



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Cássia Corso Silva

**Absorção Multifotônica, Automodulação de Fase Espacial e Emissão Laser
Aleatório em Cumarinas**

Recife
2020

Cássia Corso Silva

**Absorção Multifotônica, Automodulação de Fase Espacial e Emissão Laser
Aleatório em Cumarinas**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestra em Física.

Área de Concentração: Óptica

Orientador: Prof. Dr. Cid Bartolomeu de Araújo

Recife
2020

Catálogo na fonte
Bibliotecária Mariana de Souza Alves CRB4-2105

S586a Silva, Cássia Corso.
Absorção Multifotônica, Automodulação de Fase Espacial e Emissão Laser Aleatório em Cumarinas / Cássia Corso Silva. – 2020.
70 f.: il., fig., tab.

Orientador: Cid Bartolomeu de Araújo.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Física. Recife, 2020.
Inclui referências e apêndice.

1. Óptica. 2. Não Linear. 3. Automodulação de Fase Espacial (SSPM). 4. Absorção Multifotônica (MPA). I. Araújo, Cid Bartolomeu de. (orientador) II. Título.

535.2

CDD (22. ed.)

UFPE-CCEN 2020-167

CÁSSIA CORSO SILVA

**ABSORÇÃO MULTIFOTÔNICA, AUTOMODULAÇÃO DE FASE ESPACIAL E
EMIÇÃO LASER ALEATÓRIO EM CUMARINAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestra em Física.

Aprovada em: 22/08/2020.

BANCA EXAMINADORA

[Participação via Videoconferência](#)

Prof. Cid Bartolomeu de Araújo
Orientador
Universidade Federal de Pernambuco

[Participação via Videoconferência](#)

Prof. Anderson Stevens Leônidas Gomes
Examinador Interno
Universidade Federal de Pernambuco

[Participação via Videoconferência](#)

Profa. Adriana Fontes
Examinador Externo
Universidade Federal de Pernambuco

A minha mãe e minha irmãzinha.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer inicialmente à Deus, por me guiar nessa caminhada, por ajudar em minhas escolhas, e por colocar em meu caminho tantas pessoas maravilhosas.

Agradeço à minha mãe Rosaly Corso, que me deu a vida e o amor incondicional, sempre acreditou em mim e apoiou minhas decisões por mais distante que eu estivesse, obrigada por ser minha mãe e meu pai. A minha irmãzinha Camile Luana Gomes que é um ser único e muito especial para mim.

Obrigada família, espero um dia poder retribuir tudo isso a vocês.

As minhas melhores amigas de Floripa, Bruna, Daniela, Luiza e Joseane, pelas noites em claro durante a graduação, pelos conselhos, pelas alegrias e por todo amor e carinho.

Conhecer vocês, foi uma das coisas mais felizes que aconteceram na minha vida, obrigada minhas BFFs.

Ao meu grupo de iniciação científica GIQSul-UFSC, em especial aos meus amigos e professores Marcelo, Renné e Willamys, por todo apoio e incentivo à minha carreira.

Meu agradecimento em especial ao professor Paulo Henrique Souto Ribeiro, pela oportunidade de encantar-me ao mundo da óptica, pelo conhecimento, pelo incentivo, pela amizade e pela orientação, foi um prazer imenso trabalhar com o senhor.

Aos meus melhores amigos de Recife, Álvaro, Erica e José, que me receberam de braços e corações abertos, obrigada pelo apoio em meus momentos difíceis, pela amizade mais divertida em linha reta da América Latina.

Sou muito grata, por ter vocês em minha vida.

Ao meu namorado Cauê, pelo amor, pelo suporte, pela compreensão e por me fazer esquecer dos meus problemas físicos.

Obrigada, por me lembrar em acreditar em mim mesma, conhecer você foi infinitamente especial e maravilhoso.

Meu agradecimento à todos do laboratório OPNL-UFPE, especialmente aos meus amigos Jessica e Manoel, pelo conhecimento, pela paciência, pelo incentivo e pelo trabalho divertido.

Meu agradecimento especial ao professor Cid Bartolomeu de Araújo, por me receber em seu grupo, pela orientação, pelo conhecimento, pela motivação e pelas ótimas ideias. Obrigada por essa oportunidade, foi um prazer imenso trabalhar com o senhor.

Meu agradecimento ao Departamento de Física, e à todos os funcionários, pela oportunidade, pelo suporte e por todo conhecimento que adquiri ao longo da minha jornada.

Obrigada a Fundação de Amparo a Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco - Facepe, pelo suporte financeiro.

Obrigada à Recife, a capital do Nordeste, esse lugar incrível que me acolheu e me proporcionou tantas alegrias.

RESUMO

Relatamos experimentos com os corantes Cumarina 480 (C480) e Cumarina 540 (C540) dissolvidos em etanol. Através do experimento de limitação óptica, calculamos o coeficiente de absorção linear (α) e não linear (β); com esses valores também calculamos a seção de choque por absorção de dois fótons (σ_{2PA}). Com um laser de Ti:Safira (816 nm, 76 MHz e 120 fs) observamos os espectros de luminescência, comprovamos absorção não linear por dois fótons (2PA) em ambos os corantes. Os espectros de luminescência do corante C540 também foram obtidos usando um feixe de laser de 1064 nm de um OPO (7 ns, 10 Hz) com energia de excitação de até 3,1 mJ. A dependência da luminescência versus a intensidade do laser incidente apresentou dependência cúbica e quártica, indicando um processo de absorção de três fótons (3PA) e cinco fótons (5PA). Através das concentrações de $1,0 \times 10^{-4} M$ e $2,9 \times 10^{-4} M$, observamos o fenômeno de Automodulação de Fase Espacial (do inglês: Spatial Self-Phase Modulation - SSPM) que foram induzidos por um feixe gaussiano que se propaga dentro da solução do corante, formando um padrão de interferência de anéis concêntricos na “região de campo distante”. Para isto foi usado um laser de Ti:Safira (816 nm, 120 fs, 76 MHz) e o comportamento foi induzido pela absorção de dois fótons. O padrão de interferência foi descrito pela equação de Fresnel-Kirchhoff. Calculamos os índices de refração não lineares dos corantes: C480 e C540 dissolvidos em etanol, determinados pelas medidas da razão entre os números dos anéis sucessivos pelas intensidades. Com o corante C480 e as nanopartículas de TiO_2 suspensas em etanol, realizamos medidas de Laser Aleatórios (do inglês: Random Laser - RL). A concentração de nanopartículas foi de 10^{11} partículas/mL. A emissão de RL foi obtida usando um feixe de luz de 410 nm de um OPO (5 ns, 10 Hz). A energia limiar de RL foi de 2,1 mJ e a largura da linha de emissão foi reduzida de 59 nm para 11 nm para excitação acima do limiar do laser. Esses resultados preliminares foram estendidos para obter a caracterização do processo RL para o corante C480 e as nanopartículas de TiO_2 .

Palavras-chaves: Óptica Não Linear. Automodulação de Fase Espacial (SSPM). Absorção Multifotônica (MPA). Laser Aleatório (RL).

ABSTRACT

We report experiments with the dyes Coumarin 480 (C480) and Coumarin 540 (C540) dissolved in ethanol. Through the optical limitation experiment, where we calculated the linear (α) and nonlinear (β) absorption coefficients. With these values, we also calculate the shock section by absorption of two photons (σ_{2PA}) of both dyes. Using a Ti:Sapphire laser (816 nm, 76 MHz, and 120 fs), we observed the luminescence spectra. We verified nonlinear absorption by two photons (2PA) in both dyes. The luminescence spectra of the C540 dye were also obtained using a 1064 nm laser beam from an OPO (7 ns, 10 Hz) with excitation energy of up to 3.1 mJ. The dependence on luminescence versus the intensity of the incident laser showed cubic and quintic dependence, indicating an absorption process of three photons (3PA) and five photons (5PA), respectively. With concentrations of $1.0 \times 10^{-4} \text{M}$ and $2.9 \times 10^{-4} \text{M}$, we observed the phenomenon of Space Phase Self-modulation (SSPM) that were induced by a Gaussian beam that propagates within the dye solution, forming an interference pattern of concentric rings in the "distant field region". For this, a Ti:Sapphire laser (816 nm, 120 fs, 76 MHz) was used, and the behavior was induced by the absorption of two photons. The Fresnel-Kirchhoff equation was applied to describe the interference pattern. We calculated the nonlinear refractive indices of the dyes: C480 and C540 dissolved in ethanol, determined by measuring the ratio between the numbers of the successive rings in the SSPM pattern. With the C480 dye and the TiO_2 nanoparticles suspended in ethanol, we performed Random Laser (RL) measurements. The concentration of nanoparticles was 10^{11} particles/mL. The RL emission was obtained using a 410 nm light beam from an OPO (5 ns, 10 Hz). The RL energy threshold was 2.1 mJ and the emission linewidth was reduced from 59 nm to 11 nm for excitation above the laser threshold. These preliminary results were extended to obtain the characterization of the RL process for the C480 dye and TiO_2 nanoparticles.

Keywords: Nonlinear Optics. Spatial Self Phase Modulation (SSPM). Random Laser (RL). Absorption Multiphonics (MPA).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fotolumiscência por absorção de 3 fótons da C540, através de um comprimento de onda de excitação de 1064 nm.	19
Figura 2 – Diagrama de Jablonski.	20
Figura 3 – Espectros de absorção e emissão de rodamina 6G com 25 nm de o deslocamento Stokes (NEUPANE; TABIBI; SEO, 2020).	27
Figura 4 – Diagrama dos níveis de energia envolvidos na absorção de dois fótons. As linhas sólidas representam os níveis de energias reais e a linha tracejada representa o nível virtual.	29
Figura 5 – Exemplos de processos de absorção de 3PA e NPA.	30
Figura 6 – Espectros lineares de absorção (linha azul) e emissão (linha vermelha) de a) C480 em etanol e b) C540 em etanol.	31
Figura 7 – Montagem experimental da Limitação Óptica.	32
Figura 8 – Montagem experimental da emissão de 2PL.	32
Figura 9 – Intensidade transmitida em função da intensidade incidente (a) C480 e (b) C540. Os círculos azuis são os resultados experimentais e a linha vermelha é o ajuste teórico de acordo com a equação 2.40.	33
Figura 10 – Espectro de emissão devido ao processo 2PA para diferentes potências de entrada: (a) C480 e (b) C540. Logarítmo da intensidade da luminescência em função da intensidade de excitação. Os círculos azuis são os resultados experimentais e a linha vermelha é um ajuste teórico linear que fornece a inclinação da reta: (c) C480 e (d) C540 (Comprimento de onda de excitação: 816 nm).	34
Figura 11 – Níveis de energias da fotoluminescência induzida por (a) 3PA e (b) 5PA.	35
Figura 12 – Montagem experimental para os fenômenos de 3PL e 5PL.	35
Figura 13 – Espectro da luminescência induzida por comprimento de onda de excitação em 1064 nm. (a) 3PL e 5PL e (b) 5PL. Figuras (c) Log (intensidade 3PL) e (d) Log (intensidade 5PL) em função do log (potência de entrada). Vida útil de emissão de (e) 3PL e (f) 5PL.	36
Figura 14 – (a) Propagação de um feixe gaussiano focalizado, as cores indicam a intensidade (vermelho = mais intenso). (b) Envoltória do perfil do feixe gaussiano focalizado, onde w_0 é o raio da cintura, Θ é ângulo de divergência e z_R é o comprimento de Rayleigh.	38
Figura 15 – Duas maneiras de medir o índice de refração dependente da intensidade. Em (a) um intenso feixe de luz modifica sua própria propagação, enquanto na parte (b) um intenso feixe de luz influencia a propagação de um feixe menos intenso.	40

Figura 16 – Estrutura química dos corantes: (a) C480 e (b) C450.	43
Figura 17 – Montagem experimental da caracterização do feixe.	44
Figura 18 – (a) Gráfico do perfil transversal do feixe Gaussiano, medidas experi- mentais (quadrados azuis), ajuste teórico (linha vermelha) e (b) ima- gem do perfil.	44
Figura 19 – Desenho utilizado para o cálculo do z_R	45
Figura 20 – Montagem experimental do SSPM.	46
Figura 21 – (a), (b) e (c) C480; e (d), (e) e (f) C540.	46
Figura 22 – Números dos anéis em função da intensidade de entrada. Os círculos azuis são as medidas experimentais e as linhas vermelhas o ajuste teó- rico; (a) C480 e (b) C540.	47
Figura 23 – Distribuição da intensidade em função da posição.	48
Figura 24 – Nova montagem do SSPM.	48
Figura 25 – Ação laser.	51
Figura 26 – (a) Absorção; (b) Emissão espontânea; (c) Emissão estimulada com as duas ondas coerentes resultantes.	52
Figura 27 – Ação laser em alguns sistemas.	52
Figura 28 – Espalhamento múltiplo de luz com ganho. As microesferas estão dis- persando a luz e a amplificam no processo. A propagação das ondas de luz com amplificação segue uma caminhada aleatória [35].	54
Figura 29 – Fluorescência da C480, com comprimento de onda de excitação em 816 nm.	55
Figura 30 – Estrutura (a) Anatase, (b) Rutilo e (c) Broquita.	56
Figura 31 – Montagem experimental do RL.	57
Figura 32 – Emissão RL da solução da cumarina C480 (a) Intensidade (círculos pre- tos) e largura de linha (círculos azuis). (b) Espectro do RL em função da energia dos pulsos de excitação.	58
Figura 33 – Princípio de Huygens na frente de onda AA' para construir uma nova frente de onda BB' (YOUNG; FREEDMAN, 2016), (ZILIO, 2009).	66
Figura 34 – Princípio de Huygens na frente de onda AA' para construir uma nova frente de onda BB' (YOUNG; FREEDMAN, 2016), (ZILIO, 2009).	66
Figura 35 – Geometria utilizada para o cálculo da integral de superfície (YOUNG; FREEDMAN, 2016), (ZILIO, 2009).	67
Figura 36 – Geometria usada no cálculo da integral Kirchhoff (YOUNG; FREEDMAN, 2016), (ZILIO, 2009).	69
Figura 37 – Difração em uma fenda circular (YOUNG; FREEDMAN, 2016), (ZILIO, 2009).	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	–	Coefficientes de absorção linear e não linear, em função do comprimento de onda da excitação em 816nm.	32
Tabela 2	–	Valores da seção de choque por 2PA.	33
Tabela 3	–	Índice de refração não linear dos corantes.	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PL	Fotoluminescência
SSPM	Automodulação de Fase Espacial
RL	Laser Aleatório
RLs	Lasers Aleatórios
C480	Cumarina 480
C540	Cumarina 540
TiO ₂	Dióxido de Titânio
1PA	Absorção Linear
MPA	Absorção Multifotônica
2PA	Absorção por dois fótons
3PA	Absorção por três fótons
5PA	Absorção por cinco fótons
2PL	Fotoluminescência por absorção de dois fótons
3PL	Fotoluminescência por absorção de três fótons
5PL	Fotoluminescência por absorção de cinco fótons
L	Lente
I	Íris
PC	Computador
OPO	Oscilador Paramétrico Óptico
nm	Nanômetros
f s	Femtosegundos
ns	Nanosegundos
Hz	Hertz
J	Joules

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	FOTOLUMINESCÊNCIA INDUZIDA POR ABSORÇÃO MULTI-FOTÔNICA	18
2.1	INTRODUÇÃO	18
2.2	FLUORESCÊNCIA	20
2.2.1	Transições Eletrônicas	21
2.2.2	Teoria da Absorção para Dois e Multifótons	22
2.2.3	Tempo de vida de emissão	26
2.2.4	Rendimento quântico de fluorescência	26
2.2.5	Deslocamento Stokes	27
2.3	ABSORÇÃO MULTIFOTÔNICA	28
2.4	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	30
2.4.1	Absorção de dois fótons e luminescência induzida por absorção de dois fótons	30
2.4.2	Luminescência induzida por absorção de três e cinco fótons na C540	33
3	AUTOMODULAÇÃO DE FASE ESPACIAL	37
3.1	INTRODUÇÃO	37
3.2	FEIXES GAUSSIANOS	37
3.3	ÍNDICE DE REFRAÇÃO NÃO LINEAR	39
3.4	AUTOMODULAÇÃO DE FASE ESPACIAL	40
3.5	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	43
3.5.1	Caracterização do feixe Gaussiano	44
3.6	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	45
4	LASERS ALEATÓRIOS	49
4.1	INTRODUÇÃO	49
4.2	LASERS CONVENCIONAIS	49
4.3	LASERS ALEATÓRIOS - PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO	53
4.3.1	Espalhamento Múltiplo	53
4.4	PROPRIEDADES ÓPTICAS DA CUMARINA 480	54
4.5	DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO_2)	56
4.6	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	57
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	59

REFERÊNCIAS	60
APÊNDICE A – EQUAÇÃO DE FRESNEL-KIRCHHOFF	65

1 INTRODUÇÃO

Nos dias atuais é praticamente impossível vivermos sem tecnologia. A cada dia que passa, nossas vidas estão mais interligadas com as grandes inovações tecnológicas. Por meio de dispositivos eletrônicos, sejam eles os mais comuns: smartphones, tablets, computadores, câmeras, leitores de códigos de barras, sensores químicos e bioquímicos, entre milhares de outros. Uma das grandes descobertas que nos proporcionou esse avanço, foi através da descoberta do laser na década 60 (MAIMAN, 1960). Theodore Maiman observou a emissão estimulada com um comprimento de onda de 694 nm, proveniente de um cristal de Rubi excitado opticamente. Com isso, tivemos grandes inovações na área da óptica e fotônica, abrangendo o entendimento da propagação da luz e interação da matéria com o *design* e fabricação de dispositivos ópticos com base na geração, controle e detecção de fótons.

Através da Óptica Não Linear, conduzimos um importante desenvolvimento de pesquisas científicas e tecnológicas. Estudamos os fenômenos decorrentes da modificação das propriedades ópticas de um meio devido à incidência da luz, através de um feixe intenso o suficiente para que possa modificar propriedades ópticas do material. Normalmente, apenas a radiação provida por uma fonte de luz coerente, como o laser, pode induzir estas mudanças. O começo da área da Óptica Não Linear, foi através da descoberta da geração do segundo harmônico por Franken *et al* em 1961 (FRANKEN *et al.*, 1961). Com essa descoberta, a Óptica Não Linear teve grandes avanços nos estudos de efeitos ópticos não lineares, tais como: efeitos de casamento de fase, efeitos de absorção multifotônica, mistura de ondas, amplificação paramétrica, entre outros, contribuindo com o desenvolvimento de dispositivos para comunicações ópticas, processamento de dados e análise de sinais.

Materiais que apresentam uma alta não linearidade óptica, são importantes para o desenvolvimento de dispositivos ópticos e fotônicos, tais como: lasers, amplificadores, moduladores de chaves ópticas, entre outros. Também contribuem em outras grandes áreas como na medicina, na indústria, das telecomunicações, entre outras diversas áreas.

O estudo de efeitos ópticos não lineares em moléculas de corantes sintéticos, por exemplo, é uma área importante para a compreensão da interação fundamental da luz com esse tipo de material. Várias pesquisas foram realizadas para calcular seções transversais de absorção de dois fótons em diferentes corantes (MAKAROV; DROBIZHEV; REBANE, 2008), (SIGNORINI *et al.*, 2008), (PADILHA *et al.*, 2010), eficiência quântica (SPIELES, 2011), (WILSON; RICHARDS, 2009), o índice de refração não linear de corantes (TRIPATHY; BISHT, 2007), (FONTALVO *et al.*, 2016) e para demonstrar um fenômeno universal em Random Lasers (RLs) (PINCHEIRA *et al.*, 2016a), (GONZALEZ *et al.*, 2017). Além disso, a Automodulação de Fase Espacial (SSPM) foi demonstrada em um corante vermelho dissolvido

em etanol (KARIMZADEH, 2002), e a primeira hiperpolarizabilidade foi determinada para vários corantes e cromóforos (MOYLAN, 1994).

Além dos estudos fundamentais, os corantes têm sido utilizados para aplicação em diferentes áreas da óptica. Devido à alta seção transversal de absorção multifotônica (MARKAROV; DROBIZHEV; REBANE, 2008), corantes sintéticos são aplicados para microscopia multifotônica em tecidos biológicos (RUBART, 2004), (JUN et al., 2017) e para polimerização por absorção de dois fótons para microfabricação a laser (XIAO et al., 2014), por exemplo. Usando corantes dopados com polímeros fotossensíveis, o armazenamento óptico de dados tridimensionais foi demonstrado (LOTT et al., 2011) e, em (SHARMA; SHARMA; SHARMA, 2018), os autores utilizam corantes sintéticos para aplicação em células solares. Dispositivos limitadores ópticos usando essas moléculas foram mostrados em (HEGE; MULLER; MERLAT, 2018).

A absorção multifotônica (MPA) é um processo em que dois ou mais fótons são absorvidos simultaneamente por um meio, excitando-o do para um estado de maior energia sem a participação de estados intermediários reais (ZHENG et al., 2013). A MPA pode ser estudada por meio de limitação óptica (MACIEL et al., 2001). Por outro lado, a luminescência induzida por absorção multifotônica (MPL) é uma resposta não linear (emissão de luz) estimulada pela MPA (RAKOV et al., 2013). A MPL possui aplicações em diferentes áreas, por exemplo, em medicina (RUBART, 2004), (JUN et al., 2017), em computação óptica (NIE et al., 2020) e sensores ópticos (MONTEIRO et al., 2020).

A SSPM é um efeito óptico não linear coerente que ocorre quando um feixe de luz intenso se propaga através de um meio não linear e altera seu índice de refração, gerando um padrão de anéis concêntricos na "região do campo distante" (NEUPANE; TABIBI; SEO, 2020), (DURBIN; ARAKELIAN; SHE, 1981), (WU et al., 2020). Esse efeito foi observado pela primeira vez em 1967 por Collen e colaboradores (CALLEN; HUTH; PANTELL, 1967) quando um laser He-Ne passou pelo dissulfeto de carbono líquido. Desde então, muitos trabalhos têm mostrado a SSPM em muitas amostras diferentes, como nanomateriais bidimensionais em camadas (NEUPANE; TABIBI; SEO, 2020), meios do tipo Kerr (NASCIMENTO et al., 2006), nanocompósitos metal-dielétrico (REYNA; ARAÚJO, 2014), filmes de cristal líquido-nemático (DURBIN; ARAKELIAN; SHE, 1981), e outros (WAN; JIA; FLEISCHER, 2007), (ANVARI; KARIMZADEH; MANSOUR, 2010). Usando padrões de difração resultante do efeito de SSPM, podemos estimar o índice de refração não linear de uma substância (NEUPANE; TABIBI; SEO, 2020).

Dispositivos não lineares que têm despertado grandes interesses recentemente são os RLs, pela sua eficiência de emissão laser. Sendo lasers gerados em meios de ganho onde estruturas (por exemplo: partículas menores que o comprimento de onda da luz) dispersas desordenadamente no meio ativo, desempenham o papel dos espelhos de um laser convencional. A primeira emissão de um RL em corantes foi mostrada experimentalmente em 1994 por Lawandy e colaboradores (LAWANDY et al., 1994) em uma solução de

Rodamina em etanol e nanopartículas de TiO_2 dispersas na solução. Desde então, existem muitos estudos sobre RLs com diversas aplicações, como a produção de imagens sem manchas (REDDING; CHOMA; CAO, 2012), para criar telas sensíveis à temperatura, em sensoriamento remoto de temperatura (WIERSMA, 1994) e espectroscopia de alta resolução (BOSCHETTI et al., 2014).

