

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA

# Espectroscopia Resolvida no Tempo: Caracterização de Pulsos Curtos, Dinâmica Molecular em Líquidos, Modelamento de Luz Incoerente<sup>1</sup>

Ismael André Heisler

Tese elaborada sob a orientação do Dr. Ricardo Rego Bordalo Correia e do Dr. Silvio Luis Souza Cunha, em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Física.

Porto Alegre, junho de 2006.

---

<sup>1</sup> Trabalho parcialmente financiado pelo CNPq.

## AGRADECIMENTOS

Muitas pessoas estiveram envolvidas, em diferentes níveis, nos trabalhos apresentados nesta tese e a todas elas quero agradecer neste momento. Em particular, quero agradecer ao meu Orientador Ricardo R. B. Correia, que me introduziu à óptica não linear e me conduziu por essa vasta área e, de forma específica, pelo campo da ciência ultra rápida. Também quero agradecer: ao Prof. Silvio L. S. Cunha pelas discussões esclarecedoras de várias questões ao longo do desenvolvimento do projeto; à Prof. Nádyá P. da Silveira, pela preparação e fornecimento das amostras e discussões dos resultados; aos professores do Laboratório de Fotônica do IFSC-USP, Lino Misoguti, Cleber R. Mendonça e Sérgio C. Zilio, pela acolhida naquele laboratório, para que eu pudesse executar várias medidas necessárias para esta tese; ao Prof. Leonardo S. Menezes, do DF-UFPE, pela revisão cuidadosa desta Tese; ao colega Júlio R. Schoffen, pelo ótimo convívio proporcionado ao longo de todos estes anos, pela disposição em sempre prestar ajuda mesmo que em diversas ocasiões em detrimento de seu próprio trabalho, batalhando sempre para manter em bom funcionamento o laboratório de óptica e laser; ao colega Tiago Buckup, pelos ensinamentos, discussões e ajuda tanto na parte experimental quanto na parte teórica dos trabalhos; ao colega Paulo Soave, pela construção das máscaras e pelo companheirismo no dia-a-dia; aos colegas Thiago Mene-gotto, Alexandre Michels, Marcelo Barbalho, Guilherme C. Vebber pelas mais diversas formas de auxílio e, por último, quero agradecer aos demais colegas de laboratório pela amizade e parceria. Também agradeço ao professor Ricardo Francke pelo chimarrão nosso de cada dia. Um agradecimento especial à minha esposa, Daniela, pela amizade, carinho, companheirismo e apoio incondicional em todos os momentos.

*Estes, os que atravancam meu caminho... Eles passarão, eu passarinho!*

*Mário Quintana*

*(2006 - Comemoração dos 100 anos de nascimento)*

Trabalho realizado no período de maio de 2002 à junho de 2006, dentro do Programa de Pós-Graduação em Física, junto ao Laboratório de Laser e Óptica do Instituto de Física da UFRGS, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil.

Banca examinadora:

- Prof. Dr. Sérgio Carlos Zilio - Instituto de Física de São Carlos, USP
- Prof. Dr. Leonardo de Souza Menezes - Departamento de Física, UFPE
- Prof. Dr. Henri Ivanov Boudinov - Instituto de Física, UFRGS
- Prof. Dr. Leonardo Gregory Brunnet - Instituto de Física, UFRGS

# SUMÁRIO

<b>Resumo</b> . . . . .	viii
<b>Abstract</b> . . . . .	x
<b>1. Introdução</b> . . . . .	1
<b>2. Óptica Não Linear</b> . . . . .	5
2.1 Eletromagnetismo: Fundamentos . . . . .	5
2.1.1 Interação dos Multipolos com o Campo Elétrico . . . . .	9
2.1.2 Momentos Induzidos: Polarizabilidades e Hiper-polarizabilidades	11
2.1.3 Interação da Radiação com a Matéria . . . . .	14
2.1.4 Eletrodinâmica . . . . .	15
2.1.5 Hamiltoniano de Interação . . . . .	18
2.1.6 Aproximação do Dipolo Elétrico . . . . .	20
2.2 Polarização no Regime Temporal . . . . .	22
2.2.1 Função Resposta no Regime Clássico . . . . .	23
2.2.2 Função Resposta no Regime Quântico . . . . .	28
2.3 Espectroscopia Não Linear . . . . .	33
2.3.1 Polarização Não Linear . . . . .	36
<b>3. Sistema Laser e Caracterização de Pulsos Curtos</b> . . . . .	41
3.1 Sistema Laser . . . . .	41
3.2 Caracterização de Pulsos Curtos . . . . .	44
3.2.1 A Técnica GRENOUILLE Modificada . . . . .	52

---

3.2.2	Descrição da Montagem Experimental . . . . .	53
3.2.3	Resultados e Discussão . . . . .	62
<b>4.</b>	<b>Dinâmica Molecular em Líquidos . . . . .</b>	<b>72</b>
4.1	Introdução . . . . .	72
4.2	Efeito Kerr Óptico Resolvido no Tempo . . . . .	76
4.2.1	Descrição da Montagem Experimental . . . . .	77
4.2.2	Análise do Sinal no Regime Temporal . . . . .	81
4.2.3	Análise do Sinal no Regime Espectral . . . . .	89
4.3	Conexão da Função Resposta com Propriedades Microscópicas . . . . .	92
4.3.1	Contribuição Difusiva . . . . .	94
4.3.1.1	Equação de Difusão Rotacional . . . . .	97
4.3.2	Contribuição Vibracional . . . . .	101
4.4	Resultados e Discussão . . . . .	103
4.4.1	Líquidos Puros . . . . .	103
4.4.2	Misturas . . . . .	117
<b>5.</b>	<b>Modelamento de Luz Incoerente . . . . .</b>	<b>138</b>
5.1	Introdução . . . . .	138
5.2	O Modelador de Pulsos . . . . .	142
5.2.1	Descrição da Montagem Experimental . . . . .	148
5.3	A Técnica Espalhamento Forçado de Luz . . . . .	154
5.4	Resultados e Discussão . . . . .	164
<b>6.</b>	<b>Conclusões . . . . .</b>	<b>185</b>
<b>Apêndices</b>		<b>193</b>
<b>A.</b>	<b>Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .</b>	<b>194</b>
<b>B.</b>	<b>Solução da Equação de Onda para Misturas de <math>n</math>-campos . . . . .</b>	<b>202</b>

---

C. Sistema de Dois Níveis no Formalismo da Matriz Densidade . . . .	206
D. Algoritmo de Reconstrução de Pulsos Curtos . . . . .	216
Referências Bibliográficas . . . . .	218

## RESUMO

Nesta tese realizamos três trabalhos que envolvem diferentes aspectos da espectroscopia resolvida no tempo. No primeiro discutimos brevemente a teoria e as principais técnicas para a caracterização de pulsos curtos. Analisamos detalhadamente uma destas técnicas e propusemos modificações que possibilitaram o barateamento dos custos da montagem e, além disso, introduziram novas características que sanaram alguns problemas que a montagem original apresentava e que também possibilitaram uma melhor caracterização da própria técnica. Descrevemos cuidadosamente as condições que devem ser satisfeitas pela geometria dos feixes e pelos componentes da montagem para obter uma caracterização correta dos pulsos curtos. Também apresentamos o procedimento de calibração do sistema. Pulsos com diferentes tempos e funções de fase foram caracterizados e os resultados foram validados por testes de confiabilidade da informação recuperada.

O trabalho seguinte foi o estudo da dinâmica molecular em líquidos puros e em misturas através da técnica efeito Kerr óptico resolvido no tempo, que é uma técnica do tipo bombeio e prova não ressonante, usando um sistema laser Ti:Safira com pulsos de 170 fs, centrados em 800 nm. As moléculas estudadas foram o dissulfeto de carbono ( $\text{CS}_2$ ), benzeno ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ), alilbenzeno ( $\text{C}_9\text{H}_{10}$ ) e o poliestireno (PS). A teoria necessária para descrever os resultados medidos foi desenvolvida no regime temporal. O modelo de Debye para a relaxação difusiva da anisotropia orientacional descreve a componente de tempos longa, acima de um picosegundo. Partindo do Hamiltoniano de interação, desenvolvemos a teoria da função resposta linear, chegando a uma expressão para a relaxação da polarizabilidade anisotrópica, necessária para descrever os tempos

curtos (subpicosegundos). Além disso, a passagem para o regime espectral utilizando somente dados experimentais, ou seja, sem a necessidade de levar em conta modelos específicos, também foi discutida. Os resultados mostram que os tempos difusivos tanto nos líquidos puros quanto nas misturas seguem a equação de Debye-Stokes-Einstein que prevê um aumento deste tempo para viscosidades maiores. Os tempos curtos são analisados em termos da componente não difusiva da resposta espectral associada à dinâmica molecular. As alterações do espectro foram quantificadas e a explicação para as mudanças observadas foi dada em termos das configurações estruturais de interação que levam a uma alteração do potencial intermolecular dentro do qual as moléculas executam movimentos libracionais.

Por último, investigamos a questão do modelamento de pulsos de luz incoerente. Para isto trabalhamos com um laser de corante banda larga sem elemento de seleção espectral intracavidade. A técnica utilizada foi o espalhamento forçado de luz ao qual foi acoplado um modelador composto por uma grade, uma lente e uma máscara que alterava a função de fase espectral relativa entre os feixes formadores da grade transiente na amostra de interesse. Realizamos uma análise detalhada desta montagem e obtivemos expressões para ajustar os dados medidos. Os resultados mostram que a função de correlação pode ser alterada de forma específica através da escolha de determinadas funções de fase espectrais.

# ABSTRACT

In this thesis we have analysed three different aspects of time-resolved spectroscopy. In the first work we briefly discuss the theory and the most important techniques for the characterization of ultrashort light pulses. We have studied in detail one of these techniques and proposed a modification which allowed for lowering the costs of the setup. Moreover, this modification introduced new characteristics which solved some problems that the original setup presented and also made possible a better characterization of the technique itself. We carefully described the conditions that have to be satisfied by the beam's geometry and by the experimental components to obtain a correct characterization of the ultrashort pulses and, also, the system calibration procedure. Pulses with different durations and phase functions have been characterized and the results have been validated by tests of confiability of the recovered information.

The next work dealt with the investigation of the molecular dynamics in pure liquids and in mixtures through the technique of time-resolved optical Kerr effect. This is a nonresonant pump-probe technique that works with a Ti:Sapphire laser system that emits 170-fs pulses centered at 800 nm. The molecules studied were carbon disulfide ( $\text{CS}_2$ ), benzene ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ), allylbenzene ( $\text{C}_9\text{H}_{10}$ ), and polystyrene (PS). The theory necessary to describe the results was developed in the time regime. The Debye model for the diffusive relaxation of the orientational anisotropy describes the slow time component of the measured signal above one picosecond. Departing from the interaction Hamiltonian, we developed the linear response function theory, arriving at an expression for the relaxation of the anisotropic polarizability, necessary to describe the fast subpicosecond time component of the measured signal. We also have presented the passage

---

to the spectral regime using only experimental data and without the need of models. The results show that the diffusive times for the pure liquids and the mixtures follow the Debye-Stokes-Einstein equation, which implies that an increase in the material's viscosity generates an increase of the diffusive times. The fast times were analysed in terms of the non-diffusive component of the spectral response that is associated with the molecular dynamics. The variations of the spectrum were quantified and the explanation of the observed changes was given in terms of the structural interaction configurations that produced changes in the intermolecular potential within which the molecules execute librational motions.

In the last part we investigated the shaping of incoherent light pulses. To do this, we worked with a large spectral bandwidth dye laser, obtained from a laser cavity without spectral selection element. The experimental setup that we used was the forced light scattering technique coupled to a phase shaper. This shaper was composed of a diffraction grating, a lens and a mask that changed the relative phase function of the pulses that formed the transient grating in the material under investigation. We realized a detailed analysis of this experimental setup and derived expressions to fit to the experimental data. The results show that the correlation function can be modified in a specific form by adjusting the spectral phase function.

# 1. INTRODUÇÃO

A espectroscopia é uma das principais fontes de informação sobre a estrutura e a dinâmica molecular tanto no regime espectral quanto no regime temporal. Esta área beneficiou-se imensamente com a descoberta do laser no início da década de 1960. A óptica não linear, que surgiu logo em seguida com o experimento de geração de segundo harmônico feito por Franken *et al.* em 1961 [1], também foi de fundamental importância pois grande parte das técnicas espectroscópicas atuais se baseiam em efeitos de óptica não linear. Nas últimas três décadas a espectroscopia no regime temporal tem sido alvo de grande interesse por parte da comunidade científica pelo fato das informações relacionadas à dinâmica de processos ultra rápidos na matéria condensada serem acessadas diretamente. Para que a dinâmica possa ser acompanhada, isto é, resolvida temporalmente, é necessário outro evento pelo menos tão curto quanto aquele que se deseja analisar. O desenvolvimento das técnicas espectroscópicas no regime temporal se apoiou principalmente em duas frentes de trabalho. Uma destas frentes foi iniciada com os trabalhos publicados primordialmente por Asaka *et al.* [2], que demonstraram os primeiros resultados num experimento de eco de fótons acumulados e também por Morita e Yajima [3–5] na qual estes demonstraram teoricamente a possibilidade da execução de experimentos com resolução de femtossegundos usando pulsos de luz incoerente. Isto é possível devido a resolução temporal não ser limitada pela duração dos pulsos, mas sim, pelo tempo de correlação da luz utilizada. Um feixe de luz temporalmente incoerente, com uma banda espectral muito larga, possui um tempo de correlação muito curto, pois este tempo é inversamente proporcional a largura da banda espectral. Esta descoberta fez grande sucesso na década de 1980, pois naquela época, do ponto de vista experimental, era uma tarefa bastante complexa produzir sis-

temas laser de banda larga com modos travados em fase. Porém, em experimentos com luz incoerente, a complexidade se transfere para a interpretação dos resultados. Devido à natureza da interação campo-matéria ser não impulsiva, somente em casos-limite é possível prever sem ambigüidades as origens dos tempos observados. Por isto, a espectroscopia resolvida no tempo também manteve seu foco centrado em outra frente, que eram os trabalhos para o desenvolvimento de sistemas laser com modos travados em fase que geravam pulsos com durações temporais na escala de femtossegundos. Os primeiros sistemas laser deste tipo tinham como meio ativo soluções de corante com as quais se conseguiam larguras espectrais da ordem de 50 nm e o travamento de fase dos modos era feito por um processo que envolvia um absorvedor saturável [6]. A descoberta do cristal de Ti:Safira, com o qual é possível obter bandas espectrais da ordem de 200 nm, revolucionou o desenvolvimento de sistemas de pulsos de femtossegundos e atualmente a hegemonia destes sistemas é total, sendo vendidos comercialmente.

