# UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE FISICA DE SÃO CARLOS

## TARCÍSIO ROCHA FIGUEREDO

Estudo da fotodegradação por pulsos de femtossegundos em Rodamina B na presença de TiO<sub>2</sub>

São Carlos

2014

Tarcísio Rocha Figueredo

Estudo da fotodegradação por pulsos de femtossegundos em Rodamina B na presença de TiO<sub>2</sub>

> Dissertação apresentada ao Programa de Pós- Graduação do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Çiências

Área de concentração: Física Básica Orientador: Cleber Renato Mendonça

## Versão Corrigida

(Versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos

2014

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

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do IFSC, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Rocha Figueredo, Tarcísio Estudo da fotodegradação por pulsos de femtossegundos em Rodamina B na presença de TiO2 / Tarcísio Rocha Figueredo; orientador Cleber Renato Mendonça - versão corrigida -- São Carlos, 2014. 83 p.
Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Física Básica) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2014.
1. Fotodegradação multifotônica. 2. Fotocatálise de Rodamina-B. 3. Pulsos ultracurtos. I. Mendonça, Cleber Renato, orient. II. Título.

Aos meus pais e minha irmã, por serem a base de tudo o que eu construí em minha vida

#### AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, Princípio e Fim de tudo. Ele que foi, sem dúvidas, o meu melhor amigo durante todo este período de mestrado, desde que O conheci de fato no fim da minha graduação. Agradeço também à Virgem Maria, por sua intercessão e apoio nesta caminhada.

Agradeço ao meu orientador Cleber Mendonça pela sua dedicação e paciência. Sou realmente grato pela tranquilidade que ele me inspirou durante todo o nosso trabalho juntos, seu exemplo de dedicação acadêmica me auxiliou a decidir muitas coisas no rumo que escolhi seguir. Estendo esse agradecimento a todos os membros do Grupo de Fotônica, em especial ao Renato que me auxiliou nas medidas, ao Gustavo e ao Emerson, além das ajudas técnicas essenciais do André, do Marcão e do Daniel.

Agradeço e dedico esta dissertação à minha família, minha mãe Gislane, meu pai José Bernadino e minha irmã Tamires. A todos os meus parentes e familiares também agradeço imensamente. Voltar para São José dos Campos, mesmo somente uma vez por mês, fazia-me sentir como se nunca tivesse mudado de cidade dado o amor que sinto por todos vocês. Em São José ainda não posso deixar de agradecer a amizade da Mariana Aquino, Letícia e Paty.

Agradeço também a todos aqueles que já moraram comigo, Robson, Hiro, meu primo André, Marcos. Não tenho maneiras de agradecer o César e o Jefferson, estes dois vão continuar morando respectivamente no quarto ao lado e na porta da frente para sempre.

O Ministério Universidades Renovadas de São Carlos merece um tópico especial nesta seção de agradecimentos, pois já o tem em minha vida. Este sonho maluco de anunciar Jesus dentro da universidade é a salvação de muitos e a esperança de todos de que um dia construiremos no mundo a Civilização do Amor. Agradeço a todos que ajudaram a formar tudo isto antes de mim, os que caminharam comigo nestes dois anos e os que irão dar continuidade a toda esta

linda obra de Deus. De um modo particular agradeço à Monique por ter me apresentado todo esse universo do MUR, à Rita e à Idelma pela amizade e companheirismo em tantos momentos e à Klicia pelo carinho e auxílio na formatação do trabalho.

Agradeço finalmente ao Ricardo e à Patrícia da secretaria e à Neusa da biblioteca por toda a atenção e dedicação em seu trabalho, à equipe de apoio técnico, de limpeza e manutenção do IFSC. Agradeço a CAPES e a FAPESP (2012/02553-4 e 2011/12399-0) pelo apoio financeiro.

#### RESUMO

FIGUEREDO, T. R. Estudo da fotodegradação por pulsos de femtossegundos em Rodamina B na presença de TiO<sub>2</sub>. 2014, 82 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

Este trabalho investigou a fotodegradação do corante Rodamina-B com o auxílio do catalisador semicondutor Dióxido de Titânio, utilizando como fonte de irradiação pulsos de 40 fs gerados por um sistema laser de Titânio - Safira. Os pulsos laser foram formatados espectralmente (modulação senoidal), gerando trens de pulsos cuja separação foi escolhida para ser ressonante com um modo Raman intenso do catalisador. A fotodegradação da Rodamina-B foi monitorada através de medidas de fluorescência excitada via absorção de dois fótons. Não observamos fotodegradação do corante mediante a irradiação com pulsos ultracurtos, mesmo na presença do catalisador, tanto para o pulso de menor duração alcançada quanto para os trens de pulsos com diferentes separações temporais. Contudo, observamos uma diminuição no espalhamento da luz de excitação devido às nanopartículas de Dióxido de Titânio. Este processo foi estudado com mais detalhes, tendo sido analisada a influência da formatação espectral senoidal no resultado da medida. A relação entre a irradiação com pulsos de femtossegundos e a quebra de aglomerados de nanopartículas foi intuída a partir dos resultados obtidos, sendo fortalecida por medidas de microscopia eletrônica de varredura de um filme das amostras.

Palavras-chave: Fotodegradação multifotônica. Fotocatálise de Rodamina-B. Pulsos de femtossegundos.

#### ABSTRACT

FIGUEREDO, T. R. Study of femtosecond pulses induced photodegradation of **Rhodamine B in the presence of TiO<sub>2</sub>.** 2014, 82 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

This work investigated the photodegradation of Rhodamine-B assisted by Titanium Dioxide semiconductor catalyst, using as irradiation source a Ti:Sapphire laser system delivering 40 fs pulses. The laser pulses were spectrally shaped (sinusoidal modulation), generating pulse trains whose separation was chosen to be resonant with an intense catalyst's Raman mode. The Rh-B photodegradation was monitored by two photon excited fluorescence measurements. We have not observed dye photodegradation by the ultrashort pulses irradiation, in the absence of the catalyst, neither with the shortest pulse obtained, nor with pulse trains. Nevertheless, we observed a decrease in the excitation light scattering due to the Titanium Dioxide nanoparticles. Such process was studied by analyzing the influence of sinusoidal spectral phase mask in the signal. The results indicate a relationship between femtosecond pulse irradiation and the breaking of nanoparticles clusters, which was also corroborated by scanning electron microscopy measurements.

Keywords: Multiphotonic photodegradation. Rhodamine-B photocatalysis. Femtosecond pulses

### LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 -	Ilustração da variação da frequência instantânea para um pulso gaussiano que se propaga em um meio com n <sub>2</sub> positivo	31
Figura 2.2 -	Ilustração do efeito de autofocalização de um feixe gaussiano com frente de onda plana sobre um material	33
Figura 2.3 -	(a) O primeiro termo na Eq. 2.39 descreve o processo de absorção de 1 fóton enquanto (b) o segundo termo descreve o processo de emissão estimulada	38
Figura 2.4 -	Definição dos níveis de energias usados no cálculo da taxa de transição de dois fótons	42
Figura 2.5 -	Influência da largura de banda do laser em uma transição via dois fótons	45
Figura 3.1 -	Estrutura molecular da Rodamina-B	47
Figura 3.2 -	Estruturas cristalinas do $TiO_2$ : (a) anatase, (b) rutilo e (c) brookite.	48
Figura 3.3 -	Criação de radicais livres pelo TiO <sub>2</sub> mediante irradiação com luz UV	49
Figura 3.4 -	(a) Técnica de varredura-z refrativa. A linha vermelha ilustra o resultado para $n_2 > 0$ , enquanto a linha azul para $n_2 < 0$ . (b) Técnica de varredura-z absorciva (remoção da abertura) e sua curva característica para processo de A2F	51
Figura 3.5 -	Espectro do oscilador laser semente do Dragon®	53
Figura 3.6 -	Espectro do pulso de saída do sistema Dragon®	54
Figura 3.7 -	Ilustração de funcionamento de um pixel do SLM	56
Figura 3.8 -	Representação do funcionamento do SLM	56
Figura 3.9 -	Configuração reflexiva do SLM e montagem em nosso laboratório	57
Figura 3.10 - Figura 3.11 -	Absorbância normalizada da Rh-B em metanol Esquema da vista superior do aparato de detecção de fluorescência empregado nas medidas	58 59

Figura 4.1 -	a) Traço FROG do pulso MDA proveniente do sistema laser Dragon utilizado em nossas medidas (b) Espectro (em preto) e fase espectral (vermelho) reconstruídos a partir do traço FROG obtido para o pulso MDA	61
Figura 4.2 -	<ul> <li>(a) Curva de Varredura-Z experimental (pontilhado) e teórica</li> <li>(contínua) para a Rh-B em 850 nm. (b) Espectro de absorção</li> <li>linear (preta) e espectro de absorção de dois fótons (pontilhada</li> <li>+ vermelha) da Rh-B em metanol</li> </ul>	62
Figura 4.3 -	Sinal de fluorescência da Rh-B em 580 nm, irradiada com o pulso MDA de energias de 70 e 100 µJ	63
Figura 4.4 -	Sinal de fluorescência da Rh-B em 580 nm com a adição do catalisador TiO <sub>2</sub> , irradiada com o pulso MDA de 140 µJ	63
Figura 4.5 -	Sinal de espalhamento da luz laser em 790 nm, nas mesmas condições de posicionamento e focalização os experimentos	64
Figura 4.6 -	Sinal coletado pelo espectrômetro através da fibra óptica para a a amostra de Rh-B e TiO <sub>2</sub>	65
Figura 4.7 -	Sinal de espalhamento da luz laser em 790 nm para irradiação com pulso MDA de 125 µJ	66
Figura 4.8 -	Simulações de um pulso de femtossegundos com máscara de fase senoidal ( $\delta = 90^{\circ}$ ), com amplitude $\alpha = 0.4\pi$ e (a) $\gamma = 50 fs$ ; (b) $\gamma = 150 fs$ . Em verde está o pulso não formatado	67
Figura 4.9 -	Traço FROG do pulso formatado com máscara de fase senoidal (a) traço experimental e (b) traço recuperado pelo programa	68
Figura 4.10 -	Traço de autocorrelação para o pulso com máscara de fase senoidal – (a) traço experimental e (b) traço recuperado pelo programa	68
Figura 4.11 -	Espectro Raman de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> preparadas com diferentes tamanhos (a) TiO <sub>2</sub> anatase comercial, (b) 30 nm e (c) 12 nm. Figura retirada da Ref. (37)	69
Figura 4.12 -	Sinal de espalhamento do laser em 790 nm na irradiação da suspensão de TiO <sub>2</sub> , para o pulso com energia de 70 $\mu$ J MDA e trens de pulsos com separação 197 fs e 215 fs	71
Figura 4.13 -	Sinal de espalhamento do laser em 790 nm na irradiação com energia de 90 µJ do pulso MDA e trens de pulso com separações de 185 fs, 197 fs e 207 fs	71

Figura 4.14 -	Sinal de espalhamento do laser em 790 nm para irradiação da suspensão de TiO <sub>2</sub> , energia de pulso 125 $\mu$ J, pulso MDA e trens de pulsos com 197 fs, 207 fs, 215 fs, e 221 fs de separação	72
Figura 4.15 -	Imagem de MEV de migroagregadados de TiO <sub>2</sub> não irradiados	73
Figura 4.16 -	Imagem de MEV de um filme da suspensão de TiO <sub>2</sub> após ser irradiada com pulso MDA	74

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- A2F Absorção de dois fótons
- APO Amplificador Paramétrico Óptico
- DVG Dispersão da Velocidade de Grupo
- LTF Limitado por Transformada de Fourier
- MEV Microscopia Eletrônica de Varredura
- RH-B Rodamina-B

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	.21
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
2.1	Óptica Não Linear	23
2.2	Pulsos de Femtossegundos	25
2.2.1	Geração de pulsos	.25
2.2.2	Travamento de modos	25
2.2.3	Dispersão da velocidade de grupo (DVG)	27
2.2.4	Efeito Kerr	29
2.2.5	Automodulação de fase	30
2.2.6	Autofocalização	32
2.3	Relação entre tempo e frequência	.33
2.3.1	Absorção multi-fotônica e Regra de Ouro de Fermi	34
2.3.2	Equação de Schrödinger	35
2.3.3	Absorção linear	.37
2.4	Absorção de dois fótons	41
2.5	Controle coerente	45
3	MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1	Fotocatálise da Rodamina B assistida por Dióxido de Titânio	.47
3.2	Espectroscopia Não Linear	.49
3.2.1	Varredura-Z	.50
3.3	Sistema Dragon	53
3.4	Formatação de pulsos	55
3.5	Preparação das amostras	57
3.6	Medidas de fluorescência	58
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	.75
REFE	ERÊNCIAS	.77

#### 1 INTRODUÇÃO

Com o advento de novos equipamentos e novos materiais, os experimentos que estudam a interação da radiação com a matéria se tornam, continuamente, mais complexos e elucidativos. Novas áreas do conhecimento são criadas e encontram aplicações em novas tecnologias, complementando assim o entendimento de estudos já realizados. Pulsos de laser com duração de poucos femtossegundos vêm sendo utilizados em uma gama muito larga de aplicações (1). Dentre as características destes que despertam interesse, podemos citar sua alta potência de pico, importante para desencadear processos com baixa probabilidade de ocorrência, larga banda espectral, com a qual é possível excitar transições por combinação de diferentes comprimentos de onda, além da curtíssima duração temporal, que permite o estudo de fenômenos ultra-rápidos(2).

Se tratando de óptica não linear (3), a larga banda espectral do laser de femtossegundos pode ser explorada através da técnica de formatação das componentes espectrais do pulso (4-8). Esta formatação se dá através de moduladores espaciais capazes de controlar, com precisão, a amplitude e fase relativa da luz que passa através deles (9,10). Esta modulação permite a combinação coerente (6) de diferentes partes do espectro, tendo por finalidade desencadear um processo não linear.

