**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS**

PAULO HENRIQUE DIAS FERREIRA

Controle da fluorescência excitada por dois fótons no polímero
conjugado MEH-PPV através da formatação pulsos ultracurtos

v.1

São Carlos

2007

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

Ferreira, Paulo Henrique Dias

Controle da fluorescência excitada por dois fótons no polímero conjugado MEH-PPV através da formação de pulsos ultracurtos / Paulo Henrique Dias Ferreira; orientador Cleber Renato Mendonça. -- São Carlos, 2007.

84 f.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Física.

Área de concentração: Física Básica) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. Controle coerente. 2. Pulsos ultracurtos. 3. Fluorescência. I. Título.

PAULO HENRIQUE DIAS FERREIRA

Controle da fluorescência excitada por dois fótons no polímero
conjugado MEH-PPV através da formação de pulsos ultracurtos

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de
São Carlos, Universidade de São Paulo, para
obtenção do título de Mestre em Ciências: Física

Área de Concentração: Física Básica

Orientador: Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça

v.1

São Carlos

2007

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE PAULO HENRIQUE DIAS FERREIRA APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 17/08/2007.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof(a). Dr(a). Cleber Renato Mendonça (Orientador e Presidente) - IFSC/USP

Prof(a). Dr(a). Andréa Simone Stucchi de Camargo - IFSC/USP

Prof(a). Dr(a). José Alberto Giacometti - UNESP

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**Controle da Fluorescência Excitada por Dois Fótons no
Polímero Conjugado MEH-PPV através da Formação de
Pulsos Ultracurtos**

Paulo Henrique Dias Ferreira

*Dissertação apresentada ao Instituto de Física de
São Carlos, Universidade de São Paulo, para ob-
tenção do Título de Mestre em Ciências: Física
Básica*

ORIENTADOR: *Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça*

SÃO CARLOS

2007

DEPOIS DE ALGUM TEMPO

William Shakespeare

Depois de algum tempo, você... Aprende que as circunstâncias e os ambientes têm muita influência sobre nós, mas que nós somos responsáveis por nós mesmos. Começa a aprender que não se deve comparar com os outros, mas com o melhor que você pode ser. Descobre que leva muito tempo para se chegar aonde está indo, mas que, se você não sabe para onde está indo, qualquer lugar serve. Aprende que, ou você controla seus atos ou eles o controlarão, e não importa quão delicada e frágil seja uma situação, sempre existem dois lados.

Agradecimentos

Ao professor Dr. Cleber Renato Mendonça pela orientação, amizade e compreensão. Com ele aprendi que orientação é muito mais do que simplesmente repassar conhecimento. Sua conduta ética e seu entusiasmo são atitudes que levo comigo. Talvez não siga seus passos, mas aprendi como pisar.

Ao Dr. Lino Misoguti pela amizade, orientação e colaborações tanto teóricas quanto práticas. Suas sugestões foram de grande importância para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Dr. Sérgio Carlos Zílio pela amizade e sugestões durante o desenvolvimento do trabalho. Um exemplo de seriedade e profissionalismo.

Agradeço ao Daniel Luiz Silva pela ajuda, orientação e compreensão. Sem a sua presença, estaria em sérios problemas para desenvolver este trabalho. Mas agradeço principalmente pela sua amizade e apoio incondicional.

Agradeço à minha família por tudo. À minha mãe Edna e ao meu pai Carlos por tudo que me ensinaram e por acreditarem em mim. Pelo exemplo que me passaram, talvez mesmo sem saberem, para que eu pudesse concretizar meu sonho. Aos meus irmãos Leonel e Maurício por toda a bagunça, briga, risada e compreensão. Tudo isso valeu mais do que imaginam. Aos meus avós, tios, tias, primos e primas pelo carinho com que sempre me tratam.

À minha segunda família, a *Família Al-Jazeera*: Alessandro, Eric, João Vitor, Presidente, Morgado e, mais recentemente, Bachur. Não tenho palavras para expressar a minha gratidão por tudo o que passamos. São as melhores lembranças que levo de todo mundo. As dificuldades que passamos juntos, que trouxe grandes lições, nem se comparam à alegria de ter dividido o mesmo teto com todos vocês.

À minha amiga Vic (*irmã pra caramba*) por todos esses anos de amizade. A passagem por São Carlos teria sido muito mais sem ela se não fosse por ela. Sua simplicidade, personalidade e carisma recheiam de alegria todo lugar em que esteja.

A todo o Grupo de Fotônica pela amizade, discussão e sugestões: Jonathas, Daniel Correa, Erick, Pablo, Marcos, Ubaldo, Paulo Franzen, Samuel, Ismael, Leonardo, Vinícius, Alessandra, Elias e Buiú. Um agradecimento especial ao técnico André e à secretária Mariana.

Aos meus velhos amigos de graduação: Rodrigo, Diogo, Pinóquio, Flash, Marcos, Paulo Eduardo, Adão, Presto, Lesado, Arthur, Gustavo, Thiagão, Tasso, Edson, Bob, Kataho, Araxá, Sombra, Eder, Furada, Índio, Robin, Carlos Brasil, Blane, Marcos Felipe, Cloro, Ronaldinho, Manso, Pacu, Suelene, Polina, Vanessa, Keila, Vandinha, Moranguinho e Poliana.

Às minhas queridas vizinhas Ingrid, Aline, Lelé, Cris e Laís por toda a diversão, não importa a hora.

Às amizades feitas na Pós-Graduação: Fabiano (*GodTex*), Edmir, Baca, Tubinho, Guilherme, Higor, Waldir, Marcel, Ivan, Aline, Marcelo, Leonardo, Leonardo Viveiros, Alexandre, Luís e Jorge.

Ao pessoal do Serviço de Graduação e Pós-Graduação pelo atendimento sempre alegre: Wla, Silvio, Edvane e Samira.

Às funcionárias da Biblioteca do IFSC pelo atendimento sempre atencioso e eficiente.

Ao pessoal da Vigilância pela amizade e descontração.

Aos professores José Alberto Giacometti e Andréa Simone Stucchi de Camargo pelas correções, comentários e sugestões que vieram a adicionar a versão final desta dissertação.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Resumo

Neste trabalho foi investigado o controle do processo de fluorescência excitada por absorção de dois fótons no polímero conjugado MEH-PPV, utilizando um sistema de formatação espectral da fase dos pulsos ultracurtos. Para tal estudo, foi utilizado um oscilador laser de Ti:Safira (15 fs, ~ 800 nm e largura de banda de 60 nm). Através de dois distintos métodos de formatação, observa-se a influência destes no processo de fotodegradação do MEH-PPV, inferido pela diminuição da intensidade do sinal de fluorescência. No primeiro método de formatação, é estudada a influência de diferentes *chirps* impostos aos pulsos no processo de fluorescência do MEH-PPV. Observa-se uma menor taxa de fotodegradação para pulsos com maiores *chirps*, independente do sinal, em comparação a pulsos no limite de transformada. Esse efeito foi relacionado ao acréscimo na duração temporal dos pulsos com *chirp*, com conseqüente diminuição da intensidade. Numa segunda etapa, através do uso de um espelho deformável, a fase espectral do pulso é formatada usando uma máscara de fase senoidal. Neste caso, a intensidade de fluorescência foi modulada em aproximadamente 25%, num claro processo de controle coerente, sem nenhuma diferença apreciável no processo de fotodegradação. Desta forma, técnicas de controle coerente com formatação espectral da fase poderiam ser utilizadas para modular a intensidade do sinal de fluorescência no MEH-PPV, sem detrimento ao processo fotodegradativo.

Palavras-chave: controle coerente, pulsos ultracurtos, fluorescência

Abstract

In this work we studied the control of two-photon excited fluorescence in the conjugated polymer MEH-PPV, using pulse-shaping techniques to manipulate the pulse spectral phase. The experiments were carried out with a Ti:sapphire laser oscillator (15 fs, ~ 800 nm and 60 nm of bandwidth). We investigated the influence of two distinct pulse-shaping methods in the MEH-PPV photodegradation, inferred by the decrease in the fluorescence intensity. In the first method, we studied the effect of different pulse chirps on the MEH-PPV fluorescence. A smaller photodegradation rate was observed for pulses with higher chirps, independently of its sign, in comparison with pulses close to the Fourier Transform limit. This effect was attributed to the increase in the pulse duration for chirped pulses, and consequent decrease in the pulse intensity. In a second stage, we modulate the pulse spectral phase by employing a sinusoidal phase mask through a deformable mirror. In this case, a 25% modulation in the fluorescence intensity was determined, whereas no considerable effect was observed in the photodegradation. In this way, coherent control techniques employing spectral phase pulse-shaping could be used to modulate MEH-PPV fluorescence, without any negative effect to its photodegradation.

Keywords: coherent control, ultrashort pulses, fluorescence

Lista de Figuras

1	As partes real e imaginária do índice de refração para o oscilador com frequência ω_0 , que ilustra a dispersões anômala e a absorção, respectivamente	p. 24
2	Estrutura molecular do hexatrieno (C_6H_8).	p. 30
3	Estrutura molecular do benzeno (C_6H_6).	p. 30
4	Estrutura molecular do polímero conjugado MEH-PPV.	p. 31
5	Diagrama de níveis de energia para o processo de absorção de dois fótons. . .	p. 33
6	Comparação entre as escalas temporais de certos eventos.	p. 37
7	Efeito do número de modos acoplados na duração e intensidade do pulso laser formado: (a) 10 e (b) 100 modos acoplados.	p. 40
8	Esquema de modos (a) da cavidade vazia, (b) da largura de ganho do meio laser e (c) o espectro resultante, devido a limitação imposta pelo número de modos que podem oscilar devido à largura $\Delta\nu_g$	p. 41
9	Ilustração da distribuição das componentes espectrais em um pulso para <i>GVD</i> positiva e negativa.	p. 42
10	Representação esquemática da variação do atraso devido a cada termo. . . .	p. 43
11	Polarização não linear de terceira ordem.	p. 44
12	Um pulso (curva vermelha) propagando-se em um meio não linear sofre um deslocamento em sua frequência (curva preta) devido a automodulação de fase. A frente do pulso é deslocada para frequências mais baixas, e a cauda para frequências mais altas.	p. 47
13	Efeito da autofocalização em um meio com n_2 positivo.	p. 48
14	Espectros de absorção e emissão do cristal de Ti:Safira.	p. 51

15	Diagrama esquemático do oscilador laser de Ti:Safira. Os prismas agem na compensação da dispersão da cavidade.	p. 52
16	Sistema de compressão de pulsos composto por quatro prismas. Nele, as componentes de menor frequência passam por um caminho óptico maior. . .	p. 53
17	Efeito não-linear causado por uma luz com perfil gaussiano de intensidade em um meio Kerr. Princípio do <i>hard aperture</i> KLM.	p. 54
18	Espectros de emissão medidos para o oscilador laser de Ti:Safira operando em <i>mode-locking</i> (ML) e CW, linhas preta e vermelha, respectivamente. . . .	p. 56
19	Seqüência de pulsos produzido pelo oscilador laser Ti:Safira.	p. 57
20	Sistema de formatação de pulsos ultracurtos através de um espelho deformável. .	p. 58
21	Esquema experimental para uma medida FROG utilizando um cristal GSH. .	p. 60
22	Campo, intensidade e amplitude de um pulso Gaussiano. A fase deste pulso é constante, $\phi(t) = 0$, e não está desenhada no gráfico.	p. 61
23	Interação entre dois pulsos gaussianos. O sinal do pulso também é gaussiano e centrado em $\tau/2$	p. 61
24	Montagem experimental para a medida de fotodegradação.	p. 63
25	Espectro de absorção para uma solução de MEH-PPV em clorofórmio.	p. 66
26	Espectro da FEA2F para uma solução de MEH-PPV em clorofórmio.	p. 67
27	Dependência da intensidade da FEA2F com a potência do feixe laser.	p. 68
28	Traços FROG medido (a) e recuperado (b) do pulso no limite da transformada. .	p. 69
29	Autocorrelação dos gráficos.	p. 70
30	Espectro e fase espectral para todos os pulsos.	p. 71
31	Gráficos das fases espectrais em função de ω e respectivas funções polinômiais de ajuste para os pulsos com <i>chirp</i> negativo (a) e positivo (b).	p. 72
32	Fotodegradação para os tipos de pulsos envolvidos.	p. 73
33	Película do espelho deformável após aplicação de uma modulação periódica senoidal de 3π	p. 75

34	Configurações simétrica (a) e anti-simétrica (b) de 3π aplicada ao espelho. . .	p. 76
35	Modulação da FEA2F causada pela aplicação de uma máscara de fase periódica imposta ao espelho deformável.	p. 76
36	Fotodegradação para ambas as posições Pico e Vale imposta ao espelho deformável.	p. 77
37	Autocorrelação dos pulsos para a posição de Pico (a) e de Vale (b)	p. 77
38	Modulação da FEA2F para o pulso com <i>chirp</i> positivo (a) e negativo (b). . . .	p. 78

Lista de Tabelas

- 1 *Valores típicos do índice de refração não linear.* p.35
- 2 *Valores finais para a FEA2F normalizada.* p.74

Sumário

Introdução	p. 13
1 Introdução à Óptica Não Linear	p. 19
Introdução	p. 19
Interação da Luz com a Matéria	p. 19
Modelo do Oscilador Harmônico para Processos Ópticos Lineares	p. 21
Meios Ópticos Não Lineares	p. 24
Modelo do Oscilador Não-Harmônico para Processos Ópticos Não Lineares	p. 27
Óptica Não Linear em Materiais Orgânicos	p. 29
Absorção de 2 Fótons	p. 31
Não Linearidade Refrativa	p. 33
2 Pulsos Ultracurtos: Conceito e Geração	p. 36
Introdução	p. 36
Pulsos Ultracurtos	p. 36
Geração de Pulsos Ultracurtos	p. 37
Travamento de Modos	p. 38
Dispersão da velocidade de grupo (GVD)	p. 40
Efeito Kerr	p. 43

	Automodulação de fase	p. 45
	Autofocalização	p. 47
3	Sistema Experimental	p. 49
	Introdução	p. 49
	Sistema Laser	p. 49
	Oscilador laser de Ti:Safira	p. 49
	Sistema de compressão intra-cavidade	p. 51
	<i>Kerr lens mode-locking</i>	p. 53
	Caracterização do sistema de pulsos ultracurtos	p. 55
	Formatação de Pulsos	p. 57
	Controle Coerente	p. 58
	Técnica de FROG para medida de pulsos ultracurtos	p. 59
	Montagem Experimental para a Medida da Fluorescência Excitada por Dois Fótons	p. 63
4	Fotodegradação do Polímero Orgânico MEH-PPV	p. 65
	Introdução	p. 65
	Fluorescência excitada via absorção de dois fótons	p. 66
	Fotodegradação em função do chirp do pulso de excitação	p. 68
	Caracterização do Pulso de Excitação	p. 68
	Fotodegradação em função da máscara de fase imposta ao espelho deformável . . .	p. 74
5	Conclusões e Perspectivas	p. 79
	Referências	p. 81

Introdução

A óptica é o ramo da física que estuda os fenômenos relacionados à luz, uma das formas na qual a energia se manifesta, compreendendo os conhecimentos e estudos sobre a interação da luz com a matéria. O campo da óptica engloba usualmente as luzes visível, infravermelha e ultravioleta do espectro eletromagnético.

A partir da investigação das propriedades físicas da matéria, começou-se a observar que as propriedades ópticas de determinados materiais podiam ser alteradas quando estes eram submetidos à presença de campos elétricos ou magnéticos intensos. Estes efeitos resultam da interação entre um campo intenso de baixa frequência e o campo eletromagnético da luz ao propagar-se pelo meio. Como exemplo desses efeitos, tem-se o efeito eletro-óptico, no qual birrefringência é induzida no meio material quando submetido a um campo elétrico intenso, e o efeito magneto-óptico, no qual birrefringência é induzida através de um campo magnético intenso. O estudo desses processos antecedeu o início de um ramo da óptica hoje conhecida como óptica não linear.

O grande avanço para o surgimento da óptica não linear ocorreu em 1960, quando Theodore H. Maiman, no Laboratório de Pesquisas Hughes, desenvolveu o primeiro laser (1) (*Ligth Amplification by Stimulated Emission of Radiation*), uma fonte de luz coerente e de alta intensidade, obtida através da amplificação da luz que se propaga por uma cavidade óptica ressonante via emissão estimulada de radiação. Com o seu uso, observou-se que determinados materiais, quando submetidos a campos eletromagnéticos intensos, passavam a apresentar suas propriedades ópticas modificadas, tal como seu índice de refração ou coeficiente de absorção. Além disso, a própria luz pode ter suas propriedades afetadas de uma forma não linear.