Nesta dissertação, relatamos alguns efeitos ópticos não lineares na Cumarina 480 (C480) e na Cumarina 540 (C540) (fabricadas pela Exciton Chemical Co.), ambas dissolvidas em etanol, sendo corantes com grandes bandas de absorções e emissões. Através dos padrões de difração resultantes da SSPM e da limitação óptica, estimamos, a variação do índice de refração que ocorre devido à mudança de temperatura produzida pelo laser incidente sobre a solução de Cumarina e o coeficiente de absorção não linear de cada corante. Também mostramos luminescência induzida por dois fótons (2PL). E, pela primeira vez, demonstramos luminescência induzida devido à absorção por três e cinco fótons (3PL e 5PL), para emissão de C540 e RL para C480.

A presente dissertação está estruturada em três capítulos:

- No capítulo 2, estudamos o fenômeno de Fotoluminescência induzida pela absorção multifotônica (PL). Na primeira seção relatamos a fluorescência, sendo um fenômeno observado a olho nu em ambas as amostras. Através da fluorescência, foi possível estudar as transições eletrônicas, o tempo de decaimento de bandas moleculares excitadas por absorção de três e cinco fótons (3PL e 5PL), o rendimento quântico, e o deslocamento Stokes. Na seção seguinte, estudando a luminescência induzida por absorção de dois fótons (2PL), foram determinados os coeficientes de absorção linear (α) e não linear (β) em ambas amostras C480 e C540. Também foram realizados experimentos para demonstrarmos a dependência da intensidade da luminescência induzida por absorção de três e cinco fótons (3PL, 5PL) na amostra C540 em função da intensidade dos lasers incidentes.
- No capítulo 3, apresentamos uma breve introdução a Óptica Não Linear, destacando os efeitos de refração e absorção não lineares que foram descritos considerando feixes ópticos com perfil gaussiano. Em seguida, descrevemos o fenômeno de Automodulação de Fase Espacial (SSPM), através dos estudos teóricos. Com isso, foi possível descrever nosso procedimento experimental, com o qual calculamos os índices de refração não linear térmico (n_{2T}) das amostras C480 e C540, dissolvidas em etanol.
- No capítulo 4, descrevemos o fenômeno de Lasers Aleatórios (RLs). Iniciamos os estudos com uma introdução dos lasers convencionais e seu princípio de funcionamento. Para operar os RLs, utilizamos a C480 dissolvida em etanol como meio de ganho e as nanopartículas de TiO_2 como meio espalhador. Foi possível demonstrar o RL com uma diminuição na largura da linha de emissão de 59 nm para 11 nm para a excitação acima do limiar do laser.

No capítulo 5, são apresentadas as conclusões deste trabalho e suas perspectivas. Finalizamos, com o apêndice A.

- Apresentamos um detalhamento teórico do cálculo da equação de Fresnel-Kirchhoff.

2 FOTOLUMINESCÊNCIA INDUZIDA POR ABSORÇÃO MULTIFOTÔNICA

2.1 INTRODUÇÃO

Nesta dissertação tivemos o objetivo investigar os fenômenos não lineares que os corantes Cumarinas 480 (C480) e 540 (C540) diluídos em etanol poderiam apresentar. Desde o primeiro feixe incidente nesses corantes, foi possível ver uma forte fotoluminescência (Fig. Figura 1). Observamos fotoluminescência (*PL - do inglês photoluminescence*) por absorção de: dois fótons (2PL em ambos os corantes), três fótons (3PL) e cinco fótons (5PL) no corante C540. Esses efeitos multifotônicos são processos em que vários fótons são absorvidos simultaneamente, tornando-se úteis em técnicas para aplicações reais. O fenômeno de luminescência pode ser descrito como a emissão de fótons a partir de um estado eletrônico excitado. Esse estado excitado pode ser alcançado por meio de estímulos que descrevem os tipos de luminescência. Como por exemplo, a termoluminescência, é a luminescência em resposta a um estímulo térmico, enquanto a bioluminescência ocorre em resposta de um processo bioquímico, e a fotoluminescência decorre por meio de fenômenos de emissão de fótons, no qual o estado excitado é obtido após excitação luminosa.

Na fotoluminescência temos os fenômenos de fosforescência e fluorescência, nessa dissertação focamos nos estudos de fluorescência emitida pelos corantes C480 e C540. Historicamente a primeira observação relatada de fluorescência foi feita por um médico espanhol, Nicolas Monardes, em 1565. Na qual ele descreveu a maravilhosa cor azul peculiar de uma infusão de uma madeira chamada *Lignum Nephriticum*. Esta madeira foi investigada por Boyle, Newton e outros, mas o fenômeno não foi entendido. Somente no século XIX, através do físico e professor de matemática em Cambridge, George Gabriel Stokes, introduziu o termo fluorescência (VALEUR, 1986).

Stokes reinvestigou os fenômenos de fotoluminescência e publicou um artigo em 1852, com o título: "Sobre a refrangibilidade da luz". Demonstrou que o fenômeno era uma emissão de luz após a absorção da luz. O experimento que comprovou a fluorescência, foi feito através de um espectro solar por meio de um prisma, utilizando um tubo cheio com uma solução de sulfato de quinina através da parte visível do espectro, nada aconteceu, a solução simplesmente permaneceu transparente. Mas além da porção violeta do espectro, isto é, na zona não visível correspondente a radiações ultravioletas, a solução brilhava com uma luz azul. Stokes escreveu: "Era certamente uma visão curiosa de ver o tubo instantaneamente acender quando mergulhado os raios invisíveis; estava literalmente escuro visível". Por meio desse experimento forneceu convincente evidência de que houve absorção de luz seguida de emissão de luz. Stokes observou em seus experimentos que a emissão de fluorescência é observada em comprimentos de ondas maiores do que a fonte de excitação, resultado da perda energética relacionada aos processos não radiativos. Em

razão disso a diferença entre o comprimento de onda de máxima absorção (λ_{abs}) e o de máxima emissão (λ_{ems}) é conhecido como o desvio Stokes.

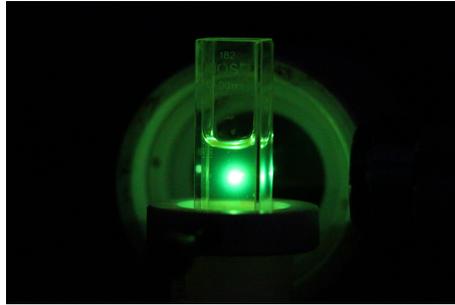


Figura 1 – Fotolumiscência por absorção de 3 fótons da C540, através de um comprimento de onda de excitação de 1064 nm.

Em 1933 em um artigo publicado pelo físico polonês Aleksander Jablonski, é proposto um diagrama de níveis energéticos de uma molécula, conhecido então como: Diagrama de Jablonski. Nesse diagrama, os estados são arranjados verticalmente por energia e agrupados horizontalmente por multiplicidade de spin. As transições não radiativas são indicadas por setas onduladas e transições radiativas por setas retas. Pelo modelo (Fig. Figura 1) a fluorescência ocorre após um processo de absorção de um fóton, ocorrendo uma transferência de energia do estado fundamental (S_0) para um dos níveis vibracionais de um estado singlete excitado (níveis S_1 e S_2), o tempo desse processo ocorre na ordem de $10^{-15}s$.

A fluorescência resulta do retorno ao estado fundamental ocorrendo na ordem de $10^{-9}s$, sendo o tempo(τ) de vida que o átomo permanece no estado excitado antes da transição radiativa. Entretanto nem todos os fótons absorvidos resultam em fluorescência, uma vez que as transições não radiativas competem com as transições radiativas.

A razão entre os números de fótons emitidos e absorvidos é conhecida como rendimento quântico de fluorescência (Φ_F), grandeza que, assim como o coeficiente de absortividade molar, determina o brilho de um fluoróforo.

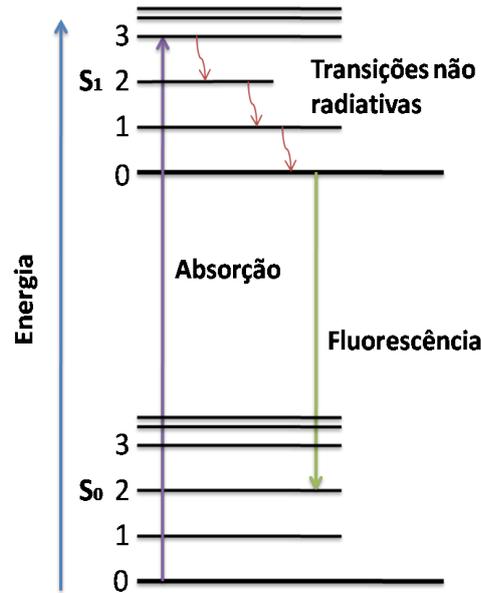


Figura 2 – Diagrama de Jablonski.

2.2 FLUORESCÊNCIA

Em nossos experimentos com os corantes C480 e C540, as suas fluorescências podiam ser observadas visualmente, como exemplo a Fig. Figura 1 do corante C540. Esse fenômeno é dado pela emissão óptica de moléculas que foram excitadas para níveis mais altos de energia pela absorção da radiação eletromagnética incidente.

A emissão de fótons dos estados de energia S_2 para S_1 é chamada de fluorescência, ocorrendo a partir de S_1 , portanto, suas características não dependem do comprimento de onda de excitação. Assim, os espectros de fluorescência são de comprimentos de onda maiores que os espectros de absorção devido à perda de energia no estado excitado devido à relaxação vibracional. Assim, pela regra de Stokes, o comprimento de onda de uma fluorescência induzida pela absorção de um fóton deve ser sempre maior que o comprimento de onda absorvido. No entanto, em alguns casos, pode-se observar que o espectro de absorção se sobrepõe parcialmente ao espectro de fluorescência, isto é, uma fração de luz é emitida em comprimentos de onda mais curtos que a luz absorvida. Com isso teríamos uma contradição com o princípio da conservação de energia (VALEUR, 1986).

Porém, temos que levar em consideração que na temperatura ambiente, uma pequena fração de moléculas pode ocupar um nível vibracional de maior energia (nível 1) que o estado fundamental (nível 0) pois as populações dos estados de energia satisfazem à lei de Boltzmann dada pela equação:

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-(E_1 - E_0)/kT} \quad (2.1)$$

Onde N_1 e N_0 representam os números de moléculas, e E_1 e E_0 são as energias dos respectivos estados. A constante de Boltzmann é $k = 1,3807 \times 10^{-23} JK^{-1}$ e T a

temperatura. A maioria das moléculas fluorescentes exibem largas bandas de absorção e emissão, significando que cada estado consiste em uma variedade quase contínua de níveis vibracionais. Em todos os casos, a diferença de energia entre os estados S_0 e S_1 é muito grande, maior do que a separação entre os níveis vibracionais e então a probabilidade de encontrar uma molécula em S_1 à temperatura ambiente como resultado da energia térmica é muito pequena ($E_{s1} - E_{s0} \approx 4 \times 10^{-21} J$) comparado com kt .

Assim, na baixa temperatura, esse "deslocamento Stokes" deve desaparecer. Também devemos notar que, a emissão de um fóton é tão rápida quanto a absorção de um fóton ($10^{-15} s$). No entanto, moléculas excitadas permanecem no estado S_1 por um certo tempo ($10^{-6} - 10^{-9} s$), dependendo do tipo da molécula e do meio, antes de emitir um fóton ou passar por outros processos. Sendo assim, após a excitação de uma população de moléculas por um pulso muito curto de luz, a intensidade da fluorescência diminui exponencialmente, refletindo a vida média das moléculas no estado excitado S_1 .

2.2.1 Transições Eletrônicas

Por meio dos processos de absorção e emissão na região do ultravioleta, visível e infravermelho no espectro eletromagnético, temos as transições eletrônicas entre orbitais. Essas transições eletrônicas são permitidas em moléculas governados pelas regras de seleção associadas ao momento angular do fóton e da conservação do momento angular dos estados (PAULA, 2005). O fóton tem momento angular de spin intrínseco $s = 1$ (bósons) e a variação do momento angular do elétron deve compensar o momento angular do fóton. Por exemplo se considerarmos a excitação por um fóton (absorção linear), um elétron em um orbital d ($l = 2$) não pode fazer uma transição para um orbital s ($l = 0$), pois o fóton não tem como levar o momento angular em excesso. Pela mesma razão, um elétron em um orbital s não pode fazer uma transição para outro orbital s , pois não haveria mudança no momento angular capaz de compensar o momento angular levado pelo fóton (PAULA, 2005).

As regras de seleção foram determinadas para que uma molécula interaja com o campo elétrico do fóton, é necessário que exista um estado polarizado, sendo assim, um estado fundamental e um excitado formam um dipolo, sendo possível apenas apresentando em diferentes simetrias (DEICHAMANN, 2005). Quanto maior a amplitude do dipolo maior será a probabilidade de transição, no caso das transições de dipolo elétrico.

A regra de seleção geral é dada pela seguinte expressão:

$$\Delta l = \pm 1 \tag{2.2}$$

sendo l o número quântico do momento angular. De acordo com a regra de seleção *Laporte* a regra de seleção expressa na equação (2.2) é aplicada apenas em moléculas centrossimétricas, quando houver uma mudança de paridade haverá uma transição, sendo a mudança

de paridade, $g \rightarrow u$ ou $u \rightarrow g$. Logo, se uma molécula é centrossimétrica, são proibidas as transições dentro de um determinado conjunto de orbitais p ou d.

Uma segunda regra a ser levada em consideração é a variação no spin do elétron por meio da interação com o campo elétrico do fóton. Uma transição permitida é aquela que não sofre alteração na orientação do spin do elétron.

$$\Delta S = 0 \quad (2.3)$$

Onde S é a multiplicidade do spin. Como os fótons são bósons (spin = 1), eles não se envolvem em transições de spins. Uma transição entre os estados singleto (S) e tripleto (T) são improváveis. Sendo uma mudança no spin, uma mudança no momento angular. Um fato interessante é que quanto mais permitida for a transição, menor será o tempo de vida da molécula no estado excitado (PAULA, 2005). Todas essas regras são rígidas, porém existe meios de relaxá-las, resultando em bandas espectrais com baixas intensidades e o fenômeno pode ocorrer em uma baixa probabilidade.

2.2.2 Teoria da Absorção para Dois e Multifótons

Essa seção foi integralmente transcrita do livro: Óptica Não Linear, Robert W. Boyd (BOYD, 2007).

Iniciamos esses estudos através das leis da Mecânica Quântica para calcular as taxas de absorção de dois fótons e multifótons. Assumimos que a função de onda $\psi(\mathbf{r}, t)$ obedece a equação de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.4)$$

onde a Hamiltoniana \hat{H} é representada por:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t) \quad (2.5)$$

E \hat{H}_0 é a Hamiltoniana para um átomo livre e

$$\hat{V}(t) = -\hat{\mu} \tilde{E}(t) \quad (2.6)$$

onde $\hat{\mu} = -e\hat{r}$, sendo a energia de interação com o campo elétrico aplicado. Para facilitar os cálculos usamos um campo como uma onda monocromática

$$\tilde{E}(t) = E e^{-i\omega t} + c.c \quad (2.7)$$

que no instante $t=0$ é ligado.

Assumindo que as soluções da equação de Schrödinger para um átomo livre são conhecidas, e que as funções de onda associadas aos autoestados de energia podem ser representadas como:

$$\psi_n(\mathbf{r}, t) = u_n(\mathbf{r})e^{-i\omega_n t} \quad (2.8)$$

onde $\omega_n = E_n/\hbar$, satisfaz a equação (2.4) ($\hat{H} = \hat{H}_0$) se $u_n(\mathbf{r})$ satisfaz a equação de autovalor

$$\hat{H}_0 u_n(\mathbf{r}) = E_n u_n(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

Agora voltamos ao problema geral da equação de Schrödinger com a presença de um potencial de interação dependente do tempo $\hat{V}(t)$:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = (\hat{H}_0 + \hat{V}(t))\psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.10)$$

Como os autoestados de energia de \hat{H}_0 formam um conjunto completo, podemos expressar a equação (2.10) como uma combinação linear desses autoestados:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_l a_l(t) u_l(\mathbf{r}) e^{-i\omega_l t} \quad (2.11)$$

Aplicando a equação (2.11) em (2.10), temos:

$$i\hbar \sum_l \frac{da_l}{dt} u_l(\mathbf{r}) e^{-i\omega_l t} + i\hbar \sum_l (-i\omega_l) a_l(t) u_l(\mathbf{r}) e^{-i\omega_l t} = \sum_l a_l(t) E_l u_l(\mathbf{r}) e^{-i\omega_l t} + \sum_l a_l(t) \hat{V} u_l(\mathbf{r}) e^{-i\omega_l t} \quad (2.12)$$

onde $E_l = \hbar\omega_l$. Para simplificarmos esta expressão, podemos multiplicar pelos dois lados da equação $u_m^*(\mathbf{r})$ e integrar por todo espaço, usando a condição de ortonormalidade. Obtemos:

$$i\hbar \frac{da_m}{dt} = \sum_l a_l(t) V_{ml} e^{-i\omega_l t} \quad (2.13)$$

Essa expressão é conhecida como a forma matricial da equação de Schrödinger, onde $\omega_{lm} = \omega_l - \omega_m$ e:

$$V_{ml} = \int u_m^*(\mathbf{r}) \hat{V} u_l(\mathbf{r}) d^3r \quad (2.14)$$

são os elementos da matriz de interação da Hamiltoniana \hat{V} .

Muitas vezes a equação (2.13) não pode ser resolvida exatamente, assim introduzimos as técnicas de perturbação. Usamos um parâmetro de expansão λ que varia continuamente de 0 à 1. Substituindo V_{ml} por λV_{ml} na equação (2.13) e expandindo $a_m(t)$ em potências, a interação fica:

$$a_m(t) = a_m^{(0)}(t) + \lambda a_m^{(1)}(t) + \lambda^2 a_m^{(2)}(t) + \dots \quad (2.15)$$

Igualando as potências de λ em cada lado da equação (2.13), obtemos:

$$\frac{da_m^{(N)}}{dt} = (i\hbar)^{-1} \sum_l a_l^{(N-1)} V_{ml} e^{-i\omega_l t} \quad (2.16)$$

onde $N = 1, 2, 3, \dots$

No caso da absorção de dois fótons usamos $N=1$ e $N=2$ para obtermos a amplitude da probabilidade $a_n^{(2)}(t)$ para o átomo estar no nível n em um tempo t .

Usamos a seguinte expressão para V_{nm} :

$$V_{nm} = -\mu_{nm}(Ee^{-i\omega t} + E^* e^{i\omega t}) \simeq -\mu_{nm} E e^{-i\omega t} \quad (2.17)$$

Assim,

$$\frac{d}{dt} a_n^{(2)}(t) = (i\hbar)^{-1} \sum_m a_m^{(1)}(t) V_{nm} e^{-i\omega_m t} = -(i\hbar)^{-1} \sum_m \frac{\mu_{nm} \mu_{mg} E^2}{\hbar(\omega_{mg} - \omega)} \left[e^{i(\omega_{ng} - 2\omega)t} - e^{i(\omega_{nm} - \omega)t} \right] \quad (2.18)$$

Integrando a equação (2.18), obtemos:

$$a_n^{(2)}(t) = \sum_m \frac{\mu_{nm} \mu_{mg} E^2}{\hbar^2(\omega_{mg} - \omega)} \left[\frac{e^{i(\omega_{mg} - 2\omega)t} - 1}{\omega_{ng} - 2\omega} \right] \quad (2.19)$$

A probabilidade do átomo estar no nível n , é dada por:

$$p_n^{(2)}(t) = |a_n^{(2)}(t)|^2 = \left| \sum_m \frac{\mu_{nm} \mu_{mg} E^2}{\hbar^2(\omega_{mg} - \omega)} \right|^2 \left| \frac{e^{i(\omega_{mg} - 2\omega)t} - 1}{\omega_{ng} - 2\omega} \right|^2 \quad (2.20)$$

Para um tempo $t \rightarrow \infty$, a expressão fica:

$$p_n^{(2)}(t) = \left| \sum_m \frac{\mu_{nm} \mu_{mg} E^2}{\hbar^2(\omega_{mg} - \omega)} \right|^2 2\pi t \delta(\omega_{ng} - 2\omega) \quad (2.21)$$

Se assumimos que o nível n é difundindo em uma densidade de estados, obtemos:

$$p_n^{(2)}(t) = \left| \sum_m \frac{\mu_{nm} \mu_{mg} E^2}{\hbar^2(\omega_{mg} - \omega)} \right|^2 2\pi t \rho_f(\omega_{ng} = 2\omega) \quad (2.22)$$

onde $\rho_f(\omega_{ng})$ é conhecida como a função da forma de linha atômica. E $\rho_f(\omega_{ng} = 2\omega)$ significa que a densidade dos estados finais n, g deve ser avaliada na frequência 2ω da luz incidente do laser.