Nos últimos anos, muitos avanços foram obtidos no que diz respeito à formatação de pulsos para efetuar controle coerente (1). Contudo, o entendimento de aspectos mais fundamentais desse processo em matéria condensada ainda é limitado. A influência da largura de banda do laser, seu comprimento de onda central e características específicas do meio não linear foram explorados apenas recentemente (6). Portanto, o entendimento da ligação entre esses fatores e as modulações de fase espectrais impostas ao pulso deve permitir um grande avanço nesta área. Porém, este tipo de entendimento torna-se bastante complexo uma vez que algoritmos do tipo genético são utilizados para determinar a modulação de fase (formato espectral do pulso) que controla o processo óptico desejado(11). Embora o uso de algoritmos genéticos possibilite a obtenção de um controle significativo da interação da luz com a matéria, a complexidade inerente ao sistema (múltiplas

variáveis) dificulta a interpretação do processo físico por trás do controle efetuado (8).

Técnicas de formatação de pulsos vêm sendo empregadas para controlar processos ópticos não lineares, indicando que avanços no controle e entendimento da interação da luz com a matéria possam ser obtidos. Em princípio, aliando-se o controle coerente a rotinas computacionais de otimização da resposta óptica é possível criar a interferência quântica adequada que guie um processo foto-físico ao resultado desejado (12). Assim, uma das principais motivações para o controle coerente de sistemas moleculares é viabilizar a acessibilidade a fenômenos e/ou produtos não usuais, ou mesmo otimizá-los. Neste sentido, no presente trabalho investigamos a influência da formatação de pulsos de femtossegundos no processo de fotocatálise da Rodamina B assistida por Dióxido de Titânio. Uma vez que foi utilizado um laser de femtossegundos operando em 800 nm, a interação da luz com a matéria se dá via absorção não linear, outro aspecto pouco explorado no processo de fotocatálise estudado.

Esta dissertação está organizada da seguinte forma: no Capítulo 2 analisaremos a teoria na qual se baseiam os experimentos realizados, desde a maneira como a luz interage com um material em um regime de alta intensidade (Óptica Não Linear), como gerar pulsos ultracurtos e o comportamento destes ao se propagar em um meio homogêneo, como as regras da Mecânica Quântica são aplicadas descrever a absorção de um fóton ou a absorção simultânea de dois ou mais fótons, explicitaremos como tempo e frequência estão relacionados em um pulso ultracurto através da transformada de Fourier e, por fim, veremos como é possível utilizar a larga banda espectral de um pulso de femtossegundos para realizar o controle coerente de uma transição atômica. No Capítulo 3 apresentamos as amostras que foram estudadas, o sistema amplificador Dragon, o sistema de formatação de pulsos, bem como o aparato experimental utilizado nas medidas. No capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos dos experimentos de fluorescência com pulsos de femtossegundos LTF e formatados, espalhamento e medidas de microscopia eletrônica de varredura. No Capítulo 5 estão as conclusões deste trabalho e as perspectivas futuras da técnica de formatação.

### 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 2.1 Óptica Não Linear

Para campos ópticos muito intensos, a criação de dipolos no material como resposta à onda incidente (13) no material não se dá de forma linear com a intensidade do campo elétrico da luz, e efeitos de outras ordens começam a ser observados. Uma possível descrição matemática da polarização para campos perturbativos é dada pela expansão em série de potências do campo incidente:

$$\vec{P} = \chi^{(1)} \cdot \vec{E} + \chi^{(2)} \cdot \vec{E}\vec{E} + \chi^{(3)} \cdot \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots$$
(2.1)

os termos  $\chi^{(2)}$  e  $\chi^{(3)}$  são tensores denominados susceptibilidades ópticas não lineares de segunda e terceira ordem. A susceptibilidade  $\chi^{(2)}$  é um tensor de terceira ordem, sua magnitude descreve a intensidade dos processos ópticos não lineares de segunda ordem (14). Já  $\chi^{(3)}$  é um tensor de quarta ordem, que descreve os fenômenos não lineares de terceira ordem.

Para analisarmos os efeitos decorrentes das não linearidades da polarização sobre o campo luminoso, de maneira simplificada, tomemos uma onda plana descrita por  $E(z,t) = E_0 \cos(\omega t - kz)$ , e apliquemo-la na Eq. 2.1

$$P(z,t) = \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - kz) + \chi^{(2)} [E_0 \cos(\omega t - kz)]^2 + \chi^{(3)} [E_0 \cos(\omega t - kz)]^3$$
(2.2)

Utilizando as igualdades trigonométricas

$$\cos^{2}(\alpha) = \frac{1}{2} [1 + \cos(2\alpha)]$$
 (2.3)

$$\cos^{3}(\alpha) = \frac{1}{4} [3\cos(\alpha) + \cos(3\alpha)]$$
(2.4)

obtém-se para a Eq. 2.2

$$P(z,t) = \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - kz) + \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_0^2 [1 + \cos(2\omega t - 2kz)] + \chi^{(3)} E_0^3 \left[\frac{3}{4} \cos(\omega t - kz) + \frac{1}{4} \cos(3\omega t - 3kz)\right] (2.5)$$

Juntando os termos oscilantes comuns, ficamos com

$$P(z,t) = \frac{1}{2}\chi^{(2)}E_0^2 + \cos(\omega t - kz)\left[\chi^{(1)}E_0 + \frac{3}{4}\chi^{(3)}E_0^3\right] + \cos(2\omega t - 2kz)\left[\frac{1}{2}\chi^{(2)}E_0^2\right] + \cos(3\omega t - 3kz)\left[\frac{\chi^{(3)}E_0^3}{4}\right]$$
(2.6)

Podemos observar da Eq. (2.6) o aparecimento de termos que oscilam com frequência  $2\omega$  e  $3\omega$ , que indicam que campos com frequências múltiplas da fundamental são criados devido às não linearidades (13). Estudando os termos de cada ordem em E<sub>0</sub>, o observamos que há um termo constante que é proporcional a  $E_0^2$ , sendo, portanto, responsável pela geração de uma polarização contínua no material, fenômeno este conhecido como retificação óptica. Há ainda um termo proporcional a  $E_0^2$  que apresenta um fator cossenoidal que oscila com o dobro da frequência original, responsável pelo processo de geração de segundo harmônico (frequência  $2\omega$ ). O termo em  $E_0^3$  apresenta uma parte que oscila com  $3\omega$  (15), gerando luz no terceiro harmônico e um termo que oscila na mesma frequência da luz incidente. Essa última componente de polarização é a responsável pelos processos de refração e absorção de dois fótons (A2F), os quais serão abordados em seções posteriores deste capítulo.

#### 2.2 Pulsos de femtossegundos

#### 2.2.1 Geração de pulsos

A maioria dos sistemas laser possuem elementos em comum, como, por exemplo, um meio ativo, uma fonte de excitação para este meio ativo e uma cavidade óptica ressonante (16). Para se obter pulsos ultracurtos, é necessário que se leve em conta outros aspectos fundamentais, os quais analisaremos com mais detalhes, sendo eles: travamento de modos, dispersão da velocidade de grupo (DVG), automodulação de fase e autofocalização.

#### 2.2.2 Travamento de modos

Uma cavidade de laser de femtossegundos possui muitos modos longitudinais oscilando em seu interior (13). Para que estes modos formem um pulso de luz, é necessário que haja uma relação de fase bem definida entre todas as componentes que oscilam, fenômeno este chamado de travamento de modos (16). Este travamento de modos pode ser feito de forma ativa ou passiva. Na modulação ativa (17) modula-se a radiação na cavidade por um sinal proveniente de uma fonte externa, por exemplo, um modulador acusto-óptico, que está síncrono com a circulação do pulso no interior da cavidade. Na modulação passiva, por sua vez, algum processo óptico não linear faz com que a própria radiação da cavidade influencie na sua amplitude, de forma que as perdas intrínsecas de luz sejam menores para um pulso de luz do que para todas as frequências sem relação de fase definida. Neste caso não há a necessidade de uma fonte externa controlando o processo.

Em uma cavidade laser ressonante de comprimento L, os modos longitudinais do campo elétrico tem frequências quantizadas em

$$\nu_n = n \frac{c}{2L} \tag{2.7}$$

onde c é a velocidade da luz e n é um número natural. A existência de modos longitudinais é a característica mais importante de uma cavidade ressonante para a geração de pulsos ultracurtos (16). Quais destes modos de fato oscilam no momento de operação do laser depende de fatores intrínsecos da cavidade, como os elementos ópticos presentes no interior desta: espelhos, prismas, entre outros, e da largura de ganho do meio laser. Na saída da cavidade laser, o campo elétrico da luz é descrito pela soma dos campos elétricos de todas as ondas cujas frequências são permitidas:

$$E(t) = \sum_{-\infty}^{+\infty} E_n(t) e^{i(2\pi\nu_n t + \phi_n(t))}$$
(2.8)

Caso não haja controle sobre os modos permitidos, a luz laser de saída será instável devido à interferência entre os modos oscilantes, uma vez que tanto  $E_n(t)$  como  $\phi(t)$  podem, em princípio, variar de forma independente em função de perturbações externas (16). Todavia, ao se estabelecer uma relação entre esses modos, processo denominado travamento de modos, tanto as fases relativas quanto as amplitudes destes são mantidas constantes no tempo, gerando assim um trem de pulsos na saída do laser (17). Analisando a situação na qual as fases de todos os N modos permitidos,  $\phi_n(t)$ , sejam constantes e identicamente nulas, enquanto que as amplitudes  $E_n(t)$  sejam constantes e iguais a  $E_0$ , teremos um campo resultante na saída que pode ser calculado pela Eq. 2.8 como sendo

$$E(t) = E_0 e^{iN\omega_c t} \left[ \frac{\sin\left(\frac{N\omega_c t}{2}\right)}{\sin\left(\frac{\omega_c t}{2}\right)} \right]$$
(2.9)

na qual  $\omega_c$  é a frequência característica da cavidade, c/2L. A intensidade correspondente é proporcional a  $|E(t)|^2$ , sendo dada por

$$I(t) = I_0 \left[ \frac{\sin\left(\frac{N\omega_c t}{2}\right)}{\sin\left(\frac{\omega_c t}{2}\right)} \right]^2$$
(2.10)

A Eq. 2.10 é uma das funções precursoras da função delta de Dirac (18), portanto ao se aumentar o número N de modos acoplados, fisicamente representado pelo alargamento da banda espectral do meio ativo, o resultado é uma redução na duração temporal do pulso.

#### 2.2.3 Dispersão da velocidade de grupo (DVG)

A velocidade de grupo ( $v_g$ ) é uma das principais características de um pulso (13). Ela representa a velocidade com a qual a modulação da onda portadora se propaga. Em um meio dispersivo, o índice de refração não é o mesmo para todas as componentes espectrais do pulso e varia como função do comprimento de onda. Com isso, cada componente espectral do pulso se propaga com velocidade diferente, alterando a velocidade de grupo. Esta alteração é descrita pela dispersão da velocidade de grupo (DVG).

A DVG é definida pela taxa com que a velocidade de grupo varia em função da frequência  $(dv_g/d\omega)$  (13). Devido à larga banda espectral de um pulso ultracurto, o controle da DVG intracavidade é essencial para a geração deste. Adicionalmente, ao atravessar um meio dispersivo, o atraso sofrido pelas diferentes componentes espectrais do pulso leva a uma redistribuição das mesmas componentes dentro da envoltória do pulso.

A DVG pode ser:

 Positiva: As componentes de frequências maiores são atrasadas temporalmente em relação às de menor frequência.

 Negativa: As componentes de maior frequência são adiantadas temporalmente em relação às de menor frequência.

A distribuição das diferentes componentes de frequência dentro da envoltória temporal do pulso é denominada varredura de frequências (*chirp*). É importante salientar que a varredura de frequências não cria novas componentes espectrais, apenas separa as já existentes.

A fim de analisar os efeitos da dispersão da velocidade de grupo em um pulso de luz, expandimos a fase espectral em série de Taylor. Pode-se assim estudar os diferentes tipos de distorção de fase e, consequentemente, distorções do pulso que podem ocorrer.

$$\varphi(\omega) = \varphi(\omega_0) + \frac{d\varphi}{d\omega}(\omega_0) * (\omega - \omega_0) + \frac{1}{2}\frac{d^2\varphi}{d\omega^2}(\omega_0) * (\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{6}\frac{d^3\varphi}{d\omega^3}(\omega_0) * (\omega - \omega_0)^3$$
(2.11)

Cada termo da Eq. 2.11 está relacionado com um efeito diferente no perfil do pulso. Os dois primeiros termos da expansão correspondem, respectivamente, a um desvio de fase fixo e um atraso na propagação. Pelas propriedades da Transformada de Fourier é possível demonstrar que uma relação linear entre o atraso de fase e a frequência angular não causa nenhum tipo de distorção no pulso, apenas um deslocamento da origem do tempo. Os termos de mais alta ordem contribuem propriamente para a distorção. Como forma de analisar o efeito de cada um, analisaremos a correspondente expansão em série de Taylor para o atraso de grupo (16),  $\tau_q$ 

$$\tau_g = \frac{d\varphi(\omega)}{d\omega} = \frac{d\varphi}{d\omega}(\omega_0) + \frac{d^2\varphi}{d\omega^2}(\omega_0) * (\omega - \omega_0) + \frac{1}{2}\frac{d^3\varphi}{d\omega^3}(\omega_0) * (\omega - \omega_0)^2 + \cdots$$
(2.12)

A primeira contribuição vem do segundo termo da Eq. 2.12. Este termo apresenta dependência com a derivada segunda com respeito à frequência, correspondendo a uma dispersão do atraso de grupo em torno de um valor central. Esta contribuição faz com que o atraso de grupo tenha uma varredura linear com a frequência. Quando o valor de  $\frac{d^2\varphi}{d\omega^2}(\omega_0)$  é positivo, as frequências menores do espectro do pulso sofrem um atraso menor se comparadas às frequências maiores. No domínio do tempo, as frequências menores são adiantadas com respeito às maiores, de forma que o pulso apresenta uma varredura de frequência ao longo de seu perfil temporal.