Dentre as questões abordadas pela espectroscopia resolvida no tempo, a dinâmica molecular em líquidos tem suscitado grande interesse, principalmente pelo fato das reações químicas se processarem neste estado da matéria. Estas reações em grande parte são controladas por influências estáticas e dinâmicas do solvente no qual ocorrem. Especialmente no caso de reações muito rápidas, que acontecem na escala de (sub)picosegundos, é a relaxação das vibrações intra ou intermoleculares induzidas pelo solvente e a conseqüente troca de energia com o ambiente que determina a taxa da reação. Por este motivo, é de fundamental importância conhecer os mecanismos físicos subjacentes à dinâmica molecular em líquidos e principalmente determinar as escalas de tempo associadas às relaxações das coordenadas intermoleculares. Porém, esta tarefa é bastante complexa pelo fato de que nos líquidos as moléculas se encontram densamente empacotadas e exibem interações mútuas em configurações que se alteram rapidamente. Mesmo em uma escala local, a ordem estrutural só acontece por um período de tempo muito curto, principalmente devido ao movimento térmico aleatório. Desta forma, a dinâmica não pode ser caracterizada por colisões binárias isoladas, o que é usualmente suficiente para modelar interações moleculares em gases

de baixa densidade, e nem por excitações deslocalizadas tais como os fônons, que se baseiam em propriedades de simetria e são freqüentemente invocados em problemas de estado sólido. Assim, apesar da literatura apresentar resultados para uma vasta gama de diferentes líquidos, ainda existem grandes dificuldades na descrição e interpretação dos mecanismos físicos que dão origem às respostas temporais com características muito interessantes. O foco das pesquisas tem se voltado para a análise de misturas aonde as interações moleculares alteram a resposta dinâmica destes sistemas e com isto consegue-se obter informações sobre o potencial intermolecular gerado pelas forças de interação entre as moléculas.

Em grande parte, a evolução dos resultados obtidos através da espectroscopia temporal se baseia no aperfeiçoamento de técnicas que trabalham no regime temporal. Até recentemente, este aperfeiçoamento se baseava na geração de pulsos com duração temporal cada vez mais curta e de grande potência. Este enfoque mudou com o surgimento da tecnologia de modelamento de pulsos de femtossegundos baseada na alteração da amplitude e/ou fase das componentes espectrais. O objetivo é modelar estes pulsos de forma específica a otimizar processos de interação do campo eletromagnético com a matéria. Estas técnicas têm sido aplicadas em áreas bastante diversificadas, que vão desde o controle coerente até comunicações [7–9]. Porém, a tecnologia de modelamento tem sido aplicada especificamente a pulsos coerentes de femtossegundos, dando margem a questões do tipo: é possível aplicar esta tecnologia ao modelamento de pulsos de luz incoerente? Sendo possível, existem vantagens em relação às técnicas que empregam pulsos coerentes? Parte destas questões foi respondida em trabalhos recentes [9–14], mas ainda existe a necessidade de uma investigação mais aprofundada e variada que apresente resultados para técnicas que se baseiam em efeitos não lineares.

Este trabalho de doutorado visa abordar e apresentar resultados para as questões acima expostas, atendo-se basicamente à resolução de problemas e técnicas experimentais que operam no regime temporal. No capítulo 2, vamos discutir alguns conceitos básicos de óptica linear e não linear que serão necessários para entender os detalhes das técnicas utilizadas e também para a análise dos resultados obtidos. No capítulo

3, apresentamos o sistema laser de femtossegundos e, na seqüência, vamos discutir os detalhes associados à caracterização de pulsos curtos. É interessante notar que os conhecimentos relacionados à geração e à caracterização de pulsos curtos tiveram uma evolução paralela, pois é imprescindível ter conhecimento das distorções que limitam a duração dos pulsos disponíveis para gerar pulsos mais curtos. Neste capítulo, também vamos discutir a técnica de caracterização GRENOUILLE modificada, desenvolvida com o objetivo de baratear custos e de introduzir novas características, importantes para um melhor trabalho de caracterização. No capítulo 4, vamos abordar a questão da dinâmica molecular em líquidos. Para isto trabalhamos com a técnica efeito Kerr óptico resolvido no tempo, investigando tanto líquidos puros quanto misturas em diferentes concentrações. Vamos discutir os detalhes do experimento e também do modelo teórico usado para ajustar os resultados experimentais comparando estes com resultados obtidos por outras técnicas. Além disto, vamos propor uma explicação que conecta estes resultados a detalhes de estruturação e interação das moléculas dentro dos líquidos, apoiados em resultados obtidos por simulação computacional. No capítulo 5, vamos tratar da questão do modelamento de pulsos de luz incoerente, apresentando os primeiros resultados para uma modulação simples da fase espectral em uma técnica espectroscópica não linear. Analisaremos a estrutura básica das curvas de correlação cruzada, revelando a interação com o meio material. Discutiremos a aplicação de técnicas de modelamento de pulsos curtos a feixes de luz incoerente, na qual a relação de fase entre as componentes espectrais é aleatória, apresentando de forma resumida alguns conceitos e esquemas experimentais usados para executar o modelamento. Finalizamos com a discussão sobre outras técnicas não lineares que podem se beneficiar desta estratégia. No capítulo 6, apresentamos as conclusões dos trabalhos realizados nesta tese.

## 2. ÓPTICA NÃO LINEAR

Neste capítulo, vamos apresentar a estrutura teórica básica necessária para a compreensão dos trabalhos desenvolvidos e relatados nesta tese. Primeiramente, pretendemos discutir os conceitos elementares da teoria eletromagnética, sempre dando enfoque aos conceitos que serão necessários para entender os processos da dinâmica molecular, como a interação dos multipolos com o campo elétrico, momentos induzidos - polarizabilidade, interação da radiação com a matéria e aproximação dipolar. Como as técnicas utilizadas em sua maioria apresentam resultados resolvidos no tempo, vamos discutir um conceito muito importante, que é a função resposta temporal, tanto no regime clássico quanto no regime quântico. Finalmente, vamos apresentar a espectroscopia não linear em termos dos conceitos introduzidos anteriormente.

### 2.1 Eletromagnetismo: Fundamentos

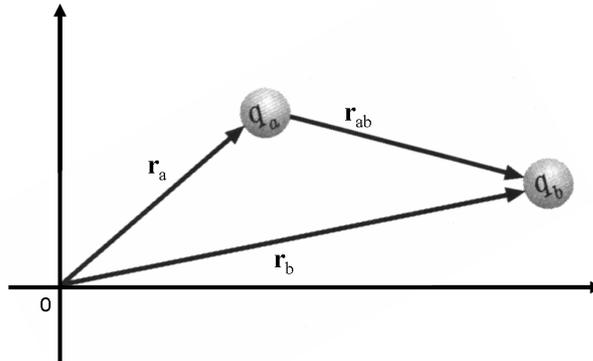
Iniciamos revendo de forma muito resumida alguns dos conceitos fundamentais da teoria eletromagnética, assunto que é amplamente abordado na literatura tradicional [15–17]. O primeiro destes conceitos é a força elétrica entre cargas distribuídas discreta ou continuamente. Em particular, vamos considerar um par de cargas  $q_a$  e  $q_b$  colocadas num sistema de coordenadas como na figura 2.1. A força sobre a carga  $q_b$  devido à carga  $q_a$  é dada pela lei de Coulomb:

$$\mathbf{F}_b = \frac{q_a q_b}{r_{ab}^2} \tilde{\mathbf{r}}_{ab} , \quad (2.1)$$

onde  $\mathbf{r}_{ab} = \mathbf{r}_b - \mathbf{r}_a$ <sup>1</sup>. Note que  $\tilde{\mathbf{r}}_{ab}$  é um vetor unitário cuja direção é dada pela linha reta que passa pelos centros das duas cargas e o sentido é o da carga negativa para

---

<sup>1</sup> Nesta tese, vamos trabalhar nas unidades CGS.



**Fig. 2.1:** Par de cargas puntiformes.

a carga positiva. Esta força é repulsiva para cargas de mesmo sinal e atrativa para cargas de sinal oposto, sendo que vale a aditividade par a par, obedecendo ao princípio da superposição:

$$\mathbf{F}_b = \sum_{i \neq b} \frac{q_i q_b}{r_{ib}^2} \tilde{\mathbf{r}}_{ib} . \quad (2.2)$$

Do ponto de vista computacional, a aditividade das forças elétricas é muito interessante no cálculo das forças intermoleculares, considerando as moléculas como coleções estáticas de carga. Porém, a distribuição das cargas de uma molécula é polarizável, isto é, ela se deforma na presença de campos externos, incluindo os campos resultantes das moléculas vizinhas. As forças de dispersão que resultam das interações dos momentos induzidos não são aditivas par a par, resultando em efeitos complexos que necessitam de teorias mais elaboradas para serem descritos.

Os conceitos de força e campo são importantes na discussão das interações moleculares. Fundamentalmente, o campo elétrico,  $\mathbf{E}$ , é a força elétrica por unidade de carga. De forma mais exata, este campo é proporcional à força exercida numa carga-teste no limite em que esta carga fica infinitesimalmente pequena:

$$\mathbf{E} = \lim_{\delta q \rightarrow 0} \frac{\delta \mathbf{F}}{\delta q} . \quad (2.3)$$

Combinando as equações (2.1) e (2.3), o campo elétrico que uma carga-teste num ponto

$\mathbf{r}_a$  irá experimentar, devido à uma coleção de outras cargas é dado por:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_a) = \sum_{i \neq a} \frac{q_i}{r_{ia}^2} \tilde{\mathbf{r}}_{ia} . \quad (2.4)$$

O campo elétrico também pode ser definido através de uma função potencial escalar:

$$\mathbf{E} = -\nabla\varphi . \quad (2.5)$$

Como exemplo, podemos citar o potencial produzido num certo ponto  $r$  por uma única carga  $q$ :

$$\varphi(r) = \frac{q}{r} , \quad (2.6)$$

sendo fácil verificar que este potencial quando inserido na equação (2.5) gera o campo dado por (2.4), sem o somatório. O potencial pode ser definido como sendo o trabalho feito por unidade de carga. Mais especificamente, a diferença de potencial entre dois pontos no espaço, vezes a carga, é igual ao trabalho feito para mover a carga de um ponto ao outro:

$$W_{1 \rightarrow 2} = q [\varphi(r_2) - \varphi(r_1)] . \quad (2.7)$$

Seria um problema difícil calcular o potencial eletrostático num certo ponto  $r$ ,  $\varphi(r)$ , gerado por uma molécula se tivéssemos que conhecer todos os detalhes da sua distribuição de cargas. Felizmente, existe uma maneira de circundar este problema. Vamos considerar uma coleção de cargas discretas,  $q_i$ , localizadas em distâncias,  $\mathbf{r}_i$ , a partir de uma origem arbitrária. O potencial num ponto  $\mathbf{R}$  devido à esta coleção vai ser:

$$\varphi(\mathbf{R}) = \sum_i \frac{q_i}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_i|} . \quad (2.8)$$

Esta relação é exata. Porém, vamos assumir o limite no qual a distância de observação do potencial é muito maior que as distâncias entre as cargas, isto é,  $|\mathbf{R}| \gg |\mathbf{r}_i|$ . Neste caso, é possível fazer uma expansão em série de Taylor do termo  $1/|\mathbf{R} - \mathbf{r}_i|$ , em torno da origem:

$$\frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_i|} = \frac{1}{R} - \mathbf{r}_i \cdot \nabla \left( \frac{1}{R} \right) + \frac{1}{2} \mathbf{r}_i \mathbf{r}_i : \nabla \nabla \left( \frac{1}{R} \right) + \dots \quad (2.9)$$

onde  $|\mathbf{R}| = R$ . Portanto, o potencial eletrostático vai ser dado por:

$$\varphi(\mathbf{R}) = \sum_i \left( \frac{q_i}{R} - \boldsymbol{\mu}_i \cdot \nabla \left( \frac{1}{R} \right) + \frac{1}{2} \Theta_i : \nabla \nabla \left( \frac{1}{R} \right) + \dots \right). \quad (2.10)$$

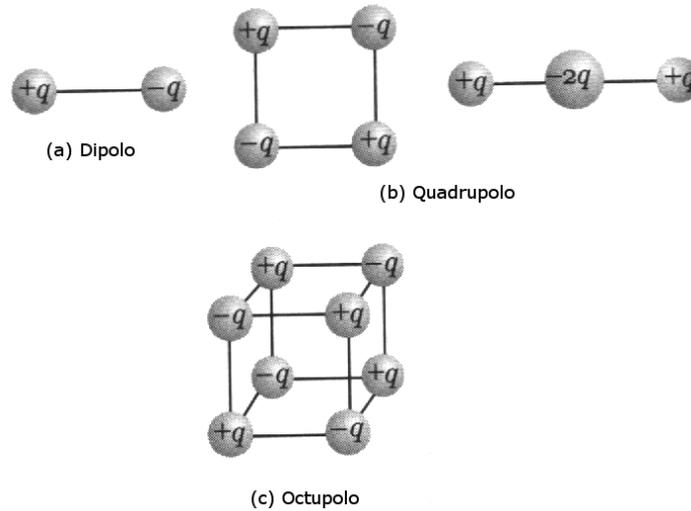
Esta expressão introduz uma hierarquia de momentos multipolares: a carga (ou monopolo),  $q$ , o momento de dipolo,  $\boldsymbol{\mu}$ , e o momento de quadrupolo,  $\Theta$ , só para citar os momentos de ordem mais baixa. Estes multipolos são definidos pelas seguintes expressões:

$$q = \sum_i q_i = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.11)$$

$$\boldsymbol{\mu} = \sum_i q_i \mathbf{r}_i = \int \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.12)$$

$$\Theta = \sum_i q_i \mathbf{r}_i \mathbf{r}_i = \int \mathbf{r} \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.13)$$

Essas equações também mostram que para uma distribuição contínua de cargas será necessário fazer integrais volumétricas. O primeiro momento é um escalar e os próximos momentos são tensores (o vetor momento de dipolo é um tensor de 1ª ordem). A figura 2.2 mostra algumas configurações espaciais para formar diferentes tipos de multipolos. Como um vetor, o momento de dipolo requer três componentes para ser definido num



**Fig. 2.2:** Momentos multipolares.

sistema referencial fixo no laboratório: três componentes cartesianos ou a magnitude

e dois ângulos em um sistema de coordenadas esférico. No sistema de coordenadas fixo na molécula, a simetria da molécula irá ditar a forma do momento de dipolo. Por exemplo, uma molécula que pertence a um dos grupos de simetria  $C_{nv}$  irá ter momento de dipolo coincidente com o eixo de rotação  $n$ -vezes degenerado e, por sua vez, uma molécula esférica não possuirá momento de dipolo.