E a probabilidade de um átomo estar em um nível superior aumenta linearmente com o tempo, definimos uma taxa de transição para absorção de dois fótons, sendo:

$$R_{ng}^{(2)} = \frac{p_n^{(2)}(t)}{t} \quad (2.23)$$

Este resultado pode ser reformulado usando a seção de choque dada por:

$$R_{ng}^{(2)} = \sigma_{ng}^{(2)}(\omega) I^2 \quad (2.24)$$

onde $I = 2n\epsilon_0 c |E|^2$ é a intensidade do feixe incidente.

$$\sigma_{ng}^{(2)}(\omega) = \frac{1}{4n^2\epsilon_0^2 c^2} \left| \sum_m \frac{\mu_{nm}\mu_{mg}}{\hbar^2(\omega_{mg} - \omega)} \right|^2 2\pi\rho_f(\omega_{ng} = 2\omega) \quad (2.25)$$

As seções de choque podem ser dadas como as intensidades medidas em fótons $cm^{-2}s^{-1}$. Sendo assim, as equações (2.24) e (2.25) podem ser reescritas como:

$$R_{ng}^{(2)} = \bar{\sigma}_{ng}^{(2)}(\omega) \bar{I}^2 \quad (2.26)$$

onde $\bar{I} = \frac{2n\epsilon_0 c}{\hbar\omega} |E|^2$, e:

$$\bar{\sigma}_{ng}^{(2)}(\omega) = \frac{\omega^2}{4n^2\epsilon_0^2 c^2} \left| \sum_m \frac{\mu_{nm}\mu_{mg}}{\hbar^2(\omega_{mg} - \omega)} \right|^2 2\pi\rho_f(\omega_{ng} = 2\omega) \quad (2.27)$$

Podemos estimar numericamente $\bar{\sigma}^{(2)}$ se assumimos que um único nível domina a equação na somatória (2.27) e assumimos uma transição de um fóton altamente ressonante $\omega_{mg} \approx \omega$. E também assumindo que a frequência do laser é em torno do pico de ressonância de dois fótons ($\rho_f(\omega_{ng} = 2\omega) \approx (2\pi\Gamma_n)^{-1}$), onde Γ_n é a largura do nível n , obtemos:

$$\bar{\sigma}_{ng}^{(2)}(\omega) \approx \frac{|\mu_{nm}\mu_{mg}|^2}{4\epsilon_0^2 \hbar^2 c^2 \Gamma_n} \quad (2.28)$$

Com esses resultados podemos generalizar as taxas de absorção:

Absorção linear.

$$R_{mg}^{(1)} = \left| \frac{\mu_{mg}E}{\hbar} \right|^2 2\pi\rho_f(\omega_{mg} - \omega) \quad (2.29)$$

Absorção não linear por dois fótons, podemos notar que a intensidade da luminescência é proporcional ao quadrado da probabilidade de transição.

$$R_{ng}^{(2)} = \left| \sum_m \frac{\mu_{nm}\mu_{mg}E^2}{\hbar^2(\omega_{mg} - \omega)} \right|^2 2\pi\rho_f(\omega_{ng} - 2\omega) \quad (2.30)$$

Nesta próxima equação temos a absorção não linear por três fótons, e também é possível de verificar que a intensidade da luminescência é proporcional ao cubo da probabilidade de transição.

$$R_{og}^{(3)} = \left| \sum_{n,m} \frac{\mu_{on}\mu_{nm}\mu_{mg}E^3}{\hbar^3(\omega_{ng} - 2\omega)(\omega_{mg} - \omega)} \right|^2 2\pi\rho_f(\omega_{og} - 3\omega) \quad (2.31)$$

Por fim, temos a absorção não linear por quatro fótons, e a intensidade da luminescência é proporcional à quartica da probabilidade de transição.

$$R_{pg}^{(4)} = \left| \sum_{o,n,m} \frac{\mu_{po}\mu_{on}\mu_{nm}\mu_{mg}E^4}{\hbar^4(\omega_{og} - 3\omega)(\omega_{ng} - 2\omega)(\omega_{mg} - \omega)} \right|^2 2\pi\rho_f(\omega_{pg} - 4\omega) \quad (2.32)$$

Segue o mesmo para outras absorções de ordens superiores (BOYD, 2007).

2.2.3 Tempo de vida de emissão

O tempo de vida de fluorescência de uma amostra, é dado pelo valor médio que uma molécula permanece em um estado excitado antes de decair para um estado de mais baixa energia por processos radiativos e não radiativos. Essas medidas de tempo de vida são úteis para a técnica de espectroscopia de fluorescência, determinando a taxa de transferência de energia e a taxa de excitação do estado.

A taxa de decaimento da população de moléculas inicialmente excitada é dada por:

$$-\frac{dA(t)}{dt} = (k_r^s + k_{nr}^s)A(t) \quad (2.33)$$

Onde $A(t)$ é o número de moléculas excitadas em um tempo t , A_0 é a população inicial, k_r^s é a taxa emissiva ($S_1 \rightarrow S_0$) e k_{nr}^s é a taxa de decaimento não radiativo.

Se consideramos no tempo inicial que $A(t = 0) = A_0$, obtemos:

$$A(t) = A_0 e^{-\frac{t}{\tau_s}} \quad (2.34)$$

onde τ_s , é o tempo de vida excitado do estado S_i , dado por:

$$\tau_s = \frac{1}{k_r^s + k_{nr}^s} \quad (2.35)$$

Podemos concluir que a intensidade de fluorescência $F(t)$ seja proporcional a população do estado excitado e terá um decaimento exponencial.

$$F(t) = k_r^s A(t) = k_r^s A_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.36)$$

2.2.4 Rendimento quântico de fluorescência

O rendimento quântico de fluorescência Φ_F é a fração de moléculas excitadas que retornam ao estado fundamental S_0 com emissão de um ou mais fótons (VALEUR, 1986):

$$\Phi_F = \frac{k_r^s}{k_r^s + k_{nr}^s} = k_r^s \tau_s \quad (2.37)$$

Em outras palavras, o rendimento quântico de fluorescência (Φ_F) é a razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos. De acordo com a equação (2.37):

$$\frac{F(t)}{k_r^s} = A_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.38)$$

Temos a razão de $F(t)$ pelo número de fótons absorvidos. Se integramos essa relação em toda duração do decaimento t de 0 a ∞ :

$$\Phi_F = \frac{1}{A(t)} \int_0^{\infty} F(t) dt = k_r^s \tau_s \quad (2.39)$$

Um dos fatores que pode contribuir com a diminuição no rendimento quântico de fluorescência e no tempo de vida da amostra é um aumento na temperatura, pois os processos não radiativos estão relacionados à agitação térmica (colisões com moléculas de solvente, vibrações intramoleculares e rotações, etc.). Assim, o Φ_F pode ter um aumento por resfriamento, podendo atingir um fator de 103, enquanto que esse fator geralmente não é maior que 10.

2.2.5 Deslocamento Stokes

Pelo diagrama de Jablonski (Fig. Figura 2), podemos analisar que a energia de emissão é inferior a energia de absorção. O *deslocamento Stokes* (Fig. Figura 3) é a diferença entre os máximos da primeira banda de absorção e do espectro de fluorescência, esse parâmetro pode fornecer informações sobre os estados excitados.

Por exemplo, se o momento dipolar de uma molécula fluorescente for maior na excitação do que no estado fundamental, o *deslocamento Stokes* aumenta com a polaridade do solvente. Quando *deslocamento Stokes* é maior, fica mais fácil a detecção de uma espécie fluorescente (VALEUR, 1986).

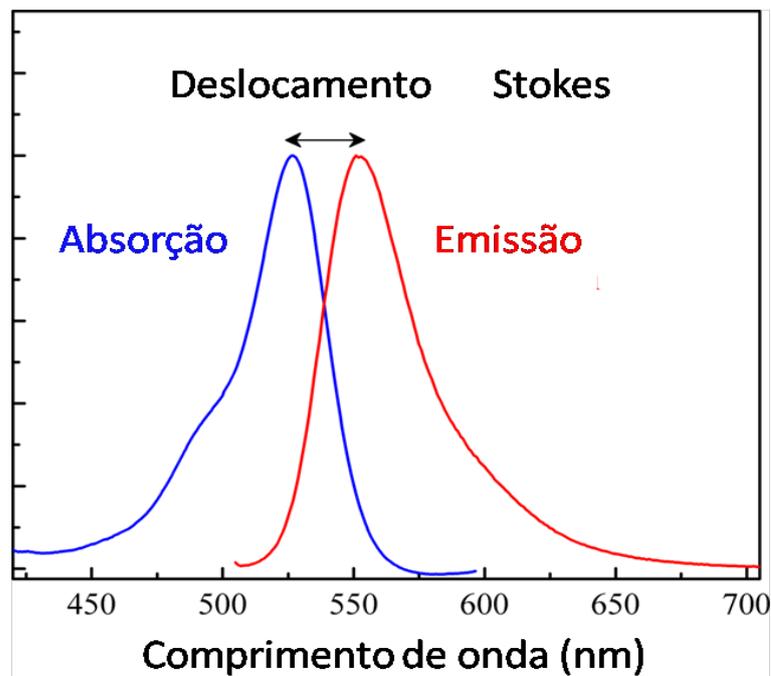


Figura 3 – Espectros de absorção e emissão de rodaminha 6G com 25 nm de o *deslocamento Stokes* (NEUPANE; TABIBI; SEO, 2020).

Os espectros de absorção e emissão podem apresentar uma sobreposição pois algumas emissões a partir dos estados excitados têm maiores comprimentos de onda que as transições de regresso ao estado fundamental. Para a leitura destes espectros, é fixado o comprimento de onda de leitura da intensidade fluorescente e é realizado uma varredura do comprimento de onda da radiação de excitação.

2.3 ABSORÇÃO MULTIFOTÔNICA

A absorção não linear ou absorção multifotônica é um processo onde vários fótons são absorvidos simultaneamente, sem passar por estados intermediários reais. Enquanto que a absorção linear requer que a energia do fóton incidente seja igual à separação entre as bandas de energias envolvidas, em alta intensidade óptica é possível preencher esse intervalo de energia pela absorção simultânea de dois ou mais fótons de energia mais baixa, onde a soma das energias dos fótons é igual à separação de energia entre os níveis em estudo. Estes processos são conhecidos como absorção multifotônica.

O primeiro processo de absorção não linear estudado foi o de absorção de dois fótons (2PA), previsto teoricamente pela física alemã Maria Goeppert Mayer, em 1931, em sua tese de doutorado. Com o avanço dos lasers, em 1961 foi demonstrado experimentalmente o processo de absorção de dois fótons por Kaiser e Garrett (KAISER; GARRETT, 1961), o que rendeu a Maria Goeppert o prêmio nobel em 1963. A absorção multifotônica tem inúmeras aplicações, como por exemplo, microscopia por multifótons, microfabricação 3d, armazenamento de dados (PAWLICKI et al., 2009).

A principal diferença entre 1PA e 2PA, é que no processo de 2PA temos a interação simultânea de dois fótons, com isso a intensidade da fluorescência varia com o quadrado da intensidade incidente. Na Fig. Figura 4 está representado o processo de 2PA, com fótons de mesma frequência que excitam uma molécula do estado fundamental (S_0) para um estado eletrônico de mais alta energia (S_i); a absorção de dois fótons com diferentes frequências também podem ocorrer. A energia total da transição é igual à soma das energias dos fótons absorvidos. Para que a absorção de dois fótons seja mensurável, a intensidade de luz incidente deve ser suficientemente grande para que a probabilidade de absorção seja relevante.

A equação que descreve a intensidade de um feixe de luz que passa através de um material que sofre simultaneamente absorção de um único fóton e absorção de dois fótons é dada por:

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I - \beta I^2 \quad (2.40)$$

onde α e β são constantes. A constante β está relacionada à absorção de dois fótons e a suscetibilidade de terceira ordem.

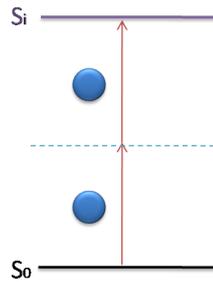


Figura 4 – Diagrama dos níveis de energia envolvidos na absorção de dois fótons. As linhas sólidas representam os níveis de energias reais e a linha tracejada representa o nível virtual.

Se ocorrer absorção simultânea de três, quatro e cinco fótons (exemplo Fig. Figura 5) a equação passa a ser escrita como:

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I - \beta I^2 - \gamma I^3 - \delta I^4 - \phi I^5 \quad (2.41)$$

onde γ , δ e ϕ estão relacionados com a absorção de três, quatro e cinco fótons, respectivamente.

Por exemplo, para o cálculo da intensidade transmitida pela amostra quando ocorrem de 1PA e 2PA, usamos a equação (2.40), e por meio das derivações obtemos:

$$\frac{dI}{(\alpha + \beta I)I} = -dz \quad (2.42)$$

$$I(L) = \frac{I_0 \exp(-\alpha L)}{I_0 \frac{\alpha}{\beta} (1 - \exp(-\alpha L)) + 1} \quad (2.43)$$

Assim, conseguimos relacionar a intensidade dependente do comprimento da cubeta, através das variáveis das absorções lineares (α) e não lineares (β), e da intensidade incidente I_0 .

Considerando uma absorção por três fótons, através a equação (2.41), temos:

$$\frac{dI(z)}{dz} = -\gamma I^3(z) \quad (2.44)$$

onde $z = L$ é o comprimento da cubeta,

$$I(L) = \frac{I_0}{\sqrt{1 + 2\gamma L I_0^2}} \quad (2.45)$$

Assim, obtemos a equação da intensidade em função do comprimento da cubeta. O mesmo cálculo pode ser repetido para a absorção de cinco fótons:

$$\frac{dI(z)}{dz} = -\phi I^5 \quad (2.46)$$

$$I(L) = \frac{I_0}{[1 + 4\phi LI_0^4]^{1/4}} \quad (2.47)$$

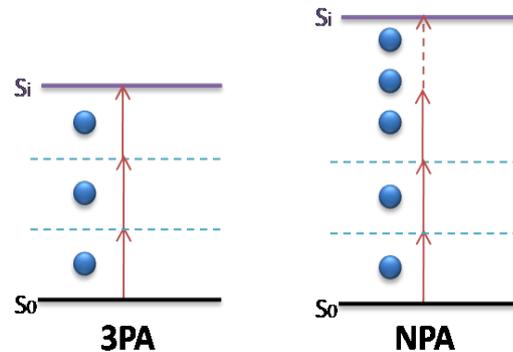


Figura 5 – Exemplos de processos de absorção de 3PA e NPA.

2.4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

2.4.1 Absorção de dois fótons e luminescência induzida por absorção de dois fótons

A absorção de um fóton 1PA foi realizada através de um espectrofluorímetro (CARY 5000 - Agilent Technologies) e um espectrofluorômetro (FluoroMax - HORIBA) para medir a absorção linear e os espectros de 1PL de C480 e C540, respectivamente (mostrados na Fig. Figura 6). Dando seguimento às absorções multifotônicas, analisamos a absorção de dois fótons, que possuem inúmeras aplicações como, por exemplo, armazenamento de dados ópticos tridimensionais de imagens biológicas, em autocorrelacionadores simples para caracterização de pulsos, em microscopia de fluorescência (microscopia de dois fótons) para obter uma fluorescência interessante com um feixe de laser infravermelho, que pode facilmente penetrar na amostra. Em outros casos, o 2PA é explorado para limitar a potência óptica ou para microfabricação. Sob certas circunstâncias (iluminação com pulsos ultracurtos), é possível que o olho humano responda à luz infravermelha devido a processos de absorção de dois fótons na retina.

Em nosso laboratório foi observado experimentalmente 2PA usando um laser de Ti:Safira (816 nm, 120 fs e taxa de repetição de 76 MHz), com as amostras C540 e C480. Na Fig. Figura 6 é mostrado o espectro de absorção e emissão das amostras C480 e C540: na Fig. 6 (a) vemos uma banda de absorção por volta de 360 nm e uma banda de emissão em torno de 520 nm correspondente à amostra C480. Na Fig. Fig. Figura 6 (b) vemos que a amostra C540 apresenta uma banda de absorção por volta de 450 nm e uma banda de emissão em torno de 540 nm.

O processo de absorção de três fótons (3PA), foi observado por uma excitação em 1064 nm usando um OPO (7ns, taxa de repetição de 10Hz) com pulsos de até 3,1 mJ. A dependência da luminescência versus a intensidade do laser incidente apresentou dependência cúbica, indicando um processo de absorção de três fótons (3PA).

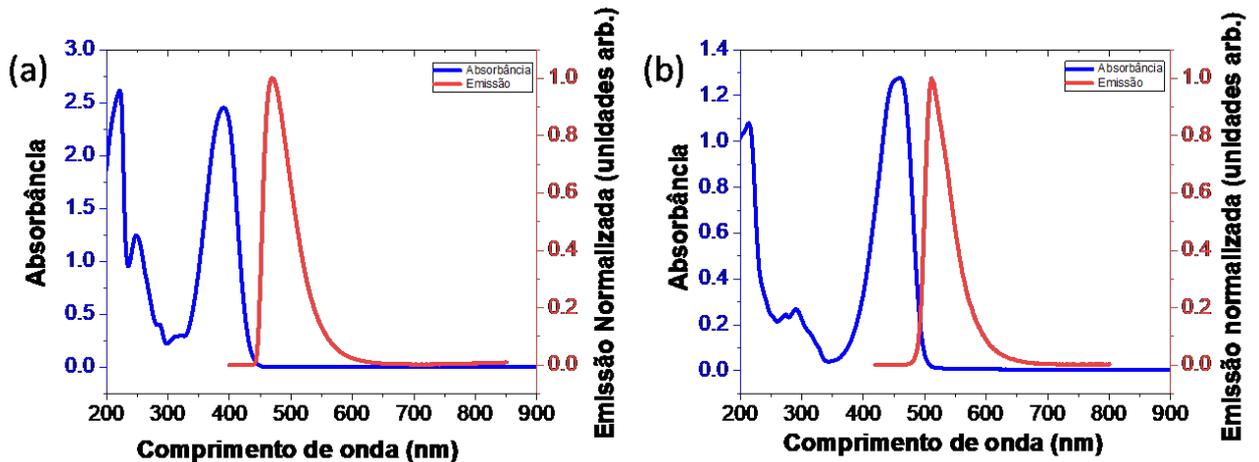


Figura 6 – Espectros lineares de absorção (linha azul) e emissão (linha vermelha) de a) C480 em etanol e b) C540 em etanol.

O processo de 2PL ocorre devido à escolha do comprimento de onda de excitação ($\lambda = 816$ nm) e portanto ($\frac{\lambda}{2} = 408$ nm) próximo da ressonância de dois fótons (Fig. Figura 6) para ambos corantes. Este processo é tipicamente comum em corantes sintéticos (ZHENG et al., 2013).

Um método utilizado para calcular os coeficientes de absorção multifotônica foi através da limitação óptica (MACIEL et al., 2001). A maior vantagem desse processo é a resposta à excitação da luz e alta transmissão sob baixa intensidade (MACIEL et al., 2001).

Usamos a montagem experimental (Fig. Figura 7) para analisarmos os efeitos de 2PA, um laser de Ti:Safira (816 nm, 120 fs, 76 MHz); as concentrações dos corantes C480 e C540 foram 10^{-4} M e $2,9 \times 10^{-4}$ M, respectivamente. Uma lente de 28,0 cm foi usada para focalizar a luz na amostra, gerando uma cintura de feixe no ponto focal de $25,0 \mu\text{m}$ e um comprimento de Rayleigh de $12,0 \text{ mm}$. Para analisar o processo de 2PA, usamos uma lente de 28,0 cm para focalizar o feixe transmitido em um medidor de energia (Coherent LM-45 HTD com atenuador 1000: 1); para o 2PL (Fig. Figura 8), coletamos a luz perpendicular à excitação por uma objetiva microscópica $4xNA = 0,10$ (OLYMPUS) e focado em um espectrômetro (RED TIDE - Ocean Optics). Por meio desses resultados foi possível calcular os coeficientes de 2PA (Tabela 1).

Calculamos o coeficiente linear α através da equação:

$$\alpha = 0,403Abs/L \quad (2.48)$$

onde Abs é a absorbância no comprimento de onda de excitação (Fig. Figura 6), e L é a espessura da cubeta em cm. Para o cálculo do coeficiente de absorção 2PA (β),

Amostra	$\alpha(cm^{-1})$	$\beta(cm/GW)$
C480 e C540	0,01	0,02

Tabela 1 – Coeficientes de absorção linear e não linear, em função do comprimento de onda da excitação em 816nm.

usamos a equação (2.40). Na Fig. Figura 9, temos os círculos azuis representando os resultados experimentais. A linha preta representa o ajuste linear considerando apenas o α na equação (2.40), e a linha vermelha representa o ajuste não linear, considerando os coeficientes α e β .

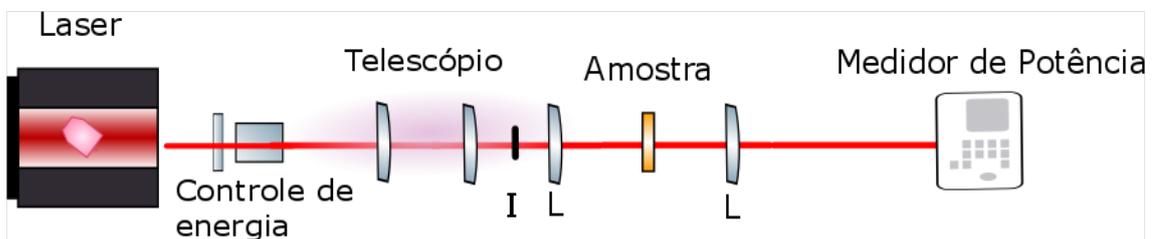


Figura 7 – Montagem experimental da Limitação Óptica.

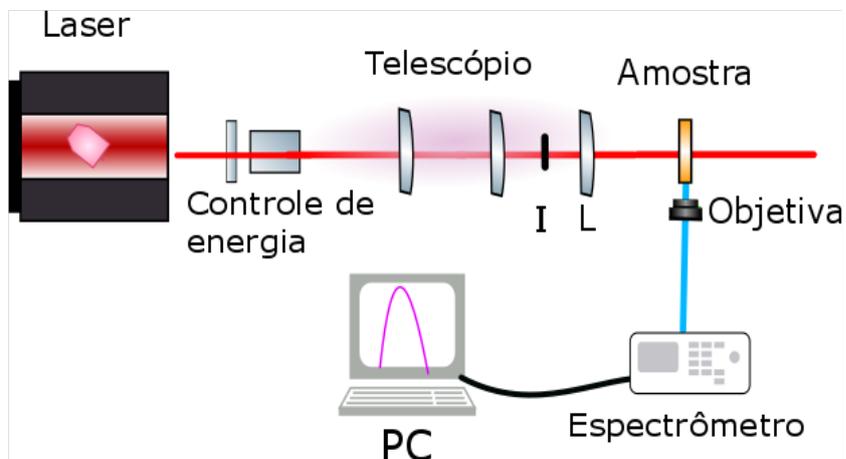


Figura 8 – Montagem experimental da emissão de 2PL.

Para um sistema molecular, a seção transversal de TPA (σ), descreve a eficiência de uma molécula no estado fundamental que possa ser excitada para um estado excitado pelo processo de absorção de dois fótons (TPA) (visto na seção 2.2.2). A seção transversal 2PA foi calculada usando a seguinte equação (MACIEL et al., 2001):

$$\sigma_{2PA} = \frac{\beta h\nu}{N_A C} \quad (2.49)$$

onde h é a constante de Planck, ν é a frequência da luz incidente, N_A é o número de Avogadro e C a concentração de corante. As unidades de medidas da seção transversal

são $GM(= 1 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s} / \text{fótons})$, referenciada a descoberta de Maria Goeppert-Mayer em 1931. Os valores obtidos foram os da Tabela 2.

Amostra	$\sigma(GM)$
C480	8.07
C540	2.80

Tabela 2 – Valores da seção de choque por 2PA.

Esses valores são compatíveis com a literatura (MAKAROV; DROBIZHEV; REBANE, 2008) e são pequenos porque a frequência incidente não está exatamente na ressonância 2PA.

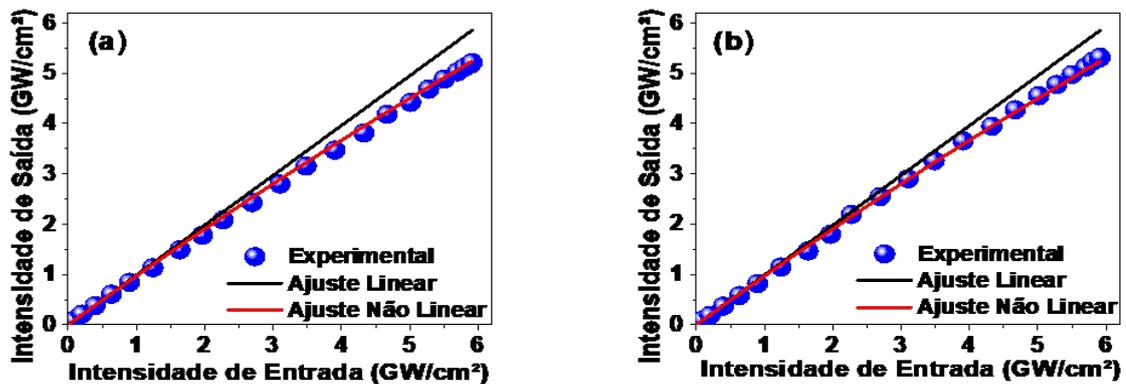


Figura 9 – Intensidade transmitida em função da intensidade incidente (a) C480 e (b) C540. Os círculos azuis são os resultados experimentais e a linha vermelha é o ajuste teórico de acordo com a equação 2.40.