Da Eq. 2.12, a próxima contribuição à distorção de fase tem um formato parabólico com  $\omega$ . Neste caso, para um valor positivo de  $\frac{d^3\varphi}{d\omega^3}(\omega_0)$ , tanto as frequências mais baixas como as maiores serão mais atrasadas se comparadas à frequência central,  $\omega_0$ , produzindo assim, no domínio do tempo, uma cauda oscilatória no perfil do pulso devido ao batimento entre as frequências maiores e menores do espectro.

#### 2.2.4 Efeito Kerr

Em meios que possuem simetria de inversão, o termo não linear de segunda ordem é ausente, uma vez que a polarização deve reverter quando o campo elétrico é revertido (14). Desta forma, a não linearidade de mais baixa ordem passível de ocorrência é a susceptibilidade não linear de terceira ordem

$$P_{ind} = \chi^{(3)}: EEE$$
 (2.13)

Meios com não linearidades de terceira ordem respondem a campos ópticos gerando luz com o triplo da frequência, soma e diferença de três frequências e efeito Kerr óptico, sendo denominados meios Kerr (13).

Nestes materiais, o índice de refração apresenta uma dependência com a intensidade da luz incidente I dada por:

$$n = n_0 + n_2 I \tag{2.14}$$

sendo n<sub>0</sub> o índice de refração linear do meio, n<sub>2</sub> o índice de refração não linear e  $I = (n_0 c/8\pi)E_0^2$  a intensidade do campo elétrico aplicado. Em meios transparentes, o valor de n<sub>2</sub> é muito pequeno, de modo que somente para intensidades muito altas é possível observar este efeito (13).

A denominação efeito Kerr óptico foi dada devido a sua similaridade com o efeito Kerr eletro-óptico (no qual a variação do índice de refração é proporcional ao quadrado do campo elétrico estático) (16). O efeito Kerr óptico é um efeito autoinduzido, no qual a velocidade de fase da onda depende da intensidade da própria onda. A ordem de magnitude do coeficiente  $n_2$  (em cm<sup>2</sup>/W) é de  $10^{-16}$  a  $10^{-14}$  em vidros,  $10^{-14}$  a  $10^{-7}$  em vidros dopados,  $10^{-10}$  a  $10^{-8}$  em materiais orgânicos e  $10^{-10}$  a  $10^{-2}$  em semicondutores. O Efeito Kerr óptico é o responsável por dois efeitos, a automodulação de fase e a autofocalização, que serão descritos a seguir.

#### 2.2.5 Automodulação de fase

A automodulação de fase é um fenômeno óptico não linear caracterizado pela alteração do índice de refração de um meio devido a um feixe de luz, de alta intensidade, que se propaga através do meio (16). Esta variação de índice de refração resulta em um deslocamento na fase do pulso, gerando uma mudança do espectro de frequências do pulso. Considerando um pulso com perfil gaussiano e fase constante, sua intensidade em um tempo t é dada por

$$I(t) = I_0 e^{\left(-\frac{t^2}{\tau^2}\right)} e^{i(kx - \omega t)}$$
(2.15)

onde  $I_0$  é a intensidade de pico e  $\tau$  é o tempo no qual a intensidade cai pela metade do valor inicial (FWHM).

A fase instantânea do pulso é dada por

$$\phi(t) = \omega_0 t - kz = \omega_0 t - \frac{\omega_0}{c} n(I)L$$
(2.16)

onde k é o modulo do vetor de onda e L é o comprimento de propagação.

Sendo n dado pela Eq. 2.14, podemos calcular a frequência instantânea (13)  $\omega(t) = d\phi(t)/dt$ , obtendo:

$$\omega(t) = \frac{d\phi(t)}{dt} = \omega_0 - \frac{\omega_0}{c} n_2 L \frac{dI(t)}{dt}$$
(2.17)

Da combinação das Eqs. 2.15 e 2.17, tem-se

$$\omega(t) = \omega_0 - \frac{2\omega_0 L n_2 I_0}{c\tau^2} t * e^{\left(-\frac{t^2}{\tau^2}\right)}$$
(2.18)

Desse modo, depois de se propagar por uma distância L, o pulso sofre um desvio de frequência dependente do tempo, o que implica na criação de novas frequências no espectro do pulso incidente (alargamento espectral).

Adicionalmente, o pulso resultante apresenta uma varredura de frequências análoga à discutida no caso da dispersão. No caso presente, novas frequências são geradas no pulso durante a propagação, enquanto que no caso puramente dispersivo o conteúdo espectral mantém-se inalterado. Deve-se notar que a geração de novas frequências é uma consequência direta da existência de uma não linearidade no meio. A fim de se ilustrar o processo, na Fig. 2.1 está representada a variação da frequência instantânea  $\omega(t)$  para um pulso com perfil temporal de intensidade gaussiano ao se propagar por um meio com n<sub>2</sub> positivo.



**Figura 2.1 –** Ilustração da variação da frequência instantânea para um pulso gaussiano que se propaga em um meio com n<sub>2</sub> positivo. Fonte: Retirado de FERREIRA, P. H. D. (52).

Outro fato para ser observado é a troca de sinal do desvio de frequência ao longo do pulso. Para n<sub>2</sub> positivo, situação normal em meios transparentes, dI(t)/dt é positivo

na frente do pulso, sendo o desvio negativo, levando para frequências menores. Analogamente, na cauda do pulso dI(t)/dt é negativa, com o desvio positivo, levando a frequências maiores. Este resultado é de suma importância, pois tem sérias implicações em sistemas de compressão de pulsos. Por exemplo, em meios onde a dispersão é normal, as ondas de frequência menor propagam-se com maior velocidade se comparadas às de frequência maior. Com isso, quando se leva em conta o efeito da dispersão juntamente com o da automodulação de fase, o pulso sofre um alargamento temporal à medida que se propaga, Isso se dá por conta do afastamento entre a frente do pulso e a cauda, onde são geradas respectivamente frequências menores e maiores.

#### 2.2.6 Autofocalização

Além de uma variação de intensidade temporal, o feixe laser apresenta também um perfil transversal de intensidade (16). Este perfil (variação radial de intensidade do feixe) pode causar uma variação do índice de refração do meio não linear de acordo com a Eq. 2.14.

Considerando o perfil espacial de intensidade na seção transversal do feixe como um modo gaussiano  $TM_{00}$  (19), a alteração do índice de refração de um meio não linear será maior na região ao centro do eixo de propagação do que nas bordas. Com isso, forma-se uma lente induzida (lente Kerr) pela intensidade, levando o feixe a ser focalizado ou desfocalizado, dependendo do sinal de n<sub>2</sub>. Para o caso de n<sub>2</sub> positivo, forma-se uma lente convergente e o feixe é autofocalizado. Na Fig. 2.2 é ilustrado o efeito de autofocalização para um meio em que n<sub>2</sub> é positivo.



**Figura 2.2 –** Ilustração do efeito de autofocalização de um feixe gaussiano com frente de onda plana sobre um material. Fonte: Retirado de FERREIRA, P. H. D. (52).

#### 2.3 Relação entre tempo e frequência

A largura espectral e a duração temporal do pulso estão intimamente relacionadas pela transformada de Fourier (16), de acordo com

$$\varepsilon(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} E(\omega) e^{-i\omega t} d\omega$$
 (2.65)

$$E(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon(t) e^{i\omega t} dt \qquad (2.66)$$

A duração e largura espectral do pulso podem ser encontradas usando a definição estatística padrão (18):

$$\langle \Delta t \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} t |\varepsilon(t)|^2 dt}{\int_{-\infty}^{+\infty} |\varepsilon(t)|^2 dt}$$
(2.67)

$$\langle \Delta \omega^2 \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \omega^2 |E(\omega)|^2 d\omega}{\int_{-\infty}^{+\infty} |E(\omega)|^2 d\omega}$$
(2.68)

Podemos mostrar que estas quantidades se relacionam através da:

$$\Delta t \, \Delta \omega \geq \frac{1}{2} \tag{2.69}$$

Esta é uma relação clássica, que nos leva ao princípio de incerteza tempoenergia da mecânica quântica, criando importantes consequências no campo dos pulsos ultracurtos.

Para que se produza um pulso de luz com uma dada duração, se faz necessário o uso de uma banda espectral larga o suficiente. Um pulso de luz Gaussiano de duração de um picossegundo  $(10^{-12} \text{ s})$  tem uma banda espectral mínima de 441 MHz. Caso a frequência central  $v_0$  do pulso esteja na parte visível do espectro eletromagnético, por exemplo,  $v_0 = 4,84 \times 10^{14}$  Hz ( $\lambda = 620$  nm), a largura de banda em frequência relativa é  $\Delta v/v_0 \approx 10^{-3}$ . Contudo, para um pulso 100 vezes mais curto ( $\Delta t = 10$  fs)  $\Delta v/v_0 \approx 0,1$ . Como  $|\Delta\lambda/\lambda_0| = é \Delta v/v_0$ , a extensão do comprimento de onda é 62 nm, o que cobre 15% da janela visível do espectro.

A igualdade à ½ na Eq. 2.65 só pode ser obtida considerando um pulso Gaussiano. Este pulso é o que necessita de menos componentes espectrais para ser criado. Quando a igualdade é atingida, o pulso é denominado limitado por transformada de Fourier (LTF), pulso no qual todas as componentes de frequência possuem uma relação de fase linear entre si, sendo este o pulso de menor duração que se é possível obter como combinação das frequências utilizadas (17).

#### 2.4 Absorção multi-fotônica e Regra de Ouro de Fermi

Tendo em vista que neste trabalho estudamos o processo de fotocatálise da Rodamina B assistida pelo Dióxido de Titânio induzido via absorção de dois fótons, nesta seção apresentamos uma descrição de aspectos fundamentais referentes a este processo.
# 2.4.1 Equação de Schrödinger

Para calcular as taxas de absorção multifotônica usando mecânica quântica, partimos primeiramente da obtenção do resultado padrão para a taxa de absorção de um fóton, o qual será então generalizado para processos de ordens mais altas (3).

Assume-se que a função de onda atômica obedece à equação de Schrödinger dependente do tempo (20):

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r},t)}{\partial t} = \widehat{H}\psi(\mathbf{r},t)$$
(2.19)

na qual o Hamiltoniano  $\hat{H}$  é representado como

$$\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \widehat{V}(t) \tag{2.20}$$

onde  $\hat{H}_0$  é o Hamiltoniano do átomo livre e

$$\hat{V}(t) = -\mu \tilde{E}(t) \tag{2.21}$$

onde  $\hat{\mu} = -e\hat{r}$ , é a energia de interação com o campo óptico aplicado  $\tilde{E}(t)$ . Para simplificar, consideramos este campo como uma onda monocromática da forma

$$\tilde{E}(t) = Ee^{-i\omega t} + c.c.$$
(2.22)

que é ligada subitamente em t = 0

Assumimos que as soluções da equação de Schrödinger de um átomo livre são conhecidas e que as funções de onda associadas com os autovalores de energia podem ser representados por (3)

$$\psi_n(\mathbf{r},t) = u_n(\mathbf{r})e^{-i\omega_n t}$$
, sendo que  $\omega_n = E_n/\hbar$  (2.23)

Para que a Eq. 2.23 satisfaça a Eq. 2.19 (com  $\hat{H}$  igual a  $\hat{H}_0$ ) u<sub>n</sub> deve satisfazer a equação de Schrödinger independente do tempo

$$\widehat{H}_0 u_n(\mathbf{r}) = E_n u_n(\mathbf{r}) \tag{2.24}$$

Retornando ao problema geral de resolver a equação de Schrödinger na presença de um potencial de interação dependente do tempo V(t), temos:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r},t)}{\partial t} = \left(\widehat{H} + \widehat{V}(t)\right)\psi(\mathbf{r},t)$$
(2.25)

Dado que os autovetores de energia formam uma base completa, podemos expressar a solução da Eq. 2.25 como uma combinação linear destes autoestados, ou seja,

$$\psi(\mathbf{r},t) = \sum_{l} a_{l}(t) u_{l}(\mathbf{r}) e^{-i\omega_{l}t}$$
(2.26)

Aplicando a Eq. 2.26 na Eq. 2.25 encontramos

$$i\hbar \sum_{l} \frac{da_{l}}{dt} u_{l}(\mathbf{r}) e^{-i\omega_{l}t} + i\hbar \sum_{l} (-i\omega_{l}) a_{l}(t) u_{l}(\mathbf{r}) e^{-i\omega_{l}t} =$$
$$\sum_{l} a_{l}(t) E_{l} u_{l}(\mathbf{r}) e^{-i\omega_{l}t} + \sum_{l} a_{l}(t) \hat{V} u_{l}(\mathbf{r}) e^{-i\omega_{l}t}$$
(2.27)

Como  $E_l = \hbar \omega_l$  é possível demonstrar que o segundo e o terceiro termo se cancelam. A fim de simplificar ainda mais a expressão, multiplicamos ambos os lados, pela esquerda, por  $u_m^*$  (r) e integramos sobre todo o espaço. Utilizando a condição de ortonormalidade (3)

$$\int u_m^*(r)u_l(r)d^3r = \delta_{ml} \tag{2.28}$$

obtemos

$$i\hbar \frac{da_m}{dt} = \sum_l a_l(t) V_{ml} e^{-i\omega_{lm}t}$$
(2.29)

onde  $\omega_{lm} = \omega_l - \omega_m$ , sendo que

$$V_{ml} = \int u_m^*(r) \hat{V} u_l(r) d^3 r$$
 (2.30)

é o elemento de matriz do Hamiltoniano de interação  $\hat{V}$ . A Eq. 2.29 é a forma matricial da equação de Schrödinger.

