

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

PAULO HENRIQUE DIAS FERREIRA

Produção de Nanopartículas de Au induzida por  
Pulsos Laser de Femtossegundos Formatados

São Carlos

2011



PAULO HENRIQUE DIAS FERREIRA

Produção de Nanopartículas de Au Induzida por  
Pulsos Laser de Femtossegundos Formatados

Tese apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação do Instituto de Física  
de São Carlos da Universidade de São  
Paulo para obtenção do título de  
Doutor em Ciências

Área de Concentração: Física Básica

Orientador: Prof. Dr. Cleber Renato  
Mendonça

Versão Corrigida

São Carlos

2011

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

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

Ferreira, Paulo Henrique Dias  
Produção de Nanopartículas de Au induzida por Pulsos Laser de Femtossegundos Formatados / Paulo Henrique Dias Ferreira; orientador Cleber Renato Mendonça - versão corrigida -- São Carlos, 2011.  
133 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Física Básica) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2011.

1. Pulsos ultracurtos amplificados. 2. Formatação de pulsos de femtossegundos. 3. Nanopartículas de ouro. 4. Ionização multifotônica. I. Mendonça, Cleber Renato, orient. II. Título.





Dedico esta tese a meus pais e a meus  
irmãos, que sempre me apoiaram em  
todos os momentos da minha vida.



# AGRADECIMENTOS

Muitas foram as pessoas envolvidas durante todo este trabalho realizado, cada uma em diferentes níveis, e gostaria de agradecer a todas elas neste momento.

Em primeiro lugar, ao meu orientador Cleber Renato Mendonça, que me guiou da maneira como um verdadeiro orientador deve proceder: Incentivando, aconselhando, discutindo e também dando broncas. Além de orientação acadêmica, com ele ganhei a mais uma orientação moral. A amizade e o carinho que tenho para contigo não tem palavras. Infinitamente obrigado pelos sábados, domingos e noites (além dos dias úteis) na qual se dispôs para a discussão deste projeto.

Gostaria de agradecer também aos professores Lino Misoguti e Sérgio Carlos Zílio e ao pesquisador Leonardo de Boni, pelas discussões esclarecedoras de várias questões ao longo do desenvolvimento deste projeto.

Aos meus pais, Edna Vitória e Carlos Henrique, por tudo, mas tudo mesmo. Não sei o que faria sem o apoio e amor de vocês. Obrigado pela educação que me deram, a qual me proporcionou chegar aonde cheguei agora. Amo vocês!

Aos meus irmãos, Leonel e Maurício, pelas conversas, apoio e brincadeiras ao longo de todos esses anos. Todo esse tempo seria muito mais chato se não fosse por vocês. Amo vocês!

Aos meus grandes amigos/irmãos da república Al-Jazeera: Alessandro, Bachur, Eric, João Vítor, Morgado, Presidente. Esses são os *manos* que a gente encontra durante a vida. Foi, sem sombra de dúvidas, a fase mais importante e divertida da minha vida, onde aprendi muito. Obrigado a todos vocês pelos bons momentos!

Aos meus grandes amigos da sala 49, Jonathas Siqueira, Daniel Correia e Marcelo Vivas. Sem vocês, esses quatro anos não seriam os mesmos. Fico sem palavras para descrever o quanto vocês foram importantes, tanto do ponto de vista pessoal quanto do ponto de vista profissional.

A todos os meus colegas do grupo de Fotônica e USP: Vinícius, Daniel, Pablo, Marcão, Emerson, Regina, Adriano, Renato, Anderson, Rubenz, Juliana, Erick, Mike, Nirton, Alexandre, Washington, Flash, Arthur, Nelson, Paulinho, Rodrigo, e a todos aqueles que estiveram comigo em algum momento desse projeto e que de alguma forma ajudaram na realização deste.

A uma pessoa íntegra, carinhosa, companheira e incrível: Sandra. Obrigado por estar ao meu lado nos momentos em que mais precisei, pelos conselhos e broncas, sempre bem vindos. Com você, aprendi muito mais do que jamais aprendi em minha vida. Você marcou minha vida uma maneira como acho que você nem imagina.

A minha irmã da vida, Victória. *Mano*, você sabe que perto ou longe, não importa o tempo que passe, sempre será como se tivéssemos nos visto no dia anterior. Sempre me incentivando e me fazendo dar risada das situações da vida. E sempre me surpreendendo com seu caráter.

A meu grande amigo Angelo, pelos cafés, discussões, apoio, amizade, broncas e tudo mais que um grande amigo pode proporcionar.

Aos meus novos parceiros de Campinas, Matheus, Arline e Ricardo.

Ao grande técnico e amigo do laboratório de Fotônica, André Romero, sempre disposto a ajudar. As semanas dentro do laboratório são muito mais divertidas quando você está por perto. E obrigado pelas dicas de músicas.

Ao secretário do grupo de Fotônica, Daniel, companheiro dos bons churrascos, dos cafés e das conversas para relaxar nas horas vagas. Obrigado por estar sempre disponível, pela agilidade e eficiência.

À FAPESP pelo suporte financeiro.

Por fim, a todos aqueles que, direta e indiretamente, colaboraram com a realização deste trabalho.

*“O homem é do tamanho do seu sonho”*

Fernando Pessoa



# RESUMO

Ferreira. P. H. D. Produção de nanopartículas de Au induzida por pulsos laser de femtossegundos formatados. 2011. 132 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

Neste trabalho investigamos a dinâmica de formação de nanopartículas de Au por pulsos de femtossegundos formatados (800 nm, 30 fs, 1 kHz e 2 mJ), induzida pela ionização da molécula de quitosana. Inicialmente desenvolvemos um sistema de formatação de pulsos ultracurtos que faz uso de um modulador espacial de luz, constituído por um arranjo linear de cristais líquidos, com o qual somos capazes de impor distintas modulações de fase ao pulso laser. Para monitorar o processo de produção de nanopartículas, montamos um sistema de excitação (pulsos de femtossegundos) e prova (luz branca), o qual permite a observação em tempo real do aparecimento da banda de plásmon e, conseqüentemente, da dinâmica de formação das nanopartículas. Resultados obtidos para pulsos não formatados (limitados por Transformada de Fourier) demonstraram que a formação de nanopartículas deve-se à ionização não linear da quitosana, a qual está relacionada à oxidação do grupo hidroxila para o grupo carbonila. Medidas de microscopia eletrônica de transmissão forneceram os tamanhos (entre 20 e 100 nm) e formatos (esferas, pirâmides, hexágonos, bastões, etc) das nanopartículas geradas. Ainda, nossos resultados revelaram que esta ionização é iniciada por absorção multifotônica, mais especificamente por absorção de 4 fótons. Utilizando pulsos formatados com fase espectrais constante, degrau e cossenoidal com diferentes frequências, investigamos a influência destes na formação de nanopartículas. Concluímos que os pulsos mais longos são mais favoráveis ao processo de ionização, e conseqüente redução dos íons de Au para a formação de nanopartículas metálicas. Este comportamento se deve, provavelmente, à redistribuição da energia absorvida para os modos vibracionais, o que é mais provável para pulsos mais longos. Assim, o método apresentado pode abrir novas maneiras para a formação de nanopartículas de metálicas, as quais podem ser mais exploradas dos pontos de vista aplicado e fundamental.

Palavras-chave: Pulsos ultracurtos amplificados. Formatação de pulsos de femtossegundos.  
Nanopartículas de ouro. Ionização multifotônica.

# ABSTRACT

Ferreira. P. H. D. Gold nanoparticles production induced by shaped femtosecond laser pulses. 2011. 132 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

In this work we have studied the synthesis of Au nanoparticles using shaped ultrashort pulses (800 nm, 30 fs, 1 kHz and 2 mJ), induced by the ionization of the chitosan. Initially we developed a pulse shaping setup that uses a spatial light modulator (liquid crystals array), with which we are able to impose distinct phase mask to the laser pulse. In order to monitor the nanoparticles production process, we used a pump-probe system, consisting of femtosecond pulses (pump) and white light (probe), which allows the observation of the plasmon band enhancement and hence the nanoparticles formation dynamics. The results obtained by Fourier Transform limited pulses have shown that the nanoparticles formation is due to the nonlinear ionization of chitosan, which is related to hydroxyl group oxidation to the carbonyl group. Transmission electron microscopy measurements provided the sizes (20-100 nm) and shapes (spheres, pyramids, hexagons, rods, etc.) of the produced nanoparticles. Moreover, our results revealed that ionization is initiated by multiphoton absorption, more specifically by four photons absorption. Using pulses shaped with constant, step and cosenoidal (with different frequencies) spectral phase masks, we investigated their influence in the nanoparticles formation. We conclude that longer pulses are more favorable to the ionization process and, consequently, to the gold ions reduction for the synthesis of the metallic nanoparticles. This behavior is probably due to the redistribution of the absorbed energy to the vibrational modes, which is more likely for longer pulses. Therefore, the approach presented here can open new ways to produce metallic nanoparticles, which can be further explored from applied and fundamental points of view.

Keywords: Amplified ultrashort pulses. Femtosecond pulse shaping. Gold nanoparticles. Multiphoton ionization.



## LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1 Regimes da óptica não linear. Foram consideradas apenas interações não ressonantes. No regime de campo forte, a escala de intensidade aplica-se aos espectros visível e infravermelho do espectro da radiação. Os limites entre diferentes regimes não são nitidamente definidos (32). 33
- Figura 2.2 Diagrama de níveis de energia para absorção de dois fótons. As linhas contínuas representam níveis reais do material, e a linha pontilhada representa um nível virtual. 39
- Figura 2.3 A combinação do potencial de Coulomb e o campo do laser com função da distância ao íon. O potencial total é  $V(r) = -1/r + xE(t)$ , onde  $E(t)$  é o campo elétrico instantâneo do laser. 42
- Figura 2.4 Ilustração do tunelamento de um elétron através da uma barreira potencial quadrada  $U(x)$  de largura  $L$  e profundidade  $U_0$  sujeita a um campo elétrico instantâneo  $E(t)$  levando a um potencial total  $V(x)$ . A largura  $l$  da barreira potencial resultante e sua energia de ligação estão indicadas (b) (59). 42
- Figura 2.5 Regimes de ionização de campo forte. A exposição de um átomo ou molécula resulta numa modificação do potencial de Coulomb. 45
- Figura 2.6 Ilustração do processo intermediário entre a ionização multifotônica e a ionização por tunelamento. 45
- Figura 2.7 Representação esquemática da variação do atraso devido a cada termo da expansão da série de Taylor. Primeiro, segundo e terceiro termos da eq. 2.22 correspondem aos termos constante, linear e quadrático, respectivamente. É ilustrado também o espectro gaussiano de um pulso ultracurto. 49
- Figura 2.8 Efeito no perfil temporal de um pulso ultracurto devido a cada um termos da expansão em série de Taylor do Atraso de Grupo. 51
- Figura 2.9 Efeito do número de modos acoplados na duração e intensidade do pulso ultracurto formado: (a) 10 modos e (b) 100 modos. 54

Figura 2.10	Efeito da autofocalização em um meio com $n_2$ positivo.	57
Figura 2.11	Diagrama de um sistema amplificador baseado em CPA.	58
Figura 2.12	Evolução temporal de perfil de intensidade do pulso em um amplificador CPA.	59
Figura 2.13	Sistema Amplificador de múltiplas passagens.	61
Figura 3.1	Montagem experimental da autocorrelação por segundo harmônico.	64
Figura 3.2	Intensidade do segundo harmônico gerado em função da sobreposição dos pulsos ultracurtos.	65
Figura 3.3	Pulsos com perfis temporais gaussianos idênticos, porém, fases temporais diferentes gerando o mesmo sinal de autocorrelação de intensidade.	66
Figura 3.4	A função janela temporal seleciona as diferentes partes temporais que compõem a onda.	67
Figura 3.5	Montagem para obtenção do espectro do segundo harmônico não colinear cruzado em função do atraso $\tau$ entre os pulsos: SHG FROG ( <i>Second Harmonic Generation FROG</i> ).	68
Figura 3.6	Aparência típica de um traço SHG-FROG de um pulso com perfil temporal gaussiano.	69
Figura 3.7	Efeito lente na técnica de varredura-Z para o caso $n_2 > 0$ . O diagrama em (a), mostra o feixe longe da amostra, sem causar nenhum efeito não linear. Quando a amostra está antes do foco (b) o feixe aparece mais expandido na posição da lente. Quando está após o foco (c), o feixe tende a ser colimado. Em ambas as situações, ocorrem absorção não linear e a intensidade do feixe no detector diminui. Em (d) mostramos a transmitância normalizada $T(z)$ em função da posição da amostra ao longo do eixo Z.	72
Figura 4.1	Espectro do oscilador de Ti:Safira em função do comprimento de onda.	76
Figura 4.2	Oscilador Ti:Safira (esquerda) e Sistema Amplificador de Múltiplas	76

	Passagens.	
Figura 4.3	Espectro do amplificador laser de Ti:Safira em função do comprimento de onda.	77
Figura 4.4	Traço FROG e autocorrelação do pulso na saída do amplificador laser de Ti:Safira.	78
Figura 4.5	Diagrama esquemático do sistema de formatação com grade de difração. Cada comprimento de onda atinge um determinado pixel do SLM.	80
Figura 4.6	Diagrama (direita) e foto (esquerda) do sistema de formatação do pulso utilizado para a caracterização.	80
Figura 4.7	Diagrama (direita) e foto (esquerda) do sistema de formatação utilizado nas medidas de fotorredução de íons de ouro.	83
Figura 4.8	Interferometria Espectral de Caminho Único utilizando um cristal birrefringente (82).	83
Figura 4.9	Deslocamento das franjas do interferograma em função de uma modulação de fase de voltagem constante para todos os pixels do SLM. Inserção: Varredura de um valor constante para todos os pixels do SLM.	85
Figura 4.10	Modulação em função da voltagem aplicada (contagem) aos pixels do cristal liquido. Inserção: Sinal obtido no Ocean Optics HR4000 para um comprimento de onda específico.	86
Figura 4.11	Interferograma resultante. A linha vermelha mostra o ajuste linear para a descontinuidade da fase, usado para a calibração do comprimento de onda. O espectro normalizado do pulso também foi colocado. Inserção: Varredura de uma função de fase degrau $0-\pi$ ao longo dos pixels do SLM.	87
Figura 4.12	Modulações de fase imposta ao espectro do pulso ultracurto para validação do sistema.	88
Figura 4.13	Autocorrelação dos pulsos formatados: (a) FTL, (b) degrau, (c) seno ( $\gamma = 10\text{fs}$ ), (d) cosseno ( $\gamma = 8\text{fs}$ ) e (e) seno ( $\gamma = 32\text{fs}$ ).	90
Figura 4.14	Traços FROG experimentais (esquerda) e teóricos (direita) dos pulsos formatados: (a) FTL, (b) degrau, (c) seno ( $\gamma = 10\text{fs}$ ), (d) cosseno ( $\gamma = 10\text{fs}$ ) e (e) seno ( $\gamma = 30\text{fs}$ ).	91

Figura 5.1	Montagem experimental do sistema de aquisição do espectro de formação das nanopartículas metálicas em função do tempo.	94
Figura 5.2	Espectro normalizado do LED de luz branca utilizado para monitorar a fotorredução de nanopartículas de ouro por dois fótons.	95
Figura 5.3	Estrutura molecular do biopolímero orgânico quitosana.	96
Figura 5.4	Espectro de absorção da amostra antes e depois da irradiação com o pulso ultracurto amplificado (30 fs, 800 nm e $I = 6,8 \cdot 10^{11} \text{W/cm}^2$ ). Podemos observar o surgimento da banda de ressonância de plásmon das nanopartículas metálicas.	97
Figura 5.5	Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de ouro.	99
Figura 5.6	Medidas de FT-IR em diferentes soluções: quitosana (a), quitosana e ouro (b) e quitosana e ouro após irradiação (c).	100
Figura 5.7	Medida da dinâmica de formação das nanopartículas de ouro. Observa-se o surgimento da banda de ressonância de plásmon em torno de 535 nm.	101
Figura 5.8	Absorbância normalizada no pico da banda de plásmon (535 nm) para diferentes intensidades em função do tempo de exposição ao pulsos ultracurtos.	102
Figura 5.9	Valor da intensidade e o correspondente tempo onde ocorre o início da fotorredução das nanopartículas de ouro.	103
Figura 5.10	Valor da absorbância no pico da banda de plásmon (535 nm) em 80 minutos com os correspondentes valores das intensidades.	104
Figura 6.1	Traços FROG e modulações de fase utilizadas nos experimentos: (a) FTL, (b) degrau, (c) seno e (d) cosseno.	108
Figura 6.2	Perfis de intensidade temporal (linha branca) dos pulsos formatados utilizados nos experimentos de dinâmica: (a) FTL, (b) degrau, (c) seno e (d) cosseno. A linha em verde representa o pulso FTL para comparação.	109
Figura 6.3	Evolução da banda de plásmon em função do tempo para pulsos com modulações de fase distintas: (a) FTL; (b) degrau; (c) seno e (d) cosseno.	110

Figura 6.4	Evolução da absorbância no pico da banda de plásmon (535 nm) para pulsos com modulações de fase distintas.	111
Figura 6.5	Fator de mérito para os diferentes pulsos.	113
Figura 6.6	Traços FROG e diagrama das modulações de fase dos pulsos utilizados nos experimentos de dinâmica em função da energia: (a) FTL, (b) degrau e (c) cosseno.	115
Figura 6.7	Dinâmica de formação de nanopartículas para os pulsos estudados para diferentes energias: (a) FTL; (b) degrau e (c) cosseno.	116
Figura 6.8	Dinâmica de formação de nanopartículas para os pulsos estudados para diferentes energias: (a) FTL; (b) degrau e (c) cosseno.	117
Figura 6.9	Perfil temporal do pulso ultracurto ao aplicarmos modulações de fase cossenoidal com diferentes períodos dentro do espectro do pulso: (a) 4 períodos, (b), 7 períodos e (c) 11 períodos.	119
Figura 6.10	Autocorrelação do pulso formatado com $\alpha = 0.6\pi$ e $\gamma = 28$ fs (7 períodos), e $t_{sep}$ igual a 186 fs.	120
Figura 6.11	Dinâmica de formação de nanopartículas para os pulsos estudados com diferentes períodos dentro do espectro do pulso com mesma energia.	121



# LISTA DE TABELAS

Tabela 6.1	Valor da absorvância no pico da banda de plásmon (535 nm) e o tempo de autocorrelação ( $\tau_{corr}$ ) para os pulsos utilizados.	112
Tabela 6.2	Pulsos formatados com moduações de fase cossenoidal com diferentes períodos dentro do espectro do pulso e seus respectivos valores de $\gamma$ e $t_{sep}$ .	120



# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>Introdução</b> .....	25
<b>2</b>	<b>Fundamentos da Óptica Não linear e de Pulsos Ultracurtos</b> .....	31
2.1	Introdução à Óptica Não linear .....	31
2.2	Interação da Luz com a Matéria .....	32
2.3	Pulsos ultracurtos – Propriedades e Geração .....	46
<b>3</b>	<b>Técnicas Experimentais Básicas</b> .....	63
3.1	Introdução .....	63
3.2	Técnica de Medida de Pulsos Ultracurtos .....	63
3.3	Técnica de Varredura Z.....	70
3.4	Métodos Espectroscópicos e de Microscopia .....	73
<b>4</b>	<b>Desenvolvimento do Sistema de Formatação de Pulsos</b> .....	75
4.1	Sistema Amplificador Dragon <sup>®</sup> .....	75
4.2	Sistema de Formatação de Pulsos Ultracurtos.....	79
4.3	Calibração do SLM (Modulador Espacial de Luz).....	83
4.4	Verificação do Sistema de Formatação .....	87
<b>5</b>	<b>Produção de Nanopartículas de Au com Laser de Femtossegundos</b> .....	93
5.1	Sistema Experimental para Medida Dinâmica de Formação de Nanopartículas metálicas.....	93
5.2	Preparação da Amostra e Primeiros Resultados .....	95
5.3	Produção de Nanopartículas em Função da Intensidade .....	100
<b>6</b>	<b>Produção de Nanopartículas de Au com Pulsos Formatados</b> .....	107

6.1	Influência de Diferentes Modulações de Fase.....	107
6.2	Dependência com a Energia .....	114
6.3	Influência do Número de Períodos da Modulação de Fase Cossenoidal .....	118
<b>7</b>	<b>Considerações Finais e Perspectivas Futuras .....</b>	<b>123</b>
	<b>Referências .....</b>	<b>125</b>

# 1 INTRODUÇÃO

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

A partir da investigação das propriedades físicas da matéria, começou-se a observar que as propriedades ópticas de determinados materiais podem ser alteradas quando estes são submetidos à presença de campos elétricos ou magnéticos que variam lentamente em comparação com a frequência da luz. Alguns desses efeitos resultam da interação entre um campo estático intenso e o campo eletromagnético da luz ao propagar-se pelo meio. Como exemplo desses efeitos, tem-se o efeito eletro-óptico quadrático, ou efeito Kerr (1), no qual uma birrefringência é induzida no meio material quando submetido a um campo elétrico externo, e o efeito magneto-óptico, no qual uma birrefringência é induzida através de um campo magnético. O estudo desses processos antecedeu o início de um ramo da óptica hoje conhecido como óptica não linear.

A óptica não linear, como é conhecida atualmente, surgiu com o experimento de geração de segundo harmônico feito por P.A. Franken em 1961 (2), um ano após o desenvolvimento do primeiro laser por T.H. Maiman (3). Através da excitação com laser, observou-se que determinados materiais passavam a apresentar suas propriedades ópticas modificadas, tal como seu índice de refração ou coeficiente de absorção (1).

Com a descoberta de novos e surpreendentes efeitos graças ao laser (4-6), a atenção da comunidade científica voltou-se para essa 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. Dessa forma, o campo da óptica não linear tem sua história paralela à 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 (7), autofocalização (8), geração de soma de frequências (5), retificação óptica (4), espalhamento Raman estimulado (9) e amplificação paramétrica (10), são hoje bem entendidos. Em seguida, os pesquisadores passaram para uma nova fase, focando na aplicação dos conhecimentos adquiridos. Além do desenvolvimento de técnicas espectroscópicas não lineares (11), 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 (12).

Os avanços na tecnologia laser também foram muito rápidos. Por exemplo, apenas quatro anos após a invenção do primeiro laser, Hargrove *et al* reportaram o desenvolvimento do primeiro laser de pulsos curtos, da ordem de alguns nanossegundos, utilizando uma técnica chamada de travamento de modo (*mode locking*) (13). Apenas uma década depois, a largura temporal dos pulsos diminuiu em seis ordens de grandeza, indo para a casa dos femtossegundos ( $10^{-15}$  s) (14). Os primeiros sistemas laser deste tipo tinham como meio ativo soluções de corante com as quais se conseguiam larguras espectrais da ordem de 50 nm e o travamento de fase dos modos era feito por um absorvedor saturável (15). A descoberta do cristal de Ti:Safira ( $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ ) na década de 1980, com o qual é possível obter bandas espectrais superiores a 200 nm (16), revolucionou o desenvolvimento de sistemas de pulsos de femtossegundos e a hegemonia destes sistemas atualmente se deve a várias vantagens tecnológicas e práticas, com benefícios únicos e uma grande flexibilidade no desempenho quando comparado com outros meios de ganho: (i) espectros de saída que comportam desde frequências únicas ultrafinas até larguras de banda que cobrem centenas de nanômetros, desta forma possibilitando a produção de pulsos tão curtos quanto o período de algumas oscilações do campo elétrico; (ii) taxas de repetição que variam desde pulsos únicos com máxima energia até giga-hertz; (iii) uma sintonização de 400 nm; (iv) potências de vários watts. Os pulsos ultracurtos possuem três importantes características que são interligadas; eles possuem alta intensidade de pico, devido a sua curtíssima duração temporal e, graças a esta, possuem também uma larga banda espectral, que são correlacionadas entre si pela Transformada de Fourier (17).

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 (18), metrologia (19,20), geração de super-contínuo de luz branca em fibras fotônicas (21) e controle de reações por meio de luz (22,23). Além disso, em virtude da larga banda espectral dos pulsos ultracurtos, uma nova linha de pesquisa, denominada 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 (24-28). 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 (29), quanto em física básica, pela compreensão dos mecanismos da interação da luz com a matéria (30). 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 (31). 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 apenas utilizados 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 (32). 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.

Entretanto, muitos experimentos e aplicações interessantes necessitam de intensidades cujas potências de pico excedem ordens de grandeza àquelas que podem ser obtidas por osciladores lasers, que fornecem pulsos com energia da ordem de 5 nJ. Para obter altíssimas intensidades, os pulsos de femtossegundos gerados precisam ser amplificados. Porém, muitos problemas técnicos surgiram no processo de amplificação de pulsos ultracurtos (32). Foi somente com o engenhoso conceito de amplificação de pulsos alargados temporalmente (*chirped pulse amplification*) (33-35), juntamente com novos compressores e alargadores (*stretchers*) de grade de difração (36,37), que pulsos da ordem de femtossegundos com potências de pico de vários terawatts foram obtidos em laboratório. Logo, devido a esse extremo confinamento temporal aliado a um confinamento espacial, energias de pulso da ordem de microjoule podem resultar em intensidades de pico

maiores do que  $10^{15}$  W/cm<sup>2</sup>. A amplitude do campo elétrico nessa intensidade atinge valores da ordem de  $10^9$  V/cm, que excede àquela sentida pelos elétrons mais externos em sistemas atômicos. Como consequência, o campo elétrico do laser é intenso o suficiente para suprimir o potencial de ligação de Coulomb, dando início ao processo de ionização devido a campos ópticos (32,38-40).

Todos esses aspectos servem como motivação para o emprego de osciladores e amplificadores de pulsos ultracurtos no estudo das propriedades ópticas não lineares da matéria. Dentre as classes de materiais a serem estudados, surgiu nos últimos anos um grande interesse por nanopartículas metálicas, que são interessantes devido a seu uso como sensores (41) e catalisadores (42,43), e também devido a suas aplicações em optoeletrônica (44) e em dispositivos elétricos (44) e magnéticos (41). Há também interesse em aplicações médicas, já que nanopartículas metálicas podem agir como marcadores de células específicas (45) podendo, por exemplo, melhorar o diagnóstico e o tratamento de doenças como o câncer. Além disso, é bem conhecido que as ressonâncias de plásmon de substratos metálicos proporcionam os campos ópticos intensos responsáveis pela contribuição eletromagnética ao espalhamento Raman de superfície amplificado (SERS – *Surface-Enhanced Raman Scattering*) (46). O controle do tamanho, forma e estrutura de nanopartículas metálicas é importante tecnologicamente devido à grande correlação entre esses parâmetros e propriedades ópticas, elétricas e catalíticas.

Dessa maneira, neste trabalho, tratamos do estudo da dinâmica de formação de nanopartículas de ouro induzida pela fotoionização da molécula de quitosana com pulsos ultracurtos amplificados. Utilizamos uma solução de H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> com quitosana, um biopolímero amplamente distribuído na natureza (47), que age como doador de elétrons e estabilizante na formação de nanopartículas. Para a investigação da dinâmica, observamos o surgimento da banda de absorção de plásmon das nanopartículas metálicas.

A fotorredução via pulsos ultracurtos, e consequente formação de nanopartículas, foi estudada em função de várias intensidades para pulsos sem modulação de fase, limitados por transformada de Fourier (FTL – *Fourier-Transform Limited*). Além disso, a dinâmica de formação de nanopartículas de ouro foi estudada para diversos formatos de pulsos, através da utilização de modulações de fase espectrais. Para formatar os pulsos ultracurtos, neste trabalho a fase relativa entre suas componentes espectrais foi controlada. Para isso, desenvolvemos um sistema de formatação utilizando um modulador espacial de luz de

cristal líquido (*Liquid Crystal - Spatial Light Modulator* – LC-SLM), cuja caracterização completa também foi realizada. Depois de estudar diferentes configurações, optamos pela reflexiva de dupla passagem pelo SLM por possuir algumas vantagens, a principal delas sendo que o feixe de entrada percorre o mesmo caminho que o de saída, minimizando assim as distorções espaciais.

Esta tese está organizada da seguinte maneira: no Capítulo 2, apresentamos algumas noções de óptica não linear nos limites perturbativo e de campo intenso, assim como aspectos fundamentais dos processos estudados, dando maior ênfase ao processo de ionização. Ainda no Capítulo 2, mostramos as principais características e propriedades dos pulsos ultracurtos, além do processo de geração destes. Os aspectos experimentais, métodos de medidas de pulsos ultracurtos tanto temporal (autocorrelação) quanto espectral (técnica FROG de caracterização dos pulsos de femtossegundos), a técnica de Varredura-Z, e técnicas espectroscópicas, são descritos nos Capítulos 3. No Capítulo 4 apresentamos o desenvolvimento do sistema de formatação de pulsos ultracurtos, incluindo toda a montagem e caracterização do mesmo. Além disso, mostramos as principais diferenças e vantagens da montagem na configuração reflexiva em relação à transmissiva, cujo conhecimento foi adquirido ao longo do desenvolvimento do projeto. Na sequência, apresentamos no Capítulo 5 os resultados da formação de nanopartículas de ouro com pulsos FTL (sem formatação), das medidas de FTIR, entre outros resultados importantes para o entendimento do processo. No capítulo 6 mostramos os resultados da dinâmica de formação de nanopartículas de ouro para pulsos ultracurtos formatados com modulações de fase distintas. Por fim, no Capítulo 7 tecemos algumas considerações finais e propomos sugestões para a continuação desse trabalho.



## 2 FUNDAMENTOS DA ÓPTICA NÃO LINEAR E DE PULSOS ULTRACURTOS

Nesse capítulo discutiremos os principais fundamentos teóricos e experimentais necessários para a melhor compreensão deste trabalho, enfatizando aqueles que são de maior interesse para a explicação dos resultados obtidos. Apresentamos uma definição que limita o regime entre a óptica não linear perturbativa e àquela devido a campos elétricos intensos. No final, colocamos também as principais propriedades de pulsos ultracurtos e explicamos os principais processos para a geração de osciladores e amplificadores laser de pulsos de femtossegundos.

### 2.1 INTRODUÇÃO À ÓPTICA NÃO LINEAR

A resposta não linear da matéria devido à radiação intensa manifesta-se através de uma dependência não linear da polarização induzida com o campo elétrico da radiação incidente. Esta propriedade física foi observada no experimento de geração de segundo harmônico realizado por Franken *et al* (2). Neste experimento, a luz advinda de um laser pulsado de rubi (694,2 nm), capaz de fornecer campos elétricos da ordem de  $10^5$  V/cm, foi focalizada em uma amostra cristalina de quartzo, sendo observada a emissão de luz ultravioleta (347,1 nm). Entretanto, há muitos outros fenômenos não lineares além do processo de geração de segundo harmônico (1). Além disso, a não linearidade pode ser proveniente de processos muito diferentes, dependendo da intensidade incidente (32).

Nesta seção, desenvolvemos uma descrição semi-quantitativa da interação da luz com a matéria. Essa descrição é baseada nas equações constitutivas, que descrevem a

interação da luz com a matéria, e será usada como base para o entendimento dos processos ópticos lineares e não lineares mais importantes dentro do contexto do trabalho desenvolvido.

## 2.2 INTERAÇÃO DA LUZ COM A MATÉRIA

Assim como há uma divisão entre os regimes da óptica linear e não linear devido à amplitude do campo elétrico da luz incidente, existe também uma separação dentro da óptica não linear que depende da intensidade incidente. Mais especificamente, da relação entre a amplitude do campo elétrico da luz incidente e o campo elétrico que mantém os elétrons ligados ao núcleo atômico.

Para intensidades baixas e moderadas, o campo devido ao laser é mais fraco do que o campo sentido pelo elétron (campo de Coulomb), que é da ordem de  $10^9$  V/cm. Como consequência, o campo do laser perturba os níveis atômicos em condições de excitação não ressonante. Os níveis de energia sofrem apenas um pequeno deslocamento proporcional à amplitude do campo ao quadrado devido ao deslocamento Stark AC (32). Interações não lineares que ocorrem sobre essas condições são bem descritas através de uma abordagem perturbativa e, conseqüentemente, referimo-nos a esse intervalo como *regime da óptica não linear perturbativa* (1,18,32).

Se a amplitude do campo elétrico torna-se comparável ou maior do que o campo de Coulomb experimentado pelos elétrons mais externos (mais fracamente ligados ao núcleo), existe uma grande probabilidade que um elétron escape do seu estado ligado antes que o campo elétrico inverta seu sinal. Esta ionização do átomo ou molécula através do campo óptico faz com que o elétron, subsequentemente, siga o campo elétrico linearmente polarizado (39). O intervalo de intensidade do campo que origina esse processo é referido como *regime de campo forte* da óptica não linear (32). A resposta da polarização é dominada pelo processo de ionização e as contribuições devido a elétrons ligados são desprezíveis.

Há ainda outro regime dentro da óptica não linear, conhecido como *regime relativístico*. Este ocorre quando os elétrons tornam-se livres, isto é, quando a interação entre este e o seu núcleo torna-se negligenciável. Uma vez que o elétron está livre, sua trajetória é governada pelas equações de movimento relativístico (32), e o elétron atinge velocidades próximas da velocidade da luz. Iremos abordar neste trabalho somente o regime não relativístico da interação da radiação com a matéria.

No diagrama apresentado na Fig. 2.1 ilustramos os regimes da óptica não linear mencionados acima, bem como alguns de seus principais efeitos para diferentes regiões de intensidades.

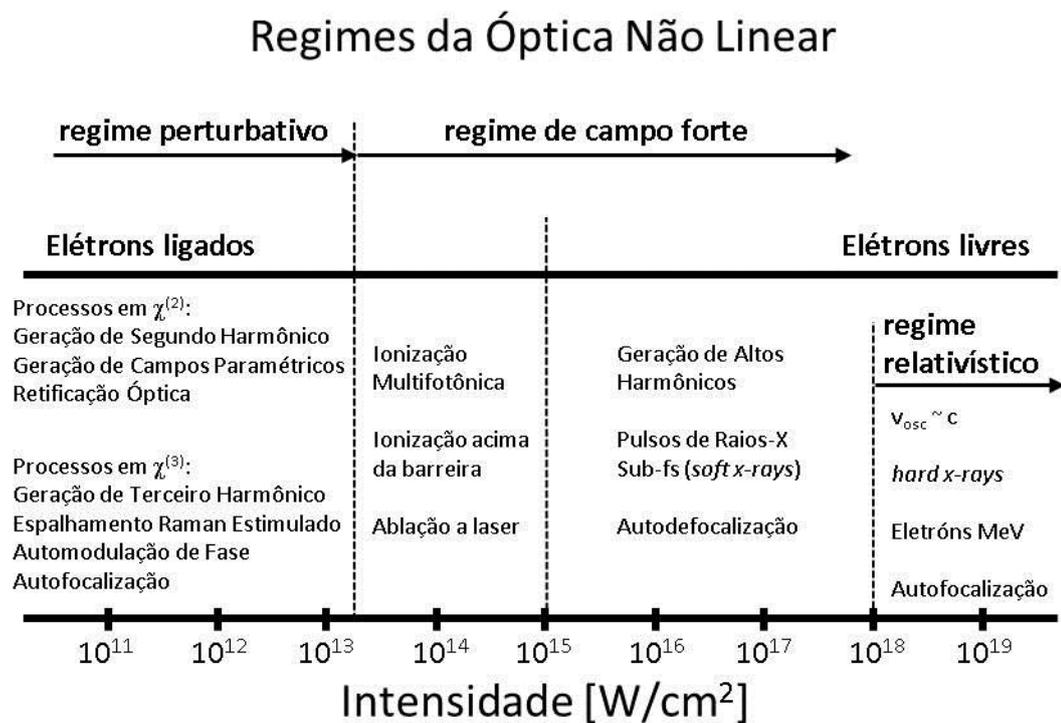


Figura 2.1 – Regimes da óptica não linear. Foram consideradas apenas interações não ressonantes. No regime de campo forte, a escala de intensidade aplica-se aos espectros visível e infravermelho do espectro da radiação. Os limites entre diferentes regimes não são nitidamente definidos (32).

A seguir, vamos introduzir alguns elementos necessários ao entendimento deste projeto. Iremos começar pelos conceitos da óptica linear, depois para o regime perturbativo da óptica não linear e em seguida alguns fenômenos do regime de campo forte.

### 2.2.1 Óptica Linear

Os materiais moleculares, tais como cristais orgânicos, corantes orgânicos ou sólidos poliméricos, são geralmente não condutores e não magnéticos, e seus elétrons estão fortemente ligados aos núcleos. Dessa forma, a interação da luz com a matéria nesses materiais é tratada como um dielétrico sujeito a um campo elétrico (1). Esta aproximação é muitas vezes denominada de aproximação de dipolo, já que a distribuição de carga induzida na molécula pelo campo em muito se aproxima daquela de um dipolo induzido. O campo elétrico aplicado polariza as moléculas no meio, fazendo com que estas se desloquem de suas posições de equilíbrio e induzindo um momento de dipolo  $\mu_{ind}$  dado por (48):

$$\mu_{ind} = -er \quad (2.1)$$

onde  $e$  é a carga do elétron e  $r$  o deslocamento induzido pelo campo. A polarização volumétrica total  $P$ , resultante desse dipolo induzido, pode ser escrita como (48):

$$P = -Ner \quad (2.2)$$

onde  $N$  é a densidade eletrônica do meio [elétrons/volume].