Os primeiros trabalhos com esta nova tecnologia surgiram no ano seguinte. Com as

descobertas de Franken *et al* (2), sobre a geração de segundo harmônico, e de Kaiser e Garrett (3), sobre a absorção de dois fótons, as atenções da comunidade científica voltaram-se para esta emergente área. A busca por novos efeitos não cessava e, para isso, novos e mais potentes lasers foram necessários, levando a uma rápida evolução tanto na área científica quanto tecnológica devido as inúmeras possibilidades em física básica e aplicada. Dessa forma, o campo da óptica não linear tem sua história paralela a do próprio laser.

As pesquisas nesta área passaram por consideráveis modificações ao longo dos anos. Inicialmente, houve um grande movimento onde se procurava descobrir e entender os fundamentos dos fenômenos ópticos não lineares. Devido a isso, inúmeros efeitos, tais como mistura de quatro ondas (4), autofocalização (5), geração de soma de frequência (6), retificação óptica (7), espalhamento Raman estimulado (8) e amplificação paramétrica (9), são hoje bem entendidos e conhecidos. Em seguida, os pesquisadores passaram para uma nova fase, focando na aplicação dos conhecimentos adquiridos. Além do desenvolvimento de técnicas espectroscópicas não lineares (10), houve uma grande busca por materiais com propriedades não lineares desejáveis. Os conhecimentos adquiridos sobre geração de harmônicos, processos paramétricos e soma de frequências foram empregados, por exemplo, para a geração de osciladores ópticos paramétricos (11).

Com o intenso desenvolvimento inicial, uma nova fronteira na ciência e tecnologia, denominada fotônica, surgiu, sendo um campo crescente desde a invenção dos primeiros emissores de luz baseados em semicondutores no começo da década de 1960. Por ser uma área tecnológica multidisciplinar, a fotônica vem, desde então, recebendo a atenção de cientistas e engenheiros devido, principalmente, ao seu grande potencial de aplicações na área de transmissão de informações, processamento de imagens e informações. De uma forma simples, a fotônica é análoga à eletrônica com a diferença que fótons, ao invés de elétrons, são utilizados para adquirir, armazenar, processar e transmitir informações. A eletrônica, por sua vez, através dos dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos, está no limite da sua capacidade temporal de processamento e transmissão de informação. Logo se chegou a conclusão que, para aumentar estas taxas, seria necessário um método de chaveamento com dispositivos puramente ópticos

(*all optical switching*) (12). Este tipo de chaveamento é baseado em um fenômeno não linear chamado de efeito Kerr eletrônico, que é correlacionado com a susceptibilidade de terceira ordem de um meio. Além disso, por ser uma área multidisciplinar, as aplicações em potencial da fotônica são virtualmente ilimitadas, incluindo síntese química, diagnóstico e tratamento médico, iluminação, metrologia, espectroscopia, etc.

O rápido desenvolvimento de sistemas laser aconteceu junto à evolução da óptica não linear devido a forte conexão entre esses dois campos. Por exemplo, apenas seis anos após a invenção do primeiro laser, DeMaria *et al* reportou o desenvolvimento do primeiro laser de pulsos curtos (da ordem de alguns nanosegundos) (13). Aproximadamente uma década mais tarde, a duração de pulsos laser foi reduzida em seis ordens de magnitude, indo para o regime de femtosegundos (10^{-15} segundos). Essa rápida evolução foi devida a evolução das técnicas existentes para a geração de lasers pulsados (14). Hoje, existem vários tipos de lasers: a gás, de corante, de vapor de metal, de estado sólido, etc. Além disso, atualmente o limite de femtosegundos também já foi superado, chegando ao regime de attosegundos (10^{-18} segundos) (15).

Graças à larga banda espectral e alta intensidade dos lasers de pulsos ultracurtos, um grande número de aplicações tecnológicas vem surgindo em vários campos, tais como, por exemplo, em óptica não linear (16), metrologia (17, 18), geração de super-contínuo de luz branca (19) e controle de reações por meio de luz (20, 21). Além disso, em virtude da larga banda espectral dos pulsos ultracurtos, uma nova linha de pesquisa, denominado de controle coerente, surgiu nos últimos anos. Através de técnicas de formatação do pulso, essa nova linha permite a otimização do próprio pulso, bem como o controle e a manipulação da interação da luz com a matéria (20, 22). Na última década, esta nova área obteve importantes avanços tanto tecnológicos, através, por exemplo, do desenvolvimento de instrumentos para modificar tanto a intensidade quanto a fase do pulso, quanto em física básica, pela compreensão dos mecanismos da interação da luz com a matéria. Através da combinação do controle coerente com algoritmos computacionais, cuja rotina é baseada na otimização de uma resposta óptica do material, é possível modificar a forma do pulso a fim de maximizar ou minimizar um dado processo opticamente induzido. Ademais, esta técnica permite também o controle de reações

químicas, através da intervenção ativa na dinâmica de um dado sistema, com o propósito de obter um produto e/ou fenômenos não usuais.

Entretanto, pulsos ultracurtos não são amplamente utilizados apenas devido a sua larga banda espectral, mas também pela sua duração temporal. Tal duração torna possível a investigação e resolução temporal de fenômenos ópticos ultra-rápidos. Além disso, estes pulsos possuem uma intensidade de pico, facilitando o acesso a fenômenos não lineares. Todas essas vantagens servem como motivação para o emprego de pulsos ultracurtos no estudo das propriedades ópticas não lineares de materiais, investigações estas de fundamental importância tanto para o desenvolvimento de novos materiais, quanto de técnicas para uma dada aplicação tecnológica. Neste sentido, foi estudado neste trabalho o controle da fluorescência excitada via absorção de dois fótons no polímero orgânico MEH-PPV, lançando mão da técnica de formação de pulsos ultracurtos utilizando um espelho deformável. Polímeros vêm recebendo grande atenção nas últimas décadas devido a suas excelentes propriedades ópticas e elétricas (23–25), já sendo utilizados em dispositivos optoeletrônicos. Dentro da classe dos polímeros, o polímero conjugado MEH-PPV (*2-methoxy, 5-[2'-(ethyl)hexyloxy]-p-phenylene vinylene*), vem chamando atenção devido a sua alta não linearidade, sendo, portanto, interessante tanto do ponto de vista da física básica quanto aplicada pois, além de excelentes propriedades para formação de filmes, apresenta uma intensa emissão de luz após excitação via processo de absorção de dois fótons.

Através do sistema de formação de pulsos ultracurtos implantado durante o projeto em nosso laboratório (26), foi estudado o controle coerente do processo de fluorescência excitada por absorção de dois fótons (FEA2F) no MEH-PPV em solução. Utilizando dois métodos de formação dos pulsos, a influência na fotodegradação, dada pela taxa com que a intensidade da FEA2F varia em função do tempo de exposição do material ao feixe de luz, foi analisada para diferentes formatos da fase dos pulsos.

Os dois métodos utilizados diferenciam-se pelo modo com que os pulsos são formados pelo sistema. No primeiro, alteramos o *chirp* do pulso ultracurto através de ajustes no sistema de compressão de pulso. Essa alteração modifica a probabilidade de absorção de dois fótons e, conseqüentemente, a fluorescência emitida por este processo. Ao observar a dependên-

cia da fotodegradação para cada formato de pulso, podemos obter mais informações a respeito desse efeito inerente ao MEH-PPV. No segundo método, a imposição de uma forma senoidal ao espelho deformável, numa técnica chamada de máscara de fase, modifica as características do pulso de uma forma diferente ao método anterior. Neste, tem-se a modulação do sinal da fluorescência emitida pela amostra de MEH-PPV ao mover a senóide pelo espelho deformável. A medida de fotodegradação foi então realizada com o espelho deformável ligado, e parado na posição onde houve o máximo e mínimo da intensidade da FEA2F.

Assim, este trabalho é organizado da seguinte forma: no Capítulo 1, é fornecida uma breve introdução dos fundamentos da óptica não linear, utilizando um modelo para explicar a origem dos processos não lineares. Além disso, as propriedades não lineares de materiais orgânicos são abordadas. É apresentado também o processo de absorção de dois fótons, e as origens da não linearidade refrativa em materiais orgânicos. No Capítulo 2, o conceito de pulsos ultracurtos é introduzido, e detalha-se a geração destes pulsos, a qual, no nosso sistema laser, é baseado na técnica *mode-locking*. Para entender melhor o modo de geração dos pulsos, é descrito alguns efeitos ópticos não lineares como, por exemplo, o efeito Kerr óptico, responsável pela automodulação de fase e pela autofocalização. Também é abordado o efeito da dispersão da velocidade de grupo sofrida pelo pulso ultracurto ao propagar-se pela cavidade. A combinação dessas propriedades é de fundamental importância para o funcionamento do sistema laser de femtosegundos.

No Capítulo 3, algumas propriedades do sistema laser são explicadas, e os pulsos ultracurtos por este sistema gerado são caracterizados. Aborda-se também alguns aspectos do sistema de formatação além de explicar a técnica utilizada para a medida dos pulsos ultracurtos (FROG - *Frequency-Resolved Optical Gating*). Por fim, discorremos sobre o controle coerente de materiais por meio de pulsos ultracurtos e descrevemos a montagem experimental utilizada para as medidas do sinal da FEA2F e da fotodegradação.

Os resultados experimentais são apresentados no Capítulo 4. Nele, é apresentado tanto o espectro da absorção linear do MEH-PPV quanto sua fluorescência excitada via absorção de dois fótons, e para comprovar que o processo é realmente de dois fótons. Na sequência, têm-

se as medidas da intensidade da fluorescência emitida pelo MEH-PPV em função do formato imposto aos pulsos ultracurtos, usando *chirp* e máscara de fase. Investigamos também a influência de cada um desses formatos no processo de fotodegradação. Finalmente, no Capítulo 5 são apresentadas as conclusões e considerações finais sobre o trabalho realizado e os resultados obtidos. Também são propostas sugestões para a realização de trabalhos futuros.

1 *Introdução à Óptica Não Linear*

Introdução

A óptica não linear é o ramo da óptica que descreve o comportamento da luz ao atravessar um meio material não linear. Até o século XIX, diversos efeitos ópticos, tais como refração, dispersão, absorção, birrefringência e polarização, eram tidos como independentes da intensidade da luz incidente sobre o material, dependendo somente das características do próprio meio, tal como a densidade, temperatura, etc. Porém, a partir do terceiro quarto daquele século, efeitos não lineares, tais como o *Efeito Kerr*¹, começaram a surgir. Com o surgimento do laser, fenômenos não lineares passaram a ser corriqueiros e, a partir de então, vêm sendo amplamente estudados para as mais diversas aplicações tecnológicas.

Interação da Luz com a Matéria

Será abordado nesta seção uma descrição semi-quantitativa da interação da luz com a matéria (23, 26). Materiais moleculares, tais como corantes orgânicos, cristais orgânicos ou polímeros, são geralmente não condutores, não magnéticos e seus elétrons estão fortemente ligados ao núcleo. O momento de dipolo induzido na molécula devido ao campo aplicado é dado por:

$$\mu_{ind} = -ex \quad (1.1)$$

¹O *Efeito Kerr* é uma mudança no índice de refração de um material em resposta à intensidade do campo elétrico aplicado, produzindo uma birrefringência no meio na direção do campo.

onde e é a carga eletrônica e x é o deslocamento induzido pelo campo. A polarização resultante a partir desse momento de dipolo induzido é dada por:

$$P_{ind} = -Nex \quad (1.2)$$

onde N é a densidade de elétrons no meio.

Nos casos onde a intensidade do campo é relativamente baixa, a polarização induzida $P_{ind}(E)$ em um meio é, em boa aproximação, linear ao campo elétrico aplicado, podendo ser escrita como:

$$P_{ind} = \chi^{(1)} \cdot E \quad (1.3)$$

onde $\chi^{(1)}$ é a susceptibilidade e está relacionada com a constante dielétrica ϵ por:

$$\epsilon = 1 + 4\pi\chi^{(1)} \quad (1.4)$$

Deve ser notado que $\chi^{(1)}$ é um tensor de segunda ordem que relaciona as componentes do vetor polarização com as componentes do vetor campo elétrico. A resposta óptica de um meio numa dada frequência óptica ω é representada equivalentemente pelo índice de refração complexo n_c dado por:

$$n_c^2(\omega) = \epsilon(\omega) = 1 + 4\pi\chi^{(1)} \quad (1.5)$$

para um meio isotrópico.

Escrevendo esse índice de refração complexo como a soma de partes real e imaginária, tem-se:

$$n_c(\omega) = n + ik \quad (1.6)$$

onde n , a parte real, corresponde a dispersão do índice de refração enquanto k , a parte imagi-

nária, corresponde a absorção. Para um meio óptico linear, o índice de refração é independente do campo elétrico aplicado.

Modelo do Oscilador Harmônico para Processos Ópticos Lineares

Para analisar a resposta do meio à ação de um campo elétrico, será utilizado um modelo intuitivo que consiste de um conjunto de osciladores harmônicos forçados (modelo de *Lorentz*) (23, 27). A ligação dos elétrons aos núcleos é aproximada pela de partículas carregadas ligadas aos núcleos por molas. São assumidas as hipóteses de interações isotrópicas, movimento unidimensional e não usaremos a notação vetorial a fim de simplificar a discussão. A força F_E exercida sobre um elétron de carga e por um campo elétrico $E(t)$ aplicado paralelamente a direção do movimento é dada por:

$$F_E = -eE(t) \quad (1.7)$$

O elétron é ligado ao núcleo por um potencial perfeitamente harmônico $V(x) = \frac{1}{2}m\omega_0^2x^2$. Dessa forma, será exercida sobre ele uma força restauradora proporcional ao deslocamento:

$$F_R = -m\omega_0^2x \quad (1.8)$$

onde m é a massa do elétron, x é o deslocamento a partir do equilíbrio, e ω_0 é a frequência natural do oscilador ($\omega_0 = \sqrt{k/m}$). A partir da segunda lei de Newton, encontra-se a seguinte equação de movimento:

$$-eE(t) - m\omega_0^2x = m\frac{d^2x}{dt^2} \quad (1.9)$$

Vamos agora introduzir um termo de amortecimento constante Γ proporcional à velocidade. Essa força amortecedora pode ser interpretada como uma troca de energia entre o

campo óptico e o meio. Rearranjando os termos, obtém-se a familiar equação de movimento:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + 2\Gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = -\frac{e}{m} E(t) \quad (1.10)$$

Para resolver essa equação, considere um campo elétrico oscilante de frequência ω , $E(t) = E(\omega) \exp(i\omega t)$. A solução dessa equação diferencial fornece a seguinte expressão para o deslocamento $x(t)$:

$$x(t) = x(\omega) \exp(i\omega t) + c.c. \quad (1.11)$$

onde os termos transientes foram ignorados, *c.c.* denota o complexo conjugado e o deslocamento em função da frequência é dado por:

$$x(\omega) = -\frac{eE(\omega)}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - 2i\Gamma\omega - \omega^2} \quad (1.12)$$

Uma rápida inspeção desta equação sugere um comportamento senoidal no tempo com um deslocamento crescente conforme a frequência do campo aproxima-se da frequência natural do oscilador. A expressão para a polarização, de acordo com as equações 1.2, 1.11 e 1.12, fica:

$$P = \frac{Ne^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - 2i\Gamma\omega - \omega^2} E(\omega) \exp(i\omega t) + c.c. \quad (1.13)$$

Pela equação acima, podemos perceber que a polarização induzida é proporcional a amplitude do campo elétrico e possui a mesma dependência na frequência. Essa expressão para a polarização, a partir do modelo de um oscilador harmônico, pode ser utilizada para descrever seus fenômenos ópticos lineares.

Os elétrons agem agora como dipolos oscilantes e re-emitem radiação óptica com um atraso na fase. O atraso cumulativo corresponde a uma redução na velocidade de grupo da luz no meio. Se a onda encontrar N osciladores enquanto passa pelo meio, acumulará um atraso

na fase proporcional a N . Esta onda aparecerá tendo atraso relativo a uma onda paralela que atravessou uma distância idêntica no vácuo. A frequência da radiação continua idêntica à da onda incidente. Como sabemos, a razão entre c , a velocidade da luz no vácuo, e a velocidade aparente no meio ou velocidade de fase v , é o índice de refração do material ($n = c/v$).