Na Fig. Figura 10 (a,b) é mostrada o espectro da luminescência em função da intensidade incidente. Na Fig. Figura 10 (c,d) a inclinação das curvas $\text{Log}(\text{Intensidade-2PL})$ vs $\text{Log}(\text{Potência de entrada})$ mostra que esses processos são induzidos pela participação de dois fótons (Fig. Figura 10 (c,d)).

2.4.2 Luminescência induzida por absorção de três e cinco fótons na C540

Na Fig. Figura 6 podemos observar os picos de absorção das amostras C480 e C540; sendo assim, foi possível observar quais seriam os comprimentos de onda de excitação onde ocorreria os fenômenos de absorção e luminescência induzida por absorção de três e cinco fótons.

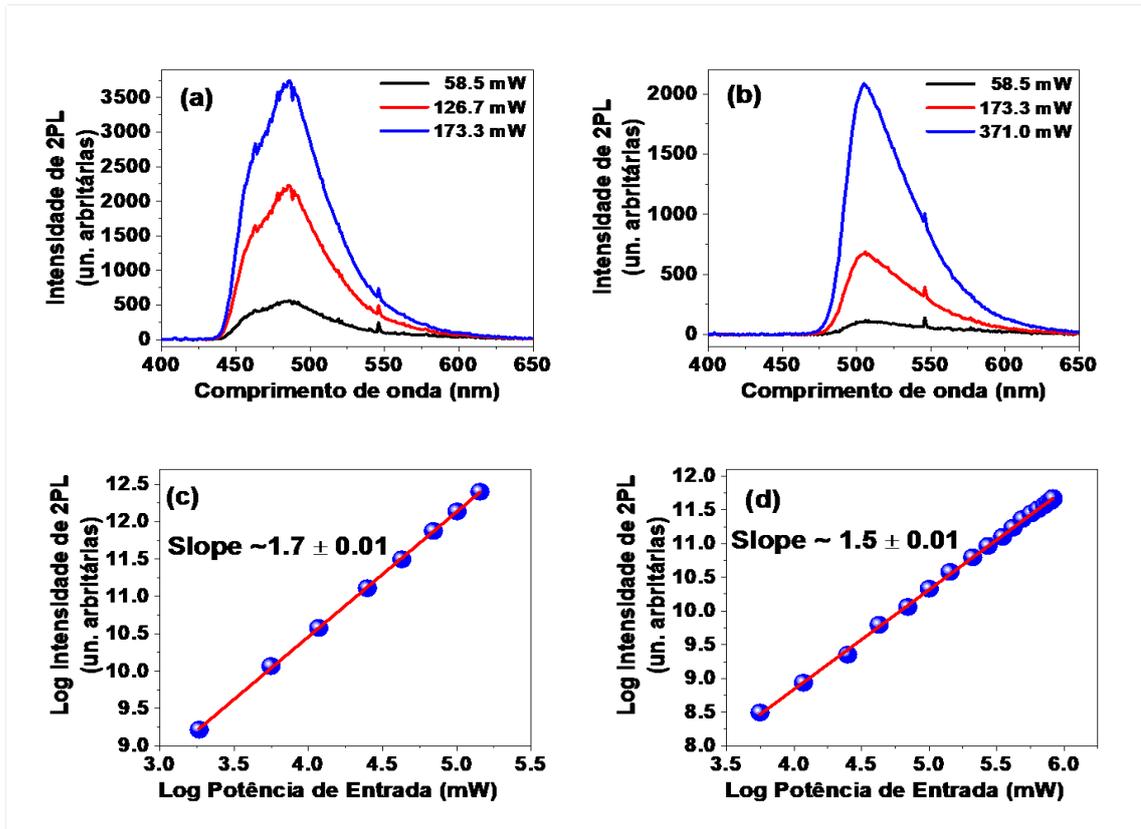


Figura 10 – Espectro de emissão devido ao processo 2PA para diferentes potências de entrada: (a) C480 e (b) C540. Logarítmo da intensidade da luminescência em função da intensidade de excitação. Os círculos azuis são os resultados experimentais e a linha vermelha é um ajuste teórico linear que fornece a inclinação da reta: (c) C480 e (d) C540 (Comprimento de onda de excitação: 816 nm).

Na Fig. Figura 10 estão representadas esquematicamente possíveis transições de absorção de três e cinco fótons. Para realização experimental focalizamos um laser de 1064 nm (7 ns, 10 Hz) na amostra C540 (concentração de $1,43 \times 10^{-3}$ M) com uma objetiva microscopia de 4x NA = 0.10 (Edmund).

A luminescência induzida (Fig. Figura 11) foi coletada perpendicularmente ao feixe de excitação usando uma lente convergente com 5 cm de distância focal e coletada pelo monocromador acoplado a uma fotomultiplicadora.

Pela Fig. Figura 13 (a) podemos analisar os espectros de 3PL e como comprovação da absorção de três fótons a Fig. Figura (c) apresenta uma dependência cúbica, ou seja: o gráfico da intensidade de 3PL em função da potência de entrada, indica uma inclinação de $3,1 \pm 0,2$. Na Fig. Figura (e) é mostrada o comportamento temporal das transições; um ajuste teórico foi realizado usando uma função exponencial e calculamos o tempo de vida dessa emissão: $12,8 \pm 0,3$ ns (equação 2.36).

Na Fig. Figura 13 (a) podemos ver um pequeno sinal centrado em 350 nm e esse sinal foi analisado separadamente como podemos ver na Fig. Figura 10 (b). O $\log(\text{Intensidade})$

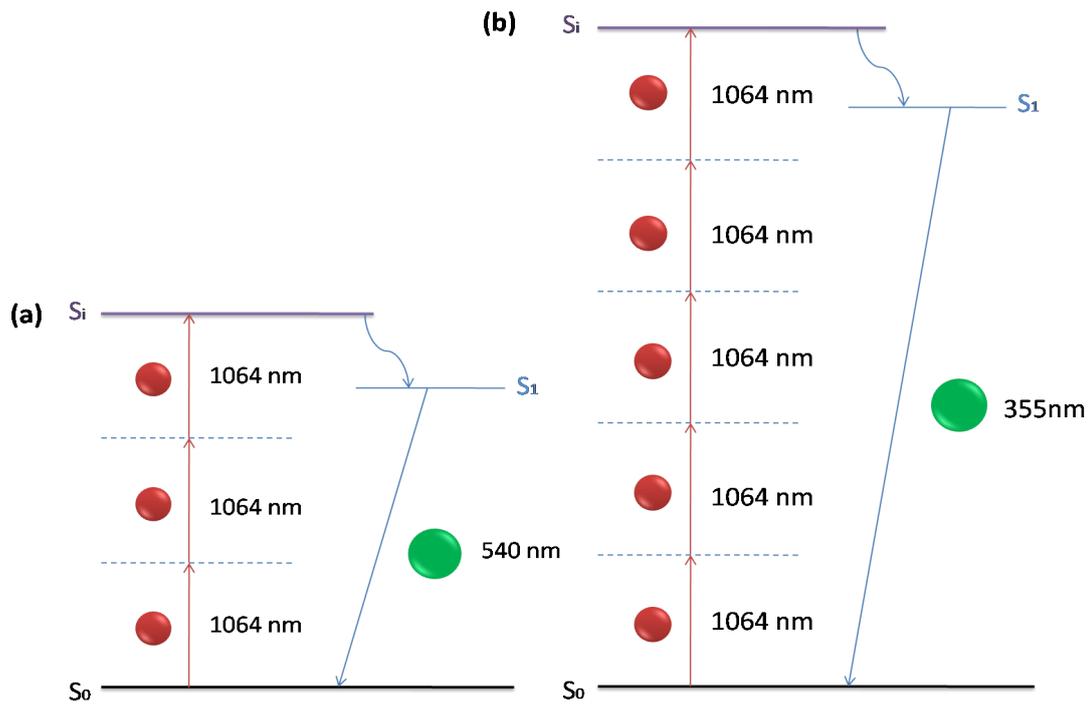


Figura 11 – Níveis de energias da fotoluminescência induzida por (a) 3PA e (b) 5PA.

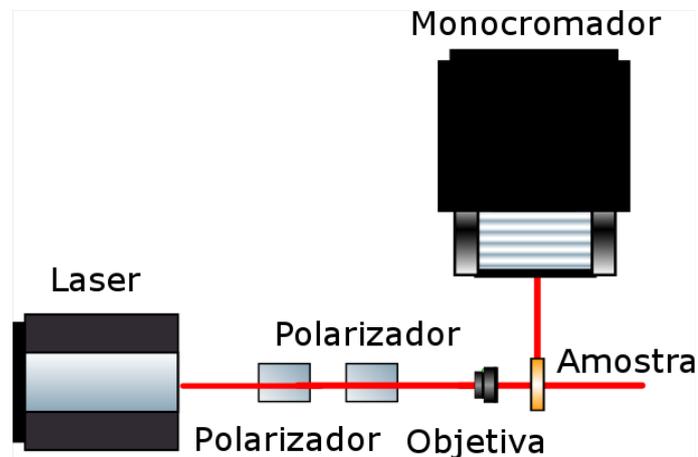


Figura 12 – Montagem experimental para os fenômenos de 3PL e 5PL.

de 3PL) vs $\log(\text{Potência de entrada})$ é mostrado na Fig. Figura (d). Através do ajuste teórico (linha vermelha), obtemos o valor do coeficiente de inclinação de $5,1 \pm 0,3$, indicando um processo com a participação de cinco fótons. Na Fig. Figura (f) podemos ver o comportamento temporal, dado por um ajuste teórico exponencial, com isso temos o tempo de vida do estado excitado de $11,6 \pm 0,3$ ns. Observamos 3PL e 5PL apenas no corante C540, possivelmente por ser mais eficiente que a C480 (DREXHAGE, 1976).

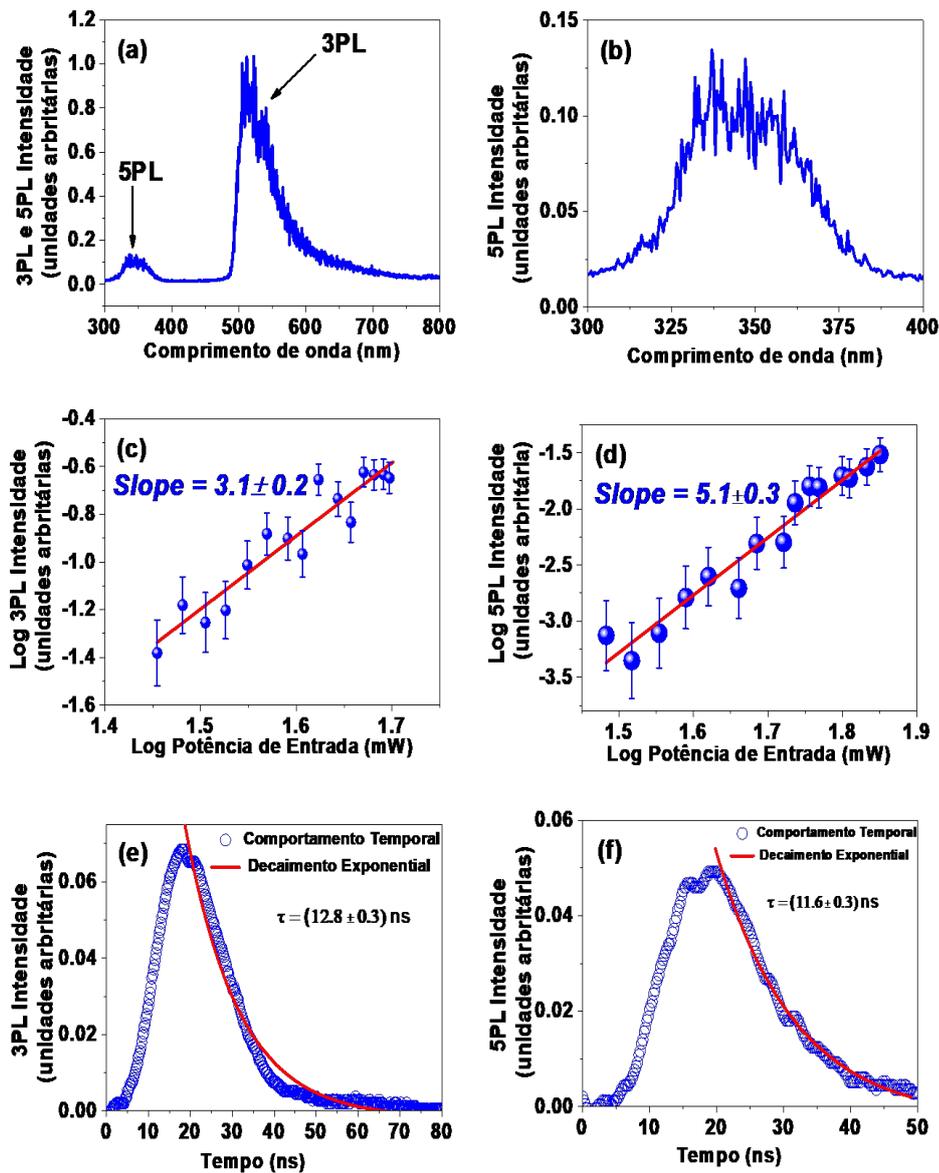


Figura 13 – Espectro da luminescência induzida por comprimento de onda de excitação em 1064 nm. (a) 3PL e 5PL e (b) 5PL. Figuras (c) Log (intensidade 3PL) e (d) Log (intensidade 5PL) em função do log (potência de entrada). Vida útil de emissão de (e) 3PL e (f) 5PL.

Portanto, por meio do experimento de limitação óptica, calculamos os coeficientes de absorção linear e não linear de dois fótons e com esses resultados também calculamos a seção de choque por absorção de dois fótons. Com o estudo da fotoluminescência, observamos os fenômenos de fotoluminescência induzida por absorção não linear de 2PA nas C480 e C540. No corante C540 observamos pela primeira vez os fenômenos de fotoluminescência induzida por absorção não linear de 3PA e 5PA. Também foi possível calcular o tempo de vida do estado excitado da C540.

3 AUTOMODULAÇÃO DE FASE ESPACIAL

3.1 INTRODUÇÃO

A Óptica Não Linear é um dos ramos da Óptica que estuda a interação da luz com a matéria onde suas propriedades ópticas são modificadas pela presença da luz (ZILIO, 2009). Embora já se tinha um conhecimento de propriedades da óptica linear como, constante dielétrica e susceptibilidade, o estudo da Óptica Não Linear só veio a iniciar após a invenção do laser. Efeitos ópticos não lineares podem ser observados quando o campo elétrico da luz atinge um valor de: 10^8 V/cm. Precisa-se de intensidades ópticas em torno de 10^{13} W/cm² para produzir campos dessa magnitude. Intensidades tão altas quanto essas podem ser alcançadas através de lasers potentes (FOX, 2005).

Esses processos foram observados experimentalmente no início da década de 60 (MAIMAN, 1960), com o surgimento dos lasers. Por meio da Óptica Não Linear conseguimos explicar fenômenos tais como: geração de segundo harmônico, geração de terceiro harmônico, geração de soma de frequências, oscilação óptica paramétrica, retificação óptica, sólitons ópticos, entre outros (SHEN, 1984). Com os avanços da Óptica Não Linear, os avanços tecnológicos começaram a surgir com dispositivos inteiramente fotônicos deixando de lado outros equipamentos que são mais lentos e consomem mais energia.

3.2 FEIXES GAUSSIANOS

Os lasers, de uma maneira geral, fornecem feixes próximos do que se chama de feixe gaussiano cujo perfil transversal de intensidade luminosa é descrito por uma função gaussiana. A Fig. Figura 14 representa o perfil de um feixe gaussiano focalizado. No caso de um feixe gaussiano ideal (limitado pela difração), tal perfil é determinado unicamente por dois parâmetros: o comprimento de onda λ e a cintura w_0 .

A cintura do feixe w_0 é a medida do raio do feixe em $z = 0$ (plano de focalização), onde o raio é definido a $1/e^2$ da intensidade máxima central. A partir desse parâmetro (e do comprimento de onda), os outros parâmetros que descrevem a geometria do feixe são determinados. Isso inclui o comprimento de Rayleigh z_R (distância a partir do foco para a qual a área da seção transversal do feixe é dobrada), o ângulo de divergência assintótico θ e o raio do feixe $w(z)$ ao longo do eixo z . Tais parâmetros têm suas interpretações geométricas indicadas na Fig. Figura 14 e se relacionam de acordo com as expressões abaixo:

Raio do feixe:

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2} \quad (3.1)$$

Ângulo de divergência:

$$\text{tg}(\theta/2) = \frac{w_0}{z_R} \quad (3.2)$$

Comprimento de Rayleigh:

$$z_R = \frac{\pi w_0^2}{\lambda} \quad (3.3)$$

Outros dois parâmetros relevantes são o raio de curvatura das frentes de onda do feixe $R(z)$, e a fase de Gouy, $\phi(z)$, dados por:

Raio de curvatura:

$$R(z) = z + \frac{z_R^2}{z} \quad (3.4)$$

Fase de Gouy:

$$\phi(z) = \text{tg}^{-1}(z/z_R) \quad (3.5)$$

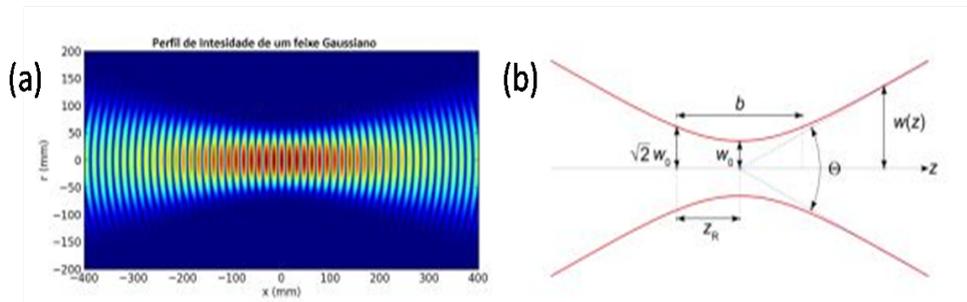


Figura 14 – (a) Propagação de um feixe gaussiano focalizado, as cores indicam a intensidade (vermelho = mais intenso). (b) Envoltória do perfil do feixe gaussiano focalizado, onde w_0 é o raio da cintura, Θ é ângulo de divergência e z_R é o comprimento de Rayleigh.

O feixe gaussiano é uma solução particular da equação de Helmholtz (parte espacial da equação de ondas) dentro da aproximação paraxial. A fase de Gouy aparece naturalmente na solução da equação paraxial de Helmholtz e é ligada à difração, sendo responsável por uma variação de fase de onde z pode variar de $-\infty$ a $+\infty$.

A expressão completa envoltória espacial do campo elétrico de um feixe gaussiano é dada por:

$$E(x, y, z) = E_0 \frac{w_0}{w(z)} \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{w^2(z)}\right) \exp\left(-k \frac{x^2 + y^2}{2R(z)}\right) \exp(-ikz) \exp(i\phi(z)) \quad (3.6)$$

Onde:

- E_0 = amplitude do campo;
- k = número de onda;
- x, y = coordenadas cartesianas transversais.

3.3 ÍNDICE DE REFRAÇÃO NÃO LINEAR

Quando a luz com alta intensidade se propaga através de um meio, isso causa efeitos não lineares. O mais simples deles é o efeito Kerr, se n_2 for positivo, ocorre um aumento no índice de refração na proporção da intensidade óptica (WEBER; MILAM.; SMITH, 1978).

$$n = n_0 + n_2 I \quad (3.7)$$

onde n_0 é o índice de refração linear, e n_2 é o índice de refração não linear. Usualmente, os índices não lineares são medidos para luz polarizada linearmente.

Para um material não linear a polarização P induzida no meio dependerá do campo elétrico E^{n+1} , onde n é inteiro e positivo, temos a polarização (na aproximação escalar), expressa pela seguinte equação:

$$P(\omega) = \epsilon_0 \chi^{(1)} E(\omega) + \epsilon_0 \chi^{(2)} E(\omega) E(\omega) + \epsilon_0 \chi^{(3)} E(\omega) E(\omega) E(\omega) + \dots \quad (3.8)$$

onde ϵ_0 é a permissividade do vácuo e χ é o tensor susceptibilidade elétrica do meio. Podemos escrever essa relação para o i -ésimo componente do vetor P , expresso como:

$$P_i(\omega) = \epsilon_0 \sum_{j=1}^3 \chi_{ij}^{(1)} E_j(\omega) + \epsilon_0 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \chi_{ijk}^{(2)} E_j(\omega) E_k(\omega) + \epsilon_0 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 \chi_{ijkl}^{(3)} E_j(\omega) E_k(\omega) E_l(\omega) \quad (3.9)$$

Considerando que a luz possui polarização linear, assim, o campo elétrico é dado da seguinte forma: $E(\omega) = E(\omega) e^{-i\omega t} + c.c.$, assim temos que a polarização total é dada por:

$$P^{Total}(\omega) = \epsilon_0 \chi^{(1)} E(\omega) + 2\epsilon_0 \chi^{(2)} E(\omega) E(\omega) + 3\epsilon_0 \chi^{(3)} |E(\omega)|^2 E(\omega) + \dots \quad (3.10)$$

Consideramos um meio centrossimétrico com não linearidade de terceira ordem:

$$P(\omega) \cong \epsilon_0 \chi^{(1)} E(\omega) + 3\epsilon_0 \chi^{(3)} |E(\omega)|^2 E(\omega) \quad (3.11)$$

$$P(\omega) \equiv \epsilon_0 \chi_{ef} E(\omega) \quad (3.12)$$

Introduzimos a suscetibilidade efetiva, sendo:

$$\chi_{ef} = \chi^{(1)} + 3\epsilon_0 \chi^{(3)} |E(\omega)|^2 \quad (3.13)$$

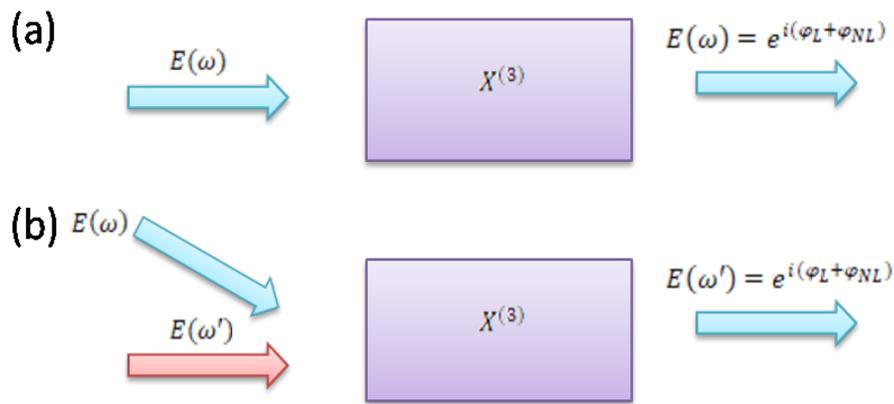


Figura 15 – Duas maneiras de medir o índice de refração dependente da intensidade. Em (a) um intenso feixe de luz modifica sua própria propagação, enquanto na parte (b) um intenso feixe de luz influencia a propagação de um feixe menos intenso.