### 2.1.1 Interação dos Multipolos com o Campo Elétrico

Os momentos multipolares foram introduzidos como uma forma conveniente de representar o potencial eletrostático devido à uma coleção de cargas. Por outro lado, quando um campo elétrico interage com uma molécula, a energia de interação depende justamente do acoplamento do campo com os diferentes momentos multipolares desta molécula. A energia de uma coleção de cargas sujeitas a um campo elétrico,  $\mathbf{E}$ , é descrita pela seguinte expressão [17]:

$$W = q\varphi - \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E} - \frac{1}{3}\boldsymbol{\Theta} : \nabla \mathbf{E} + \dots \quad (2.14)$$

onde  $\nabla \mathbf{E}$  é o gradiente do campo elétrico. A energia é proveniente da força,  $\mathbf{F}$ , ou do torque,  $\mathbf{T}$ , que um campo elétrico exerce neste conjunto de cargas. Este campo pode ser originário da soma sobre um conjunto de cargas ou pode ser, também, originário de uma onda eletromagnética. A força, em termos do campo, é dada pela expressão:

$$\mathbf{F} = \sum_i q_i \mathbf{E}(\mathbf{r}_i) . \quad (2.15)$$

Vamos assumir que o conjunto de cargas esteja centrado na origem,  $\mathbf{r} = \mathbf{0}$ , e que o campo elétrico aplicado seja relativamente uniforme espacialmente. Com isto vamos fazer uma expansão em série de Taylor do campo elétrico em torno da origem:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_i) = \mathbf{E}(0) + \mathbf{r}_i(\nabla \mathbf{E})_0 + \frac{1}{2}\mathbf{r}_i\mathbf{r}_i : (\nabla \nabla \mathbf{E})_0 + \dots \quad (2.16)$$

Assim, a força é descrita pela seguinte expressão:

$$\mathbf{F} = \sum_i q_i \mathbf{E}(0) + \sum_i q_i \mathbf{r}_i (\nabla \mathbf{E})_0 + \frac{1}{2} \sum_i q_i \mathbf{r}_i \mathbf{r}_i : (\nabla \nabla \mathbf{E})_0 + \dots , \quad (2.17)$$

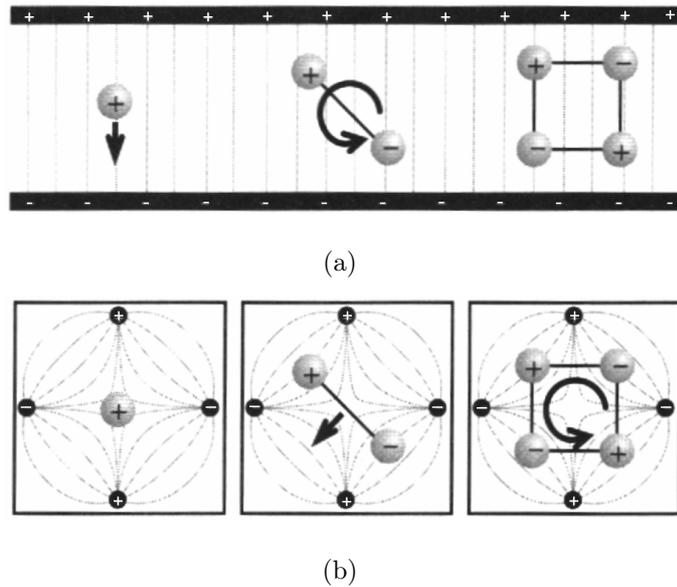
e, lembrando das definições dos multipolos apresentados acima, podemos reescrever a força como:

$$\mathbf{F} = q\mathbf{E}_0 + \boldsymbol{\mu}(\nabla \mathbf{E})_0 + \frac{1}{3}\boldsymbol{\Theta} : (\nabla\nabla\mathbf{E})_0 + \dots \quad (2.18)$$

O torque, por sua vez, é descrito pela seguinte expressão:

$$\begin{aligned} \mathbf{T} &= \sum_i \mathbf{r}_i \times q_i \mathbf{E}(\mathbf{r}_i) = \sum_i \mathbf{r}_i q_i \times \mathbf{E}(\mathbf{r}_i) , \\ &= \sum_i q_i \mathbf{r}_i \times \mathbf{E}_0 + \frac{2}{3}\boldsymbol{\Theta} \times (\nabla\mathbf{E})_0 + \dots \\ &= \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{E}_0 + \frac{2}{3}\boldsymbol{\Theta} \times (\nabla\mathbf{E}) + \dots , \end{aligned} \quad (2.19)$$

na qual o torque foi reescrito, novamente, em termos dos multipolos. As conseqüências das equações anteriores estão demonstradas na figura 2.3. Um campo homogêneo pode



**Fig. 2.3:** Momentos elétricos interagindo com um campo (a) homogêneo e (b) gradiente.

ser construído no espaço entre duas placas com cargas opostas. Claramente, tal campo exerce uma força sobre uma carga puntiforme, mas não sobre um dipolo, quadrupolo ou multipolos de ordem mais alta. Porém, este campo exerce um torque sobre o dipolo, isto é, ele tende a alinhar com o campo como mostrado na figura 2.3(a). Por outro lado, o momento de quadrupolo não é afetado por um campo homogêneo, seja por uma

força ou seja por um torque. Para que ele sinta algum efeito é necessário criar um gradiente de campo,  $\nabla \mathbf{E}$ , que pode resultar, por exemplo, de quatro cargas arranjadas como na figura 2.3(b), e que irá exercer um torque sobre o quadrupolo.

Qual o significado disto para a espectroscopia? Podemos imaginar as moléculas como pequenas antenas que recebem ou transmitem a radiação eletromagnética no processo de absorção e emissão da luz, respectivamente. As equações (2.18) e (2.19) mostram a forma da interação entre a distribuição de carga de uma molécula e o campo eletromagnético. Para uma molécula neutra, o termo mais importante é proveniente da interação do dipolo molecular com o campo incidente. O próximo termo descreve a interação do quadrupolo com o gradiente do campo. Como o comprimento de onda da luz utilizada em um experimento típico de espectroscopia é muito maior que o tamanho das moléculas estudadas, estas experimentam um campo que varia no tempo, mas que é homogêneo espacialmente. O resultado disto é que as transições espectroscópicas permitidas pelo operador dipolar serão muito mais intensas que as “quase” não permitidas pelo operador quadrupolar.

### 2.1.2 Momentos Induzidos: Polarizabilidades e Hiper-polarizabilidades

Devido à “flexibilidade” da distribuição das cargas de uma molécula, a presença de um campo eletromagnético externo pode produzir uma distorção, isto é, um deslocamento de cargas que leva a uma necessidade de revisão da expansão multipolar. O momento de dipolo torna-se, então, função do campo e o procedimento imediato é fazer uma expansão em uma série de Taylor em torno do momento de dipolo sem campo externo aplicado [17]:

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_0 + \hat{\boldsymbol{\alpha}} \cdot \mathbf{E} + \frac{1}{2} \hat{\boldsymbol{\beta}} : \mathbf{E}\mathbf{E} + \frac{1}{3} \hat{\boldsymbol{\gamma}} : \mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E} + \dots \quad (2.20)$$

O primeiro termo,  $\boldsymbol{\mu}_0$ , é o momento de dipolo permanente, anteriormente discutido, e os outros termos são os momentos induzidos. O termo linear que multiplica a primeira

potência do campo,  $\hat{\alpha}$ , é chamado polarizabilidade e é um tensor de segunda ordem, com componentes definidas da seguinte forma:

$$\alpha_{xy} \equiv \left( \frac{\partial \mu_x}{\partial E_y} \right)_0. \quad (2.21)$$

As derivadas são tomadas no limite em que o campo externo é zero. O termo que multiplica a segunda ordem do campo,  $\hat{\beta}$ , chamado de hiper-polarizabilidade, é um tensor de terceira ordem, com elementos definidos de forma equivalente a (2.21). Os termos de ordem mais alta também são chamados de hiper-polarizabilidade junto com a palavra que dá a ordem do campo. Como trabalhamos preponderantemente com moléculas apolares e também com técnicas de terceira ordem não ressonantes, a principal componente da expansão acima é a polarizabilidade e, portanto, daqui em diante vamos focar a atenção sobre esta. A energia da interação do campo com as moléculas pode ser escrita em termos da expansão (2.20) da seguinte forma [17]:

$$W = W_0 - \boldsymbol{\mu}_0 \cdot \mathbf{E} - \frac{1}{2} \mathbf{E} \cdot \hat{\alpha} \cdot \mathbf{E} - \dots \quad (2.22)$$

Desta forma, também é possível expressar as componentes da polarizabilidade em termos da variação da energia em função das componentes do campo aplicado:

$$\alpha_{yz} = - \left( \frac{\partial^2 W}{\partial E_y \partial E_z} \right)_0. \quad (2.23)$$

É interessante expressar em palavras o que foi descrito de forma matemática nas equações acima. Quando se aplica um campo elétrico externo sobre um átomo ou uma molécula ocorre a indução de um momento elétrico. A facilidade ou dificuldade com a qual o momento é induzido é quantificada pela polarizabilidade. No caso em que se trata somente da nuvem eletrônica, a polarizabilidade também pode ser imaginada como sendo a medida da “flexibilidade” da nuvem eletrônica do átomo ou molécula. Neste sentido, átomos maiores são mais polarizáveis, pois a camada eletrônica externa está muito distante do núcleo, e portanto a força sobre os elétrons que se encontram nesta camada é menor. Numa molécula com alta simetria, tal como a molécula  $\text{CCl}_4$  (cúbica,  $T_d$ ), a direção do momento induzido é a mesma do campo elétrico aplicado.

Portanto, a polarizabilidade é um escalar,  $\boldsymbol{\mu}_{ind} = \alpha \mathbf{E}$ . Porém, para moléculas não esféricas o momento induzido não está necessariamente na mesma direção do campo aplicado e por isto de forma geral o caráter tensorial da polarizabilidade se manifesta efetivamente. Para facilitar o trabalho procura-se sempre diagonalizar a matriz que descreve o tensor polarizabilidade no sistema de coordenadas cartesiano, tomando como base os eixos principais da molécula e isto deve necessariamente refletir a simetria desta molécula. Assim, no sistema de coordenadas que é fixo no laboratório, os momentos induzidos irão depender da orientação da molécula. Este fato é de grande importância em estudos que envolvem o espalhamento de luz, como na técnica de espalhamento Rayleigh ou Hiper-Rayleigh, por exemplo, e também em técnicas que testam a birrefringência do meio, tais como efeito Kerr óptico, assunto que vamos abordar com mais profundidade adiante. Quanto à unidade, no sistema CGS, a polarizabilidade tem a mesma unidade de volume. Isto é de certa forma intuitivo pois, como discutimos acima, a polarizabilidade cresce com o número de elétrons na molécula, ou ainda, com o aumento do volume da distribuição de carga. Em um modelo clássico, pode-se mostrar que, para um átomo que possui um raio  $a$ , a polarizabilidade é igual  $\alpha \approx a^3$ .

A polarizabilidade de uma molécula pode ser escrita como a soma de uma componente tensorial de grau zero com uma componente de grau dois da seguinte forma [18]:

$$\hat{\boldsymbol{\alpha}} = \alpha \hat{\mathbf{1}} + \frac{2}{3}\gamma\hat{\mathbf{Q}}, \quad (2.24)$$

onde  $\hat{\mathbf{1}}$  é a matriz unitária,  $\alpha$  e  $\gamma$  são as polarizabilidades moleculares isotrópicas e anisotrópicas, respectivamente, e  $\hat{\mathbf{Q}}$  é um tensor de segunda ordem com traço nulo, que para uma molécula com distribuição axial simétrica da densidade eletrônica é expresso por:

$$\hat{\mathbf{Q}} \equiv \frac{3}{2}\tilde{\mathbf{u}}\tilde{\mathbf{u}} - \frac{1}{2}\hat{\mathbf{1}}. \quad (2.25)$$

O termo  $\tilde{\mathbf{u}}$  é um vetor unitário ao longo do eixo principal de simetria da molécula. A polarizabilidade isotrópica é obtida a partir dos elementos da matriz na representação

cartesiana do tensor polarizabilidade da seguinte forma:

$$\alpha \equiv \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) = \frac{1}{3}\text{Tr}(\hat{\alpha}) , \quad (2.26)$$

e ela é chamada desta forma por ser independente da orientação da molécula. A componente anisotrópica é definida pela expressão:

$$\gamma^2 \equiv \frac{1}{2} \left\{ (\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{yz}^2 + \alpha_{zx}^2) \right\} , \quad (2.27)$$

onde,  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{yy}$ ,  $\alpha_{zz}$  denotam as polarizabilidades ao longo dos eixos,  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , de simetria da molécula.

### 2.1.3 Interação da Radiação com a Matéria

Esta seção trata de uma das questões fundamentais na área de física atômica e molecular que é a descrição da interação da radiação eletromagnética com a matéria. A espectroscopia, que é encarregada de estudar as propriedades e o comportamento das moléculas (matéria) com campos de luz (radiação eletromagnética), estrutura-se essencialmente sobre o conhecimento da forma como se dá a interação da radiação com a matéria [19, 20]. Como primeiro passo para tratar desta questão temos que deduzir um Hamiltoniano que descreva o processo de interação luz-matéria e, a partir deste, obter as informações necessárias para analisar um dado experimento de espectroscopia. Tradicionalmente, parte-se da hipótese de que o Hamiltoniano possa ser escrito como a soma de dois termos: o Hamiltoniano fundamental, que descreve o sistema livre de perturbações externas, mais um termo que leva em conta especificamente a interação dos campos com o meio material. Esta forma de escrever o Hamiltoniano é conhecida como a representação de interação [21]:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'(t) . \quad (2.28)$$

Como veremos a seguir, o termo  $\hat{H}'(t)$  descreve uma interação elétrica dipolar e, conseqüentemente, é chamado de Hamiltoniano de interação dipolar. O tratamento que daremos a este problema vai ser semiclássico:

- A matéria será tratada de forma quantizada (mecânica quântica);
- O campo de radiação será tratado de forma clássica.