O campo elétrico dentro do meio material é reduzido pela polarização que se opõe ao campo externamente aplicado por um fator de  $1/\varepsilon$ , onde  $\varepsilon$  é a constante dielétrica do meio. Se a intensidade do campo elétrico aplicado é relativamente baixa (muito menor que a intensidade do campo entre o elétron e o núcleo), a polarização induzida no meio possui uma dependência linear com o campo elétrico aplicado. Esta dependência pode ser expressa em termos da susceptibilidade linear  $\chi^{(1)}$  como (48,49):

$$\vec{P} = \chi^{(1)} \cdot \vec{E} \quad (2.3)$$

onde a constante de proporcionalidade está relacionada à constante dielétrica por (48,49):

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\chi^{(1)} \quad (2.4)$$

estando ambas as equações no sistema de unidades *esu* (sistema eletrostático de unidades que usa o CGS).

A susceptibilidade é um tensor de segunda ordem que relaciona as componentes do vetor polarização com as componentes do vetor campo elétrico. Ela contém todas as informações sobre o meio necessárias para relacionar a polarização em uma direção particular às componentes do vetor campo elétrico em uma direção arbitrária (1).

As propriedades ondulatórias da luz são descritas por um campo eletromagnético oscilante. A natureza oscilatória das componentes do campo elétrico pode ser descrita no domínio temporal como um campo elétrico propagante,  $\vec{E}(r,t)$ , que varia no espaço e no tempo. Conseqüentemente, a resposta do material, expressa pela sua polarização  $\vec{P}$  e sua função resposta (susceptibilidade linear  $\chi^{(1)}$ ), é também dependente do tempo e do espaço. Alternativamente, a natureza oscilatória das componentes do campo elétrico pode também ser descrita no domínio da frequência, onde o campo elétrico  $\vec{E}(\omega, k)$  é descrito por sua frequência de oscilação  $\omega$  e seu vetor de onda  $\vec{k}$ . Ambas as representações são convenientes para entendermos vários aspectos do comportamento óptico (1).

A permissividade elétrica,  $\varepsilon(\omega)$ , para um meio óptico linear em frequências ópticas está relacionada à susceptibilidade óptica linear  $\chi^{(1)}(\omega)$  por uma equação análoga à eq.2.4 e, portanto, descreve a resposta óptica linear de um meio. Fenômenos como absorção e refração da luz são explicados por esta relação. A resposta óptica de um meio é representada equivalentemente por seu índice de refração complexo  $n_c$ . Para um meio isotrópico temos (48,49):

$$n_c^2(\omega) = \varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi\chi^{(1)}(\omega) \quad (2.5)$$

O índice de refração de um meio e, portanto, também as permissividades elétricas, são quantidades complexas devido às ressonâncias em moléculas e sólidos, que estão associadas com movimentos eletrônicos e nucleares. Próximo a uma ressonância

correspondendo a uma absorção eletrônica, por exemplo, o índice de refração complexo é dado por (48,49):

$$n_c(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (2.6)$$

A parte real de  $n_c$ , conhecida como o índice de refração ( $n$ ), descreve o comportamento refrativo do meio, enquanto a parte imaginária, conhecida como o coeficiente de absorção ( $k$ ), descreve a absorção da luz no meio dielétrico. Como podemos observar pela eq. 2.6, o comportamento refrativo e absorcivo de um meio óptico linear possui dependência com a frequência de oscilação da luz  $\omega$ . Entretanto, é independente da intensidade do campo elétrico  $\vec{E}$  da luz incidente.

## 2.2.2 Comportamento óptico não linear – Regime Perturbativo

Quando um meio é sujeito a um campo elétrico intenso, como o de um pulso de luz laser, a resposta da polarização do meio não é adequadamente descrita pela eq. 2.3, e termos adicionais não lineares devem ser colocados. Quando o campo da luz é comparável ao campo atômico, a polarização induzida no meio passa a ser melhor descrita através de uma expansão em série de potências do campo  $\vec{E}$  (1,48,50):

$$\vec{P} = \chi^{(1)} \cdot \vec{E} + \chi^{(2)} : \vec{E}\vec{E} + \chi^{(3)} \vdots \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots \quad (2.7)$$

Na eq. 2.7, as quantidades  $\chi^{(2)}$  e  $\chi^{(3)}$  são conhecidas como susceptibilidades ópticas não lineares de segunda e terceira ordem, respectivamente. A susceptibilidade  $\chi^{(2)}$  é um tensor de terceira ordem que relaciona a polarização ao quadrado do campo elétrico  $\vec{E}$ , e sua magnitude descreve a intensidade dos processos ópticos não lineares de segunda ordem. Similarmente, a susceptibilidade  $\chi^{(3)}$  é um tensor de quarta ordem que relaciona a polarização ao cubo do campo elétrico  $\vec{E}$  e sua magnitude descreve a intensidade dos

processos ópticos não lineares de terceira ordem, e assim por diante para os termos de ordens mais altas (1).

O momento de dipolo induzido apresentado é de origem eletrônica (dipolo elétrico), e o momento dipolar atômico induzido pelo núcleo pode ser desprezado. Entretanto, em moléculas e matéria condensada, o movimento nuclear pode fornecer uma contribuição significativa ao momento de dipolo induzido (32).

Efeitos ópticos são ditos não lineares porque a resposta do meio ao campo elétrico da luz aplicada depende de uma maneira não linear com a amplitude do campo. A manifestação do comportamento não linear pode ser claramente observada substituindo  $E(z,t)=E_0\cos(\omega t-kz)$  na equação da expansão em série de potências do campo  $\vec{E}$  que descreve a polarização, eq. 2.7. Isto nos fornece:

$$P = \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - kz) + \chi^{(2)} E_0^2 \cos^2(\omega t - kz) + \chi^{(3)} E_0^3 \cos^3(\omega t - kz) \quad (2.8)$$

Usando identidades trigonométricas adequadas para  $\cos^2(\theta)$  e  $\cos^3(\theta)$ , podemos reescrever a eq. 2.8 como:

$$P = \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - kz) + \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_0^2 [1 + \cos(2\omega t - 2kz)] \\ + \chi^{(3)} E_0^3 \left[ \frac{3}{4} \cos(\omega t - kz) + \frac{1}{4} \cos(3\omega t - 3kz) \right] \quad (2.9)$$

A eq. 2.9 mostra claramente a presença de novas componentes de frequências em  $2\omega$  e  $3\omega$  devido à polarização não linear. O termo de primeira ordem provoca uma resposta do meio material na frequência  $\omega$ , que é a polarização linear. O termo de segunda ordem origina uma contribuição independente da frequência e outra na frequência  $2\omega$ . O primeiro sugere que uma polarização constante (DC) deve aparecer num material não linear de segunda ordem quando ele é apropriadamente irradiado. Este fenômeno é denominado retificação óptica. O outro termo corresponde à geração de segundo harmônico (GSH) do campo elétrico da luz. O termo de terceira ordem provoca respostas do meio material nas frequências  $3\omega$  e  $\omega$ . O termo na frequência  $3\omega$  correspondente a um processo de geração do terceiro harmônico (GTH) do campo aplicado. O termo na frequência fundamental  $\omega$ ,

relativo ao processo de terceira ordem na eq. 2.8, descreve uma contribuição não linear para a polarização na mesma frequência do campo incidente. Este termo introduz uma contribuição não linear ao índice de refração e coeficiente de absorção experimentado por uma onda na frequência  $\omega$  ao propagar-se pelo meio (1,48,50).

Como pode-se observar nas discussões anteriores, os termos pares e ímpares na expansão da polarização conduzem a tipos fundamentalmente diferentes de respostas não lineares. Apesar de não demonstrado, é importante comentar que contribuições de termos não lineares de segunda e terceira ordem à polarização induzida no meio dependem de suas propriedades de simetria (1). Uma contribuição de  $\chi^{(2)}$  só pode ocorrer em meios não-centrosimétricos (inomogêneos), enquanto que contribuições de  $\chi^{(3)}$  podem ocorrer em meios sem nenhuma simetria especial (50), inclusive homogêneos.

### **Processo de absorção de dois fótons (A2F)**

Nesta seção, apresentamos uma breve análise do processo de absorção de dois fótons (A2F), um dos fenômenos mais interessantes da óptica não linear perturbativa. Neste processo, dois fótons são absorvidos, excitando um sistema material. As energias combinadas desses fótons correspondem à diferença entre os estados envolvidos na transição. Com isto, a absorção do material passa a ser descrita com um termo adicional, que só aparece quando a densidade de fótons por unidade de tempo é extremamente alta. Portanto, além do coeficiente de absorção linear,  $\alpha_0$ , surge o coeficiente de absorção de dois fótons conhecido como  $\beta$  ou  $\alpha_2$ . A absorção total do material passa então a ser escrita como (1,50,51):

$$\alpha = \alpha_0 + \beta I \quad (2.10)$$

Essa não linearidade absorciva está relacionada ao termo de terceira ordem da polarização induzida no meio e, portanto, a susceptibilidade óptica não linear de terceira ordem  $\chi^{(3)}$ . A relação entre o coeficiente de absorção de dois fótons  $\beta$  e a parte imaginária de  $\chi^{(3)}$  é dada por (1,50,51):

$$\text{Im}[\chi^{(3)}] = \frac{n_0^2 \epsilon_0 c^2}{\omega} \beta \quad (2.11)$$

Da mesma forma como para a absorção linear, pode-se definir uma seção de choque de absorção de dois fótons,  $\sigma_2$ , a qual está relacionada ao coeficiente de absorção de dois fótons por (1,51):

$$\beta = \frac{\sigma_2 N_0}{\eta \omega} \quad (2.12)$$

onde  $N_0$  é o número de moléculas, íons ou elétrons por unidade de volume que podem ser excitados via absorção de dois fótons. Um diagrama de níveis de energia pode ser usado para ilustrar o processo de absorção de dois fótons (52) (Fig. 2.2).

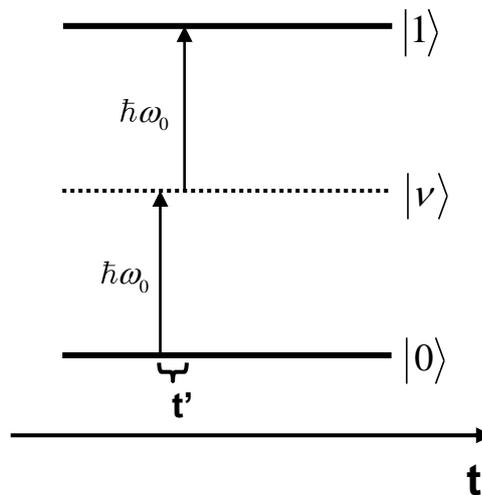


Figura 2.2 – Diagrama de níveis de energia para absorção de dois fótons. As linhas contínuas representam níveis reais do material, e a linha pontilhada representa um nível virtual.

Neste diagrama, os estados fundamental  $|0\rangle$  e excitado  $|1\rangle$  são representados por linhas sólidas. A linha tracejada representa o estado intermediário virtual  $|\nu\rangle$  que surge da interação do campo eletromagnético com o material. Além disso,  $\omega_0$  representa a frequência do campo incidente. O eixo do tempo ilustra a possibilidade dos dois fótons absorvidos no processo estarem defasados entre si por um dado intervalo de tempo. Esse atraso é permitido pelo princípio da incerteza de Heisenberg (53) e está relacionada com a

quantidade dada por  $\hbar/\Delta E$ , sendo  $\Delta E$  a diferença de energia entre o nível virtual e o mais próximo nível de energia real do material (1). Em outras palavras, o efeito de absorção de dois fótons não precisa ser verdadeiramente instantâneo, desde que ocorra dentro do intervalo de tempo permitido pelo princípio da incerteza. Fisicamente, este é o tempo do intervalo de resposta do momento de dipolo eletrônico induzido pela ação da luz laser. Por definição,  $\Delta E = \hbar|\omega_{01} - \omega_0|$ . Já que frequências de transição típicas do estado fundamental para o estado excitado supera significativamente a frequência do laser no intervalo visível e infravermelho próximo,  $\hbar/\Delta E$  é tipicamente da ordem de femtossegundos.

Outra característica vinda do princípio da incerteza e da flutuação do nível virtual em energia é o aumento do intervalo de tempo entre as duas absorções. A proximidade em energia entre o nível virtual e o primeiro nível excitado real faz com que o denominador  $\Delta E$  seja menor, aumentando assim o intervalo de tempo permitido entre as absorções.

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. Assim, o processo de absorção de dois fótons torna-se importante à medida que a intensidade de luz incidente no material aumenta, eq. 2.10.

Na área de óptica não linear não perturbativa, a procura por compostos orgânicos que apresentem altos coeficientes de absorção não linear tem crescido dramaticamente nos últimos anos. O interesse no estudo do processo da absorção de dois fótons (A2F) vem crescendo rapidamente, devido a suas possíveis aplicações em diferentes campos do conhecimento. Este fenômeno pode ser aplicado em diversas áreas tecnológicas, como, por exemplo, limitação óptica (54), microfabricação por dois fótons (55), espalhamento Raman anti-Stokes Coerente (CARS) (56) e terapia fotodinâmica por dois fótons (57).

### 2.2.3 Comportamento óptico não linear – Regime de Campo Forte

Como mencionado, o desenvolvimento da tecnologia de laser de pulsos ultracurtos abriu um novo domínio de exploração em óptica. Atualmente, atinge-se em laboratórios intensidades ópticas tais que a amplitude do campo elétrico óptico é comparável, ou mesmo

ultrapassa, os campos de Coulomb de ligação em moléculas e átomos. Nessas intensidades o processo de fotoionização torna-se dominante. Veremos que a intensidade da luz laser necessária para ionizar um átomo ou molécula é da ordem de  $10^{14} - 10^{16} \text{ W/cm}^2$ , que se encontra dentro do regime não relativístico.

Neste regime, as técnicas perturbativas são totalmente inadequadas para lidar com os novos fenômenos descobertos e, portanto, muitas abordagens inovadoras vêm sendo desenvolvidas para os problemas teóricos envolvidos (32). Embora ainda exista muito para ser entendido, alguns problemas simples evoluíram, fornecendo uma luz para a compreensão da física básica das interações atômicas e moleculares com campos fortes.

Por simplificação, vamos considerar primeiramente a dinâmica de um átomo em um pulso intenso e ultracurto, já que estes possuem similaridades com muitos fenômenos moleculares. Além disso, vamos considerar também que esse sistema seja não ressonante. Neste regime altamente não linear, um elétron ligado ao núcleo atômico pode em geral absorver múltiplos fótons (absorção multifotônica), levando à ionização multifotônica (*multiphoton ionization* – MPI). Pode ocorrer também uma ionização por tunelamento do elétron pela barreira de Coulomb ou mesmo a completa supressão da barreira potencial, denominada de ionização por supressão da barreira potencial (*barrier-suppression ionization*) ou ionização acima do limiar (*above-threshold ionization*). Um parâmetro simples que define que tipo de ionização irá ocorrer é o parâmetro de Keldysh, que iremos mostrar na sequência.

### **O Parâmetro de Keldysh**

Este parâmetro, proposto por L. V. Keldysh em 1965 (58), determina o limite entre a ionização multifotônica e por tunelamento, e é amplamente utilizado nos estudos da interação da matéria com campos fortes. Quando átomos ou moléculas são colocados em contato com um campo elétrico oscilante, este distorce o potencial de Coulomb com o campo, como pode ser observado na Fig. 2.3:

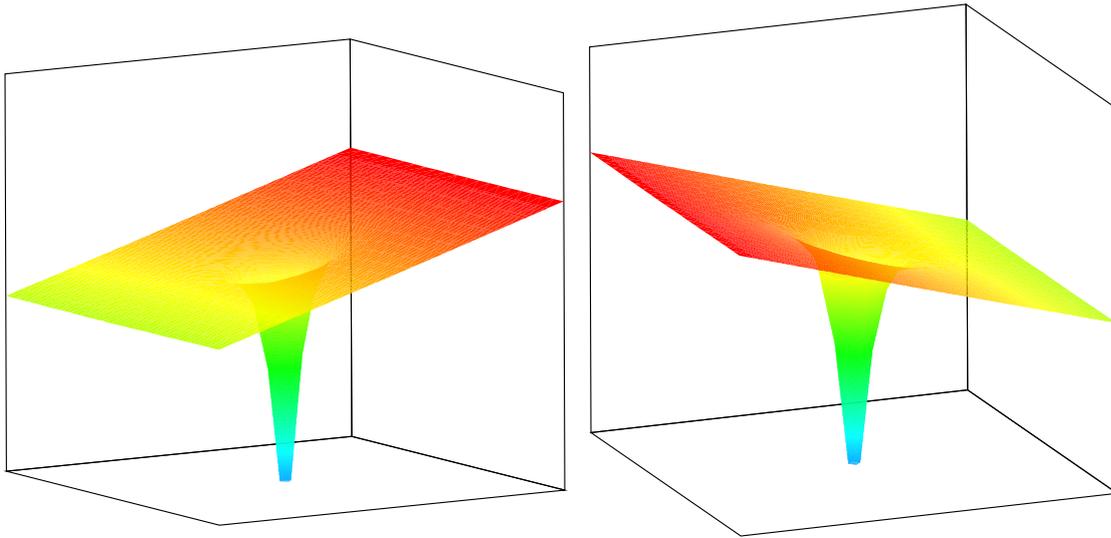


Figura 2.3 – A combinação do potencial de Coulomb e o campo do laser com função da distância ao íon. O potencial total é  $V(r) = -1/r + xE(t)$ , onde  $E(t)$  é o campo elétrico instantâneo do laser.

Para demonstrar o parâmetro de Keldysh, iremos utilizar um modelo simples e semi-clássico (59). Este parâmetro baseia-se na comparação entre o tempo de tunelamento do elétron através da barreira potencial e a frequência de oscilação do laser. Primeiramente, vamos considerar que o elétron está preso em uma barreira de potencial quadrada, conforme indicado na Fig. 2.4 (a). Para estimar o tempo de tunelamento, que é definido pela largura da barreira dividido pela velocidade do elétron na barreira, vamos considerar a energia potencial total como  $V(x) = U(x) + xeE(t)$ , onde  $U(x)$  é o potencial de ligação.

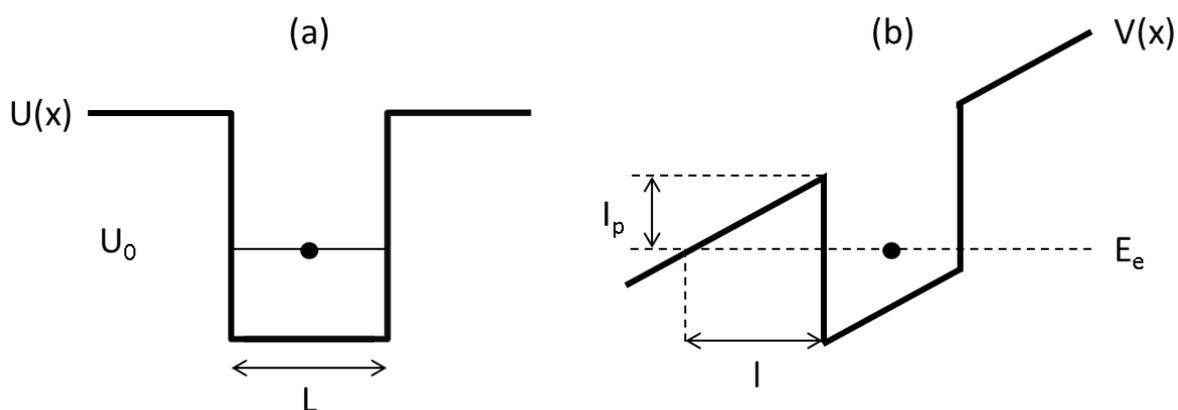


Figura 2.4 – Ilustração do tunelamento de um elétron através de uma barreira potencial quadrada  $U(x)$  de largura  $L$  e profundidade  $U_0$  sujeita a um campo elétrico instantâneo  $E(t)$  levando a um potencial total  $V(x)$ . A largura  $l$  da barreira potencial resultante e sua energia de ligação estão indicadas (b) (59).

O valor da largura da barreira potencial,  $l$ , depende do valor instantâneo do campo elétrico  $E(t)$ . A queda do potencial ao longo da barreira é idêntica ao potencial de ligação  $I_p$ . No máximo do campo, onde  $E(t) = \tilde{E}_0$ , a largura da barreira é dada por:

$$l = \frac{I_p}{e\tilde{E}_0} \quad (2.13)$$

A partir da conservação de energia, ou seja,  $\frac{m_e}{2}v^2 + V(x) = E_e$ , observamos que a velocidade  $v$  é puramente imaginária dentro da barreira potencial. Dessa maneira, seu módulo é dado por  $|v(x)| = \sqrt{2(V(x) - I_p)/m_e}$ . Logo, a velocidade do elétron dentro da barreira torna-se maior quanto maior for a barreira potencial. Calculando a média da velocidade no máximo da barreira potencial e na posição onde o elétron ultrapassa a barreira, obtemos:

$$\langle |v| \rangle = \sqrt{\frac{I_p}{2m_e}} \quad (2.14)$$

Finalmente, obtemos o tempo de tunelamento dividindo o comprimento de tunelamento pela velocidade média do elétron na barreira:

$$t_{tun} = \frac{\sqrt{2m_e I_p}}{e\tilde{E}_0} \quad (2.15)$$

Como podemos observar, o tempo de tunelamento é proporcional à raiz da altura da energia da barreira, determinada por  $I_p$ , e proporcional à largura da barreira  $l$ , que por sua vez é determinada pela amplitude do campo  $\tilde{E}_0$ . O parâmetro de Keldysh é definido como a razão do tempo de tunelamento pelo período da radiação laser:

$$\gamma = \frac{t_{tun}}{T_{laser}} \quad (2.16)$$

Se o tempo de tunelamento do elétron é maior do que o período de oscilação da radiação laser, torna-se menos provável que o elétron atravesse a barreira de potencial distorcida. Essa condição fornece um parâmetro de Keldysh maior do que um,  $\gamma > 1$ . Dessa maneira, o mecanismo dominante de ionização será MPI. Por outro lado, se o tempo de tunelamento do elétron for menor do que o período da radiação laser, torna-se mais provável que o elétron atravesse a barreira potencial. O parâmetro de Keldysh neste caso será menor do que um,  $\gamma < 1$ , e o mecanismo dominante será a ionização por tunelamento (TI). O parâmetro de Keldysh pode ser reescrito em termos do chamado potencial ponderomotivo  $U_p$ :

$$\gamma = \sqrt{\frac{I_p}{2U_p}} \quad (2.17)$$

$$U_p = e^2 \tilde{E}_0^2 / (4m_e \omega_0^2) \quad (2.18)$$

Para uma melhor visualização dos mecanismos de ionização, colocamos na Fig. 2.5 os dois processos descritos acima, que podem ser definidos pelo parâmetro de Keldysh. Em escalas de intensidade moderadas, o potencial resultante é próximo ao potencial não perturbado de Coulomb e, dessa maneira, um elétron pode ser liberado somente sobre absorção simultânea de  $N$  fótons (Fig. 2.5 (a)). Nesta condição, não há tempo suficiente para o elétron tunelar a barreira durante cada ciclo do laser, e o elétron oscila pelo potencial dependente do tempo.

Em um campo óptico suficientemente intenso, a barreira imposta pelo potencial de Coulomb torna-se estreita, permitindo a ionização por tunelamento e resultando em uma corrente de tunelamento que segue a variação do potencial resultante (Fig. 2.5 (b)). Existe ainda um terceiro caso distinto, no qual a amplitude do campo elétrico atinge valores suficientes para suprimir a barreira imposta pelo potencial de Coulomb abaixo do nível do estado fundamental, abrindo caminho para a ionização acima da barreira potencial (ATI – *Above Threshold Ionization*) (Fig. 2.5 (c)). Nos cenários de TI e ATI, a ionização pode ser considerada um fenômeno quase estático.

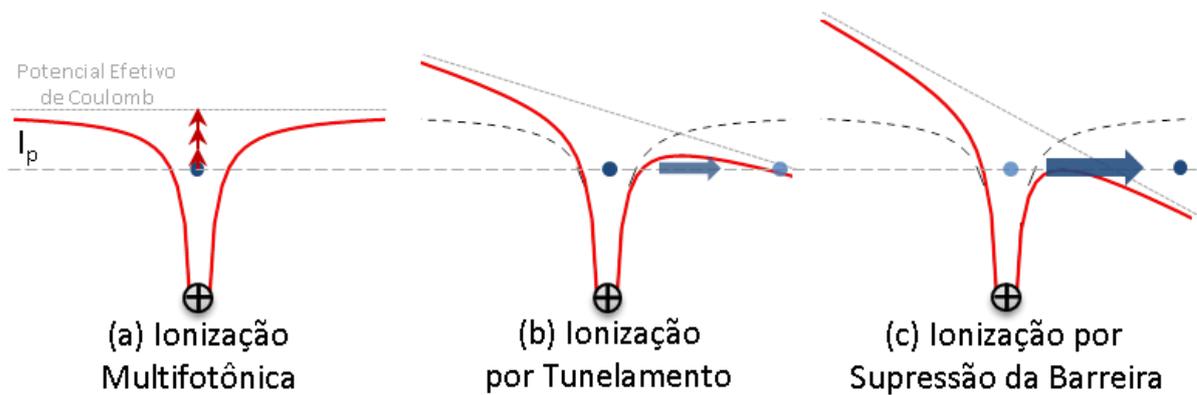


Figura 2.5 – Regimes de ionização de campo forte. A exposição de um átomo ou molécula resulta numa modificação do potencial de Coulomb.

Existe ainda a possibilidade de um processo intermediário entre a ionização multifotônica e a ionização por tunelamento, que está ilustrado na Fig. 2.6:

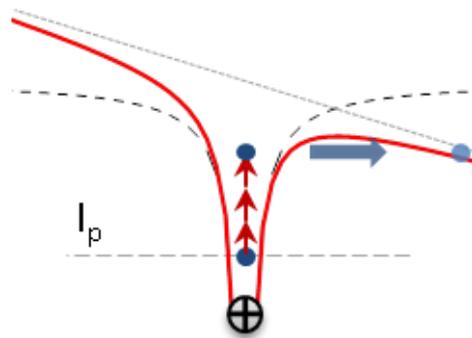


Figura 2.6 – Ilustração do processo intermediário entre a ionização multifotônica e a ionização por tunelamento.

Toda essa formulação é válida para sistemas isolados, como gases, onde a interação de um átomo ou molécula com outra pode ser desprezada. Contudo, o parâmetro de Keldish vem sendo usado também em matéria condensada, principalmente na área de microfabricação e microestruturação de materiais com pulsos ultracurtos, para nortear os mecanismos destes processos (60). Desta forma, neste trabalho vamos utilizar desta abordagem para obter uma intuição de qual processo está ocorrendo na ionização da quitosana e conseqüente redução dos íons metálicos. Para isso, iremos utilizar resultados da energia de ionização da quitosana obtidos na literatura (61).

## 2.3 PULSOS ULTRACURTOS – PROPRIEDADES E GERAÇÃO

Nesta seção daremos uma ideia geral sobre pulsos ultracurtos de femtossegundos, desde suas principais propriedades até formas e processos de geração, tanto de osciladores quanto de amplificadores lasers.

### 2.3.1 Propriedades de Pulsos Ultracurtos

Com o advento dos pulsos ultracurtos através da técnica de *modelocking*, considerada um dos fenômenos de interferência mais marcantes e que iremos discutir mais à frente nesta seção, deu-se o início a muitos estudos sobre as propriedades dos mesmos, que diferem em relação aos pulsos curtos e sistemas laser de luz contínua. Um fator importante é o efeito da dispersão da velocidade de grupo em pulsos ultracurtos, já que estes possuem um espectro largo.

Primeiramente, vamos considerar um pulso descrito por (62):

$$E(t) = E_0(t) \exp\{i[\omega_0 t - \phi(t)]\} \quad (2.19)$$

onde  $E_0(t)$  é a amplitude temporal do campo,  $\omega_0$  é frequência da onda portadora e  $\phi(t)$  a fase temporal. A transformada de Fourier deste campo é dada por:

$$\tilde{E}(\omega) = \tilde{E}_0(\omega) \exp[i\Phi_0(\omega)] \quad (2.20)$$

Quando um pulso se propaga por um meio transparente qualquer (ar ou um componente óptico como quartzo), ele passa a ter uma componente de fase que depende da frequência. Isso alarga temporalmente o pulso devido ao acúmulo da diferença de fase dependente da frequência dada por  $\Phi(\omega)$ , que contém os efeitos da dispersão do meio (62).

Por exemplo, ao passar por um material de comprimento  $L$  com índice de refração dependente da frequência dado por  $n(\omega)$ , o desvio de fase acumulado será simplesmente  $\Phi(\omega) = \frac{\omega}{c} \cdot n(\omega) \cdot L$  (62). Dessa forma, de acordo com a dependência de  $\Phi(\omega)$  com a frequência  $\omega$ , diferentes formas de distorção de fase podem ser impostas a um pulso ultracurto. Geralmente, estas distorções prejudicam a propagação de pulsos (62). Entretanto, com o conhecimento do tipo de distorção causado por um dado sistema óptico, podemos lançar mão de alguma forma de compensação que anule, ou pelo menos atenuar, as distorções causadas pela propagação do pulso, fazendo com que este recupere suas características originais.

### Distorções da Fase no Tempo e na Frequência

É conveniente, para analisar o efeito de uma fase acumulada em um pulso, utilizar a expansão em série de Taylor da fase espectral em torno da frequência central  $\omega_0$  (62,63):

$$\Phi(\omega) = \Phi(\omega_0) + \frac{d\Phi}{d\omega}(\omega_0) \cdot (\omega - \omega_0) + \frac{1}{2} \frac{d^2\Phi}{d\omega^2}(\omega_0) \cdot (\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{6} \frac{d^3\Phi}{d\omega^3}(\omega_0) \cdot (\omega - \omega_0)^3 + \dots \quad (2.21)$$

A seguir, iremos analisar cada termo dessa expansão (eq. 2.21) separadamente.

#### a. Fase de ordem zero: Fase Absoluta

O primeiro ponto importante a ser observado na eq. 2.21, é que o termo de ordem zero possui o mesmo valor em ambos os domínios, temporal e espectral, ou seja,  $\phi_0 = \Phi_0$ . Isso porque a Transformada de Fourier é linear, e uma constante vezes uma função é a mesma constante vezes a transformada daquela função. Esse termo é geralmente chamado de *fase absoluta*, pois corresponde a um desvio fixo na fase. Esse desvio da fase, atualmente, pode ser medido através de um intrincado, porém engenhoso, sistema que mede a variação do campo da luz (64).

### b. Fase de Primeira Ordem: Deslocamento no Tempo e Frequência

Para analisar este termo, vamos recorrer ao Teorema do Deslocamento da Transformada de Fourier, que afirma que a transformada de  $E(t-\tau)$  é dada por  $\tilde{E}(\omega)\exp(-i\omega\tau)$ . Logo, um termo linear na fase espectral corresponde a um deslocamento no tempo, ou seja, um atraso. Assim como a fase absoluta, este termo não produz nenhuma distorção temporal no pulso (63).

### c. Fase de Segunda Ordem: Chirp Linear

Como vimos até aqui, os dois primeiros termos da expansão não causam nenhum tipo de distorção ao pulso. São os termos de mais alta ordem que contribuem para a distorção. Para entender melhor o papel de cada termo de ordem mais alta, vamos analisar a expansão em série de Taylor correspondente ao atraso de grupo,  $\tau_g$ :

$$\tau_g(\omega) = \frac{d\Phi(\omega)}{d\omega} = \frac{d\Phi}{d\omega}(\omega_0) + \frac{d^2\Phi}{d\omega^2}(\omega_0) \cdot (\omega - \omega_0) + \frac{1}{2} \frac{d^3\Phi}{d\omega^3}(\omega_0) \cdot (\omega - \omega_0)^2 + \dots \quad (2.22)$$

O primeiro termo que causa dispersão vem do segundo termo da expansão do atraso de grupo (eq. 2.22), que corresponde à linha azul (termo linear) da Fig. 2.7. Este termo representa um aumento linear da frequência com o tempo. Dessa forma, o pulso passa a apresentar uma varredura de frequência ao longo do seu perfil temporal (um *chirp* linear).

Para valores positivos de  $\frac{d^2\Phi}{d\omega^2}(\omega_0)$ , as frequências menores do espectro do pulso sofrem um atraso menor do que as frequências maiores. Conseqüentemente, as frequências menores tendem para a frente do pulso, enquanto as maiores tendem para a cauda. Quando o valor de  $\frac{d^2\Phi}{d\omega^2}(\omega_0)$  é negativo, acontece o oposto. A propagação do pulso através de meios materiais usualmente causa um *chirp* linear positivo (63).

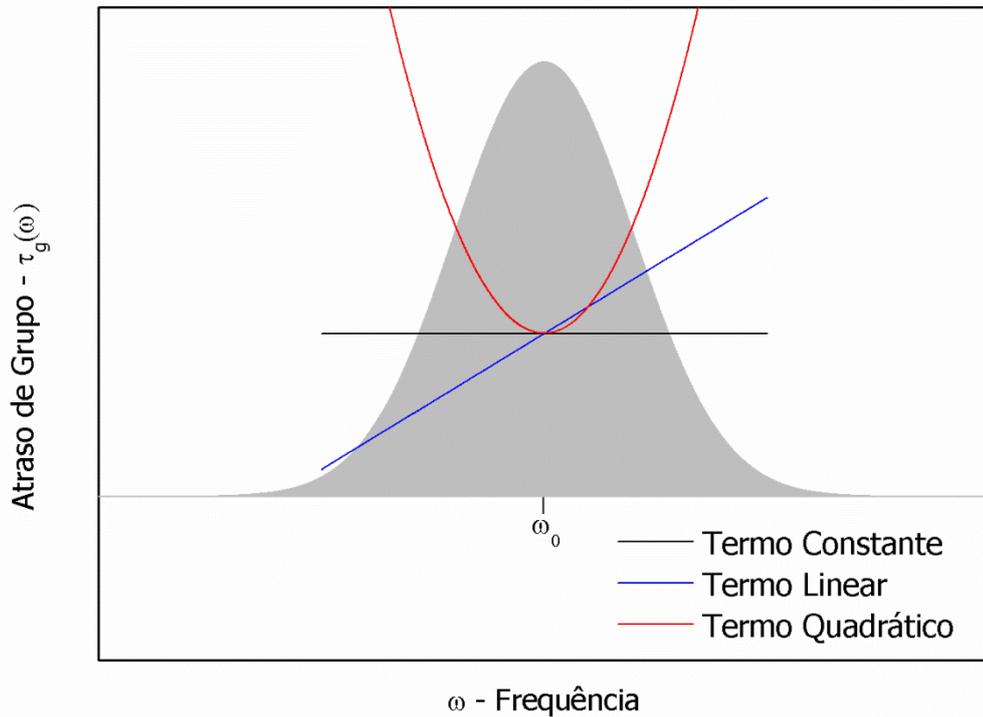


Figura 2.7 – Representação esquemática da variação do atraso devido a cada termo da expansão da série de Taylor. Primeiro, segundo e terceiro termos da eq. 2.22 correspondem aos termos constante, linear e quadrático, respectivamente. É ilustrado também o espectro gaussiano de um pulso ultracurto.

Considere um pulso com um perfil de intensidade gaussiano e com fase espectral quadrática (63):

$$\tilde{E}(\omega) = [\tilde{E}_0 \exp(-a\omega^2)] \exp(ib\omega^2) \quad (2.23)$$

onde  $E_0$  é uma constante,  $1/\sqrt{a}$  é aproximadamente a largura de banda a meia altura (FWHM) do pulso ultracurto e  $b$  é o parâmetro de *chirp*. Logo, a fase espectral é dada por:

$$\varphi(\omega) = -b\omega^2 \quad (2.24)$$

A transformada de Fourier deste campo nos fornecerá o campo no domínio temporal:

$$E(t) = \frac{\sqrt{\pi}}{a - ib} E_0 \exp\left(-\frac{t^2}{4(a - ib)}\right) \quad (2.25)$$

Separando em intensidade e fase temporal, o campo no domínio temporal pode ser escrito como:

$$I(t) = \frac{\pi}{a^2 + b^2} |E_0|^2 \exp\left(-\frac{at^2}{2(a^2 + b^2)}\right) \quad (2.26)$$

que também é uma gaussiana. E a fase temporal também é quadrática:

$$\phi(t) = \frac{bt^2}{4(a^2 + b^2)} \quad (2.27)$$

Como podemos observar no perfil temporal da intensidade, o parâmetro de *chirp*  $b$  leva a um alargamento do pulso.