Através das relações 1.5 e 1.3, chegamos a:

$$n_c^2(\omega) = \epsilon(\omega) = 1 + 4\pi\chi^{(1)} = 1 + \frac{Ne^2}{m} \frac{4\pi}{\omega_0^2 - 2i\Gamma\omega - \omega^2} \quad (1.14)$$

Assumindo o segundo termo desta equação como sendo muito pequeno, o que equivale a dizer que quando o valor de N é pequeno o suficiente, o valor absoluto deste termo é muito menor que a unidade. Dessa forma, as partes real e imaginária do índice de refração são aproximadas por:

$$Re(n) = 1 - \frac{Ne^2}{m} \frac{2\pi(\omega^2 - \omega_0^2)}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (2\Gamma\omega)^2} \quad (1.15)$$

$$Im(n) = \frac{Ne^2}{m} \frac{4\pi\Gamma\omega}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (2\Gamma\omega)^2} \quad (1.16)$$

Nessas expressões, as partes real e a imaginária do índice de refração correspondem a dispersão e absorção, respectivamente. O comportamento dessas expressões é mostrado esquematicamente na Figura 1.

Este é um tratamento simples que permite entender algumas das propriedades ópticas lineares exibidas por materiais orgânicos. É extremamente importante entender e controlar essas propriedades lineares a fim de observar, compreender e distinguir aquelas que são não lineares.

Figura 1: As partes real e imaginária do índice de refração para o oscilador com frequência ω_0 , que ilustra a dispersões anômala e a absorção, respectivamente

Meios Ópticos Não Lineares

Nas seções anteriores apresentou-se uma pequena revisão sobre óptica linear. Quando esta é válida, o princípio da superposição pode ser aplicado às ondas eletromagnéticas e as propriedades do meio material não dependem da intensidade da luz. Este tipo de situação ocorre com fontes de luz convencionais. Neste caso, os parâmetros utilizados para a caracterização do meio material, tais como índice de refração, coeficientes de absorção e reflexão, dependem somente da natureza do meio.

Porém, quando o meio é sujeito a um campo elétrico intenso, a polarização não responde da forma colocada na equação 1.3. A dependência da resposta do material com a intensidade é o que usualmente define a óptica não linear (23, 27, 28). Essa distinção entre os regimes linear e não linear é vista claramente na expansão de Taylor da polarização do meio em função da intensidade do campo² E :

²Estamos assumindo que a polarização do meio ainda é fraca comparada às forças que ligam os elétrons ao núcleo.

$$\vec{P}_{ind} = \chi^{(1)} \cdot \vec{E} + \chi^{(2)} : \vec{E}\vec{E} + \chi^{(3)} : \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots \quad (1.17)$$

Nesta expressão, o termo de primeira ordem do campo elétrico descreve a óptica linear enquanto os termos de mais alta ordem levam em conta os efeitos ópticos não lineares. O coeficiente $\chi^{(2)}$ é chamado de susceptibilidade de segunda ordem, e é um tensor de ordem 3. Sua magnitude descreve a intensidade dos processos de segunda ordem. O termo $\chi^{(3)}$, o qual é um tensor de ordem 4, é referido como susceptibilidade de terceira ordem, e assim por diante, onde os termos de mais alta ordem descrevem os processos de mais alta ordem³. Como descrito anteriormente, sobre a ação de um campo elétrico intenso, tal como aquele gerado por um laser de alta potência, estes termos podem ser significativos na polarização. Dessa forma, $\chi^{(2)}$ é responsável pelos efeitos não lineares de segunda ordem, tais como retificação óptica, geração de segundo harmônico (*SHG - Second Harmonic Generation*) e efeito eletro-óptico linear. Similarmente, $\chi^{(3)}$ produz os efeitos de terceira ordem tais como efeito Kerr óptico, mistura de quatro ondas, geração de terceiro harmônico (*THG - Third Harmonic Generation*) entre outros. Nesta seção será dada uma descrição simples para obter uma expressão física destes efeitos.

Para obter as Eqs. 1.3 e 1.17, foi assumido que a resposta do meio material, descrita pela polarização, fosse instantânea, ou seja, dependente somente do valor instantâneo do campo elétrico aplicado. Esta resposta instantânea é observada nas relações de Kramers-Kronig (29). Além disso, através desta hipótese, o meio não apresenta perdas ou dispersão (27). Em geral, as susceptibilidades não lineares dependem das frequências do campo elétrico aplicado, mas em razão da hipótese de resposta instantânea, iremos considerá-las constantes.

Restringiremos nossa discussão aos efeitos de segunda e terceira ordem, que são os abordados neste trabalho. Desta forma, a Eq. 1.17 pode ser reescrita como (23):

$$\vec{P} = \chi_{eff} \vec{E} \quad (1.18)$$

³Para a maioria dos materiais, os efeitos de mais alta ordem são extremamente difíceis de observar.

Esta equação é análoga à Eq. 1.3, exceto pelo fato que agora χ_{eff} é dependente da intensidade do campo elétrico. Isto traz importantes consequências para as ondas ópticas. Se substituirmos $\chi^{(1)}$ por χ_{eff} em 1.5, e sabendo que $(k = n\omega/c)$ e $(n = c/v)$, observa-se que o índice de refração complexo n_c , a fase da onda kz e a velocidade de propagação da onda v tornam-se dependentes da intensidade do campo elétrico da luz.

A manifestação do comportamento óptico não linear pode ser vista claramente substituindo um campo senoidal⁴ na expansão da polarização 1.17 . Novamente, assumimos movimento unidimensional para o elétron e não usaremos a notação vetorial a fim de simplificar a discussão. Dessa forma, a polarização é descrita como:

$$P = \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - kx) + \chi^{(2)} E_0^2 \cos^2(\omega t - kx) + \chi^{(3)} E_0^3 \cos^3(\omega t - kx) \quad (1.19)$$

Usando identidades trigonométricas adequadas para $\cos^2(\theta)$ e $\cos^3(\theta)$, esta equação pode ser reescrita como:

$$P = \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - kx) + \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_0^2 [1 + \cos(2\omega t - 2kx)] + \chi^{(3)} E_0^3 \left[\frac{3}{4} \cos(\omega t - kx) + \frac{1}{4} \cos(3\omega t - 3kx) \right] \quad (1.20)$$

A Eq. 1.20 mostra claramente a presença de novas componentes devido à polarização não linear. Observa-se que o termo de segunda ordem fornece tanto uma contribuição independente da frequência quanto uma em 2ω . Estes termos correspondem, respectivamente, à retificação óptica e geração de segundo harmônico. O termo de terceira ordem provoca respostas do meio material nas frequências 3ω e ω . O termo na frequência 3ω corresponde a um processo de geração do terceiro harmônico do campo elétrico aplicado. O outro termo, na

⁴Solução da Equação de Maxwell para onda propagando no vácuo na direção x:

$$E(x, t) = E_0 \cos(\omega t - kx)$$

frequência ω , descreve uma contribuição não linear para a polarização na mesma frequência do campo incidente, o que introduz uma contribuição não linear ao índice de refração do meio (23, 27).

As contribuições dos termos não lineares apresentados acima, de segunda e terceira ordem da polarização, dependem das propriedades de simetria do meio. Contribuições provenientes de $\chi^{(2)}$ só são observadas em meios não centro-simétricos, enquanto que contribuições de $\chi^{(3)}$ podem ocorrer em meios que possuem um centro de simetria (23, 27).

Modelo do Oscilador Não-Harmônico para Processos Ópticos Não Lineares

O modelo de Lorentz trata o átomo como um oscilador harmônico. Este modelo fornece uma boa descrição das propriedades ópticas lineares em gases atômicos e em sólidos não metálicos. Nesta seção, o modelo de Lorentz será expandido, permitindo a possibilidade de uma não linearidade na força restauradora exercida sobre o elétron (23, 27, 28, 30). Assim, a resposta óptica não linear de um meio pode ser relacionada ao desvio do deslocamento dos elétrons de suas posições de equilíbrio de um comportamento harmônico.

De uma maneira similar ao tratamento do oscilador harmônico para a óptica linear, a ocorrência das propriedades ópticas não lineares pode ser visualizada pela introdução, na Eq. 1.10, de termos não harmônicos tais como ax^2 , para efeitos de segunda ordem, e bx^3 , para os de terceira ordem. Considera-se, a seguir, somente o termo não harmônico de mais baixa ordem, ax^2 .

Incluindo o primeiro termo não harmônico, a Eq. 1.10 torna-se:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + 2\Gamma\frac{dx}{dt} + \omega_0^2x + ax^2 = -\frac{e}{m}E \quad (1.21)$$

Com a adição do termo não harmônico, não é possível resolver essa equação da forma direta, como foi feito para o caso do oscilador harmônico. Para tal, supõe-se que a contribuição

não harmônica para a polarização é pequena comparada ao termo harmônico. Assim, pode-se aproximar a solução por uma série de potências no deslocamento x . Considerando os dois primeiros termos da série na expansão, pode-se escrever:

$$x = x_1 + x_2 \quad (1.22)$$

O termo x_1 tem exatamente a mesma solução encontrada em 1.11 para o caso linear. A solução para o segundo termo é obtida aproximando ax^2 na Eq. 1.21 por ax_1^2 , o que torna a equação linear e leva a uma solução direta em termos de uma componente na frequência 2ω e outro na frequência zero. Essa solução é da forma:

$$x_2 = x_2(2\omega) + x_2(0) + c.c. \quad (1.23)$$

onde

$$x_2(2\omega) = -a \left(\frac{e}{m} \right)^2 E^2(\omega) \frac{\exp(i2\omega t)}{(\omega_0^2 - 2i\Gamma\omega - \omega^2)(\omega_0^2 - 4i\Gamma\omega - 4\omega^2)} + c.c. \quad (1.24)$$

e

$$x_2(0) = -2a \left(\frac{e}{m} \right)^2 \frac{E(\omega)}{\omega_0^2} \frac{1}{(\omega_0^2 - 2i\Gamma\omega - \omega^2)} + c.c. \quad (1.25)$$

O primeiro termo da Eq. 1.23 mostra que a resposta do oscilador em 2ω leva ao fenômeno da geração de segundo harmônico (*SHG*). O segundo termo mostra que a resposta não linear leva a uma polarização DC ou um deslocamento na posição de equilíbrio do oscilador. Substituindo esses resultados na Eq. 1.2, obtemos as expressões para as polarizações e susceptibilidades não lineares nas correspondentes frequências, que descrevem a resposta do meio ao campo:

$$P_{NL} = -Ne [x_2(2\omega) + x_2(0)] \quad (1.26)$$

$$\chi^2(2\omega) = \frac{Ne x_2(2\omega)}{E(\omega)^2} \quad (1.27)$$

$$\chi^2(0) = \frac{Ne x_2(0)}{E(\omega)^2} \quad (1.28)$$

Essa análise pode ser generalizada considerando que o campo contém componentes em frequências arbitrárias ω_1 e ω_2 . Esses termos apareceriam na Eq. 1.23 com argumentos do tipo $x_2(\omega_1 + \omega_2)$ e $x_2(\omega_1 - \omega_2)$ na soma e diferença de frequências que, através das equações de Maxwell, representam fontes para novos campos eletromagnéticos naquelas frequências. Adicionando o próximo termo não harmônico na Eq. 1.21 e procedendo de maneira similar, obtemos soluções contendo termos com até três componentes de frequência, que levam a uma variedade de processos de terceira ordem, tais como a geração do terceiro harmônico e mistura de quatro ondas (23, 27).

Óptica Não Linear em Materiais Orgânicos

Há alguns anos já é conhecido que certas classes de materiais orgânicos exibem não linearidades ópticas e efeitos eletro-ópticos elevados, sendo por isso bastante utilizados para pesquisa básica e aplicações tecnológicas (23, 24, 26). Sistemas orgânicos são constituídos de unidades moleculares (moléculas ou polímeros) que interagem fracamente devido à ausência de carga líquida ou transferência de carga intermolecular. A resposta óptica não linear destes materiais, quando na presença de um campo elétrico intenso, deve-se principalmente à grande deformação das nuvens eletrônicas moleculares. Isto caracteriza a não linearidade óptica deste tipo de material ser principalmente de origem molecular, comportamento bem diferente de materiais inorgânicos, onde as propriedades não lineares estão associadas às interações fortes entre

seus constituintes.

As estruturas orgânicas são conectadas quimicamente através de dois tipos diferentes de ligações entre seus componentes, as do tipo σ e as do tipo π , ambas covalentes. As ligações σ são as mais fortes ligações do tipo covalente, sendo altamente direcionadas normalmente ao longo do eixo inter-molecular. Átomos de carbono, geralmente presente em compostos orgânicos, podem formar quatro ligações covalentes envolvendo os orbitais $2s$ e $2p$. A primeira das ligações é sempre do tipo σ e as demais do tipo π . As ligações π são usualmente mais fracas, pois sua densidade eletrônica está localizada mais longe dos núcleos atômicos. Esta ligação é formada pela sobreposição lateral dos orbitais transversais $2p$ dos átomos quimicamente envolvidos.

Um caso especial ocorre quando um material orgânico possui cadeias ou anéis de átomos de carbono ligados por ligações simples e múltiplas alternadas. Neste tipo de estrutura, os elétrons π podem se deslocar ao longo do comprimento da molécula e a estrutura é dita *conjugada*. Dois exemplos são colocados nas Fig. 2 (hexatrieno) e 3 (benzeno)⁵:

Figura 2: Estrutura molecular do hexatrieno (C_6H_8).

Figura 3: Estrutura molecular do benzeno (C_6H_6).

Esta deslocalização dos elétrons π faz com que a distribuição de elétrons seja altamente deformável na presença de campos elétricos intensos, produzindo modificações na distribuição de cargas (polarização) ou não linearidades ópticas.

Neste trabalho estudamos o controle, via formatação de pulsos ultracurtos, do processo de fluorescência excitada pela absorção de dois fótons no polímero conjugado (*2-methoxy, 5-[2'-(ethyl)hexyloxy]-p-phenylene vinylene*) (MEH-PPV), cuja estrutura molecular é mostrada

⁵Sistemas como o do benzeno são nomeados de moléculas aromáticas. Nestes classe de estruturas, os elétrons tem energia cinética consideravelmente maior e energia potencial menor comparando com os não aromáticos.

na Fig. 4. Este polímero foi produzido no Grupo de Polímeros do nosso instituto.

Figura 4: Estrutura molecular do polímero conjugado MEH-PPV.

Recentemente, derivados de PPV têm atraído atenção tanto de pesquisas básicas quanto aplicadas. Esse interesse é devido a algumas características desses materiais, tais como grandes não linearidades ópticas e eletroluminescência de alta eficiência (23, 26).

Absorção de 2 Fótons

A absorção de dois fótons (A2F) é um dos mais básicos mecanismos da interação radiação com matéria. Consiste na excitação de um átomo ou molécula de um estado quântico mais baixo $|1\rangle$ para um estado excitado $|2\rangle$ em um único passo, através da absorção simultânea de dois fótons de frequências iguais ou diferentes. Este processo foi proposto pela primeira vez por Maria Goeppert-Mayer em 1931, em sua tese de doutorado. Como um processo multifotônico, a A2F é similar ao espalhamento Raman (31). O efeito Raman corresponde, na teoria da perturbação, a absorção e subsequente emissão de um fóton via um estado eletrônico intermediário, um nível de energia virtual, e a diferença de energia é mantida pela molécula. Enquanto o espalhamento Raman espontâneo foi observado em 1928, a A2F não foi observada até 1961, sendo o primeiro fenômeno óptico não linear demonstrado com o auxílio da luz laser. Vários campos de pesquisa aplicam o processo de absorção de dois fótons: micro-fabricação (32, 33), limitadores ópticos (25, 34), terapia fotodinâmica (35, 36), entre outros.