Inicialmente iremos discutir o Hamiltoniano clássico para a interação de partículas carregadas com o campo eletromagnético e ao final substituir as variáveis clássicas por seus operadores quânticos correspondentes, na representação de coordenadas [21, 22]:

$$\begin{aligned} p(t) &\rightarrow \hat{p}(t) \doteq -i\hbar\nabla, \\ x(t) &\rightarrow \hat{x}(t) \doteq x(t), \end{aligned}$$

onde  $i$  é a unidade imaginária, e  $\hbar$  é a constante de Planck dividida por  $2\pi$ . Para fundamentar o tratamento será necessário discutir alguns pontos da eletrodinâmica clássica.

### 2.1.4 Eletrodinâmica

Nesta seção, pretendemos apresentar alguns pontos da eletrodinâmica clássica que nos interessam para este trabalho, resumidamente [15, 20]:

- as equações de Maxwell descrevem os campos elétrico e magnético na ausência de fontes, no vácuo:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0; \quad (2.29)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0; \quad (2.30)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}; \quad (2.31)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}, \quad (2.32)$$

onde  $c$  é a velocidade da luz,  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{B}$  representam o campo elétrico e magnético, respectivamente. Para analisar os efeitos eletromagnéticos dentro de materiais dielétricos, que será o enfoque principal deste trabalho, temos que levar em conta

a polarização do meio. Neste caso, o campo elétrico total irá contar com um termo de polarização, portanto:

$$\nabla(\mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}) = \nabla \cdot \mathbf{D} = \rho, \quad (2.33)$$

$$\mathbf{D} \equiv \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}. \quad (2.34)$$

Maxwell deduziu que, da mesma forma que as cargas de polarização num dielétrico produzem um campo elétrico, a corrente de polarização deveria produzir um campo magnético. Portanto:

$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t}, \quad (2.35)$$

onde assumimos materiais não magnéticos ( $\mu_0 = 1$ ) e dielétricos ( $\mathbf{J} = 0$ ). A partir das equações de Maxwell, demonstra-se [15, 16] a obtenção da equação de onda. Para ondas eletromagnéticas, num meio dielétrico sem cargas livres, esta equação tem a seguinte forma:

$$\nabla^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} = \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2}. \quad (2.36)$$

A polarização óptica,  $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$ , que serve como fonte para o campo eletromagnético, é a única quantidade associada ao meio material que aparece nas equações de Maxwell. Conseqüentemente, um conhecimento completo desta polarização oferece uma interpretação de qualquer medida espectroscópica tanto no domínio temporal quanto no domínio de frequências. Processos de relaxação, dinâmica eletrônica e nuclear aparecerão nas medidas ópticas somente através dos seus efeitos sobre a polarização [20]. O cálculo da polarização óptica é, portanto, o objetivo primordial de qualquer teoria envolvendo espectroscopia óptica e é a chave para a interpretação destas medidas;

- para construir um Hamiltoniano é necessário o conhecimento de potenciais em vez dos campos. Para tal, são introduzidos os potenciais vetor,  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ , e o potencial escalar,  $\varphi(\mathbf{r}, t)$ . Os campos podem, então, ser obtidos através das seguintes

expressões:

$$\begin{aligned}\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= -\nabla\varphi(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}{\partial t}; \\ \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) &= \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, t); \end{aligned}$$

- em geral, um campo eletromagnético escrito em termos dos campos elétrico e magnético requer seis variáveis (por exemplo, as componentes  $x, y$  e  $z$  de  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{B}$ ). Este é um problema super determinado e na realidade as equações de Maxwell impõe condições de restrição entre as variáveis. A representação em termos dos potenciais apresenta quatro variáveis,  $A_x, A_y, A_z$  e  $\varphi$ , mas estas ainda não definem de forma unívoca os campos. É necessário, portanto, a escolha de um “calibre”, isto é, um vínculo que permita a definição dos campos univocamente.

Vamos escolher um calibre no qual  $\varphi = 0$  (chamado de calibre de Coulomb) [15]. Neste caso, o potencial vetor irá satisfazer a equação de onda dada por:

$$-\nabla^2 \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} = 0, \quad (2.37)$$

e além disto vai satisfazer a condição  $\nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = 0$ . A solução tradicional para esta equação trata o potencial vetor em termos de ondas planas:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = A_0 \tilde{\mathbf{e}} \left( e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \right), \quad (2.38)$$

onde  $\tilde{\mathbf{e}}$  é um vetor unitário que define a direção de polarização do campo obtido a partir do potencial vetor. Desde que  $\nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = 0$ , temos que  $\mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{e}} = 0$ , o que leva à condição de perpendicularidade entre a direção de propagação do campo e sua polarização, isto é,  $\mathbf{k} \perp \tilde{\mathbf{e}}$ . Tendo conhecimento do potencial vetor é possível calcular os campos elétrico e magnético:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = i \frac{\omega A_0}{c} \tilde{\mathbf{e}} \left( e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} - e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \right), \quad (2.39)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) &= \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = i(\mathbf{k} \times \tilde{\mathbf{e}}) A_0 \left( e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} - e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \right) \\ &= i|\mathbf{k}| A_0 \tilde{\mathbf{b}} \left( e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} - e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \right). \end{aligned} \quad (2.40)$$

Podemos definir um novo vetor unitário relacionado à direção de polarização do campo magnético:  $\tilde{\mathbf{b}} \equiv \tilde{\mathbf{k}} \times \tilde{\mathbf{e}}$ , onde  $\tilde{\mathbf{k}} = \mathbf{k}/|\mathbf{k}|$ . Pelas relações anteriores temos a seguinte condição:  $\tilde{\mathbf{k}} \perp \tilde{\mathbf{e}} \perp \tilde{\mathbf{b}}$ . Definindo a amplitude do campo elétrico como,  $E_0 \equiv 2\omega A_0/c$ , e a amplitude do campo magnético como,  $B_0 \equiv 2|\mathbf{k}|A_0$ , podemos escrever de forma compacta os campos:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = E_0 \tilde{\mathbf{e}} \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \quad ; \quad \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = B_0 \tilde{\mathbf{b}} \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) . \quad (2.41)$$

### 2.1.5 Hamiltoniano de Interação

A expressão clássica para a força que uma partícula carregada experimenta em um campo eletromagnético é dada pela lei de Lorentz [15]:

$$\mathbf{F} = q \left( \mathbf{E} + \frac{\mathbf{v}}{c} \times \mathbf{B} \right) , \quad (2.42)$$

na qual  $q$  é a carga da partícula e  $\mathbf{v}$  sua velocidade. A mecânica clássica fornece o arcabouço necessário para a expressão dos momenta das partículas em termos do Hamiltoniano clássico ou do Lagrangiano, ambos sendo função da energia cinética,  $T$ , e da energia potencial,  $U$ , da partícula. A energia cinética é dada por  $T = \frac{1}{2}mv^2$  (onde  $v = |\mathbf{v}|$ ) e a energia potencial pode ser obtida usando as relações entre  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$  e  $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$  em termos dos potenciais  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$  e  $\varphi(\mathbf{r}, t)$  mostrando-se que [15]:

$$U = q \left( \varphi - \frac{\mathbf{v}}{c} \cdot \mathbf{A} \right) . \quad (2.43)$$

Usando as expressões para a energia cinética e a energia potencial, podemos escrever o Lagrangiano:

$$L = T - U = \frac{1}{2}mv^2 + q \left( \frac{\mathbf{v}}{c} \cdot \mathbf{A} - \varphi \right) . \quad (2.44)$$

O Hamiltoniano é relacionado ao Lagrangiano da seguinte forma:

$$\begin{aligned} H &= \mathbf{p} \cdot \mathbf{v} - L \\ &= \mathbf{p} \cdot \mathbf{v} - \frac{1}{2}mv^2 - q \frac{\mathbf{v}}{c} \cdot \mathbf{A} + q\varphi . \end{aligned} \quad (2.45)$$

Usando as relações de Hamilton, podemos calcular o momentum e, a partir deste, a velocidade:

$$\mathbf{p} = \frac{\partial L}{\partial \mathbf{v}} = m\mathbf{v} + \frac{q}{c}\mathbf{A} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{v} = \frac{1}{m} \left( \mathbf{p} - \frac{q}{c}\mathbf{A} \right) . \quad (2.46)$$

Substituindo (2.46) em (2.45) chegamos à expressão:

$$H = \frac{1}{2m} \left( \mathbf{p} - \frac{q}{c}\mathbf{A} \right)^2 + q\varphi . \quad (2.47)$$

Este é o Hamiltoniano clássico que leva em conta a interação da radiação com a matéria e que, no calibre de Coulomb, simplifica-se pois,  $\varphi = 0$ . Este modelo pode ser facilmente estendido para um conjunto de partículas fazendo uma soma sobre as várias contribuições para a energia cinética e também levando em conta a energia potencial devido à força elétrica de atração e repulsão entre as partículas carregadas, isto é:

$$H = \sum_i \left\{ \frac{1}{2m_i} \left( \mathbf{p}_i - \frac{q_i}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t) \right)^2 + V(\mathbf{r}_i) \right\} . \quad (2.48)$$

Abrindo o termo quadrático podemos reescrever esta expressão como:

$$H = H_0 + \sum_i \frac{q_i}{2m_i c} (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}_i) + \sum_i \frac{q_i}{2m_i c} \mathbf{A} \cdot \mathbf{A} . \quad (2.49)$$

Nesta equação, foi definido o Hamiltoniano “puro”,  $H_0$ , isto é, o Hamiltoniano de um conjunto de partículas sem a interação com um campo eletromagnético externo. No regime espectroscópico no qual vamos trabalhar, pode-se considerar o campo eletromagnético fraco em comparação aos campos atômicos internos devido às cargas que compõem a molécula. Neste caso podemos desconsiderar o termo quadrático,  $\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}$ , em comparação ao termo,  $\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}$ . Desta forma chegamos à uma expressão do tipo (2.28), na qual cada termo é definido como:

$$H_0 = \sum_i \left( \frac{p_i^2}{2m_i} + V(\mathbf{r}_i) \right) , \quad (2.50)$$

$$H' \equiv \sum_i \frac{q_i}{2m_i c} (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}_i) . \quad (2.51)$$

Como dito anteriormente, faremos uma análise semiclássica deste sistema. Para tal, vamos tratar a matéria pela mecânica quântica, trocando as variáveis clássicas no Hamiltoniano acima por seus operadores quânticos correspondentes. O momentum linear,

$\mathbf{p}$ , e a posição,  $\mathbf{x}$ , passam para o regime quântico e são representados por operadores,  $\hat{\mathbf{p}}$  e  $\hat{\mathbf{x}}$ , no espaço abstrato de Hilbert. Quando se está interessado no formalismo de operadores é interessante permanecer na representação abstrata. Porém, para tratar medições físicas concretas é necessário representar estes operadores no espaço de coordenadas, no qual o operador posição,  $\hat{\mathbf{x}}$ , volta a ser um número (*c-number*) e o operador momentum,  $\hat{\mathbf{p}}$ , toma a forma de uma derivada, mais especificamente,  $\hat{\mathbf{p}} \doteq -i\hbar\nabla$ . As variáveis que descrevem o campo eletromagnético continuam com o mesmo significado anterior pois trataremos o campo no regime clássico. Portanto, o Hamiltoniano semi-clássico no espaço de coordenadas é dado por:

$$H = \sum_i \left( -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}_i) \right) + \sum_i \left( \frac{q_i}{2m_i c} (\nabla_i \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \nabla_i) \right). \quad (2.52)$$

Pela regra da cadeia na diferenciação é fácil mostrar que:

$$\nabla \cdot (\mathbf{A}\psi) = (\nabla \cdot \mathbf{A})\psi + \mathbf{A} \cdot (\nabla\psi), \quad (2.53)$$

mas como estamos trabalhando no calibre de Coulomb,  $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ , obtendo:

$$H' = \sum_i \frac{i\hbar q_i}{2m_i c} \mathbf{A} \cdot \nabla_i. \quad (2.54)$$

Esta expressão é exata e fundamental na teoria da interação do campo eletromagnético com a matéria pois guarda toda informação referente a mudanças produzidas pela matéria sobre o campo ou vice-versa. Basicamente, nas próximas seções iremos trabalhar sob vários aspectos o Hamiltoniano de perturbação,  $H'$ , nome que será justificado pois, em geral, este termo é muito menor frente ao Hamiltoniano puro,  $H_0$ . Para finalizar o capítulo de conceitos fundamentais vamos discutir a aproximação que evidenciará o fato de que a interação se dá basicamente pelo acoplamento do campo com os dipolos elétricos das moléculas que compõem a matéria.

### 2.1.6 Aproximação do Dipolo Elétrico

Conhecendo o Hamiltoniano que descreve uma partícula na presença de um campo eletromagnético, vamos analisar com mais detalhes o termo deste Hamiltoniano

que descreve a interação do campo com a matéria [17]. Como mostra a expressão (2.38), o potencial vetor,  $\mathbf{A}$ , pode ser aproximado por uma onda plana:

$$\mathbf{A} = A_0 \tilde{\boldsymbol{\epsilon}} \left( e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} + e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} \right) = A_0 \tilde{\boldsymbol{\epsilon}} \operatorname{Re} \left[ e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} \right]. \quad (2.55)$$

Como já discutido anteriormente, o tamanho de uma molécula é tipicamente muito menor que o comprimento de onda da radiação visível, usada em espectroscopia, sendo que podemos descartar o gradiente do campo e de fato mesmo sua dependência espacial. No limite em que o comprimento de onda é longo comparado a dimensão molecular vale a seguinte aproximação:

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = 2\pi \frac{r}{\lambda} \ll 1. \quad (2.56)$$

Isto se verifica bem para comprimentos de onda no infravermelho, visível e ultra-violeta (e passa não valer mais para o raio-x). Neste caso, a parte espacial da onda plana pode ser aproximada por:

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 1 + (i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + \frac{1}{2}(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})^2 + \dots \quad (2.57)$$

Podemos mostrar que o primeiro termo desta aproximação leva a transições permitidas do tipo dipolo elétrico. O segundo termo leva a transições do tipo dipolo magnético e também transições de quadrupolo elétrico. Para isto temos que analisar o elemento de matriz do Hamiltoniano de interação, expressão (2.51), entre dois auto-estados quaisquer do Hamiltoniano puro,  $\hat{H}_0|m\rangle = E_m|m\rangle$ , isto é:

$$H'_{nm} = \langle n|\hat{H}'|m\rangle = -\frac{q}{2mc} \operatorname{Re} \left[ e^{-i\omega t} \right] \langle n|A_0 \tilde{\boldsymbol{\epsilon}} \cdot \hat{\mathbf{p}}|m\rangle, \quad (2.58)$$

onde usamos somente o primeiro termo da expansão (2.57). Podemos assumir, sem perda de generalidade, que o campo elétrico, ou de forma equivalente, o potencial vetor aponta na direção  $z$ ,  $\tilde{\boldsymbol{\epsilon}} = \tilde{\mathbf{z}}$ . Desta forma,  $A_0 \tilde{\boldsymbol{\epsilon}} \cdot \hat{\mathbf{p}} = A_0 \hat{p}_z$ . Levando isto em conta, a expressão anterior pode ser reescrita como:

$$H'_{nm} = -\frac{q}{2mc} A_0 \operatorname{Re} \left[ e^{-i\omega t} \right] \langle n|\hat{p}_z|m\rangle. \quad (2.59)$$