A equação da intensidade é dada por:

$$I = 2E(\omega)E(\omega)^* = 2|E(\omega)|^2 \quad (3.14)$$

E pelas equações (3.7) e (3.14):

$$n_0 = (1 + \chi^{(1)})^{1/2} \quad (3.15)$$

$$n_2 = \frac{3\chi^{(3)}}{4n_0} \quad (3.16)$$

Conseguimos relacionar o índice de refração linear em função do tensor susceptibilidade de primeira ordem; e o índice de refração não linear em função do tensor susceptibilidade de terceira ordem.

Pela Fig. Figura 15, temos duas maneiras de medir o índice de refração dependente da intensidade. Na letra (a) temos um único feixe que atravessa um material que possui uma susceptibilidade não linear de terceira ordem, sem a mudança da frequência. Na letra (b) temos dois feixes diferentes, um dos feixes com uma amplitude $E(\omega)$, levando a uma modificação do índice de refração experimentado por uma onda fraca de amplitude $E(\omega')$.

3.4 AUTOMODULAÇÃO DE FASE ESPACIAL

Observamos o fenômeno de Automodulação de Fase Espacial (do inglês: Spatial Self-Phase Modulation - SSPM) por meio de um feixe gaussiano incidente sobre as amostras Cumarinas C480 e C540 dissolvidas em etanol. As amostras por sua vez, apresentaram uma absorção de dois fótons, onde foi possível descrever o fenômeno SSPM. No momento em que um feixe muito intenso atravessa uma amostra e muda o seu índice de refração,

gera-se uma variação na fase do feixe resultando em um padrão de interferência formado por um conjunto de anéis na região do "campo distante" (NASCIMENTO et al., 2006).

No nosso caso, estamos usando um feixe com uma alta taxa de repetição e com isso não há tempo para que a amostra atinja uma temperatura de equilíbrio entre a chegada de um pulso e outro; portanto, cada pulso vai aquecendo a amostra gerando assim um efeito térmico acumulativo, além do efeito não linear eletrônico descrito pela susceptibilidade de terceira ordem. Este efeito térmico é dominante nesta experiência. O índice de refração n de um material geralmente é função do comprimento de onda λ e da temperatura T . Assim, o aquecimento do meio seguindo um padrão espacial específico leva a uma mudança no índice de refração (RIBEIRO et al., 2019).

A interação entre o feixe e o meio não linear produz uma configuração de anéis que podem ser observados no plano de detecção no campo distante. Temos que a componente complexa do campo elétrico é dada através de:

$$E(r, z_0) = E(0, z_0) \exp\left(\frac{-r^2}{w_p^2}\right) \exp\left(\frac{ik_0}{2R}\right) \quad (3.17)$$

onde r é a coordenada radial, z_0 é a posição do plano de entrada do meio, k_0 , é o número de onda do espaço livre, w_p é o raio do feixe no plano de entrada do meio, R é o raio de curvatura da frente de onda. Supondo que o meio é fino o suficiente para que, na propagação através do meio o único efeito relevante seja a mudança de fase do campo, concluímos que a fase na saída do meio pode ser dada como:

$$\phi(r) = \frac{k_0 r^2}{2R} + \Delta\phi(r) \quad (3.18)$$

Nesta equação, o primeiro termo corresponde a contribuição da curvatura da frente de onda. O segundo termo é a contribuição da variação de fase não linear relacionado com a intensidade dependente do índice de refração do material. Supondo que o índice de refração varia como $\Delta n(z, r) = n_2 I(z, r)$, e essa mudança é praticamente independente da coordenada de propagação (aproximação de um material fino), então temos:

$$\Delta\phi(r) = k_0 \int_{z_0}^{z_0+L} \Delta n(z, r) dz \approx \Delta\phi_0 \exp\left(\frac{-2r^2}{w_p^2}\right) \quad (3.19)$$

onde $\Delta\phi_0 = k_0 \Delta n(z_0, 0) L$ é o pico de variação de fase não linear induzida pelo feixe. O campo elétrico complexo de saída após a cubeta é dado por:

$$E(r, z_0 + L) = E(0, z_0) \exp\left(\frac{-r^2}{w_p^2}\right) \exp\left(\frac{-\alpha L}{2}\right) \exp(-i\phi(r)) \quad (3.20)$$

onde $\alpha = 0,403 Abs/L$ é o coeficiente de absorção linear.

Finalmente, o padrão de distribuição de campo é obtido por meio da integral de difração de Fresnel-Kirchhoff de espaço livre na aproximação de Fraunhofer que, para um

campo radialmente simétrico, torna-se uma transformação de Hankel ou Fourier-Bessel do campo (BORN; WOLF, 1999), (DENG et al., 2005a):

$$I = \left| \frac{1}{i\lambda D} \right|^2 \left| \iint_0^\infty \int_0^{2\pi} E(0, z_0) \exp\left(\frac{\alpha L}{2}\right) \exp(-ik_0 r \theta \cos\phi) \exp\left(-\frac{r^2}{w_p^2} - i\phi(r)\right) r dr d\phi \right|^2 \quad (3.21)$$

Temos a função de Bessel dada pelas equações:

$$J_0(x) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp(ix \cos\phi) d\phi = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp(-ix \cos\phi) d\phi \quad (3.22)$$

Assim, podemos escrever a equação (3.22) como:

$$I(\rho) = I_0 \left| \int_0^\infty J_0(k_0 \theta r) \left[\exp\left(\frac{-r^2}{w_p^2}\right) - i\phi(r) \right] r dr \right|^2, \quad (3.23)$$

Onde $J_0(x)$ é a função de Bessel de ordem zero do primeiro tipo, θ é o ângulo de difração de campo e ρ é a coordenada radial no plano de observação de campo. Na aproximação paraxial, a distância do plano de saída do meio ao plano de observação de campo D está relacionada à coordenada radial e ao ângulo de difração por $\rho = D\theta$. O parâmetro I_0 , dado por:

$$I_0 = 4\pi^2 |E(0, z_0) \exp(-\alpha L/2) / i\lambda D|^2 \quad (3.24)$$

essas equações estão descritas no Apêndice A.

Quando um feixe de luz é convergente no plano z_0 , o raio da curvatura da frente de onda é negativo, enquanto que se o feixe é divergente, o raio é positivo. Além disso, quando o feixe é transmitido através do meio linear, o deslocamento de fase induzido também pode ser negativo ou positivo de acordo, se o meio for auto-desfocalização ou auto-focalização, respectivamente. Dois tipos diferentes de padrão de campo podem ser observados para as diferentes combinações dos sinais das mudanças de fase linear e não linear. O primeiro deles ocorre quando eles apresentam sinais diferentes: ou seja, para um feixe divergente em meio autofocalizador ($R > 0, \phi < 0$) ou para um material autodesfocalizador e feixe convergente ($R < 0, \phi > 0$).

Nas duas situações, um padrão de anéis é definido e observado o número de anéis brilhantes (N) aumenta linearmente com o aumento da mudança de fase não linear, $N = \frac{|\Delta\phi_0|}{2\pi}$, ou expressado de outra forma, com o aumento da intensidade do laser. O anel de difração externo é mais espesso e brilhante, e a separação entre os anéis adjacentes também aumenta gradualmente a partir do centro escuro do padrão em direção à área mais externa.

3.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

No estudo do fenômeno SSPM, utilizamos um laser de estado sólido de Ti:Safira. Esse cristal é uma safira Al_2O_3 dopado com íons Ti^{3+} . Sua estrutura atômica permite que os íons de titânio apresentem um grande número de níveis vibracionais que dependem da separação entre o titânio e o oxigênio. O laser que usamos emite um comprimento de onda de 816 nm, uma taxa de repetição de 76 MHz e com duração de pulsos de 120 femtosegundos se propagando até a amostra (Fig. Figura 20). Efeitos de SSPM foram gerados através das variações da intensidade do controlador de energia na saída do laser. Efeitos térmicos também contribuíram para o SSPM.

Decidimos fazer os experimentos com os corantes sintéticos cumarina 480 e 540 (fabricados pela Exciton Chemical Co.), dissolvidos em etanol com as concentrações de $1,0 \times 10^{-4}M$ e $2,9 \times 10^{-4}M$ respectivamente. Utilizamos essas moléculas, porque elas possuem uma alta absorção óptica (MIRANDA, 2001). Os números 480 e 540 estão relacionados com o comprimento de onda no qual o material fluoresce. As cumarinas fazem parte dos metabólitos denominados como benzopiranonas e são classificadas como heterosídeos. São usadas nas indústria farmacêuticas, em cosméticos e em aromatizantes. No grupo das cumarinas, em sua estrutura química há um anel benzênico fundido com uma lactona e seu nome de acordo com a IUPAC é 1,2-benzopirona ou 2H-1- benzopir-2-ona. Podemos apresentar a estrutura da molécula através da Fig. Figura 16, onde a estrutura da C480 é dada por: $C_{16}H_{17}NO_2$ e pela C540: $C_{20}H_{18}N_2O_2S$.

Observamos um padrão de interferência de anéis concêntricos na “região de campo distante” devido ao feixe gaussiano que se propaga dentro da solução do corante e estudamos o efeito variando a intensidade do laser. O comportamento foi induzido pela absorção de dois fótons, e o padrão de interferência foi descrito pela equação de Fresnel-Kirchhoff (3.24).

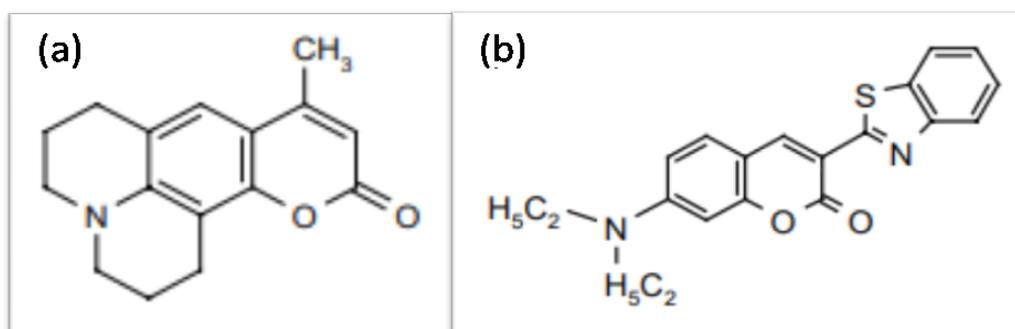


Figura 16 – Estrutura química dos corantes: (a) C480 e (b) C450.

3.5.1 Caracterização do feixe Gaussiano

Para observarmos o fenômeno SSPM precisamos de um perfil transversal Gaussiano. Sendo assim, utilizamos um método de caracterização do perfil do feixe usando o sistema representado na Fig. Figura 17. Na saída do laser de Ti:Safira (816 nm, 76 MHz, 120 fs), foi montado um controlador de intensidade que consiste em uma placa de meia onda e de um polarizador. Em seguida usamos um conjunto de lentes convergentes com distâncias focais de 2,5 cm e 5,0 cm no intuito de deixarmos o perfil transversal do feixe colimado. Para focalizarmos o feixe na amostra, utilizamos uma lente convergente com distância focal de 28,0 cm. Através dessa montagem, analisamos o perfil do feixe, por meio de uma varredura do perfil, com uma câmera DCC1545M da Thor Labs, onde capturamos as imagens do feixe. Após a caracterização, notamos que o perfil do feixe Gaussiano não era exatamente Gaussiano (Fig. Figura 18).

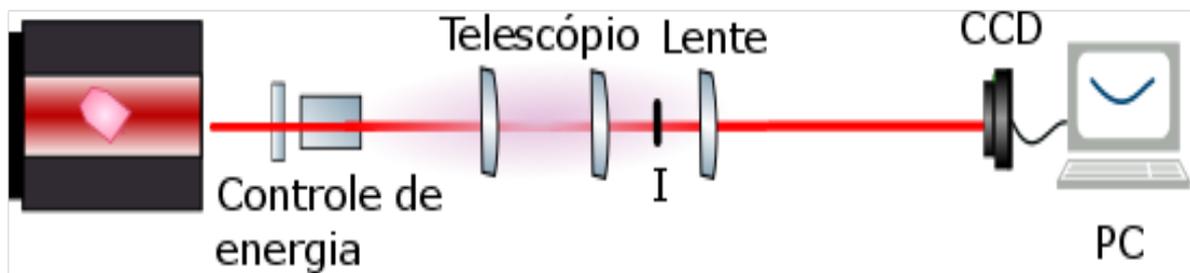


Figura 17 – Montagem experimental da caracterização do feixe.

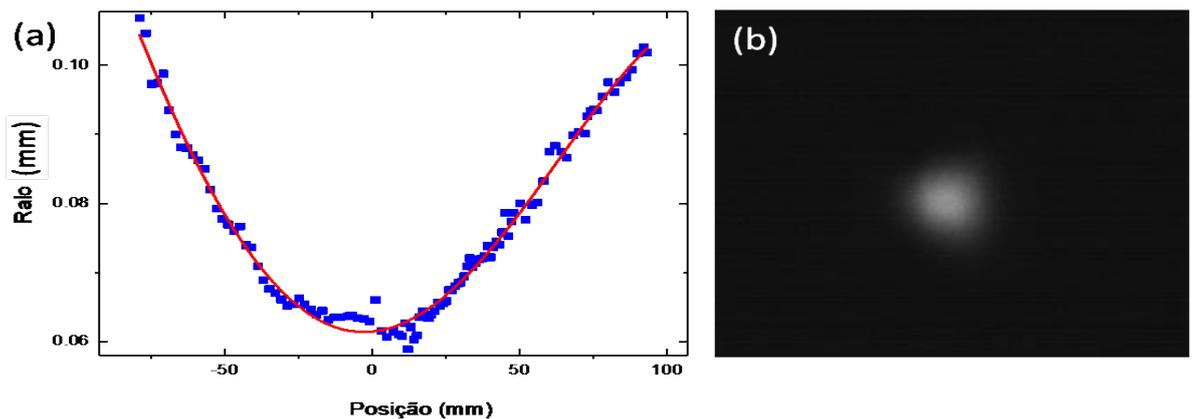


Figura 18 – (a) Gráfico do perfil transversal do feixe Gaussiano, medidas experimentais (quadrados azuis), ajuste teórico (linha vermelha) e (b) imagem do perfil.

Sendo assim, para o cálculo do comprimento de Rayleigh, utilizamos do fato que a área da seção transversal do feixe em z_R (A_1 e A_2) é duas vezes o raio no foco (A_0). Através da equação da área:

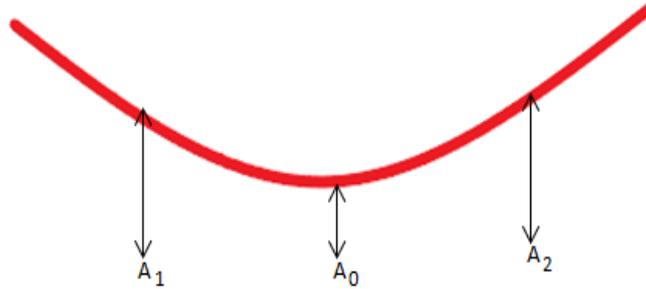


Figura 19 – Desenho utilizado para o cálculo do z_R .

$$A_0 = \pi r^2 \quad (3.25)$$

Onde $r = w_0$:

$$A_0 = \pi = w_0^2 A_1 = A_2 = 2A_0 w_1 = \sqrt{2} w_0 \quad (3.26)$$

Com essas equações conseguimos calcular o comprimento de Rayleigh, dado no valor de: $Z_R = 24mm$.

3.6 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A Fig. Figura 20 mostra a montagem experimental para observação do SSPM. O telescópio, composto por duas lentes convergentes com distância focal de 5,0 cm e 10,0 cm, sendo necessário para deixarmos o feixe colimado. Usamos uma íris para suavizar o perfil do feixe, tornando-o gaussiano. Logo após a saída do telescópio usamos uma lente convergente de 28,0 cm para o feixe ser focalizado na amostra. Fizemos análises com as cubetas de quartzo de 1,0 e 2,0 cm, com a cubeta montada sobre um transladador micrométrico para termos uma variação precisa do feixe se propagando pelo comprimento de Rayleigh. O feixe de saída da face da cubeta está a uma distância D da câmera.

A Fig. Figura 21 apresenta os padrões de difração gerados quando a amostra está localizada em: $z = -16,35$ mm (a), (d); $z = -6,00$ mm (b), (e); $z = 6,00$ mm (c), (f), para uma intensidade de $4,0 \text{ GW/cm}^2$. O ponto focal corresponde a $z = 0$ e $z < 0$ ($z > 0$) antes (depois) do foco. Sabe-se que quando um feixe convergente (divergente) atravessa um meio auto-desfocalizador gera padrões de difração com um brilho (escuro) no centro (??), (DENG et al., 2005b). Esses resultados sugerem que ambas as amostras se comportam como lentes divergentes, ou seja, apresentam índices de refração não linear negativos. Este é o resultado esperado pois a não linearidade térmica produz uma variação negativa no índice de difração.

Observamos também que o número de anéis cresce linearmente com a intensidade do laser. Como mencionado anteriormente o efeito de automodulação de fase surge devido a uma variação no índice de refração da amostra (Δn) que depende da intensidade I e

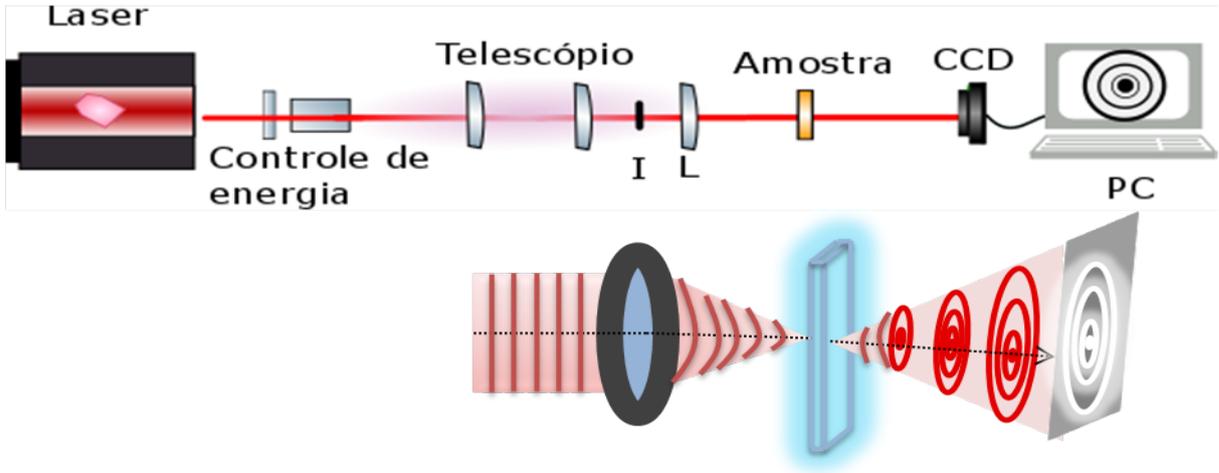


Figura 20 – Montagem experimental do SSPM.

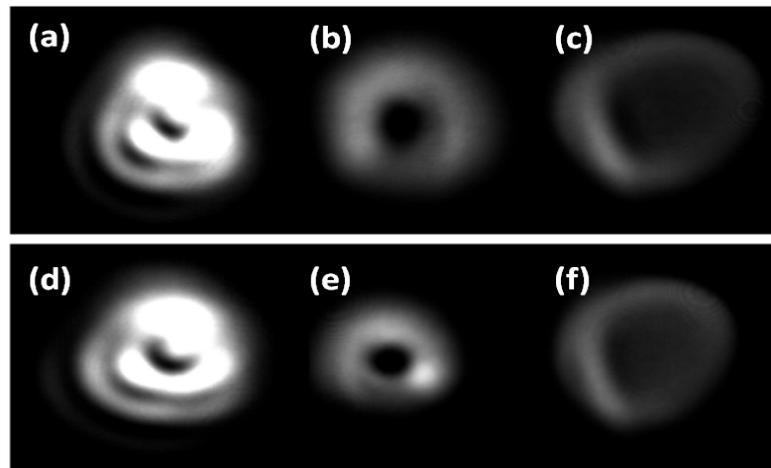


Figura 21 – (a), (b) e (c) C480; e (d), (e) e (f) C540.

da temperatura da amostra. Essa variação no índice de refração produzirá uma mudança de fase no pulso, levando a uma alteração no espectro de frequência do pulso. Temos a seguinte equação do índice de refração em função da intensidade:

$$n(I) = n_0 + n_{2T}I \quad (3.27)$$

onde n_0 é o índice de refração linear e n_{2T} é o índice de refração não linear devido à variação de temperatura.

Para o cálculo do n_{2T} usamos a equação (NEUPANE; TABIBI; SEO, 2020):

$$n_{2T} = \frac{N\lambda}{LI_p} \quad (3.28)$$

onde N é o número de anéis, n_{2T} é o índice de refração não linear térmico, L é a largura da cubeta, I_p é a intensidade de pico e λ é o comprimento de onda. Para o cálculo da

intensidade usamos a equação:

$$P_p = \frac{\bar{P}}{t\tau} \quad (3.29)$$

onde P_p é a potência pico, \bar{P} é a potência média, t é a duração do pulso do laser e τ é a taxa de repetição do laser. Assim, conseguimos calcular a intensidade de pico do laser:

$$I_p = \frac{2P_p}{A} = \frac{2\bar{P}}{\pi w_0^2} \quad (3.30)$$

onde A é a área do feixe e w_0 a cintura do feixe. Assim conseguimos calcular os índices de refração não linear térmico da Fig. Figura 21 conforme indicado na Tabela 3:

Amostra	$n_{2T}(cm^2/GW)$
C480	$-9,4 \times 10^{-5}$
C540	$-11,8 \times 10^{-5}$

Tabela 3 – Índice de refração não linear dos corantes.

A Fig. Figura 22 mostra o número de anéis de difração (círculos azuis) em função da intensidade. A linha vermelha foi obtida com base na aproximação de Fraunhofer da integral de difração de Fresnel-Kirchhoff, dada pela equação (3.24) e descrita no Apêndice A.

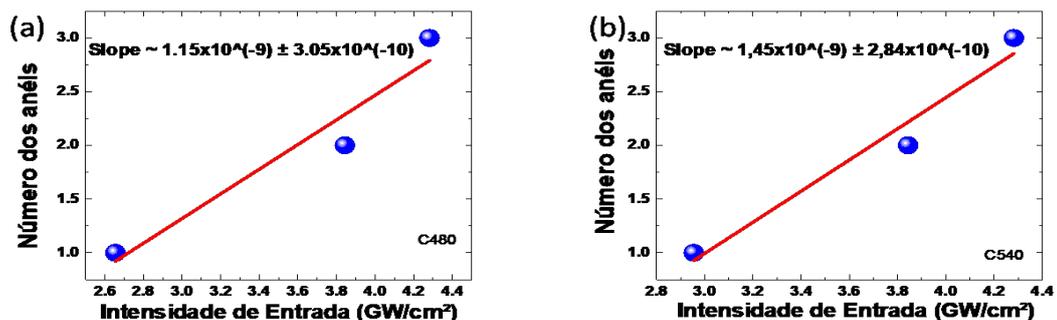


Figura 22 – Números dos anéis em função da intensidade de entrada. Os círculos azuis são as medidas experimentais e as linhas vermelhas o ajuste teórico; (a) C480 e (b) C540.