No processo de A2F, a diferença entre os estados envolvidos na transição é dada pelas energias combinadas dos fótons. Além disso, não há a necessidade de existir um estado intermediário real antes do estado excitado final. Ao invés disso, o átomo é excitado para um estado

virtual que não precisa corresponder a qualquer autoestado de energia eletrônico ou vibracional. Assim, como resultado do processo de A2F, surge um novo termo no coeficiente de absorção do material, que só aparece quando a densidade de fótons por unidade de tempo é extremamente alta. Este termo é conhecido como coeficiente de absorção de dois fótons (β ou α_2). Com isso, a absorção total do material pode ser escrita como (26–28):

$$\alpha = \alpha_0 + \beta \cdot I \quad (1.29)$$

onde a relação entre o coeficiente de absorção de dois fótons β e a parte imaginária de $\chi^{(3)}$ tem a forma (26–28):

$$Im(\chi^{(3)}) = \frac{n_0^2 \epsilon_0 c^2}{\omega} \beta \quad (1.30)$$

Da mesma forma, existe uma quantidade definida como seção de choque de dois fótons, σ_2 , que é definida em termos de cm^4s . Igualando a taxa de troca de energia entre o campo da luz e o meio, com o número de fótons absorvidos por unidade de tempo (25), obtemos que a seção de choque de absorção de dois fótons é dada por:

$$\sigma_2 = \frac{4\pi\hbar\omega^2}{n_0^2 c^2 N_0} Im(\chi^{(3)}) \quad (1.31)$$

onde N_0 é a quantidade de moléculas, íons ou elétrons excitados via absorção de dois fótons. O coeficiente de absorção de dois fótons pode ser relacionado com a seção de choque deste processo por:

$$\beta = \frac{\sigma_2 N_0}{\hbar\omega} \quad (1.32)$$

A seção de choque de absorção de dois fótons é muitas ordens de grandeza menor do que a seção de choque do processo de absorção de um fóton. Sendo um processo não linear, a eficiência aumenta com o aumento da intensidade da luz incidente no material, como podemos

observar pela Eq. 1.29.

O processo de absorção simultânea de dois fótons é ilustrado através de um diagrama de níveis (26), tal como o da Fig. 5. No diagrama, $|1\rangle$ e $|2\rangle$ (linhas sólidas) representam os estados reais fundamental e excitado, respectivamente, enquanto $|v\rangle$ (linha pontilhada), que surge da interação do campo eletromagnético com o material, representa um estado virtual intermediário. Além disso, existe um eixo temporal ilustrando a possibilidade dos dois fótons estarem defasados temporalmente. Esse atraso temporal é permitido pelo Princípio de Incerteza de Heisenberg (37). A quantidade t' está relacionada com a quantidade dada por $\hbar/\Delta E$, sendo ΔE a diferença de energia entre o nível virtual e o nível de energia real mais próximo do material. Ou seja, o processo de absorção de dois fótons não é necessariamente instantâneo mas deve, porém, ocorrer dentro do tempo permitido pelo Princípio da Incerteza.

Figura 5: Diagrama de níveis de energia para o processo de absorção de dois fótons.

Não Linearidade Refrativa

O processo de refração não linear corresponde a uma variação produzida no índice de refração do material que depende da intensidade da luz incidente. Existem vários mecanismos físicos que podem causar esse efeito. Em geral, existem dois ou mais desses mecanismos agindo ao mesmo tempo no material, o que dificulta a interpretação das não linearidades ópticas, mesmo porque muitas técnicas experimentais não permitem a discriminação entre os diferentes efeitos (26). Supondo um meio não linear que possua simetria de inversão, o segundo termo da

equação 1.17 é desprezível e, ignorando os termos de mais alta ordem, obtém-se:

$$\mathbf{P}_{ind} = \chi^{(1)} \cdot \mathbf{E} + \chi^{(3)} : \mathbf{E} \mathbf{E} \mathbf{E} \quad (1.33)$$

Considere um campo elétrico E produzido por uma fonte luminosa com frequência ω e intensidade E_0 . Combinando essas duas equações, reescrevendo $\cos^3(\omega)$, e ignorando o termo que oscila na frequência 3ω , a expressão para a polarização é dada por:

$$\mathbf{P}_{ind} \cong \left(\chi^{(1)} + \frac{3}{4} \chi^{(3)} E_0^2 \right) E_0 \cos(\omega t) \quad (1.34)$$

Como antes, esta se assemelha à susceptibilidade linear com um termo não linear adicional:

$$\chi_{eff} = \chi_{lin} + \chi_{nl} = \chi^{(1)} + \frac{3\chi^{(3)}}{4} E_0^2 \quad (1.35)$$

e desde que:

$$n = (1 + \chi)^{1/2} = (1 + \chi_{lin} + \chi_{nl})^{1/2} \cong n_0 \left(1 + \frac{1}{2n_0} \chi_{nl} \right) \quad (1.36)$$

onde $n_0 = (1 + \chi_{lin})^{1/2}$ é o índice de refração linear. Usando a expansão em Série de Taylor (já que $\chi_{nl} \ll n_0^2$), o índice de refração dependente da intensidade é então dado por:

$$n = n_0 + \frac{3\chi^{(3)}}{8n_0} E_0^2 = n_0 + n_2 I \quad (1.37)$$

onde n_2 é o índice de refração de segunda ordem não linear, e I é a intensidade da onda.

Fisicamente, podem-se separar os processos de acordo com a resposta temporal da não linearidade. Entre os processos mais rápidos estão os *eletrônicos*⁶ ($\approx 10^{-15} \text{ seg.}$), cuja

⁶Há também efeitos eletrônicos lentos oriundos de populações eletrônicas.

origem é a frequência de transições ópticas envolvendo os elétrons ligados, e *vibracionais* ($\approx 10^{-13} \text{ seg.}$), originária das vibrações da rede. Entre os mais lentos encontra-se a difusão térmica ($\approx 10^{-3} \text{ seg.}$), que depende das propriedades térmicas do material.

Na Tabela 1 alguns dos mecanismos responsáveis pelo índice de refração não linear são apresentados, além dos respectivos valores típicos de n_2 , $\chi^{(3)}$, e a resposta temporal não linear típica (27).

Tabela 1: Valores típicos do índice de refração não linear.

<i>Mecanismo</i>	$n_2(\text{cm}^2/\text{W})$	$\chi^{(3)}(\text{esu})$	<i>Tempo de Resposta (s)</i>
<i>Polarização eletrônica</i>	10^{-16}	10^{-14}	10^{-15}
<i>Orientação eletrônica</i>	10^{-14}	10^{-12}	10^{-12}
<i>Eletrostricção</i>	10^{-14}	10^{-12}	10^{-9}
<i>Absorção atômica saturada</i>	10^{-10}	10^{-8}	10^{-8}
<i>Efeitos térmicos</i>	10^{-6}	10^{-4}	10^{-3}

Como não faz parte do objetivo deste trabalho é estudar as não linearidades refrativas, os mecanismos que podem contribuir ou produzir uma variação no índice de refração do material não serão abordados detalhadamente.

2 *Pulsos Ultracurtos: Conceito e Geração*

Introdução

Pulsos ultracurtos de luz laser têm sido amplamente empregados no estudo de fenômenos ópticos não lineares por diversas razões. Entretanto, dois aspectos principais se destacam como motivação: (i) pulsos ultracurtos oferecem a resolução temporal necessária para estudar fenômenos ultra-rápidos. Muitos processos ocorrem nesta escala de tempo, tanto em física e biologia, quanto na química e engenharia. (ii) elevadas intensidades de pico, ainda que tenhamos potências médias relativamente baixas, podem ser obtidas com pulsos ultracurtos, proporcionando grande flexibilidade na obtenção de efeitos não lineares.

Neste capítulo, os pulsos ultracurtos serão caracterizados e suas principais propriedades serão detalhadas. Além disso, faremos uma breve descrição sobre o processo de geração destes pulsos, assim como algumas das propriedades desse mesmo processo, abordando seus aspectos lineares e não lineares.

Pulsos Ultracurtos

Um pulso ultracurto é uma manifestação muito rápida da energia eletromagnética. Um pulso é considerado ultracurto quando sua duração temporal é menor do que alguns poucos picosegundos (10^{-12} seg.). A Fig. 6 mostra a ordem de femtosegundos numa escala comparativa. Este pulso, assim como a luz de um laser contínuo (*CW - Continuous Wave*), é definido por seu

campo elétrico como função do espaço e tempo, $\vec{e}(\vec{r}, t)$. Além da duração temporal, os pulsos ultracurtos têm uma larga banda espectral, uma alta intensidade de pico e podem formar trem de pulsos em uma alta taxa de repetição. Logo, estes pulsos podem facilmente causar efeitos não lineares. Alguns desses efeitos são indesejados (dano óptico), enquanto outros são muito desejáveis, tais como a geração do segundo harmônico (permite criar luz no dobro da frequência da luz incidente).

Figura 6: Comparação entre as escalas temporais de certos eventos.

Devido a todas essas características, os pulsos ultracurtos vêm sendo amplamente utilizados tanto em pesquisa básica (pente de frequência, femtoquímica, etc.) quanto para aplicações tecnológicas (*micromachines*, processamento de imagem em medicina, etc.). Ao longo deste capítulo serão vistas algumas de suas propriedades fundamentais, assim como o processo de geração.

Geração de Pulsos Ultracurtos

O primeiro laser de pulsos ultracurtos foi produzido apenas seis anos após a criação do primeiro laser (13). Atualmente, pulsos laser com duração de até 15 femtosegundos (fs) podem ser gerados com relativa facilidade. Recentes pesquisas vêm gerando novas técnicas que permitem diminuir a duração temporal do pulso para a escala de attosegundos (15, 38), além de amplificar a intensidade de pico do pulso para vários terawatts (39).

Todos os lasers têm em comum alguns componentes muito importantes. Esses são o

meio laser ativo, uma fonte de excitação para o meio ativo e uma cavidade óptica ressonante. Para a obtenção de lasers de pulsos ultracurtos, além destes mesmos elementos básicos, alguns fenômenos físicos recorrentes na área de geração e aplicação deste tipo de pulsos são (40):

- Travamento de modos (*mode-locking*);
- Dispersão da velocidade de grupo (GVD);
- Automodulação de fase;
- Autofocalização.

A seguir é apresentada uma breve discussão sobre estes quatro fenômenos.

Travamento de Modos

O fundamento da geração de pulsos ultracurtos com lasers está no controle (travamento) dos modos de oscilação de uma cavidade ressonante. As duas principais maneiras para se fazer o travamento de modos numa cavidade laser são:

1. Travamento de modo ativo;
2. Travamento de modo passivo.

No primeiro caso, a radiação na cavidade laser é modulada por um sinal proveniente de uma fonte externa (e.g., modulador acusto-óptico) em sincronia com a circulação do pulso dentro da cavidade. Já no segundo, a própria radiação modula sua amplitude através da ação de um processo óptico não linear próprio da cavidade, de tal forma que as perdas se tornam menores para valores mais altos de intensidade da radiação na cavidade. Nesse caso, a modulação é automaticamente sincronizada na frequência de uma volta na cavidade, sem a necessidade de um sinal proveniente de fonte externa.

Num laser com cavidade ressonante de comprimento L , é possível a oscilação de modos longitudinais do campo eletromagnético, com frequências dadas por:

$$\nu_n = n \frac{c}{2L} \quad (2.1)$$

onde c é a velocidade da luz e n é um número inteiro. A existência dos modos longitudinais é a característica mais importante de uma cavidade ressonante para a geração de pulsos ultracurtos (41). Quantos e quais destes modos realmente oscilam quando o laser está em operação depende de vários fatores, dentre eles do particular tipo de cavidade, dos eventuais elementos de limitação de modos existentes (espelhos, prismas, etc.) e da largura do ganho do meio laser (em geral, a principal limitação para o número de modos). Na saída da cavidade laser, o campo será dado pela soma dos campos existentes em cada uma das frequências permitidas (40):

$$E(t) = \sum_{-\infty}^{+\infty} E_n(t) \exp [i (2\pi\nu_n t + \phi_n(t))] \quad (2.2)$$

Se não houver nenhum tipo de controle sobre os modos permitidos, o laser apresentará uma saída instável devido à interferência entre os modos oscilantes, já que tanto $E_n(t)$ como $\phi(t)$ podem variar livremente em função de perturbações externas (41). Entretanto, quando é estabelecida uma situação de travamento de modos (*modelocking*), onde as fases relativas e as amplitudes dos vários modos oscilantes são mantidas constantes no tempo, temos a geração de um trem de pulsos na saída do laser. Seja uma situação onde 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 . Nesse caso, o campo resultante na saída pode ser calculado pelo somatório 2.2 como sendo:

$$E(t) = E_0 \exp (iN\omega_c t) \left[\frac{\sin \left(\frac{N\omega_c t}{2} \right)}{\sin \left(\frac{\omega_c t}{2} \right)} \right] \quad (2.3)$$

onde ω_c é a frequência característica da cavidade, $c/2L$. A intensidade correspondente é proporcional a $|E(t)|^2$ e será:

$$I(t) = I_0 \left[\frac{\sin \left(\frac{N\omega_c t}{2} \right)}{\sin \left(\frac{\omega_c t}{2} \right)} \right]^2 \quad (2.4)$$

O aumento do número de modos acoplados N , que representa um alargamento da banda espectral, leva a uma redução na duração do pulso obtido. A Fig. 7 ilustra o efeito do número de modos na duração e na intensidade do pulso.

Figura 7: Efeito do número de modos acoplados na duração e intensidade do pulso laser formado: (a) 10 e (b) 100 modos acoplados.

O maior valor possível para N é limitado pela largura de banda do meio laser, que exprime a faixa de frequência na qual é possível haver ganho e, portanto, oscilação na cavidade (vide Fig. 8).

Dispersão da velocidade de grupo (GVD)

A velocidade de grupo (ν_g) é uma das principais características de um pulso. Em poucas palavras, é a taxa na qual a modulação da onda portadora progride, avança. Quando se propaga em um meio dispersivo, as diferentes componentes espectrais do pulso sofrem atrasos também diferentes. Isso faz com que a velocidade de grupo se altere. E essa alteração é descrita pela quantidade denominada dispersão da velocidade de grupo (*GVD - Group Velocity Dispersion*).

A *GVD* é definida pela taxa com que a velocidade de grupo varia em função da frequência ($d\nu_g/d\omega$). Como um pulso ultracurto possui uma larga banda espectral, o controle da *GVD*

Figura 8: Esquema de modos (a) da cavidade vazia, (b) da largura de ganho do meio laser e (c) o espectro resultante, devido a limitação imposta pelo número de modos que podem oscilar devido à largura $\Delta\nu_g$.

dentro da cavidade é de fundamental importância na geração dos pulsos ultracurtos. Além disso, 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 *GVD* pode ser:

- Positiva: Quando as componentes de maiores frequências são atrasadas temporalmente em relação às de menores frequências.
- Negativa: Quando as componentes de maiores frequências são adiantadas temporalmente em relação às de menores frequências.

A quantidade que descreve a distribuição das diferentes componentes de frequência dentro da envoltória temporal do pulso é denominada varredura de frequência (*chirp*). É importante notar que a varredura de frequência não causa nenhum aumento da largura espectral do pulso.

Para analisar os efeitos da dispersão da velocidade de grupo em um pulso de luz, vamos expandir a fase espectral em série de Taylor. Com isso, pode-se ver os diferentes tipos de

Figura 9: Ilustração da distribuição das componentes espectrais em um pulso para GVD positiva e negativa.

distorção de fase e, conseqüentemente, distorções do pulso que podem ocorrer. Tem-se então que:

$$\varphi(\omega) = \varphi(\omega_0) + \frac{d\varphi}{d\omega}(\omega_0) \cdot (\omega - \omega_0) + \frac{1}{2} \frac{d^2\varphi}{d\omega^2}(\omega_0) \cdot (\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{6} \frac{d^3\varphi}{d\omega^3}(\omega_0) \cdot (\omega - \omega_0)^3 + \dots \quad (2.5)$$

Cada um dos termos na Eq. 2.5 causa um efeito diferente no perfil do pulso. Os dois primeiros termos da expansão correspondem, respectivamente, a um desvio de fase fixo e a um atraso de propagação. É fácil mostrar, através das propriedades da Transformada de Fourier, que uma relação linear entre o atraso de fase e a frequência angular não causa nenhum tipo de distorção no pulso, somente um deslocamento da origem do tempo. Os termos seguintes, de mais alta ordem, são os que contribuem para a distorção. Para entendermos o papel de cada um, iremos analisar a correspondente expansão em série de Taylor para o atraso de grupo, τ_g :

$$\tau_g(\omega) = \frac{d\varphi(\omega)}{d\omega} = \underbrace{\frac{d\varphi}{d\omega}(\omega_0)}_{(a)} + \underbrace{\frac{d^2\varphi}{d\omega^2}(\omega_0) \cdot (\omega - \omega_0)}_{(b)} + \frac{1}{2} \underbrace{\frac{d^3\varphi}{d\omega^3}(\omega_0) \cdot (\omega - \omega_0)^2}_{(c)} + \dots \quad (2.6)$$

Figura 10: Representação esquemática da variação do atraso devido a cada termo.