Para continuar a análise vamos usar a seguinte propriedade que pode ser encontrada em livros de mecânica quântica [22]:

$$\hat{p}_z = \frac{im}{\hbar} \left[ \hat{H}_0, \hat{z} \right]. \quad (2.60)$$

Portanto:

$$\begin{aligned} H'_{nm} &= -\frac{q}{2mc} A_0 \operatorname{Re} [e^{-i\omega t}] \langle n | \left( \frac{im}{\hbar} [\hat{H}_0, \hat{z}] \right) | m \rangle \\ &= -i \frac{q}{2c} \omega_{nm} A_0 \operatorname{Re} [e^{-i\omega t}] \langle n | \hat{z} | m \rangle, \end{aligned} \quad (2.61)$$

onde expandimos o comutador. Também aplicamos  $\hat{H}_0$  nos seus auto-estados, obtendo as respectivas energias, e definimos a frequência,  $\omega_{nm} \equiv (E_n - E_m)/\hbar$ . Lembrando que o momento de dipolo é definido como,  $\boldsymbol{\mu} = -q\mathbf{r}$  e, rearrajando os termos chegamos à seguinte expressão:

$$H'_{nm} = i\omega_{nm} \frac{A_0}{2c} \operatorname{Re} [e^{-i\omega t}] \langle n | \hat{\boldsymbol{\epsilon}} \cdot \boldsymbol{\mu} | m \rangle. \quad (2.62)$$

A relação das amplitudes entre o campo elétrico e o potencial vetor já foi definida anteriormente, sendo dada por  $E_0 = 2\omega A_0/c$ , onde  $\omega$  é a frequência óptica do campo. Com isto, chegamos finalmente à conhecida aproximação do momento de dipolo para a interação entre o campo elétrico com a matéria:

$$H'_{nm} \propto -\boldsymbol{\mu}_{nm} \cdot \mathbf{E}(t). \quad (2.63)$$

Esta expressão sempre é invocada para descrever os diferentes experimentos de espectroscopia, na qual se aplicam as condições que foram impostas para obtê-la.

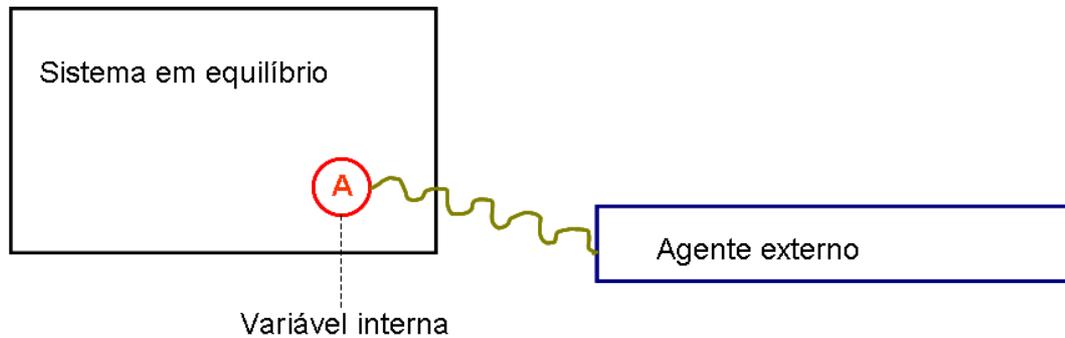
## 2.2 Polarização no Regime Temporal

Como vimos na parte introdutória deste capítulo, o termo de conexão entre a radiação eletromagnética e o meio material é a polarização induzida. Para obter as informações associadas à matéria é necessário desenvolver expressões que descrevam esta polarização. No regime temporal o interesse está focado no acompanhamento da evolução temporal de determinada observável física. Neste caso é interessante descrever a polarização em termos de uma estrutura matemática conhecida como função resposta do meio material [20]. Antes de apresentarmos explicitamente as expressões para a polarização em termos das funções resposta, é interessante analisarmos a origem para tais funções, que tem suas raízes na teoria da resposta linear desenvolvida por

Zwanzig já na década de 1960 [23]. A questão central que tal teoria coloca é: de que forma se altera um sistema que está no estado de equilíbrio em resposta a uma força externa aplicada sobre este? O termo que irá descrever esta informação é a função resposta, uma quantidade observável. Um dos principais resultados desta teoria prediz que para sistemas levemente fora do equilíbrio, as flutuações em torno deste fornecerão as informações necessárias para a resposta do sistema fora do equilíbrio. Portanto, o conhecimento da dinâmica no equilíbrio é condição necessária para entender os processos que acontecem no sistema quando se aplica uma força externa. Na próxima seção vamos desenvolver primeiramente a teoria da resposta linear no regime clássico e num segundo momento iremos estender esta teoria para o regime quântico.

### 2.2.1 Função Resposta no Regime Clássico

O problema que estamos interessados em analisar está esboçado na figura 2.4, na qual um agente externo (uma força) atua sobre uma variável de um sistema que está em equilíbrio [24]. O Hamiltoniano do sistema apresenta um termo devido ao



**Fig. 2.4:** Perturbação de uma variável interna,  $A$ , de um sistema em equilíbrio por um agente externo.

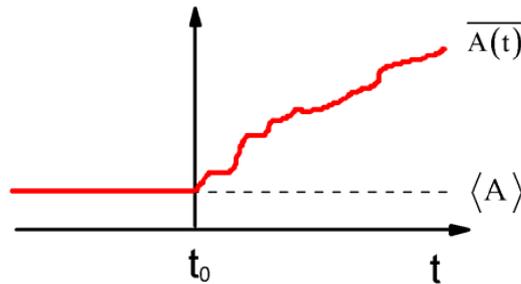
acoplamento do agente externo com alguma variável interna designada por  $A$ :

$$H = H_0 - f(t)A , \quad (2.64)$$

no qual  $f(t)$  representa a perturbação e  $H_0$  é o Hamiltoniano de equilíbrio. A figura 2.5 mostra o efeito desta perturbação. A média da variável do sistema em análise,  $\langle A \rangle$ , que estava em equilíbrio a medida que o tempo passava é deslocada deste estado quando se aplica  $f(t)$  no tempo  $t_0$ . A notação usada é a seguinte:  $\langle A \rangle$  representa a média sobre o ensemble de equilíbrio;  $\overline{A(t)}$ , representa a média sobre o ensemble fora de equilíbrio e, portanto,  $\langle A \rangle \neq \overline{A(t)}$ , devido à interação com o agente externo. Assumindo que a perturbação é fraca, podemos fazer uma expansão da variável  $\overline{A(t)}$ :

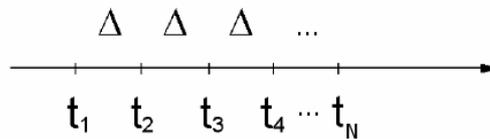
$$\overline{A(t)} = (\text{termos}\{f^{(0)}\}) + (\text{termos}\{f^{(1)}\}) + \dots \quad (2.65)$$

Vamos analisar esta expansão com mais cuidado. Podemos dividir o tempo em intervalos



**Fig. 2.5:** Em  $t_0$  é aplicada uma força pelo agente externo que tira a variável  $A$  do equilíbrio.

los discretos,  $\Delta$ , como mostrado na figura 2.6. Desta forma é possível escrever,  $t_i = i\Delta$ ,



**Fig. 2.6:** Discretização do tempo.

onde  $i$  é um número inteiro e,  $f(t_i) = f_i$ . A variável,  $A(t)$ , dependente do tempo pode ser discretizada escrevendo,  $A(t_i) = A_i = A_i(\dots, f_{i-2}, f_{i-1}, f_i)$ , ficando evidente que

para um dado tempo discreto,  $t_i$ ,  $A_i$  vai depender dos vários termos de perturbação,  $f_i$ , que aconteceram em tempos anteriores. Podemos expandir,  $\overline{A(t_i)}$ , em torno dos termos de perturbação de ordem zero,  $f_i = 0$ , isto é:

$$\overline{A(t_i)} = A(\dots, 0, 0, 0) + \sum_{j \leq i} \left( \frac{\partial \overline{A_i}}{\partial f_j} \right)_{f_j=0} f_j + \dots \quad (2.66)$$

O primeiro termo do lado direito é igual a  $\langle A \rangle$ , ou seja, a média de  $A$  quando não existe perturbação externa. O segundo termo descreve a variação da variável  $A$  quando o tempo passa e a perturbação discretizada vai interagindo com esta variável. O termo linear pode ser reescrito da seguinte forma:

$$\sum_{j \leq i} \left( \frac{\partial \overline{A_i}}{\partial f_j} \right)_{f_j=0} f_j = \sum_{j \leq i} j \Delta \left[ \frac{1}{j \Delta} \frac{\partial \overline{A_i}}{\partial f_j} \right] f_j . \quad (2.67)$$

No limite em que a separação entre os tempos de aplicação da perturbação tende a zero, podemos trocar a soma por uma integral:

$$\lim_{\Delta \rightarrow 0} \left\{ \sum_{j \leq i} j \Delta \left[ \frac{1}{j \Delta} \frac{\partial \overline{A_i}}{\partial f_j} \right] f_j \right\} = \int_{-\infty}^{t_i} dt_j R(t_i, t_j) f(t_j) , \quad (2.68)$$

onde definimos a função resposta linear,  $R(t_i, t_j)$ , que descreve a aplicação de uma perturbação,  $f(t_j)$ , em  $t_j$  e posterior observação da variável  $A$  num certo tempo  $t_i$  [24]. A função resposta é a quantidade que contém toda a informação microscópica e que descreve a resposta do sistema devida à aplicação de uma força externa. Portanto, nosso interesse consiste em obter a descrição completa desta função. A expansão (2.65) pode ser reescrita como:

$$\overline{A(t)} = \langle A \rangle + \int_{-\infty}^t dt_0 R(t, t_0) f(t_0) . \quad (2.69)$$

Duas propriedades importantes da função resposta são: i) causalidade: o sistema não pode responder antes que a força seja aplicada,  $R(t, t_0) = 0$  para  $t < t_0$ ; ii) estacionariedade: a dependência em tempo da função resposta se dá pela diferença entre o momento de aplicação da força e o momento de observação,  $R(t, t_0) = R(t - t_0)$ . A

informação interessante reside na diferença do sinal perturbado em relação a seu valor médio, isto é:

$$\delta\overline{A(t)} \equiv \overline{A(t)} - \langle A \rangle = \int_{-\infty}^t dt_0 R(t - t_0) f(t_0) . \quad (2.70)$$

Podemos fazer uma troca de variáveis para facilitar a notação, ou seja, vamos redefinir o tempo da seguinte forma:  $\tau = t - t_0$ . Assim a integral acima toma a seguinte forma:

$$\delta\overline{A(t)} = \int_0^{+\infty} d\tau R(\tau) f(t - \tau) . \quad (2.71)$$

Esta expressão deixa evidente que a resposta do sistema é a convolução da função resposta do material com a força aplicada externamente. Também estamos interessados no comportamento espectral deste sinal. Para isto basta tomar a transformada de Fourier:

$$\delta\mathcal{A}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt \left( \int_0^{+\infty} d\tau R(\tau) f(t - \tau) \right) e^{i\omega t} . \quad (2.72)$$

Uma propriedade bem conhecida da transformada de Fourier é aquela que versa sobre a transformada de uma convolução, tendo como resultado a multiplicação simples das transformadas das funções que compõem a convolução, portanto:

$$\delta\mathcal{A}(\omega) = \mathcal{R}(\omega)\mathcal{F}(\omega) , \quad (2.73)$$

onde  $\mathcal{R}(\omega)$  e  $\mathcal{F}(\omega)$  são as transformadas de Fourier de  $R(t)$  e  $f(t)$ , respectivamente. Isto mostra que para excitar as frequências que compõem a resposta do meio material é necessário aplicar uma força com a mesma composição de frequências. Podemos ressaltar ainda que a função espectral,  $\mathcal{R}(\omega)$ , é relacionada com a susceptibilidade do material,  $\chi(\omega)$ . Note que a função resposta  $R(t)$  é real pois se trata de um observável do sistema, porém, a susceptibilidade pode ser complexa e, portanto, temos que definir claramente os termos:

$$\chi(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt R(t) e^{i\omega t} = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega) , \quad (2.74)$$

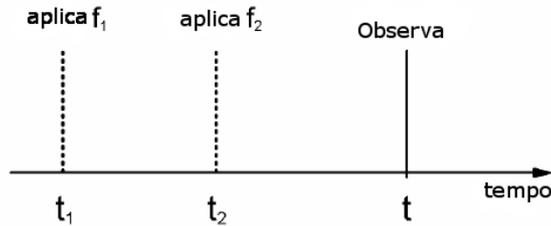
ou seja, as partes real e imaginária da susceptibilidade são obtidas a partir da função resposta de seguinte forma:

$$\begin{aligned}\chi'(\omega) &= \int_0^{+\infty} dt R(t) \cos(\omega t) \\ \chi''(\omega) &= \int_0^{+\infty} dt R(t) \sin(\omega t) .\end{aligned}$$

Podemos continuar nossa análise levando em conta termos não lineares na expansão (2.65). Isto pode acontecer se o sistema não responde proporcionalmente à força aplicada. Portanto, vamos assumir um termo de segunda ordem:

$$\overline{\delta A(t)}^{(2)} = \int dt_1 \int dt_2 R^{(2)}(t; t_1, t_2) f_1(t_1) f_2(t_2) . \quad (2.75)$$

Novamente, é necessário integrar sobre toda “história” de aplicação das forças  $f_1$  e  $f_2$  sobre o sistema, incluindo dependências quadráticas em  $f$ . A figura 2.7 mostra o ordenamento das forças aplicadas. Vamos reforçar a propriedade de causalidade



**Fig. 2.7:** Ordenamento temporal das forças aplicadas.

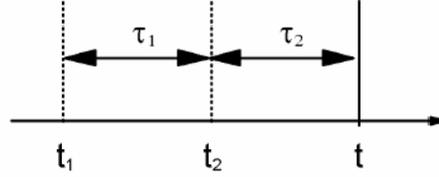
através de um ordenamento que requer: i) todas as forças devem ser aplicadas antes de observarmos o efeito, ii) a aplicação da força  $f_2$  sempre deve ser posterior à aplicação da força  $f_1$ . Usando a função de Heaviside,  $\Xi(t)$ , podemos escrever a função resposta não linear como:

$$t \geq t_2 \geq t_1 \implies R^{(2)}(t; t_2, t_1) = R^{(2)} \cdot \Xi(t - t_2) \cdot \Xi(t - t_1) , \quad (2.76)$$

e, portanto:

$$\overline{\delta A(t)}^{(2)} = \int_{-\infty}^t dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 R^{(2)}(t; t_1, t_2) f_1(t_1) f_2(t_2) . \quad (2.77)$$

Relembrando a propriedade da estacionaridade, notamos que só interessam os tempos relativos, como na figura 2.8. Podemos redefinir os tempos da seguinte forma:  $\tau_1 =$



**Fig. 2.8:** Definição dos intervalos.

$t_2 - t_1$  e  $\tau_2 = t - t_2$ . As integrais acima tomam a seguinte forma:

$$\overline{\delta A(t)}^{(2)} = \int_0^{+\infty} d\tau_1 \int_0^{+\infty} d\tau_2 R^{(2)}(\tau_1, \tau_2) f_1(t - \tau_1 - \tau_2) f_2(t - \tau_2) . \quad (2.78)$$

Até aqui, fizemos a exposição da função resposta no regime clássico, que possibilitou a discussão detalhada dos fundamentos desta teoria em termos de uma força externa aplicada sobre uma variável interna do sistema físico de interesse. Agora vamos estender esta teoria para o regime quântico.