#### **d. Fase de Terceira Ordem: Chirp Quadrático**

O próximo termo na eq. 2.22 tem um formato parabólico em  $\omega$ . Dessa forma, para valores positivos de  $\frac{d^3\Phi}{d\omega^3}(\omega_0)$ , tanto as frequências mais baixas quanto as frequências mais altas serão mais atrasadas do que a frequência central  $\omega_0$ . Com isso, o perfil do pulso no domínio temporal terá uma cauda oscilatória devido ao batimento entre as frequências mais altas e mais baixas do espectro.

Podemos calcular e observar o efeito no perfil temporal do pulso de cada um dos termos da expansão da série de Taylor do Atraso de Grupo. O efeito dos termos de dispersão de ordem 0, 1, 2 e 3 está mostrado na Fig. 2.8.

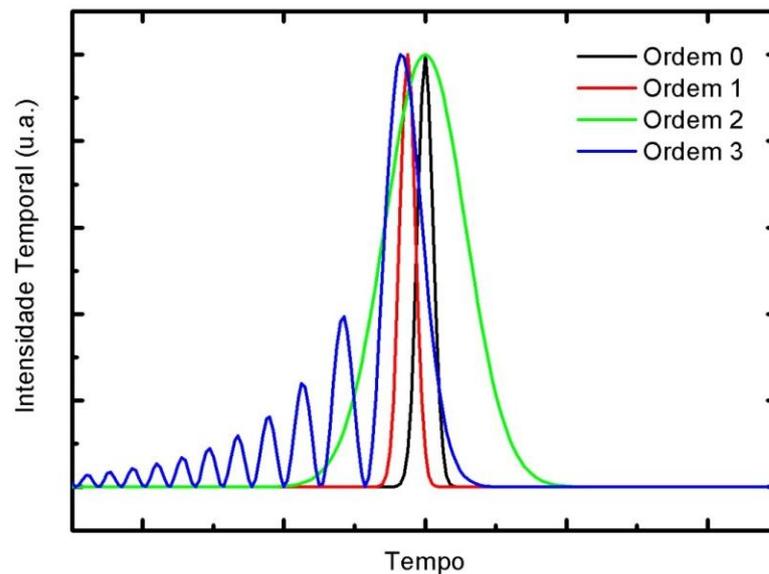


Figura 2.8 – Efeito no perfil temporal de um pulso ultracurto devido a cada um termos da expansão em série de Taylor do Atraso de Grupo.

Pulsos com distorções de fase de mais altas ordens levam a pulsos extremamente complexos, que não iremos analisar neste trabalho. Essas distorções podem surgir de várias maneiras como, por exemplo, na propagação da luz através de longas distâncias por fibras (63).

### 2.3.2 Geração de Pulsos Ultracurtos- Oscilador Laser

Sistemas lasers de estado sólido vêm sendo bastante estudados e utilizados a mais de vinte anos. Dentre os materiais utilizados, o cristal de Ti:Safira apresentou grande aceitabilidade devido a várias vantagens tecnológicas. A safira é transparente desde o ultravioleta até o infravermelho, além de ser um ótimo hospedeiro. Com o titânio como impureza, o cristal de Ti:Safira apresenta excelentes propriedades mecânicas, térmicas e ópticas que permite projetar lasers de altas potências médias (17).

Atualmente, é comum gerar, com osciladores de Ti:Safira, pulsos com durações temporais de 10 fs a uma taxa de repetição da ordem de 80 MHz, com energia do pulso de aproximadamente 5 nJ, com uma excelente estabilidade. Com isso, é possível atingir uma potência de pico da ordem de megawatt.

## Geração de Pulsos Ultracurtos

Um pulso ultracurto é uma manifestação muito rápida da energia eletromagnética ( $10^{-12} - 10^{-15}$  s). Além da curta duração temporal, estes pulsos têm uma larga banda espectral, uma alta potência 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.

Um sistema laser de pulsos ultra-urtos necessita, além dos componentes básicos de um laser (meio laser ativo, fonte de excitação e cavidade ressonante), de outros fenômenos físicos: o travamento de modos (*mode locking*), a compensação da dispersão da velocidade de grupo (GVD), a automodulação de fase e a autofocalização. A seguir, apresentaremos uma breve discussão sobre esses quatro fenômenos.

### a. Travamento de Modos

Antes de comentar sobre o travamento de modos, vamos discorrer brevemente sobre a largura de banda de um laser. Esta é determinada, principalmente, pelo meio ativo do laser. O intervalo de frequências que um laser pode operar é conhecido como a largura de banda do meio laser. Por exemplo, um laser de hélio-neônio (HeNe) tem uma largura de banda de aproximadamente 1,5 GHz (que representa 0,002 nm no comprimento de onda central de 632,8 nm), enquanto um laser Ti:Safira possui uma largura de banda de 128 THz (um intervalo de comprimento de onda de 300 nm em torno de 800 nm) (65).

Um segundo fator que determina as frequências de emissão do laser é a sua cavidade óptica. Ao percorrer a cavidade, a luz sofrerá interferência, levando a formação de ondas estacionárias entre os espelhos (modos longitudinais). Esses são os modos permitidos dentro da cavidade. Se a cavidade ressonante tiver comprimento  $L$ , os modos terão frequências dadas por:

$$v_n = n \frac{c}{2L} \quad (2.28)$$

onde  $c$  é a velocidade da luz e  $n$  um número inteiro.

Usando a expressão 2.28, um laser com separação entre espelhos de 30 cm possui uma separação entre os modos longitudinais de 0,5 GHz. Dessa forma, com 30 cm de cavidade, o laser de HeNe (largura de banda de 1,5 GHz) suportaria 3 modos longitudinais, enquanto os 128 THz do laser de Ti:Safira poderia suportar aproximadamente  $2,5 \times 10^5$  modos.

A existência dos modos longitudinais é a característica mais importante de uma cavidade ressonante para a geração de pulsos ultracurtos (15). Quantos e quais destes modos realmente oscilam quando o laser está em operação depende de vários fatores, dentre os quais o tipo de cavidade, elementos de limitação de modos (espelhos, prismas, etc.) e da largura do ganho do meio laser (em geral, a principal limitação para o número de modos) (17).

Em um laser, cada um desses modos irá oscilar independentemente, com nenhuma relação de fase fixa entre eles. Isso porque a fase individual das ondas de luz em cada modo não é fixa, e pode variar randomicamente devido à, por exemplo, mudanças térmicas. Na saída da cavidade, o campo total será então dado pela soma dos campos existentes em cada uma das frequências permitidas (62), levando em conta fases relativas:

$$E(t) = \sum_{-\infty}^{\infty} E_n(t) \exp[ i (2\pi\nu_n t + \phi_n(t)) ] \quad (2.29)$$

Caso não haja nenhum tipo de controle sobre os modos longitudinais permitidos, o laser apresentará uma saída instável devido à interferência para todos, exceto alguns (modo contínuo - CW), modos oscilantes, já que tanto  $E_n(t)$  como  $\phi_n(t)$  podem variar livremente em função de perturbações externas (15). Entretanto, quando é estabelecida uma situação de travamento de modos (*mode locking*), onde as fases relativas são mantidas constantes, 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 de todos os modos longitudinais como sendo:

$$E(t) = E_0 \exp( iN\omega_c t ) \frac{\sin\left(\frac{N\omega_c t}{2}\right)}{\sin\left(\frac{\omega_c t}{2}\right)} \quad (2.30)$$

onde  $\omega_c$  é a frequência característica da cavidade,  $c/2L$ . Dessa forma, a intensidade correspondente será proporcional à  $|E(t)|^2$  e dada por:

$$I(t) = I_0 \left[ \frac{\sin\left(\frac{N\omega_c t}{2}\right)}{\sin\left(\frac{\omega_c t}{2}\right)} \right]^2 \quad (2.31)$$

O aumento do número de modos longitudinais acoplados  $N$ , que representa um alargamento da largura de banda espectral, leva a uma redução na duração do pulso obtido, como podemos observar na Fig. 2.9. Além disso, podemos observar também que a intensidade aumenta quadraticamente com o número de modos.

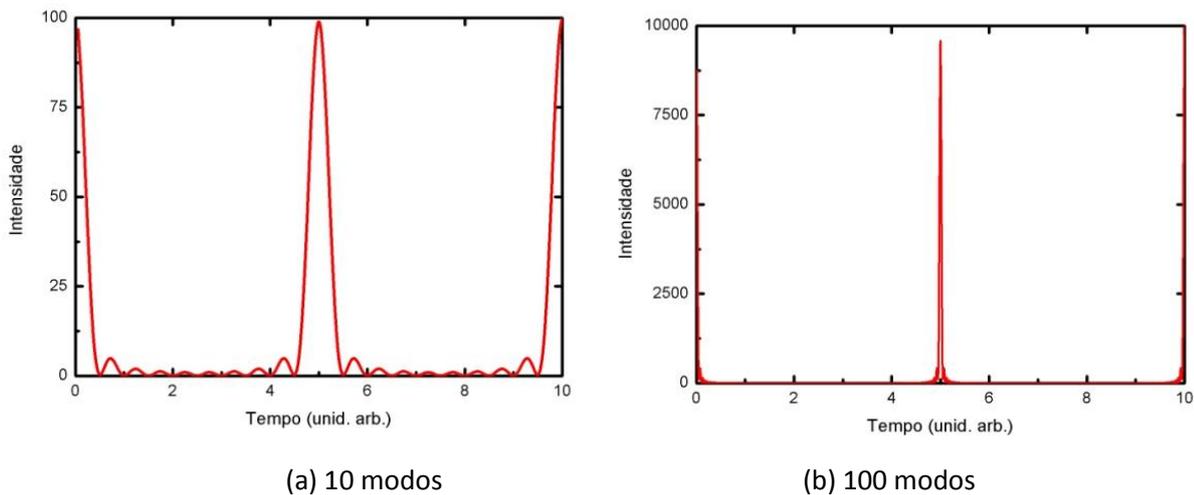


Figura 2.9 – Efeito do número de modos acoplados na duração e intensidade do pulso ultracurto formado: (a) 10 modos e (b) 100 modos.

O maior valor possível para o número de modos  $N$  é limitado pela largura de banda do meio laser, que exprime a faixa de frequências na qual é possível haver ganho, e, portanto, oscilação laser na cavidade.

### b. Dispersão da Velocidade de Grupo (GVD)

A velocidade de grupo ( $v_g$ ) é uma das principais características de um pulso. Em poucas palavras, é a taxa na qual a modulação da onda portadora progride (62). Quando se propaga em um meio dispersivo, as diferentes componentes espectrais do pulso sofrem atrasos diferentes. Isso faz com que a velocidade de grupo se altere. Essa alteração é

descrita pela quantidade denominada dispersão da velocidade de grupo (*GVD - Group Velocity Dispersion*) (62).

A *GVD* é definida pela taxa com que a velocidade de grupo varia em função da frequência ( $dv_g/d\omega$ ). Como um pulso ultracurto possui uma larga banda espectral, o controle da *GVD* 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 componentes dentro da envoltória do pulso. Isso significa que frequências diferentes caminham com velocidades diferentes, levando então a um alargamento do pulso. Esse alargamento é conhecido como varredura em frequência (*chirp*), como visto na seção anterior. Vale a pena salientar que o *chirp* não causa nenhum aumento na largura espectral do pulso, somente uma redistribuição das frequências dentro do mesmo (63).

### c. 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, que levará a uma mudança no espectro de frequências do mesmo.

Se um pulso com perfil gaussiano de intensidade  $I(t)$  passar por um material de comprimento  $L$ , o índice de refração passará a ter a forma  $n = n_0 + n_2 \cdot I(t)$ , onde  $n_2$  é o índice de refração não linear. Isso causará uma mudança na frequência instantânea que passará a ser descrita por (62):

$$\omega(t) = \omega_0 - \frac{2\omega_0 L n_2 I_0}{c\tau^2} \cdot t \cdot \exp\left(-\frac{t^2}{\tau^2}\right) \quad (2.32)$$

onde  $I_0$  é a intensidade de pico,  $\tau$  é a largura temporal do pulso a meia altura e  $\omega_0$  é a frequência portadora do pulso.

Podemos observar que, 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 àquela discutida no caso da dispersão (GVD). Contudo, no caso da automodulação de fase, novas frequências foram geradas no pulso durante a propagação, enquanto que no caso puramente dispersivo o conteúdo espectral permanece inalterado. Também é importante notar que a geração de novas frequências é uma consequência direta da existência de uma não linearidade no meio ( $n_2$ ) (63).

#### **d. Autofocalização**

Além de uma variação temporal de intensidade, 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 (62):

$$n = n_0 + n_2 \cdot I(r) \quad (2.33)$$

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. A Fig. 2.10 ilustra o efeito de autofocalização para um meio em que  $n_2$  é positivo. Como podemos observar, cria-se uma lente induzida. A distância focal desta lente dependerá do formato de intensidade do pulso e do índice de refração não linear (62).

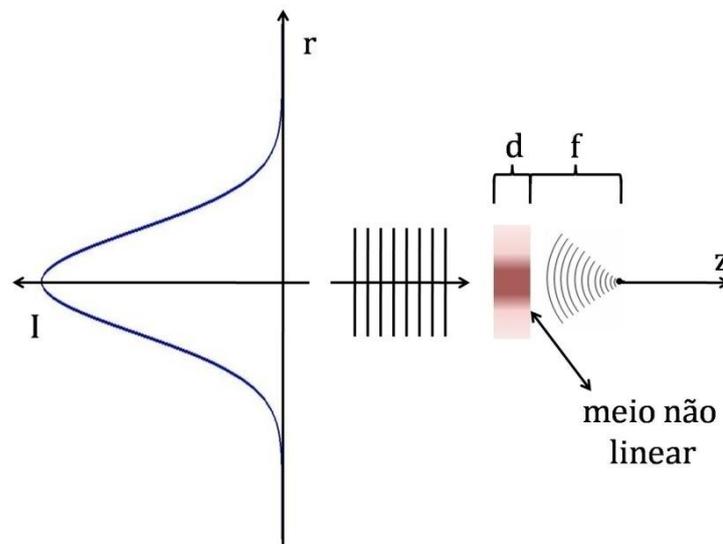


Figura 2.10 – Efeito da autofocalização em um meio com  $n_2$  positivo.

### 2.3.3 Sistemas de Pulsos Ultracurtos – Amplificador Laser

Os atuais osciladores laser, como mencionado na seção anterior, produzem, com grande estabilidade, pulsos ultracurtos de  $\sim 10$  fs e com potência de pico da ordem de megawatt. Como o período de um ciclo óptico no visível e infravermelho próximo é de 2 – 3 fs (17), essa duração temporal está se aproximando dos limites físicos dos osciladores que operam nessa faixa de comprimento de onda. Apesar da alta potência de pico, há muitos experimentos em que uma potência de pico de megawatt não é suficiente, sendo necessário aumentar a energia dos pulsos utilizando um sistema amplificador laser. Como a tecnologia para a geração de pulsos ultracurtos de alta potência também teve um rápido progresso nos últimos anos, atualmente a amplificação da energia do pulso por um fator de  $10^6$  é rotineiramente alcançada, resultando em uma potência de pico de  $10^{12}$  W (terawatt) até  $10^{15}$  W (petawatt) (17). Com uma potência de pico dessa magnitude, ao focalizar esses pulsos, intensidades de luz maiores que  $10^{20}$  W/cm<sup>2</sup> são alcançadas (17).

A maioria dos sistemas lasers de alta potência lança mão de uma técnica conhecida como *chirped-pulse amplification* (CPA) como ilustrado na Fig. 2.11 (17). Como podemos observar, esse sistema possui um laser de femtossegundos de entrada (oscilador laser), denominado de semente ou oscilador principal, um alargador do pulso (*stretcher*), um ou

mais estágios de amplificação, além de um compressor do pulso, que reverte o efeito do alargador.

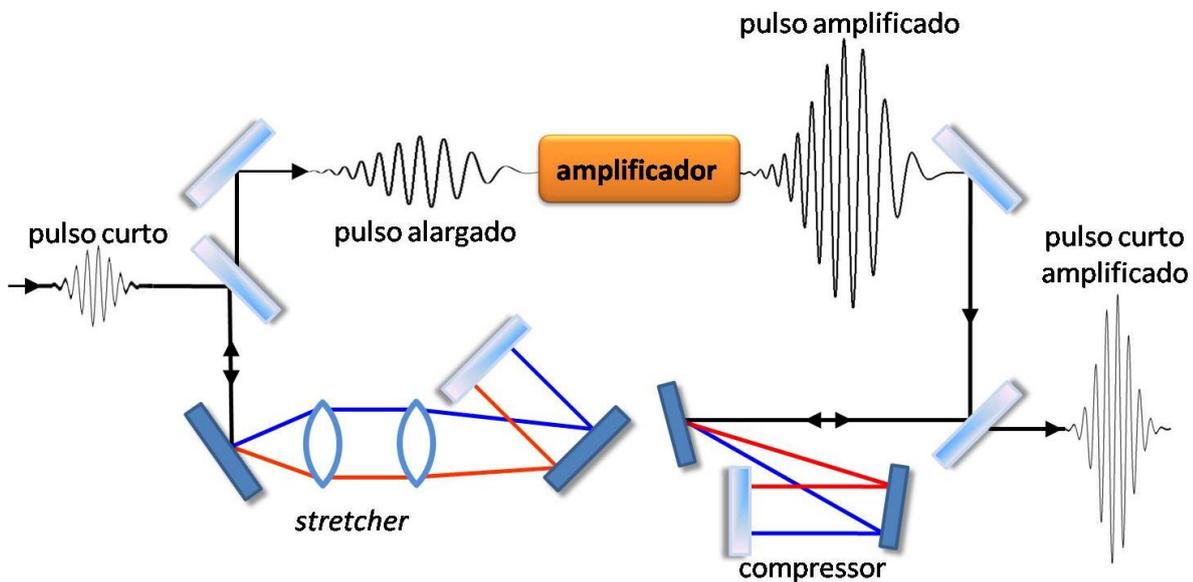


Figura 2.11 – Diagrama de um sistema amplificador baseado em CPA.

A técnica CPA baseia-se no conceito de aumentar a energia de um pulso, e ao mesmo tempo evitar potências de pico muito altas durante o processo de amplificação. Isso é feito através do alargamento da duração temporal do pulso a ser amplificado. Dessa forma, a intensidade de pico do pulso diminui. Com isso, energia pode ser eficientemente extraída do meio de ganho laser, enquanto previne qualquer dano ao amplificador óptico.

Um diagrama de como a técnica CPA funciona é apresentada na sequência (17):

1. Pulsos de luz ultracurtos de baixa energia são gerados através de um oscilador laser *mode locked*. Os pulsos ultracurtos gerados possuem tipicamente uma alta taxa de repetição ( $\sim$ MHz), com energia da ordem de nanojoules e com duração temporal entre  $10^{-12} - 10^{-14}$  s.
2. Esses pulsos de femtossegundos são então alargados temporalmente utilizando um arranjo de grades de difração. Tipicamente, o pulso é alargado de uma duração de 100 fs para 100 ps, diminuindo a potência de pico por aproximadamente três ordens de magnitude.

3. Estágios de amplificação são usados para aumentar a energia do pulso por até seis ordens de grandeza, resultando em uma potência de pico de  $10^{12}$  W (terawatts). Com isso, a energia por pulso chega a 2 mJ.
4. Depois da amplificação óptica, quando o pulso já possui alta energia, um segundo par de grades é usado para comprimir o pulso novamente para o regime de femtossegundos.

Uma ilustração do perfil de intensidade temporal apresentado pelo pulso ultracurto ao atravessar cada um desses estágios é mostrado na Fig. 2.12.

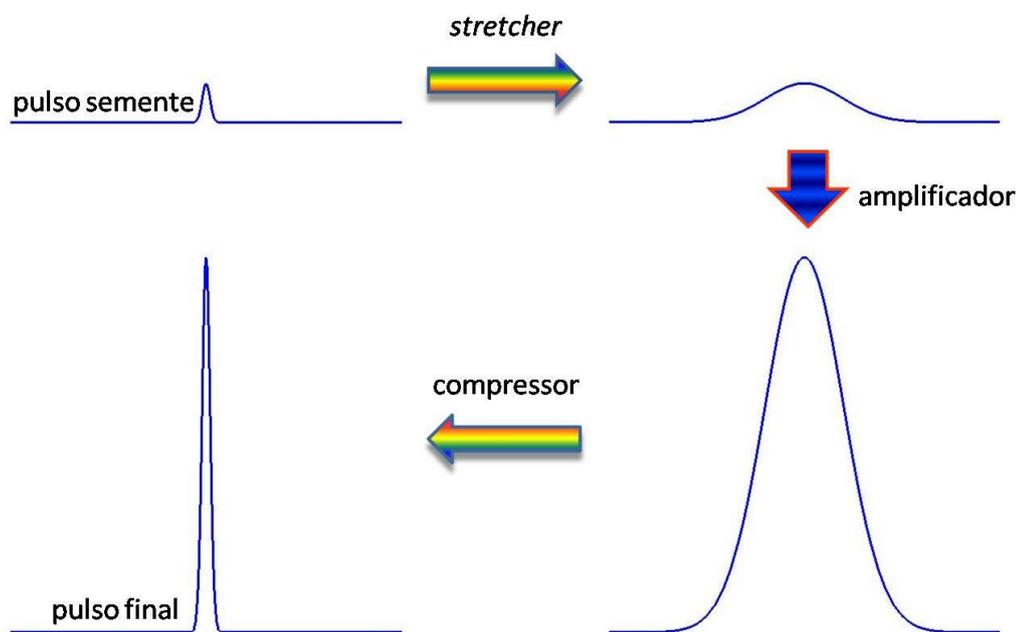


Figura 2.12 – Evolução temporal de perfil de intensidade do pulso em um amplificador CPA.

Para construir um sistema amplificador de alta potência, muitas são as configurações que podem ser utilizadas (17), e que envolvem compromissos entre a energia do pulso, sua duração, qualidade do modo espacial, taxa de repetição e comprimento de onda. Contudo, a maioria dos sistemas apresenta muitas características em comum, como discutido acima e apresentado na Fig. 2.11.

Nas seções seguintes, iremos discutir com um pouco mais de detalhes os vários componentes de um sistema amplificador de alta potência.

### Alargamento e re-compressão do pulso

É necessário, antes da amplificação, que o pulso ultracurto (10 fs – 1 ps) seja alargado no tempo através da introdução de um *chirp* na frequência, o que aumenta sua duração temporal por uma fator de  $10^3 - 10^4$  (para  $\sim 100$  ps). O alargamento temporal do pulso é determinado pela necessidade de se evitar danos aos sistemas ópticos, bem como evitar distorções não lineares ao perfil temporal e espacial do feixe. Além disso, esse alargamento temporal pode também ser ajustado para aumentar a eficiência da amplificação. Existem algumas formas de introduzir *chirp* ao pulso, tal como passá-lo por uma fibra. Contudo, o método mais consagrado é através do uso de um par de grades de difração, pois este sistema fornece um fator de alargamento maior e sem muitas distorções ao pulso (36).

O alargador (*stretcher*), como pode ser visualizado na Fig. 2.11, é montado colocando um telescópio entre o par de grades de difração (37). A dispersão é controlada pela distância efetiva entre a segunda grade e a imagem da primeira grade. O *stretcher* é montado para produzir um pulso alargado temporalmente com as componentes de frequência menor chegando antes, e as componentes de frequência maior chegando depois ao estágio de amplificação. Esse pulso é então denominado como tendo *chirp* positivo. A dispersão oposta do compressor, que causa um *chirp* negativo ao pulso, leva o pulso novamente a sua condição limitada por transformada, onde todas as frequências estão com a mesma fase espectral, ou seja, sem atraso temporal uma com relação às outras. Temos, dessa forma, a base para um perfeito par alargador/compressor.

O compressor, que precisa também tolerar altas intensidades de potência de pico sem introduzir distorções não lineares, é colocado após o estágio de amplificação, onde o pulso é comprimido, compensando o alargamento que foi necessário para permitir a amplificação. A qualidade da re-compressão depende de uma boa compensação entre as propriedades dispersivas do alargador e do compressor. Além disso, a re-compressão também pode ser danificada por efeitos não lineares residuais e possivelmente por dispersão cromática no amplificador (37,66).

## Amplificação por Múltiplas Passagens

A fim de alcançar um alto grau de amplificação (tipicamente  $10^5 - 10^6$ ), é necessário reduzir a taxa de repetição do sistema. Como mencionado acima, osciladores operam a uma taxa de  $\sim 80$  MHz (pulsos separados por  $\sim 12$  ns), sendo necessário que seja reduzida de 3-4 ordens de grandeza antes de entrar no amplificador para evitar danos ao sistema. Para diminuir a taxa de repetição, utiliza-se um mecanismo que controla quais pulsos entrarão no amplificador de múltiplas passagens, cuja peça central é a célula Pockels (17). Os pulsos que passam através do cristal quando há voltagem aplicada tem sua polarização rodada de  $90^\circ$ . Assim, colocando um polarizador de calcita depois da célula Pockels, somente os pulsos que tiveram sua polarização rodada serão transmitidos. Assim, todos menos o único pulso com polarização mudada entrará no amplificador e, conseqüentemente, será amplificado.

Uma vez que o pulso foi alargado e selecionado para o amplificador, a verdadeira amplificação pode ser realizada. No *Dragon*<sup>®</sup>, sistema amplificador utilizado em nossos experimentos, uma configuração de amplificação de múltiplas passagens é utilizada, como mostrado na Fig. 2.13. As passagens são alinhadas para focalizar no mesmo ponto no cristal, coincidindo com o laser de bombeio. Em cada passagem, num total de 12, a amplificação ocorre. Na passagem final, um espelho seletor é utilizado para que o feixe possa sair do amplificador.

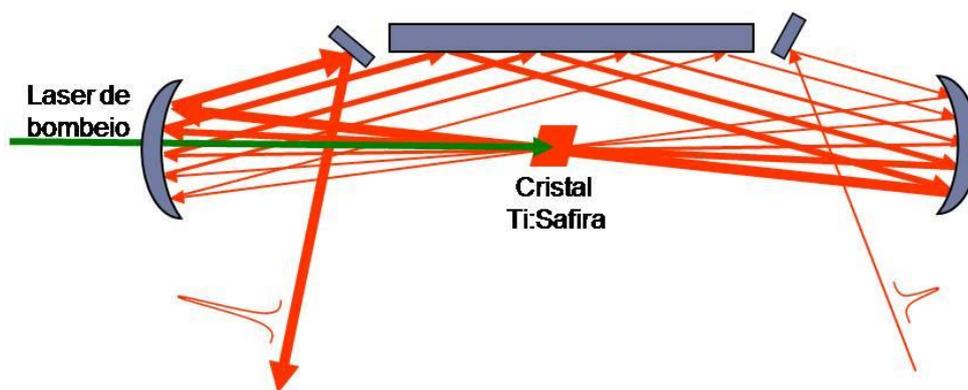


Figura 2.13 – Sistema Amplificador de múltiplas passagens.

O cristal amplificador de Ti:Safira é mantido em temperaturas criogênicas em vácuo, tipicamente abaixo de 50 K, a fim de eliminar efeitos de lente térmica. Desta forma, com o resfriamento criogênico, múltiplas passagens podem ser realizadas através do cristal de amplificação sem grandes modificações no modo do feixe.

Neste capítulo, apresentamos uma discussão da interação não linear da luz com a matéria, onde descrevemos alguns processos ópticos não lineares, enfatizando o processo de ionização por campos intensos. Também apresentamos as propriedades e principais fundamentos da geração de pulsos ultracurtos em osciladores e sistemas amplificados. No próximo capítulo, faremos uma descrição das técnicas experimentais básicas utilizadas neste trabalho.

## **3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS BÁSICAS**

### **3.1 INTRODUÇÃO**

Neste capítulo, iremos tratar das principais técnicas experimentais utilizadas em nosso projeto. Primeiramente, iremos discorrer sobre a técnica de medida de pulsos ultracurtos de femtossegundos, montado em nosso laboratório. Em seguida, descreveremos brevemente a técnica de varredura Z para investigar o processo de absorção de dois fótons na amostra de quitosana com e sem nanopartículas de ouro.

Ainda neste capítulo, apresentamos os instrumentos e técnicas utilizadas para investigar a fotorredução do ouro (oxidação da quitosana) e formação de nanopartículas metálicas; espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis), espectroscopia de transmissão no infra-vermelho (FT-IR) e microscopia eletrônica de transmissão.

### **3.2 TÉCNICA DE MEDIDA DE PULSOS ULTRACURTOS**

Várias formas diretas e indiretas de medida de pulsos ultracurtos surgiram logo após o surgimento dos mesmos (63). Iremos apresentar nesta seção as duas formas básicas de medidas, tanto a temporal quanto a espectral. A partir delas surgiram muitas outras variações, entretanto sempre baseadas no mesmo conceito.

### 3.2.1 Técnica de Caracterização Temporal

A caracterização temporal de um evento só é possível através da utilização de outro com duração menor ou igual ao evento sendo caracterizado. No caso dos pulsos ópticos ultracurtos, que são um dos eventos mais curtos gerados pelo homem, a única alternativa é usar o próprio pulso. Assim, técnicas de autocorrelação vêm sendo utilizadas para determinar a duração do pulso desde a década de 1990 (63).

Nesta técnica, o pulso a ser medido é duplicado em um divisor de feixe, tal como em um interferômetro, sendo as duas réplicas cruzadas no interior de um cristal não linear que gera um sinal resultante da interação dos dois pulsos. A Fig. 3.1 ilustra a técnica de autocorrelação por segundo harmônico, também chamada autocorrelação de intensidade. A intensidade do segundo harmônico gerado pela interação dos dois pulsos em um cristal não linear é captada em função do atraso  $\tau$  de um pulso em relação ao outro. Este atraso é gerado por um estágio de translação acoplado a um dos braços do autocorrelator. No sistema montado em nosso laboratório, cada passo do estágio de translação corresponde a  $0,55 \mu\text{m}$ , ou seja,  $1,8 \text{ fs}$ . A lente utilizada possui foco de  $30 \text{ cm}$ .

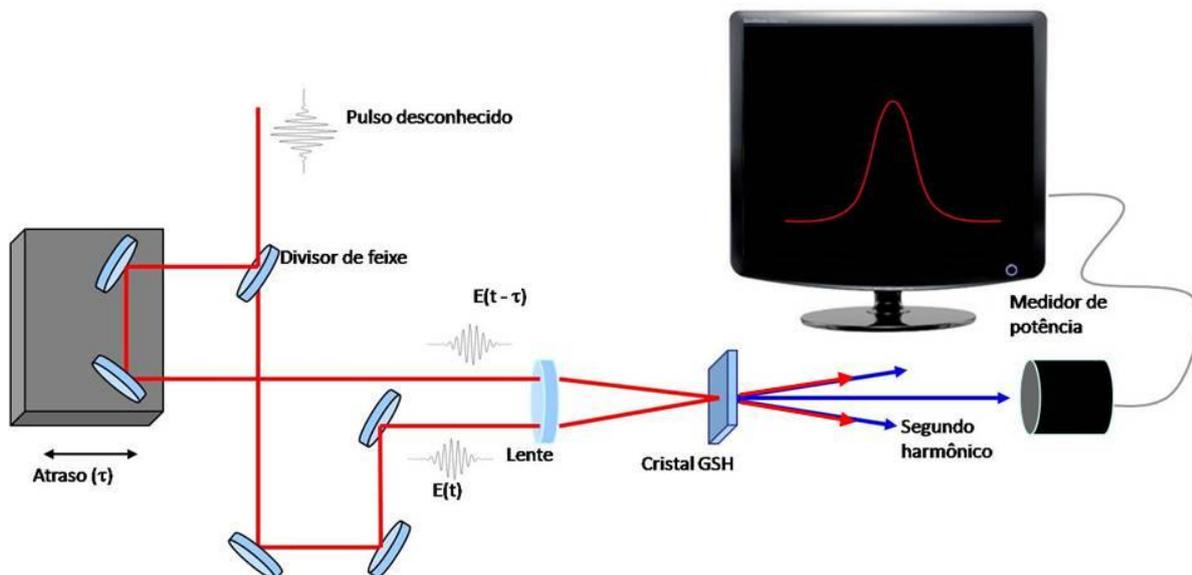


Figura 3.1 – Montagem experimental da autocorrelação por segundo harmônico

Quando os dois pulsos não estão sobrepostos temporalmente, não há a geração do segundo harmônico no cristal na direção resultante  $\vec{k} = \vec{k}_1 + \vec{k}_2$ . Com a alteração do atraso

relativo, os pulsos se sobrepõem temporalmente, ocorrendo então a geração do segundo harmônico. Com o aumento da sobreposição temporal entre os dois pulsos, a intensidade do sinal do segundo harmônico cruzado também aumenta, Fig. 3.2.

Pode-se mostrar que a largura do sinal gerado em função do atraso  $\tau$  está diretamente relacionada com a largura temporal do pulso desconhecido (63). Assumindo perfis temporais gaussianos, a largura da autocorrelação de intensidade é maior que a largura da intensidade do pulso por um fator  $\sqrt{2}$ . Este fator multiplicativo, que depende do formato do pulso, é chamado fator de deconvolução. Conhecendo-se esse fator, ou o assumindo, a duração temporal do pulso pode ser determinada utilizando a autocorrelação de intensidade.

Porém, a fase de um pulso ultracurto não pode ser medida utilizando a técnica usual de autocorrelação de intensidade. A Fig. 3.3 ilustra a impossibilidade desta técnica em distinguir entre pulsos com perfis temporais gaussianos iguais, porém com fases temporais diferentes (63). Desta maneira, torna-se necessário outro processo para caracterizar totalmente o pulso ultracurto, ou seja, determinar suas intensidades e fases espectrais e temporais.

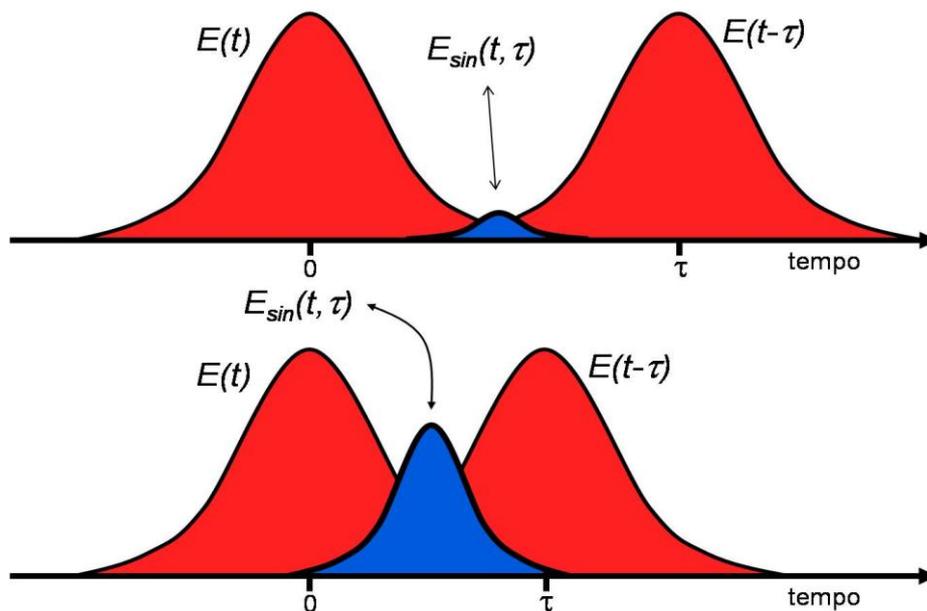


Figura 3.2 – Intensidade do segundo harmônico gerado em função da sobreposição dos pulsos ultracurtos.