A primeira contribuição vem do segundo termo da equação acima (b). Ela depende da derivada segunda da fase com respeito à frequência, e corresponde 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 de frequência 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 do que as frequências maiores. Correspondente, no domínio do tempo, as frequências menores são adiantadas com respeito às maiores, de modo que o pulso emerge com uma varredura de frequência (*chirp*) ao longo de seu perfil temporal.

Da Eq. 2.6, a próxima contribuição à distorção de fase tem um formato parabólico com ω (c). Neste caso, para um valor positivo de $\frac{d^3\varphi}{d\omega^3}(\omega_0)$, tanto as frequências mais baixas como as mais altas serão mais atrasadas do que a frequência central, ω_0 . Isto vai produzir, no domínio do tempo, uma cauda oscilatória no perfil do pulso devido ao batimento entre as frequências mais altas e mais baixas do espectro.

Efeito Kerr

Em meios que possuem simetria de inversão, o termo não linear de segunda ordem é ausente, já que a polarização deve reverter quando o campo elétrico é revertido. Assim, a não

linearidade de mais baixa ordem que pode aparecer nesse caso é a susceptibilidade não linear de terceira ordem (Fig. 11):

$$P_{ind} = \chi^{(3)}:EEE \quad (2.7)$$

Meios com não linearidades de terceira ordem respondem a campos ópticos gerando terceiros harmônicos, somas e diferenças de três frequências, e efeito Kerr óptico sendo, portanto, muitas vezes denominados de meios Kerr.

Figura 11: Polarização não linear de terceira ordem.

Materiais que apresentam processos de terceira ordem exibem uma contribuição ao índice de refração proporcional à intensidade da luz. Desta forma, o índice de refração total torna-se uma função linear da intensidade I :

$$n = n_0 + n_2 \cdot I \quad (2.8)$$

onde n_0 é o índice de refração linear do meio material, n_2 é o seu índice de refração não linear de segunda ordem e $I = (n_0 c / 8\pi) E_0^2$ é a intensidade do campo elétrico aplicado. Em meios transparentes, o valor de n_2 é muito pequeno, de modo que somente para intensidades muito altas é que seu efeito se manifesta.

Esse efeito é conhecido como *Efeito Kerr óptico* 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). O Efeito Kerr óptico é um efeito auto-induzido, no qual a velocidade de fase da onda depende da intensidade da própria onda. A ordem de magnitude do coeficiente n_2 (em cm^2/W) é 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. Além disso, o índice de refração não linear é sensível ao comprimento de onda e depende da polarização do campo incidente. O Efeito Kerr óptico é o responsável por dois efeitos, a automodulação de fase e a autofocalização, explicados a seguir.

Automodulação de fase

A automodulação de fase (*SPM - Self-Phase Modulation*) é um fenômeno óptico não linear que ocorre quando um feixe de alta intensidade altera o índice de refração do meio no qual está se propagando. Essa variação no índice de refração produzirá um deslocamento na fase do pulso, levando a uma mudança do espectro de frequências do pulso.

Para um pulso com perfil gaussiano e fase constante, a intensidade em um tempo t é dada por $I(t)$.

$$I(t) = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{t^2}{\tau^2}\right) \quad (2.9)$$

onde I_0 é a intensidade de pico e τ é a metade da duração do pulso.

A fase instantânea do pulso é dada por:

$$\phi(t) = \omega_0 t - kz = \omega_0 t - \frac{\omega_0}{c} \cdot n(I)L \quad (2.10)$$

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

Sendo n dado pela Eq. 2.8, podemos calcular a frequência instantânea $\omega(t) = d\phi(t)/dt$,

resultando em:

$$\omega(t) = d\phi(t)/dt = \omega_0 - \frac{\omega_0}{c} \cdot n_2 \cdot L \cdot \frac{dI(t)}{dt} \quad (2.11)$$

Da combinação das equações 2.9 e 2.11, chegamos a:

$$\omega(t) = \omega_0 - \frac{2\omega_0 L n_2 I_0}{c\tau^2} \cdot t \cdot \exp\left(-\frac{t^2}{\tau^2}\right) \quad (2.12)$$

Dessa forma, após a propagação por uma distância L , o sinal sofre um desvio de frequência dependente do tempo, o que implica que novas frequências são criadas no espectro do pulso incidente (alargamento espectral). Além disso, o pulso resultante apresenta uma varredura de frequência (*chirp*) análoga aquela discutida no caso da dispersão. Contudo, no presente caso novas frequências foram geradas no pulso durante a propagação, enquanto que no caso puramente dispersivo o conteúdo espectral permanece inalterado. É importante notar que a geração de novas frequências é uma consequência direta da existência de uma não linearidade no meio. Para fins ilustrativos, na Fig. 12, a variação da frequência instantânea, $\omega(t)$, é apresentada para um pulso com perfil temporal de intensidade gaussiano ao se propagar por um meio com n_2 positivo.

Outro resultado importante relativo à Eq. 2.12, e que pode ser notado pela Fig. 12, é que o desvio de frequência troca de sinal ao longo do pulso. Para n_2 positivo, que é a situação normal em meios transparentes, $dI(t)/dt$ é positivo na frente do pulso, e o desvio é para baixo, puxando a frequência para o vermelho. Por outro lado, na cauda do pulso $dI(t)/dt$ é negativa, e o desvio é para cima, puxando a frequência para o azul. Esta é uma consideração muito importante, pois tem sérias implicações em sistemas de compressão de pulsos. Por exemplo, em meios onde a dispersão é normal, as frequências menores se propagam mais depressa do que as frequências maiores. Portanto, quando se leva em conta o efeito da dispersão juntamente com o da automodulação de fase, o pulso sofre um alargamento à medida que se propaga. Isso

Figura 12: Um pulso (curva vermelha) propagando-se em um meio não linear sofre um deslocamento em sua frequência (curva preta) devido a automodulação de fase. A frente do pulso é deslocada para frequências mais baixas, e a cauda para frequências mais altas.

porque a frente do pulso, onde a automodulação de fase gera frequências menores, tende a se afastar da cauda, onde a automodulação de fase gera frequências maiores.

Autofocalização

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

$$n(r) = n_0 + n_2 \cdot I(r) \quad (2.13)$$

Devido ao perfil espacial de intensidade na seção transversal do feixe, a alteração do índice de refração de um meio não linear será maior na região próxima ao eixo de propagação do que nas bordas. Com isso, forma-se uma lente induzida (*Lente Kerr*) pela intensidade, e o feixe pode ser focalizado ou desfocalizado, dependendo do sinal de n_2 . Para o caso de n_2 positivo, o feixe é autofocalizado: o diâmetro do feixe torna-se menor comparado com aquele de um pulso fraco. Este efeito de lente induzida pelo próprio pulso faz com que o índice de

refração seja maior no eixo de propagação do que nas bordas, formando uma lente convergente.

A Fig. 13 ilustra o efeito de autofocalização para um meio em que n_2 é positivo.

Figura 13: Efeito da autofocalização em um meio com n_2 positivo.

Como será visto no próximo capítulo, ao sofrer o efeito de autofocalização, o cristal de Ti:Safira torna-se capaz de atuar como o modulador de ganho/perda do oscilador laser, mantendo o sistema no regime de operação *mode-locking*. O sistema laser é então denominado do tipo *Kerr lens mode-locking (KLM)*.

3 *Sistema Experimental*

Introdução

Descreve-se neste capítulo os principais aspectos do oscilador laser de Ti:Safira empregado neste trabalho, além da caracterização básica do pulso emitido por este sistema. Apresenta-se também a técnica de formatação de pulsos ultracurtos implantada em nosso laboratório durante o projeto. Tal técnica, composta por um espelho deformável, permite a manipulação da fase espectral do pulso, possibilitando o controle do processo de fluorescência excitada por absorção de dois fótons no MEH-PPV. Esse pulso formatado tem suas características (intensidade e fase em função do tempo e da frequência) medidas através da técnica FROG (*Frequency-Resolved Optical Gating*), a qual também será apresentada. A montagem experimental, apresentada no final, é utilizada para as medidas da fluorescência excitada por dois fótons no MEH-PPV e sua fotodegradação.

Sistema Laser

A seguir segue a descrição do sistema laser utilizado nos experimentos desta dissertação.

Oscilador laser de Ti:Safira

Nos últimos anos, várias pesquisas vêm sendo realizadas na área de física de lasers com a intenção de substituir os tradicionais lasers de gases e corantes pelos de estado sólido. Têm-se tentado descobrir e/ou desenvolver cristais que possam servir como meio ativo com

o objetivo de aumentar a potência média emitida pelo feixe laser e minimizar as dificuldades encontradas para operá-los.

No caso da geração de pulsos de luz ultracurtos, um sistema necessita de alguns elementos básicos, listados abaixo:

- meio ativo com grande largura de banda;
- modulador de fase;
- processo de ganho/perda controlado pela intensidade ou energia do pulso;
- elemento dispersivo.

No caso do oscilador laser de Ti:Safira, um cristal de Safira (Al_2O_3) dopado com íons de Titânio (Ti^{3+}) age como o meio ativo, e é responsável por três das quatro funções acima colocadas. Além de ser um meio ativo com grande largura de banda, o cristal acumula as funções de modulador de fase e modulador de ganho/perda. Esse cristal foi apresentado em 1986 (42), e rapidamente os lasers de Ti:Safira substituíram os lasers de corante, que anteriormente dominavam o campo da geração de pulsos ultracurtos. Este tipo de laser pode operar em dois modos (condições) distintos: *CW* (*continous wave*) e *mode-locking* (travamento de modos). Além disso, pode-se ajustar amplamente o intervalo de comprimento de onda de operação desse laser, desde 650 nm até aproximadamente 1100 nm. Porém, diferentes conjuntos de espelhos são necessários para cobrir todo este intervalo.

O cristal de Ti:Safira possui algumas propriedades especiais, dentre elas:

- O cristal de Safira possui uma ótima condutividade térmica, diminuindo os efeitos térmicos mesmo para altas potências e do laser;
- O íon Ti^{3+} apresenta larga banda espectral, permitindo tanto a geração de pulsos ultracurtos quanto a sintonização do comprimento de onda de operação. O ganho máximo e, conseqüente, máxima eficiência do laser são obtidos em torno de 800 nm;

- Uma larga região de comprimentos de onda para a excitação, localizada no visível (em torno de 500 nm).

Na Fig. 14 são apresentados os espectros de absorção e emissão do cristal de Ti:Safira (26), onde observa-se o amplo ajuste do comprimento de onda para a emissão, já que esta possui uma largura de banda de cerca de 200 nm (permitindo uma sintonização entre ≈ 650 nm e ≈ 1100 nm).

Figura 14: Espectros de absorção e emissão do cristal de Ti:Safira.

O sistema laser empregado neste trabalho é constituído por um oscilador de Ti:Safira excitado por um laser operando em 532 nm (Verdi 5 W). A disposição dos elementos ópticos intra-cavidade é ilustrada na Fig. 15.

Sistema de compressão intra-cavidade

Na prática, considerações de geometria também afetam a construção de um laser de femtosegundos. Em sua viagem intra-cavidade, o pulso acumula uma varredura de frequência causada pela dispersão da velocidade de grupo (GVD). Para que o sistema consiga produzir na saída do laser pulsos em femtosegundos, é necessário compensar essa GVD. Como a varredura de frequência acumulada é positiva, basta introduzir um elemento dispersivo que force o pulso a sofrer uma varredura de frequência negativa. Isso ocorre inserindo um *sistema de compressão*

Figura 15: Diagrama esquemático do oscilador laser de Ti:Safira. Os prismas agem na compensação da dispersão da cavidade.

dentro da cavidade (41).

Apesar de poder utilizar um par de grades de difração como sistema de compressão, este não é muito utilizado como dispositivo intra-cavidade por causar grandes perdas de intensidade. Em geral, um sistema de compressão que utiliza um ou dois pares de prisma é projetado para tal função, de modo que a perda de intensidade seja a menor possível. Isto é possível porque o feixe laser incide sobre o prisma no ângulo de Brewster para que o desvio seja mínimo em torno de 800 nm, sendo a distorção mínima. Além disso, por ser polarizado, a reflexão nas faces é zero.

Para ilustrar o efeito, mostramos na Fig. 16 um sistema de compressão composto por quatro prismas. Os prismas são posicionados de forma a induzir uma GVD negativa no pulso. O primeiro par de prismas separa espacialmente as componentes espectrais, fazendo com que as menores frequências atravessem um caminho óptico maior dentro do prisma. Com isso, ao passar pelo segundo par de prismas, o feixe é re-colimado com GVD próxima de zero (43).

No caso do nosso sistema, somente um par de prismas e um espelho 100% refletor são utilizados, conforme ilustrado na Fig. 15. Assim, o feixe retro-reflete e retorna pelo mesmo caminho. A vantagem desse sistema está no menor espaço físico ocupado.

Figura 16: Sistema de compressão de pulsos composto por quatro prismas. Nele, as componentes de menor frequência passam por um caminho óptico maior.

Kerr lens mode-locking

Apresentou-se na Capítulo 2 os aspectos do processo de *mode-locking* em termos mais fundamentais. Nesta seção, os aspectos mais físicos referentes a este processo, essenciais para a geração de pulsos ultracurtos, serão detalhados.

Mode-locking é um método utilizado em sistemas laser para produzir pulsos da ordem de femtosegundos. A base da técnica é induzir uma relação fixa entre as fases dos modos da cavidade ressonante. Há dois métodos para se produzir tal efeito, classificados como ou *ativo* ou *passivo*. Enquanto o primeiro utiliza-se de um sinal externo para produzir a modulação da luz intra-cavidade, o segundo usa algum elemento dentro da cavidade que causa a auto-modulação da luz. O processo ativo não será detalhado, pois o mesmo não é utilizado em nosso sistema.

Como dito anteriormente, técnicas de *mode-locking* passivo são aquelas que não requerem um sinal externo ao laser para a produção de pulsos. Ao invés disso, a luz dentro da cavidade causa uma variação em algum elemento intra-cavidade, o qual então causará uma variação na própria luz. O mais comum material capaz de fazer isso é um *absorvedor saturável*.

Um absorvedor saturável é um meio absorvente que exhibe uma transmissão dependente da intensidade (40), pois seu coeficiente de absorção é reduzido à medida que a intensidade de luz incidente aumenta. Um absorvedor saturável ideal é aquele que discrimina e absorve luz de baixa intensidade, e transmite luz que possua intensidade suficientemente alta. Em geral,

tais absorvedores saturáveis são corantes orgânicos líquidos, mas também podem ser cristais dopados e semicondutores.

Há também esquemas de *mode-locking* passivo em que o material não é diretamente responsável pela absorção dependente da intensidade. Nesses métodos, efeitos ópticos não-lineares nos componentes da cavidade óptica são usados para fornecer um método de selecionar a luz com mais alta intensidade em detrimento da de menor intensidade. Nesta linha, o esquema chamado *Kerr lens mode-locking* (KLM) (40, 44, 45) é o que obteve maior sucesso. Este esquema baseia-se no efeito Kerr, que resulta na focalização da luz com alta intensidade. Com isso, o modo de operação *mode-locking* pode ser alcançado. Devido à resposta quase instantânea da não-linearidade Kerr, a autofocalização induz uma modulação, tal qual aquela experimentada por um absorvedor saturável. Para o KLM, o meio Kerr é tanto o elemento de ganho quanto o elemento não-linear.

Existem dois modos de combinação com a autofocalização para se obter a modulação da luz laser. No primeiro, denominado *hard aperture KLM* (40), o modo CW de baixa intensidade é menos focalizado do que o modo pulsado. Para favorecer a competição para o modo pulsado, coloca-se uma fenda após o meio Kerr (Fig. 17), que age como um filtro de perdas para a luz CW. Com isso, após várias voltas dentro da cavidade, o modo pulsado experimenta um ganho maior, e um trem de pulsos é obtido na saída do sistema laser.

Figura 17: Efeito não-linear causado por uma luz com perfil gaussiano de intensidade em um meio Kerr. Princípio do *hard aperture KLM*.

Na outra combinação, chamada de *soft aperture*, é possível obter um *mode-locking*

estável sem fenda (46), método utilizado em nosso sistema laser. Neste caso, a autofocalização do feixe no meio ativo e a saturação do ganho criam condições favoráveis para o começo do *mode-locking* e para a supressão das oscilações *CW*.