Frequentemente, como no caso em que estamos analisando, a Eq. 2.29 não pode ser resolvida exatamente e necessita de solução por técnicas de perturbação. Introduzimos então um parâmetro de expansão  $\lambda$  que assumimos variar continuamente entre zero e um; o valor  $\lambda$ =1 corresponde à situação física que analisamos. Trocamos então V<sub>ml</sub> por  $\lambda$ V<sub>ml</sub> na Eq. 2.29 e expandimos  $a_m(t)$  em potências da interação de forma

$$a_m(t) = a_m^{(0)}(t) + \lambda a_m^{(1)}(t) + \lambda^2 a_m^{(2)}(t) + \cdots$$
 (2.31)

Igualando as potências de λ em cada lado da forma resultante da Eq. 2.29 obtemos o conjunto de equações

$$\frac{da_m^{(N)}}{dt} = (i\hbar)^{-1} \sum_l a_l^{(N-1)} V_{ml} e^{-i\omega_{lm}t}, N = 1, 2, 3, \dots$$
(2.32)

### 2.4.2 Absorção Linear

A Eq. 2.32 descreve a absorção linear quando colocamos N = 1, ou seja, corresponde a uma interação de primeira ordem com o campo. Considerando que na ausência do campo laser aplicado o átomo está no estado g (comumente o estado fundamental), temos

$$a_g^{(0)}(t) = 1, \ a_l^{(0)}(t) = 0 \ para \ l \neq g$$
 (2.33)

para qualquer instante t. Através das Eqs. 2.21 e 2.22, representamos V<sub>mg</sub> como

$$V_{mg} = -\mu_{mg} \left( E e^{-i\omega t} + E^* e^{i\omega t} \right)$$
(2.34)

A Eq. 2.32 se torna então

$$\frac{da_{m}^{(1)}}{dt} = -(i\hbar)^{-1}\mu_{mg} \left[ Ee^{i(\omega_{mg}-\omega)t} + E^{*}e^{i(\omega_{mg}+\omega)t} \right]$$
(2.35)

Esta equação pode ser integrada para fornecer

$$a_{m}^{(1)}(t) = -(i\hbar)^{-1}\mu_{mg} \int_{0}^{t} dt'^{\left[Ee^{i(\omega_{mg}-\omega)t'} + E^{*}e^{i(\omega_{mg}+\omega)t'}\right]} = \frac{\mu_{mg}E}{\hbar(\omega_{mg}-\omega)} \left[e^{i(\omega_{mg}-\omega)t} - 1\right] + \frac{\mu_{mg}E^{*}}{\hbar(\omega_{mg}+\omega)} \left[e^{i(\omega_{mg}-\omega)t} - 1\right]$$
(2.36)

A estrutura ressonante desta expressão está ilustrada esquematicamente na Fig. 2.3.



Figura 2.3 - (a) O primeiro termo na Eq. 2.36 descreve o processo de absorção de 1 fóton enquanto (b) o segundo termo descreve o processo de emissão estimulada. Fonte: Retirado de BOYD, R. W. (11).

Note que o primeiro termo nesta expressão pode se tornar ressonante para o processo de absorção de um fóton, e que (se o estado m estiver abaixo do estado g) o segundo termo pode se tornar ressonante para o processo de emissão estimulada. Para estudar a absorção por um fóton, negligenciaremos o segundo termo, procedimento conhecido como aproximação de onda girante (3). Uma vez que  $a_m^{(1)}(t)$  é a amplitude de probabilidade, a probabilidade  $p_m^{(1)}(t)$  de que o átomo esteja no estado m no instante t é dada por

$$p_{m}^{(1)}(t) = \left| a_{m}^{(1)}(t) \right|^{2} = \frac{\left| \mu_{mg} E \right|^{2}}{\hbar^{2}} \left| \frac{e^{i(\omega_{mg} - \omega)t} - 1}{\omega_{mg} - \omega} \right|^{2}$$
$$= \frac{\left| \mu_{mg} E \right|^{2}}{\hbar^{2}} \frac{4sin^{2}[(\omega_{mg} - \omega)t/2]}{(\omega_{mg} - \omega)^{2}} \equiv \frac{\left| \mu_{mg} E \right|^{2}}{\hbar^{2}} f(t)$$
(2.37)

onde

$$f(t) = \frac{4sin^{2}[(\omega_{mg} - \omega)t/2]}{(\omega_{mg} - \omega)^{2}}$$
(2.38)

Examinemos agora a dependência temporal desta expressão para valores grandes de interação. Podemos expressar f(t) como

$$f(t) = t^{2} \left(\frac{\sin^{2} x}{x^{2}}\right) \text{ onde } x \equiv \left(\omega_{mg} - \omega\right) t/2$$
(2.39)

Note ainda que o valor do pico de f(t) é  $t^2$ , mas a largura do pico central é da ordem de  $2\pi/t$ . Ainda, a área embaixo do pico central é da ordem de  $2\pi$ t, e para t muito grande a função apresenta um pico muito pronunciado. Estes fatos sugerem que, para t grande, f(t) é proporcional a t multiplicado por uma função delta de Dirac. De fato pode-se mostrar que (18)

$$\lim_{t \to \infty} f(t) = 2\pi t \delta \left( \omega_{mg} - \omega \right) \tag{2.40}$$

Assim, para t grande a probabilidade do sistema estar no nível superior m pode ser representada por

$$p_m^{(1)}(t) = \frac{|\mu_{mg}E|^2 t}{\hbar^2} 2\pi \delta \big(\omega_{mg} - \omega\big)$$
(2.41)

Este resultado é de alguma forma não natural devido à presença da função delta de Dirac no lado direito da equação. Nas situações fisicamente reais, a frequência de transição  $\omega_{mg}$  não é perfeitamente bem definida, mas se espalha em uma distribuição contínua por conta de vários mecanismos de alargamento de linha.

Esta consideração é normalmente feita alargando o estado final m em uma densidade de estados final  $\rho_f(\omega_{mg})$ , definida de tal forma que  $\rho_f(\omega_{mg})d\omega_{mg}$  é a probabilidade que a frequência de transição esteja entre  $\omega_{mg}$  e  $\omega_{mg} + d\omega_{mg}$ . No contexto de física atômica,  $\rho_f(\omega_{mg})$  é comumente conhecido como função de forma de linha atômica.

A densidade final de estados é normalizada de forma que

$$\int_0^\infty \rho_f(\omega_{mg}) \mathrm{d}\omega_{\mathrm{mg}} = 1 \tag{2.42}$$

Um exemplo bem conhecido de densidade final de estados é a função de forma de linha Lorentziana (18)

$$\rho_f(\omega_{mg}) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma/2}{\left(\overline{\omega}_{mg} - \omega_{mg}\right)^2 + (\Gamma/2)^2}$$
(2.43)

Sendo que  $\overline{\omega}_{mg}$  é a frequência central de transição e  $\Gamma$  é a largura à meia altura da distribuição em unidades de frequência angular. Para a transição alargada por um tempo de vida finito de seu estado superior,  $\Gamma$  é a taxa de decaimento populacional do estado superior.

Para a transição caracterizada por uma densidade final de estados, a probabilidade  $p_m^{(1)}(t)$  de se estar no nível superior, dada pela Eq. 2.41, é encontrada calculando a média sobre todos os possíveis valores da frequência de transição. Neste caso obtêm-se

$$p_m^{(1)}(t) = \frac{\left|\mu_{mg}E\right|^2 t}{\hbar^2} \int_0^\infty \rho_f(\omega_{mg}) 2\pi \delta(\omega_{mg} - \omega) d\omega_{mg}$$
$$= \frac{2\pi \left|\mu_{mg}E\right|^2 t}{\hbar^2} \rho_f(\omega_{mg} = \omega)$$
(2.44)

A notação  $\rho_f(\omega_{mg} = \omega)$  significa que a densidade de estados final deve ser calculada na frequência  $\omega$  da luz laser incidente. Uma vez que a probabilidade do átomo estar no estado superior cresce linearmente com o tempo, podemos definir a taxa de absorção linear como

$$R_{mg}^{(1)} = \frac{p_m^{(1)}(t)}{t} = \frac{2\pi |\mu_{mg}E|^2}{\hbar^2} \rho_f(\omega_{mg} = \omega)$$
(2.45)

Este resultado é um caso especial da Regra de Ouro de Fermi (3). Absorção linear é normalmente descrita em termos de uma seção de choque de absorção  $\sigma_{ma}^{(1)}(\omega)$  definida da forma

$$R_{mg}^{(1)} = \sigma_{mg}^{(1)}(\omega)I \tag{2.46}$$

sendo  $I = 2n\epsilon_0 c |E|^2$ . Por comparação com Eq. 2.45 calcula-se que

$$\sigma_{mg}^{(1)}(\omega) = \frac{\pi}{n\epsilon_0 c} \frac{|\mu_{mg}|^2}{\hbar^2} \rho_f(\omega_{mg} = \omega)$$
(2.47)

#### 2.4.3 Absorção de dois fótons

Tratemos agora do caso da absorção de dois fótons (A2F). Para isto, é necessário resolver o conjunto de Eqs. 2.32 para N = 1 e N = 2 a fim de obter a amplitude de probabilidade  $a_n^{(2)}(t)$  do átomo estar no nível n no tempo t. As convenções para nomear os vários níveis são mostradas na Fig 2.4. A estratégia é resolver a Eq. 2.32 primeiramente para N = 1, obtendo assim  $a_m^{(1)}(t)$ , que será então usada no lado direito da Eq. 2.32 com N = 2. De fato, a expressão que se obtém para  $a_m^{(1)}(t)$  é idêntica à da Eq. 2.33 deduzida do tratamento de absorção linear. Novamente negligenciaremos o segundo termo (que não leva à absorção de dois fótons). Além disso, expressamos V<sub>nm</sub> como segue:

$$V_{nm} = -\mu_{nm} \left( E e^{-i\omega t} + E^* e^{i\omega t} \right) \cong -\mu_{nm} E e^{-i\omega t}$$
(2.48)

Aqui desconsideramos a contribuição de frequência negativa para V<sub>nm</sub> por razões análogas àquelas descritas acima em conexão com a Eq. 2.36.



**Figura 2.4 –** Definição dos níveis de energias usados no cálculo da taxa de transição de dois fótons. Fonte: Retirado de BOYD, R. W. (11).

Sendo assim, temos

$$\frac{da_{n}^{(2)}(t)}{dt} = (i\hbar)^{-1} \sum_{m} a_{m}^{(1)}(t) V_{nm} e^{-i\omega_{mn}t}$$
$$= -(i\hbar)^{-1} \sum_{m} \frac{\mu_{nm}\mu_{mg}E^{2}}{\hbar(\omega_{mg}-\omega)} \left[ e^{i(\omega_{ng}-2\omega)t} - e^{i(\omega_{nm}-\omega)t} \right] \quad (2.49)$$

Em seguida, desconsideramos o segundo termo das chaves que descreve a resposta transiente do sistema, mas não leva à absorção de dois fótons. A equação resultante pode ser integrada diretamente para obter

$$a_{n}^{(2)}(t) = \sum_{m} \frac{\mu_{nm} \mu_{mg} E^{2}}{\hbar^{2}(\omega_{mg} - \omega)} \left[ \frac{e^{i(\omega_{mg} - 2\omega)t} - 1}{\omega_{ng} - 2\omega} \right]$$
(2.50)

Os cálculos seguem analogamente aos apresentados na absorção linear. A probabilidade de o sistema estar no nível n é dada por

$$p_n^{(2)}(t) = \left| a_n^{(2)}(t) \right|^2 = \left| \sum_m \frac{\mu_{nm} \mu_{mg} E^2}{\hbar^2(\omega_{mg} - \omega)} \right|^2 \left| \frac{e^{i(\omega_{mg} - 2\omega)t} - 1}{\omega_{ng} - 2\omega} \right|^2$$
(2.51)

Para t grande, a expressão se torna

$$p_n^{(2)}(t) = \left| \sum_m \frac{\mu_{nm} \mu_{mg} E^2}{\hbar^2 (\omega_{mg} - \omega)} \right|^2 2\pi t \delta \left( \omega_{ng} - 2\omega \right)$$
(2.52)

E se assumimos que o nível n se espalha em uma densidade de estados obtemos

$$p_n^{(2)}(t) = \left| \sum_m \frac{\mu_{nm} \mu_{mg} E^2}{\hbar^2(\omega_{mg} - \omega)} \right|^2 2\pi t \rho_f \left( \omega_{ng} = 2\omega \right)$$
(2.53)

Uma vez que a probabilidade do átomo estar no nível superior cresce linearmente com o tempo, podemos definir a taxa de transição para a absorção de dois fótons como

$$R_{ng}^{(2)} = \frac{p_n^{(2)}(t)}{t}$$
(2.54)

É conveniente reformular este resultado em termos da seção de choque de dois fótons, definida por

$$R_{ng}^{(2)} = \sigma_{ng}^{(2)}(\omega)I^2$$
(2.55)

Sendo  $I = 2n\epsilon_0 c|E|^2$  a intensidade do feixe de luz incidente. Encontramos que

$$\sigma_{ng}^{(2)}(\omega) = \frac{1}{4n^2\epsilon_0^2c^2} \left| \sum_m \frac{\mu_{nm}\mu_{mg}E^2}{\hbar^2(\omega_{mg}-\omega)} \right|^2 2\pi\rho_f(\omega_{ng}=2\omega)$$
(2.56)

Experimentalmente, seções de choque de dois fótons são normalmente descritas com intensidades medidas em fótons.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>. Com essa convenção, as Eqs. 2.55 e 2.56 precisam ser mudadas para

$$R_{ng}^{(2)} = \bar{\sigma}_{ng}^{(2)}(\omega)\bar{I}^2, \text{ onde } \bar{I} = \frac{2n\epsilon_0 c}{\hbar\omega}|E|^2$$
(2.57)

sendo

$$\bar{\sigma}_{ng}^{(2)}(\omega) = \frac{\omega^2}{4n^2\epsilon_0^2 c^2} \left| \sum_m \frac{\mu_{nm}\mu_{mg}E^2}{\hbar^2(\omega_{mg}-\omega)} \right|^2 2\pi\rho_f \left( \omega_{ng} = 2\omega \right)$$
(2.58)

Podemos realizar uma estimativa numérica de  $\bar{\sigma}^{(2)}$  assumindo que um único nível domina a soma na Eq. 2.58 e, além disso, que a transição de um fóton é altamente não ressonante de forma que  $\omega_{mg} - \omega \approx \omega$ . Considerando ainda que a frequência do laser está sintonizada com o pico da ressonância de dois fótons, de forma que  $\rho_f(\omega_{ng} = 2\omega) \approx (2\pi\Gamma_n)^{-1}$ , onde  $\Gamma_n$  é a largura do nível n obtemos o

$$\bar{\sigma}_{ng}^{(2)} \approx \frac{|\mu_{nm}\mu_{mg}|^2}{4\epsilon_0^2 \hbar^2 c^2 \Gamma_n}$$
(2.59)

Para calcular essa expressão, assumimos que ambos  $\mu_{nm} e \mu_{mg}$  são da ordem de  $ea_0 = 8x10^{-30}cm$  e que  $\Gamma_n = 2\pi(1x10^{13}) rad/s$ . Desta forma, encontramos

$$\bar{\sigma}_{ng}^{(2)} \approx 2.5 x 10^{-58} \frac{m^4 s}{f \circ ton^2}$$
 (2.60)

Este valor está em acordo com a magnitude dos valores experimentalmente reportados em (21) para vários fluoróforos moleculares. Contudo, pode haver uma variação considerável nos valores de seções de choque de dois fótons moleculares. Drobizhev et al. (22) reportaram uma seção de choque de dois fótons da ordem de 1.1 X10<sup>-54</sup> m<sup>4</sup>s/fóton<sup>2</sup> em moléculas dendriméricas.