### 2.2.2 Função Resposta no Regime Quântico

A partir de agora, vamos tratar o Hamiltoniano do sistema como um operador no espaço de Hilbert [20, 21, 24]:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'(t) , \quad (2.79)$$

onde  $\hat{H}_0$  representa o operador Hamiltoniano do sistema no equilíbrio. Em geral este Hamiltoniano tem os auto-estados e energias conhecidos,  $\hat{H}_0|E_n\rangle = E_n|E_n\rangle$ . Um estado puro do sistema pode ser escrito como superposição dos auto-estados de  $\hat{H}_0$ , isto é,  $|\psi_0\rangle = \sum_n c_n|n\rangle$  (para simplificar a notação:  $|E_n\rangle \equiv |n\rangle$ ). Na expressão anterior foi definido que,  $\hat{H}'(t) = -f(t)\hat{A}$ , e isto mostra que a interação do campo clássico,  $f(t)$ , com um operador do sistema em equilíbrio,  $\hat{A}$ , altera o estado de equilíbrio deste sistema, que agora é representado pelo Hamiltoniano total,  $\hat{H}$ . O problema que estamos

interessados em resolver pode ser descrito da seguinte maneira. Num tempo passado distante,  $t_0$ , que pode ser assumido como  $t_0 = -\infty$ , o sistema está em equilíbrio. A partir de então inicia a perturbação com um termo externo dependente do tempo,  $\hat{H}'(t)$ . Durante o tempo da perturbação, o sistema irá evoluir conforme a dinâmica descrita pelo Hamiltoniano não perturbado,  $\hat{H}_0$ , mais o termo de interação,  $\hat{H}'(t)$ . A pergunta que interessa é: qual a média do valor esperado de algum observável,  $\hat{A}$ , do sistema num tempo  $t$  qualquer, posterior a  $t_0$ . Vamos assumir que  $\hat{H}'(t)$  seja pequeno frente ao Hamiltoniano  $\hat{H}_0$  e tratar o problema pela teoria de perturbação na representação de interação. Queremos descrever  $\overline{\langle \hat{A}(t) \rangle}$  que é obtido tomando a média sobre o ensemble, do valor esperado do operador  $\hat{A}$ . Antes disso vamos relembrar a expressão para o valor esperado de um operador quando o sistema se encontra num estado puro [21]:

$$\begin{aligned} \langle \hat{A}(t) \rangle &= \langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle \\ &= \langle \psi_0 | \hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{A} \hat{U}(t, t_0) | \psi_0 \rangle \\ &= \langle \psi_0 | \hat{U}_I^\dagger(t, t_0) \hat{A}_I(t) \hat{U}_I(t, t_0) | \psi_0 \rangle , \end{aligned} \quad (2.80)$$

onde usamos o fato de que:

$$\hat{U}(t, t_0) = \hat{U}_0(t, t_0) \hat{U}_I(t, t_0) ,$$

e também:

$$\hat{A}_I(t) = \hat{U}_0^\dagger(t, t_0) \hat{A} \hat{U}_0(t, t_0) ,$$

que são definições da representação de interação [21]. O operador evolução é obtido a partir de sucessivas iterações da solução geral:

$$\hat{U}_I(t, t_0) = \hat{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \hat{H}'_I(t') \hat{U}_I(t', t_0) , \quad (2.81)$$

onde assumimos a condição inicial  $\hat{U}_I(t_0, t_0) = \hat{1}$  ( $\hat{1}$  é a matriz identidade), sendo que  $\hat{H}'_I(t)$  é dado por:

$$\begin{aligned} \hat{H}'_I(t) &= \hat{U}_0^\dagger(t, t_0) \hat{H}'(t) \hat{U}_0(t, t_0) \\ &= -f(t) \hat{U}_0^\dagger(t, t_0) \hat{A} \hat{U}_0(t, t_0) \\ &= -f(t) \hat{A}_I(t) . \end{aligned} \quad (2.82)$$

Antes de calcular a média sobre o ensemble, pela expressão (2.80) reconhecemos que o estado do sistema,  $|\psi_0\rangle$ , é um estado de equilíbrio. Portanto, a média do valor esperado quando a variável está sendo perturbada,  $\overline{\langle \hat{A}(t) \rangle}$ , é obtida fazendo uma média sobre o estado de equilíbrio do valor esperado de  $\hat{U}_I^\dagger(t, t_0) \hat{A}_I(t) \hat{U}_I(t, t_0)$ . Além disto, o sistema deve ser descrito por uma mistura de estados e não um estado puro. Assumindo um ensemble canônico que inicialmente se encontra num equilíbrio térmico temos que:

$$\begin{aligned} \overline{\langle \hat{A}(t) \rangle} &= \sum_n p_n \langle \psi_n | \hat{U}_I^\dagger(t, t_0) \hat{A}_I(t) \hat{U}_I(t, t_0) | \psi_n \rangle \\ &= \sum_n \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} \langle n | \hat{U}_I^\dagger(t, t_0) \hat{A}_I(t) \hat{U}_I(t, t_0) | n \rangle . \end{aligned} \quad (2.83)$$

Como estamos assumindo que a perturbação externa é pequena frente a  $\hat{H}_0$ , podemos tomar a expansão do operador evolução em primeira ordem na perturbação,  $f(t)$ , isto é:

$$\hat{U}_I(t, t_0) = \hat{1} + \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' f(t') \hat{A}_I(t') . \quad (2.84)$$

Inserindo os termos correspondentes na expressão,  $\hat{A}(t) = \hat{U}_I^\dagger(t, t_0) \hat{A}_I(t) \hat{U}_I(t, t_0)$ , temos que:

$$\hat{A}(t) = \left( \hat{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' f(t') \hat{A}_I(t') \right) \hat{A}_I(t) \left( \hat{1} + \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' f(t') \hat{A}_I(t') \right) . \quad (2.85)$$

A perturbação externa,  $f(t)$ , não envolve nenhuma função do operador  $\hat{H}_0$  e, portanto, comuta com o operador  $\hat{A}$ . Fazendo a multiplicação dos termos na expressão acima e retendo apenas aqueles que são lineares em  $f(t)$ , temos que:

$$\begin{aligned} \hat{A}(t) &\approx \hat{A}_I(t) + \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' f(t') \{ \hat{A}_I(t) \hat{A}_I(t') - \hat{A}_I(t') \hat{A}_I(t) \} \\ &= \hat{A}_I(t) + \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' f(t') [ \hat{A}_I(t), \hat{A}_I(t') ] . \end{aligned} \quad (2.86)$$

Esta expressão pode ser reescrita lembrado que somente o tempo relativo interessa:

$$\begin{aligned}
\hat{A}(t) &= \hat{A}_I(t) + \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' f(t') [\hat{A}_I(t-t'), \hat{A}_I(0)] \\
&= \hat{A}_I(t) + \frac{i}{\hbar} \int_0^\infty d\tau f(t-\tau) [\hat{A}_I(\tau), \hat{A}_I(0)] ,
\end{aligned} \tag{2.87}$$

onde usamos a redefinição de tempo  $\tau = t - t'$  e também supusemos  $t_0 = -\infty$ . Tendo calculado em primeira aproximação a evolução temporal do operador,  $\hat{A}(t)$ , levando em conta a perturbação externa, podemos obter a média sobre o ensemble do valor esperado para este operador, isto é:

$$\overline{\langle \hat{A}(t) \rangle} = \langle \hat{A}_I(t) \rangle + \frac{i}{\hbar} \int_0^\infty d\tau f(t-\tau) \langle [\hat{A}_I(\tau), \hat{A}_I(0)] \rangle , \tag{2.88}$$

onde supusemos que o termo de perturbação atua igualmente sobre cada elemento do ensemble e por isto pode ficar fora da média. O primeiro termo do lado direito é independente da perturbação,  $f(t)$ . Assim, este termo descreve uma média sobre o estado de equilíbrio termodinâmico do operador  $\hat{A}$ :

$$\langle \hat{A}_I(t) \rangle = \sum_n p(E_n) \langle n | \hat{A}_I(t) | n \rangle = \langle \hat{A} \rangle , \tag{2.89}$$

e, da mesma forma:

$$\langle [\hat{A}_I(\tau), \hat{A}_I(0)] \rangle = \sum_n p(E_n) \langle n | [\hat{A}_I(\tau), \hat{A}_I(0)] | n \rangle . \tag{2.90}$$

Podemos comparar esta expressão com (2.71), que foi obtida anteriormente na análise clássica. Da mesma forma, podemos definir a função resposta linear no regime quântico como:

$$\begin{aligned}
R(\tau) &= \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{A}_I(\tau), \hat{A}_I(0)] \rangle & \tau \geq 0 \\
&= 0 & \tau < 0 .
\end{aligned} \tag{2.91}$$

Isto mostra, novamente, que a função resposta deve satisfazer à condição de causalidade. É importante notar que a evolução dinâmica temporal do sistema sob a perturbação externa é determinada pela dinâmica do estado de equilíbrio. Isto fica evidente pelo fato de que a dependência temporal na função resposta está ligada a  $\hat{H}_0$ , isto é,

ao Hamiltoniano do sistema sem a perturbação. Outro detalhe a ser notado é que a função resposta pode ser escrita como a diferença entre duas funções de correlação complexas. Isto pode ser facilmente visto desenvolvendo o comutador:

$$\begin{aligned} R(\tau) &= \frac{i}{\hbar} \left\{ \langle \hat{A}_I(\tau) \hat{A}_I(0) \rangle - \langle \hat{A}_I(0) \hat{A}_I(\tau) \rangle \right\} , \\ &= \frac{i}{\hbar} \{ C_{AA}(\tau) - C_{AA}^*(\tau) \} , \\ &= -\frac{2}{\hbar} C_{AA}''(\tau) , \end{aligned}$$

onde definimos a parte imaginária da correlação,  $C_{AA}'' = \text{Im}[C_{AA}(\tau)]$ .

Para que possamos estender esta teoria para ordens mais altas na aproximação (2.84) do operador evolução temporal, é interessante usar o conceito de matriz densidade. Como discutido anteriormente, para uma distribuição de estados  $|\psi_n\rangle$ , com probabilidades  $p_n$  de que o sistema se encontre neste estado, o valor esperado de um operador é dado pela expressão (2.83). Este tipo de informação pode ser expressa de forma compacta através do operador densidade definido pela soma ponderada dos projetores sobre o estado  $|\psi_n\rangle$ :

$$\hat{\rho} = \sum_n p_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n| . \quad (2.92)$$

O valor esperado, (2.83), pode ser reescrito como:

$$\begin{aligned} \overline{\langle \hat{A}(t) \rangle} &= \sum_n p_n \langle \psi_n | \hat{U}_I^\dagger(t, t_0) \hat{A}_I(t) \hat{U}_I(t, t_0) | \psi_n \rangle \\ &= \sum_n p_n \sum_m \langle \psi_I^n(t) | \hat{A}_I(t) | m \rangle \langle m | \psi_I^n(t) \rangle \\ &= \sum_n \sum_m \langle m | \psi_I^n(t) \rangle p_n \langle \psi_I^n(t) | \hat{A}_I(t) | m \rangle \\ &= \sum_m \langle m | \hat{\rho}_I(t) \hat{A}_I(t) | m \rangle \\ &= \text{Tr} \{ \hat{\rho}_I(t) \hat{A}_I(t) \} . \end{aligned} \quad (2.93)$$

Esta expressão para a média sobre o ensemble do valor esperado do operador  $\hat{A}$  é exata. Porém, na prática é impossível resolvê-la e será necessário fazer uma expansão retendo apenas os termos de ordem mais baixa. É interessante notar que toda informação está

guardada neste operador e, como veremos a seguir, para o cálculo da polarização do meio material será feita uma expansão do operador densidade em potências do campo elétrico.

Por último, as medidas espectroscópicas podem ser eventualmente relacionadas a posições dos níveis energéticos e transições dos momentos de dipolo. Espectros de alta resolução de sistemas quânticos simples como átomos ou moléculas pequenas, são comumente analisados em termos de seus auto-estados. Por isso, expressões baseadas nos autoestados são de grande ajuda para que se obtenha uma boa percepção física do problema em questão e também para deduzir algumas propriedades exatas da função resposta envolvida. Tendo em mente este objetivo, vamos expressar a função correlação em termos dos auto-estados do Hamiltoniano puro,  $|n\rangle$ , obtendo:

$$C_{AA}(\tau) = \sum_{n,m} p(E_n) |A_{nm}|^2 e^{-i\omega_{nm}\tau} . \quad (2.94)$$

Tomando o termo conjugado e fazendo a diferença obtemos a função resposta,

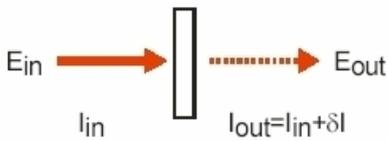
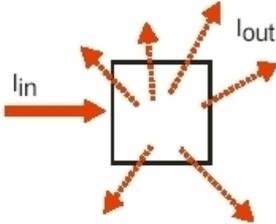
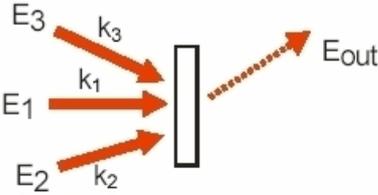
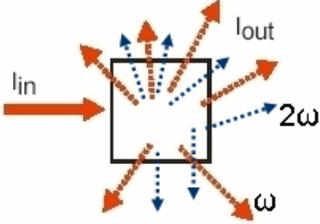
$$R(\tau) = \frac{2}{\hbar} \sum_{n,m} p(E_n) |A_{nm}|^2 \sin(\omega_{nm}\tau) \quad (2.95)$$

que será usada posteriormente na análise dos dados obtidos com o experimento efeito Kerr óptico resolvido no tempo.