Para mudar o modo de operação de *CW* para o *mode-locking*, aplica-se uma perturbação em algum elemento do oscilador laser. No nosso caso, aplicamos um leve deslocamento em um dos prismas do sistema de compressão intra-cavidade. Esse deslocamento causa uma variação do caminho óptico da luz laser, levando ao travamento das fases antes aleatórias, gerando um pulso de alta intensidade. Para que este modo estabilize-se, o pulso circulante dentro da cavidade laser deve experimentar um ganho maior do que o do modo *CW* (26). Isso é possível através do efeito Kerr, que autofocaliza o feixe no meio ativo, tornando o ganho deste modo mais alto.

Caracterização do sistema de pulsos ultracurtos

Inicialmente, uma caracterização básica da potência média e espectro de emissão do oscilador laser, tanto no modo *CW* quanto no modo pulsado (*mode-locking*), foi realizada. Através do alinhamento da cavidade, ajusta-se a posição central da banda espectral do laser, assim como sua largura e, portanto, a largura temporal do pulso. Esses ajustes também causam variação da potência emitida pelo laser. Quando adequadamente alinhado, a potência média de emissão no modo *CW* é de ~ 250 mW, enquanto ~ 450 mW são fornecidos no *mode-locking*. São apresentados, na Fig. 18, os espectros de emissão do laser obtidos nas condições *mode-locking* e *CW*.

Ao ajustar uma função gaussiana ao espectro do laser no modo pulsado (*mode-locking*), obtemos uma largura espectral de aproximadamente 50 nm ($\Delta\lambda \approx 50$ nm). Sendo o domínio temporal do pulso relacionado com o domínio espectral pela Transformada de Fourier, temos que, para pulsos gaussianos no limite da transformada, a largura temporal é dada por $\Delta\tau = 0,44\lambda^2/c\Delta\lambda$. Logo, para a largura espectral de 50 nm, anteriormente determinada, pode-se obter um pulso com duração de ~ 18 fs.

Figura 18: Espectros de emissão medidos para o oscilador laser de Ti:Safira operando em *mode-locking* (ML) e CW, linhas preta e vermelha, respectivamente.

Para completar a caracterização, a taxa de repetição dos pulsos, ou seja, a frequência com que os pulsos são emitidos, foi determinada utilizando um fotodetector rápido e um osciloscópio digital de 100 MHz. Pode-se observar, na Fig. 19, a sequência de pulsos produzidos pelo oscilador. A partir desse resultado podemos calcular a taxa de repetição do sistema, dado pelo inverso da separação temporal entre os pulsos, como sendo 86 MHz. A largura do pulso observada na Fig. 19 é determinada pelo tempo de resposta do fotodetector rápido PIN (~ 1 ns).

Tendo determinado a taxa de repetição, a energia por pulso deste sistema pode ser encontrada dividindo a potência média na condição *mode-locking* pela taxa de repetição. Pelos dados fornecidos acima, obtemos que a energia por pulso é da ordem de 5 nJ. Isso corresponde a uma potência de pico da ordem de 10^4 Watts. Ao focalizar esse pulso em algumas dezenas de microns, podemos obter a intensidade de 10^{12} W/cm^2 (47). Logo, efeitos não-lineares, tais como absorção de dois fótons, são facilmente observados.

Resumindo, o sistema de pulsos ultracurtos utilizado produz pulsos de aproximadamente 15 fs, centrado no comprimento de onda de 800 nm. Além disso, opera a uma taxa de repetição de 86 MHz, com energia de 5 nJ por pulso. Para mudar do modo de operação CW

Figura 19: Sequência de pulsos produzido pelo oscilador laser Ti:Safira.

para o *mode-locking* é aplicada uma perturbação no oscilador. O sistema, quando bem ajustado, pode gerar pulsos ultracurtos com uma largura espectral à meia altura (FWHM - *full width at half maximum*) de aproximadamente 50 nm.

Formatação de Pulsos

Os pulsos ultracurtos podem ter sua amplitude e fase espectrais moduladas (formatação de pulsos). No nosso caso, somente a fase de cada componente espectral é formatada, utilizando um espelho deformável para agir sobre o pulso. Este espelho deformável consiste de uma fina película de ouro sobre um substrato de nitreto de silício (SiN). A aplicação de campos elétricos a uma sequência de placas igualmente espaçadas, que estão posicionadas abaixo da película refletora, deforma localmente o espelho, fazendo com que as componentes espectrais sejam atrasadas ou adiantadas uma em relação às outras, causando uma mudança na fase espectral do pulso.

Através de um computador, o formato da fase espectral do pulso pode ser controlado através da imposição de uma deformação arbitrária ao espelho deformável. O sistema de formatação é ilustrado na Fig. 20. O pulso laser, ao entrar no sistema de formatação, tem suas componentes espectrais espacialmente separadas através de uma grade de difração (600

linhas/mm). Este feixe, agora aberto espacialmente, é direcionado para um espelho curvo que, posicionado de maneira adequada, faz com que o feixe incida colimado sobre a superfície do espelho deformável. Este está posicionado no plano de Fourier para que o pulso, ao passar por todo o sistema de formatação, não sofra nenhuma dispersão (26, 48).

Figura 20: Sistema de formatação de pulsos ultracurtos através de um espelho deformável.

Controle Coerente

O controle coerente¹ de reações químicas ou de processos físicos tem atraído grande interesse de físicos, químicos e engenheiros desde o advento do laser. Entretanto, foi somente na última década do século XX, graças aos avanços da tecnologia laser e na espectroscopia molecular, que os cientistas deram um salto a fim de controlar parcial ou completamente a evolução temporal de sistemas complexos.

Em particular, o laser de pulsos de femtosegundos apresenta vantagens, tais como a alta intensidade de pico, facilitando o processo de absorção e excitação multifotônica, e uma larga banda espectral, que torna possível, através de um sistema de formatação, moldar a estrutura de fase do campo elétrico. Esta, por sua vez, determina a ordem temporal das componentes espectrais do pulso e tem grande influência no processo de absorção multifotônica.

¹O controle coerente é aquele que utiliza uma fonte coerente, como o laser, para interagir com a matéria. O controle incoerente é aquele que, por exemplo, busca deslocar o equilíbrio entre os reagentes iniciais e os produtos desejados, variando parâmetros termodinâmicos, ou seja, baseado em conceitos estatísticos

A área de controle coerente é dividida, principalmente, em dois métodos. No primeiro, sistemas de formatação aliados a algoritmos de computador, programados para maximizar ou minimizar um determinado sinal, vem sendo usados para controlar o resultado de reações químicas em gases e excitações multifotônicas em condensados. Porém, estes algoritmos geralmente fornecem funções de fase que são difíceis de interpretar e, portanto, o mecanismo de controle não pode ser identificado. Já no segundo, utilizado neste trabalho, impõem ao pulso funções de fase conhecidas, tais como função seno ou degrau (que mostraram ser úteis para minimizar a absorção de dois fótons dos átomos de rubídio, cério e sódio), ou mesmo uma fase espectral quadrática, que representa um *chirp* linear no domínio do tempo (que otimizou a transferência de população e o resultado de reações químicas).

Neste trabalho, o objetivo é utilizar funções de fase conhecidas para controlar a fluorescência excitada por absorção de dois fótons no MEH-PPV em solução, e investigar o resultado dos pulsos com essas configurações no processo de fotodegradação da amostra.

Técnica de FROG para medida de pulsos ultracurtos

A técnica de FROG (*Frequency-Resolved Optical Gating*), proposta em 1993 por Kane e Trebino (49–51), é capaz de resolver completamente um pulso ultracurto arbitrário, em ambos os seus domínios (temporal e espectral). Para tal, basta conhecer a intensidade e fase em qualquer um desses domínios, pois ambos são relacionados entre si através da Transformada de Fourier. De uma forma simples, a técnica de FROG é uma medida tal como a autocorrelação (26) na qual o sinal do feixe é espectralmente resolvido. Ao invés de medir a intensidade do pulso em função do atraso temporal, o qual fornece a autocorrelação, o FROG mede o espectro em função deste atraso. A Fig. 21 mostra uma esquematização de como essa técnica é baseada. Para medir o pulso, é necessário dividi-lo e fazer com que um deles passe por uma linha de atraso. Logo, utiliza o próprio pulso para resolvê-lo. Os dois pulsos são então sobrepostos em um meio com resposta não-linear instantânea (no caso da figura, um gerador de segundo harmônico - GSH).

Figura 21: Esquema experimental para uma medida FROG utilizando um cristal GSH.

Um pulso ultracurto é definido por seu campo elétrico como função do espaço e tempo, como visto no capítulo anterior. Para seguir, algumas simplificações serão realizadas: (i) O campo elétrico do pulso será tratado como linearmente polarizado² (hipótese válida para sistemas laser), e (ii), apesar de poder ser uma função complicada do espaço e tempo, sua dependência espacial será ignorada (porque estamos interessados principalmente nas características temporais do pulso). Dessa forma, o campo elétrico em função do tempo pode ser descrito como:

$$E(t) \equiv \sqrt{I(t)} \exp[-i\phi(t)] \quad (3.1)$$

onde $I(t)$ e $\phi(t)$ representam intensidade e fase temporal, respectivamente.

Como forma de ilustração, apresentamos na Fig. 22 o campo, a intensidade e a amplitude temporal de um pulso com perfil gaussiano de intensidade. O espectro e a fase espectral, do domínio de frequências, são definidos de forma similar.

Com isso, o sinal do campo resultante, da interação dos campos $E(t)$ e $E(t - \tau)$, onde τ é o atraso, no cristal de GSH, é dado por:

$$E_{sin}(t, \tau) \propto E(t)E(t - \tau) \quad (3.2)$$

²Esta simplificação é chamada de *aproximação escalar*, onde o caráter vetorial do campo elétrico do pulso é ignorado.

Figura 22: Campo, intensidade e amplitude de um pulso Gaussiano. A fase deste pulso é constante, $\phi(t) = 0$, e não está desenhada no gráfico.

Essa interação é ilustrada na Fig. 23. Como podemos observar, quando $\tau = 0$, os campos são sobrepostos, e portanto a intensidade do sinal $E_{sin}(t, \tau)$, obtida em um detector, é máxima. Ao aumentarmos o valor de τ , para valores positivos e negativos, a intensidade do sinal é diminuída. O perfil de intensidade deste sinal é o mesmo dos pulsos, ou seja, gaussiano. Essa medida, chamada de autocorrelação, fornece-nos apenas a intensidade temporal do pulso, sem informação sobre a fase.

Figura 23: Interação entre dois pulsos gaussianos. O sinal do pulso também é gaussiano e centrado em $\tau/2$.

Para a técnica de FROG, o detector é substituído por um espectrômetro. Dessa forma, o espectro deste sinal do pulso é então medido em função do atraso entre os dois pulsos. O sinal

medido, I_{FROG} , ou traço FROG, é dessa forma uma função da frequência ω e do atraso τ :

$$I_{FROG}(\omega, \tau) \propto \left| \int_{-\infty}^{+\infty} E_{sin}(t, \tau) \exp(-i\omega\tau) dt \right|^2 \quad (3.3)$$

onde a integral é a Transformada de Fourier do sinal, fornecendo então o campo no domínio da frequência. A magnitude quadrada fornece o espectro do sinal em função do atraso.

Para obter o campo $E(t)$ a partir do traço FROG, primeiramente considera-se $E_{sin}(t, \tau)$ como uma Transformada de Fourier, com respeito a τ , de uma nova quantidade, denominada $\bar{E}(t, \Omega)$:

$$E_{sin}(t, \tau) = \int_{-\infty}^{\infty} \bar{E}(t, \Omega) \exp(-i\Omega\tau) d\Omega \quad (3.4)$$

Observa-se que para obter o campo do pulso, $E(t)$, basta encontrar o valor de $E_{sin}(t, \tau)$ ou $\bar{E}(t, \Omega)$ ³. Substituindo a equação 3.4 na expressão do traço FROG, a fórmula para o traço FROG passa a dada por:

$$I_{FROG}(\omega, \tau) = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{E}(t, \Omega) \exp(-i\omega\tau - i\Omega\tau) dt d\Omega \right|^2 \quad (3.5)$$

Nesta equação, a quantidade medida, $I_{FROG}(\omega, \tau)$, é a magnitude quadrada da Transformada de Fourier bi-dimensional de $\bar{E}(t, \Omega)$. Logo, o traço FROG fornece a magnitude, mas não a fase, da função desejada, $\bar{E}(t, \Omega)$. Com a informação da fase, esta função seria completamente resolvida e, portanto, o campo $E(t)$ do pulso. Entretanto, esse problema de inversão é bem conhecido e denominado de *problema da recuperação de fase bi-dimensional*. Este problema é resolvido quando certas informações adicionais, com respeito a $\bar{E}(t, \Omega)$, são disponíveis. No caso descrito na Fig. 21, com um cristal gerador de segundo harmônico, um vínculo matemático muito forte é garantido, pois sabemos que $E_{sin}(t, \tau) = E(t)E(t - \tau)$.

³Especificamente, obtido $\bar{E}(t, \Omega)$, calcula-se a Transformada de Fourier inversa para obter $E_{sin}(t, \tau)$. Ao substituir $\tau = t$, temos que $E_{sin}(t, \tau) = E(t)E(0)$, e como $E(0)$ é meramente uma constante multiplicativa, obtemos o valor de $E(t)$.

Esta informação adicional torna-se suficiente, e dessa forma o problema é resolvido e a solução obtida, através de um algoritmo de inversão, é essencialmente única⁴. Em nosso laboratório, uma variação da técnica FROG, denominada GRENOUILLE (*Grating-eliminated no-nonsense observation of ultrafast incident laser light e-fields*), que elimina o divisor de feixes e a linha de atraso por um prisma e um gerador de segundo harmônico mais grosso, é utilizada. O aparelho é ligado a um programa que fornece os dados completos do pulso ultracurto.

Montagem Experimental para a Medida da Fluorescência Excitada por Dois Fótons

Para obter os dados sobre a fluorescência excitada por dois fótons do MEH-PPV, montamos o sistema ilustrado na Fig. 24. Nele, o pulso de luz, após passar pelo sistema de formação, é focalizado por uma lente convergente com distância focal de 10 cm. A cubeta, de 2 mm, é fixa a um estágio de translação, necessário para a localização do foco do feixe de pulsos ultracurtos. A amostra de MEH-PPV, colocada nesta configuração, absorve dois fótons e, em seguida, emite, processo este conhecido por fluorescência excitada via absorção de dois fótons (FEA2F). Para coletar o sinal da FEA2F, uma fibra óptica, a qual está ligada um fotodetector, é acoplada no estágio de translação, transversalmente à cubeta. Por sua vez, o fotodetector é conectado em um amplificador *lock-in*, cujo sinal de referência é obtido por um *chopper* óptico, colocado antes do feixe do feixe passar pela lente (não indicado na figura).

Figura 24: Montagem experimental para a medida de fotodegradação.

⁴Existem ambigüidades triviais, tais como: (i) um fator absoluto na fase, (ii) uma translação e (iii) uma inversão.

Primeiramente, a posição focal foi localizada, que é determinada pela intensidade máxima da FEA2F, indicada no amplificador *lock-in*. Os dados do sinal da fluorescência são então coletados por um sistema de aquisição, e transferidos para um computador. Para as medidas de fotodegradação, a intensidade de fluorescência é coletada a uma taxa de um ponto a cada 30 segundos. Neste caso, a amostra de MEH-PPV sofre um processo fotodegradativo com o tempo de exposição ao feixe laser, ou seja, o valor da intensidade da FEA2F diminuiu com o tempo.

Com este sistema, medidas do sinal da fluorescência foram realizadas em função do tempo de exposição ao feixe de luz, denominada medida de fotodegradação. Dois métodos diferentes foram utilizados, baseados na forma em que o pulso é formatado: (i) pulsos com *chirp* e (ii) pulsos formatados por uma máscara de fase imposta ao espelho deformável. Ambos os métodos serão explicados no próximo capítulo em detalhes.