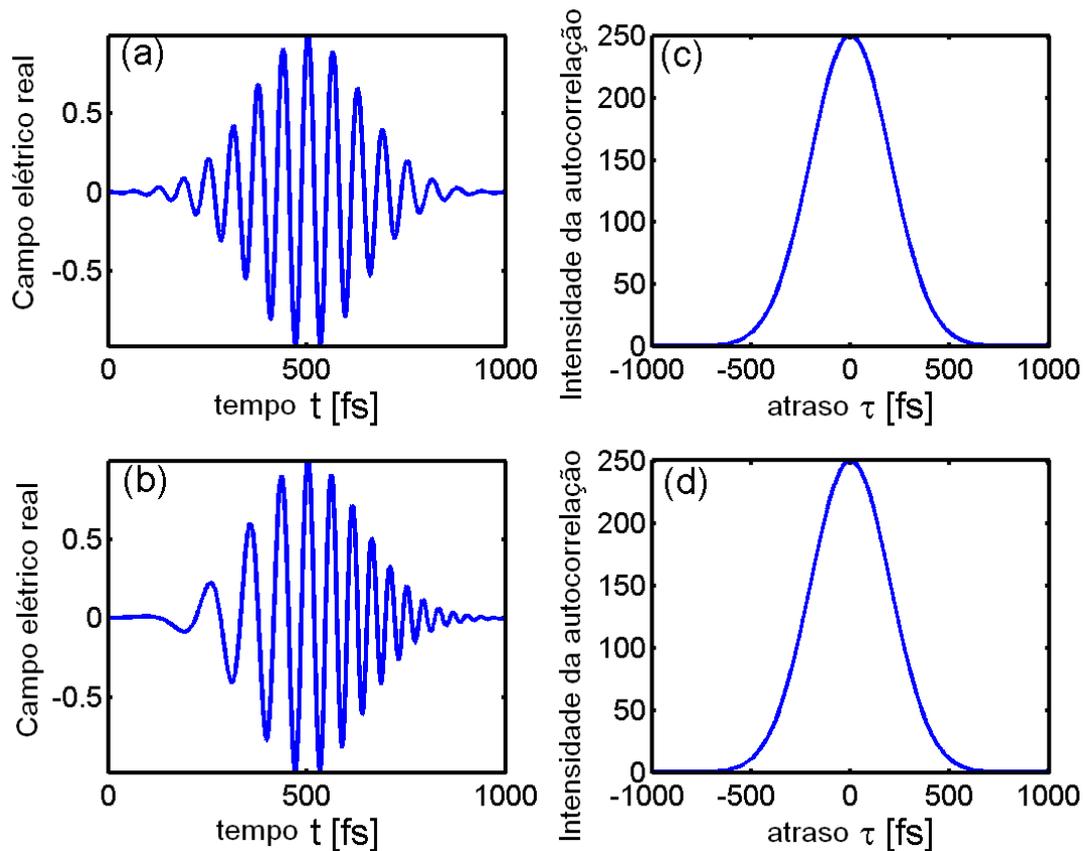


Figura 3.3 – Pulsos com perfis temporais gaussianos idênticos, porém, fases temporais diferentes gerando o mesmo sinal de autocorrelação de intensidade.

### 3.2.2 Técnica de Caracterização Espectral – FROG

A técnica FROG (do inglês *Frequency Resolved Optical Gating*) é uma técnica que trabalha em um domínio híbrido de frequência e tempo (67,68). É bem conhecido no campo da acústica e matemática, que o espectrograma de uma onda a caracteriza completamente, pois sendo uma quantificação da onda tanto no domínio temporal quanto espectral, simultaneamente, o mesmo carrega muito mais informação sobre a forma precisa da onda do que caracterizações feitas separadamente em ambos os domínios. Basicamente, o espectrograma de uma onda consiste de seu espectro resolvido no tempo, que no caso corresponde à distribuição temporal das frequências ao longo do pulso.

Matematicamente, um espectrograma pode ser escrito da seguinte forma:

$$\sum_g^E(\omega, \tau) \equiv \left| \int_{-\infty}^{+\infty} E(t) g(t-\tau) \exp(-i\omega t) dt \right|^2 \quad (3.1)$$

em que  $g(t-\tau)$  é uma função janela temporal (ou função *gate*). A Fig. 3.4 ilustra a superposição da função janela temporal com a onda. A função janela temporal seleciona os espectros de diferentes “porções” da onda, ao longo do tempo, para que seja construído o espectrograma.

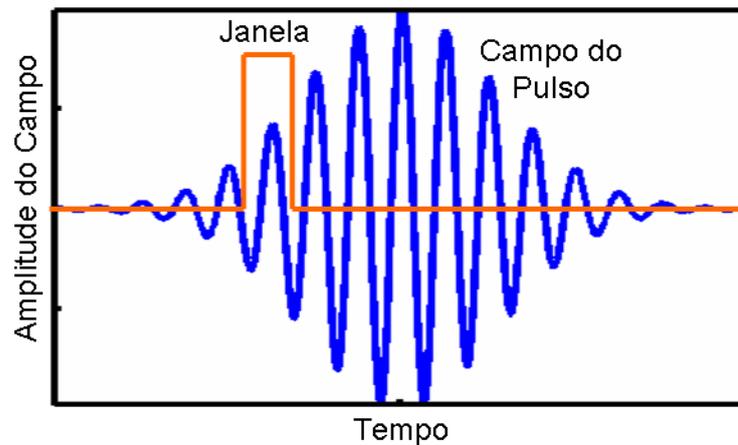


Figura 3.4 – A função janela temporal seleciona as diferentes partes temporais que compõem a onda.

Para obtenção do espectrograma, a função  $g(t-\tau)$  necessita ter duração menor ou igual a do pulso analisado. Porém, como no caso da caracterização de pulsos ultracurtos isto é inviável, eles próprios são usados para amostrar sua informação espectral em função do tempo. Desta forma, a função  $g(t-\tau)$  será uma função da própria amplitude do campo do pulso óptico ultracurto sendo analisado (67,68).

Na técnica FROG, a grandeza a ser medida consiste, basicamente, de um espectrograma do pulso. Isto é feito através da obtenção de um sinal gerado por algum processo não linear em uma montagem do tipo interferométrica, tal como na autocorrelação de intensidade. Porém, o sinal deve ser resolvido em frequência e não apenas em intensidade. Resumindo, pode-se dizer que a parte experimental da técnica FROG consiste de uma medida de autocorrelação, em que o sinal do autocorrelator é resolvido em frequência, obtendo-se assim um espectrograma do mesmo. O ponto crucial da técnica é que, a partir deste espectrograma, pode-se obter a fase espectral,  $\Phi(\omega)$ , do pulso de entrada utilizando-se algoritmos apropriados (67,68).

A função janela temporal neste caso é do próprio campo  $E(t)$  do pulso. A técnica FROG utilizada em nosso trabalho está baseada no processo de geração de segundo harmônico. Nesta montagem, o espectro do segundo harmônico resultante da interação entre as duas réplicas do pulso é medido em função do atraso introduzido, como mostra a Fig. 3.5.

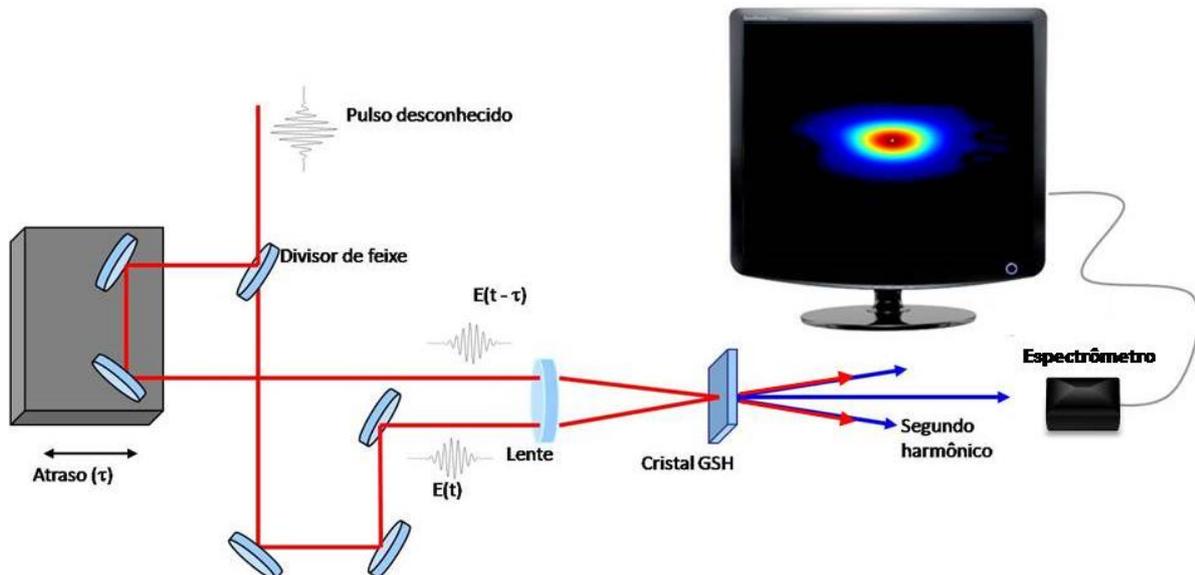


Figura 3.5 – Montagem para obtenção do espectro do segundo harmônico não colinear cruzado em função do atraso  $\tau$  entre os pulsos: SHG FROG (*Second Harmonic Generation FROG*).

Matematicamente, este sinal é dado pela transformada de Fourier da intensidade do segundo harmônico não colinear:

$$I_{sig}^{SHG}(\omega, \tau) = \left| E_{sig}^{SHG}(\omega, \tau) \right|^2 \propto \left| \int_{-\infty}^{+\infty} E(t) E(t-\tau) \exp(-i\omega t) dt \right|^2 \quad (3.2)$$

Pode-se ver que a eq. 3.2 é análoga à eq. 3.1, com a função  $g(t-\tau)$  dada pela amplitude do campo do próprio pulso,  $E(t-\tau)$ , sendo, portanto, um espectrograma do pulso. No contexto desta técnica, o espectrograma obtido da medida é chamado traço FROG ou traço SHG-FROG. A Fig. 3.6 ilustra um traço SHG-FROG de um pulso com perfil temporal gaussiano, onde o eixo horizontal representa o atraso  $\tau$ , o eixo vertical as frequências. Nesta figura, o diagrama de cores representa a intensidade do sinal medido.

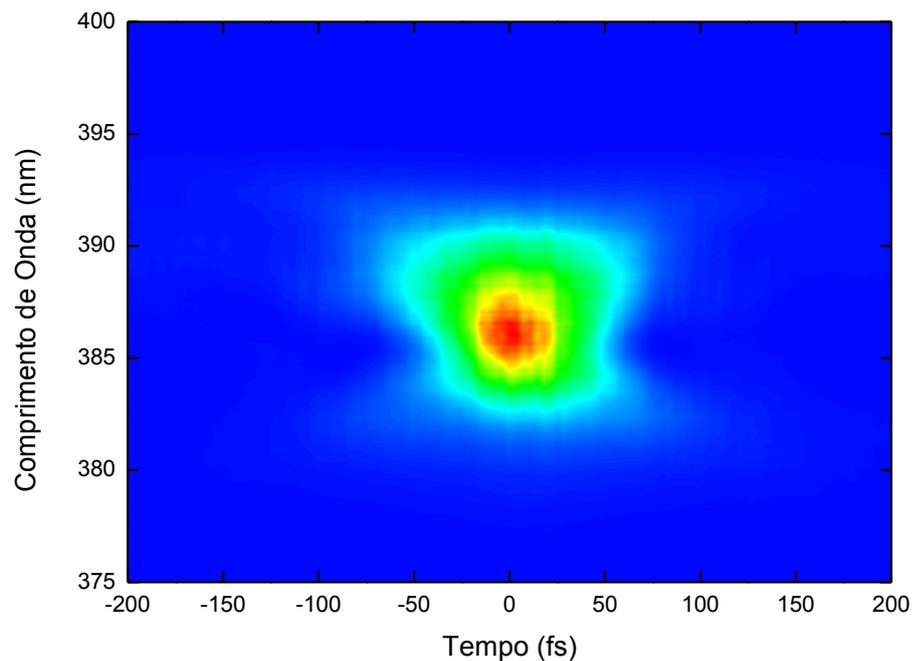


Figura 3.6 – Aparência típica de um traço SHG-FROG de um pulso com perfil temporal gaussiano.

A questão sobre como quantificar a intensidade e fase do pulso a partir do espectrograma envolve o problema bidimensional de recuperação da fase (67,68) (“*two-dimensional phase retrieval problem*”), pois algoritmos tradicionais de inversão de espectrogramas não podem ser usados pelo fato de não termos acesso à função janela, que no nosso caso se trata do próprio pulso (63).

O problema bidimensional de recuperação da fase é relativamente próximo do caso unidimensional, que é insolúvel devido à existência de muitas ambiguidades, mesmo na presença de vínculos que limitem o enorme conjunto de soluções possíveis. A obtenção da forma do pulso a partir apenas de seu espectro ou apenas da autocorrelação de intensidade, constitui um problema unidimensional de recuperação da fase (63).

A priori, o análogo bidimensional do problema de recuperação da fase pareceria também ser insolúvel por ter uma dimensão acrescentada, o que contra intuitivamente, não é o caso. O problema bidimensional essencialmente possui solução única e pode ser resolvido quando informações adicionais associadas à  $E_{sig}^{SHG}(t, \tau)$  estão disponíveis. O caso bidimensional possui apenas ambiguidades triviais tais como uma fase absoluta ou uma translação no tempo. Estas não constituem ambiguidades que necessariamente precisam ser eliminadas para a caracterização do pulso (67,69).

O traço FROG medido no laboratório é igual ao módulo da intensidade  $I_{sig}(\omega, \tau)$  e, portanto, não carrega diretamente a informação da fase. Para obtê-la são utilizados algoritmos baseados em um típico algoritmo de transformada de Fourier iterativo, geralmente utilizado nos problemas de recuperação da fase. Com esses algoritmos, é possível a obtenção unívoca das intensidades e fases temporal e espectral do pulso a partir de um dado traço FROG (68).

### 3.3 TÉCNICA DE VARREDURA Z

Várias técnicas têm sido usadas para a determinação do índice de refração e coeficiente de absorção não linear. Dentre elas, destaca-se a técnica de varredura-Z (70), que permite a determinação do sinal e a magnitude do índice de refração não linear, bem como a investigação de diversos processos não lineares absorcivos. Esta técnica está baseada em princípios de distorção espacial do feixe e oferece tanto sensibilidade quanto simplicidade experimental. Uma de suas principais características é permitir que se estime o índice de refração não linear através de uma relação simples entre a variação da transmitância observada e a distorção de fase induzida, sem a necessidade de ajustes teóricos detalhados.

Nesta seção faremos uma descrição geral da técnica de varredura-Z que será utilizada nas medidas das propriedades ópticas não lineares de terceira ordem. Num experimento de varredura-Z, o que se mede é a potência transmitida através de uma abertura, quando um feixe gaussiano focalizado atravessa uma amostra que se move ao longo do seu eixo de propagação. Para a eliminação de efeitos lineares, a potência transmitida para a amostra numa dada posição  $z$ , é normalizada pela potência transmitida quando a amostra está distante do foco, onde os efeitos não lineares não estão presentes. Tal quantidade é denominada transmitância normalizada  $T(z) = P(z)/P(z_\infty)$ . Assim, o resultado observado é uma curva da transmitância normalizada em função da posição  $z$  da amostra (70).

Consideremos um meio tipo Kerr ( $n = n_0 + n_2 I$ ), com índice de refração não linear  $n_2 > 0$ , que inicialmente está distante do foco ( $-z$ ). Nesta posição a intensidade do feixe é baixa e ocorre uma refração não linear negligenciável e então  $T(z) = 1$ . Movendo a amostra em direção ao foco, o aumento da intensidade provoca um aumento no efeito de automodulação de fase, e assim o efeito de lente induzida na amostra torna-se importante. Uma lente convergente ( $n_2 > 0$ ) colocada antes do plano focal ( $-z$ ) tende a aumentar a difração do feixe e a transmitância na abertura é reduzida, como mostra a Fig. 3.7 (a). Com a amostra no lado positivo ( $+z$ ) do foco, o efeito de lente colima o feixe e faz com que a transmitância na abertura aumente como se vê na Fig. 3.7 (b). Quando a amostra encontra-se muito próxima ao foco ( $z = 0$ ) é como se colocássemos uma lente fina no foco, o que resulta numa mudança mínima no padrão observado no campo distante. Para finalizar a varredura, a amostra é levada muito distante do foco e a transmitância retorna ao valor linear original.

Um mínimo de transmitância pré-focal (pico), seguido por um máximo de transmitância pós-focal (vale), mostrado na Fig. 3.7 (c), é conhecida como assinatura “Z-scan” de uma não linearidade refrativa positiva. Não linearidades negativas ( $n_2 < 0$ ) induzem lentes divergentes e o comportamento é completamente análogo ao anterior, fornecendo uma configuração pico-vale invertida. Este fato é um dos grandes méritos da técnica de varredura-Z, pois o sinal da não linearidade é imediatamente encontrado a partir do resultado.

No fenômeno anteriormente descrito, consideramos somente não linearidades refrativas, assumindo que não linearidades absorcivas não estão presentes. A sensibilidade da técnica à refração não linear deve-se inteiramente à abertura e sua remoção elimina o efeito. Contudo, com a remoção da abertura ( $S = 1$ ), a técnica de varredura-Z ainda será sensível à absorção não linear (51,70). Desta forma, o coeficiente da absorção não linear pode ser extraído em um experimento sem a abertura. Pode-se então, num experimento de varredura-Z, determinar separadamente a absorção e a refração não lineares.

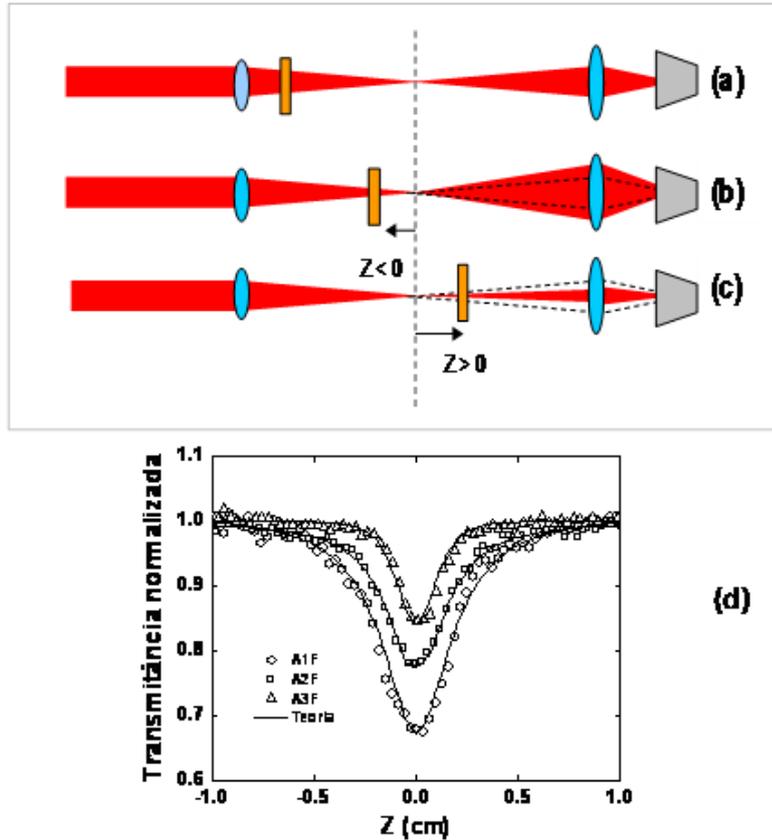


Figura 3.7 – Efeito lente na técnica de varredura-Z para o caso  $n_2 > 0$ . O diagrama em (a), mostra o feixe longe da amostra, sem causar nenhum efeito não linear. Quando a amostra está antes do foco (b) o feixe aparece mais expandido na posição da lente. Quando está após o foco (c), o feixe tende a ser colimado. Em ambas as situações, ocorrem absorção não linear e a intensidade do feixe no detector diminui. Em (d) mostramos a transmitância normalizada  $T(z)$  em função da posição da amostra ao longo do eixo Z.

Para uma não linearidade absorciva, o campo da luz induz uma dependência do coeficiente de absorção com a intensidade,  $\alpha = \alpha_0 + \beta I$ , onde  $I$  é a intensidade do feixe laser,  $\alpha_0$  e  $\beta$  são, respectivamente, os coeficientes de absorção linear e não linear. No ponto focal, a intensidade do feixe é máxima, e para o caso de um processo de absorção de dois fótons (71-82) ( $\beta > 0$ ) a transmitância do feixe é mínima. Desta forma, monitorando a mudança na transmitância do feixe à medida que a amostra é transladada em torno do plano focal gera-se uma assinatura de varredura-Z absorciva, conforme ilustra a Fig. 3.7. Para pequenas não linearidades, a transmitância obtida pela varredura-Z absorciva (fenda aberta) pode ser escrita como

$$T(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q_0(z,0)]^m}{(m+1)^{3/2}} \quad (3.3)$$

onde  $q_0(z,t) = \frac{\beta I_0(t)L}{(1+z^2/z_0^2)}$ ,  $L$  é o comprimento da amostra,  $z_0$  parâmetro de Rayleigh,  $z$  a posição da amostra e  $I_0$  a intensidade do pulso no plano focal. Assim, uma vez que uma assinatura *Z-scan* absorciva é obtida, o coeficiente de absorção de dois fótons  $\beta$  pode ser encontrado através do ajuste da eq. 3.3 aos dados experimentais. A seção de choque de absorção de dois fótons,  $\delta$ , pode ser obtida através da expressão  $\delta = hv\beta/N$ , onde  $N$  é o número de moléculas por  $\text{cm}^3$  e  $hv$  a energia do fóton. Geralmente  $\delta$  é expresso em unidades de Goppert-Mayer (GM), com  $1 \text{ GM} = 1 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s moléculas}^{-1} \text{ fóton}^{-1}$ (51).

## 3.4 MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS E DE MICROSCOPIA

Nesta seção, descreveremos brevemente os métodos espectroscópicos utilizados neste trabalho para auxiliar no entendimento do processo de ionização além da técnica de microscopia eletrônica de transmissão.

### 3.4.1 Espectroscopia UV-Vis

A espectroscopia UV-Vis refere-se à espectroscopia na região espectral do ultravioleta ao visível, na qual moléculas passam por transições eletrônicas. Essa espectroscopia é governada pela Lei de Beer-Lambert, que afirma que a absorbância de uma amostra é diretamente proporcional à concentração das fontes absorvedoras (moléculas) e ao comprimento da amostra.

Para as medidas iniciais e finais do espectro de absorção das amostras estudadas, utilizamos o espectrofotômetro Cary-17. Todas as amostras foram medidas sobre as mesmas condições (caminho óptico 2 mm), resolução espectral (1 nm) e intervalo de varredura (300 a 900 nm).

### 3.4.2 Espectroscopia FT-IR

A espectroscopia FT-IR (*Fourier Transform Infrared*) é uma técnica usada para obter o espectro de amostras sólidas, líquidas ou gasosas na região do infravermelho. Um espectrômetro FT-IR coleta dados espectrais simultaneamente em um amplo intervalo espectral, o que confere uma vantagem sobre espectrômetros dispersivos.

As amostras analisadas (soluções) foram derramadas em substratos de silício e secas à vácuo em temperatura ambiente durante (~12 h) para realizar experimentos de absorção de infravermelho. Espectros de absorção no infravermelho desses filmes finos foram realizados em um espectrômetro FT-IR Nexus ThermoNicolet 470 operando no modo de transmissão, com 32 varreduras e  $4\text{ cm}^{-1}$  de resolução.

### 3.4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Para a observação das nanopartículas produzidas em nosso sistema, utilizamos um microscópio eletrônico de transmissão (MET), Philips CM120, do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Foram obtidas imagens com aumentos de 25Kx a 380Kx.

## 4 DESENVOLVIMENTO DO SISTEMA DE FORMATAÇÃO DE PULSOS

Nesse capítulo, inicialmente apresentaremos o sistema laser amplificado utilizado, Dragon<sup>®</sup> (K&M Labs), e sua caracterização. Em seguida, apresentamos o desenvolvimento e montagem do sistema de formatação de pulsos ultracurtos, de fundamental importância neste trabalho, no qual utilizamos um modulador espacial de luz de cristal líquido (*Liquid Crystal – Spatial Light Modulator – LC-SLM*). Além da montagem, iremos apresentar a caracterização do SLM, utilizando a técnica de *Common-Path Spectral Interferometry* (CPSI). No final, apresentamos alguns traços FROG de pulsos formatados, mostrando a validade do formatador desenvolvido.

### 4.1 SISTEMA AMPLIFICADOR DRAGON<sup>®</sup>

O sistema amplificador de múltiplas passagens Dragon<sup>®</sup> utiliza como semente pulsos gerados por um oscilador de Ti:Safira. Em nosso laboratório, o cristal de Ti:Safira é bombeado por um laser *Verdi 5W* (532 nm) com 4,5 W de potência, fornecendo na saída um feixe com 0,5 W de potência média a uma taxa de repetição de 86 MHz, resultando em pulsos com 5 nJ.

Como caracterização inicial do oscilador laser de Ti:Safira, na Fig. 4.1 apresentamos seu espectro. Como podemos observar, o oscilador laser apresenta uma banda de 50 nm a meia altura, e comprimento de onda central em torno de 780 nm. Desta forma, podemos obter pulsos com duração temporal da ordem de 20 fs limitados por transformada de Fourier.

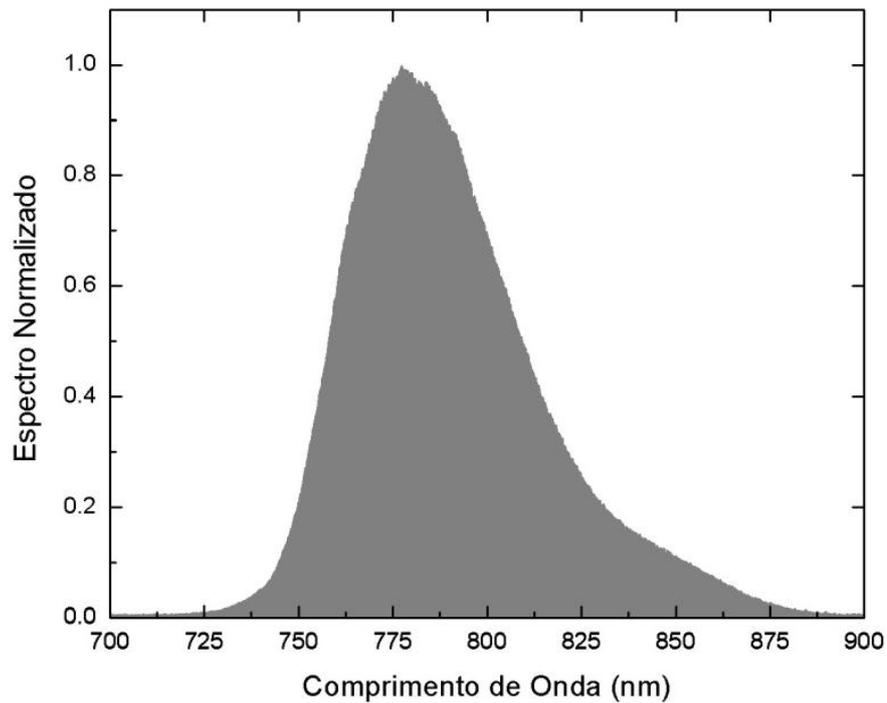


Figura 4.1 – Espectro do oscilador de Ti:Safira em função do comprimento de onda.

O pulso semente é então direcionado para o sistema de amplificação (Dragon), como pode ser observado na Fig. 4.2, passando por todos os processos descritos no Capítulo 2.

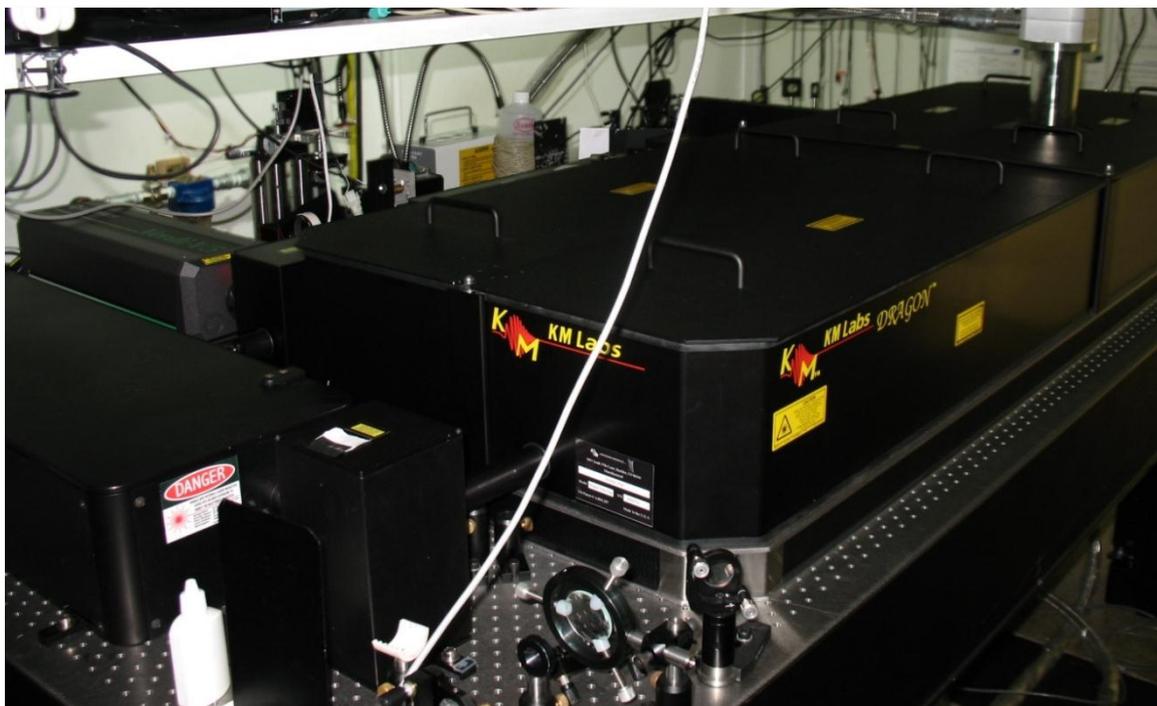


Figura 4.2 – Oscilador Ti:Safira (esquerda) e Sistema Amplificador de Múltiplas Passagens.

Depois de alargado temporalmente pelo *stretcher* (até aproximadamente 200 ps), a taxa de repetição é reduzida através de uma célula Pockels para 1 KHz. Depois desse estágio, o pulso entra no sistema de múltiplas passagens, onde um cristal de Ti:Safira é mantido a uma pressão de  $7,5 \cdot 10^{-3}$  Pa e a uma temperatura de 35 K. Esse cristal é bombeado por um laser pulsado de nanossegundos (*Evolution – Coherent*) operando em 532 nm com 20 W de potência média. Depois de passar 11 vezes pelo cristal, o pulso amplificado é comprimido temporalmente antes de sair do sistema com aproximadamente 2 W de potência média. Sendo assim, a energia por pulso é:

$$E_p = \frac{\bar{P}}{T_R} = \frac{2 \text{ W}}{1 \text{ kHz}} = 2 \text{ mJ} \quad (4.1)$$

O espectro da saída do sistema amplificado é mostrado na Fig. 4.3:

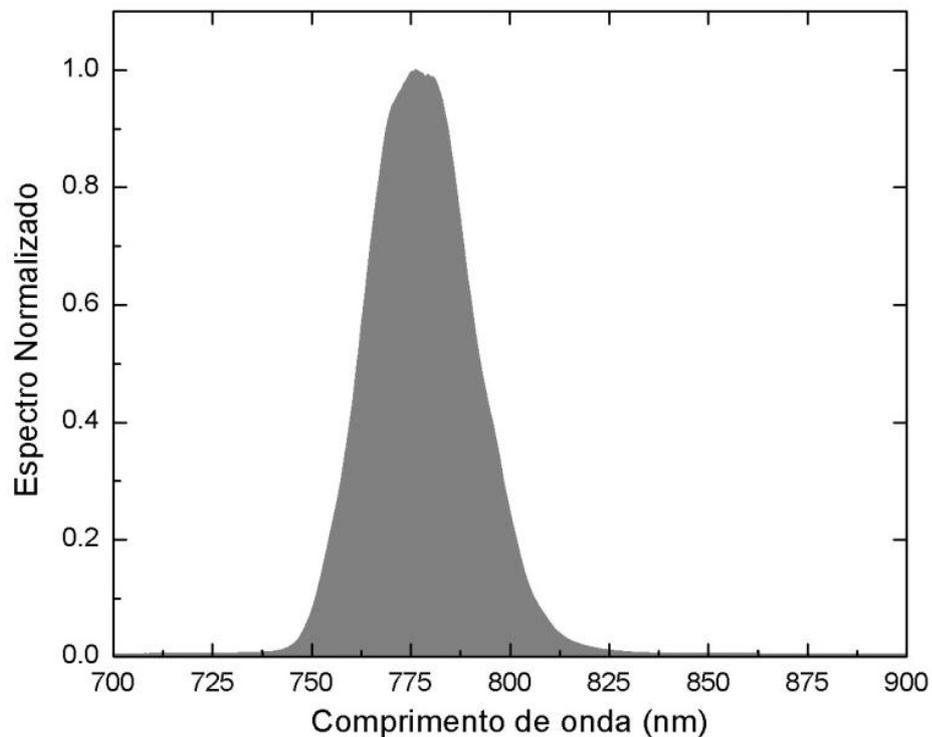


Figura 4.3 – Espectro do amplificador laser de Ti:Safira em função do comprimento de onda.

Com essa banda espectral podemos inferir que o pulso, limitado por transformada de Fourier, possuirá uma duração temporal de aproximadamente 28 fs. A intensidade de pico obtida por um laser pulsado, considerando o feixe gaussiano, é dada por:

$$I_p = \frac{4\bar{E}}{\pi^{3/2}w_0^2 \cdot \tau} \quad (4.2)$$

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

Como caracterização final, mostramos na Fig. 4.4 o traço FROG e a autocorrelação do pulso amplificado na saída do sistema, da qual podemos obter uma duração temporal ( $\tau$ ) de 30 fs.

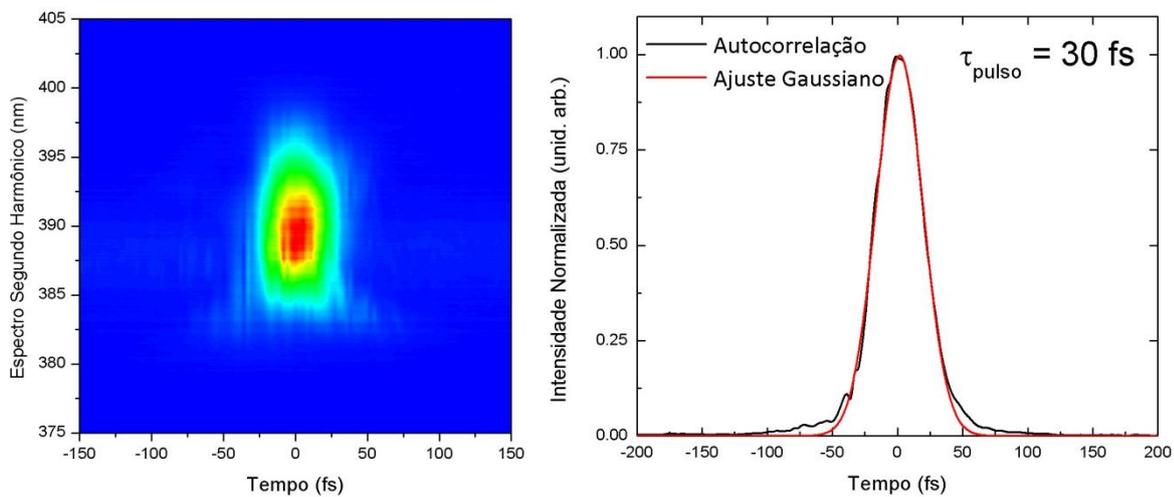


Figura 4.4 – Traço FROG e autocorrelação do pulso na saída do amplificador laser de Ti:Safira.

## 4.2 SISTEMA DE FORMATAÇÃO DE PULSOS ULTRACURTOS

No sistema de formatação montado inicialmente foram usados apenas elementos reflexivos em um arranjo 4- $f$  em um modo transmissivo (83), pode ser visto na Fig. 4.6. Evitamos o uso de elementos refrativos (lentes), pois estes introduzem dispersões e aberrações cromáticas a pulsos mais curtos que 50 fs (29). Esse sistema possui algumas vantagens interessantes; (i) as grades são posicionadas na configuração Littrow para maximizar a eficiência, (ii) a utilização de óptica reflexiva elimina dispersão e perdas na transmissão por lentes.

O princípio de funcionamento de um sistema de formatação é apresentado no diagrama da Fig. 4.5. As componentes espectrais do laser de pulsos ultracurtos se distribuem espacialmente ao incidir na grade de difração. O espelho curvo colima o feixe, que é direcionado para o modulador espacial de luz de cristal líquido (SLM). Este possui 128 elementos (pixels) que são capazes de alterar a fase espectral do pulso. Cada um dos pixels do SLM é ligado a eletrodos independentes. Estes eletrodos aplicam uma tensão (0-10 V), que é capaz de mudar a orientação do cristal líquido. Essa mudança de orientação causa uma mudança no índice de refração local ao qual um determinado comprimento de onda está sujeito, mudando assim seu caminho óptico. Logo, podemos atrasar ou adiantar um dado comprimento de onda em relação a outro, e assim criar pulsos com perfis temporais distintos. Como o tamanho do pixel do SLM é de 100  $\mu\text{m}$  e a grade possui 600 linhas/mm, o número de modos que passa através de um único pixel é da ordem de 5000. Cada um desses grupos de comprimento de onda incide em um determinado pixel do SLM, como indicado no diagrama. Como o sistema é fixo, não há variação entre grupos de comprimento de onda e pixels. Logo, podemos controlar individualmente cada uma das componentes espectrais, impondo uma dada modulação a determinado pixel.