Os resultados obtidos nesta sessão podem ser generalizados para processos de ordens maiores (3). Obtemos desta forma o seguinte conjunto de equações:

$$R_{mg}^{(1)} = \left|\frac{\mu_{mg}E}{\hbar}\right|^2 2\pi\rho_f \left(\omega_{mg} - \omega\right)$$
(2.61)

$$R_{ng}^{(2)} = \left| \sum_{m} \frac{\mu_{nm} \mu_{mg} E^2}{\hbar^2(\omega_{mg} - \omega)} \right|^2 2\pi \rho_f \left( \omega_{ng} - 2\omega \right)$$
(2.62)

$$R_{og}^{(3)} = \left| \sum_{mn} \frac{\mu_{on} \mu_{nm} \mu_{mg} E^3}{\hbar^3 (\omega_{ng} - 2\omega) (\omega_{mg} - \omega)} \right|^2 2\pi \rho_f (\omega_{og} - 3\omega)$$
(2.63)

$$R_{pg}^{(4)} = \left| \sum_{omn} \frac{\mu_{po} \mu_{on} \mu_{nm} \mu_{mg} E^4}{\hbar^4 (\omega_{og} - 3\omega) (\omega_{ng} - 2\omega) (\omega_{mg} - \omega)} \right|^2 2\pi \rho_f (\omega_{pg} - 4\omega)$$
(2.64)

#### 2.5 Controle coerente

O princípio fundamental do controle coerente em processos de absorção de dois fótons, por exemplo, baseia-se no fato de que existe uma série de pares de fótons ( $\omega_1 + \omega_2$ ), cuja soma de energias é igual a da ressonância de dois fótons. Uma vez que o pulso de fs tem uma largura de banda  $\Delta \omega$ , distintos pares de fótons podem satisfazer a transição, ou seja, existem diferentes caminhos possíveis para induzir o processo não linear, como ilustrado na Fig. 2.5.



Fig. 2.5 - Influência da largura de banda do laser em uma transição via dois fótons. Fonte: elaborado pelo autor

Se a fase entre os pares de fótons dos diferentes caminhos puder ser escolhida adequadamente, processos de interferência construtiva ou destrutiva podem ocorrer, levando à maximização ou à minimização da probabilidade de transição. A equação que descreve a probabilidade de transição via A2F em um sistema atômico com frequência de transição  $\omega_0$  é (6):

$$S_2 \propto \left| \int_{-\infty}^{+\infty} E(\omega_0/2 - \Omega) E(\omega_0/2 + \Omega) d\Omega \right|^2$$
(2.66)

Na Eq. 2.66,  $\Omega$  representa as frequências do laser de bombeio e E( $\omega$ ) representa o campo elétrico da componente espectral de frequência  $\omega$ , sendo descrito por  $E(\omega) = A(\omega)e^{i\phi(\omega)}$ , A( $\omega$ ) é a amplitude desta componente e  $\Phi(\omega)$  a fase espectral desta. A Eq. 2.66 nos mostra que a transição via A2F acontece para todas as combinações de fótons do pulso de incidência, tais que a soma da energia dos dois seja igual à energia da transição atômica,  $\hbar\omega_0$ . Desta forma, todas as componentes espectrais do pulso podem contribuir para a transição via A2F, sendo necessário apenas tomar a fase  $\Phi(\omega)$  apropriada para cada uma delas. Assim, utilizando um laser de fs podemos, através do sistema de formatação de pulsos, encontrar uma configuração espectral das fases do pulso que maximize o efeito não linear em questão. Quanto mais curto o pulso de fs, maior será a sua largura de banda  $\Delta \omega$  e, consequentemente, melhor o controle quântico da interação da luz com a matéria. Por esta razão, utilizamos um sistema laser de Ti:Safira, em torno de 790 nm, com uma banda espectral de 30 nm, os pulsos LTF deste sistema são de 22 fs.

# **3 - MATERIAIS E MÉTODOS**

#### 3.1 Fotocatálise da Rodamina B assistida por Dióxido de Titânio

Processos de catálise, em geral, são aplicados para a obtenção de maior eficiência e menor geração de subprodutos em reações químicas (23). Recentemente, avanços em processos de fotocatálise tem indicado sua potencialidade para a realização de fotocatálise seletiva (24). As reações catalisadas pela irradiação de luz são processos que, em geral, usam materiais semicondutores, sendo Dióxido de Titânio (TiO<sub>2</sub>) o semicondutor mais utilizado neste tipo de processo.

A Rodamina B (Rh-B), cuja estrutura molecular é apresentada na Fig. 3.1, é um corante xanteno (três anéis aromáticos agrupados) catiônico, sendo bastante usado como meio ativo para laser, marcador fluorescente e como corante na indústria (25). Em geral, corantes orgânicos, quando submetidos a processos de degradação levam à formação de subprodutos com ação carcinogênica (26)(27). Por esta razão, processos oxidativos avançados (POA) vêm sendo estudados para produzir a degradação deste tipo de corante (28)(29)(30), com menor impacto possível. Este tipo de processo se baseia na ação de oxidantes fortes (elementos com reatividade elevada), tais como radicais hidroxila (HO•), gerados a partir da ação do dióxido de titânio. Como consequência do forte poder oxidativo, resultado da ação de pares elétron-buraco criados na superfície do dióxido de titânio e subsequente produção de oxidantes (31), gera-se substâncias mineralizadas.



Figura 3.1 – Estrutura molecular da Rodamina B. Retirado de pt.wikipedia.org/wiki/Rodamina (49).

O TiO<sub>2</sub> é um material não-tóxico que apresenta alta resistência química e tem baixo custo (26)(32). Em geral, o TiO<sub>2</sub> é encontrado em três estruturas cristalinas distintas, denominadas de anatase, rutila e brookite, as quais são ilustradas na Fig. 3.2. A rutila é a forma mais estável destas estruturas, sendo que as demais são convertidas para essa forma mediante aquecimento.



Figura 3.2 – Estruturas cristalinas do TiO<sub>2</sub> (titânio em amarelo e oxigênio em branco): (a) anatase, (b) rutila e (c) brookite. Fonte: Retirado de http://www.geocities.jp/ohba\_lab\_ob\_page/structure6.html (50).

A energia de *gap* do TiO<sub>2</sub> na forma rutila é 3.0 eV (33). Portanto, a promoção do processo oxidativo se dá pela excitação do TiO<sub>2</sub> com luz na região do ultravioleta (34). Basicamente, quando o semicondutor é irradiado com luz de comprimento de onda menor que aproximadamente 380 nm, elétrons da banda de valência são excitados para a banda de condução. Em consequência, buracos são formados na superfície do semicondutor, os quais podem reagir com oxigênio, água e íons hidróxido para formar radicais hidroxila (23). Além disso, radicais superóxidos e perhidroxila são formados da reação dos elétrons excitados com moléculas de oxigênio. Este processo é indicado esquematicamente na Fig. 3.3. As espécies de oxigênio, altamente reativas, produzidas por esse processo reagem com os compostos orgânicos presentes, resultando em uma extensiva oxidação dos mesmos (fotocatálise). Na maior parte dos casos, o dióxido de carbono é o produto final da oxidação em processos fotocatalíticos mediados por TiO<sub>2</sub>.



**Figura 3.3 -** Criação de radicais livres pelo TiO<sub>2</sub> mediante irradiação com luz UV. Fonte: elaborado pelo autor.

Além do processo anteriormente descrito, oxidação mediada pelo TiO<sub>2</sub> em corantes orgânicos pode ocorrer pelo processo de foto-sensibilização. Neste processo, o corante orgânico (Rh-B) adsorvido pelo TiO<sub>2</sub> absorve luz visível, tornando-se fotoquimicamente excitado, transferindo um elétron para a partícula semicondutora (35). Em contrapartida, o semicondutor reduz o oxigênio molecular para formar um radical superoxido aniônico. O radical catiônico gerado pelo corante sofrerá uma reação de degradação, possivelmente com outras moléculas de corante, com o superoxido aniônico, ou outras espécies de oxigênio ativas que possam ter sido geradas.

### 3.2 Espectroscopia Não Linear

Ao se empregar pulsos ultracurtos como fonte de excitação, diversos processos ópticos não lineares podem ser observados, apesar de terem, por natureza, uma probabilidade muito baixa de ocorrência (3). Mesmo sendo transparente para um dado comprimento de onda, um material pode ser excitado por diversos processos, tais como transferência de energia, relaxação cruzada ou também absorção multifotônica (36). No caso desta última, é importante salientar que técnicas de medição da seção de choque de absorção estão bem consolidadas,

inclusive em nosso laboratório. O espectro de absorção não linear está normalmente relacionado com o linear, apresentando bandas de absorção nos comprimentos de onda correspondentes à metade do comprimento de onda dos níveis energéticos, para materiais que apresentem esse mecanismo permitido.

Para entendermos o mecanismo de excitação tanto da Rh-B quanto do TiO<sub>2</sub> quando submetidos a pulsos de femtossegundos operando em torno de 790 nm, foi necessário estudar seu processo de absorção multifotônica. Para tal foi utilizada a técnica de varredura Z.

### 3.2.1 Varredura-Z

A técnica de varredura-Z (37)(38) permite a determinação tanto da refração quanto da absorção não linear em materiais. Num experimento de varredura-Z refrativo, o que se mede é a potência transmitida através de uma abertura, quando um feixe gaussiano focalizado atravessa uma amostra que se move ao longo do seu eixo de propagação (Fig. 3.4). Para a eliminação de efeitos lineares, a potência transmitida para a amostra numa dada posição z é dividida pela potência transmitida quando a amostra está distante do foco, onde os efeitos não lineares não estão presentes. Tal quantidade é denominada transmitância normalizada  $T(z) = P(z)/P(z_{\infty})$ . Assim, o resultado observado é uma curva da transmitância normalizada em função da posição z da amostra (39), conforme ilustra a Fig. 3.4 (a). Neste caso a técnica esta baseada em princípios de distorção espacial do feixe.



**Figura 3.4 –** (a) Técnica de varredura-z refrativa. A linha vermelha ilustra o resultado para  $n_2$  > 0, enquanto a linha azul para  $n_2 < 0$ . (b) Técnica de varredura-z absorciva (remoção da abertura) e sua curva característica para processo de A2F. Fonte: elaborado pelo Grupo de Fotônica do IFSC.

Consideremos um meio tipo Kerr ( $n=n_0+n_2I$ ), e analisando a curva de transmitância normalizada (Fig. 3.4 (a)), pode-se determinar o índice de refração não linear  $n_2$ . A sensibilidade da técnica à refração não linear deve-se inteiramente à abertura e sua remoção elimina o efeito. Contudo, com a remoção da abertura (S=1), a técnica de varredura-Z ainda será sensível à absorção não linear (40).

No experimento de varredura-Z absortiva (Fig. 3.4 (b)), o que se mede é a potência total transmitida em função da posição da amostra em relação ao foco de um feixe gaussiano. Novamente, o resultado observado é uma curva da transmitância normalizada em função da posição z da amostra (Fig. 3.4 (b)). Para uma não linearidade absorciva, o campo da luz induz uma dependência do coeficiente de absorção com a intensidade,  $\alpha = \alpha_0 + \beta I$ , onde *I* é a intensidade do feixe laser,  $\alpha_0 e \beta$  são, respectivamente, os coeficientes de absorção linear e não-linear (dois fótons no presente caso). No ponto focal, a intensidade do feixe é máxima, para o caso de um processo de absorção de dois fótons (A2F) a transmitância do feixe é mínima. Desta forma, monitorando a mudança na transmitância do feixe à medida que a amostra é transladada em torno do plano focal gera-se uma assinatura de varredura-Z absorciva, conforme ilustra a Fig. 3.4 (b). Para pequenas não linearidades, a transmitância obtida pela varredura-Z absorciva (fenda aberta) pode ser escrita como (37):

$$T(z) = \frac{1}{\sqrt{\pi}q_o(z,0)} \int_{-\infty}^{\infty} \ln\left[1 + q_o(z,0)e^{-\tau^2}\right] d\tau$$
(3.1)

com,

$$q_o = \beta I_o L \left( 1 + \left( z^2 / z_o^2 \right) \right)^{-1}$$
(3.2)

sendo *L* o comprimento da amostra,  $z_0$  parâmetro de Rayleigh (13), *z* a posição da amostra e  $l_0$  a intensidade do pulso no plano focal. Assim, uma vez que uma assinatura varredura-Z absortiva é obtida, o coeficiente de A2F,  $\beta$ , pode ser encontrado através do ajuste da Eq. 3.1 aos dados experimentais. A seção de choque de A2F,  $\delta$ , pode ser obtida através da expressão  $\delta = hv\beta/N$ , onde N é o número de moléculas por cm<sup>3</sup> e hv a energia do fóton. Geralmente  $\delta$  é expresso em unidades de Göppert-Mayer (GM), com 1 GM = 1x10<sup>-50</sup> cm<sup>4</sup>\*s\*moléculas<sup>-1</sup>\*fóton<sup>-1</sup>. Outras expressões devem ser usadas para o ajuste de processos multifotônicos de ordem mais alta (41).