4 *Fotodegradação do Polímero Orgânico MEH-PPV*

Introdução

Desde a descoberta da condutividade em polímeros orgânicos em 1977 (52), a física dos polímeros luminescentes vem crescendo rapidamente. Estes materiais vêm sendo amplamente utilizados como meio ativo em dispositivos optoeletrônicos (LEDs), transistores de efeito de campo, fotodiodos e células solares (53, 54). Com todo esse potencial tecnológico, diversas indústrias e grupos de pesquisa estão estudando as propriedades ópticas e elétricas desses materiais, a fim de compreender melhor esses processos para melhorar o desempenho e o tempo de vida útil destes dispositivos (55). Porém, um dos fatores limitantes destes polímeros para uso comercial é a sua degradação quando em presença de luz e/ou em contato com ar e umidade. Muitos estudos já foram realizados para entender esse processo, mas pouco ainda se conhece para evitá-los. Em geral, o efeito no qual os polímeros orgânicos tem suas propriedades elétricas e ópticas alteradas em razão da incidência de luz é conhecido por *fotodegradação*.

Como colocado no Capítulo 1, o MEH-PPV é um polímero orgânico cujas propriedades não lineares ópticas são bastante atraentes para estudos tanto teóricos quanto experimentais. Entretanto, por ser um polímero luminescente, também está sujeito ao processo fotodegradativo. Sendo um polímero de grande potencial tecnológico, é de grande importância o estudo deste processo. Alguns trabalhos já foram realizados com esse propósito (56, 57). Entretanto, nada ainda foi realizado no sentido de tentar controlar o processo fotodegradativo utilizando a própria luz incidente neste tipo de material.

Neste capítulo, os resultados do controle do processo de fluorescência excitada via absorção de dois fótons no MEH-PPV serão apresentados, assim como sua influência no processo de fotodegradação. Como visto, graças à larga banda espectral do nosso sistema laser, o processo de fluorescência/degradação pode ser estudado através da formatação do pulso.

Fluorescência excitada via absorção de dois fótons

Com o sistema laser caracterizado no Capítulo 3, segue-se para o estudo do processo de absorção de dois fótons (A2F) no polímero conjugado MEH-PPV, cuja síntese foi realizada no Grupo de Polímeros do IFSC. Para isso, deve-se conhecer o espectro de absorção linear deste material, que foi obtido utilizando o espectrofotômetro *Cary 17*. O MEH-PPV foi diluído em uma solução com clorofórmio (concentração de 0,19 mg/ml) e colocado em uma cubeta de 2 mm de caminho óptico.

O espectro de absorção do MEH-PPV, Fig. 25, possui a banda de absorção em torno de 500 nm, além de ser completamente transparente na região onde se encontra a banda espectral do pulso laser (750-850 nm) utilizado nos experimentos de A2F.

Figura 25: Espectro de absorção para uma solução de MEH-PPV em clorofórmio.

Para medir o espectro da fluorescência excitada via absorção de dois fótons (FEA2F) pelo MEH-PPV, uma lente foi utilizada para coletar a luz emitida, após excitação em 790 nm (pulsos ultracurtos). A emissão coletada foi analisada por um espectrômetro ligado a uma fotomultiplicadora. A Fig. 26 mostra o espectro de fluorescência do MEH-PPV, o qual apresenta um máximo de emissão em torno de 570 nm e um ombro em torno de 600 nm.

Figura 26: Espectro da FEA2F para uma solução de MEH-PPV em clorofórmio.

Para assegurar que a fluorescência observada é realmente um processo de absorção de dois fótons, foram realizadas medidas da intensidade da luz emitida, coletada por uma fibra óptica, a qual estava conectada a um fotodetector ligado a um amplificador *lock-in*, em função da potência do feixe de excitação P_{excit} , medida através de um medidor de potência, como mostrado na Fig. 27.

A linha vermelha na Fig. 27 representa o ajuste obtido a uma função do tipo aP_{excit}^n , onde a corresponde a um parâmetro arbitrário de escala e n a dependência do processo de fluorescência observado. Pelo nosso ajuste, uma dependência quadrática ($n = 1,97 \pm 0,04$) foi obtida para a intensidade da FEA2F com a potência do feixe de excitação, caracterizando assim um processo não linear onde dois fótons são absorvidos. A concordância entre os pontos experimentais e o ajuste linear comprova a confiabilidade do nosso sistema experimental.

Figura 27: Dependência da intensidade da FEA2F com a potência do feixe laser.

Fotodegradação em função do chirp do pulso de excitação

Antes de seguir para as medidas de fluorescência/fotodegradação do MEH-PPV em função do *chirp* do pulso ultracurto, cada pulso incidente sobre a amostra será caracterizado, da forma como ilustrado no capítulo anterior. Isto fornecerá uma imagem visual de como são a intensidade e fase do pulso.

Caracterização do Pulso de Excitação

A caracterização dos pulsos ultracurtos foi realizada através da técnica de FROG. A título de ilustração, na Fig. 28 os traços FROG, medido e recuperado, são apresentados para o pulso na condição de limite da transformada, que é o pulso mais curto possível para uma dada largura da banda espectral. Em cada figura, o eixo das abscissas representa a coordenada temporal, e o das ordenadas o comprimento de onda. O zero temporal está no centro de cada figura e a metade do eixo vertical indica o comprimento de onda em torno de 790 nm. A intensidade é representada pelas cores, indo do preto, onde não há luz, para o vermelho, onde a intensidade é mais alta. A partir do traço FROG medido, o programa é capaz de reconstruir

o mesmo e, a partir deste, fornecer as características do pulso ultracurto (respostas temporais, espectrais e fases).

Figura 28: Traços FROG medido (a) e recuperado (b) do pulso no limite da transformada.

Os pulsos utilizados para a medida de fotodegradação em função do *chirp* foram, portanto, caracterizados através da técnica de FROG. Para tal, o seguinte procedimento foi realizado. Determinada a duração temporal do pulso no limite da transformada (Pulso FTL), a posição do espelho curvo é modificada com o auxílio de um estágio de translação, aproximando e afastando este em relação ao espelho deformável, fixo em uma dada posição. Dessa forma, pulsos com diferentes durações e com *chirps* tanto positivos quanto negativos podem ser obtidos. O pulso adquire *chirp* negativo quando o espelho curvo é afastado, em relação à posição do Pulso FTL, do espelho deformável. Utilizando o mesmo raciocínio, quanto mais próximo o espelho curvo do espelho deformável, mais *chirp* positivo é introduzido ao pulso. As curvas de intensidade e fase do pulso em função do tempo são apresentadas, na Fig. 29, para três condições de *chirps* que serão posteriormente utilizadas. Para cada pulso, as linhas sólidas pretas representam a intensidade normalizada do pulso (autocorrelação), enquanto as linhas sólidas vermelhas representam a fase temporal. Para o pulso com *chirp* negativo ((a) Pulso *Chirp* -), tem-se uma largura temporal de aproximadamente 45 fs. Para o pulso com *chirp* positivo ((b) Pulso *Chirp* +), a duração temporal encontrada foi da ordem de 50 fs. Logo, estes pulsos possuem o dobro da largura temporal do pulso no limite da transformada de Fourier ((c) Pulso FTL), cuja duração determinada foi de 22 fs. Esses valores de duração do pulso correspondem

a largura a meia altura do sinal de autocorrelação (linha preta na Fig. 29), dividido por $\sqrt{2}$, uma vez que estamos considerando pulsos com perfil gaussiano de intensidade. Vale observar que a fase temporal obtida para o pulso na condição de TL (c) é plana, enquanto as fases para os pulsos onde *chirp* foi introduzido variam apreciavelmente ao longo do pulso, como já era esperado.

Figura 29: Autocorrelação dos gráficos.

Na Fig. 30 são apresentados o espectro e as fases espectrais dos pulsos nas mesmas três condições (Pulso FTL, Pulso *Chirp* - e Pulso *Chirp* +). Observa-se que o Pulso FTL possui sua fase espectral plana (próxima de zero) para todos os comprimentos de onda. Consequentemente, todas as frequências do pulso chegam ao mesmo tempo na amostra. Por outro lado, para os pulsos *Chirp* - e +, a fase espectral exibe uma curvatura acentuada, indicando a presença de *chirp*, como esperado. A concavidade da fase voltada para cima caracteriza um pulso com

chirp positivo. Entretanto, este resultado não é real, mas sim uma ambigüidade da técnica de FROG em relação a reversão temporal, ou seja, a fase pode estar deslocada de mais ou menos uma constante. Ao realizarmos as medidas, anotamos qual teria o *chirp* negativo (espelho curvo afastado do deformável) e qual teria *chirp* positivo (espelho curvo aproximado do deformável).

Figura 30: Espectro e fase espectral para todos os pulsos.

Com esses dados em mãos (Fig. 30), podemos calcular o valor do *chirp* introduzido, definido por $\frac{d^2\varphi}{d\omega^2}(\omega_0)$, como colocado no Capítulo 2. Para isso, os dados da fase espectral em função da frequência ω (dada em PHz = 10^{15} Hz) são colocados em um gráfico para ambos os pulsos *Chirp -* e *Chirp +*. Estes gráficos estão colocados na Fig. 31. O ajuste das curvas da fase espectral foi realizado por uma função polinomial de segunda ordem ($A + B \cdot x + C \cdot x^2$). Ao término do ajuste, o valor do *chirp* quadrático imposto ao Pulso *Chirp -* foi de 927 fs². Já para o Pulso *Chirp +*, o valor foi 880 fs². Para o Pulso FTL, não apresentado, o valor encontrado foi 14 fs², valor bem abaixo daqueles dos pulsos *chirpados*.

Caracterizados os pulsos, partimos para as medidas de fluorescência/fotodegradação. Para cada formato de pulso (FTL, *Chirp +* e *Chirp -*), o sinal da fluorescência do MEH-PPV

(a) Pulso *chirp* - (b) Pulso *chirp* +

Figura 31: Gráficos das fases espectrais em função de ω e respectivas funções polinomiais de ajuste para os pulsos com *chirp* negativo (a) e positivo (b).

foi medido durante 1 hora. Após o sistema de formatação, o feixe de excitação é focalizado na amostra através de uma lente ($f = 10$ cm). A FEA2F era captada por uma fibra óptica, a qual estava acoplado a um fotodetector ligado a um amplificador *lock-in*. O sinal de fluorescência foi adquirido através de um programa de computador, a uma taxa de um ponto a cada 30 segundos, como mencionado no Capítulo 3.

Na Fig. 32 é apresentada a intensidade da FEA2F em função do tempo de exposição do MEH-PPV ao feixe formatado (diferentes *chirps*). A partir desses resultados, pode-se observar

o comportamento da taxa de fotodegradação deste material para cada um dos pulsos. Nesta figura, as linhas preta e azul representam o Pulso FTL sem e com filtros, respectivamente. Já as linhas vermelha e verde representam os pulsos com *chirp* positivo e negativo, nesta ordem. Os filtros foram colocados para produzir um pulso com a metade da potência original. Dessa forma, os três pulsos (FTL com metade da potência e *Chirp* + e -) passam a ter a mesma intensidade de pico. A potência do feixe laser utilizada era da ordem de 300 mW, com uma variação máxima de 2% durante cada medida. Como se pode observar, o Pulso FTL obteve a maior taxa de fotodegradação, enquanto os outros pulsos tiveram uma porcentagem menor de degradação. Os valores finais, depois de 60 minutos de exposição, da FEA2F normalizada são colocados na Tabela 2.

Figura 32: Fotodegradação para os tipos de pulsos envolvidos.

Não há uma grande diferença entre a fotodegradação para os pulsos *chirpados* e para o pulso FTL com metade da potência. Isso evidencia que não há controle por *chirp* deste processo, pois a largura temporal aparece como fator dominante. O pulso com *chirp* negativo tem um decaimento levemente maior do que o positivo. Isso pode ser devido ao fato que a propagação do pulso em materiais geralmente geram *chirp* linear positivo. Logo, pulsos com

Tabela 2: Valores finais para a FEA2F normalizada.

<i>Pulso</i>	<i>Valor Final</i>
<i>Pulso FTL</i>	0,84
<i>Pulso FTL (metade da potência)</i>	0,91
<i>Pulso Chirp +</i>	0,91
<i>Pulso Chirp -</i>	0,88

chirp negativo tendem a ficar mais curtos conforme propaga-se pelo material, explicando assim uma taxa de fotodegradação maior para este formato de pulso.

Fotodegradação em função da máscara de fase imposta ao espelho deformável

De acordo com (58), a probabilidade de induzir uma transição por dois fótons em um sistema de dois níveis por estados intermediários não ressonantes, é dada por:

$$S_2(\omega_0) \propto \left| \int_{-\infty}^{+\infty} A(\omega_0/2 + \Omega) A(\omega_0/2 - \Omega) \cdot \exp \{ i [\varphi(\omega_0/2 + \Omega) + \varphi(\omega_0/2 - \Omega)] \} d\Omega \right|^2 \quad (4.1)$$

onde $A(\omega)$ e $\varphi(\omega)$ são, respectivamente, a amplitude e fase espectrais do pulso ultracurto.

Para um dado espectro, essa probabilidade é maximizada para um pulso no limite da transformada, ou seja, um pulso que possui a mínima duração temporal com $\varphi(\omega) = 0$. Entretanto, para um pulso com o mesmo espectro, mas com uma distribuição de fase anti-simétrica em torno da frequência de transição por dois fótons, a probabilidade de transição por dois fótons é independente da fase espectral, e idêntica a do pulso FTL. Por outro lado, outras distribuições espectrais de fase podem ser moldadas a fim de minimizar esta probabilidade.

No nosso experimento, para demonstrar o controle coerente da fluorescência excitada por dois fótons, iremos modificar a distribuição de fase espectral do pulso através do sistema de formatação, impondo ao espelho deformável uma modulação periódica da fase, como ilustrado na Fig. 33. Esta modulação tem a seguinte forma:

$$\Theta(\Omega) = \alpha \cos(\gamma\Omega + \delta) \quad (4.2)$$

onde α e γ são a profundidade e a frequência da modulação, respectivamente, e δ é a fase modulada. Em todo o experimento, $\alpha = 2\mu m$ e $\gamma = 3\pi/\Delta\omega_{pulso} \approx 50fs$.

Figura 33: Película do espelho deformável após aplicação de uma modulação periódica senoidal de 3π .

A modulação periódica na fase ¹ move-se, com período fixo, ao longo do espelho. Dessa forma, ora condição de fase simétrica ora anti-simétrica são apresentadas, causando uma minimização e maximização, respectivamente, da probabilidade de absorção de dois fótons e, conseqüentemente, da fluorescência gerada nesse processo. Para melhor visualização, colocamos na Fig. 34 as formas do espelho deformável na qual ocorre as configurações simétricas e anti-simétricas em relação ao centro do da banda espectral do pulso ultracurto. Na montagem experimental, o espectro era centralizado, com o auxílio de uma câmera IR, no centro do espelho deformável para garantir a simetria, conforme ilustrado na mesma figura.

Com isso, gera-se também uma modulação do sinal de fluorescência, como mostrado na Fig. 35. Uma modulação da intensidade de FEA2F da ordem de 25%, dada pela diferença entre o valor do pico, normalizado, e do vale, foi observada. Além disso, ao mover a modulação imposta ao espelho por 4π ao longo do mesmo, observa-se a geração de 4 picos e 4 vales, ou seja, duas repetições das quatro configurações ilustradas. Destes, destacamos o primeiro conjunto pico e vale, que representa uma configuração anti-simétrica e uma simétrica respectivamente. Esta medida foi realizada na posição em que o espelho curvo produzia pulsos FTL.

Para a medida da fotodegradação, o espelho deformável foi parado nas configurações do pico e vale mostradas na Fig. 35. Em cada uma destas condições, a amostra de MEH-PPV

¹Para controlar essa deformação imposta ao espelho, utilizamos um programa implementado em LabView.

Figura 34: Configurações simétrica (a) e anti-simétrica (b) de 3π aplicada ao espelho.

Figura 35: Modulação da FEA2F causada pela aplicação de uma máscara de fase periódica imposta ao espelho deformável.

foi deixada sobre a ação do feixe de excitação por 30 min. Esse conjunto de medidas é mostrado na Fig. 36.

Observa-se que não há uma diferença significativa entre a fotodegradação em ambas

Figura 36: Fotodegradação para ambas as posições Pico e Vale imposta ao espelho deformável.

as posições, apesar da modulação da intensidade da FEA2F ser da ordem de 25%. Entretanto, foi observado que o *chirp* do pulso, que causa alargamento temporal, influencia o processo. Para obter afirmações mais conclusivas, vamos observar o comportamento temporal do pulso em ambas as posições (pico e vale). Estes gráficos são mostrados na Fig. 37.