Tendo apresentado a teoria das funções resposta tanto no regime clássico quanto no regime quântico, vamos partir para a discussão da espectroscopia não linear que fará uso das expressões obtidas até aqui.

## 2.3 Espectroscopia Não Linear

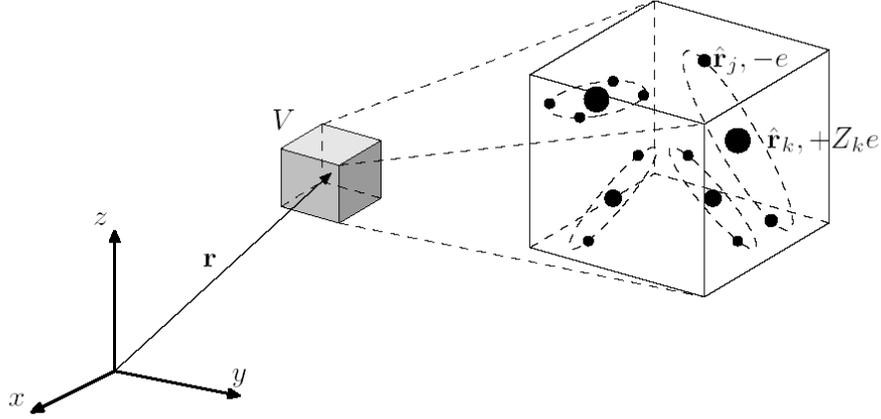
Até agora apresentamos alguns dos fundamentos da teoria eletromagnética focando principalmente nos efeitos da interação da radiação eletromagnética com a matéria. Isto é necessário para o entendimento das técnicas de espectroscopia não linear, assunto que passaremos a discutir agora. Basicamente, podemos separar as técnicas espectroscópicas, em termos do tipo de detecção, como sendo coerentes ou incoerentes

	Coerente	Incoerente
Linear	<p>Absorção (variação da intensidade do feixe de entrada)</p>  <p><math>E_{in}</math> <math>I_{in}</math> <math>E_{out}</math> <math>I_{out} = I_{in} + \delta I</math></p>	<p>Fluorescência Espalhamento Rayleigh</p>  <p><math>I_{in}</math> <math>I_{out}</math></p>
Não-Linear	<p>Grande transiente, CARS, etc</p>  <p><math>E_3</math> <math>k_3</math> <math>E_1</math> <math>k_1</math> <math>E_2</math> <math>k_2</math> <math>E_{out}</math></p>	<p>Espalhamento Hiper-Rayleigh</p>  <p><math>I_{in}</math> <math>I_{out}</math> <math>2\omega</math> <math>\omega</math></p>
	$I \propto \left  \sum_i E_i \right ^2$	$I \propto \sum_i  E_i ^2$ $I \propto \sum_i  u_i ^2$

**Fig. 2.9:** Resumo das técnicas quanto à linearidade e quanto à coerência.

(veja quadro 2.9). Neste trabalho implementamos uma técnica de detecção coerente que acessa a susceptibilidade de terceira ordem do material, portanto, o enfoque vai estar voltado para técnicas coerentes. Incidindo um ou mais campos eletromagnéticos sobre o meio material, este apresentará uma polarização macroscópica que irá oscilar e reemitir um sinal. Medindo o sinal como função dos campos incidentes, poderemos acessar as diferentes informações contidas nos parâmetros do campo, tais como, amplitude, fase, frequência, polarização, etc. A outra separação é quanto ao número de campos (fótons) envolvidos no processo, ou seja, a técnica é linear quando o processo é dependente de um campo ou não linear na qual dois ou mais campos participam do

processo de geração do novo sinal. As técnicas de espectroscopia coerente são descritas



**Fig. 2.10:** Figura esquemática de um ensemble de moléculas dentro de um pequeno volume.

em termos do cálculo da polarização do meio,  $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$ . Vamos considerar um pequeno volume,  $V$ , como esquematizado na figura 2.10, com as seguintes características: deve ser menor que o comprimento de onda típico da radiação utilizada (para garantir que a variação espacial desta radiação não tenha que ser levada em conta) mas deve ser grande o suficiente para que contenha um grande número de moléculas. O campo que vai ser aplicado sobre este volume pode ser considerado espacial e temporalmente homogêneo. A densidade de polarização elétrica é dada pelo valor esperado do operador de dipolo elétrico calculado sobre o ensemble de moléculas contido no volume  $V$  e dividido por este:

$$P_i(\mathbf{r}, t) \equiv \frac{\langle \hat{\mu}_i \rangle}{V}, \quad (2.96)$$

onde o operador momento de dipolo elétrico do ensemble de moléculas contido no volume  $V$  é dado pela soma sobre os elétrons e núcleos que compõem este ensemble:

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \underbrace{-e \sum_j \hat{\mathbf{r}}_j}_{\text{elétrons}} + \underbrace{e \sum_k Z_k \hat{\mathbf{r}}_k}_{\text{núcleos}}. \quad (2.97)$$

Nas técnicas de espectroscopia coerente os campos incidentes tendem a produzir um conjunto de cargas oscilantes. Lembrando que cargas aceleradas emitem uma onda

eletromagnética, o material atua como fonte para a reemissão de uma nova onda, o sinal a ser medido. A polarização, na aproximação do momento de dipolo elétrico, é fonte para a equação de onda que é obtida a partir das equações de Maxwell. A polarização e o campo do sinal emitido dependem da frequência e vetor de onda dos campos incidentes:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{P}(t)e^{-i(\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{r} - \omega_s t)} + \text{cplx. conj.} , \quad (2.98)$$

onde  $\mathbf{k}_s$  é o vetor de onda resultante e deve satisfazer a condição de casamento de fase, isto é,  $\mathbf{k}_s = \sum_i \pm \mathbf{k}_i$ . Da mesma forma, a frequência deve satisfazer a conservação de energia, isto é,  $\omega_s = \sum_i \pm \omega_i$ . Inserindo esta polarização na equação (2.36), pode-se mostrar que a solução é um campo resultante da forma [15, 19]:

$$\mathbf{E}_s(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0(t)e^{-i(\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{r} - \omega_s t)} + \text{cplx. conj.} . \quad (2.99)$$

É importante ressaltar que, apesar de um único dipolo elétrico oscilante emitir uma distribuição de intensidade do tipo  $\sin(\theta)$  com relação ao eixo de deslocamento das cargas, para um ensemble de dipolos que foram excitados de forma coerente por um campo externo, a polarização é dada pela expressão (2.96) e a radiação deste ensemble é emitida de forma construtiva somente ao longo da direção determinada pelo vetor de onda que corresponde ao casamento de fase,  $\mathbf{k}_s$ . Outra propriedade importante a ressaltar é que o campo sinal emitido está em quadratura com a polarização, isto é, de forma geral é possível aproximar o campo pela polarização da seguinte forma:  $\mathbf{E}_s \propto i\mathbf{P}_s$ , como mostrado no apêndice B, equação (B.18).

### 2.3.1 Polarização Não Linear

Agora vamos nos concentrar na descrição de problemas de espectroscopia não linear, ou seja, a interação com a matéria se dá através de dois ou mais campos. De um modo geral é impossível tratar tais problemas de forma exata, tornando-se necessário fazer uma expansão da polarização nas diferentes ordens dos campos incidentes [19, 20]:

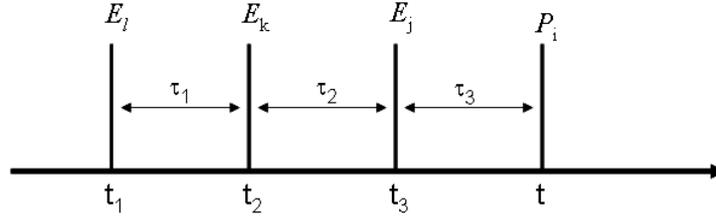
$$\mathbf{P}(t) = \mathbf{P}^{(0)}(t) + \mathbf{P}^{(1)}(t) + \mathbf{P}^{(2)}(t) + \mathbf{P}^{(3)}(t) + \dots + \mathbf{P}^{(n)}(t) + \dots , \quad (2.100)$$

onde o termo  $\mathbf{P}^{(n)}(t)$  depende da  $n$ -ésima potência do campo elétrico total incidente. A dependência espacial foi suprimida e será discutida no momento em que se estabelecer a configuração dos feixes usada no experimento e, por conseqüência, a condição de casamento de fase dos vetores de onda. Neste ponto vamos particularizar a análise para meios com simetria de inversão e também isotropia espacial. Estas condições são satisfeitas pelos meios líquidos, objeto de estudo deste trabalho. Para tais meios as polarizações que têm dependência em ordens pares são identicamente nulas e, portanto, somente ordens ímpares contribuem para a polarização. Além disto, como trabalhamos com uma técnica que envolve a terceira ordem da susceptibilidade, iremos analisar as expressões envolvendo a terceira ordem da polarização. Em termos da função resposta, como discutimos anteriormente, as polarizações de primeira e terceira ordem podem ser escritas como:

$$P_i^{(1)}(t) = \int_{-\infty}^t dt_1 R_{ij}^{(1)}(t, t_1) E_j(t_1), \quad (2.101)$$

$$P_i^{(3)}(t) = \int_{-\infty}^t dt_3 \int_{-\infty}^t dt_2 \int_{-\infty}^t dt_1 R_{ijkl}^{(3)}(t, t_3, t_2, t_1) E_j(t_3) E_k(t_2) E_l(t_1). \quad (2.102)$$

A função resposta de  $n$ -ésima ordem,  $R^{(n)}$ , é uma função real e satisfaz a causalidade, como discutido na seção 2.2.2. Vamos usar a tradicional convenção na qual índices repetidos em um produto implicam uma soma de termos. Esta forma de expansão perturbativa em termos do campo mantém corretamente o ordenamento temporal das interações com a matéria, isto é, a interação no tempo  $t_n$  sempre ocorre após a interação em  $t_{n-1}$  e assim por diante. A figura 2.11 mostra o ordenamento dos campos e ao final o cálculo da polarização, ficando evidente o fato de que a função resposta depende dos intervalos,  $\tau_{n=1,2,3,\dots}$ , entre as sucessivas interações. As expressões para as polarizações podem ser reescritas em termos dos intervalos:



**Fig. 2.11:** Ordenamento temporal dos campos.

$$P_i^{(1)}(t) = \int_0^{\infty} d\tau_1 R_{ij}^{(1)}(\tau_1) E_j(t - \tau_1), \quad (2.103)$$

$$P_i^{(3)}(t) = \int_0^{\infty} d\tau_3 \int_0^{\infty} d\tau_2 \int_0^{\infty} d\tau_1 \left( R_{ijkl}^{(3)}(\tau_3, \tau_2, \tau_1) \times \right. \\ \left. E_j(t - \tau_3) E_k(t - \tau_3 - \tau_2) E_l(t - \tau_3 - \tau_2 - \tau_1) \right). \quad (2.104)$$

A informação sobre o processo de interação do campo com a matéria está contida nas funções resposta e precisamos, portanto, obter expressões explícitas para estas funções. Como discutimos na seção (2.1.6), o campo óptico acopla com o meio via a distribuição microscópica de dipolos elétricos dependentes do tempo, ou seja, esta é a conexão com a função resposta que estamos procurando. Seguindo o formalismo apresentado na seção 2.2.2, no qual o Hamiltoniano havia sido definido como,  $\hat{H} = \hat{H}_0 - f(t)\hat{A}$ , vemos que a perturbação externa é dada pelo campo elétrico,  $\mathbf{E}(t)$ , e o operador ao qual este campo acopla é o operador momento de dipolo elétrico,  $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ . Portanto, o Hamiltoniano de interação definido anteriormente toma a seguinte forma:  $\hat{H}'_I(t) = -f(t)\hat{A} = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{E}(t)$ . Lembrando a definição (2.96), a polarização macroscópica é dada pela média sobre um ensemble de moléculas contidas num certo volume  $V$ , do valor esperado do operador momento de dipolo elétrico, dividido por este volume:

$$\mathbf{P}(t) = \frac{1}{V} \overline{\langle \hat{\boldsymbol{\mu}}(t) \rangle} = \frac{1}{V} \text{Tr}\{\hat{\rho}_I(t)\hat{\boldsymbol{\mu}}_I(t)\}, \quad (2.105)$$

onde usamos a expressão (2.93) para o cálculo do valor esperado de um operador em termos do operador densidade, na representação de interação. O próximo passo consiste

em expandir o operador densidade em potências do campo elétrico:

$$\hat{\rho}_I(t) = \underbrace{\hat{\rho}_I^{(0)}(t)}_{\propto (E(t))^0} + \underbrace{\hat{\rho}_I^{(1)}(t)}_{\propto (E(t))^1} + \underbrace{\hat{\rho}_I^{(2)}(t)}_{\propto (E(t))^2} + \underbrace{\hat{\rho}_I^{(3)}(t)}_{\propto (E(t))^3} + \dots, \quad (2.106)$$

portanto, a polarização vai ser dada por:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(t) &= \frac{1}{V} \text{Tr}\{\hat{\rho}_I(t) \hat{\boldsymbol{\mu}}_I(t)\} \\ &= \mathbf{P}^{(0)}(t) + \mathbf{P}^{(1)}(t) + \mathbf{P}^{(2)}(t) + \mathbf{P}^{(3)}(t) + \dots \end{aligned} \quad (2.107)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{V} \left( \text{Tr}\{\hat{\rho}_I^{(0)}(t) \hat{\boldsymbol{\mu}}_I(t)\} + \text{Tr}\{\hat{\rho}_I^{(1)}(t) \hat{\boldsymbol{\mu}}_I(t)\} + \right. \\ &\quad \left. + \text{Tr}\{\hat{\rho}_I^{(2)}(t) \hat{\boldsymbol{\mu}}_I(t)\} + \text{Tr}\{\hat{\rho}_I^{(3)}(t) \hat{\boldsymbol{\mu}}_I(t)\} \right) + \dots \end{aligned} \quad (2.108)$$