Usando a equação (3.24), fizemos uma simulação usando o programa Matlab (Fig. Figura 23), sendo possível analisar os formatos dos anéis com o aumento da intensidade.

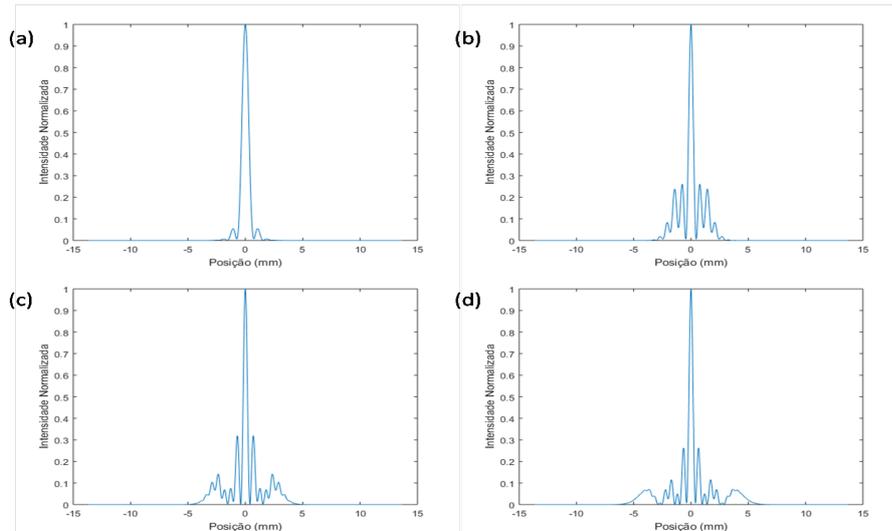


Figura 23 – Distribuição da intensidade em função da posição.

Na Fig. Figura 22, podemos ver um padrão de difração de um feixe gaussiano com sua respectiva distribuição de intensidade. O intuito dessa simulação era demonstrar as diferenças entre as distribuições de intensidades teóricas e experimentais. Infelizmente, não foi possível demonstrar essas diferenças, tivemos uma incompatibilidade com os resultados experimentais.

Podemos concluir nesse segundo trabalho, que foi possível investigar os anéis de difração induzidos por absorção de 2PA em ambos corantes C480 e C540. Também, calculamos os índices de refração não linear devido a variação térmica n_{2T} dos mesmos.

Como perspectivas, pretendemos repetir a experiência do SSPM mudando a montagem como mostrado na Fig. Figura 24, com a finalidade de obter um perfil de difração simétrico e evitar distorção (assimetria) no perfil do feixe difratado produto do efeito de convecção térmica induzida pelo aquecimento da mostra com laser (WANG et al., 2014), (KARIMZADEH, 2002), com as perspectivas desses resultados serem comparados com a simulação teórica.

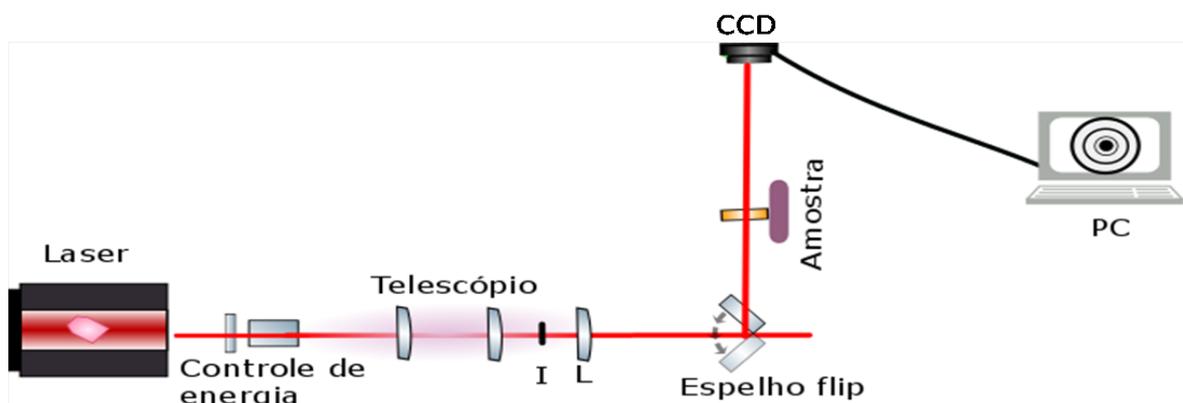


Figura 24 – Nova montagem do SSPM.

4 LASERS ALEATÓRIOS

4.1 INTRODUÇÃO

Desde a descoberta dos lasers em 1960 (MAIMAN, 1960), os caminhos da pesquisa básica à aplicada tiveram um alto impacto social, principalmente em comunicações ópticas e biofotônica. Geralmente lasers que são bombeados opticamente dependem da excitação de um fóton, cuja energia excita o meio de ganho que está inserido dentro de uma cavidade do tipo Fabry-Perot, e a emissão do laser ocorre em energias inferiores à energia de excitação. A ação do laser requer excitação acima de determinado limiar, para o qual o ganho óptico devido à inversão da população entre dois níveis de energia é maior que as perdas da cavidade (SIEGMAN, 1986). Pesquisadores em busca de produzir novos lasers, exploraram o laser de conversão ascendente, pelo qual foram demonstrados processos diretos de excitação de multifótons em diferentes materiais a laser (HE et al., 2003). A emissão estimulada direta em corantes a laser foi demonstrada por excitação direta de três fótons (GOMES et al., 2014) e, por excitação direta de cinco fótons (ZHENG et al., 2013).

Uma nova forma de laser é conhecida como Lasers Aleatórios (do inglês: Random Lasers - RLs). Os RLs diferem dos lasers convencionais, pois eles não possuem cavidades ópticas convencionais; a ação laser é fornecida através do espalhamento múltiplo da luz em um meio amplificador desordenado.

Os estudos do RLs iniciaram em 1967 por Letokhov e colaboradores (LETOKHOV, 1967), após essa contribuição, inúmeras pesquisas mostraram diferentes materiais e arquiteturas que podem fornecer esse mecanismo. Foram verificadas experimentalmente a emissão de RLs devido à espalhamento em um meio de ganho usando nanopartículas de TiO_2 em solução com a Rodamina 640 (LAWANDY et al., 1994), emissão RL em pós (CAO et al., 1999), cristais fotônicos (LIU et al., 2014), e nanopós de terras raras (ZHANG, 2013).

Neste capítulo, relatamos os princípios básicos de um laser convencional e a adaptação do surgimento dos RLs.

4.2 LASERS CONVENCIONAIS

Como marco inicial do surgimento da mecânica quântica em 1901, Max Planck introduziu o conceito de quantização de energia com sua teoria da radiação do corpo negro, em estudos relacionados com a luz emitida pelos corpos quentes. Na época o intuito era realizar os cálculos apenas da radiação produzida pela agitação térmica do corpo. Em 1905 o conceito de *quantum* introduzido por Planck foi generalizado por Albert Einstein em sua descrição do efeito fotoelétrico (EINSTEIN, 1905), rendendo em seu Nobel em 1921. Em 1917 Einstein publicou um artigo sobre "*A teoria quântica da radiação*" (EINSTEIN, 1916), Einstein introduziu o conceito de emissão estimulada que ocorre quando átomos

excitados são expostos à uma radiação ressonante com fótons de energia igual à diferença de energia entre o nível excitado e um nível de menor energia. O aumento da probabilidade é devido a densidade espectral da radiação que promove a emissão estimulada e os fótons emitidos têm exatamente a frequência, direção e fase dos fótons que os estimularam. Esse processo pode se repetir se os fótons emitidos estimularem mais fótons a partir de outros átomos excitados, resultando em um processo em cascata. Esse fenômeno é conhecido como amplificação óptica. Se o meio emissor estiver dentro de uma cavidade óptica e o ganho de amplificação óptica for maior que as perdas ocorre a ação laser. Como resultado obtém-se um feixe coerente, com a mesma direção, frequência e fase dos fótons iniciais.

O significado da palavra laser vem do inglês: Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation - (Amplificação da Luz por Emissão Estimulada da Radiação), sendo um dispositivo que emite luz através de um processo de amplificação óptica baseado na emissão estimulada de radiação eletromagnética quando ela se propaga por um meio onde os níveis excitados possuem uma população maior do que a do nível de energia mais baixa para o qual ocorre a transição (ZILIO, 2009).

Existem muitos tipos de lasers: os lasers de estado sólido que utilizam meios sólidos, como cristais ou vidros como meio de emissão de fótons. Dentre os lasers de estado sólido temos os lasers semicondutores que são baseados em diodos semicondutores (ou estruturas mais complexas de semicondutores) para produzir um feixe de luz; os lasers de fibra, que possuem como meio ativo a fibra óptica dopada com íons luminescentes. Os lasers líquidos incluem os lasers de corantes (rodamina 6G, fluoresceína, cumarina, estilbeno, umbeliferona, tetracaína, verde malaquita) em solução líquida fechada em um frasco de vidro.

Para que a ação laser aconteça, existem algumas condições básicas para produzir esse fenômeno. Ocorrendo quando o número de elétrons no estado excitado (maior energia - (E_2)) é maior do que o número de elétrons no estado (de menor energia (E_1)), Fig. Figura 25. Processos de amplificação óptica dão origem ao fenômeno de saturação pois ao ser amplificado o campo eletromagnético aumenta de intensidade e, conseqüentemente, devido à emissão estimulada, ele produz a despopulação do nível excitado, acarretando no decréscimo da inversão de população. Com isso temos que o sistema atinge o estado estacionário onde a amplificação sofrida pelo feixe é suficiente apenas para compensar as perdas que ele sofre. Através da relação Planck-Einstein:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \quad (4.1)$$

onde h é a constante de Planck e ν é a frequência emitida pelo átomo. Essa relação determina a compreensão dos fenômenos do efeito fotoelétrico, e a lei de Planck da radiação de corpo negro.

Para melhor entendimento do funcionamento do laser, começamos pelos princípios fundamentais. A emissão espontânea é o processo onde um átomo, molécula ou nano-

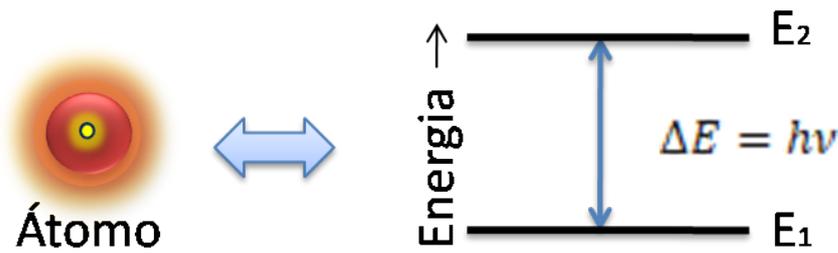


Figura 25 – Ação laser.

crystal num estado com maior energia que a do estado fundamental, pode sofrer uma transição espontaneamente para um estado de menor energia, sem qualquer estímulo externo. Nessa transição ele emite um fóton, ou seja, há liberação de um excesso de energia, igual à diferença de energia dos dois níveis dada na equação (4.1). Os átomos (ou moléculas) excitados têm um tempo médio para transitarem para um estado de menor energia, chamado de tempo de vida do estado excitado, representado por τ_{21} . Os subíndices 2 e 1 estão associados aos níveis de energia 2 e 1. O tempo de vida do estado excitado é dado por

$$\tau_{21} = \frac{1}{A_{21}} \quad (4.2)$$

onde A_{21} é uma constante de proporcionalidade chamada de coeficiente de Einstein, com dimensão de s^{-1} . Ela indica a probabilidade do átomo que estava no nível 2 transitar para o nível 1. Matematicamente podemos relacionar a taxa de emissão espontânea através da equação:

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21}N_2 \quad (4.3)$$

onde N_2 é o número de átomos no nível n_2 .

Se um átomo excitado recebe um estímulo externo, por exemplo, por um fóton apresentando a mesma energia de transição que ocorreria espontaneamente, o átomo pode ser estimulado a voltar para o seu nível de mais baixa energia e simultaneamente emitir um fóton com a mesma energia da transição e mesma direção do fóton incidente. O resultado do processo em que um único fóton interage com um átomo excitado pode resultar em um par de fótons. Se vários átomos participam sucessivamente deste tipo de processo ocorre a amplificação óptica. Assim, a emissão estimulada terá a frequência da luz incidente e estará em fase (coerente), resultando em amplificação da intensidade da onda de luz original. Podemos relacionar a taxa de emissão estimulada através dessa equação:

$$\frac{dN_2}{dt} = -B_{21}\rho N_2 \quad (4.4)$$

sendo B_{21} o coeficiente de Einstein e ρ a densidade de energia.

Outro processo importante é o processo de absorção que ocorre quando os fótons têm energias ressonantes com transições do meio ativo, contendo moléculas, átomos ou íons em um estado de menor energia E_1 . Neste caso a energia dos fótons é transferida para os átomos que aumentam sua energia saindo do nível de energia E_1 para E_2 . A taxa de absorção de fótons depende do número de átomos presentes no estado N_1 e também depende da densidade de energia dos fótons incidentes. Matematicamente a taxa de absorção pode ser escrita como:

$$\frac{dN_1}{dt} = B_{12}\rho N_1 \quad (4.5)$$

onde B_{12} é a constante de proporcionalidade chamada de coeficiente de Einstein, N_1 é o número de átomos no estado 1 e ρ é a densidade de energia, que representa o número de fótons que possuem a energia para a transição do nível E_1 para E_2 . A Fig. Figura. 26 ilustra as absorções.

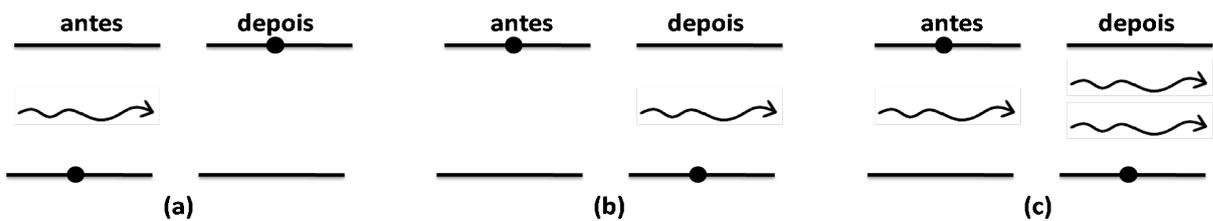


Figura 26 – (a) Absorção; (b) Emissão espontânea; (c) Emissão estimulada com as duas ondas coerentes resultantes.

A maioria dos lasers são baseados em processos que envolvem a participação de 3 ou 4 níveis de energia. A Fig. Figura 27, mostra algumas das possíveis conFig. Figurações exploradas para gerar um laser. A Fig. Figura 27 (a) representa um sistema de dois níveis onde não temos a possibilidade de gerar um laser. Nas Figs. 4.3 (b) e (c) estão indicados dois possíveis sistemas de três níveis e nas figs. 4.3 (c) e (d) está mostrado um sistema de 4 níveis de energia. Entre os níveis de energia 2 e 1 temos a emissão estimulada gerando laser (VERDEYEN, 1995).

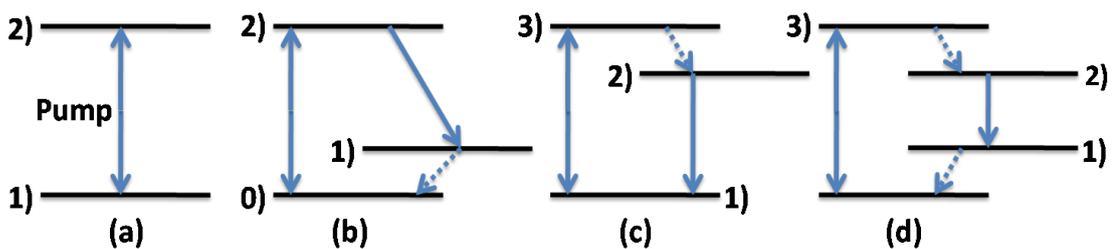


Figura 27 – Ação laser em alguns sistemas.

Por meio dessas configurações, podemos calcular a eficiência dos lasers:

$$\eta_a = 1 \quad \eta_b = \frac{E_2 - E_1}{E_2} \quad \eta_c = \frac{E_2 - E_1}{E_3 - E_1} \quad \eta_d = \frac{E_2 - E_1}{E_3 - E_0} \quad (4.6)$$

4.3 LASERS ALEATÓRIOS - PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO

Os lasers aleatórios (do inglês: Random Lasers-RLs) foram relatados em sistemas coloidais, pós e vidros porosos. São fenômenos que ocorrem em materiais que possuem maior rendimento quântico (WIERSMA, 1994). Em todos os RLs, o processo de espalhamento múltiplo é elástico, de modo que os efeitos de interferência estão presentes e fazem parte do problema físico.

Como descrito nas seções anteriores, o funcionamento de um laser requer dois elementos básicos: um material que fornece ganho óptico por emissão estimulada e uma cavidade óptica que retém parcialmente a luz. Quando o ganho total na cavidade é maior que as perdas, o sistema atinge um limiar e temos o fenômeno denominado laser. A cavidade que determina os modos de um laser, ou seja, determina a direcionalidade da saída e sua frequência. Os lasers aleatórios funcionam com os mesmos princípios, mas os modos são determinados por espalhamento múltiplo e não por uma cavidade óptica (WIERSMA, 1994).

Os principais elementos de um RL, como nos lasers convencionais, são a amplificação e o *feedback* (re-alimentação), onde a amplificação é dada pelo meio de ganho bombeado e o *feedback* pelo espalhamento de luz pelas partículas. O *feedback* distribuído é a arquitetura mais usada, na qual as partículas dispersantes são incorporadas e distribuídas aleatoriamente no meio de ganho. Outro mecanismo utilizado nos RLs é baseado em *feedback* localizado espacialmente, ou seja: o ganho e o *feedback* são separados espacialmente, com ganho médio limitado pela dispersão média, que atua como elementos de *feedback* e acopladores de saída (LAWANDY et al., 1994).

Em ambas as arquiteturas, existem ressonâncias e modos de laser que ocorrem em loops fechados com um número inteiro de comprimentos de onda. Uma partícula dispersa adiciona uma contribuição de fase aleatória (imprevisível) à onda incidente. A onda dispersa se propaga e é espalhada novamente, adicionando mais contribuições de fase aleatória. Se todas as contribuições de fase em um loop fechado somam um múltiplo inteiro de 2π em uma determinada frequência, é permitido que exista um modo laser nessa frequência (WIERSMA, 1994).

4.3.1 Espalhamento Múltiplo

Espalhamento múltiplo é um fenômeno que ocorre em muitos materiais ópticos que são opacos, como as nuvens, o papelão, a madeira, etc. Os fótons dentro desses materiais

fazem muitos passeios aleatórios até saírem (Fig. Figura 28) dos mesmos, esses passeios são parecidos com o movimento browniano das partículas em suspensão em um líquido. Em lasers convencionais, os espalhamentos múltiplos devem ser evitados, porque isso aumenta as perdas indesejáveis de fótons pelos espelhos. No caso dos RLs, o espalhamento de luz desempenha uma contribuição essencial como mecanismo de *feedback*.

Para se ter um RL é necessário que a espessura óptica da amostra (L) seja maior que o livre caminho médio dos fótons no meio do ganho. Caso contrário, a amostra torna-se transparente, e assim o ganho não é suficiente para atingir o limiar do laser. Por meio da relação entre o livre caminho médio e o comprimento de transporte, temos:

$$l_t = \frac{l_s}{1 - \langle \cos(\theta) \rangle} \quad (4.7)$$

onde (l_s) a distância média que luz percorre entre duas colisões sucessivas; l_t a distância

média que a luz viaja antes da sua direção de propagação se tornar completamente aleatória; $\langle \cos(\theta) \rangle$, é média do ângulo de espalhamento. Para um espalhamento tipo Rayleigh, temos que essa média de ângulo é igual a zero, assim $l_t = l_s$. Para um espalhamento Mie temos que essa média é igual a 0.5 e $l_t = 2l_s$.

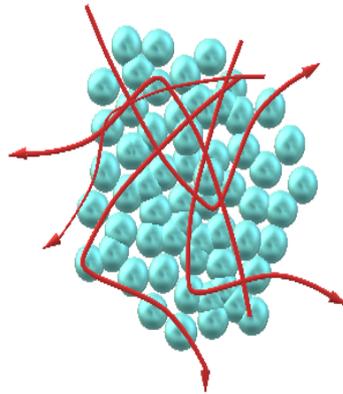


Figura 28 – Espalhamento múltiplo de luz com ganho. As microesferas estão dispersando a luz e a amplificam no processo. A propagação das ondas de luz com amplificação segue uma caminhada aleatória [35].

4.4 PROPRIEDADES ÓPTICAS DA CUMARINA 480

Historicamente os corantes são usados pela humanidade a mais de 4000 anos; foram encontrados em pinturas em cavernas, decoração de palácios, e nos produtos cosméticos. A cor vermelha foi o símbolo da realeza por muitos anos, uma cor de difícil extração, muito cara e apenas pessoas de maior poder aquisitivo poderiam usá-la. O pau-brasil

oferecia essa cor tão desejada e com a chegada dos portugueses durante o século XVI, essa matéria prima foi a primeira atividade econômica a ser explorada e quase extinta já que milhões de árvores foram derrubadas.

Uma característica importante dos corantes e que nos levou aos estudos do RL, é que a sua banda de absorção é muito alta e a emissão é na região da luz visível (Fig. Figura 16), aparecendo desde a faixa do ultravioleta ao infravermelho. Essa característica dos corantes, acontece por conta da cadeia de átomos com ligações conjugadas (simples e duas alternadas) (MARQUEZI, 2008).

A primeira síntese da cumarina foi realizada pelo químico Sir William Henry Perkin, ela foi isolada de uma espécie de feijão em 1820 e combinada com glicose. As cumarinas constituem uma classe de metabólitos secundários derivados do ácido cinâmico, encontrado em gramíneas, folhas de alguns vegetais, fungos e bactérias, identificadas em mais de 1300 estruturas (Fig. Figura 16 (a)) (ROBERTS, 1977). A cumarina foi o primeiro perfume natural sintetizado a partir de produtos químicos derivados do alcatrão hulha (ROBERTS, 1977) sendo também usada como repelente para espantar os insetos. Alguns estudos comprovaram que algumas cumarinas podem ser carcinogênicas (ROBERTS, 1977).