Devemos enfatizar que diferentes condições experimentais podem gerar diferentes tipos de resposta. Primeiramente, o comprimento de onda do laser utilizado é muito importante. Como se sabe, a susceptibilidade de terceira ordem depende fortemente do comprimento de onda e, nas proximidades de uma banda de absorção, ocorre um aumento do efeito devido à ressonância. A taxa de repetição e a duração do pulso do laser têm também grande importância. Mecanismos não lineares diferentes contribuem de maneira diferente para a susceptibilidade de terceira ordem de sua taxa de repetição podem auxiliar na compreensão do mecanismo não linear (42).

A técnica de varredura-Z implementada em nosso laboratório usa como fonte de excitação o sistema laser CPA (*Chirped Pulse Amplification*) Clark (150 fs, 775 nm e 1 kHz), bem com um amplificador paramétrico (120 fs, 450 nm – 2200 nm e 1 kHz).

## 3.3 Sistema Dragon

Para a realização dos experimentos de controle coerente, utilizamos um sistema laser amplificado de múltiplas passagens (Dragon® - KMLabs). Como semente para este amplificador utilizamos pulsos gerados por um oscilador de Ti:Safira excitado por um laser *Verdi* 5 W (532 nm), o qual fornece na saída um feixe com 500 mW de potência média, a uma taxa de repetição de 86 MHz, ou seja, pulsos com aproximadamente 5 nJ de energia. Como caracterização inicial do oscilador de Ti:Safira apresentamos seu espectro na Fig. 3.5. Como podemos observar, o oscilador apresenta uma banda de 50 nm a meia altura, e comprimento de onda central em torno de 780 nm.



**Figura 3.5** - Espectro dos pulsos do oscilador laser semente do Dragon®. Fonte: elaborado pelo Grupo de Fotônica do IFSC.

O pulso semente é então direcionado para o sistema de amplificação (Dragon). Depois de alargado temporalmente pelo *stretcher* (até aproximadamente 200 ps), a taxa de repetição é reduzida através de uma célula Pockels para 1 KHz. Depois desse estágio, o pulso entra no amplificador de múltiplas passagens, onde um cristal de Ti:Safira é mantido a uma pressão de 7,5x10<sup>-3</sup> Pa e a uma temperatura de 35 K. Esse cristal é excitado por um laser pulsado de nanossegundos (Evolution – Coherent) operando em 532 nm com 20 W de potência média. Depois de passar 11 vezes pelo cristal, o pulso amplificado é comprimido temporalmente antes de sair

do sistema com aproximadamente 1,2 W de potência média. Sendo assim, a energia por pulso é:

$$E_p = \frac{\overline{P}}{T_R} = \frac{1.2 W}{1 \ KHz} = 1.2 \ mJ \tag{3.3}$$

O espectro da saída do pulso amplificado é mostrado na Fig. 3.6



**Figura 3.6 -** Espectro do pulso de saída do sistema Dragon®. Fonte: elaborado pelo Grupo de Fotônica do IFSC.

Com essa banda espectral ( $\Delta\lambda$  = 30 nm) podemos calcular que o pulso, limitado por transformada de Fourier, possuirá uma duração temporal de aproximadamente 22 fs. A intensidade de pico obtida por um laser pulsado, considerando o feixe gaussiano, é dada por:

$$I_p = \frac{\overline{E}}{\pi w_0^2 \tau} \tag{3.4}$$

onde  $w_0$  é a cintura do feixe no foco e  $\tau$  é a duração do pulso. Dessa maneira, se focalizarmos esse pulso em 10 µm, por exemplo, obteremos uma intensidade de pico da ordem de  $10^{20}$  W/m<sup>2</sup>.

## 3.4 Formatação de pulsos

Uma característica intrínseca de pulsos ultracurtos é sua larga banda espectral, a qual pode ser explorada na formatação de pulsos, através da manipulação da fase de suas componentes espectrais. Pulsos de fs são difíceis de serem manipulados diretamente no domínio temporal, uma vez que tem duração extremamente curta. Porém, a manipulação destes pulsos no domínio espectral é factível. Com o uso de telescópios e elementos dispersivos (redes de difração ou prismas), é possível separar espacialmente as diferentes componentes espectrais do pulso (6).

Uma vez separadas as componentes espectrais do pulso por uma grade de difração, o pulso é direcionado para o modulador espacial de luz (SLM). Este dispositivo possui 640 elementos (pixels) de cristal líquido, que são capazes de modificar a fase relativa entre cada componente espectral. Cada um dos pixels se conecta a um eletrodo independente. A função dos eletrodos é aplicar uma tensão (0-10 V), que altera a orientação das moléculas de cristal líquido.

Ao ser mudada a orientação das moléculas, o índice de refração é alterado localmente para uma dada polarização da luz, mudando então o caminho óptico para a luz polarizada nesta direção, como ilustra a Fig. 3.7. Com isso é possível atrasar ou adiantar certo comprimento de onda em relação ao outro, modificando o perfil temporal do pulso.



Figura 3.7 – Ilustração de funcionamento de um pixel do SLM. Fonte: Retirado de WOLLENHAUPT, M. (43)

O tamanho do pixel do SLM é de 100 µm e a grade possui 600 linhas/mm. Cada um dos grupos de comprimento de onda incide em um determinado pixel do SLM. Dado que o sistema é fixo, não há variação entre grupos de comprimento de onda e pixels, sendo assim, é possível controlar individualmente cada uma das componentes espectrais, impondo uma modulação desejada ao pulso, conforme está representado na Fig. 3.8.



Figura 3.8 – Representação do funcionamento do SLM. Fonte: Retirado de WOLLENHAUPT, M. (43)

A configuração de componentes ópticos e SLM utilizada no formatador de pulsos implementado neste trabalho (ver Fig. 3.9) é denominada sistema reflexivo. Nesta configuração, após incidir em uma grade de difração e em um espelho esférico para colimação, o pulso atravessa o SLM sendo logo em seguida retrorefletido por um espelho plano, passando novamente por todos os componentes do sistema.



Figura 3.9 - Configuração reflexiva do SLM e montagem em nosso laboratório. Fonte: Retirado de FERREIRA, P. H. D. (52).

Esta configuração apresenta algumas vantagens, tais como facilidade de alinhamento, pois uma vez alinhado o feixe até o SLM, o feixe retrorefletido estará alinhado, além de duplicar a capacidade de modulação do SLM, uma vez que o feixe passa duas vezes pelo modulador durante o processo de formatação.

# 3.5 Preparação das amostras

Preparamos inicialmente soluções de Rh-B em metanol (concentrações de  $10^{-5} - 10^{-4}$  mol/L) e suspensões de TiO<sub>2</sub> em água destilada (concentrações de 0,1 - 2 mg/mL), sendo estas colocada em um agitador magnético por 2 horas para garantir a homogeneização. Os dois componentes foram adicionados a uma cubeta de quartzo (2 mm de caminho óptico), na proporção 1:1:3 (Rh-B:TiO<sub>2</sub>:água

destilada). O espectro de absorção linear desta amostra foi medido em um espectrômetro (Shimadzu UV 1800) e é apresentado na Fig. 3.10. Para as medidas apresentadas neste trabalho utilizamos a concentração de 10<sup>-4</sup> mol/L de Rh-B e 0,1 mg/mL de TiO<sub>2</sub>.



Figura 3.10 - Absorbância normalizada da Rh-B em metanol. Fonte: elaborado pelo autor.

## 3.6 Medidas da degradação induzida por pulsos de femtossegundos.

Para monitorar a degradação da Rh-B induzida pela irradiação com pulsos de femtossegundos, formatados ou não, foi medida a fluorescência excitada por dois fótons da amostra, conforme ilustra o esquema apresentado na Fig. 3.11.A Rh-B é transparente para o comprimento de onda do laser (790 nm), entretanto, possui uma banda de absorção de dois fótons nesta faixa do espectro. Com isso, a amostra é excitada via absorção de dois fótons, emitindo luz em torno de 580 nm, fornecendo informação unicamente sobre as moléculas que estão sendo irradiadas naquele instante. Nesta medida, o laser é focalizado por uma lente de foco 10 cm. A cubeta com amostra foi posicionada a 2 cm do ponto focal , de forma a obtermos um feixe com raio de 1 mm na amostra. Desta maneira, as intensidades utilizadas eram da ordem de 110 GW/cm<sup>2</sup> (limite superior), garantindo que não houvesse geração de luz branca na amostra durante os experimentos. A fluorescência foi coletada

lateralmente por uma fibra óptica acoplada a um espectrômetro (Ocean Optics HR 2000+).



Figura 3.11 - Esquema da vista superior do aparato de detecção de fluorescência empregado nas medidas. Fonte: elaborado pelo autor.

Um programa em LabView® foi desenvolvido para coletar a fluorescência das amostras, que era medida a cada 1 minuto, tendo sido feitas médias de 300 medidas, com um tempo de integração de 20 ms para cada medida. As energias de pulso utilizadas foram 70 µJ, 100 µJ e 125 µJ. Os pulsos utilizados nos experimentos, formatados ou não, foram caracterizado através da técnica FROG (44).

# 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme descrito no Capítulo 3, o aparato para estudar a fotodegradação do sistema Rh-B/TiO<sub>2</sub> utiliza, como fonte de excitação, pulsos de aproximadamente 40 fs operando em 790 nm, a uma taxa de repetição de 1 kHZ (amplificador Dragon). Foi realizada a compressão temporal do pulso pela modificação do espaçamento entre as grades de difração do compressor do sistema Dragon. Este processo, embora não elimine todas as componentes de alargamento da fase espectral, é capaz de eliminar a dispersão de segunda ordem, a mais crítica para o alargamento do pulso. Para uma eliminação completa da fase espectral e obtenção do pulso LTF é necessário utilizar rotinas de maximização controladas por computador aplicadas ao SLM. Portanto, o pulso utilizado foi aquele de menor duração possível de ser obtido aprimorando o alinhamento do sistema. Este pulso foi denominado de menor duração alcançada (MDA).

As amostras (preparadas conforme descrito no Capítulo 3) foram irradiadas com o pulso MDA. Na Fig. 4.1 (a) apresentamos o traço FROG experimental do pulso utilizado. A Fig. 4.1 (b) mostra o espectro e a fase espectral do pulso, reconstruídos a partir do traço FROG. Como podemos observar, o pulso apresenta uma fase espectral com flutuações muito pequenas.



Figura 4.1 – (a) Traço FROG do pulso MDA proveniente do sistema laser Dragon utilizado em nossas medidas (b) Espectro (em preto) e fase espectral (vermelho) reconstruídos a partir do traço FROG obtido para o pulso MDA. Fonte: elaborado pelo autor.

Para analisar a viabilidade de utilizar o sistema amplificador Dragon como fonte de excitação para absorção multifotônica, realizou-se medidas de Varredura-Z,

conforme descrito no Capítulo 3. Nesta medida, para cada comprimento de onda de excitação se obtêm uma curva experimental como a mostrada na Fig. 4.2 (a). A curva linha vermelha nesta figura representa o ajuste teórico obtido, a partir da qual se obtém o espectro de absorção de dois fótons para o comprimento de onda empregado. Utilizando um Amplificador Paramétrico Óptico (APO) varia-se o comprimento de onda, resultando no espectro de absorção de dois fótons do material estudado, retratado na curva pontilhada da Fig. 4.2 (b).



Figura 4.2 - (a) Curva de Varredura-Z experimental (pontilhado) e o ajuste dos pontos (contínua) para a Rh-B em 850 nm. (b) Espectro de absorção linear (preta) e espectro de absorção de dois fótons (pontilhada + vermelha) da Rh-B em metanol. Fonte: elaborado pelo autor.

É possível observar na Fig. 4.2 (b) que na região estudada a Rh-B apresenta três picos de absorção de dois fótons (700 nm, 855 nm e 990 nm), que estão relacionados à picos de absorção linear (350 nm, 420 nm e 500 nm).

A Rh-B não apresenta absorção linear em 790 nm, além de apresentar uma absorção não linear de 113 GM neste comprimento de onda. O espectro medido está em bom acordo com o que existe na literatura (45). Para o TiO<sub>2</sub>, por sua vez, não foi possível medir a absorção não linear para a suspensão. Na literatura encontra-se estes valores para o TiO<sub>2</sub> cristalino (46). Baseado nestes valores, fizemos uma estimativa para a concentração da suspensão utilizada nos experimentos e concluímos que é irrisória, sendo, portanto a Rh-B a única absorvedora da luz laser do sistema Dragon. Além disso, toda a absorção de energia luminosa é proveniente de efeitos não lineares.

Na Fig. 4.3 apresentamos o resultado da fotodegradação da solução de Rh-B com o pulso MDA para duas diferentes energias de pulso. Nesta figura é possível observar que para estas energias de pulso houve uma queda no sinal de

fluorescência de aproximadamente 8 %. Além disso, observamos também que esta diminuição do sinal de fluorescência é a mesma para todas as energias de pulsos utilizadas (70 – 140 µJ), considerando a flutuação observada para o sinal (aproximadamente 2 %).



**Figura 4.3 –** Sinal de fluorescência da Rh-B em 580 nm, irradiada com o pulso MDA de energias de 70 e 100 µJ. Fonte: elaborado pelo autor.