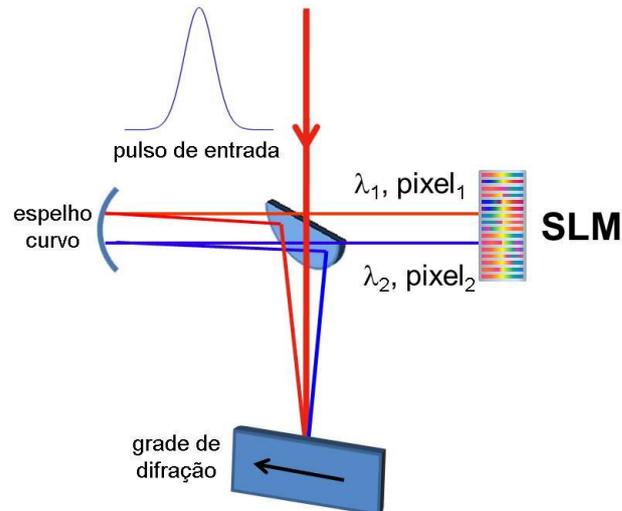


Figura 4.5 – Diagrama esquemático do sistema de formatação com grade de difração. Cada comprimento de onda atinge um determinado pixel do SLM.

Na montagem experimental, mostrada na Fig. 4.6, utilizamos duas grades de difração de 600 linhas/mm, dois meio-espelhos para direcionar o pulso, e dois espelhos cilíndricos dielétricos (distância focal  $f = 30$  cm), montados numa configuração conhecida como “compressor do pulso com dispersão zero”, além do modulador de cristal líquido (SLM – *Spatial Light Modulator*).

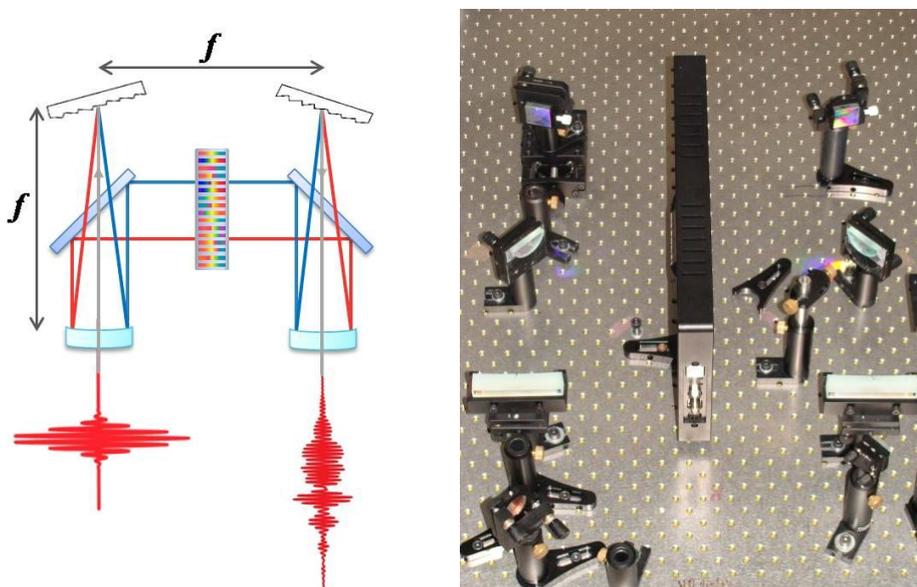


Figura 4.6 – Diagrama (direita) e foto (esquerda) do sistema de formatação do pulso utilizado para a caracterização.

O alinhamento do sistema de formatação também é crítico para evitar distorções espaciais e temporais no pulso ultracurto. Primeiramente, o feixe de entrada do laser deve estar colimado e paralelo ao plano da mesa óptica, e a altura deve ser mantida no feixe de

saída. Na sequência do alinhamento, deve-se posicionar a grade de difração de tal maneira que o centro do feixe laser, agora distribuído espacialmente, volte sobre ele mesmo (diagrama da Fig. 4.6). O feixe então deve ser direcionado até o espelho cilíndrico, que faz com que o feixe saia colimado e paralelo ao feixe de entrada, em direção ao meio-espelho dielétrico, colocado a uma distância  $f/2$ . O feixe é então direcionado para o segundo meio-espelho dielétrico, fazendo o caminho inverso ao realizado na entrada. Até este ponto, todo o alinhamento é realizado sem o SLM. O pulso ultracurto é então aferido na saída, sendo que a primeira grade de difração (canto superior esquerdo na Fig. 4.6) é colocada sobre um estágio de translação, responsável pelo ajuste fino até que a largura temporal do pulso seja minimizada, para a obtenção do pulso FTL. Para que esta técnica funcione como desejada, é necessário que, na ausência do SLM, o pulso de saída seja idêntico ao de entrada. Portanto, a configuração de grades e espelhos deve ser totalmente livre de dispersão. Caso contrário, o pulso poderá acumular distorções muito maiores do que qualquer fase que iremos impor. Nesta configuração, o ângulo das grades deve ser exatamente o mesmo para garantir que não haja dispersão espacial. Isso pode ser verificado observando o feixe de saída em um anteparo distante ao passar um cartão pelas componentes de frequência que estão espacialmente dispersas no plano de Fourier (29). Caso exista alguma dispersão residual, esta poderá ser observada na imagem do perfil do feixe ao passar o cartão; se não houver dispersão, o perfil do feixe de saída será atenuado uniformemente conforme o cartão é movido, bloqueando o feixe no plano onde será colocado o SLM. Realizada esta primeira parte do alinhamento, coloca-se no centro desse sistema o SLM

A dispersão espacial ( $\alpha$  [ cm (rad/s)<sup>-1</sup> ]) resultante no plano de Fourier, onde está posicionado o SLM, é dada por (29):

$$\alpha = \frac{\lambda^2 f}{2\pi c d \cos(\theta_d)} \quad (4.3)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda central,  $f$  é a distância focal do espelho,  $c$  é a velocidade da luz,  $d$  o número de linhas por mm da grade e  $\theta_d$  é o ângulo de difração. Com isso, obtemos  $\alpha = dx/d\omega = 61 \text{ mm fs rad}^{-1}$ .

O sistema de formatação montado (modo transmissivo) foi utilizado para a caracterização do SLM (próxima seção). Para a formatação dos pulsos utilizados para os experimentos, lançamos mão do sistema reflexivo.

Após o desenvolvimento, montagem e calibração do sistema de formatação, decidimos modificá-lo para o modo reflexivo como ilustrado na Fig. 4.7. Esta modificação foi implementada por possibilitar as seguintes vantagens em relação à configuração anterior: (i) a capacidade de modulação do SLM é duplicada, pois cada componente espectral do pulso ultracurto passará duas vezes pelo cristal líquido; (ii) o pulso de saída percorre exatamente o mesmo caminho que o pulso de entrada, evitando eventuais distorções espaciais causadas por desalinhamento, muito crítico na versão transmissiva, (iii) a compactação do sistema de formatação e (iv) a redução do número de elementos ópticos.

Nesse novo sistema (Fig. 4.7), também substituímos o espelho cilíndrico por um esférico. A vantagem ao realizar essa mudança está na possibilidade de compactar o sistema, pois não era possível extrair o feixe laser com o cilíndrico devido às limitações técnicas. Além disso, observamos que o feixe laser possuía menos distorção espacial quando o espelho esférico foi utilizado. Novamente, todo o procedimento de alinhamento é realizado, todavia mais simples por possuir menos componentes ópticos. O feixe de saída sai do formatador um pouco acima do espelho que direciona para o sistema, como pode ser observado no diagrama da Fig. 4.7. Uma pequena desvantagem é em relação ao limite de intensidade que o cristal líquido do SLM suporta. Entretanto, em nosso sistema, sempre iremos trabalhar abaixo desse valor.

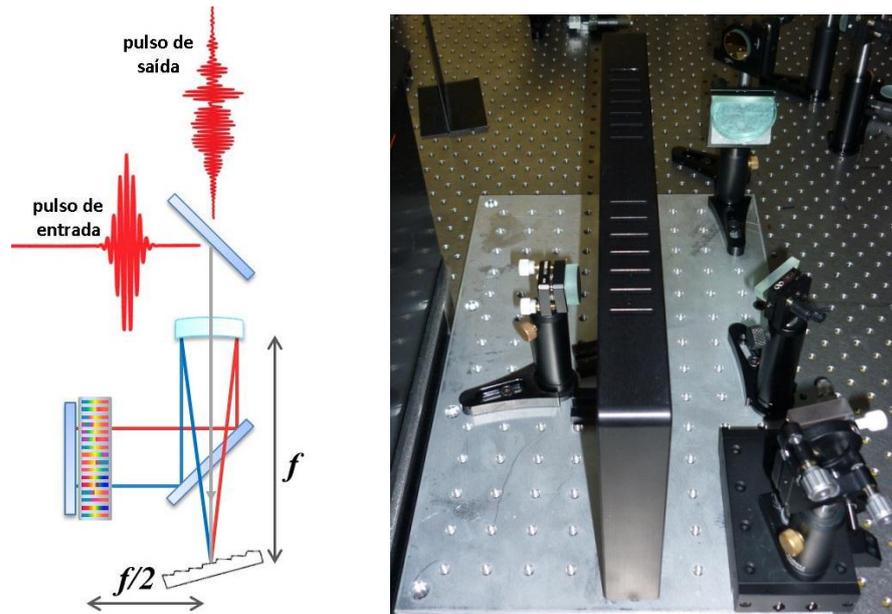


Figura 4.7 – Diagrama (direita) e foto (esquerda) do sistema de formatação utilizado nas medidas de fotorredução de íons de ouro.

### 4.3 CALIBRAÇÃO DO SLM (MODULADOR ESPACIAL DE LUZ)

Para a calibração do SLM, utilizamos o método conhecido como *Common-Path Spectral Interferometry* (CPSI) (84), que é ilustrado na Fig. 4.8.

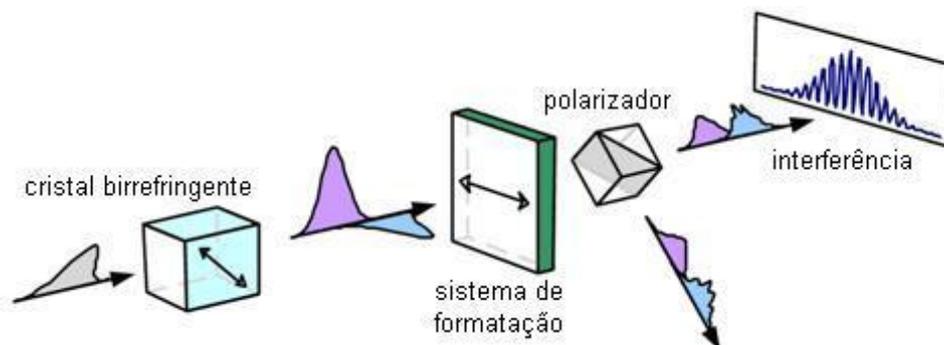


Figura 4.8 – Interferometria Espectral de Caminho Único utilizando um cristal birrefringente (84).

O pulso amplificado, horizontalmente polarizado, antes de passar pelo cristal birrefringente, passa por um polarizador que é colocado em um ângulo de  $45^\circ$  (em relação ao eixo de polarização do SLM). Dessa maneira, o cristal birrefringente irá atrasar a polarização do pulso de referência. Como o SLM age somente na componente horizontal da

polarização do feixe, o pulso de referência pode propagar junto com o pulso formatado, já que são ortogonalmente polarizados. Forma-se então um padrão de interferência similar ao padrão observado em um interferômetro de Michelson: claros e escuros dependentes do atraso relativo entre os braços. Nesta técnica, o cristal birrefringente também cumpre o papel de separar temporalmente, por possuir um índice de refração dependente do comprimento de onda, as componentes espectrais do pulso ultracurto. Depois do formatador, um polarizador a  $45^\circ$  projeta ambas componentes na mesma polarização para produzir um padrão de interferência espectral no espectrômetro. Utilizando o método CPSI, conseguimos obter uma calibração de fase precisa.

Os interferogramas são coletados utilizando um espectrômetro *Ocean Optics HR4000* aliado a um software desenvolvido em nosso laboratório (linguagem *Labview*). Em cada um dos interferogramas está gravada a diferença de fase entre o braço de referência (polarização vertical) e o braço formatado (polarização horizontal).

Para encontrar a dependência da fase em função da tensão aplicada em cada elemento do cristal líquido (contagem), aplicamos uma função de fase constante em todos os pixels do SLM que aumenta continuamente, conforme ilustrado na inserção da Fig. 4.9. Como resultado desse processo, mostramos o deslocamento das franjas de interferência. Podemos observar que até uma contagem de 500, não há modulação, pois não há variação das franjas. Quando a voltagem atinge uma contagem de 725, a franja passa de claro para escuro, caracterizando uma mudança de fase de  $\pi$ . Continuando a varredura, atingimos  $2\pi$  na contagem 915. Até completar a contagem máxima, observamos que o SLM consegue modular uma fase um pouco maior do que  $4\pi$ . Em todas as medidas, trabalhamos com a fase entre 0 e  $2\pi$ . Observamos também que a modulação depende do comprimento de onda: quanto maior  $\lambda$  menor a quantidade de modulação.

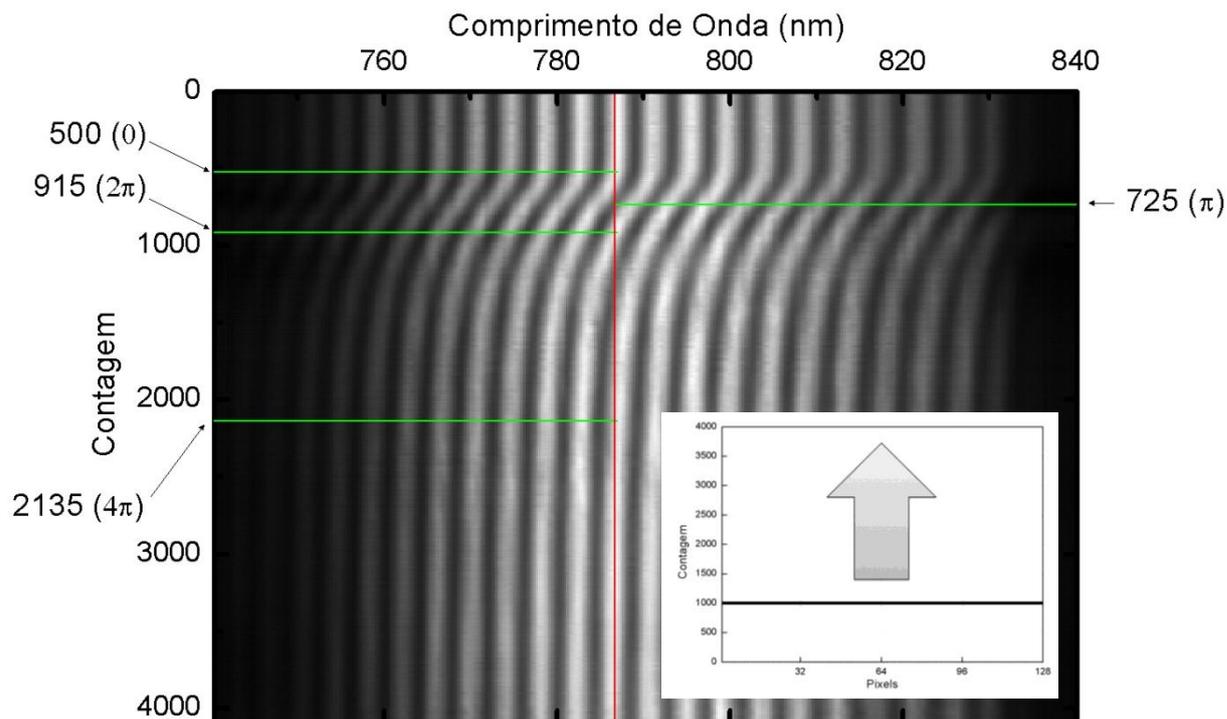


Figura 4.9 – Deslocamento das franjas do interferograma em função de uma modulação de fase de voltagem constante para todos os pixels do SLM. Inserção: Varredura de um valor constante para todos os pixels do SLM.

Para observar quanto de modulação está sendo imposta em função da voltagem aplicada aos pixels, selecionamos um comprimento de onda específico e colocamos em um gráfico o sinal em função da contagem. Dessa maneira, obtemos um sinal como mostrado na inserção da Fig. 4.10, mostrando claramente o comportamento não linear da modulação. Para obter o valor da modulação, em radianos, devemos calcular o arco-cosseno para cada um dos períodos (onde a curva inverte seu sentido). Entre as contagens de 0 e 500, o sinal está próximo de um e, portanto, o arco-cosseno é aproximadamente 0. Depois, o valor do sinal decresce. O valor mínimo, um ponto de interferência destrutiva, ocorre quando a fase vale  $\pi/2$ . O processo é então repetido até a contagem 4000 (valor máximo), e o resultado final pode ser observado na Fig. 4.10. Podemos observar que a dependência da fase do cristal líquido não é linear. Além disso, a modulação não é a mesma para todos os comprimentos de onda do laser, tendo uma modulação maior para menores comprimentos de onda.

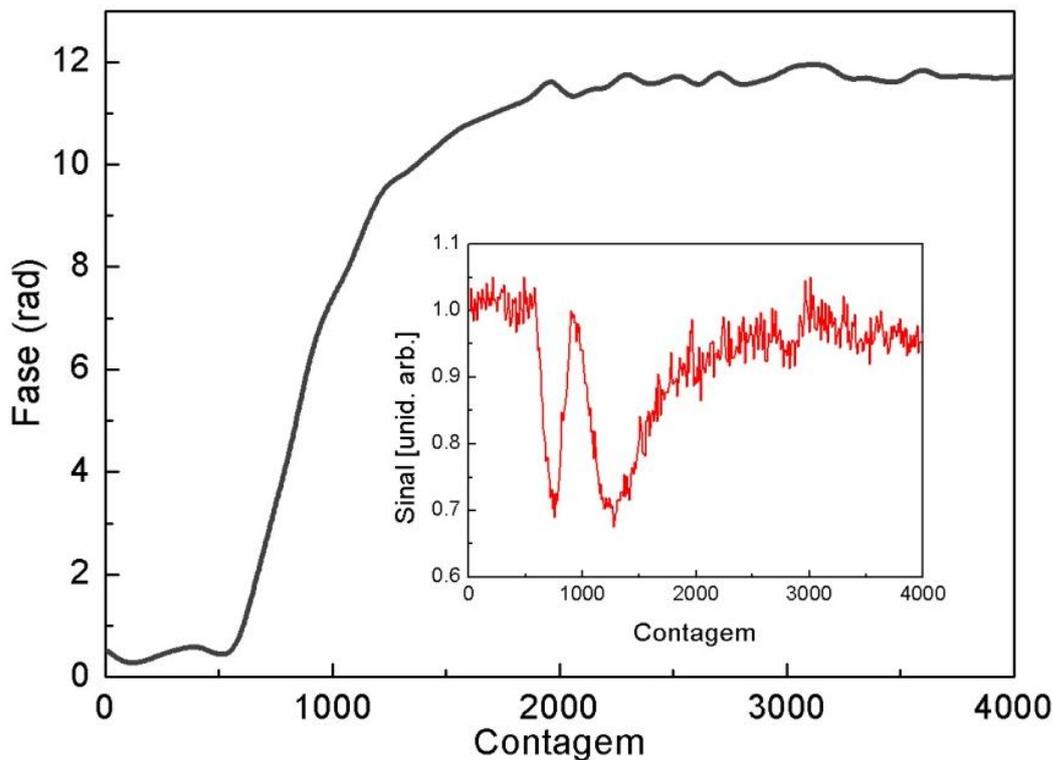


Figura 4.10 – Modulação em função da voltagem aplicada (contagem) aos pixels do cristal liquido. Inserção: Sinal obtido no *Ocean Optics* HR4000 para um comprimento de onda específico .

Para determinar qual comprimento de onda  $\lambda$  atinge cada pixel do SLM, varremos uma modulação de fase com uma função degrau ao longo dos pixels, dando saltos de 0 (contagem de igual a 500) a  $\pi$  (contagem de igual a 725) (inserção da Fig. 4.11). Ao passar por um dado pixel onde há luz de um certo comprimento de onda, a modulação de fase (degrau) causa uma descontinuidade no interferograma, passando de interferência construtiva (claro) para destrutiva (escuro) e vice-versa. O resultado pode ser observado na Fig. 4.11 como uma varredura linear, pois a dispersão causada pela grade de difração é linearmente proporcional ao comprimento de onda. Com isso, podemos localizar a posição do degrau e mapear o índice do SLM (pixel) ao comprimento de onda. Localizamos dois pontos, indicados por duas retas horizontais verdes (pixels) e seus respectivos comprimentos de onda, indicados pelas duas retas verticais azuis. Uma reta vermelha, que une os dois pontos, é indicada na figura. O espectro do laser, indicado pela linha vermelha, também é mostrado. A inserção, canto superior direito, mostra a modulação de fase degrau  $\pi$  e sua direção de varredura. A partir desse ajuste linear, calculamos  $\alpha \approx 60 \text{ mm fs rad}^{-1}$ , de acordo com o valor encontrado teórico mostrado na seção anterior.

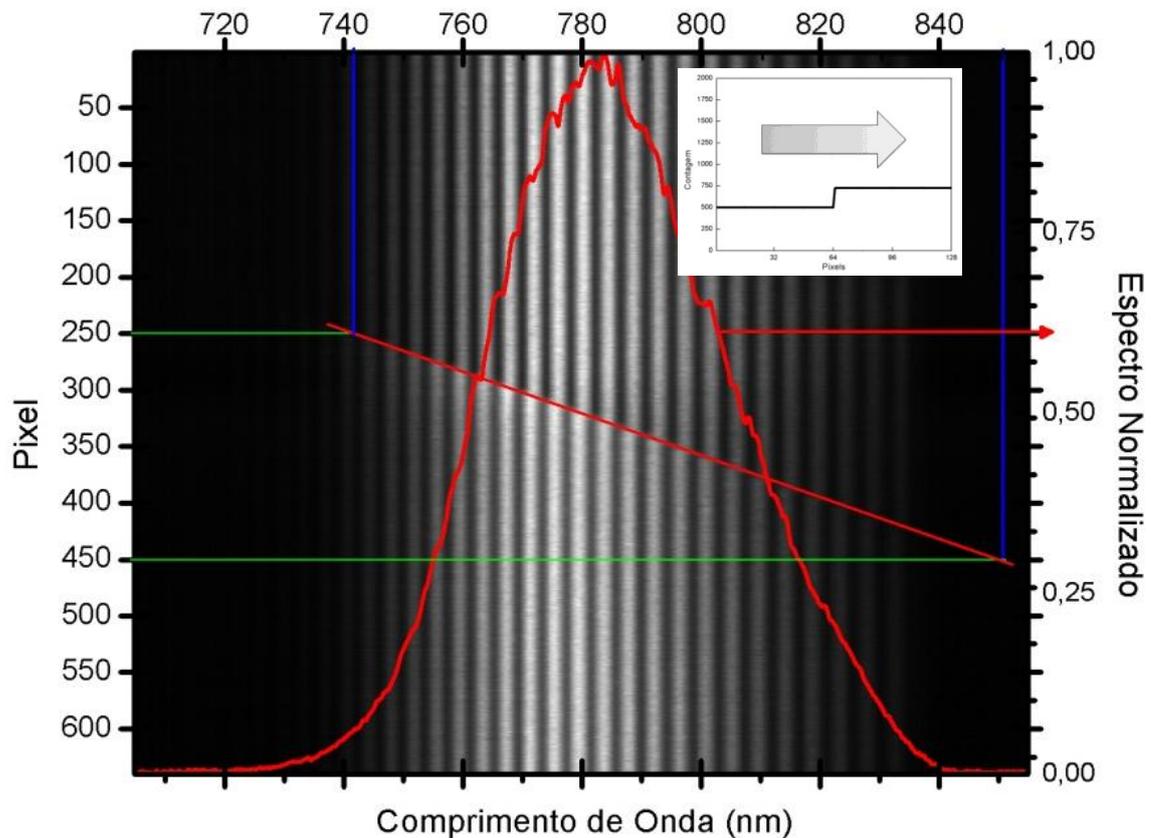


Figura 4.11 – Interferograma resultante. A linha vermelha mostra o ajuste linear para a descontinuidade da fase, usado para a calibração do comprimento de onda. O espectro normalizado do pulso também foi colocado. Inserção: Varredura de uma função de fase degrau  $0-\pi$  ao longo dos pixels do SLM.

Desta maneira, caracterizamos completamente nosso sistema de formatação. Utilizaremos essas informações para modular os pulsos utilizados em nossos experimentos.

#### 4.4 VERIFICAÇÃO DO SISTEMA DE FORMATAÇÃO

Depois da montagem do sistema de formatação compacto e reflexivo de pulsos ultracurtos, partimos para a medida de traços FROG de pulsos com fases espectrais distintas para comprovar a validade do sistema. O sistema de formatação foi testado para várias modulações de fase: (a) fase espectral nula (FTL), (b) fase espectral com formato degrau (onde na metade do espectro do pulso a fase imposta é nula, e na outra metade colocamos uma modulação com amplitude  $\pi$  constante), (c) seno com poucos períodos dentro do pulso (2 períodos), (d) cosseno com poucos períodos dentro do pulso (2 períodos) e (e) seno com

vários períodos dentro do pulso (8 períodos). Para todas as funções de fase senoidais,  $\phi(\omega) = \alpha \sin(\gamma\omega + \delta)$ , o valor utilizado para a amplitude  $\alpha$  foi  $0.6\pi$ , enquanto o valor de  $\gamma$  (fs) e de  $\delta$  definem o número de períodos e a fase dentro do espectro do pulso, respectivamente. Para a função seno e cosseno com 2 períodos dentro do espectro, o valor de  $\gamma$  é 8 fs, já para 8 períodos, o valor é de 32 fs. Todas essas modulações de fase usadas para verificação e validação do sistema de formatação são mostradas na Fig. 4.12.

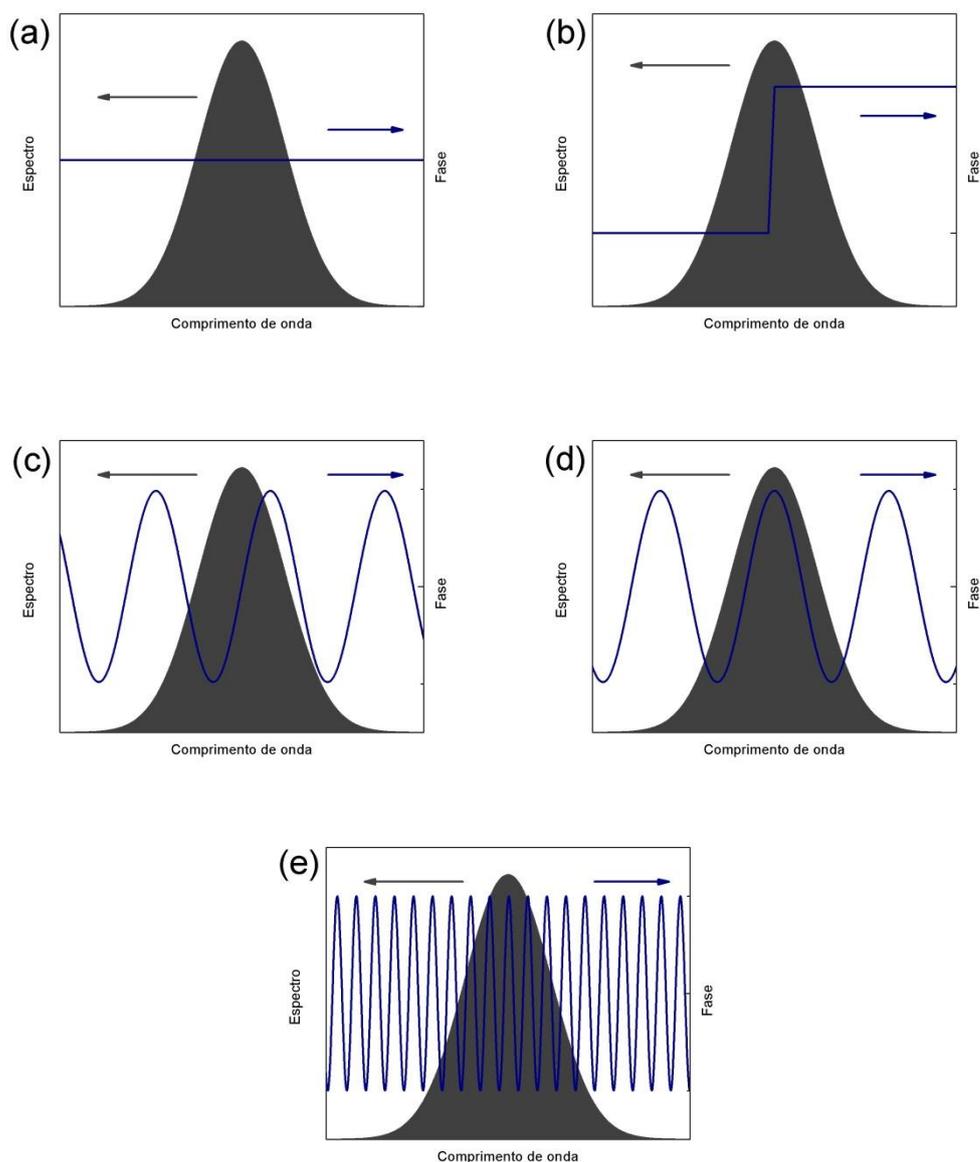


Figura 4.12 – Modulações de fase imposta ao espectro do pulso ultracurto para validação do sistema.

Na Fig. 4.13 mostramos as curvas de autocorrelação dos pulsos formatados com as modulações de fase mostradas na Fig. 4.12. Para a modulação de fase nula (Fig. 4.13 a),

observamos que de fato obtemos um pulso FTL. Como pode ser observado, determinamos um traço de autocorrelação de 42 fs, que corresponde a um pulso com duração de 30 fs (assumindo pulso Gaussiano), como esperado para a condição de FTL do sistema laser que usamos. Os demais traços de autocorrelação (Fig. 4.13 b, c, d, e), mostram as curvas típicas para as modulações de fase de fase correspondentes. Por exemplo, no caso da aplicação de uma modulação de fase senoidal com 8 períodos (Fig. 4.13 e), observa-se a produção de um trem de pulsos de fs, cuja separação temporal é dada por 130 fs, valor este relacionado com a frequência da modulação espectral  $\gamma$ .

Na Fig. 4.14 apresentamos os traços FROG, experimentais e teóricos, correspondentes aos pulsos com as distintas modulações de fase testadas (Fig. 4.12). Estes resultados mostram uma similaridade entre os resultados experimentais e teóricos (simulados), comprovando a capacidade de modulação do sistema de formatação que implementamos.

Caracterizado o sistema de formatação, partimos para as medidas de fotorredução dos íons metálicos para a produção de nanopartículas a partir de pulsos formatados, cujos resultados serão apresentados nos próximos capítulos.

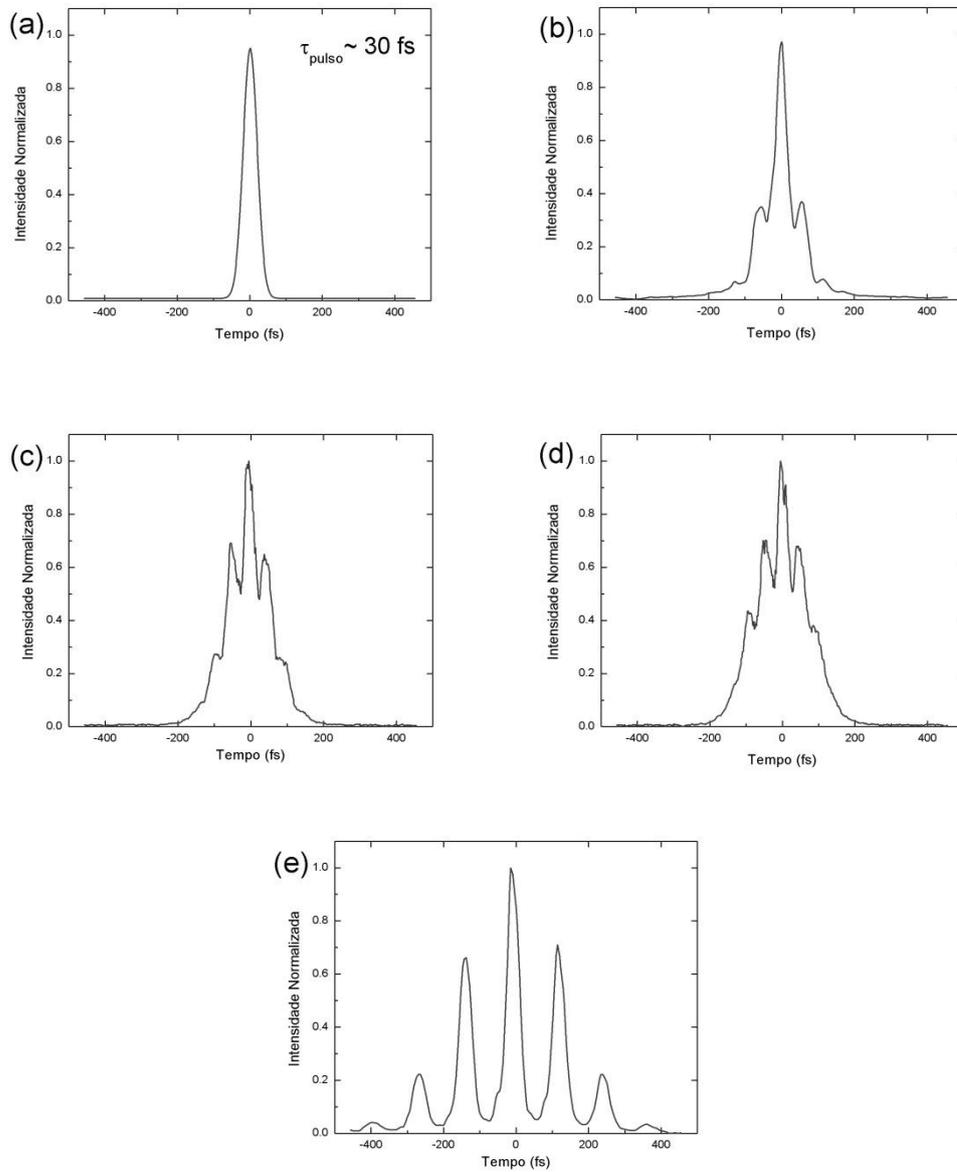


Figura 4.13 – Autocorrelação dos pulsos formatados: (a) FTL, (b) degrau, (c) seno ( $\gamma = 10 \text{ fs}$ ), (d) cosseno ( $\gamma = 8 \text{ fs}$ ) e (e) seno ( $\gamma = 32 \text{ fs}$ ).