Em aplicações tecnológicas, é comumente utilizada na indústria têxtil, caso da 4-metil-7-dimetilaminocumarina, e tem a propriedade de aumentar a aparência branca nos tecidos (MIRANDA, 2001). Também são usadas na fabricação de laser de corante (FLETCHER, 1977), (HOULT; PAYD, 1996), uma vez que os rendimentos quânticos de fluorescência são bastante elevados. Notamos sua forte fluorescência (Fig. Figura 29) através dos estudos de fotoluminescência multifotônica (capítulo 3), nos levando a investigação do fenômeno de RL, já que a respeito de RL com a C480 não encontramos nada na literatura.

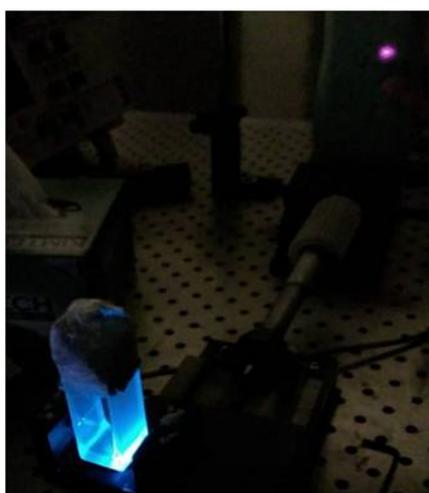


Figura 29 – Fluorescência da C480, com comprimento de onda de excitação em 816 nm.

4.5 DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO_2)

O elemento químico Titânio (Ti) foi descoberto em 1791 pelo mineralista William Justin Gregor, extraído pelo mineral ilmenita ($FeTiO_3$), sendo um elemento muito abundante, o nono mais farto do planeta. O dióxido de titânio (TiO_2) pode ser obtido como um pó branco, com cristaltos de tamanho da ordem de nanômetros ou micrômetros (JUNIOR, 2014). Pode também ser encontrado na forma de cristais volumares. Devido às suas propriedades semicondutoras o dióxido de titânio (TiO_2) é atualmente usado na indústria têxtil, alimentícia, em cosméticos, no tratamento de água e como combustível em fábricas.

Na natureza o (TiO_2) pode ser encontrado em três formas minerais, conhecidos como: (a) anatase, (b) rutilo e (c) broquita (Fig. Figura 30). O rutilo é a forma mais comum e a fase mais estável; por outra parte, as fases anatase e broquita são metaestáveis podendo se converter irreversivelmente em rutilo depois de passar por um processo de aquecimento. As formas como anatase e rutilo são as que mais interessam para aplicações tecnológicas; ambas têm estruturas cristalinas tetragonais (Fig. Figura 30). A anatase possui índice de refração igual a 2,5, e o rutilo e a broquita possuem o mesmo índice de refração de 2,7(MORENO, 2018).

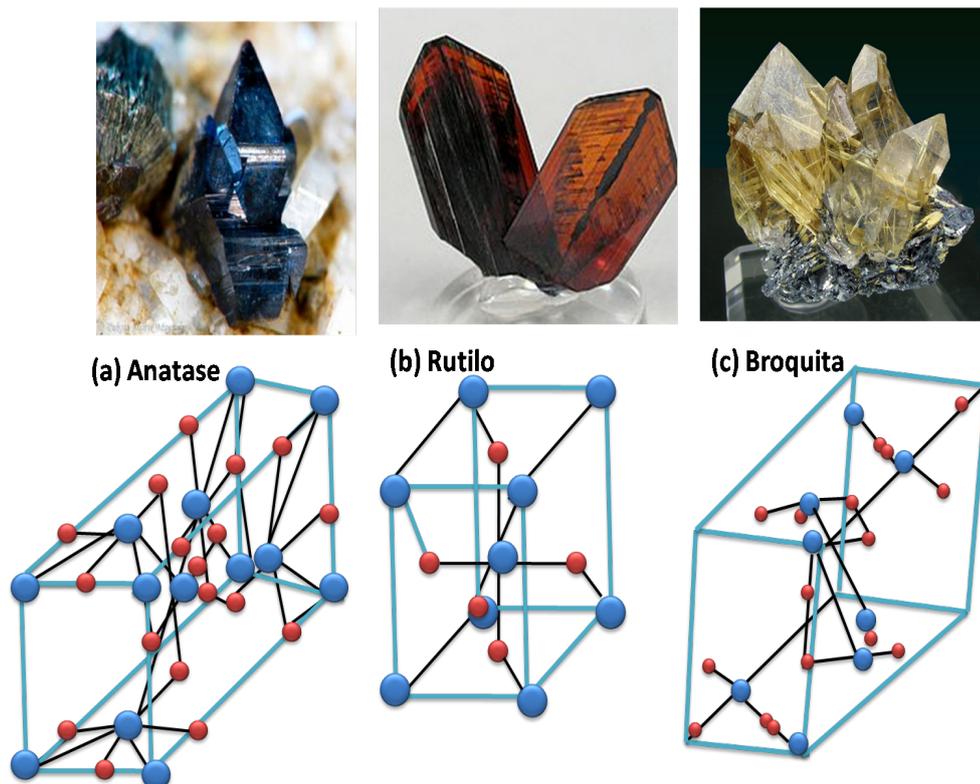


Figura 30 – Estrutura (a) Anatase, (b) Rutilo e (c) Broquita.

4.6 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A emissão de RL da Cumarina 153 e da Cumarina 440 foi demonstrada em (REDDING; CHOMA; CAO, 2012), mas esse efeito nunca foi demonstrado na C480. Para investigarmos a ação laser aleatório usamos nanopartículas de TiO_2 suspensas em etanol (PINCHEIRA et al., 2016b) com a concentração de 10^{11} partículas/mL, juntamente com o corante C480 com a concentração de $5,0 \times 10^{-3} M$. As nanopartículas de TiO_2 atuam como centros espalhadores e o corante C480 dissolvido no etanol como o meio de ganho. Para a mistura da solução $TiO_2 + C480$, utilizamos o ultrassom por 30 minutos. A amostra líquida foi colocada numa cubeta de quartzo de 10 mm.

Na montagem experimental (Fig. Figura 31), usamos um Oscilador Paramétrico Óptico (OPO) com comprimento de onda centrado em 410 nm, com uma duração de pulso de 5 ns e com uma taxa de repetição de 10 Hz. A montagem permitiu variar continuamente a intensidade incidente sobre a amostra. Foi utilizada uma lente convergente com distância focal de 22,0 cm para coletar o sinal RL numa direção formando um ângulo de 45° com a direção do laser incidente (utilizamos esse ângulo para reduzir o sinal do laser de excitação e captar o maior sinal).

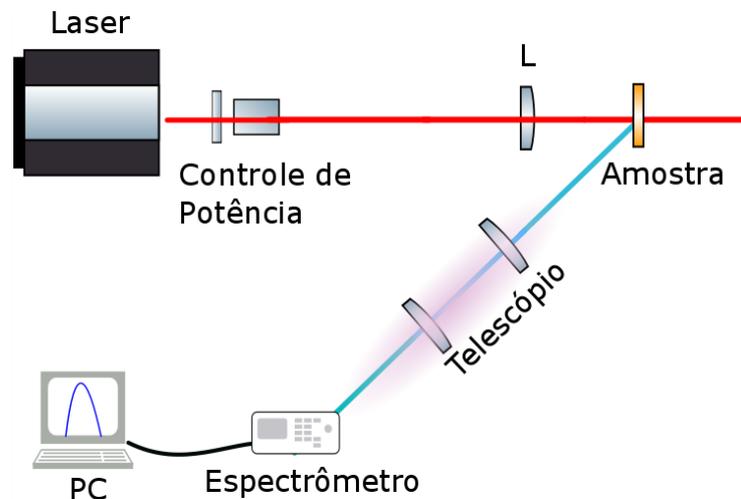


Figura 31 – Montagem experimental do RL.

Os resultados são mostrados na Fig. Figura 32. A energia máxima por pulso usada para excitar o RL foi de 2,1 mJ. Na Fig. Figura 32 (a), os círculos pretos representam a intensidade emitida pelo RL versus a intensidade de excitação. Para energia próximo de $11 \mu J$, observamos a mudança de derivada de um valor baixo para um valor mais alto correspondendo ao limiar do RL. Os círculos azuis representam a largura da linha de emissão, caracterizado pela largura total na metade do máximo (FWHM) e a intensidade do pico em função da energia de pulso de excitação, que diminuiu de 59 nm para 11 nm quando a excitação é feita bem acima do limiar do laser, um comportamento típico de laser de corante.

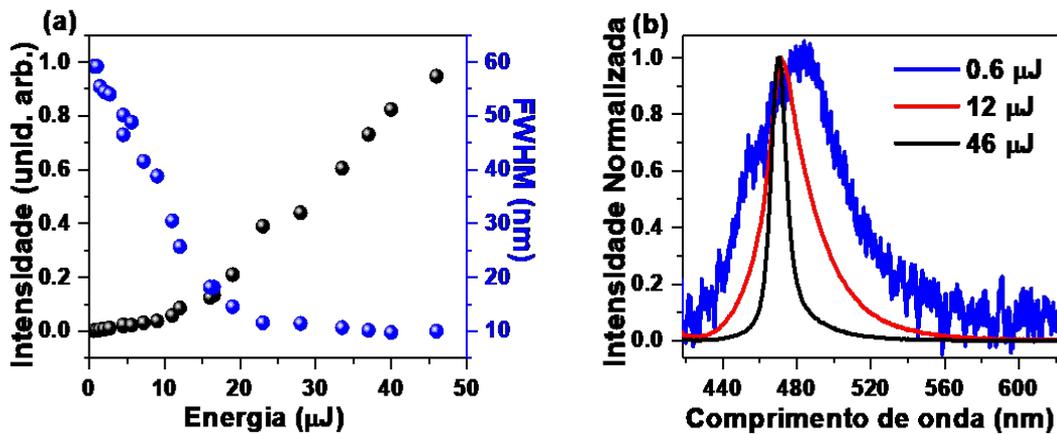


Figura 32 – Emissão RL da solução da cumarina C480 (a) Intensidade (círculos pretos) e largura de linha (círculos azuis). (b) Espectro do RL em função da energia dos pulsos de excitação.

Na Fig. Figura 32 (b) temos o espectro de RL normalizado por sua intensidade máxima. A linha na cor preta foi obtida excitando a amostra com pulsos de $46,0 \mu J$, a cor vermelha com $12,0 \mu J$ e a cor azul com $0,6 \mu J$. Analisando este gráfico, temos um espectro RL padrão; com energias mais altas, vemos larguras de linha menores, válidas para qualquer laser. O efeito RL é devido à alta emissão da C480 e o espalhamento nas nanopartículas de TiO_2 são bons centros espalhadores devido à diferença entre o índice de refração das nanopartículas e a solução do índice de refração da C480.

Comparando esses resultados diretamente com o artigo de RL com Rodamina 6G + TiO_2 (PINCHEIRA et al., 2016b), a energia necessária que eles usaram para ocorrer a ação RL foi de ($11,0 \mu J$), ou seja, 10 vezes maior com a qual usamos. Sendo assim, podemos afirmar que com as concentrações que usamos sendo comparáveis com esse artigo, a C480 é mais eficiente que a Rodamina 6G, atuando como meio de ganho para o fenômeno RL.

Podemos concluir neste terceiro e último trabalho, que relatamos pela primeira vez laser aleatório no corante C480 diluído em etanol, usando nanopartículas de TiO_2 como meio espalhador. Sendo possível observar uma redução da largura de linha de 59 nm para 11 nm, sendo típico de um laser de corante.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Através desta dissertação, foram investigadas experimentalmente algumas propriedades e efeitos não lineares das Cumarinas 480 e 540 (C480 e C540). Usamos um laser de Ti:Safira (816 nm, 120 fs, 76M Hz), onde foi possível determinar o (1) coeficiente de absorção não linear (β) por meio do experimento da limitação óptica; (2) caracterizamos a fotoluminescência induzida por absorção de dois fótons (2PL); (3) calculamos os valores da seção de choque por absorção de dois fótons; também determinamos o (4) índice de refração não linear térmico através da automodulação de fase espacial (SSPM) induzida por absorção de dois fótons (2PA).

Por meio de um Oscilador Paramétrico - OPO (1064 nm, 7ns, 10 Hz), observamos os fenômenos de fotoluminescência induzida por absorção de três (3PL) e cinco fótons (5PL). Também, investigamos (5) Lasers Aleatórios (RLs) baseados na C480 e nanopartículas de TiO_2 usando um OPO - VIBRANT 355 LD (410 nm, 5ns, 10 Hz).

Até o presente momento, não se conhece na literatura resultados com os fenômenos de fotoluminescência 3PL e 5PL na C540, e também de RL na C480 com nanopartículas de TiO_2 .

Como perspectiva de continuidade ao trabalho, (1) estudaremos o fenômeno de Automodulação de Fase Espacial (SSPM), em uma nova montagem experimental (Fig. Figura 24, capítulo 3), com a finalidade de obtermos um perfil de difração simétrico e evitar distorção (assimetria) no perfil do feixe difratado produto do efeito de convecção térmica induzida pelo aquecimento da mostra com o laser, e pela atuação da gravidade. Com a cubeta na horizontal toda solução estaria distribuída uniformemente, ou seja, em todos os pontos da cubeta a gravidade estaria atuando uniformemente. Assim, esperamos melhores resultados, sendo possíveis de comparar com a simulação.

Também, (2) esperamos comparar esses resultados experimentais dos índices de refração não linear e o coeficiente de absorção não linear, através da técnica de varredura Z-Scan (SHEIK-BAHAE et al., 1990).

Por outro lado, pretendemos estudar a emissão RL (3) mudando a concentração da C480, e (4) por absorção de dois fótons.

REFERÊNCIAS

- ANVARI, J. Z.; KARIMZADEH, R.; MANSOUR, N. Thermo-optic properties and nonlinear responses of copper nanoparticles in polysiloxane oil. *Journal Optics*, v. 12, n. 035212, 2010.
- BORN, M.; WOLF, E. *Principles of optics*. [S.l.]: Cambridge University Press, 1999. ISBN 9780521642224, 0521642221.
- BOSCHETTI, A.; TASCHIN, A.; BARTOLINI, P.; TIWARI L. PATTELLI, R. T. A. K.; WIERSMA, D. S. Spectral super-resolution spectroscopy using a random laser. *Nat. Photonics*, v. 14, p. 177–182, 2014.
- BOYD, R. W. *Nonlinear Optics*. [S.l.]: Ap, 2007. (Third edition).
- CALLEN, W. R.; HUTH, B. G.; PANTELL, R. H. Optical patterns of thermally self-defocused light. *Applied Physics Letters*, v. 11, p. 103–105, 1967.
- CAO, H.; ZHAO, Y. G.; HO, S. T.; SEELIG, Q. H. W. E. W.; CHANG, R. P. H. Random laser action in semiconductor powder. *Physical Review Letters*, v. 82, n. 11, p. 2278–2281, 1999.
- DEICHAMANN, V. A. F. *Comportamento de íons Eu(III) ligados a Polidill, e misturas com Poli*. Dissertação (Mestrado) — UFPR, Curitiba, Paraná, 6 2005.
- DENG, L.; HE, K.; ZHOU, T.; LI, C. Formation and evolution of far-field diffraction patterns of divergent and convergent gaussian beams passing through self-focusing and self-defocusing media. *Journal Of Optics*, v. 7, n. 10.1088/1464-4258/7/8/011, p. 409—415, 2005.
- DENG, L.; HE, K.; ZHOU, T.; LI, C. Formation and evolution of far-field diffraction patterns of divergent and convergent gaussian beams passing through self-focusing and self-defocusing media. *JOURNAL OF OPTICS A: PURE AND APPLIED OPTICS*, v. 7, p. 409—415, 2005.
- DREXHAGE, K. H. Fluorescence efficiency of laser dyes. *Journal Of Research of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry*, v. 80A, n. 3, p. 421–428, 1976.
- DURBIN, S. D.; ARAKELIAN, S. M.; SHE, Y. R. Laser-induced diffraction rings from a nematic- liquid-crystal film. *Optical Letters*, v. 6, n. 9, p. 411–413, 1981.
- EINSTEIN, A. Über einen die erzeugung und verwandlung des lichtetes betreffenden heuristischen gesichtspunkt. *Annalen der Physik scientific journal*, v. 322, p. 132–148, 1905.
- EINSTEIN, A. zur quantentheorie der strahlung. *Mitteilungen der Physikalischen Gesellschaft Zurich*, p. 47–62, 1916.
- FLETCHER, A. N. Laser dye stability. *Gen. Pharmac.*, v. 14, p. 295—302, 1977.
- FONTALVO, M.; GARCIA, A.; VALBUENA, S.; RACEDO, F. Measurement of nonlinear refractive index of organic materials by z-scan. *J. Phys. Conf. Ser.*, v. 686, 2016.

- FOX, M. *Optical Properties of Solids*. [S.l.]: Oxford University Press, 2005. (Oxford master series in condensed matter physics). ISBN 9780198506133, 0198506139, 0198506120, 9780198506126.
- FRANKEN, P. A.; HILL, A. E.; PETERS, C.; WEINREICH, G. Generation of optical harmonics. *Physics Review Letter*, v. 7, p. 118–119, 1961.
- GOMES, A. S. L.; CARVALHO, M. T.; DOMINGUEZ, C. T.; ARAUJO, C. B. de; PRASAD, P. N. Direct three-photon excitation of upconversion random laser emission in a weakly scattering organic colloidal system. *Optics Express*, v. 22, n. 12, p. 1–6, 2014.
- GONZALEZ, I. R. R.; LIMA, P. I. R. P. B. C.; BRUM, A. A.; MACÊDO, A. M. S.; VASCONCELOS, G. L.; MENEZES, L. S.; RAPOSO, E. P.; GOMES, A. S. L.; KASHYAP, R. Turbulence hierarchy in a random fibre laser. *Nature Communication*, v. 8, 2017.
- HE, G. S.; HELGESON, R.; LIN, T.-C.; ZHENG, Q.; WUDL, F.; PRASAD, P. N. One-, two-, and three-photon pumped lasing in a novel liquid dye salt system. *IEEE JOURNAL OF QUANTUM ELECTRONICS*, v. 39, n. 8, p. 103–108, 2003.
- HEGE, C. S.; MULLER, O.; MERLAT, L. Laser protection with optical limiting by combination of polymers with dyes. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 136, n. 10, 2018.
- HOULT, J. R. S.; PAYD, M. Pharmacological and biochemical actions of simple coumarins: Natural products with therapeutic potential. *Gen. Pharmac.*, v. 27, n. 4, p. 713–722, 1996.
- JUN, Y. W.; KIM, H. R.; REO, M. D. Y. J.; AHN, K. H. Addressing the autofluorescence issue in deep tissue imaging by two-photon microscopy: the significance of far-red emitting dyes. *Chem. Sci.*, v. 8, n. 11, p. 7696–7704, 2017.
- JUNIOR, V. M. da S. *Novo meio espalhador(TiO₂@Sílica)*. Dissertação (Mestrado) — UFPB, João Pessoa, Paraíba, 12 2014.
- KAISER, J.; GARRETT, C. G. B. Two-photon excitation in ca f 2 : Eu ⁺². *Physical Review Letters*, v. 7, n. 229, 1961.
- KARIMZADEH, R. Spatial self-phase modulation of a laser beam propagating through liquids with self-induced natural convection flow. *Journal Optics*, v. 14, n. 9, 2002.
- LAWANDY, N. M.; BALACHANDRAN, R. M.; GOMES, A. S. L.; SAUVAIN, E. Laser action in strongly scattering media. *Nature*, v. 368, p. 436—438, 1994.
- LETOKHOV, V. S. Generation of light by a scattering medium with negative resonance absorption. *Soviet Physics JETP*, v. 26, n. 4, p. 835—840, 1967.
- LIU, J.; GARCIA, P. D.; GREGERSEN, S. E. N.; SUHR, T.; SCHUBERT†, M.; MØRK, J.; STOBBE, S.; LODAH, P. Random nanolasing in the anderson localized regime. *Nature Nanotechnology*, v. 9, p. 285–289, 2014.
- LOTT, J.; RYAN, C.; VALLE, B.; JOHNSON, J. R.; SCHIRALDI, D. A.; SHAN, J.; SINGER, K. D.; WEDER, C. Two-photon 3d optical data storage via aggregate switching of excimer-forming dyes. *Adv. Mater.*, v. 21, p. 2425–2429, 2011.

- MACIEL, G. S.; RAKOV, N.; ARAUJO, C. B. de; LIPOVSKII, A. A.; TAGANTSEV, D. K. Optical limiting behavior of a glass–ceramic containing sodium niobate crystallites. *Appl. Phys. Letters*, v. 79, n. 5, p. 584–586, 2001.
- MAIMAN, T. H. Stimulated optical radiation in ruby. *Nature*, v. 187, p. 493–494, 1960.
- MAKAROV, N. S.; DROBIZHEV, M.; REBANE, A. Two-photon absorption standards in the 550–1600 nm excitation wavelength range. *Opt. Express*, v. 16, p. 4029–4047, 2008.
- MARQUEZI, C. A. *Técnicas de fluorescência no monitoramento de membranas modelo*. Dissertação (Mestrado) — USP, Ribeirão Preto, São Paulo, 7 2008.
- MIRANDA, J. A. de. *CARACTERIZAÇÃO FOTOFÍSICA DE DERIVADOS DE CUMARINAS*. Dissertação (Mestrado) — Instituto de Química - UFU, Uberlândia, Minas Gerais, 11 2001.
- MONTEIRO, J. H. S. K.; FETTO, N. R.; TUCKER, M. J.; BETTENCOURT-DIAS, A. de. Luminescent carbazole-based eu^{III} and yb^{III} complexes with high two-photon absorption cross-section enable viscosity-sensing in the visible and near ir with one- and two-photon excitation. *Inorg. Chem.*, v. 59, n. 5, p. 3193–3199, 2020.
- MORENO, M. *Kerr Effect*. Dissertação (Mestrado) — IFSC-USP, São Carlos, São Paulo, 6 2018.
- MOYLAN, C. R. Molecular hyperpolarizabilities of coumarin dyes. *Journal Physics Chemical*, v. 98, n. 51, p. 13513–13516, 1994.
- NASCIMENTO, C. M.; ALENCAR, M. A. R. C.; CHAVEZ-CERDA, S.; SILVA, M. G. A. da; MENEGHETTI, M. R.; HICKMANN, J. M. Experimental demonstration of novel effects on the far-field diffraction patterns of a gaussian beam in a kerr medium. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, v. 8, n. 11, p. 947–951, 2006.
- NEUPANE, T.; TABIBI, B.; SEO, F. J. Spatial self-phase modulation in *ws₂* and *mos₂* atomic layers. *Optical Materials Express*, v. 10, p. 831–842, 2020.
- NIE, J.; GU, J.; YING, W.; WANG, F.; XUA, S.; LIU, S. Excitation-power responsive upconversion logic operations based on the multiphoton process of a praseodymium ion. *J. Mater. Chem. C*, v. 8, p. 2970–2974, 2020.
- PADILHA, L. A.; WEBSTER, S.; PRZHONSKA, O. V.; HU, D. P. H.; ENSLEY, T. R.; BONDAR, M. V.; GERASOV, A. O.; KOVTUN, Y. P.; SHANDURA, M. P.; KACHKOVSKI, A. D.; HAGAN, D. J.; STRYLAND, E. W. V. Efficient two-photon absorbing acceptor- π -acceptor polymethine dyes. *Journal Physics Chemical A*, v. 114, n. 23, p. 6493–6501, 2010.
- PAULA, P. A. e Julio de. *Físico-Química 1*. [S.l.]: LTC- Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda., 2005. ISBN 978-85-216-2104-1.
- PAWLICKI, M.; COLLINS, H. A.; DENNING, R. G.; ANDERSON, H. L. Two-photon absorption and the design of two-photon dyes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, v. 48, n. 10.1002, p. 3244–3266, 2009.