A seguir, na Fig. 4.4, é apresentado o resultado para a amostra contendo Rh-B e TiO<sub>2</sub>, obtido para uma irradiação com energia de 140  $\mu$ J. Como pode ser observado, a queda na fluorescência apresentada pela mistura com TiO<sub>2</sub> foi da ordem de 8 %, similar a observada para a amostra contendo apenas Rh-B (Fig. 4.3). Embora diferentes energias de pulso (70  $\mu$ J - 140  $\mu$ J) e concentrações de TiO<sub>2</sub> (0,3 mg/mL – 1 mg/mL) tenham sido testadas, sempre observamos o mesmo comportamento, ou seja, a presença de TiO<sub>2</sub> não levou a uma maior queda no sinal de fluorescência e, portanto, ao aumento da fotodegradação da Rh-B.



**Figura 4.4 –** Sinal de fluorescência da Rh-B em 580 nm com a adição do catalisador TiO<sub>2</sub>, irradiada com o pulso MDA de 140 µJ. Fonte: elaborado pelo autor.

Para avaliarmos a natureza dos resultados observados nas Figs. 4.3 e 4.4, na Fig. 4.5 apresentamos um resultado típico da flutuação do laser de excitação (sistema Dragon) obtida para um período de 35 minutos. Este resultado nos mostra que, para um período da ordem do que utilizamos nos experimentos de fotodegradação, as flutuações do laser de excitação são da ordem de 5 %, ou seja, da mesma magnitude do sinal observado para a queda da fluorescência (Fig. 4.3 e 4.4).



Figura 4.5 – Sinal de espalhamento da luz laser em 790 nm, nas mesmas condições de posicionamento e focalização os experimentos. Fonte: elaborado pelo autor.

Desta forma, os resultados apresentados na Figs. 4.3 e 4.4 mostram uma diminuição do sinal de fluorescência de Rh-B, com ou sem a adição de TiO<sub>2</sub>, de

aproximadamente 8 % após 45 minutos irradiação. Embora seja perceptível uma tendência de queda com o tempo para todas as curvas, os valores finais obtidos para o decaimento da fluorescência são muito próximos àqueles observados para a flutuação típica do laser em um período equivalente, conforme ilustrado na Fig. 4.5. Sendo assim, a partir de nossos resultados, não é possível afirmar se realmente há o processo de fotodegradação, uma vez que o nível de flutuação do laser de excitação é da mesma ordem do sinal observado. Ainda, nossos resultados (Fig. 4.3 e 4.4) também indicam que a presença de TiO<sub>2</sub> não assiste o processo de fotodegradação da Rh-B. Uma vez que a fotodegradação de Rh-B assistida por TiO<sub>2</sub> é bem estabelecida quando excitada via absorção linear (47), estes resultados sugerem que tal mecanismo parece bastante ineficiente via absorção não linear, dada a baixa seção de choque de dois fótons tanto da Rh-B (45) quanto do TiO<sub>2</sub> (46).

Concomitantemente com a medida da fluorescência da amostra em torno de 580 nm, coletávamos também radiação em 790 nm, proveniente do espalhamento da luz do laser de excitação pela amostra. Um espectro típico do sinal medido é ilustrado na Fig. 4.6, onde é possível observar os dois picos, ou seja, a emissão da amostra e o espalhamento do laser. É interessante observar que o sinal de espalhamento do laser, em 780 nm, é aproximadamente 20 vezes maior que o sinal de fluorescência da Rh-B. Cabe ressaltar que as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> em água formam uma suspensão que, embora seja translúcida, provoca um considerável espalhamento de luz.



**Figura 4.6 –** Sinal coletado pelo espectrômetro através da fibra óptica para a amostra de Rh-B e TiO<sub>2</sub>. Fonte: elaborado pelo autor.

Durante a realização dos experimentos de fotodegradação, nos quais monitorávamos a emissão em 580 nm, observamos que o pico de espalhamento do laser (790 nm) diminuía de maneira sistemática ao longo do tempo, como pode ser observado na Fig. 4.7 para uma energia de excitação de 125 µJ. Neste caso, há uma queda de aproximadamente 30 % na intensidade do sinal de espalhamento, ou seja, um valor ao menos três vezes maior do que a flutuação do laser (Fig. 4.5) e do que a queda de fluorescência da Rh-B (Fig. 4.4). Portanto, estes resultados indicam que algum fenômeno está de fato influenciando o espalhamento de luz pelo TiO<sub>2</sub>. Esse experimento foi repetido diversas vezes, sendo reprodutível. Verificamos ainda que este efeito ocorre apenas no volume de suspensão irradiado, uma vez que após agitação da solução obtínhamos o mesmo sinal de espalhamento observado no início do processo de irradiação.



**Figura 4.7 –** Sinal de espalhamento da luz laser em 790 nm para irradiação com pulso MDA de 125 µJ. Fonte: elaborado pelo autor.

Uma vez que não foi observada fotodegradação multifotônica na Rh-B, com ou sem a presença do catalisador TiO<sub>2</sub>, nos concentramos em investigar o fenômeno por trás da queda da intensidade do espalhamento do laser pelas nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. Para tal, irradiamos a amostra de TiO<sub>2</sub> com o pulso MDA, bem como com pulsos formatados, usando como máscara de fase funções senoidais dadas por:

$$\varphi(\omega) = \alpha \cos(\gamma(\omega - \omega_0) - \delta) \tag{4.1}$$

na qual  $\alpha$  é a amplitude de modulação,  $\gamma$  é a frequência da modulação e  $\delta$  é a posição relativa da máscara de fase em relação ao centro do espectro do pulso. A aplicação desta máscara de fase permite a obtenção de um trem de pulsos de fs, cuja separação é determinada pelo valor de  $\gamma$ . Em nossos experimentos utilizamos  $\alpha$  = 0.5 $\pi$ , enquanto o valor de  $\gamma$  foi alterado para permitir a utilização de distintos trens de pulsos. A título de ilustração, na Fig. 4.8 mostramos simulações do traço de autocorrelação via GSH para trens de pulsos obtidos com dois valores de  $\gamma$  (32,4 e 52,7 fs). Estas simulações foram obtidas utilizando o programa *femtoPulse Master* 1.1 da *Biophotonics Solutions*, Inc (51).



**Figura 4.8** – Simulações de um pulso de femtossegundos com máscara de fase senoidal  $(\delta = 90^{\circ})$ , com amplitude  $\alpha = 0.4\pi$  e (a)  $\gamma = 50 fs$ ; (b)  $\gamma = 150 fs$ . Em verde está o pulso não formatado. Fonte: elaborado pelo autor utilizando o programa *femtoPulse Master* 1.1 da *Biophotonics Solutions*, Inc (51).

Ao irradiar as nanopartículas de  $TiO_2$  com trens de pulsos de fs com separações conhecidas, pretendemos excitar modos vibracionais específicos no  $TiO_2$ , os quais poderiam, em princípio, levar a fragmentação de aglomerados de nanopartículas e, portanto, a uma maior queda do sinal de espalhamento. Para a aplicação da máscara de fase descrita pela Eq. (4.1) foi desenvolvido um programa em *LabView*.

Inicialmente, a fim de verificarmos a formatação dos pulsos, foi realizada sua caracterização pela técnica FROG. Na Fig. 4.9 apresentamos, como ilustração, o traço FROG medido e recuperado para um pulso com a máscara de fase dada pela Eq. (4.1) com  $\gamma$  = 240 fs, ou seja, os pulsos devem estar separados de 240 fs.



Figura 4.9 – Traço FROG do pulso formatado com máscara de fase senoidal (a) traço experimental e (b) traço recuperado pelo programa. Fonte: elaborado pelo autor.

A partir dos traços FROG mostrados na Fig. 4.9 fomos capazes, por exemplo, de recuperar os traços de autocorrelação (medidos e simulados), os quais são apresentados nas Figs. 4.10 (a) e (b)



Figura 4.10 – Traço de autocorrelação para o pulso com máscara de fase senoidal – (a) traço experimental e (b) traço recuperado pelo programa. Fonte: elaborado pelo autor.

Dos resultados da Fig. 4.10 é possível notar uma boa concordância para a separação entre os picos das curvas de autocorrelação obtidos para o resultado experimental e recuperado (diferem de apenas 6 fs). Além disso, da Fig. 4.10 observamos que os pulsos estão separados por 237,5 fs e 234,5 fs, respectivamente para os resultados medido e recuperado, valores estão em bom acordo com o esperado pela imposição da máscara de fase com  $\gamma$  = 240 fs.

Uma vez testada a funcionalidade do sistema de formatação de pulsos, partimos para a escolha da separação adequada entre os pulsos do trem de pulsos, de forma a influenciar positivamente o processo observado (queda do sinal de espalhamento). Para tal, buscamos na literatura o espectro de espalhamento Raman do TiO<sub>2</sub>, ilustrado na Fig. 4.11 (figura retirada da Ref. (48)).



**Figura 4.11 –** Espectro Raman de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> preparadas com diferentes tamanhos (a) TiO<sub>2</sub> anatase comercial, (b) 30 nm e (c) 12 nm. Fonte: Figura retirada de(48).

A partir do espectro Raman mostrado na Fig. 4.11 é possível distinguir diversos picos de vibração, estando eles localizados em 637 cm<sup>-1</sup>, 514 cm<sup>-1</sup>, 396 cm<sup>-1</sup>, 196 cm<sup>-1</sup> e 143 cm<sup>-1</sup>. A vibração  $E_g$  (143 cm<sup>-1</sup>) é visivelmente a mais intensa, além de estar localizada em uma região de frequências de fácil alcance pelo sistema de formatação de pulsos que dispomos. Sendo assim, escolhemos produzir um trem de pulsos cuja separação temporal corresponde ao período do modo Raman em 143 cm<sup>-1</sup>, de tal forma a excitar preferencialmente este modo. Na realização dos experimentos,

Escolhemos para excitação as separações apresentadas na Tabela 1, onde também se encontram listados os respectivos valores em número de onda. Os valores escolhidos varrem todo o crescimento da banda Raman E<sub>g</sub> da Fig. 4.11 que queremos analisar. A equação utilizada para converter o número de onda k em separação temporal *T* foi

$$T = \frac{1}{ck} \tag{4.2}$$

 Tabela 4.1 – Separações temporais entre os pulsos do trem de pulsos utilizados e seus respectivos valores em número de onda.

Separação (fs)	Número de onda (cm⁻¹)
185	180
197	169
207	161
215	155
221	150

Fonte: elaborado pelo autor

Foram realizadas irradiações na amostra para várias energias de pulso (70  $\mu$ J, 90  $\mu$ J e 125  $\mu$ J) e para as máscaras de fase correspondentes aos valores apresentados na Tabela 4.1. Para comparação, realizamos também medidas com o pulso MDA em cada uma destas energias. Na Fig. 4.12 é apresentado o resultado para pulsos formatados (trem de pulso com diferentes separações, conforme Tabela 1) com energia de 70  $\mu$ J. Da análise destes resultados pode-se observar que o espalhamento de luz pela suspensão de TiO<sub>2</sub> é da ordem da flutuação característica do laser (Fig. 4.5), com resultados finais de aproximadamente 5%. Portanto, esses resultados indicam que não há o efeito de queda do sinal de espalhamento de luz pelo TiO<sub>2</sub> para energias de 70  $\mu$ J.


Figura 4.12 – Sinal de espalhamento do laser em 790 nm na irradiação da suspensão de TiO<sub>2</sub>, para o pulso com energia de 70 μJ MDA e trens de pulsos com separação 197 fs e 215 fs. Fonte: elaborado pelo autor.

Os resultados obtidos para a irradiação com trem de pulsos com 90 µJ de energia são mostrados na Fig. 4.13. Neste caso, observa-se uma queda do sinal de espalhamento mais pronunciada que as flutuações do laser de excitação. O pulso MDA resultou em uma queda da ordem de 55% na luz espalhada, similar ao apresentado pelo trem de pulsos com separação de 185 fs. O trem de pulsos separado por 197 fs alcançou mais de 60% de queda, enquanto que para com o pulso com 207 fs obteve-se aproximadamente 40%.



Figura 4.13 – Sinal de espalhamento do laser em 790 nm na irradiação com energia de 90 µJ do pulso MDA e trens de pulso com separações de 185 fs, 197 fs e 207 fs. Fonte: elaborado pelo autor.

Os gráficos das medidas de irradiação com trem de pulsos de 125 µJ são apresentados na Fig. 4.14. Para estes pulsos, novamente se observou o efeito de queda pronunciada da luz espalhada pela suspensão de TiO<sub>2</sub>. Para esta energia, o pulso MDA resultou em uma queda de 30% do sinal, queda similar foi observada para trem de pulsos com separação de 197 fs. Os trens de pulsos com 207 fs, 215 fs e 221 fs de separação apresentaram sinais semelhantes, da ordem de 50%.



**Figura 4.14 –** Sinal de espalhamento do laser em 790 nm para irradiação da suspensão de TiO<sub>2</sub>, energia de pulso 125 μJ, pulso MDA e trens de pulsos com 197 fs, 207 fs, 215 fs, e 221 fs de separação. Fonte: elaborado pelo autor.

Mesmo não tendo observado influência do trem de pulso na queda do espalhamento de luz, acreditamos que este efeito esteja associado a uma ação do laser de femtossegundos sobre agregados de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, quebrando-os em estruturas menores. Além disso, podemos conjecturar a partir do resultado apresentado na Fig. 4.12 que este processo possui um limiar de energia para a sua ocorrência em torno de 70 µJ.

A hipótese de quebra de aglomerados foi estudada através de microscopia de varredura eletrônica (MEV). Uma gota da amostra (solução com TiO<sub>2</sub>) não irradiada foi depositada sobre Silício cristalino, e deixada evaporar por 8 horas em um dessecador. Após a completa evaporação do solvente, foram obtidas imagens de MEV, conforme mostra a Fig. 4.15.