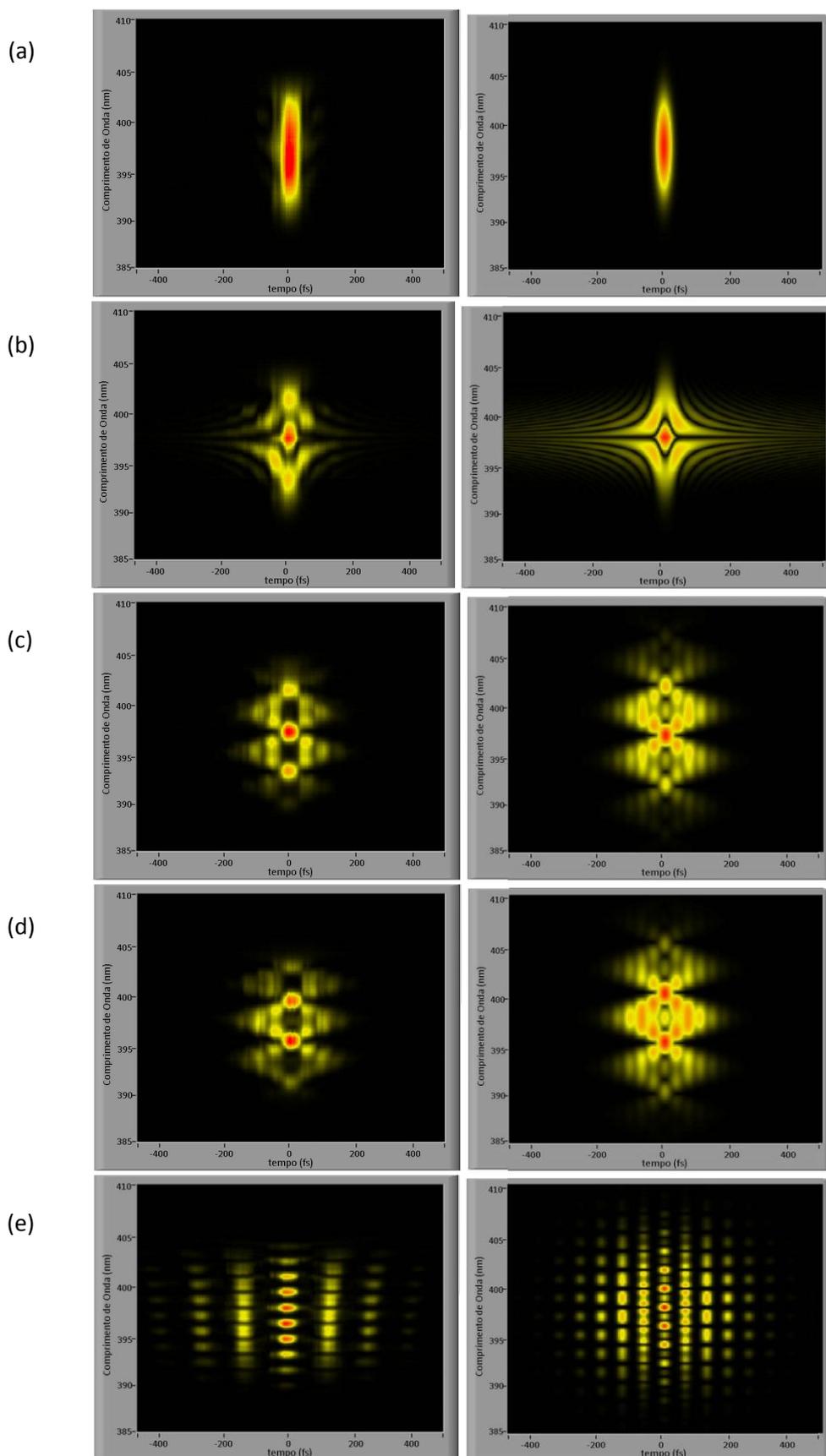


Figura 4.14 – Traços FROG experimentais (esquerda) e teóricos (direita) dos pulsos formatados: (a) FTL, (b) degrau, (c) seno ( $\gamma = 10\text{fs}$ ), (d) cosseno ( $\gamma = 10\text{fs}$ ) e (e) seno ( $\gamma = 30\text{fs}$ ).



## 5 PRODUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE AU COM LASER DE FEMTOSSEGUNDOS

Neste capítulo, iremos mostrar o sistema experimental desenvolvido em nosso laboratório para medir a dinâmica de formação das nanopartículas metálicas, através do surgimento da banda de ressonância de plásmon das mesmas. Além disso, apresentaremos a descrição da preparação da solução de quitosana com ácido tetracloroáurico ( $\text{HAuCl}_4$ ) utilizado nas medidas. Em seguida, apresentaremos os primeiros resultados e as medidas da fotorredução do íon de ouro em função da intensidade, onde mostraremos o limiar de ionização da molécula de quitosana e a dependência quártica com a intensidade do laser, indicando um processo de absorção multifotônico de 4 fótons. Mostramos também a origem da ionização da quitosana e as imagens de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas formadas. Todos os resultados apresentados neste capítulo referem-se a pulsos limitados por transformada.

### 5.1 SISTEMA EXPERIMENTAL PARA MEDIDA DINÂMICA DE FORMAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Para medir a dinâmica de formação das nanopartículas metálicas de ouro, fez-se necessário montar um sistema de aquisição do espectro transmitido pela amostra em função do tempo. Para isso, montamos um sistema composto com o feixe de excitação (pulso ultracurto amplificado) e prova (LED de luz branca), como pode ser observado na Fig. 5.1. Nesse sistema, o feixe do laser de pulsos ultracurtos é direcionado para a amostra,

que está fixa em um agitador, colocado para auxiliar na homogeneização da solução. Além disso, esse procedimento minimiza o acúmulo de partículas metálicas nas paredes da cubeta. A espessura da cubeta é de 2 mm. O feixe de excitação incide na amostra com um diâmetro de 0.8 mm (cintura de 0.4 mm) para evitar a geração de outros efeitos ópticos não lineares, como a geração de um contínuo de luz branca, ao mesmo tempo em que maximiza a área de interação do feixe com a amostra. O feixe de prova (LED - 430–600 nm) é posicionado não colinearmente com o feixe de excitação. Duas lentes, em um modo tal como um telescópio, foram colocadas para focalizar a luz branca proveniente do LED na amostra e coletar a luz transmitida. O espectro do LED, Fig. 5.2, superpõe com o espectro da banda de absorção de plásmon das nanopartículas de ouro, permitindo a visualização da formação das mesmas.

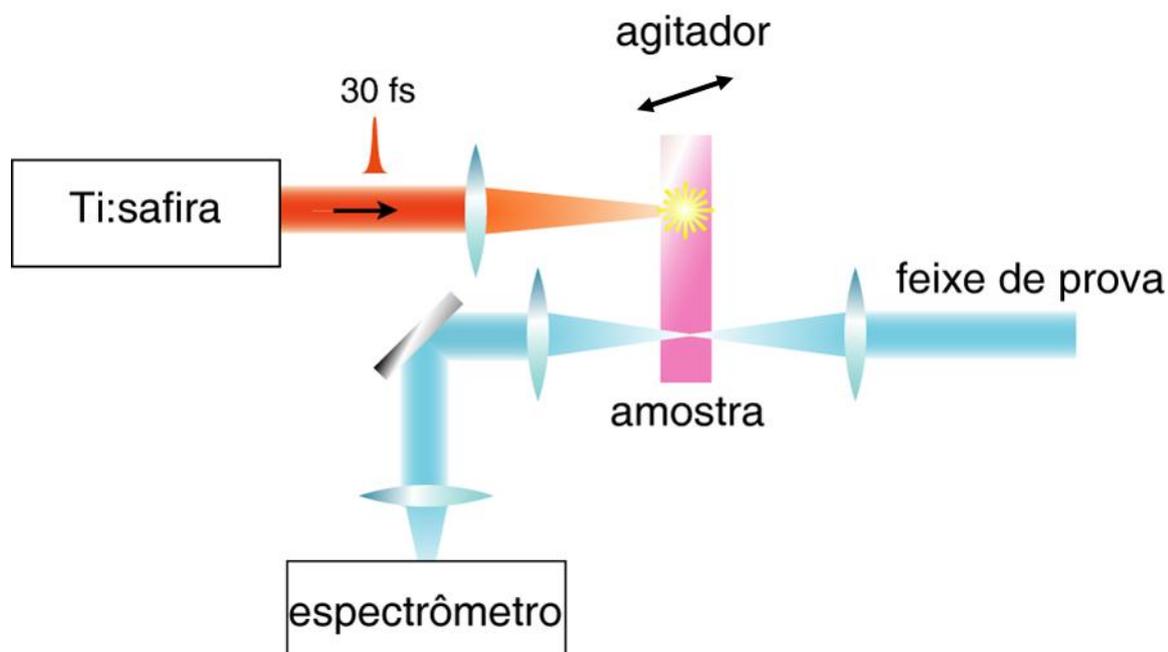


Figura 5.1 – Montagem experimental do sistema de aquisição do espectro de formação das nanopartículas metálicas em função do tempo.

O feixe de prova (LED de luz branca) é coletado por uma lente acoplada a uma fibra óptica, que por sua vez é ligada a espectrômetro (Ocean Optics, HR4000). Assim, determinamos o espectro de absorbância da amostra, através de um programa produzido em linguagem Labview, em função do tempo de exposição da mesma ao feixe de excitação, o que nos permite monitorar a formação de nanopartículas induzida pelos pulsos

ultracurtos. A potência utilizada para os cálculos foi medida na saída do sistema de formatação.

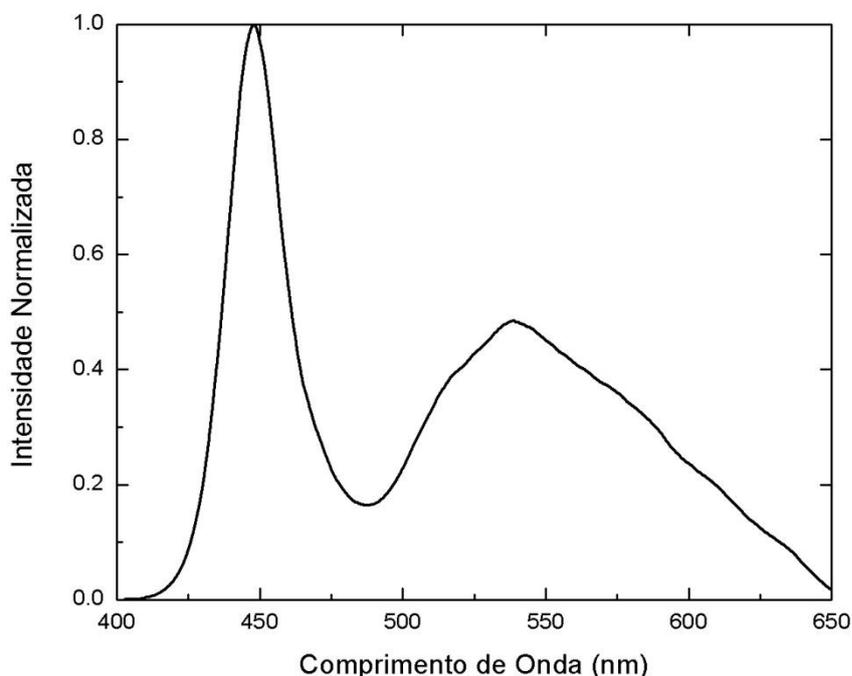


Figura 5.2 – Espectro de emissão normalizado do LED de luz branca utilizado para monitorar a fotorredução de nanopartículas de ouro por dois fótons.

## 5.2 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA E PRIMEIROS RESULTADOS

A principal característica na resposta óptica de nanopartículas metálicas é a ressonância de plásmon de superfície (*Surface Plasmon Resonance – SPR*) (85), uma oscilação coletiva dos elétrons de condução, resultando em uma banda no espectro de absorção. Para o ouro, assim como outros metais nobres, a ressonância de plásmon ocorre na região visível do espectro eletromagnético. Com isso, a espectroscopia de absorção UV/Vis é o método mais aplicado para a caracterização das propriedades ópticas e eletrônicas de nanopartículas metálicas, já que a banda de absorção está relacionada com o diâmetro e também com a relação entre comprimentos em diferentes direções (*aspect ratio*) das nanopartículas metálicas (86). Desta maneira, é mais fácil realizar estudos de

processos ópticos destes materiais, bem como utilizá-los para aplicações em dispositivos ópticos (47).

A fotorredução é um fenômeno no qual ocorre a redução de íons para átomos neutros com a utilização de fontes de luz. Para que ocorra a fotorredução, é necessária a presença de um agente protetor, ou estabilizante. Este agente, além de limitar o crescimento das nanopartículas, é necessário para o crescimento das mesmas (87). Em nossos experimentos, utilizamos a quitosana, um biopolímero produzido comercialmente através da deacetilação da quitina, que é o elemento estrutural presente no exoesqueleto de crustáceos (47). A estrutura molecular da quitosana está mostrada na Fig. 5.3.

A quitosana utilizada foi purificada de acordo com o método padrão (88) e possui um peso molecular de  $8 \times 10^4$  g/mol, determinada por viscometria (89), e um grau de acetilação (*degree of acetylation*) (DA) de 14, determinada por NMR utilizando água deuterada. Em seguida, dissolvemos 0,1 g de quitosana em 2 mL de ácido acético. A esta solução adicionamos 40 mL de água destilada, solução esta que foi agitada por aproximadamente 1 hora para tornar a mistura homogênea.

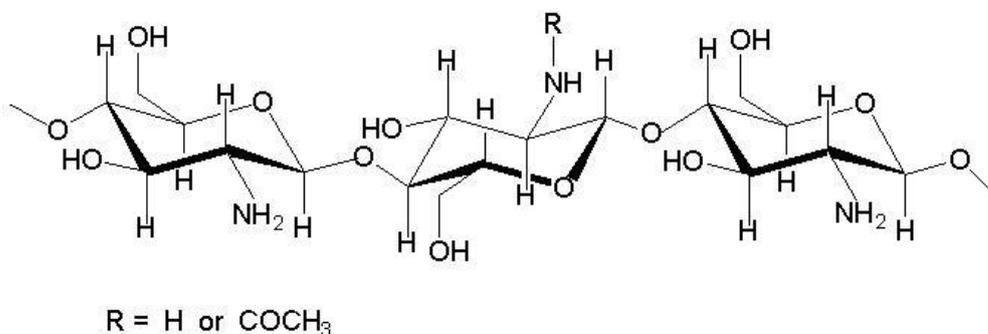


Figura 5.3 – Estrutura molecular do biopolímero orgânico quitosana.

A solução de ácido tetracloreáurico (HAuCl<sub>4</sub>) foi adquirida da Sigma Aldrich, numa concentração de 200 mg/dL (0,2% em solução aquosa).

Para a produção de nanopartículas de ouro, utilizamos amostras contendo 1,5 mL da solução de quitosana com 0,5 mL da solução de ácido tetracloreáurico, ou seja, uma proporção 3:1, o que corresponde a uma proporção aproximadamente equimolar de unidades repetitivas de quitosana para o ouro. Este mesmo procedimento e proporção foram realizados em todas as amostras preparadas neste projeto. A partir desta solução,

partimos para a medida da dinâmica de formação de nanopartículas de ouro (fotorredução) induzida por pulsos de femtossegundos (via ionização multifotônica da quitosana).

Na primeira medida realizada com esta solução, para observar a redução dos íons de ouro, utilizamos pulsos FTL (30 fs, 800 nm, 180  $\mu\text{J}$ ). Os pulsos incidem na amostra ( $w_0 = 0,8$  mm) sob agitação, atingindo uma intensidade de pico da ordem de  $I = 6,8 \cdot 10^{11}$  W/cm<sup>2</sup>. Realizamos a medida do espectro de absorção da amostra antes e depois da irradiação com estes pulsos. Podemos observar na Fig. 5.4 o aparecimento da banda de ressonância de plásmon, característica das nanopartículas metálicas. Visualmente, observamos uma mudança na cor da solução, indo de amarelo claro para roxo a medida que reação ocorre.

É importante enfatizar que não há a produção de nanopartículas de ouro se não houver a presença de um agente redutor. Para comprovar tal proposição, fizemos uma solução de ácido acético com água destilada (para igualar o pH entre as amostras) e misturamos com sal de ouro na mesma proporção utilizada nos experimentos (3:1). Deixamos essa amostra sob as mesmas condições de irradiação por um tempo de 150 minutos. Não foi observada nenhuma modificação, comprovando que para que tenhamos fotorredução é necessária a presença de um agente redutor, no caso a quitosana.

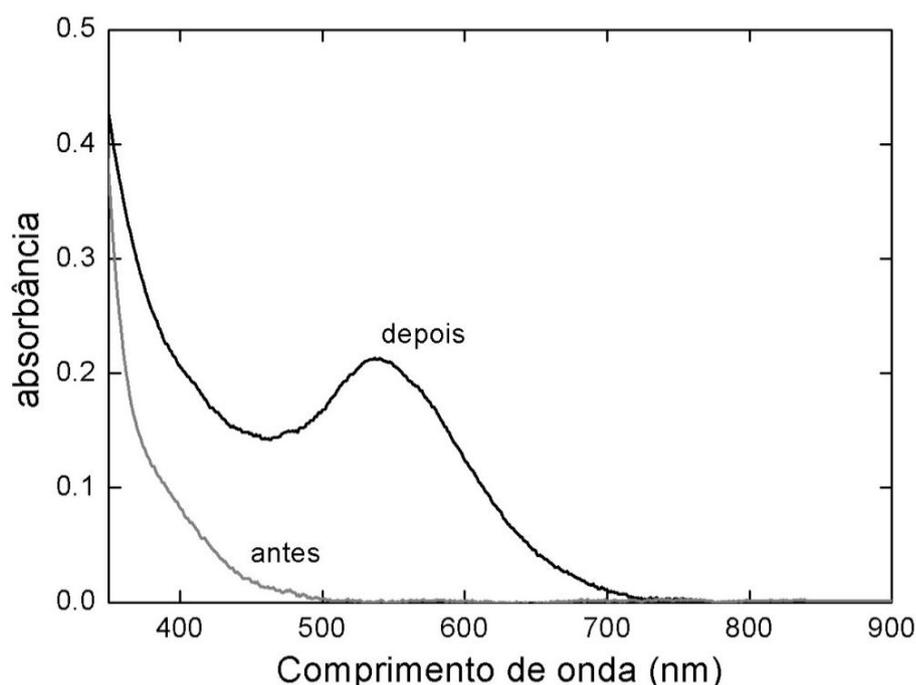


Figura 5.4 – Espectro de absorção da amostra antes e depois da irradiação com o pulso ultracurto amplificado (30 fs, 800 nm e  $I = 6,8 \cdot 10^{11}$  W/cm<sup>2</sup>). Podemos observar o surgimento da banda de ressonância de plásmon das nanopartículas metálicas.

É importante notar que a amostra, tanto antes como depois da irradiação, é transparente na região do infravermelho, onde os pulsos de femtossegundos são produzidos (800 nm). Portanto, a redução do ouro e formação das nanopartículas é devida a processos ópticos não lineares.

Para observar os tamanhos e formatos das nanopartículas de ouro produzidas através da ionização da quitosana, fizemos medidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), onde obtivemos imagens com ampliações de 25Kx até 380Kx.

Algumas destas imagens são mostradas na Fig. 5.5. Como podemos observar, foram obtidas nanopartículas de vários formatos (esferas, tubos, triângulos, pentágonos, hexágonos e formas irregulares) e também de vários tamanhos, entre 8 e 50 nm. Utilizando a teoria de Mie (90), considerando esferas separadas em um meio com índice de refração de 1,5, obtemos um pico de absorção em 535 nm (posição do pico observado experimentalmente) para nanopartículas com 20 nm de diâmetro, em concordância com os resultados das imagens de MET e da posição da banda de plásmon observada no espectro de transmissão. A presença de vários tamanhos e formatos explica a grande largura observada na banda de ressonância de plásmon (100 nm). Para essas medidas, utilizamos a mesma intensidade de  $6,8 \cdot 10^{11}$  W/cm<sup>2</sup>. É importante enfatizar que não foi observada nenhuma diferença tanto do formato quanto dos tamanhos para diferentes intensidades de excitação.

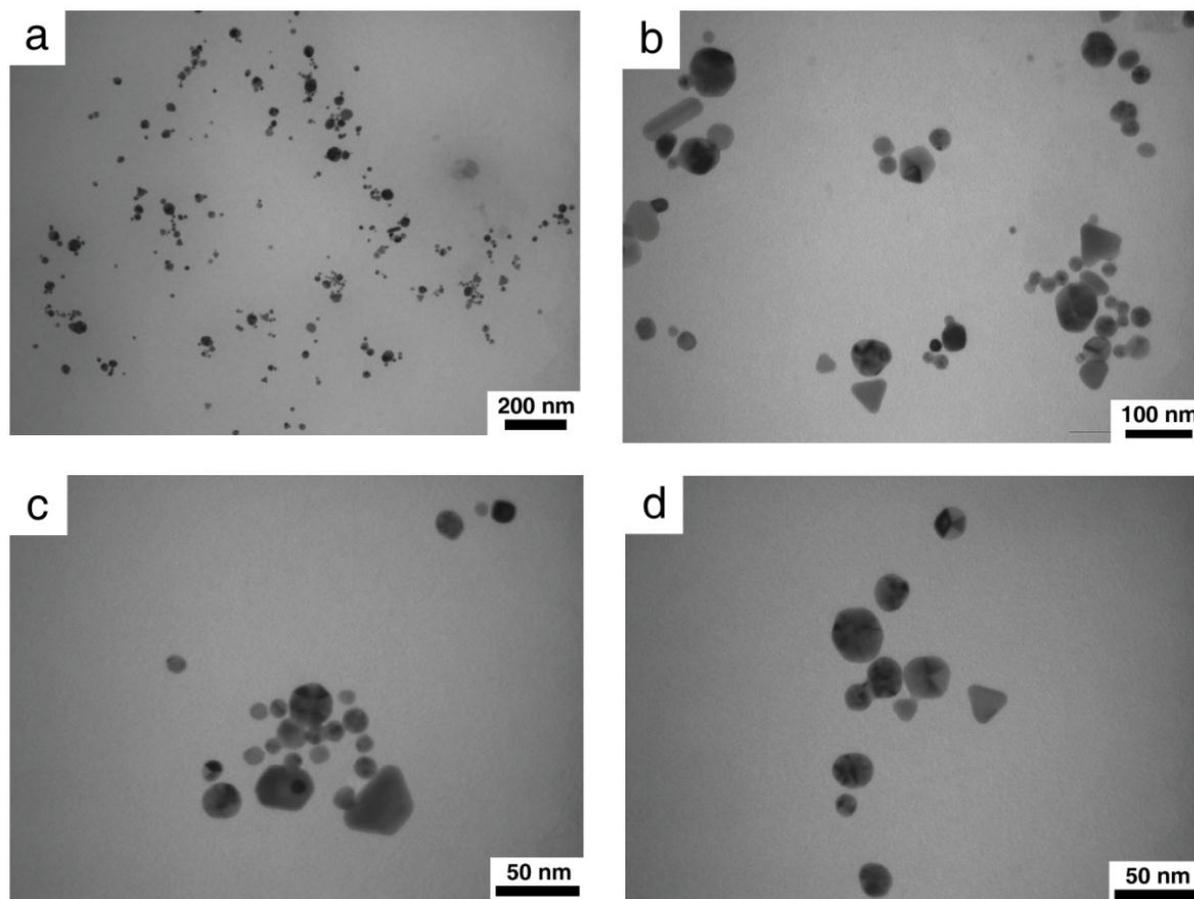


Figura 5.5 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de ouro.

Como pode ser observado na Fig. 5.3, a quitosana é uma molécula que possui alguns grupos laterais, entre eles a hidroxila, a carbonila e a nitrila. Para determinar qual desses grupos é ionizado, levando à redução dos íons de ouro, é necessário fazer medidas do espectro FT-IR nas seguintes amostras: (i) solução de quitosana pura; (ii) solução de quitosana com solução de ouro (sem irradiar – sem nanopartículas) e (iii) solução de quitosana com solução de ouro (após irradiar – com nanopartículas).

Os espectros de FT-IR dessas amostras são mostradas na Fig. 5.6. Após a irradiação com laser de pulsos ultracurtos, o aumento na intensidade de absorção em torno de  $1620\text{ cm}^{-1}$ , característica do grupo  $\text{NH}_2$  (ou  $\text{CONH}_2$ ), indica a liberação de alguns contra-íons  $\text{AuCl}^-$ . O aparecimento da banda em torno de  $1730\text{ cm}^{-1}$  na amostra irradiada, característica do grupo aldeído, indica que a redução dos íons de ouro para a formação de nanopartículas de ouro está relacionada com a oxidação do grupo hidroxila na quitosana para o grupo carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ ).

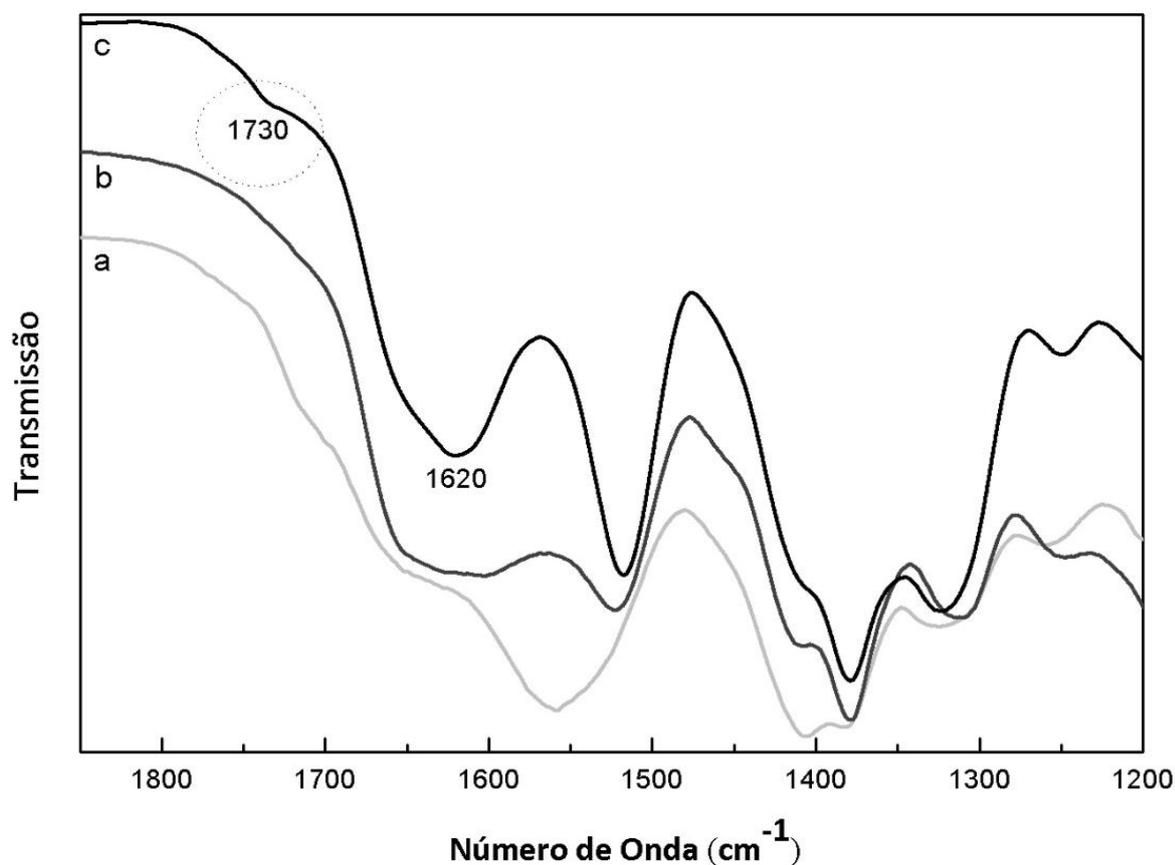


Figura 5.6 – Medidas de FT-IR em diferentes soluções: quitosana (a), quitosana e ouro (b) e quitosana e ouro após irradiação (c).

Após a caracterização inicial do processo de fotorredução e das nanopartículas geradas, apresentamos, na próxima seção, os resultados das dinâmicas de formação das nanopartículas de ouro.

### 5.3 PRODUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS EM FUNÇÃO DA INTENSIDADE

Utilizando o sistema experimental mostrado na Fig. 5.1, realizamos medidas da dinâmica de formação das nanopartículas. Na Fig. 5.7 mostramos uma medida característica da aquisição do espectro da solução em função do tempo (a cada 10 minutos) num total de 120 minutos. À medida que mais nanopartículas vão sendo geradas, é possível observar uma

maior a absorbância da amostra. Como se pode observar, ocorre o aparecimento da banda de ressonância de plásmon, característica de nanopartículas metálicas, em torno de 535 nm. A energia por pulso utilizada neste experimento foi de  $E = 180 \mu\text{J}$  ( $I = 6,8 \cdot 10^{11} \text{ W/cm}^2$ ).

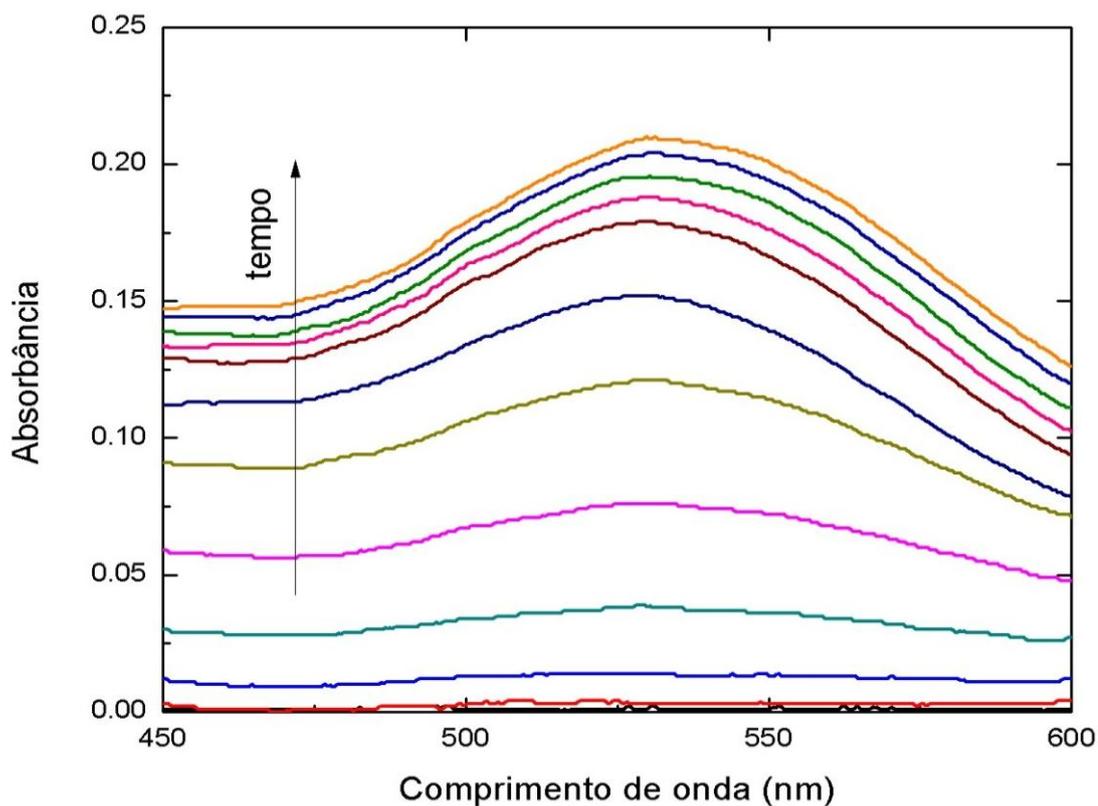


Figura 5.7 – Medida da dinâmica de formação das nanopartículas de ouro. Observa-se o surgimento da banda de ressonância de plásmon em torno de 535 nm.

Para obter o limiar de ionização da molécula de quitosana via absorção multifotônica, fizemos medidas da dinâmica de formação em função da intensidade de excitação (Fig. 5.8). Observamos que quanto maior a intensidade, mais rapidamente ocorre a formação das nanopartículas para pulsos FTL.

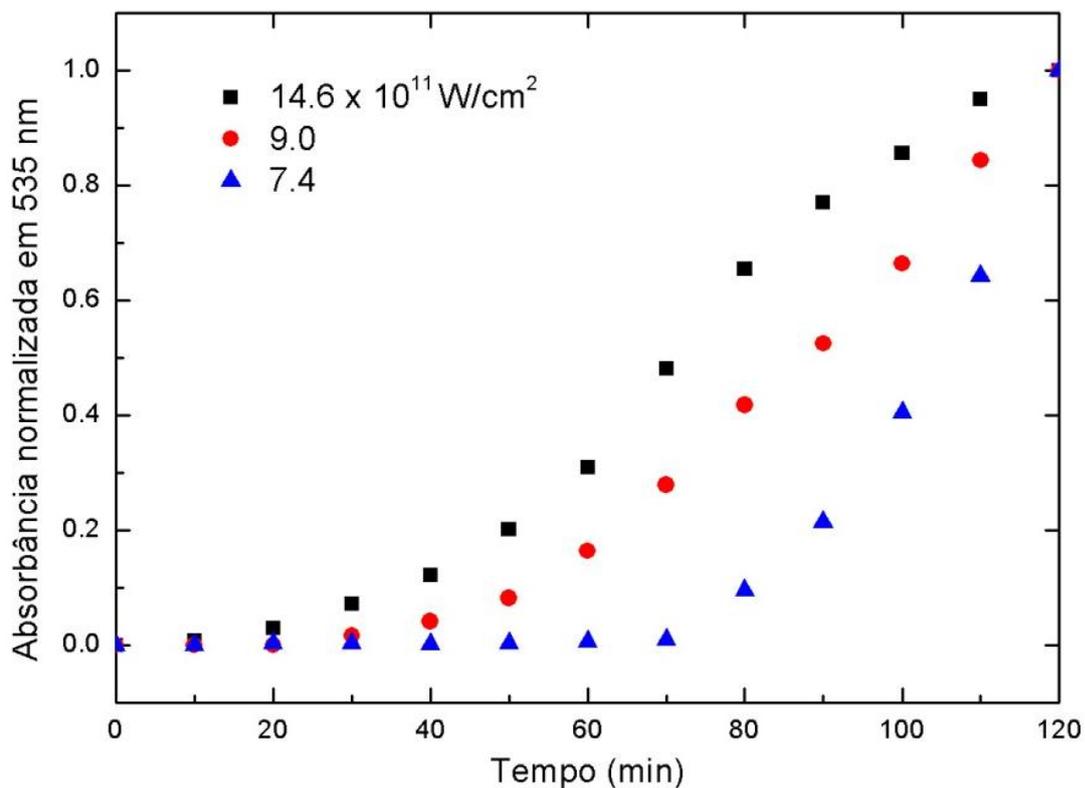


Figura 5.8 – Absorbância normalizada no pico da banda de plásmon (535 nm) para diferentes intensidades em função do tempo de exposição ao pulsos ultracurtos.

Através da Fig. 5.9, podemos observar mais claramente este limiar de ionização ao graficar a intensidade e o tempo correspondente ao início do aparecimento da banda de plásmon de absorção, determinado através do resultado apresentado na Fig. 5.8. Como não houve fotorredução para a intensidade de  $3,8 \cdot 10^{11} \text{ W/cm}^2$ , atribuímos a essa intensidade um tempo muito longo (250 min), para facilitar a visualização do processo na Fig. 5.9.

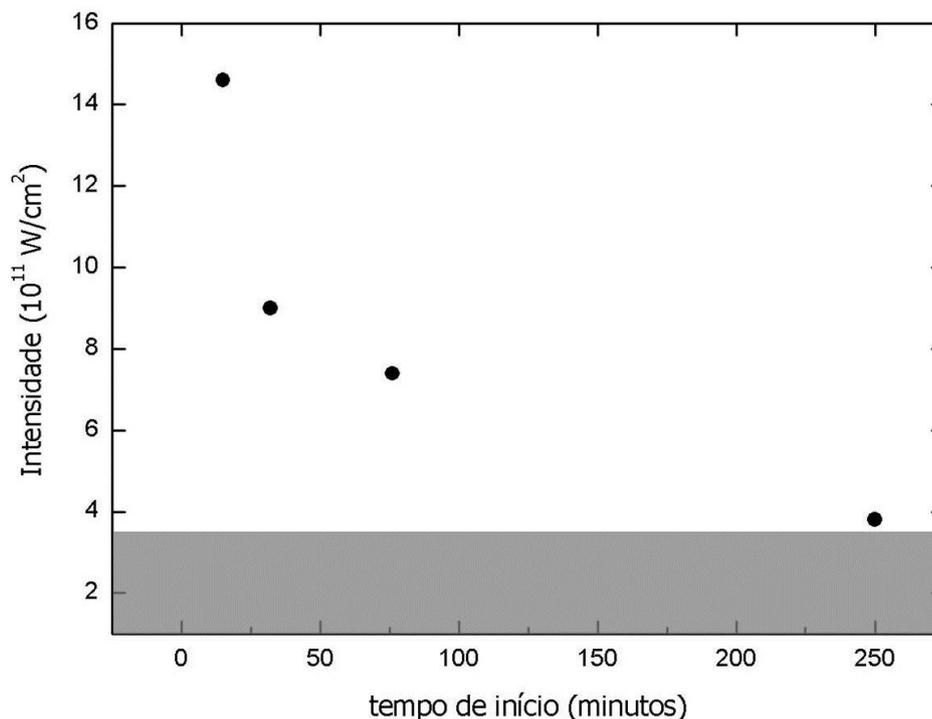


Figura 5.9 – Valor da intensidade e o correspondente tempo onde ocorre o início da fotorredução das nanopartículas de ouro.

Na Fig. 5.10 apresentamos o valor da absorvância no pico da banda de plásmon (535 nm) em 80 minutos como função da intensidade de excitação. Observamos uma dependência na potência 4, indicando que o processo de ionização da quitosana e formação de nanopartículas está associada a absorção de 4 fótons. Cabe ressaltar que o tempo de 80 minutos foi usado como referência, pois para este tempo o processo já estava em andamento mas certamente longe do tempo onde ocorre a saturação da formação de nanopartículas (ver Fig. 5.8). Para determinar qual o mecanismo responsável pelo processo de ionização, utilizamos do parâmetro de Keldysh ( $\gamma$ ), discutido no Capítulo 2. Na literatura (61), encontramos que o potencial de ionização da quitosana é da ordem de 10 eV. Sendo assim, determinamos que  $\gamma = 14$ , indicando um processo de ionização multifotônica (MPI), em concordância com a ordem 4 observada na Fig. 4.10.