Figura 37: Autocorrelação dos pulsos para a posição de Pico (a) e de Vale (b)

Em ambas as posições, a duração do pulso é praticamente a mesma (33 fs para a

posição de pico e 36 fs para a de vale).

Os mesmos conjuntos de medidas com a máscara de fase são realizados para o pulso com *chirp* positivo e negativo. Os resultados para o sinal da FEA2F são mostrados na Fig. 38. Observa-se que o pulso com *chirp* positivo teve uma modulação da ordem de 15%, enquanto o pulso com *chirp* negativo apresentou modulação da ordem de 20%. Em ambas as medidas, não houve uma diferença na fotodegradação entre as posições de pico e vale (resultado não apresentado), da mesma forma que para a posição do pulso no limite da transformada.

(a) Modulação para o pulso com *chirp* Positivo. (b) Modulação para o pulso com *chirp* negativo.

Figura 38: Modulação da FEA2F para o pulso com *chirp* positivo (a) e negativo (b).

Logo, esse conjunto de resultados indica a seguinte conclusão: para as posições de pico e vale da curva de modulação do sinal da FEA2F, não há diferença significativa na duração temporal do pulso. Não houve diferença na medida de fotodegradação, confirmando os resultados anteriores, onde não houve diferença entre os pulsos com *chirp* positivo e negativo, e a taxa de fotodegradação dependendo principalmente da largura temporal do pulso. Entretanto, houve uma grande modulação (25%) do sinal da FEA2F. Isso caracteriza um processo de controle coerente.

5 *Conclusões e Perspectivas*

Nesta dissertação foi realizado o estudo do processo de fluorescência excitada via absorção de dois fótons (FEA2F) no polímero conjugado MEH-PPV. Para isto, nossa técnica de formação de pulsos ultracurtos, que lança mão de um espelho deformável, foi utilizada. Com este sistema de formação, além de colocar *chirp* no perfil do pulso, foi também imposto uma máscara de fase senoidal ao espelho deformável para observar seu efeito no processo da fluorescência emitida pela amostra. Utilizando esses mesmos procedimentos, o processo de fotodegradação, que é dado pela diminuição da intensidade da FEA2F com o tempo de exposição da amostra ao feixe laser, foi estudado no MEH-PPV.

Com posse destes conhecimentos, realizamos a medida da FEA2F no MEH-PPV em função de vários formatos do pulso, tanto com *chirp* quanto nas configurações de máximo e mínimo do sinal obtido pela máscara de fase senoidal, e observamos o comportamento do processo de fotodegradação em função destes vários formatos envolvidos, tentando controlar este último. Nas medidas em função do *chirp* imposto ao pulso, não houve diferença entre o pulso com *chirp* positivo ou negativo, e a degradação neste caso é dependente da largura temporal do pulso. No trabalho também foi observado que o *chirp* não influencia no formato do espectro da fluorescência emitida pela amostra. Entretanto, foi obtida uma modulação de 25% na intensidade da FEA2F, quando uma máscara de fase senoidal foi imposta ao espelho deformável, e nenhuma diferença foi observada na fotodegradação para as configurações de pico e vale, máximo e mínimo de intensidade do sinal, respectivamente. Pode-se concluir então que houve um controle coerente do sinal da FEA2F, sem reflexo no processo fotodegradativo.

Como perspectivas para trabalhos subseqüentes, podemos aplicar o mesmo método

para estudar outros compostos não lineares. Além disso, pode-se também implementar um sistema de microscopia por fluorescência de dois fótons usando MEH-PPV aliado ao processo de controle coerente, de tal forma a maximizar o sinal de fluorescência sem detrimento ao processo de fotodegradação.

Referências

- 1 MAIMAN, T. Stimulated optical radiation in ruby. *Nature*, v. 187, p. 493–494, 1960.
- 2 FRANKEN, P. A.; WEINREICH, G.; PETERS, C. W.; HILL, A. E. Generation of optical harmonics. *Physical Review Letters*, v. 7, n. 4, p. 118, 1961.
- 3 KAISER, W.; GARRETT, C. G. B. 2-photon excitation in CaF_2 - Eu^{2+} . *Physical Review Letters*, v. 7, n. 6, p. 229, 1961.
- 4 MAKER, P. D.; TERHUNE, R. W. Study of optical effects due to an induced polarization third order in electric field strength. *Physical Review*, v. 137, n. 3A, p. A801–&, 1965.
- 5 ZVEREV, G. M.; MIKHAILOV; PASHKOV, V. A.; SOLOVERA, N. M. Self-focusing of laser beams in ruby and leucosapphire crystals. *Jetp Letters-Ussr*, v. 5, n. 11, p. 319–&, 1967.
- 6 BASS, M.; HILL, A. E.; FRANKEN, P. A.; PETERS, C. W.; WEINREICH, G. Optical mixing. *Physical Review Letters*, v. 8, n. 1, p. 18–&, 1962.
- 7 BASS, M.; WARD, J. F.; WEINREICH, G.; FRANKEN, P. A. Optical rectification. *Physical Review Letters*, v. 9, n. 11, p. 446–&, 1962.
- 8 ECKHARDT, G.; SCHWARZ, S. E.; MCCLUNG, F. J.; HELLWARTH, R. W.; WOODBURY, E. J.; WEINER, D. Stimulated raman scattering from organic liquids. *Physical Review Letters*, v. 9, n. 11, p. 455–&, 1962.
- 9 GIORDMAINI; MILLER, R. C. Tunable coherent parametric oscillation in LiNbO_3 at optical frequencies. *Physical Review Letters*, v. 14, n. 24, p. 973–&, 1965.
- 10 DEMTRÖDER, W. *Laser Spectroscopy: Basic Concepts and Instrumentation*. [S.l.]: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1996.
- 11 WANG, C. C.; RACETTE, G. W. Measurement of parametric gain accompanying optical difference frequency generation. *Applied Physics Letters*, v. 6, n. 8, p. 169–&, 1965.
- 12 STEGEMAN, G. I.; WRIGHT, E. M. All-optical wave-guide switching. *Optical And Quantum Electronics*, v. 22, n. 2, p. 95–122, mar. 1990.
- 13 DEMARIA, A. J.; STETSER, D. A.; HEYNAU, H. Self mode-locking of lasers with saturable absorbers - (regenerative pulse oscillator; bleachable dyes; e). *Applied Physics Letters*, v. 8, n. 7, p. 174–&, 1966.
- 14 SIEGMAN, A. *Lasers*. [S.l.]: University Science Books, 1986.

- 15 CHRISTOV, I. P.; MURNANE, M. M.; KAPTEYN, H. C. High-harmonic generation of attosecond pulses in the "single-cycle" regime. *Physical Review Letters*, v. 78, n. 7, p. 1251–1254, fev. 1997.
- 16 AGRAWAL, G. P.; BOYD, R. *Contemporary nonlinear optics*. [S.l.]: Academic Press Inc., 1992.
- 17 JONES, D. J.; DIDDAMS, S. A.; RANKA, J. K.; STENTZ, A.; WINDELER, R. S.; HALL, J. L.; CUNDIFF, S. T. Carrier-envelope phase control of femtosecond mode-locked lasers and direct optical frequency synthesis. *Science*, v. 288, n. 5466, p. 635–639, abr. 2000.
- 18 HOLZWARTH, R.; UDEM, T.; HANSCH, T. W.; KNIGHT, J. C.; WADSWORTH, W. J.; RUSSELL, P. S. J. Optical frequency synthesizer for precision spectroscopy. *Physical Review Letters*, v. 85, n. 11, p. 2264–2267, set. 2000.
- 19 RANKA, J. K.; WINDELER, R. S.; STENTZ, A. J. Visible continuum generation in air-silica microstructure optical fibers with anomalous dispersion at 800 nm. *Optics Letters*, v. 25, n. 1, p. 25–27, jan. 2000.
- 20 BARDEEN, C. J.; YAKOVLEV, V. V.; WILSON, K. R.; CARPENTER, S. D.; WEBER, P. M.; WARREN, W. S. Feedback quantum control of molecular electronic population transfer. *Chemical Physics Letters*, v. 280, n. 1-2, p. 151–158, nov. 1997.
- 21 RICE, S. A. Interfering for the good of a chemical reaction. *Nature*, v. 409, n. 6818, p. 422–426, jan. 2001.
- 22 WARREN, W. S.; RABITZ, H.; DAHLEH, M. Coherent control of quantum dynamics - the dream is alive. *Science*, v. 259, n. 5101, p. 1581–1589, mar. 1993.
- 23 PRASAD, P. N.; WILLIAMS, D. J. *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 1991.
- 24 BOSSHARD, C.; SUTTER, K.; PRÊTRE, P.; HULLIGER, J.; FLÖRSHEIMER, M.; KAATZ, P.; GÜNTHER, P. *Organic Nonlinear Optical Materials*. [S.l.]: Gordon and Breach, 1995.
- 25 BHAWALKAR, J. D.; HE, G. S.; PRASAD, P. N. Nonlinear multiphoton processes in organic and polymeric materials. *Reports On Progress In Physics*, v. 59, n. 9, p. 1041–1070, set. 1996.
- 26 SILVA, D. *Otimização de Pulsos Ultracurtos via Absorção de Dois Fótons*. Dissertação (Mestrado) — Universidade de São Paulo - Instituto de Física de São Carlos, 2005.
- 27 BOYD, R. W. *Nonlinear Optics*. [S.l.]: Academic Press, Inc., 1992.
- 28 SHEN, Y. R. *The Principles of Nonlinear Optics*. [S.l.]: John Wiley & Sons Inc., 1984.
- 29 JACKSON, J. D. *Classical Eletrodynamics*. 2º edition. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 1975.
- 30 MILLS, D. *Nonlinear Optics: Basic Concepts*. [S.l.]: Springer-Verlag, 1991.

- 31 PEREZ-ARJONA, I.; VALCARCEL, G. J. de; ROLDAN, E. Two-photon absorption. *Revista Mexicana De Fisica*, v. 49, n. 1, p. 92–101, fev. 2003.
- 32 MARUO, S.; NAKAMURA, O.; KAWATA, S. Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization. *Optics Letters*, v. 22, n. 2, p. 132–134, jan. 1997.
- 33 CUMPSTON, B. H.; ANANTHAVEL, S. P.; BARLOW, S.; DYER, D. L.; EHRLICH, J. E.; ERSKINE, L. L.; HEIKAL, A. A.; KUEBLER, S. M.; LEE, I. Y. S.; MCCORD-MAUGHON, D.; QIN, J. Q.; ROCKEL, H.; RUMI, M.; WU, X. L.; MARDER, S. R.; PERRY, J. W. Two-photon polymerization initiators for three-dimensional optical data storage and microfabrication. *Nature*, v. 398, n. 6722, p. 51–54, mar. 1999.
- 34 SPANGLER, C. W. Recent development in the design of organic materials for optical power limiting. *Journal Of Materials Chemistry*, v. 9, n. 9, p. 2013–2020, set. 1999.
- 35 FISHER, W. G.; PARTRIDGE, W. P.; DEES, C.; WACHTER, E. A. Simultaneous two-photon activation of type-i photodynamic therapy agents. *Photochemistry And Photobiology*, v. 66, n. 2, p. 141–155, ago. 1997.
- 36 DROBIZHEV, M.; KAROTKI, A.; KRUK, M.; REBANE, A. Resonance enhancement of two-photon absorption in porphyrins. *Chemical Physics Letters*, v. 355, n. 1-2, p. 175–182, mar. 2002.
- 37 EISBERG, R.; RESNICK, R. *Física Quântica*. [S.l.]: Editora Campus, 1986.
- 38 ANTOINE, P.; LHUILLIER, A.; LEWENSTEIN, M. Attosecond pulse trains using high-order harmonics. *Physical Review Letters*, v. 77, n. 7, p. 1234–1237, ago. 1996.
- 39 MAINE, P.; STRICKLAND, D.; BADO, P.; PESSOT, M.; MOUROU, G. Generation of ultrahigh peak power pulses by chirped pulse amplification. *Ieee Journal Of Quantum Electronics*, v. 24, n. 2, p. 398–403, fev. 1988.
- 40 CRUZ, C. H. d. B.; FRAGNITO, H. L. *Fenômenos Ultrarápidos: Geração de Pulsos Laser Ultracurtos e Suas Aplicações*. [S.l.]: Unicamp, 2000.
- 41 RULLIÈRE, C. *Femtosecond Laser Pulses: Principles and Experiments*. [S.l.]: Springer, 2005.
- 42 MOULTON, P. F. Spectroscopic and laser characteristics of ti-al₂o₃. *Journal Of The Optical Society Of America B-Optical Physics*, v. 3, n. 1, p. 125–133, jan. 1986.
- 43 FOWLES, G. R. *Introduction to Modern Optics*. [S.l.]: Dover Publication Inc., 1989.
- 44 SPENCE, D. E.; KEAN, P. N.; SIBBETT, W. 60-fsec pulse generation from a self-mode-locked ti-sapphire laser. *Optics Letters*, v. 16, n. 1, p. 42–44, jan. 1991.
- 45 KALASHNIKOV, V. L.; KALOSHA, V. P.; MIKHAILOV, V. P.; POLOYKO, I. G. Self-mode locking of 4-mirror-cavity solid-state lasers by kerr self-focusing. *Journal Of The Optical Society Of America B-Optical Physics*, v. 12, n. 3, p. 462–467, mar. 1995.
- 46 PICHE, M.; SALIN, F. Self-mode locking of solid-state lasers without apertures. *Optics Letters*, v. 18, n. 13, p. 1041–1043, jul. 1993.

- 47 TREBINO, R. *Frequency-Resolved Optical Gating: The Measurement of Ultrashort Laser Pulses*. [S.l.]: Kluwer Academic, 2000.
- 48 ZEEK, E.; MAGINNIS, K.; BACKUS, S.; RUSSEK, U.; MURNANE, M.; MOUROU, G.; KAPTEYN, H.; VDOVIN, G. Pulse compression by use of deformable mirrors. *Optics Letters*, v. 24, n. 7, p. 493–495, abr. 1999.
- 49 KANE, D. J.; TREBINO, R. Characterization of arbitrary femtosecond pulses using frequency-resolved optical gating. *Ieee Journal Of Quantum Electronics*, v. 29, n. 2, p. 571–579, fev. 1993.
- 50 TREBINO, R.; KANE, D. J. Using phase retrieval to measure the intensity and phase of ultrashort pulses - frequency-resolved optical gating. *Journal Of The Optical Society Of America A-Optics Image Science And Vision*, v. 10, n. 5, p. 1101–1111, maio 1993.
- 51 KANE, D. J.; TREBINO, R. Single-shot measurement of the intensity and phase of an arbitrary ultrashort pulse by using frequency-resolved optical gating. *Optics Letters*, v. 18, n. 10, p. 823–825, maio 1993.
- 52 SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; MACDIARMID, A. G.; CHIANG, C. K.; HEEGER, A. J. Synthesis of electrically conducting organic polymers - halogen derivatives of polyacetylene, (ch)_x. *Journal Of The Chemical Society-Chemical Communications*, n. 16, p. 578–580, 1977.
- 53 YU, G.; GAO, J.; HUMMELEN, J. C.; WUDL, F.; HEEGER, A. J. Polymer photovoltaic cells - enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science*, v. 270, n. 5243, p. 1789–1791, dez. 1995.
- 54 BRABEC, C. J.; SARICIFTCI, N. S.; HUMMELEN, J. C. Plastic solar cells. *Advanced Functional Materials*, v. 11, n. 1, p. 15–26, fev. 2001.
- 55 BIANCHI, R. *Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos*. Tese (Doutorado) — Instituto de Física de São Carlos - Universidade de São Paulo, 2002.
- 56 PARKER, I. D.; CAO, Y.; YANG, C. Y. Lifetime and degradation effects in polymer light-emitting diodes. *Journal Of Applied Physics*, v. 85, n. 4, p. 2441–2447, fev. 1999.
- 57 ATREYA, M.; LI, S.; KANG, E. T.; NEOH, K. G.; MA, Z. H.; TAN, K. L.; HUANG, W. Stability studies of poly(2-methoxy-5-(2'-ethyl hexyloxy)-p-(phenylene vinylene) [meh-ppv]. *Polymer Degradation And Stability*, v. 65, n. 2, p. 287–296, 1999.
- 58 MESHULACH, D.; SILBERBERG, Y. Coherent quantum control of two-photon transitions by a femtosecond laser pulse. *Nature*, v. 396, n. 6708, p. 239–242, nov. 1998. ISSN 0028-0836. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/24329>>.