Laser Dyes, Topics and Applied Physics, Springer-Verlag, Berlin, 1973, 144-193].
- [3] Ana Emandi, Cristina Vasiliu, Marilena Vasilescu, Mariana Voicescu, Rodica Bandula, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, J. of Optoelectronics and Advanced Materials., 2007, vol.9, nr. 5, 1347-1357]
- [4] Vasiliu, IC ; Constantinescu, C ; Voicescu, M ; Emandi, A, Digest Journal OF Nanomaterials and Biostructures, 2011, vol. 6, (2), 603-608]
- [5] V. G. KOSLOV, G. Parthasarathy, P. E. Burrows, S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett. 1998, 72, 144-146
- [6] N. Matagai, Y. Kaifu, M. Koizumi, Bull. Che. Soc. Jpn.. 1956, 29, 465-470.
- [7] J. R. Lombardi, J. Chem. Phys. 1969, 50, 3780-3783. J. R. Lombard, J. Am. Chem. Soc. 1970, 92, 1831-1833. si conductivitatea de microunde
- [8] M. P. Hass, J. M. Warman, Chem M. P. Hass, J. M. Warman, Chem. Phys. 1982, 73, 35-53.
- [9] G. B. Dutt, M. C. Singh, A. V. Sapre, J. Chem. Phys. 1998, 109, 5995-6003., Koti et al.
- [10] A. S. R. Koti, B. Bhattacharjee, N. S. Haran, R. Das, J. Photochem. Photobiol. . 2000, 137A, 115-161. Kanurakaran et al.
- [11] V. Kanurakaran, P. Ramamurthy, Spectrochim. Acta. 2002, 58, 1443-1451. Aaron et. Al.
- [12], J. J. Aaron, A. Tine, M. D. Gaye, Spectrochim. Acta. 1191, 47A, 419-430. Nadaf et. Al.
- [13] Y. F. Nadaf, B. G. Mulimani, S. R. Inamdar, J. Mol. Struc. Theochem, 2004, 678, 177-181 Ghazy et.al.
- [14] R. Ghazy, S. A. Azim, M. Shaeen, Spectrochim. Acta. 2004, 60A, 187-191. Parkanyi et al.
- [15] C. Parkanyi, M. R. Stem-Berem, O. R. Martinez, Spectrochim. Acta 2004, 60A, 1805-1810

Continuarea descriere caseta 13.3 Revendicări

1. Produs pentru optica neliniara , destinat aplicatiilor in domeniul optoelectronicii (amplificatori optici folositi in comunicatii si telecomunicatii), **caracterizat prin aceea că produsul este** un complex al Er(III) cu o molecula organica de tip azoderivat complexabil.
2. Produs conform revendicarii 1 constand intr-un complex al Er(III) **caracterizat prin aceea că** prezinta o activitate optica neliniara determinata prin tehnica de determinare a momentelor de dipol bazate pe deplasările benzilor de absorbtie sau emisie fluorescanta (ecuatia Lippert-Mataga)
3. Procedeu conform revendicarii 2, **caracterizat prin aceea ca**, in solutia de ligand organic (0,6mM) in etanol (EtOH) se adauga o solutie de nitrat de Er(1.8mM) in etanol
4. Procedeu conform revendicarii 3, **caracterizat prin aceea ca**, amestecul de ligand organic in etanol si solutie de nitrat de Er in etanol se agita si se refluxeaza pe baie de apa timp de 1,5 ore cu ajustarea continua a pH-ului la valori de 7+7,5, pana la obtinerea precipitatului
5. Procedeu conform revendicarii 4, **caracterizat prin aceea ca**, precipitatul obtinut este separat, filtrat si purificat prin spalare cu o solutie de etanol EtOH/H₂O = 1/2 (v/v).