Para comprovar que o processo de formação de nanopartículas observado se deve à ionização multifotônica (4 fótons) e não à excitação de um estado via absorção de dois fótons (A2F), realizamos medidas de varredura-Z para determinar a seção de choque de absorção de dois fótons ( $\sigma_2$ ) da quitosana. A hipótese de que o processo de ionização ocorreria devido à A2F surgiu quando, em experimentos previamente realizados,

observamos a formação de nanopartículas de ouro ao incidir um feixe de luz CW em 457,9 nm, proveniente de um laser de argônio. Entretanto, em todas as medidas de varredura-Z realizadas não foi obtido nenhum sinal mensurável de  $\sigma_2$ , o que nos levou a concluir que: ou  $\sigma_2$  é muito pequeno (considerando o erro experimental em nosso sistema de varredura-Z, podemos estimar que a seção de choque de absorção de dois fótons é menor do que 1 GM (1 GM =  $1 \times 10^{-50}$  cm<sup>4</sup>s moléculas<sup>-1</sup> fóton<sup>-1</sup> Göppert Mayer)), não sendo o fator determinante no processo de ionização, ou o estado excitado não é permitido por dois fótons. Ambas as hipóteses são condizentes com a estrutura molecular da quitosana, pois, em geral, grandes seções de choque de absorção multifotônica são correlacionadas com grandes comprimentos de conjugação e planaridade molecular (91), ambos ausentes na quitosana. Além disso, também realizamos experimentos com pulsos ultracurtos provenientes de osciladores (20 fs, 800 nm, 5 nJ). Em nenhum deles foi observada a fotorredução das nanopartículas, indicando a necessidade de pulsos amplificados para a ionização da quitosana.

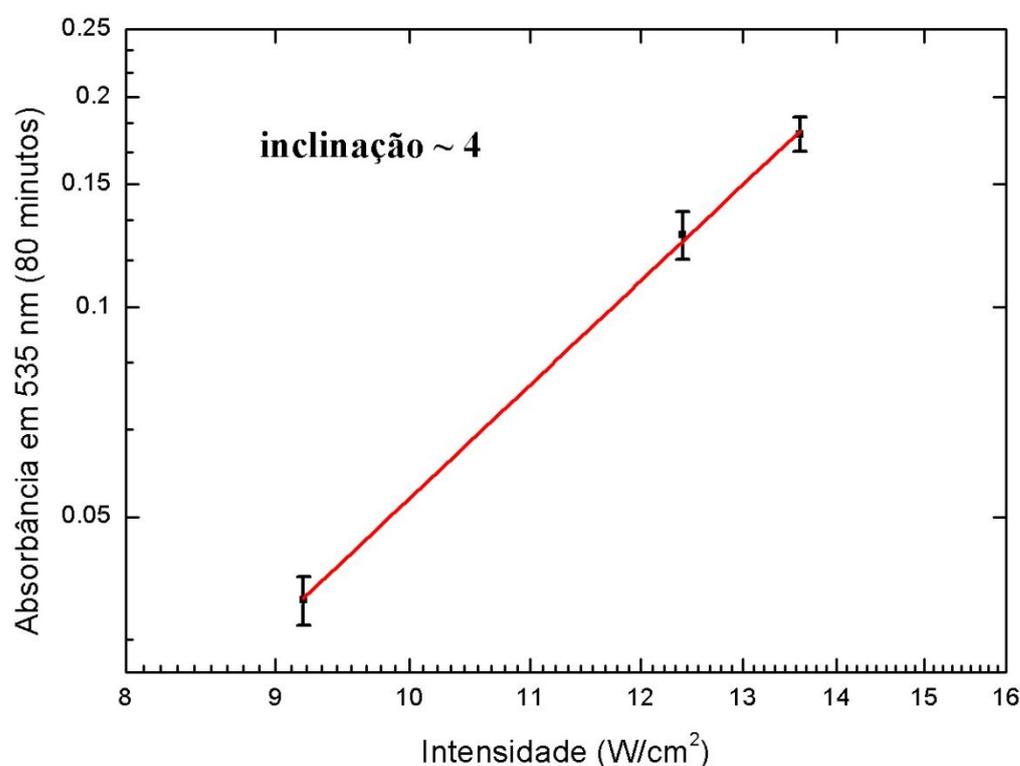


Figura 5.10 – Valor da absorbância no pico da banda de plásmon (535 nm) em 80 minutos com os correspondentes valores das intensidades.

Neste capítulo demonstramos a formação de nanopartículas de ouro através da ionização multifotônica da quitosana induzida com pulsos de femtossegundos. No próximo capítulo apresentamos os resultados referentes à formação de nanopartículas de ouro com diferentes modulações de fase imposta ao pulso ultracurto para estudar a dinâmica deste processo.



## 6 PRODUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE AU COM PULSOS FORMATADOS

Neste capítulo, mostramos os resultados da dinâmica do processo de produção de nanopartículas de ouro para pulsos com diferentes modulações de fase. Mostramos também a dinâmica deste processo para as modulações de fase utilizadas em função de diferentes intensidades. Na sequência, apresentaremos os resultados para um trem de pulsos de femtossegundos, produzidos através da formatação dos mesmos. Os resultados apresentados indicam que pulsos mais longos são mais favoráveis ao processo de ionização da quitosana, provavelmente devido ao acoplamento destes com os modos vibracionais.

### 6.1 INFLUÊNCIA DE DIFERENTES MODULAÇÕES DE FASE

No capítulo anterior estudamos a dependência da produção de nanopartículas de ouro em função da intensidade para pulsos FTL. Contudo, sabemos que a imposição de modulações de fase às componentes espectrais do pulso altera seu perfil temporal e, conseqüentemente, os processos físico-químicos resultantes da interação deste pulso com a matéria. Desta maneira, para estudar a influência de diferentes modulações de fase na fotorredução dos íons de ouro, utilizamos de quatro funções de fase distintas Fig 6.1: (a) FTL; (b) fase degrau com amplitude  $\pi$  no centro do espectro fundamental; (c) seno e (d) cosseno, estas duas últimas dadas por  $\phi(\omega) = \alpha \sin(\gamma\omega + \delta)$ , com  $\alpha = 0.6\pi$  e  $\gamma = 4$  fs, o que corresponde a aproximadamente 1 período dentro do espectro do laser. Os traços FROG desses pulsos, bem como os respectivos diagramas das fases espectrais, são mostrados na Fig. 6.1.

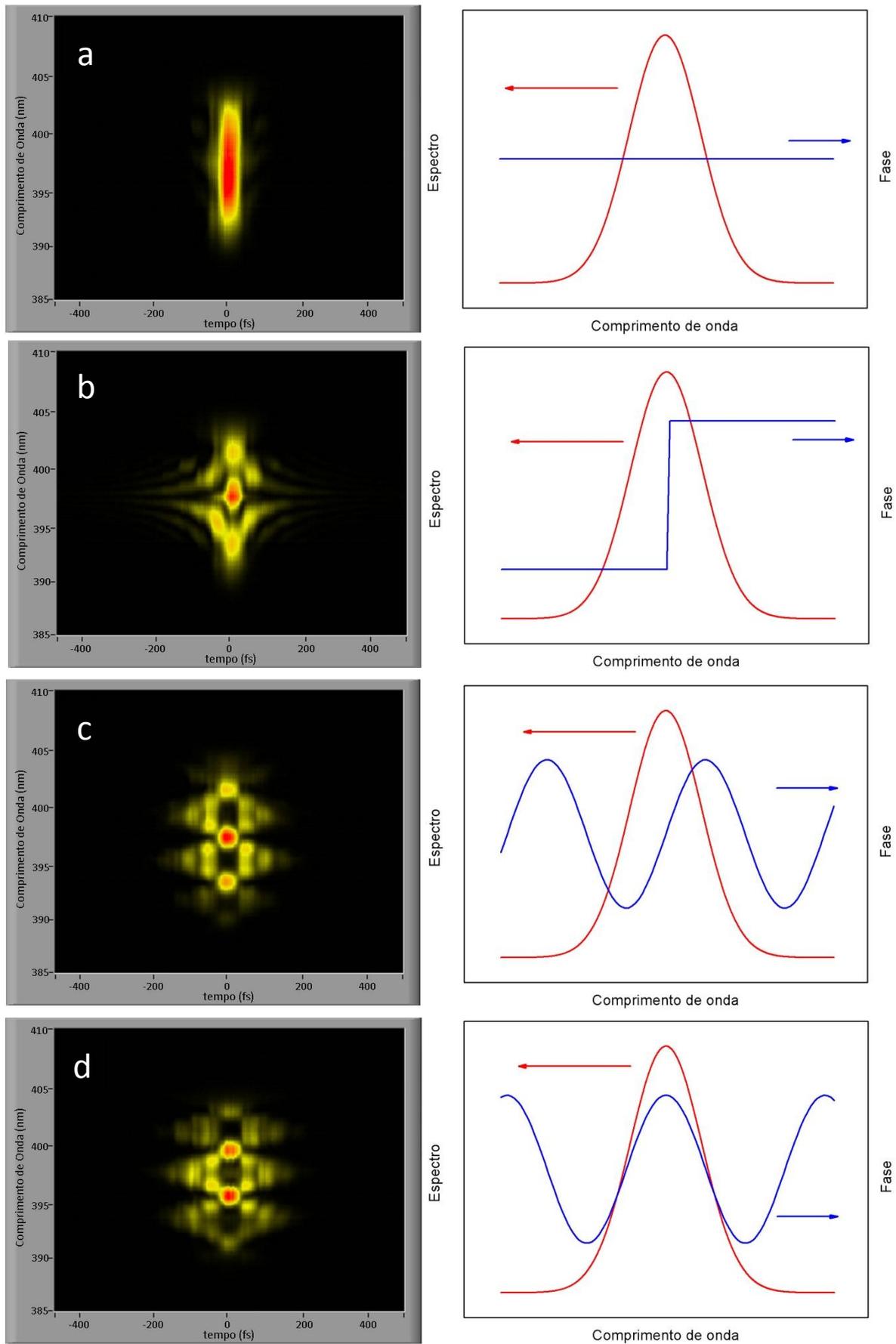


Figura 6.1 – Traços FROG e modulações de fase utilizadas nos experimentos: (a) FTL, (b) degrau, (c) seno e (d) cosseno.

Como observamos no Capítulo 4, a imposição de fases espectrais cria mudanças no perfil temporal do pulso, como pode ser visto na Fig. 6.2. Os valores dos tempos de autocorrelação para cada um dos pulsos formatados mostrados na Fig. 6.1 são: (a) 42 fs (FTL), (b) 134 fs (degrau), (c) 63 fs (seno) e (d) 124 fs (cosseno). Esses valores serão importantes mais adiante para a análise do processo. Na Fig. 6.2 mostramos os perfis temporais de intensidade calculados para cada um dos pulsos formatados, onde podemos observar similaridade entre os pulsos FTL (a) e seno (c), e entre os pulsos degrau (b) e cosseno (d) para os valores de  $\alpha$  e  $\gamma$  informados anteriormente. A linha branca representa o perfil do pulso formatado, enquanto a linha verde representa o pulso FTL ( $\tau_{corr} = 42$  fs), para comparação.

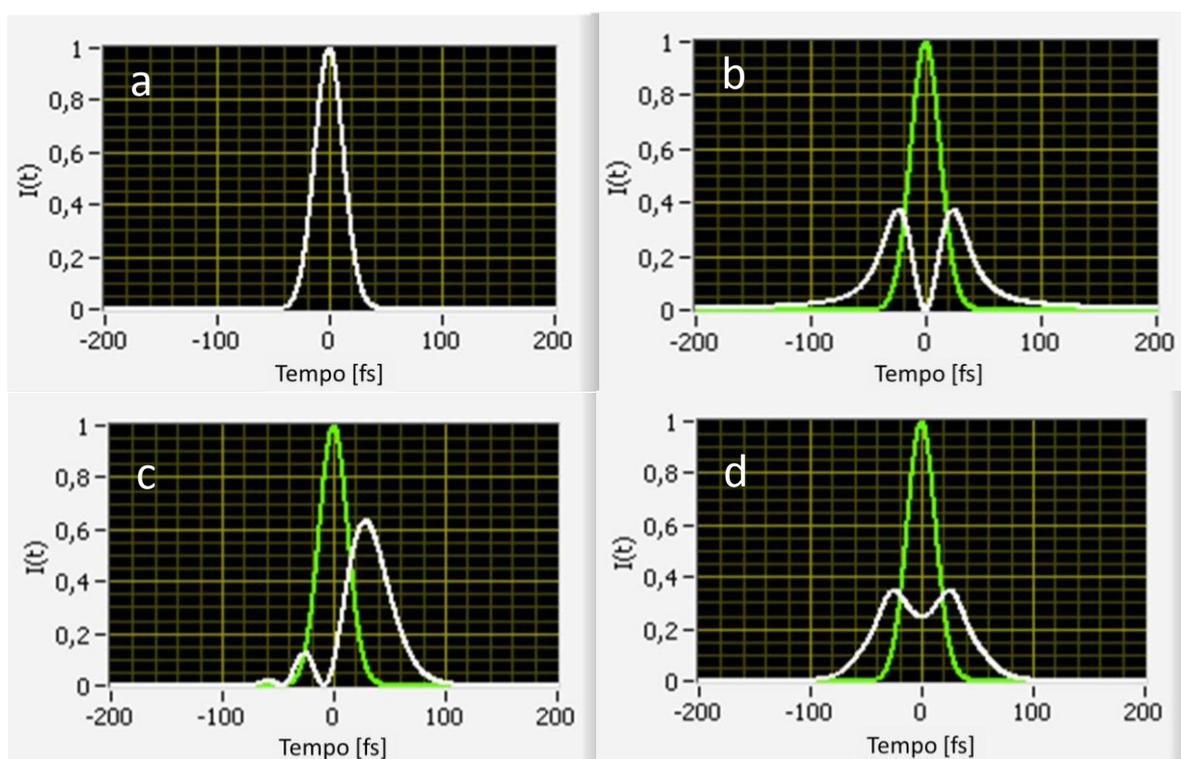


Figura 6.2 – Perfis de intensidade temporal (linha branca) dos pulsos formatados utilizados nos experimentos de dinâmica: (a) FTL, (b) degrau, (c) seno e (d) cosseno. A linha em verde representa o pulso FTL para comparação.

As diferentes funções de fase foram escolhidas pois cada uma pode controlar possíveis diferentes mecanismos que podem influenciar e levar a diferentes fragmentações, como já observado na literatura (92). Mostramos na Fig. 6.3 a evolução em função do tempo da banda de absorção de plásmon para cada um desses pulsos formatados. A energia

utilizada para estas medidas foi de  $E = 110 \mu\text{J}$  por pulso. Em todas as medidas, o feixe incide com um diâmetro de 0,8 mm, portanto, considerando um pulso FTL com 30 fs de duração, teríamos uma intensidade de  $I = 16,5 \cdot 10^{11} \text{ W/cm}^2$ . No entanto, como os resultados apresentados neste capítulo empregam diferentes modulações de fase, que certamente alteraram a duração do pulso, os resultados são apresentados em termos da energia dos pulsos ultracurtos. Os resultados apresentados na Fig. 6.3 demonstram diferentes dinâmicas na formação das nanopartículas, além de magnitudes diferentes.

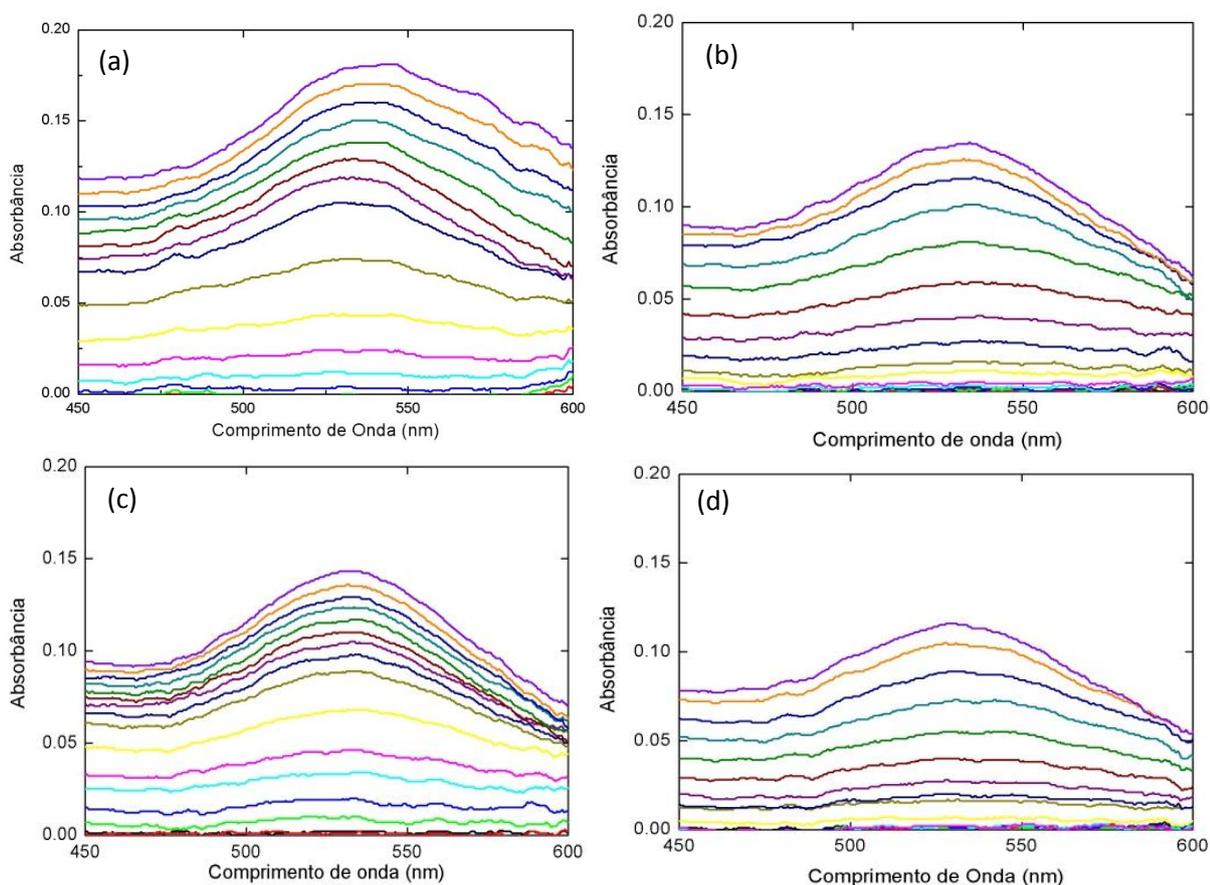


Figura 6.3 – Evolução da banda de plásmon em função do tempo para pulsos com modulação de fase distintas: (a) FTL; (b) degrau; (c) seno e (d) cosseno.

Podemos observar na Fig. 6.3 que, apesar de estarmos usando pulsos com fases espectrais distintas, não obtivemos mudanças significativas nas suas respectivas bandas de plásmon, ou seja, não houve uma mudança considerável tanto na posição do pico quanto na largura da banda. Isso implica que não houve uma alteração significativa no formato ou distribuição das nanopartículas produzidas. A hipótese para isso reside no fato de que uma

vez iniciado o processo, primeiro com a ionização da quitosana, depois a redução do íon metálico ( $\text{Au}^{+3} \rightarrow \text{Au}^0$ ) e consequente aglomeração desses átomos neutros até a formação da nanopartículas, não há a influência do pulso no formato, sendo este determinado pelo meio no qual a nanopartículas está inserida, no caso a própria quitosana.

Para observar melhor as diferenças na formação das nanopartículas com os diferentes pulsos, na Fig. 6.4 graficamos o valor da absorbância no pico da banda de plásmon (535 nm) em função do tempo, para cada modulação de fase usada. Como era de se esperar, o pulso que é capaz de produzir a maior quantidade de nanopartículas (maior absorbância) para o tempo máximo observado (150 min) é o pulso FTL, ou seja, o pulso que apresenta a maior intensidade de pico, lembrando que a energia utilizada foi a mesma. Esse resultado foi observado em todos os conjuntos de medidas realizados. Além disso, podemos observar uma semelhança no comportamento observado para a evolução da banda de plásmon para pulsos FTL e seno, e para os pulsos degrau e cosseno, possivelmente dada pelos seus perfis temporais de intensidades similares, como observado na Fig. 6.2.

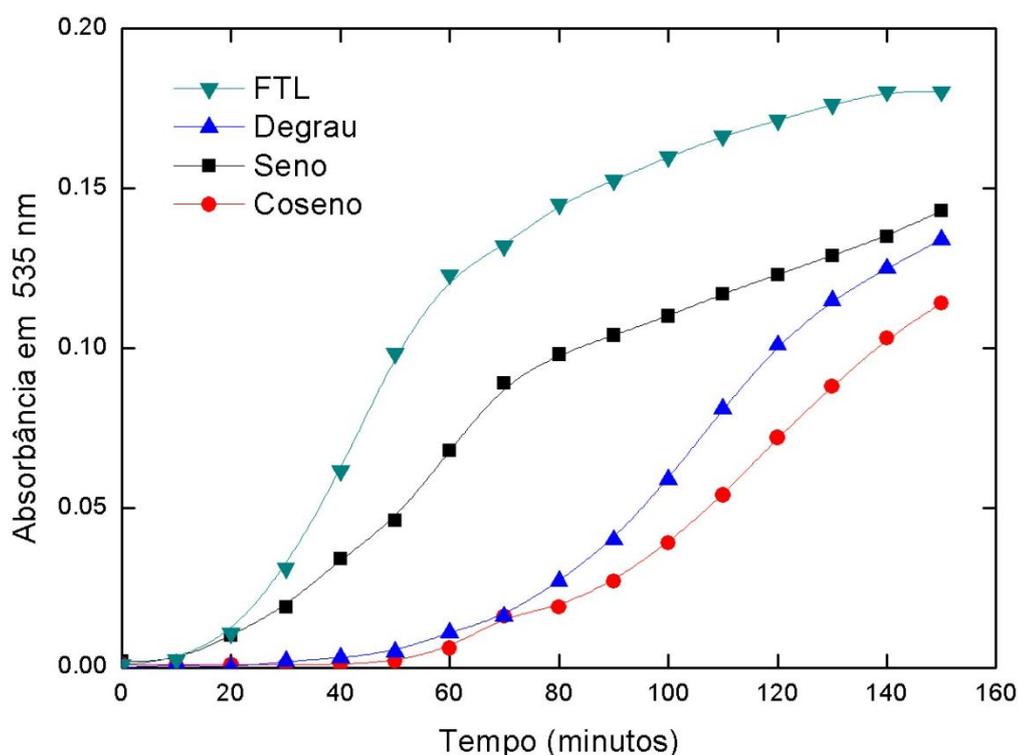


Figura 6.4 – Evolução da absorbância no pico da banda de plásmon (535 nm) para pulsos com modulações de fase distintas.

Para comparar os resultados obtidos para a produção de nanopartículas com os diferentes formatos de pulsos, criamos um fator de mérito  $F$ , dado pela multiplicação do valor da absorvância no pico da banda de plásmon ( $Abs^{max}$ ) pelo respectivo tempo de autocorrelação do pulso ultracurto formatado ( $\tau_{corr}$ ) (eq. 6.1), este proveniente dos resultados da Fig. 6.2. Dessa forma, podemos comparar o desempenho dos diferentes pulsos dado o seu tempo de interação com a molécula de quitosana, normalizando assim pela intensidade de pico.

$$F = Abs^{max} \tau_{corr} \quad (6.1)$$

Na Tabela 6.1, apresentamos os valores da absorvância com os respectivos tempos de correlação para cada formato de pulso. Com esses valores, podemos calcular o valor do fator de mérito  $F$ , apresentado na última coluna da Tabela 6.1.

Tabela 6.1 – Valor da absorvância no pico da banda de plásmon (535 nm) e o tempo de autocorrelação ( $\tau_{corr}$ ) para os pulsos utilizados.

Másc. de Fase	Abs. (535 nm)	$\tau_{corr}$ (fs)	$F$
FTL	0,18	42	7,6
Degrau	0,13	134	17,4
Seno	0,14	63	8,8
Cosseno	0,11	124	13,6

Na Fig. 6.5 apresentamos um gráfico do fator de mérito  $F$  com seus correspondentes pulsos. Colocamos os pulsos formatados em ordem crescente com  $F$ . Como podemos observar, os pulsos mais curtos, FTL (42 fs) e seno (63 fs), tiveram valores do fator de mérito  $F$  (7,6 e 8,8, respectivamente) menores do que os mais longos, cosseno (124 fs) e degrau (134 fs) cujos valores do fator de mérito foram 13,6 e 17,4, respectivamente. Este resultado indica que quanto mais longo o pulso, mais favorável ele é ao processo de ionização da quitosana.

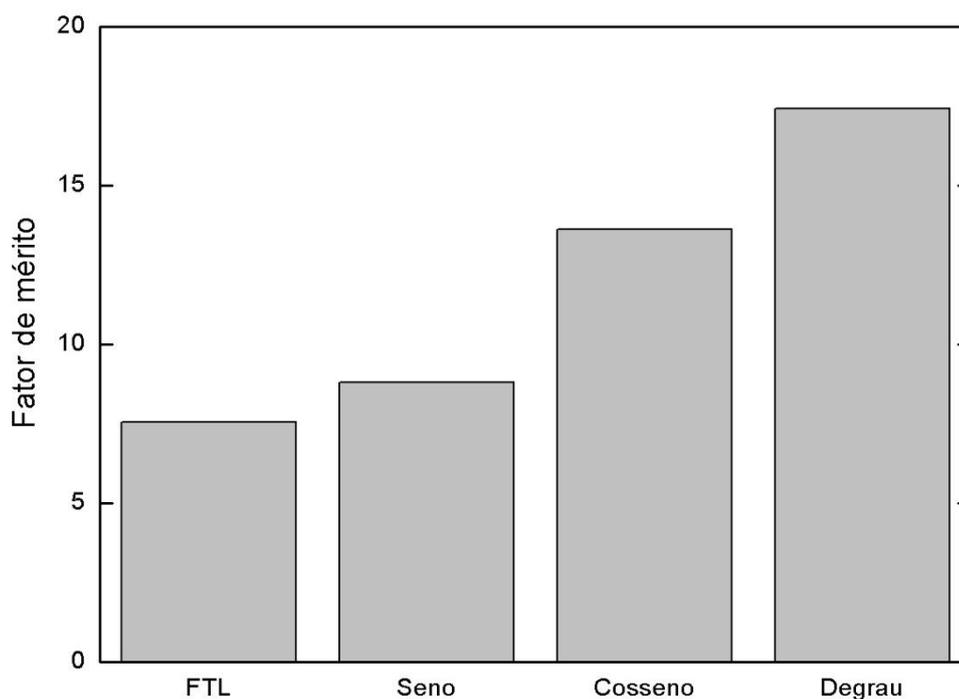


Figura 6.5 – Fator de mérito para os diferentes pulsos.

Esse resultado está de acordo com aquele observado na literatura para o processo de ionização e fragmentação do fulereno  $C_{60}$  (93), onde observou-se que pulsos com 25 fs são menos eficientes para a fragmentação do que pulsos de 5 ps. Esse tipo de resultado pode ser entendido porque em pulsos muito curtos (<70 fs), a ionização ocorre predominantemente via ionização multifotônica direta, com aquecimento vibracional (movimento nuclear) negligenciável. Ou seja, a redistribuição de energia do sistema eletrônico para o nuclear é pouco provável, levando a ionização com pouca fragmentação. Já para pulsos mais longos, além da ionização multifotônica direta, ocorre também uma maior fragmentação pois há tempo para ocorrer a redistribuição de energia do estado eletrônico para o nuclear, levando a um aquecimento vibracional e, conseqüentemente, a fragmentos com carga (iônicos).

Embora outros trabalhos também tenham estudado a fragmentação, ionização e dissociação de moléculas com pulsos ultracurtos amplificados de femtossegundos (32,38-40,92-95), em nenhum destes se estudou a dependência da ionização com a duração do pulso ultracurto em estado sólido (sistema líquido).

## 6.2 DEPENDÊNCIA COM A ENERGIA

Continuamos nossa investigação do processo de formação de nanopartículas com uma análise sobre a dinâmica deste processo em função da energia para diferentes modulações de fase. Para isso, novamente lançamos mão do pulso FTL e do pulso degrau. Além desses, usamos também um pulso com modulação de fase cossenoidal com  $\alpha = 0.6 \pi$  e  $\gamma = 10$  fs, modulação esta que representa aproximadamente 4 períodos dentro do espectro do pulso. Os traços FROG e os diagramas esquemáticos das fases espectrais são mostrados na Fig. 6.6.

Com esses formatos de pulsos, fizemos medidas em função de distintas energias, cujos valores podem ser observados na inserção dos gráficos da Fig. 6.7. O tempo de exposição foi de 120 minutos. Não houve tempo suficiente para observar o tempo de saturação observado nas medidas apresentadas no capítulo 5, justamente por estarmos interessados se o processo de ionização muda entre os pulsos utilizados.

Neste caso, também pode ser observada uma melhor eficiência, pelo fator de mérito, dos pulsos mais longos, neste caso representado pela função degrau (b) e cosseno (c) em relação ao pulso FLT (a), confirmando os resultados da seção anterior.

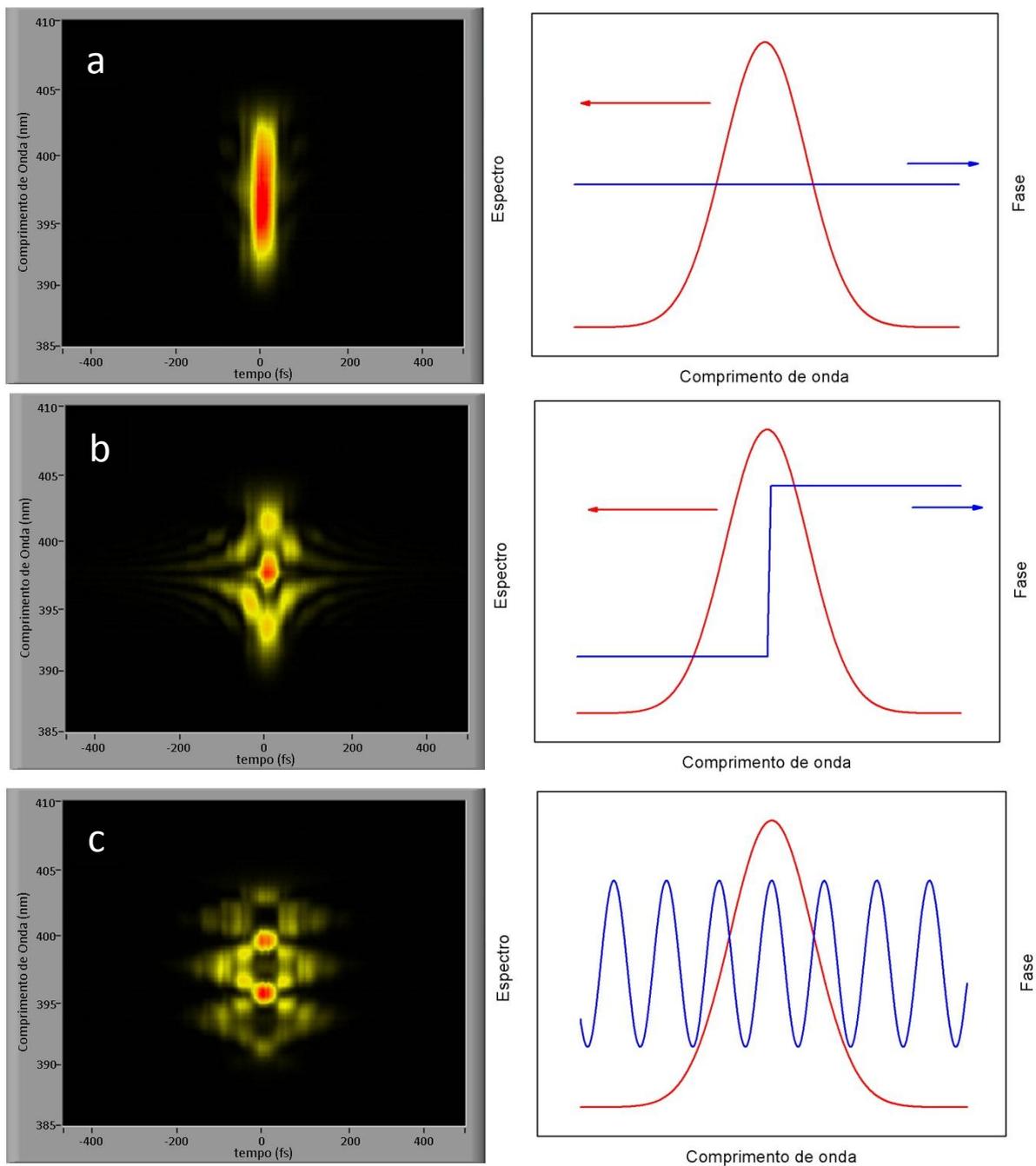


Figura 6.6 – Traços FROG e diagrama das modulações de fase dos pulsos utilizados nos experimentos de dinâmica em função da energia: (a) FTL, (b) degrau e (c) cosseno.

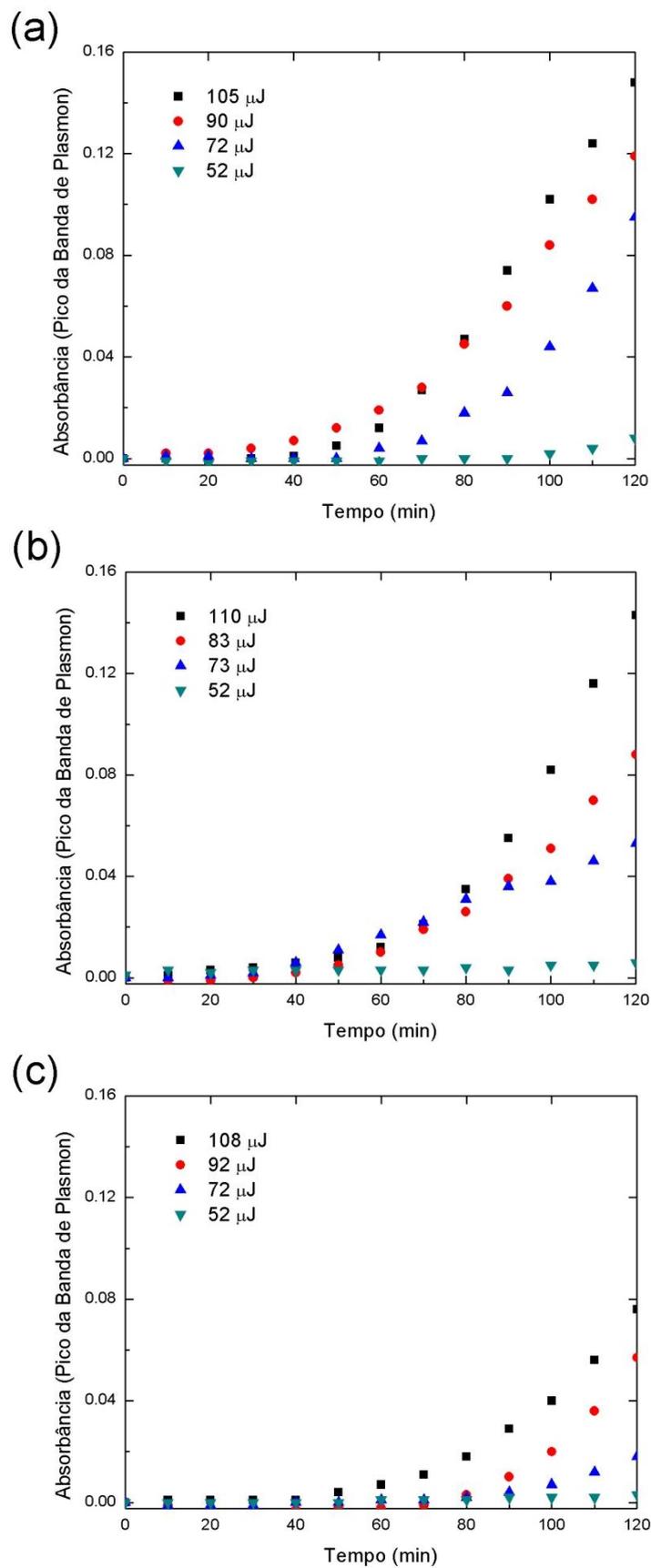


Figura 6.7 – Dinâmica de formação de nanopartículas para os pulsos estudados para diferentes energias: (a) FTL; (b) degrau e (c) cosseno.

Além disso, ao graficar, na Fig.6.8, a absorbância em um tempo específico (80 min), ainda fora do tempo de saturação da formação de nanopartículas, em função da energia de cada pulso, obtemos que, independente da modulação de fase imposta ao pulso, o processo de ionização também é por absorção de quatro fótons, como pode ser visto na inclinação de 4 obtida pelos ajustes mostrados na Fig. 6.8.