**Figura 4.15 –** Imagem de MEV de migroagregadados de TiO<sub>2</sub> não irradiados. Fonte: elaborado pelo autor.

Pode se observar da Fig. 4.15 que a amostra apresenta aglomerados de nanopartículas de  $TiO_2$ , uma vez que em sua preparação utilizamos nanopartículas com tamanho inferior a 25 nm. Estes resultados mostram que os aglomerados obtidos são tipicamente maiores que 1  $\mu$ m.

Em seguida, foi realizada a irradiação de um volume muito pequeno da amostra (solução de TiO<sub>2</sub>) por duas horas com pulso MDA (energia de 125 µJ). Após a preparação da amostra em substrato de Si, realizamos novamente a MEV. Uma imagem típica obtida por MEV é mostrada na Fig 4.16. De maneira geral, observa-se que as estruturas são consideravelmente menores do que àquelas mostrada na Fig. 4.15, apresentando em sua maioria tamanhos submicrométricos. Esta redução de tamanho é um indício que corrobora a hipótese de que o laser de femtossegundos está particionando os aglomerados de nanopartículas em aglomerados menores.



 $\label{eq:Figura 4.16-linear} \begin{array}{l} \mbox{Imagem de MEV de um filme da suspensão de TiO_2 após ser irradiada com pulso MDA. Fonte: elaborado pelo autor.} \end{array}$ 

## 5 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Nossos resultados indicam que para os parâmetros utilizados de energia e concentrações da amostra, não foi possível observar fotodegradação de Rh-B utilizando como fonte de excitação pulsos de femtossegundos centrados em 790 nm. A adição de catalisador semicondutor TiO<sub>2</sub>, que notadamente auxilia no processo como mostra a literatura (47), não altera o resultado obtido, mantendo-se este muito próximo da margem de erro estabelecida. A formatação da fase espectral do pulso com funções senoidais produziu trens de pulsos com separações relacionadas a uma banda de vibração Raman intensa do TiO<sub>2</sub>, mas não surtiu influência mensurável no processo de fotocatálise da Rh-B.

O sinal de espalhamento da luz do laser em 790 nm, que foi inicialmente coletado como uma tentativa de reduzir o efeito da flutuação característica do laser nas medidas de fluorescência, apresentou uma diminuição expressiva, maior do que o erro devido à flutuação. Ao se analisar esta diminuição do sinal, observamos que ela era, além de recorrente, reprodutível, fato que nos motivou a aprofundar nossos estudos neste sentido. A irradiação com pulsos de energia de 70 µJ não apresentou queda no espalhamento, tanto para os pulsos com a menor duração alcançada quanto para os pulsos formatados (trem de pulsos). A irradiação com energia de 90 µJ resultou em uma queda no sinal de espalhamento entre 40% e 60%. Os experimentos com energia de 125 µJ resultaram em quedas entre 30% e 50%. Não foi possível identificar uma relação entre a separação dos trens de pulsos e a queda no sinal de espalhamento. Sendo assim, é possível dizer que há uma ação do pulso laser na diminuição do espalhamento das nanopartículas. Esta observação nos leva a propor que os pulsos de femtossegundos quebraram aglomerados de TiO<sub>2</sub> em partículas menores, ação esta que explica a queda no espalhamento, uma vez que a quantidade de luz espalhada depende do tamanho dos centros espalhadores. Esta hipótese é fortalecida pelas imagens de MEV que obtivemos, as quais mostram que o tamanho médio dos agregados diminui após a irradiação laser.

Um caminho para verificar a relação entre a formatação senoidal e as bandas Raman do TiO<sub>2</sub> é testar diferentes valores para a amplitude da máscara de fase imposta ao pulso. Esta mudança ocasiona uma alteração na relação de intensidade entre os picos centrais e laterais do trem de pulsos, com a possibilidade de fazer os picos laterais ficarem tão ou mais intensos que o principal. Há ainda a possibilidade de se excitar outras vibrações Raman, além da utilizada neste trabalho (143 cm<sup>-1</sup>), que, apesar de serem menos intensas, podem se apresentar mais significativas para a quebra das nanopartículas.

## REFERÊNCIAS

1 WEINER, A. M. Ultrafast optical pulse shaping: A tutorial review. **Optics Communications**, v. 284, n. 15, p. 3669–3692, 2011.

2 CRUZ, C.; FRAGNITO, H. L. Fenômenos Ultrarápidos. Geração de Pulsos Laser Ultracurtos e Suas Aplicações. **Núcleo de Excelência Fotônica em Telecomunicações**, p. 114, 2000.

3 BOYD, R. W. Optically Induced Damage and Multiphoton Absorption. In:\_\_\_\_ **Nonlinear Optics**. 3°. ed. New York. Academic Press, 2008. p. 543–560.

4 MENDONÇA, C. et al. Coherent control of optically induced birefringence in azoaromatic molecules. **Physical Review A**, v. 74, n. 2, p. 1–4, 2006.

5 DANTUS, M.; LOZOVOY, V. V. Experimental coherent laser control of physicochemical processes. **Chemical reviews**, v. 104, n. 4, p. 1813–59, 2004.

6 MESHULACH, D.; SILBERBERG, Y. Coherent quantum control of two-photon transitions by a femtosecond laser pulse. **Nature**, v. 396, p. 239–242, 1998.

7 FERREIRA, P. H. D. et al. Nonlinear spectrum effect on the coherent control of molecular systems. **Optics Communications**, v. 284, n. 13, p. 3433–3436, 2011.

8 SILVA, D. L.; MISOGUTI, L.; MENDONÇA, C. R. Control of two-photon absorption in organic compounds by pulse shaping: spectral dependence. **The journal of physical chemistry. A**, v. 113, n. 19, p. 5594–7, 2009.

9 WEINER, A. Femtosecond pulse shaping using spatial light modulators. **Review of scientific instruments**, v. 71, n. 5, p. 1929, 2000.

10 DIELS, J.-C. Pulse Shaping. In: \_\_\_\_\_. **Ultrashort laser pulse phenomena**. New York: Academic Press, 2006. cap. 8, p. 433–456..

11 WALOWICZ, K. A. et al. Multiphoton intrapulse interference. 1. Control of multiphoton processes in condensed phases. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 106, n. 41, p. 9369–9373, 2002.

12 YELIN, D.; MESHULACH, D.; SILBERBERG, Y. Adaptive femtosecond pulse compression. **Optics letters**, v. 22, n. 23, p. 1793–5, 1997.

13 ZILIO, S. C. **Óptica moderna**: fundamentos e aplicações. São Carlos. Instituto de Física de São Carlos, 2009.

14 BOYD, R. Nonlinear optics. 3. ed. New York. Academic Press, 2008. p. 640

15 BARBANO, E. C. **Técnica de varredura-Z com pulsos de femtossegundo e geração de terceiro harmônico**. 2008. 95 p. Dissertação (Mestrado em Física Básica) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

16 RULLIÈRE, C. Femtosecond laser pulses principles ans experiments. 2nd ed. New York: Springer, 2005.

17 WOLLENHAUPT, M.; ASSION, A.; BAUMERT, T. Femtosecond laser pulses: linear properties, manipulation, generation and measurement. In: TRÄGER, F. (Ed.). **Springer handbook of lasers and optics**. New York: Springer-Verlag, 2007. cap c/12, p 937-983

18 BUTKOV, E. **Mathematical physics**. New York. Addison-Wesley Pub. Co, 1968. p. 735

19 DEMTRODER, W. Laser Spectroscopy: Basic Concepts and Instrumentation. New York. Springer, 2003. p. 987

20 COHEN-TANNOUDJI, C.; DIU, B.; F., L. **Quantum Mechanics** vol 1. New York. Wiley, 1977. p. 914

21 XU, C.; WEBB, W. W. Measurement of two-photon excitation cross sections of molecular fluorophores with data from 690 to 1050 nm. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 13, n. 3, p. 481, 1996.

22 DROBIZHEV, M. et al. Dendrimer molecules with record large two-photon absorption cross section. **Optics letters**, v. 26, n. 14, p. 1081–3, 2001.

23 HENDERSON, M. A. A surface science perspective on TiO2 photocatalysis. **Surface Science Reports**, v. 66, n. 6-7, p. 185–297, 2011.

24 GHOSH-MUKERJI, S. et al. Selective photocatalysis by means of molecular recognition. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 43, p. 10776–7, 2001.

25 BINDHU, C. V; HARILAL, S. S. Effect of the excitation source on the quantumyield measurements of rhodamine B laser dye studied using thermal-lens technique. **Analytical sciences : the international journal of the Japan Society for Analytical Chemistry**, v. 17, n. 1, p. 141–4, 2001.

26 KIM, D. S.; PARK, Y. S. Photocatalytic decolorization of rhodamine B by immobilized TiO2 onto silicone sealant. *Chemical Engineering Journal*, v. 116, n. 2, p. 133–137, 2006.

27 WU, J.-M.; ZHANG, T.-W. Photodegradation of rhodamine B in water assisted by titania films prepared through a novel procedure. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 162, n. 1, p. 171–177, 2004.

28 LUÍS, A. M. et al. Influence of calcination parameters on the TiO2 photocatalytic properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 125, n. 1-2, p. 20–25, 2011.

29 LÓPEZ-PEÑALVER, J. J. et al. Photodegradation of tetracyclines in aqueous solution by using UV and UV/H2O2 oxidation processes. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 85, n. 10, p. 1325–1333, 2010.

30 SONTAKKE, S.; MODAK, J.; MADRAS, G. Photocatalytic inactivation of Escherischia coli and Pichia pastoris with combustion synthesized titanium dioxide. **Chemical Engineering Journal**, v. 165, n. 1, p. 225–233, 2010.

31 MA, Y.; YAO, J. Photodegradation of Rhodamine B catalyzed by TiO2 thin films. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 116, n. 2, p. 167–170, 1998.

32 WILHELM, P.; STEPHAN, D. Photodegradation of rhodamine B in aqueous solution via SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> nano-spheres. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 185, n. 1, p. 19–25, 2007.

33 REYES-CORONADO, D. et al. Phase-pure TiO<sub>2</sub> nanoparticles: anatase, brookite and rutile. *Nanotechnology*, v. 19, n. 14, p. 145605, 2008.

34 WU, J.-M.; HUANG, B.; ZENG, Y.-H. Low-temperature deposition of anatase thin films on titanium substrates and their abilities to photodegrade Rhodamine B in water. **Thin Solid Films**, v. 497, n. 1-2, p. 292–298, 2006.

35 ZHANG, F. et al. Photoassisted degradation of dye pollutants in aqueous TiO 2 dispersions under irradiation by visible light. **Journal of Molecular Catalysis A**, v. 169, n. 96, 1997.

36 TERRA, I. Investigação espectroscópica em vidros e nano-cristais codopados com íons Tb<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>. 2013. 213 p. Tese (Doutorado) Programa de pÒs Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

37 SHEIK-BAHAE, M. et al. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, v. 26, n. 4, p. 760–769, 1990.

38 VIVAS, M. G. et al. Study of singlet excited state absorption spectrum of lutetium bisphthalocyanine using the femtosecond Z-scan technique. **Chemical Physics Letters**, v. 531, p. 173–176, 2012.

39 VIVAS, M. et al. Experimental and theoretical study on the one-and two-photon absorption properties of novel organic molecules based on phenylacetylene and azoaromatic. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 116, n. 50, p. 14677–14688, 2012.

40 RICE, S. A. Interfering for the good of a chemical reaction. **Nature**, v. 409, n. 6818, p. 422–6, 2001.

41 CORRÊA, D. S. et al. Z-scan theoretical analysis for three-, four- and five-photon absorption. **Optics Communications**, v. 277, n. 2, p. 440–445, 2007.

42 DE BONI, L. et al. Azo-group dihedral angle torsion dependence on temperature: A theorerical–experimental study. **Chemical Physics Letters**, v. 487, n. 4-6, p. 226–231, 2010.

43 WOLLENHAUPT, M.; ASSION, A.; BAUMERT, T. Femtosecond laser pulses: linear properties, manipulation, generation and measurement. *Springer* **Handbook of Lasers and Optics**. Springer-Verlag New York, 2007, v. 1, n. 5, p. 937, 2007. 44 TREBINO, R. et al. Measuring ultrashort laser pulses in the time-frequency domain using frequency-resolved optical gating. **Review of Scientific Instruments**, v. 68, n. 9, p. 3277, 1997.

45 MAKAROV, N. S.; DROBIZHEV, M.; REBANE, A. Two-photon absorption standards in the 550-1600 nm excitation wavelength range. **Optics Express**. v. 16, n. 6, p. 4029-4047, 2008.

46 EVANS, C. C. et al. Mixed two- and three-photon absorption in bulk rutile (TiO<sub>2</sub>) around 800 nm. **Optics Express**. v. 20, n. 3, p. 3118–3128, 2012.

47 LIBANORI, R. et al. Improved Photocatalytic Activity of Anisotropic Rutile/Anatase TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Synthesized by the Ti-Peroxo Complex Method. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 12, n. 6, p. 4678–4684, 2012.

48 CHOI, H. C.; JUNG, Y. M.; KIM, S. BIN. Size effects in the Raman spectra of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Vibrational Spectroscopy**, v. 37, n. 1, p. 33–38, 2005.

49 RODAMINA. 2013. Disponível em:<http://pt.wikipedia.org/wiki/Rodamina>. Acesso em 13 nov. 2013.

50 CRYSTAL structures. Disponível em: <a href="http://www.geocities.jp/">http://www.geocities.jp/</a> ohba\_lab\_ob\_page/structure6.html>. Acesso em 13 nov. 2013.

51 Biophotonics Solutions, Inc. **Programa** *femtoPulse Master* **1.1**. c2005-2010. Disponível em: <a href="http://www.biophotonicsolutions.com/miips/femtoPulse\_Master\_v1.zip">http://www.biophotonicsolutions.com/miips/femtoPulse\_Master\_v1.zip</a>. Acesso em: 13 nov. 2013.

52 FERREIRA, P. H. D. Controle da fluorescência excitada por dois fótons no polímero conjugado MEH-PPV através da formatação de pulsos ultracurtos. 2007. 84 p. Dissertação (Mestrado em Física Básica) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.