PINCHEIRA, P. I. R.; SILVA, A. F.; FEWO, S. I.; CARRENO, S. J. M.; MOURA, A. L.; RAPOSO, E. P.; GOMES, A. S. L.; ARAUJO, C. B. de. Observation of photonic paramagnetic to spin-glass transition in a specially designed tio_2 particle-based dye-colloidal random laser. *Opt. Lett.*, v. 41, n. 4, p. 3459–3462, 2016.

PINCHEIRA, P. I. R.; SILVA, A. F.; FEWO, S. I.; CARREÑO, S. J. M.; MOURA, A. L.; RAPOSO, E. P.; GOMES, A. S. L.; ARAUJO, C. B. D. Observation of photonic paramagnetic to spin-glass transition in a specially designed tio_2 particle-based dye-colloidal random laser. *Optics letters*, v. 41, n. 15, p. 3459—3462, 2016.

RAKOV, N.; LOZANO, W.; FALCAO-FILHO, E. L.; GUIMARÃES, R. B.; MACIEL, G. S.; ARAÚJO, C. B. de. Three-and four-photon excited upconversion luminescence in terbium doped lutetium silicate powders by femtosecond laser irradiation. *Optical Materials Express*, Optical Society of America, v. 3, n. 11, p. 1803–1809, 2013.

REDDING, B.; CHOMA, M. A.; CAO, H. Speckle-free laser imaging using random laser illumination. *Nature Photonics*, v. 6, p. 355–359, 2012.

REYNA, A. S.; ARAÚJO, C. B. de. Spatial phase modulation due to quintic and septic nonlinearities in metal colloids. *Opt. Express*, v. 22, p. 22456–22469, 2014.

RIBEIRO, M. S.; CRUZ, G. K. da; GÓMEZ, S. L.; TURCHIELLO, R. F. Automodulação espacial de fase: uma segunda demonstração instrutiva e de baixo custo de um efeito óptico não linear. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 41, n. 1, p. 1 — 5, 2019.

ROBERTS, J. D. *Basic Principles of Organic Chemistry*. [S.l.]: W. A. Benjamin, 1977. (University Science Books). ISBN 0805383298, 9780805383294.

RUBART, M. Two-photon microscopy of cells and tissue. *Cir. Res.*, v. 95, n. 12, p. 1154–1166, 2004.

SHARMA, K.; SHARMA, V.; SHARMA, S. S. Dye-sensitized solar cells: Fundamentals and current status. *Nanoscale Res. Lett.*, v. 13, n. 381, 2018.

SHEIK-BAHAE, M.; SAID, A.; WEI, T. hue; HAGAN, D. J.; STRYLAND, V. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE JOURNAL OF QUANTUM ELECTRONICS*, v. 26, n. 4, p. 760–769, 1990.

SHEN, Y. R. *The principles of nonlinear optics*. [S.l.]: J. Wiley, 1984. (Wiley Series in Pure and Applied Optics). ISBN 9780471889984, 0471889989.

SIEGMAN, A. E. *Lasers*. [S.l.]: Aidan Kelly, 1986. (University Science Books). ISBN 0-935702-11-5.

SIGNORINI, R.; FERRANTE, C.; PEDRON, D.; ZERBETTO, M.; CECCHETTO, E.; SLAVIERO, M.; FORTUNATI, I.; COLLINI, E.; BOZIO, R.; ABBOTTO, A.; BEVERINAM, L.; PAGANI, G. A. Effective two-photon absorption cross section of heteroaromaticquadrupolar dyes: Dependence on measurement technique and laser pulse characteristics. *Journal Physics Chemical A*, v. 112, n. 18, p. 4224–4234, 2008.

SPIELES, K. R. M. Fluorescence quantum yields of a series of red and near-infrared dyes emitting at 600-1000 nm. *A. Chemical*, v. 83, n. 4, p. 1232–1242, 2011.

- TRIPATHY, L.; BISHT, P. B. Influence of pulsed and cw pumping on optical nonlinear parameters of laser dyes probed by a closed-aperture z-scan technique. *J. Opt. Soc. Am.*, v. 24, p. 2147–2156, 2007.
- VALEUR, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. [S.l.]: Wiley-VCH, 1986. (University Science Books). ISBN 9783527299195, 3-527-29919-X.
- VERDEYEN, J. T. *Lasers Electronics*. [S.l.]: Prentice Hall, 1995. (Prentice Hall series in solid state physical electronics). ISBN 013706666X, 9780137066667.
- WAN, W.; JIA, S.; FLEISCHER, J. W. Dispersive superfluid-like shock waves in nonlinear optics. *Nature Physics*, v. 3, p. 46–51, 2007.
- WANG, G.; ZHANG, S.; UMRAN, F. A.; CHENG, X.; DONG, N.; COGHLAN, D.; CHENG, Y.; ZHANG, L.; BLAU, W. J.; WANG, J. Tunable effective nonlinear refractive index of graphene dispersions during the distortion of spatial self-phase modulation. *Applied Physics Letters*, v. 104, p. 141909—141909–5, 2014.
- WEBER, M.; MILAM, D.; SMITH, W. Nonlinear refractive index of glasses and crystals. *Optical Properties of Optical Materials*, v. 17, n. 5, p. 463—469, 1978.
- WIERSMA, D. S. The physics and applications of random lasers. *Nature physics*, v. 4, p. 359—367, 1994.
- WILSON, L. R.; RICHARDS, B. S. Measurement method for photoluminescent quantum yields of fluorescent organic dyes in polymethyl methacrylate for luminescent solar concentrators. *Applied Optics*, v. 48, p. 212–220, 2009.
- WU, L.; YUAN, X.; MA, D.; ZHANG, W. H. Y.; GE, Y.; SONG, Y.; XIANG, Y.; LI, J.; ZHANG, H. Recent advances of spatial self-phase modulation in 2d materials and passive photonic device applications. *Advanced Science News*, 2020.
- XIAO, P.; DUMUR, F.; GRAFF, B.; GIGMES, D.; FOUASSIER, J. P.; LALEVEE, J. Blue light sensitive dyes for various photopolymerization reactions: Naphthalimide and naphthalic anhydride derivatives. *Macromolecules*, v. 47, n. 2, p. 601–608, 2014.
- YOUNG, H. D.; FREEDMAN, R. A. *Optics and Modern Physics*. [S.l.]: Pearson Prentice Hall, 2016. (Wiley Series in Pure and Applied Optics). ISBN 9788543018164.
- ZHANG, J. Random lasing and weak localization of light in transparent nd^{+3} doped phosphate glass. *Applied Physics Letters*, v. 102, p. 021109–1–021109–4, 2013.
- ZHENG, Q.; ZHU, H.; CHEN, S.-C.; TANG, C.; MA, E.; CHEN, X. Frequency-upconverted stimulated emission by simultaneous five-photon absorption. *Nature Photonics*, v. 7, p. 234–239, 2013.
- ZILIO, S. C. *ÓPTICA MODERNA - Fundamentos e Aplicações*. [S.l.]: Instituto de Física de São Carlos, 2009. (Universidade de São Paulo). ISBN 978-85-88533-42-4.

APÊNDICE A – EQUAÇÃO DE FRESNEL-KIRCHHOFF

A.1 DIFRAÇÃO

Esse apêndice foi integralmente transcrito a partir do livro: Ótica e Física Moderna, H. D. Young and R. A. Freedman (YOUNG; FREEDMAN, 2016) e pelo livro: Óptica Moderna - Fundamentos e Alicações, Sérgio Carlos Zilio (ZILIO, 2009).

Em 1660, o cientista italiano Francesco Maria Grimaldi foi o primeiro a registrar observações do efeito da difração. Em obra de publicação póstuma, o *Physicomathesis de Lumine, Coloribus et Iride* (Tese Psicossomática da Luz, Cores e Arco-íris, 1665), notou que mesmo no ar a luz não seguia uma trajetória retilínea.

A *luz difratada*, expressão criada por ele, sua concepção da luz era ondulatória. A difração era explicada por analogia com as ondas de superfície da água, como as ondas do mar que são difratadas ao passar por um barco ancorado. A difração foi explicada como a interação de uma onda com um obstáculo, ou então quando passa por um orifício através do qual possa atravessar um obstáculo.

A.2 PRINCÍPIO DE HUYGENS

As características essenciais dos fenômenos de difração podem ser explicadas qualitativamente pelo princípio de Huygens. Esse princípio, foi formulado pelo cientista holandês Christiaan Huygens em 1678, é um método geométrico para determinar, a partir de uma forma conhecida de uma frente de onda em certo instante, a forma da frente de onda em um momento posterior. Huygens afirmou que todos os pontos de uma frente de onda podem ser considerados fontes de ondas secundárias que se espalham em todas as direções com uma velocidade igual à velocidade de propagação da onda. A nova frente de onda em um instante posterior pode ser determinada construindo-se uma superfície que tangencia as ondas secundárias.

Através da Fig. Figura 33, a frente de onda AA' original está se deslocando a partir de uma fonte, como indicam as setas. Depois de um intervalo de tempo t e uma velocidade de propagação da onda v , a frente de onda se desloca a uma distância vt . Assim, são construídas diversas circunferências centralizadas nos pontos da frente de onda AA' com raios $r = vt$. A envoltória dessas ondas secundárias que fornece a nova frente de onda, é a curva BB'.

O princípio de Huygens, posteriormente utilizado por Fresnel, pode ser enunciado matematicamente pela soma (integral) das várias ondas secundárias geradas numa área iluminada, como por exemplo, uma fenda. A geometria para esta situação está esquematizada na Fig. Figura 34. A equação resultante de várias ondas secundárias no ponto P é:

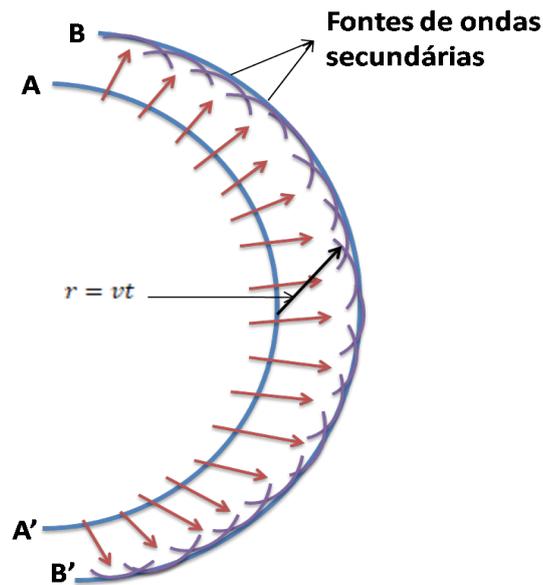


Figura 33 – Princípio de Huygens na frente de onda AA' para construir uma nova frente de onda BB' (YOUNG; FREEDMAN, 2016), (ZILIO, 2009).

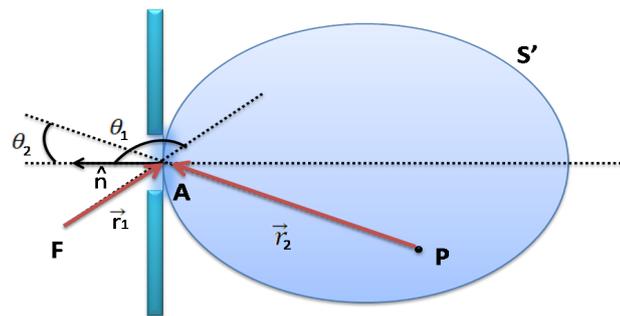


Figura 34 – Princípio de Huygens na frente de onda AA' para construir uma nova frente de onda BB' (YOUNG; FREEDMAN, 2016), (ZILIO, 2009).

$$E_A(P) = \iint_A E_A \frac{\exp(i(kr_2 - \omega t))}{r_2} dA \quad (\text{A.1})$$

onde E_A é a amplitude da onda primária que se origina na fonte F e ilumina a fenda. A partir dela, cada elemento dA da abertura gera uma onda esférica secundária que interfere no ponto P com outras ondas esféricas geradas em diferentes elementos da abertura.

A.3 EQUAÇÃO DE FRESNEL-KIRCHHOFF

Depois do princípio de Huygens e as colaborações de Fresnel, um tratamento mais matemático foi proposto por Kirchhoff. Partindo da segunda identidade de Green:

$$I = \iiint_V (V \nabla^2 U - U \nabla^2 V) dv = \iint_A (V \nabla U - U \nabla V) \cdot \hat{n} dS \quad (\text{A.2})$$

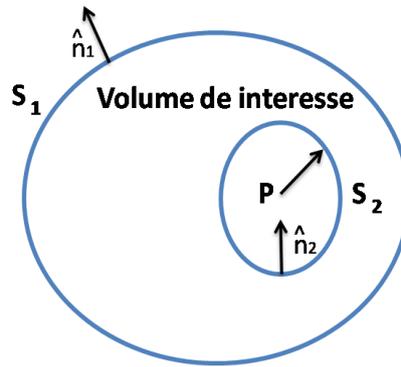


Figura 35 – Geometria utilizada para o cálculo da integral de superfície (YOUNG; FREEDMAN, 2016), (ZILIO, 2009).

Onde U e V são funções contínuas e integráveis que obedecem a equação de ondas:

$$\nabla^2 U = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 U}{\partial t^2}, \quad \nabla^2 V = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 V}{\partial t^2} \quad (\text{A.3})$$

Vamos supor que o meio é homogêneo, de forma que v não depende r . As soluções da equação de ondas são da forma:

$$U(r, t) = U(r) \exp(\pm i\omega t), \quad V(r, t) = V(r) \exp(\pm i\omega t) \quad (\text{A.4})$$

Substituindo nas equações A.3:

$$\nabla^2 U = -\frac{\omega^2}{v^2} U(r) \quad (\text{A.5})$$

$$\nabla^2 V = -\frac{\omega^2}{v^2} V(r) \quad (\text{A.6})$$

Com isto notamos que o integrando do lado esquerdo da equação (A.2) é nulo, isto é:

$$V \nabla^2 U - U \nabla^2 V = -\frac{\omega^2}{v^2} (VU - UV) = 0 \quad (\text{A.7})$$

Assim temos que a integral (A.2):

$$\iint_A (V \nabla U - U \nabla V) \cdot \hat{n} dS = 0 \quad (\text{A.8})$$

A superfície fechada A envolve o volume de interesse, que podemos tomar como sendo aquele da Fig. Figura 35. Neste caso, podemos dividir a integral em duas regiões, S_1 e S_2 , tal que:

$$\iint_A = \iint_{S_1} + \iint_{S_2} \quad (\text{A.9})$$

Vamos encontrar o valor da função U no ponto de observação P e para isto tomaremos $V(r,t)$ como sendo uma onda esférica da forma: $V(r,t) = V_0 \exp(i(kr - \omega t))/r$. O gradiente em coordenadas esféricas é dado por:

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial r} \hat{r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \hat{\theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \hat{\phi} \quad (\text{A.10})$$

de forma que a integral de superfície em S_2 fica:

$$J = \iint_{S_2} (V \nabla U - U \nabla V) \cdot \hat{n}_2 dS_2 = \iint_{S_2} \left[\frac{V_0}{r} \exp(i(kr - \omega t)) \nabla U - U V_0 \nabla \left(\frac{\exp(i(kr - \omega t))}{r} \right) \right] \cdot \hat{n}_2 dS_2 \quad (\text{A.11})$$

Onde $dS_2 = \rho^2 d\Omega$ e $\hat{n}_2 = -\hat{r}$ que substituídos na equação (A.10) resulta em:

$$J = V_0 e^{-i\omega t} \iint_{S_2} \left[\frac{e^{-ikr}}{r} \nabla U e^{-ikr} \left(\frac{-1}{r^2} + \frac{ik}{r} \right) \hat{r} \right] = \rho \cdot (-\hat{r}) \rho^2 d\Omega \quad (\text{A.12})$$

$$= V_0 e^{-i\omega t} \iint_{S_2} \left[\frac{e^{ik\rho}}{\rho} (-\nabla U \cdot \hat{r}) + U e^{ik\rho} \left(\frac{-1}{\rho^2} + \frac{ik}{\rho} \right) \right] \rho^2 d\Omega \quad (\text{A.13})$$

Tomando o limite de $\rho \rightarrow 0$ obtemos:

$$J = -V_0 \exp^{-i\omega t} U(P) \int d\Omega = -4\pi V_0 \exp^{i\omega t} U(P) \quad (\text{A.14})$$

Temos pelas equações (A.9) e (A.10):

$$\iint_A = \iint_{S_1} + \iint_{S_2} = 0 \quad (\text{A.15})$$

$$4\pi V_0 \exp^{i\omega t} U(P) = \iint_{S_1} (V \nabla U - U \nabla V) \cdot \hat{n}_1 dS_1 \quad (\text{A.16})$$

$$= \iint_{S_1} \frac{V_0 e^{i(kr - \omega t)}}{r} \nabla U - U V_0 e^{i(kr - \omega t)} \left(\frac{-1}{r^2} + \frac{ik}{r} \hat{r} \right) \cdot \hat{r} \cdot \hat{n}_1 dS_1 \quad (\text{A.17})$$

Levando à equação básica da teoria da difração:

$$4\pi U(P) = \iint_{S_1} \left[\frac{e^{ikr}}{r} \nabla U - U \left(\frac{-1}{r^2} + \frac{ik}{r} \hat{r} e^{ikr} \right) \right] \cdot \hat{n}_1 dS_1 \quad (\text{A.18})$$

Esta expressão é chamada de teorema integral de Kirchhoff. Ela relaciona o valor da função no ponto de observação P com valores desta função e sua derivada sobre a superfície S_1 que envolve o ponto P . Como tomamos $\rho \rightarrow 0$, a Fig. Figura 35 se modifica da maneira mostrada na Fig. Figura 36. Particularizando a eq. (A.15) para o caso em que U é também uma onda esférica da forma:

$$U(r_1, t) = \frac{U_0}{r_1} \exp i(kr_1 - \omega t) \quad (\text{A.19})$$

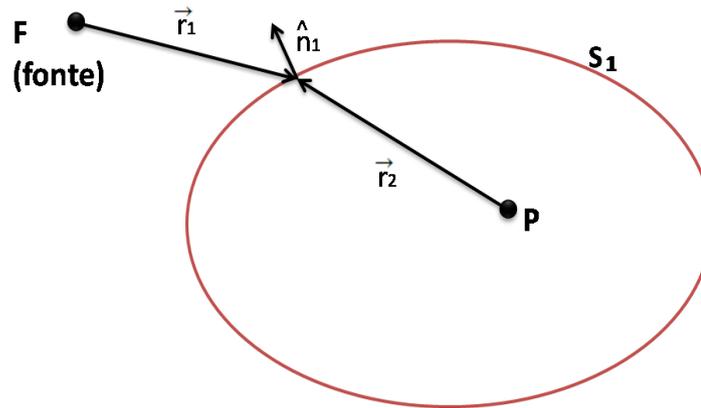


Figura 36 – Geometria usada no cálculo da integral Kirchhoff (YOUNG; FREEDMAN, 2016), (ZILIO, 2009).

O teorema integral de Kirchhoff pode ser escrito de forma mais explícita como:

$$4\pi U(P) = ikU_0 e^{-i\omega t} \iint_{S_1} \frac{\exp(ik(r_1 + r_2))}{r_1 r_2} [\cos\theta_1 - \cos\theta_2] dS_1 - U_0 e^{-i\omega t} \iint_{S_1} \left[\frac{e^{ikr_2}}{r_2 r_1^2} \cos\theta_1 - \frac{e^{ikr_1}}{r_1 r_2^2} \cos\theta_2 \right] dS_1 \quad (\text{A.20})$$

Onde θ_1 é o ângulo entre \hat{n}_1 e \hat{r}_1 e θ_2 é o ângulo entre \hat{n}_1 e \hat{r}_2 . O termo $(\cos\theta_1 - \cos\theta_2)$ é chamado de fator de obliquidade. Nos fenômenos de difração r_1 e r_2 são geralmente grandes, de forma que podemos desprezar o segundo termo. Assim obtemos:

$$U(P) \approx \frac{ikU_0 e^{-i\omega t}}{4\pi} \iint_{S_1} \frac{\exp(ik(r_1 + r_2))}{r_1 r_2} [\cos\theta_1 - \cos\theta_2] dS_1 \quad (\text{A.21})$$

Esta é a conhecida fórmula de Fresnel-Kirchhoff. Para o caso de difração por uma fenda de área A , na geometria da Fig. Figura 34, com $S_1 = S' + A$. Pode-se mostrar que a integral sobre S' é desprezível e assim,

$$U(P) \approx \frac{ikU_0 e^{-i\omega t}}{4\pi} \iint_A \frac{\exp(ik(r_1 + r_2))}{r_1 r_2} [\cos\theta_1 - \cos\theta_2] dA \quad (\text{A.22})$$

A fórmula de Fresnel-Kirchhoff nada mais é do que a afirmação matemática do princípio de Huygens. Para examinar melhor este ponto vamos tomar uma abertura circular com a fonte F localizada no eixo de simetria da abertura conforme mostra a Fig. Figura 37. A superfície de integração A é um pedaço de casca esférica de raio r_1 e centro em F , de forma que $\theta = \pi$. Logo:

$$U(P) = \frac{-ik}{4\pi} \iint_A U_A \frac{\exp(i(kr_2 - \omega t))}{r_2} (1 + \cos\theta_2) dA \quad (\text{A.23})$$

Onde $U_A = U_0 \exp(ikr_1)/r_1$ é a amplitude da onda primária incidente. A partir dela, cada elemento dA da abertura gera uma onda esférica secundária $U_A [\exp(i(kr_2 - \omega t))/r_2] dA$. No princípio de Huygens não existe o fator de obliquidade nem a fase $-\pi/2$ introduzida

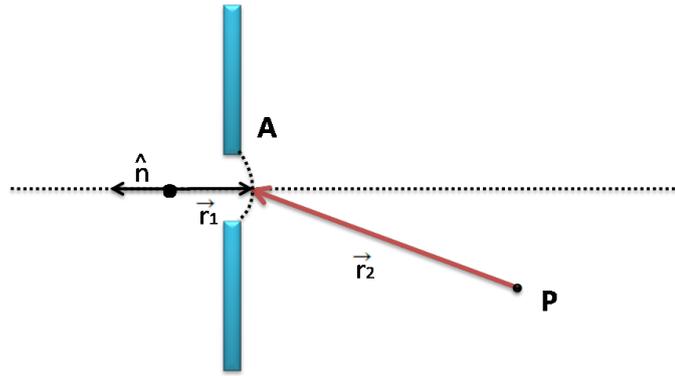


Figura 37 – Difração em uma fenda circular (YOUNG; FREEDMAN, 2016), (ZILIO, 2009).

no campo pela difração. Note que a difração na direção da fonte é zero pois $\theta_2 \approx \pi$ e o fator obliquidade é nulo.