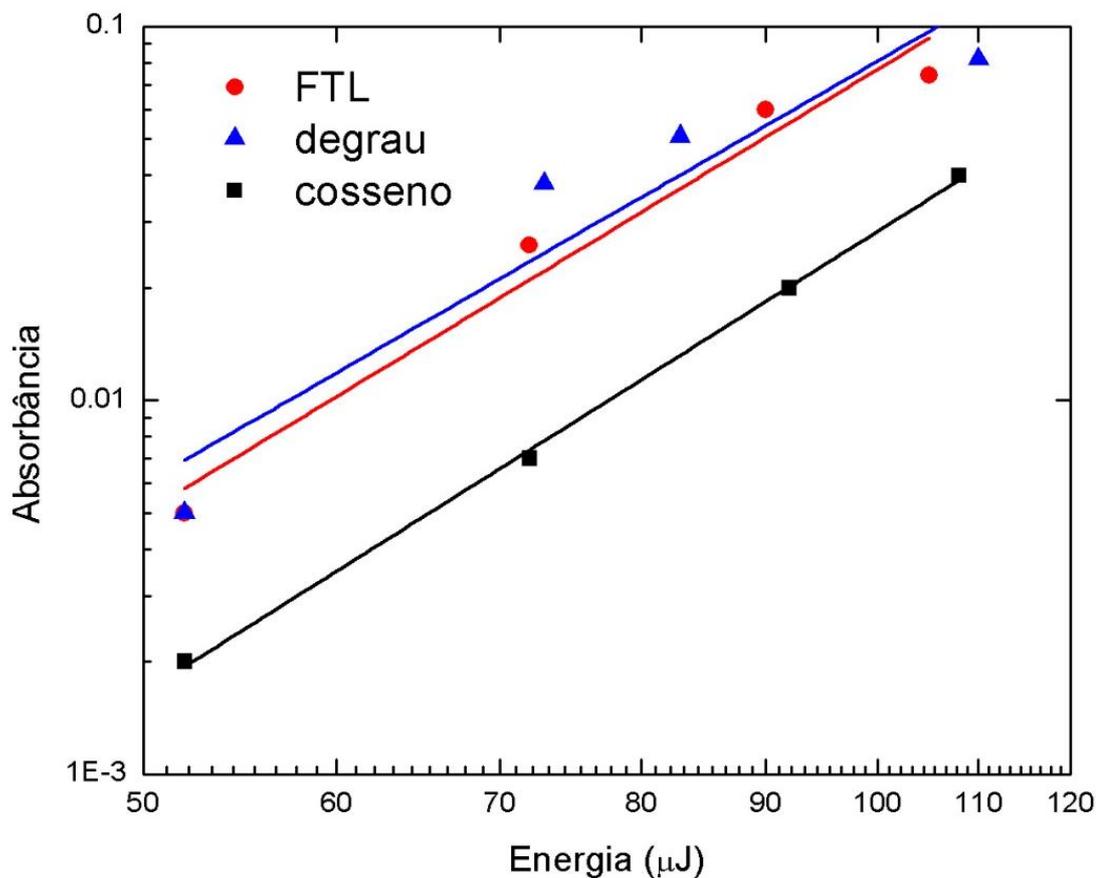


Figura 6.8 – Dinâmica de formação de nanopartículas para os pulsos estudados para diferentes energias: (a) FTL; (b) degrau e (c) cosseno.

### 6.3 INFLUÊNCIA DO NÚMERO DE PERÍODOS DA MODULAÇÃO DE FASE COSSENOIDAL

Como última investigação acerca da ionização da molécula de quitosana, e consequente redução de íons de ouro para a formação de nanopartículas metálicas, estudamos este processo para vários períodos de uma modulação de fase cossenoidal dentro do espectro do pulso. Para isso, impusemos ao pulso uma modulação de fase cossenoidal da forma  $\phi(\omega) = \alpha \sin(\gamma\omega + \delta)$ , com  $\alpha = 0.6\pi$  e  $\gamma > 20$  fs, o que significa que estamos impondo pelo menos 5 períodos da função cosseno dentro do espectro do pulso ultracurto. Nota-se que para valores de  $\gamma$  maiores do que 12 fs, que corresponde no nosso caso a 3 períodos dentro do espectro do pulso, não observa-se grandes diferenças entre seno e cosseno. Com a modulação de fase imposta dessa maneira, conseguimos obter um trem de pulsos ultracurtos igualmente espaçados, com largura temporal de cada um dos pulsos da ordem da largura temporal do pulso FTL. Além disso, quanto maior o valor de  $\gamma$  maior o número de períodos dentro do espectro do pulso e, como consequência, maior a separação temporal entre os pulsos do trem de pulsos.

Como análise inicial, mostramos na Fig. 6.9, os cálculos teóricos do perfil temporal do pulso ultracurto ao aplicarmos modulações de fase com função cossenoidal para diferentes valores de  $\gamma$ . Iremos tratar, a partir deste ponto, os resultados pelo número de períodos dentro do espectro do pulso, por este número facilitar a interpretação. Na Fig. 6.9, mostramos três diferentes modulações de fase: (a) com 4 períodos dentro do espectro do pulso, (b) 7 períodos e (c) 11 períodos

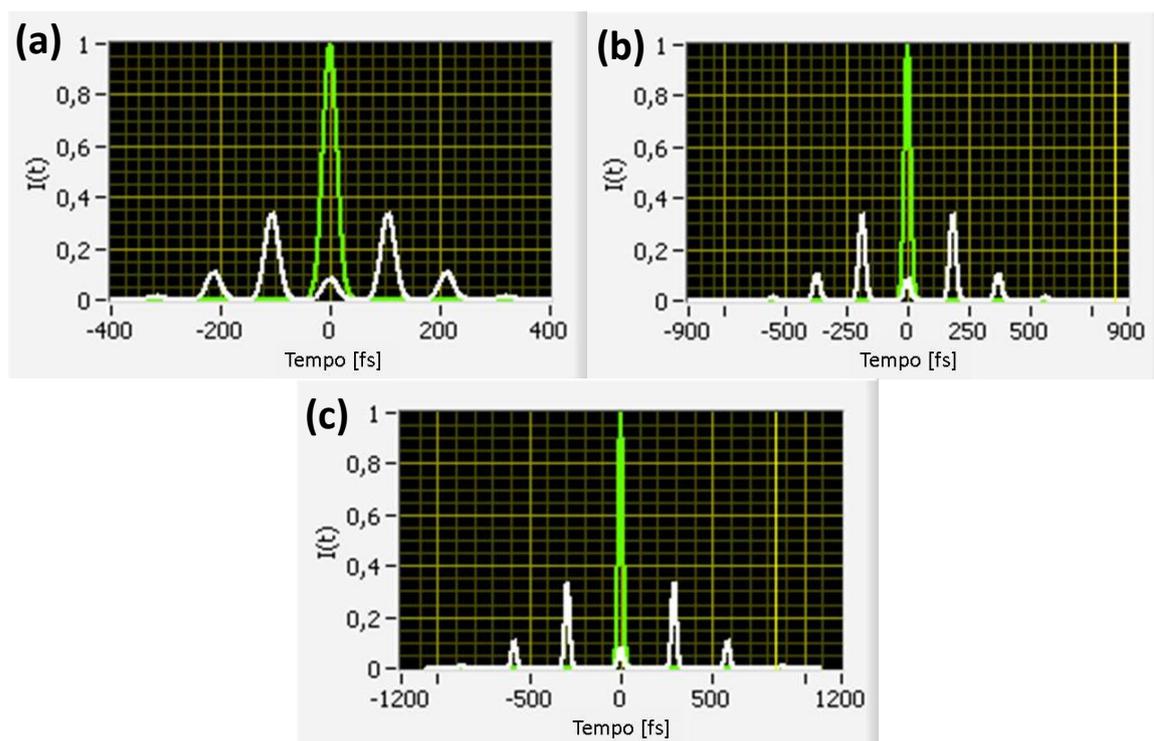


Figura 6.9 – Perfil temporal do pulso ultracurto ao aplicarmos modulações de fase cossenoidal com diferentes períodos dentro do espectro do pulso: (a) 4 períodos, (b), 7 períodos e (c) 11 períodos.

Como podemos observar na Fig. 6.9, a aplicação das modulações de fase produzem sete pulsos, com amplitudes diferentes, mas todos com a mesma duração temporal de um pulso FTL. Além disso, observamos que a separação entre os pulsos aumenta com o número de períodos dentro do espectro. Para estas modulações de fase, o tempo de separação entre os pulsos é de (a) 106 fs, (b) 186 fs e (c) 291 fs.

Na Fig. 6.10 mostramos uma curva de autocorrelação, obtida após impor uma modulação de fase cossenoidal ao pulso ultracurto com  $\alpha = 0.6\pi$  e  $\gamma = 28$  fs, o que equivale a 7 períodos dentro do espectro do pulso ultracurto. Obtivemos um tempo de separação ( $t_{\text{sep}}$ ) de  $(185 \pm 10)$  fs, o que corresponde ao obtido com os cálculos teóricos (Fig. 6.9). Neste ponto, vale fazer duas observações; a primeira é que, com os 7 pulsos obtidos nos perfis temporais da Fig. 6.9, deveríamos observar 13 pulsos no gráfico de autocorrelação. Porém, na Fig. 6.10, observamos apenas 11, provavelmente porque os extremos, por possuírem menor intensidade, não apareceram na medida. Em segundo lugar, apesar da largura do pulso na autocorrelação ser maior do que a largura real do pulso ultracurto, o tempo de separação entre os picos de cada pulso é o mesmo observado no perfil temporal.

Para as medidas de formação de nanopartículas, utilizamos cinco diferentes valores de  $\gamma$  para formatar os pulsos. Os diferentes pulsos, com seus respectivos valores de  $\gamma$  e de  $t_{sep}$  são apresentados na Tabela 6.2. Com o aumento do número de períodos ocorre um aumento equidistante da separação entre os 7 pulsos dentro do pulso ultracurto.

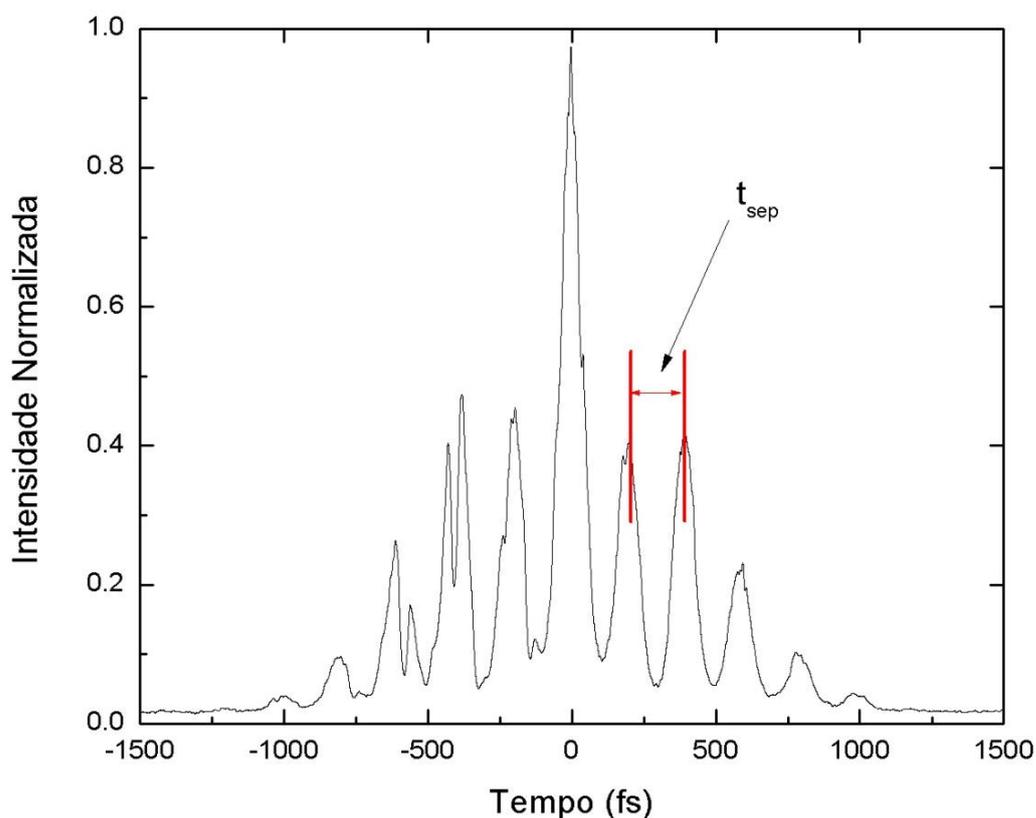


Figura 6.10 – Autocorrelação do pulso formatado com  $\alpha = 0.6\pi$  e  $\gamma = 28$  fs (7 períodos), e  $t_{sep}$  igual a 186 fs.

Tabela 6.2 – Pulsos formatados com modulação de fase cossenoidal com diferentes períodos dentro do espectro do pulso e seus respectivos valores de  $\gamma$  e  $t_{sep}$ .

Número de Períodos		
dentro do pulso	$\gamma$ (fs)	$t_{sep}$ (fs)
5	20	133
7	28	186
9	36	240
11	44	291
13	52	344

Com a caracterização dos pulsos com modulação de fase cossenoidal realizada, medimos novamente a formação das nanopartículas de ouro em função do tempo (150 minutos). Através da Fig. 6.11, graficamos o valor da absorbância no pico da banda de plásmon (535 nm) para cada um dos pulsos utilizados. Como se pode observar, os pulsos que tiveram o maior valor de absorbância foram, na ordem crescente, aqueles com 11, 13 e 9 períodos, com 0,30, 0,29 e 0,33, respectivamente. Já os pulsos com menos períodos dentro do pulso resultaram em valores menores de absorbância, ambos com um valor final igual a 0,21.

Novamente, observamos uma tendência de que pulsos mais longos, nesse caso representados na forma de pulsos mais espaçados, são mais favoráveis à produção de nanopartículas de ouro através da ionização multifotônica da quitosana.

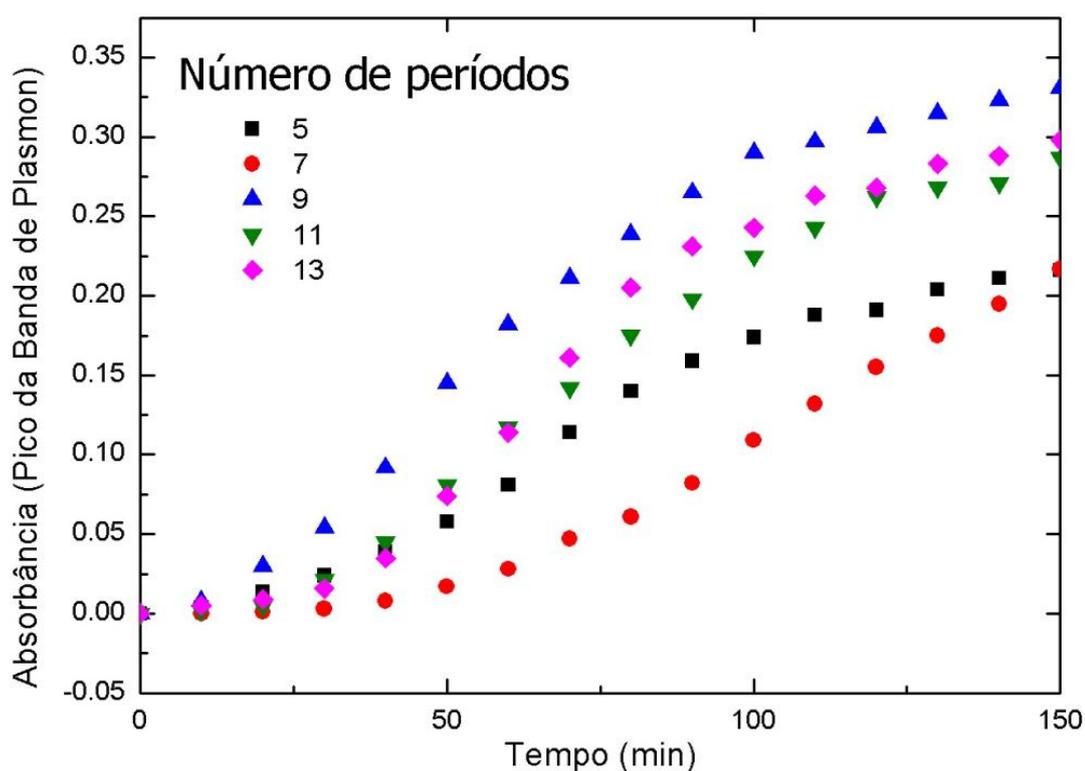


Figura 6.11 – Dinâmica de formação de nanopartículas para os pulsos estudados com diferentes períodos dentro do espectro do pulso com mesma energia.

Com esses resultados, conseguimos demonstrar, além de um novo método para a produção formação de nanopartículas pela ionização de moléculas por campo intenso,

mostramos também que pulsos mais curtos não levam aos melhores resultados, assim como também já foi observado no caso de gases (93).

Neste capítulo, demonstramos que a formação de nanopartículas de ouro através da ionização da quitosana induzida com pulsos de femtossegundos ocorre pela absorção de 4 fótons, independente do formato de pulso utilizado, dentro os pulsos usados em nossos experimentos. Além disso, comprovamos que pulsos mais longos, ou com maior tempo de interação com a molécula de quitosana, induzem a uma maior ionização desta molécula, sendo mais favoráveis à formação de nanopartículas de ouro. Concluimos que isso ocorre porque em pulsos mais longos, há tempo para a transferência de energia do sistema eletrônico para o nuclear, levando a um aquecimento vibracional e, conseqüentemente, a uma maior fragmentação da molécula.

## 7 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

Nesta tese estudamos a formação de nanopartículas de Au através da ionização da molécula de quitosana através da formatação de pulsos ultracurtos. Para que a dinâmica da formação das nanopartículas pudesse ser investigada, desenvolvemos um sistema de bombeio e prova, onde o bombeio é o feixe de pulsos ultracurtos formatados e a prova é um LED de luz branca, cuja banda compreende a banda de plásmon das nanopartículas geradas. Esta técnica permite a observação em tempo real do surgimento da banda de plásmon e, conseqüentemente, da dinâmica de formação das nanopartículas.

Para o desenvolvimento deste trabalho, implementamos uma técnica para formatar a fase espectral de pulsos ultracurtos. Nossos estudos acerca da produção de nanopartículas indicam que o processo de ionização da molécula de quitosana com pulsos ultracurtos (FTL) ocorre pela oxidação do grupo hidroxila para o grupo carbonila (C=O), induzindo, por conseguinte, à redução dos íons de ouro para a formação de nanopartículas. Através de microscopia eletrônica de transmissão, determinamos que as nanopartículas geradas se apresentam em diversos formatos (esferas, pirâmides, bastões, hexágonos, etc.) e tamanhos (entre 20 e 100 nm). Além disso, mostramos que o processo de ionização dominante, na interação dos pulsos ultracurtos com a quitosana, é a absorção multifotônica, mais especificamente de 4 fótons. Nas medidas de varredura-Z da molécula de quitosana, encontramos que o valor da seção de choque de absorção de dois fótons em 800 nm para esta molécula é desprezível, indicando que este processo pode ser descartado para explicar a ionização.

Utilizando o sistema de formatação desenvolvido, alteramos a fase espectral dos pulsos ultracurtos. Modulações de fase constante (FTL), degrau, seno e cosseno foram usadas para os estudos da dinâmica de formação das nanopartículas de Au. Nossos resultados mostram que pulsos mais longos são mais favoráveis a formação de nanopartículas em relação aos mais curtos, pois há tempo para a transferência de energia do

sistema eletrônico para o nuclear, levando a uma maior fragmentação da molécula causado pelo aquecimento vibracional gerado. Além disso, ao realizar medidas em função de diferentes energias para pulsos com modulações de fase distintas, observamos que o processo de ionização é o mesmo (absorção de quatro fótons), independente do formato do pulso. Finalmente, ao aplicar modulações de fase com diversos períodos dentro do espectro do pulso, para a criação de um trem de pulsos ultracurtos com diferentes separações temporais, comprovamos a tendência observada anteriormente, ou seja, pulsos mais longos são mais favoráveis à formação de nanopartículas.

Desta forma, este trabalho abre as portas para uma vasta possibilidade de investigações a respeito do uso de pulsos de femtossegundos na produção de nanopartículas metálicas. Por exemplo, pulsos operando em distintos comprimentos de onda poderiam ser utilizados, os quais, aliados aos métodos de formatação aqui desenvolvidos, poderiam permitir o controle da produção de nanopartículas. Além disso, ainda como perspectivas futuras, diferentes metais e agentes redutores podem ser estudados, abrangendo aspectos tanto de interesse aplicado quanto básico. Finalmente, técnicas mais específicas para a análise dos fragmentos produzidos pela excitação com pulsos ultracurtos podem ser utilizadas, as quais poderiam permitir um melhor entendimento dos processos foto-induzidos.

## REFERÊNCIAS

- 1 BOYD, R. W., *Nonlinear optics*, Academic Press, Inc., 1992.
- 2 FRANKEN, P. A. et al. Generation of optical harmonics. *Physical Review Letters*, v. 7, n.4, p. 118, 1961.
- 3 MAIMAN, T. H. Stimulated optical radiation in ruby. *Nature*, v. 187, n.4736, p. 493-494, 1960.
- 4 BASS, M. et al. Optical rectification. *Physical Review Letters*, v. 9, n.11, p. 446-446, 1962.
- 5 BASS, M. et al. Optical mixing. *Physical Review Letters*, v. 8, n.1, p. 18-18, 1962.
- 6 KAISER, W.; GARRETT, C. G. B. 2-Photon Excitation In  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ . *Physical Review Letters*, v. 7, n.6, p. 229-231, 1961.
- 7 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. 801-801, 1965.
- 8 ZVEREV, G. M. et al. Self-focusing of laser beams in ruby and leucosapphire crystals. *Jetp Letters-Ussr*, v. 5, n.11, p. 319-321, 1967.
- 9 ECKHARDT, G. et al. Stimulated raman scattering from organic liquids. *Physical Review Letters*, v. 9, n.11, p. 455-457, 1962.
- 10 GIORDMAI, J. A.; MILLER, R. C. Tunable coherent parametric oscillation in  $\text{LiNbO}_3$  at optical frequencies. *Physical Review Letters*, v. 14, n.24, p. 973-976, 1965.

- 11 DEMTRÖDER, W., *Laser Spectroscopy: basic concepts and instrumentation*. Berlin, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1996.
- 12 WANG, C. C.; RACETTE, G. W. Measurement of parametric gain accompanying optical difference frequency generation. *Applied Physics Letters*, v. 6, n.8, p. 169-171, 1965.
- 13 HARGROVE, L. E. et al., *Locking of HeNe Laser Modes Induced by Synchronous Intracavity Modulation*, AIP, p. 4-5, 1964.
- 14 SIEGMAN, A. E., *Lasers*. Sausalito, University Science Books, 1986.
- 15 RULLIÈRE, C., *Femtosecond laser pulses: principles and experiments*, Springer, 2005.
- 16 MOULTON, P. F. Spectroscopic and laser characteristics of Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Optical Society American B*, v. 3, n.1, p. 125-133, 1986.
- 17 STERLING, B. et al. High power ultrafast lasers. *Review of Scientific Instruments*, v. 69, n.3, p. 1207-1223, 1998.
- 18 AGRAWAL, G. P.; BOYD, R. W., *Contemporary nonlinear optics*, Academic Press Inc., 1992.
- 19 JONES, D. J. et al. Carrier-envelope phase control of femtosecond mode-locked lasers and direct optical frequency synthesis. *Science*, v. 288, n.5466, p. 635-639, 2000.
- 20 HOLZWARTH, R. et al. Optical frequency synthesizer for precision spectroscopy. *Physical Review Letters*, v. 85, n.11, p. 2264-2267, 2000.
- 21 RANKA, J. K. et al. Visible continuum generation in air-silica microstructure optical fibers with anomalous dispersion at 800 nm. *Optics Letters*, v. 25, n.1, p. 25-27, 2000.
- 22 BARDEEN, C. J. et al. Feedback quantum control of molecular electronic population transfer. *Chemical Physics Letters*, v. 280, n.1-2, p. 151-158, 1997.
- 23 RICE, S. A. Interfering for the good of a chemical reaction. *Nature*, v. 409, n.6818, p. 422-426, 2001.

- 24 VADIM, V. L. et al. Multiphoton intrapulse interference. II. Control of two- and three-photon laser induced fluorescence with shaped pulses. *The Journal of Chemical Physics*, v. 118, n.7, p. 3187-3196, 2003.
- 25 WALOWICZ, K. A. et al. Multiphoton intrapulse interference. 1. Control of multiphoton processes in condensed phases. *Journal Of Physical Chemistry A*, v. 106, n.41, p. 9369-9373, 2002.
- 26 WARREN, W. S. et al. Coherent control of quantum dynamics - the dream is alive. *Science*, v. 259, n.5101, p. 1581-1589, 1993.
- 27 MESHULACH, D.; SILBERBERG, Y. Coherent quantum control of two-photon transitions by a femtosecond laser pulse. *Nature*, v. 396, n.6708, p. 239-242, 1998.
- 28 PEARSON, B. J. et al. Coherent control using adaptive learning algorithms. *Physical Review A*, v. 6306, n.6, p. 063412, 2001.
- 29 WEINER, A. M. Femtosecond pulse shaping using spatial light modulators. *Review of Scientific Instruments*, v. 71, n.5, p. 1929-1960, 2000.
- 30 SILVA, D. L. et al. Control of two-photon absorption in organic compounds by pulse shaping: spectral dependence. *Journal Of Physical Chemistry A*, v. 113, n.19, p. 5594-5597, 2009.
- 31 HORNUNG, T. et al. Optimal control of one- and two-photon transitions with shaped femtosecond pulses and feedback. *Applied Physics B-Lasers and Optics*, v. 71, n.3, p. 277-284, 2000.
- 32 BRABEC, T.; KRAUSZ, F. Intense few-cycle laser fields: Frontiers of nonlinear optics. *Reviews of Modern Physics*, v. 72, n.2, p. 545-591, 2000.
- 33 STRICKLAND, D.; MOUROU, G. Compression of amplified chirped optical pulses. *Optics Communications*, v. 56, n.3, p. 219-221, 1985.

- 34 MAINE, P.; MOUROU, G. Amplification of 1-nsec pulses in Nd:glass followed by compression to 1 psec. *Optics Letters*, v. 13, n.6, p. 467-469, 1988.
- 35 MAINE, P. et al. Generation of ultrahigh peak power pulses by chirped pulse amplification. *Ieee Journal Of Quantum Electronics*, v. 24, n.2, p. 398-403, 1988.
- 36 TREACY, E. B. Compression of picosecond light pulses. *Physics Letters A*, v. 28, n.1, p. 34-35, 1968.
- 37 MARTINEZ, O. 3000 times grating compressor with positive group velocity dispersion: Application to fiber compensation in 1.3-1.6 um region. *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, v. 23, n.1, p. 59-64, 1987.
- 38 CORKUM, P. B. Plasma perspective on strong-field multiphoton ionization. *Physical Review Letters*, v. 71, n.13, p. 1994-1997, 1993.
- 39 BALTUSKA, A. et al. Attosecond control of electronic processes by intense light fields. *Nature*, v. 421, n.6923, p. 611-615, 2003.
- 40 LEVIS, R. J. et al. Selective bond dissociation and rearrangement with optimally tailored, strong-field laser pulses. *Science*, v. 292, n.5517, p. 709-713, 2001.
- 41 THOMAS, J. M. Colloidal metals - past, present and future. *Pure and Applied Chemistry*, v. 60, n.10, p. 1517-1528, 1988.
- 42 HIRAI, H. et al. Polymer-protected copper colloids as catalysts for selective hydration of acrylonitrile. *Chemistry Letters*, v., n.7, p. 1047-1050, 1983.
- 43 BRUGGER, P. A. et al. Ultrafine and specific catalysts affording efficient hydrogen evolution from water under visible-light illumination. *Journal Of The American Chemical Society*, v. 103, n.11, p. 2923-2927, 1981.
- 44 SCHON, G.; SIMON, U. A fascinating new field in colloid science - small ligand stabilized metal-clusters and their possible application in microelectronics .2. Future-directions. *Colloid and Polymer Science*, v. 273, n.3, p. 202-218, 1995.

- 45 HUANG, X. et al. Cancer cells assemble and align gold nanorods conjugated to antibodies to produce highly enhanced, sharp, and polarized surface raman spectra: a potential cancer diagnostic marker. *Nano Letters*, v. 7, n.6, p. 1591-1597, 2007.
- 46 TALLEY, C. E. et al. Surface-enhanced raman scattering from individual Au nanoparticles and nanoparticle dimer substrates. *Nano Letters*, v. 5, n.8, p. 1569-1574, 2005.
- 47 ESUMI, K. et al. Antioxidant-potentiality of gold-chitosan nanocomposites. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, v. 32, n.2, p. 117-123, 2003.
- 48 PRASAD, P. N.; WILLIAMS, D. J., *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers*. D.J. Williams, John Wiley & Sons, Inc., 1991.
- 49 FOWLES, G. R., *Introduction to modern optics*. N. York, Dover Publication Inc., 1989.
- 50 SHEN, Y. R., *The principles of nonlinear optics*, John Wiley & Sons, Inc., 1984.
- 51 SHEIK-BAHAE, M. et al. Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam. *Ieee Journal of Quantum Electronics*, v. 26, n.4, p. 760-769, 1990.
- 52 BONI, L. D., *Não linearidades ópticas em azocompostos*. 2004, USP: São Carlos.
- 53 EISBERG, R.; RESNICK, R., *Física Quântica*, Editora Campus, 1986.
- 54 ABBOTTO, A. et al. Novel heterocycle-based two-photon absorbing dyes. *Organic Letters*, v. 4, n.9, p. 1495-1498, 2002.
- 55 SCHAFER, K. J. et al. Two-photon absorption cross-sections of common photoinitiators. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 162, n.2-3, p. 497-502, 2004.
- 56 ZUMBUSCH, A. et al. Three-dimensional vibrational imaging by coherent anti-Stokes Raman scattering. *Physical Review Letters*, v. 82, n.20, p. 4142-4145, 1999.

- 57 BHAWALKAR, J. D. et al. Nonlinear multiphoton processes in organic and polymeric materials. *Reports On Progress In Physics*, v. 59, n.9, p. 1041-1070, 1996.
- 58 KELDYSH, L. V. Ionization in field of a strong electromagnetic wave. *Soviet Physics Jetp-Ussr*, v. 20, n.5, p. 1307-1314, 1965.
- 59 WEGENER, M., *Extreme Nonlinear Optics: An Introduction*. Springer, p. 223 p., 2005.
- 60 SCHAFFER, C. B., *Interaction of Femtosecond Laser Pulses with Transparent Materials*, in *Departament of Physics*. 2001, Harvard University: Cambrigde, Massachusetts. p. 193.
- 61 IBRAHIM, M. et al. Molecular spectroscopic analysis of nano-chitosan blend as biosensor. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 77, n.4, p. 802-806, 2010.
- 62 BRITO CRUZ, C. H. D.; FRAGNITO, H. L., *Fenômenos ultrarápidos: geração de pulsos laser ultracurtos e suas aplicações*, Unicamp, 2000.
- 63 TREBINO, R., *Frequency-resolved optical gating : the measurement of ultrashort laser pulses*, Kluwer Academic, p. xvii, 425 p., 2000.
- 64 GOULIELMAKIS, E. et al. Direct measurement of light waves. *Science*, v. 305, n.5688, p. 1267-1269, 2004.
- 65 XU, B. et al. Asynchronous encrypted information transmission with sub-6 fs laser system at 2.12 GHz repetition rate. *Opt. Express*, v. 16, n.19, p. 15109-15114, 2008.
- 66 MARTINEZ, O. E. et al. Negative group-velocity dispersion using refraction. *J. Opt. Soc. Am. A*, v. 1, n.10, p. 1003-1006, 1984.
- 67 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, 1993.

- 68 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, 1993.
- 69 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, 1993.
- 70 SHEIK-BAHAE, M., A. A. SAID, E. W. VAN STRYLAND High-Sensitivity, Single-Beam N2 Measurements. *Optics Letters*, v. 14, n.17, p. 955-957, 1989.
- 71 GÖPPERT-MAYER, M. Elementary processes with two quantum jumps. *Ann. Phys.*, v. 9, p. 273-294, 1931.
- 72 OLIVEIRA, S. L. et al. Two-photon absorption cross-section spectrum of a pi-conjugated polymer obtained using the white-light continuum Z-scan technique. *Applied Physics Letters*, v. 88, n.2, 2006.
- 73 CORREA, D. S. et al. Investigation of the two-photon absorption cross-section in perylene tetracarboxylic derivatives: Nonlinear spectra and molecular structure. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 110, n.20, p. 6433-6438, 2006.
- 74 DE BONI, L. et al. Two- and three-photon excited fluorescence in Y-shaped molecules. *Chemical Physics Letters*, v. 402, n.4-6, p. 474-478, 2005.
- 75 DE BONI, L. et al. Degenerate Two-Photon Absorption Spectra in Azoaromatic Compounds. *ChemPhysChem*, v. 6, p. 1121-1125, 2005.
- 76 BELFIELD, K. D. et al. Photostability of a series of two-photon absorbing fluorene derivatives. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, v. 162, n.2-3, p. 489-496, 2004.
- 77 SCHAFFER, K. J. et al. Two-photon absorption cross-sections of common photoinitiators. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, v. 162, n.2-3, p. 497-502, 2004.

- 78 ANDRADE, A. A. et al. Two-photon absorption in diazobenzene compounds. *Optical Materials*, v. 27, n.3, p. 441-444, 2004.
- 79 BELFIELD, K. D. et al. Synthesis, characterization, and optical properties of new two-photon-absorbing fluorene derivatives. *Chemistry of Materials*, v. 16, n.23, p. 4634-4641, 2004.
- 80 POLYZOS, I. et al. Two-photon absorption properties of novel organic materials for three-dimensional optical memories. *Chemical Physics Letters*, v. 369, p. 264-268, 2003.
- 81 DE BONI, L. et al. Degenerate two-photon absorption spectra in azoaromatic compounds. *Chemphyschem*, v. 6, n.6, p. 1121-1125, 2005.
- 82 OLIVEIRA, S. L. et al. Perylene derivatives with large two-photon-absorption cross-sections for application in optical limiting and upconversion lasing. *Advanced Materials*, v. 17, n.15, p. 1890-1893, 2005.
- 83 PRAKELT, A. et al. Compact, robust, and flexible setup for femtosecond pulse shaping. *Review of Scientific Instruments*, v. 74, n.11, p. 4950-4953, 2003.
- 84 WILSON, J. W. et al. Calibration of liquid crystal ultrafast pulse shaper with common-path spectral interferometry and application to coherent control with a covariance matrix adaptation evolutionary strategy. *Review of Scientific Instruments*, v. 79, n.3, p. 5, 2008.
- 85 LINK, S.; EL-SAYED, M. A. Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 103, n.40, p. 8410-8426, 1999.
- 86 DANIEL, M.-C.; ASTRUC, D. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. *Chemical Reviews*, v. 104, n.1, p. 293-346, 2003.
- 87 NAKAZATO, Y. et al. Formation dynamics of gold nanoparticles in poly(vinylpyrrolidone) and other protective agent solutions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 11, n.43, p. 10064-10072, 2009.

- 88 MENDONÇA, C. R. et al. Two-photon absorption spectrum of the photoinitiator Lucirin TPO-L. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, v. 90, n.4, p. 633-636, 2008.
- 89 BOUGH, W. A. et al. Influence of manufacturing variables on characteristics and effectiveness of chitosan products .1. Chemical composition, viscosity, and molecular-weight distribution of chitosan products. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 20, n.12, p. 1931-1943, 1978.
- 90 BOHREN, C. F.; HUFFMAN, D. R., *Absorption and scattering of light by small particles*, Wiley, p. xiv, 530 p., 1983.
- 91 ALBOTA, M. et al. Design of organic molecules with large two-photon absorption cross section. *Science*, v. 281, p. 1653-1656, 1998.
- 92 LOZOVY, V. V. et al. Control of molecular fragmentation using shaped femtosecond pulses. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 112, n.17, p. 3789-3812, 2008.
- 93 HERTEL, I. V. et al., *Ultrafast excitation, ionization, and fragmentation of C60*, in *Advances In Atomic, Molecular, and Optical Physics*, B. Benjamin and W. Herbert, Editors. 2005, Academic Press. p. 219-286.
- 94 LEVIS, R. J. et al. Selective bond dissociation and rearrangement with optimally tailored, strong-field laser pulses. *Science*, v. 292, n.5517, p. 709--713, 2001.
- 95 TONG, X. M. et al. Theory of molecular tunneling ionization. *Physical Review A*, v. 66, n.3, 2002.