Comparando os termos de mesma ordem em (2.107) e (2.108), concluimos que a expressão para a polarização de terceira ordem é dada por:

$$\mathbf{P}^{(3)}(t) = \frac{1}{V} \text{Tr}\{\hat{\rho}_I^{(3)}(t) \hat{\boldsymbol{\mu}}_I(t)\}. \quad (2.109)$$

Da representação de interação temos a equação de evolução do operador densidade [20]:

$$\frac{\partial \hat{\rho}_I(t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \left[ \hat{H}'_I(t), \hat{\rho}_I(t) \right]. \quad (2.110)$$

A solução para esta equação é a seguinte:

$$\hat{\rho}_I(t) = \hat{\rho}_I(t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \left[ \hat{H}'_I(t_1), \hat{\rho}_I(t_1) \right]. \quad (2.111)$$

Fazendo a solução iterativa desta expressão, obtemos imediatamente as várias ordens da expansão:

$$\hat{\rho}_I^{(0)}(t) = \hat{\rho}_I(t_0) = \hat{\rho}_{eq}, \quad (2.112)$$

$$\hat{\rho}_I^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt_1 \left[ \hat{H}'_I(t_1), \hat{\rho}_{eq} \right], \quad (2.113)$$

$$\hat{\rho}_I^{(2)}(t) = \left( -\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_{-\infty}^t dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 \left[ \hat{H}'_I(t_2), \left[ \hat{H}'_I(t_1), \hat{\rho}_{eq} \right] \right], \quad (2.114)$$

$$\hat{\rho}_I^{(3)}(t) = \left( -\frac{i}{\hbar} \right)^3 \int_{-\infty}^t dt_3 \int_{-\infty}^{t_3} dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 \left[ \hat{H}'_I(t_3), \left[ \hat{H}'_I(t_2), \left[ \hat{H}'_I(t_1), \hat{\rho}_{eq} \right] \right] \right]. \quad (2.115)$$

Como o estado inicial é de equilíbrio, definimos  $t_0 = -\infty$ . Trocando as variáveis temporais, tal que apareça explicitamente o intervalo entre as sucessivas interações do campo com o dipolo elétrico e abrindo os comutadores da expressão (2.115), chegamos à seguinte expressão para a polarização de terceira ordem:

$$P_i^{(3)}(t) = \int_0^\infty d\tau_3 \int_0^\infty d\tau_2 \int_0^\infty d\tau_1 \left( E_j(t - \tau_3) E_k(t - \tau_3 - \tau_2) E_l(t - \tau_3 - \tau_2 - \tau_1) \times \left( -\frac{i}{\hbar} \right)^3 \frac{1}{V} \text{Tr} \left\{ \left[ \left[ \left[ \mu_I^i(\tau_1 + \tau_2 + \tau_3), \mu_I^l(\tau_1 + \tau_2) \right], \mu_I^k(\tau_1) \right], \mu_I^j(0) \right] \rho_{eq} \right\} \right). \quad (2.116)$$

Comparando esta expressão com (2.104), concluímos que a função resposta é dada por:

$$R_{ijkl}^{(3)}(\tau_3, \tau_2, \tau_1) = \left( -\frac{i}{\hbar} \right)^3 \frac{1}{V} \text{Tr} \left\{ \left[ \left[ \left[ \mu_I^i(\tau_1 + \tau_2 + \tau_3), \mu_I^l(\tau_1 + \tau_2) \right], \mu_I^k(\tau_1) \right], \mu_I^j(0) \right] \rho_{eq} \right\}. \quad (2.117)$$

A expressão (2.117) faz a conexão entre a grandeza física, dada pelo momento de dipolo, com a resposta que é medida através da polarização induzida no material pela aplicação dos campos eletromagnéticos. Quando analisarmos um determinado experimento, iremos recorrer a esta expressão, definindo a configuração dos campos aplicados e também o momento multipolar que está sendo testado. Desta forma terminamos a exposição dos conceitos fundamentais que achamos necessários para analisar os resultados que serão apresentados nos próximos capítulos.

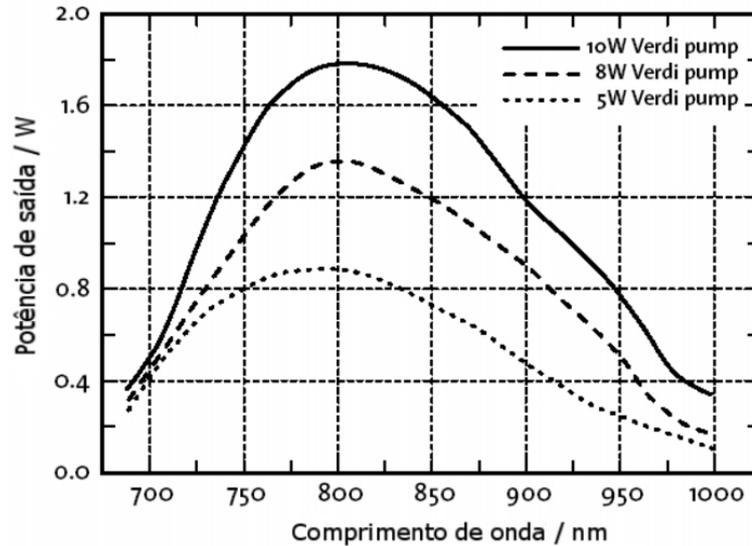
# 3. SISTEMA LASER E CARACTERIZAÇÃO DE PULSOS CURTOS

Na primeira parte deste capítulo vamos apresentar o sistema laser Ti:Safira que foi a principal ferramenta utilizada nas técnicas que originaram os resultados desta tese. Na segunda parte do capítulo vamos discutir de forma sucinta a caracterização temporal de pulsos curtos e apresentar em detalhes a técnica GRENOUILLE modificada que foi desenvolvida durante a primeira parte do doutoramento.

## 3.1 Sistema Laser

Densenvolvido na década de 1980, o cristal de titânio-safira (Ti:Safira) se tornou rapidamente o meio ativo mais usado para uso em lasers que produzem pulsos de femtossegundos. As características mais importantes deste cristal são a sua largura de banda de ganho, que se estende sobre 400 nm com o máximo de eficiência em torno de 800 nm (esta é maior banda dentre os materiais de estado sólido), uma seção transversa de ganho muito alta e uma ótima condutividade térmica. Os experimentos realizados durante o doutoramento fizeram uso, principalmente, de um sistema laser de femtossegundos baseado num cristal de Ti:Safira, da companhia Coherent, modelo MIRA 900<sup>®</sup>. O bombeamento é realizado por um laser contínuo, da mesma companhia, modelo Verdi V5<sup>®</sup>, baseado num cristal de Neodímio-Vanadato (Nd:YVO<sub>4</sub>), que pode emitir até 5 W em 532 nm. O modelo MIRA 900<sup>®</sup> é sintonizável de 700 até 980 nm,

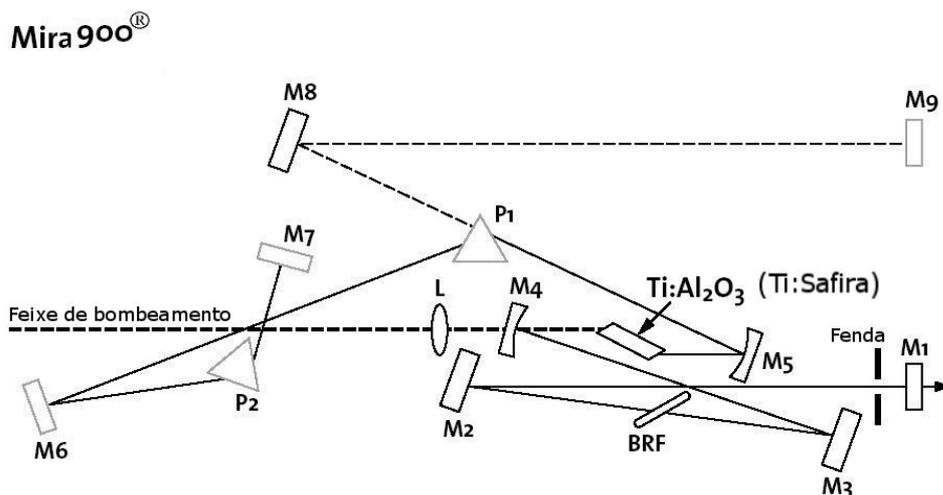
sendo que a maior eficiência se dá em torno de 800 nm, quando a potência de emissão pode chegar próximo de 1 W, como mostra a curva de eficiência, figura 3.1. A cavidade



**Fig. 3.1:** Curva de eficiência do laser Ti:Safira Mira 900<sup>®</sup>. Retirado do manual do sistema.

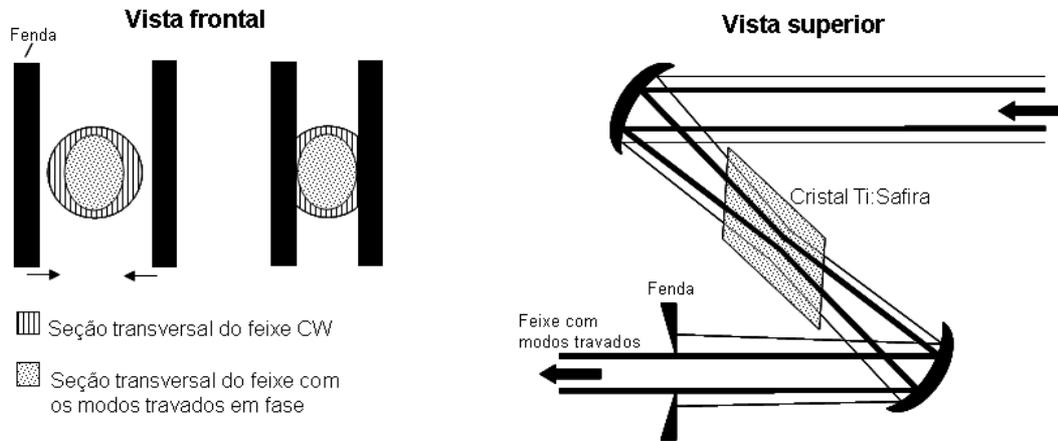
do sistema é mostrada na figura 3.2. O feixe de bombeamento é focalizado sobre o cristal de Ti:Safira, através da lente L. Este cristal possui as faces cortadas em ângulo de Brewster, tem 4,75 mm de comprimento e é dopado para absorver 90% da radiação do feixe de bombeamento incidente. A cavidade é composta pelos seguintes componentes: cristal de Ti:Safira; espelhos M1-M9, sendo que dois são côncavos, M4 e M5, e focalizam a radiação em torno de 800 nm sobre o cristal Ti:Safira; cristal birrefringente, BRF, que sintoniza o comprimento de onda central da banda do feixe gerado; um par de prismas, cortados em ângulo de Brewster, que são inseridos para controlar a dispersão espectral e, portanto, corrigir a fase devida à propagação do pulso na cavidade. O espelho M1 desacopla o feixe do interior da cavidade para a parte externa do sistema.

A formação dos pulsos curtos é um processo complexo que envolve o efeito Kerr óptico, tanto no domínio temporal quanto no domínio espacial. Resumidamente, este efeito dá origem a um índice de refração que é função da intensidade incidente, o que pode ser descrito pela equação  $n(I) = n_0 + n_2 I$ , onde  $n_0$  é o índice de refração linear e  $n_2$  é o índice de refração não linear. No domínio temporal, o efeito Kerr torna a fase do



**Fig. 3.2:** Esquema da montagem da cavidade do laser Ti:Safira Mira 900<sup>®</sup>. Retirado do manual do sistema.

pulso dependente do tempo, o que leva a um alargamento do espectro. Este fenômeno é conhecido como automodulação de fase. Mas este pulso que tem um espectro mais largo do que no início do processo, é mais curto temporalmente, quando a fase é acertada para que este seja limitado por transformada de Fourier. No domínio espacial, o aumento do índice de refração na parte central do feixe onde a intensidade é maior faz com que o pulso seja focalizado, isto é, o material atua como uma lente que tende a focalizar mais a parte mais intensa do pulso. Para completar o processo de travamento de fase dos modos, usa-se a fenda, que está localizada antes do acoplador de saída (M1, ver figura 3.2), fechando-a de tal modo a cortar a parte do feixe associada a intensidade baixa, na qual o laser trabalha em modo contínuo, deixando passar somente a parte mais intensa, como mostra a figura 3.3. O processo de geração do pulso é iniciado com alguma perturbação na cavidade que produz um pico de intensidade. Este pico, que se propaga na cavidade, gera uma mudança expressiva no índice de refração no meio de ganho como descrito anteriormente. Como resultado, o pulso recolimado extrai mais energia do cristal do que o modo contínuo, o qual é divergente, e que vai ser cortado com a ajuda da fenda. Portanto, em cada passagem, a intensidade nas asas do pulso se reduz e o pulso se torna melhor definido. A separação temporal de  $\tau = 13,15$  ns,



**Fig. 3.3:** Ilustrações mostrando uma vista frontal, que destaca a fenda que pode ter seu tamanho alterado, e uma vista superior que destaca o processo de focalização do feixe sobre o cristal.

entre os pulsos é dada pela taxa de repetição que é de 76 MHz e que, por sua vez, está relacionada com o tamanho da cavidade,  $l = 1,97$  m, pela relação  $\tau = 2l/c$ .

Um detalhe interessante do sistema MIRA 900<sup>®</sup> é a possibilidade da realização de um ajuste primário que exclui a parte da cavidade que contém os prismas. Removendo o prisma P1, o feixe incide sobre o espelho M8 e depois sobre o fim da cavidade, no espelho M9 (ver linha tracejada na figura 3.2). Com a cavidade simplificada, é possível achar o ajuste que faça o sistema iniciar o processo laser de forma facilitada.

## 3.2 Caracterização de Pulsos Curtos

Durante as últimas três décadas a tecnologia de geração de pulsos temporalmente curtos tem evoluído de forma dramática, chegando-se atualmente a pulsos de dois, três ciclos ópticos no visível [25–27]. Junto a esta evolução tecnológica criou-se um novo ramo da física chamado de caracterização completa de pulsos ópticos curtos [28–32]. Na realidade, os conhecimentos relacionados à geração de pulsos curtos e a sua caracterização evoluíram de forma paralela pois é imprescindível o entendimento das distorções que limitam a duração dos pulsos disponíveis e, também, para a veri-

ficação de modelos teóricos do processo de geração destes pulsos. Além disto, para experimentos que utilizam pulsos curtos para obtenção de informações é necessário o conhecimento de, no mínimo, a sua duração para que se possa determinar a resolução temporal deste experimento. Em muitas medidas (envolvendo o controle de reações químicas, por exemplo) [33–35], detalhes adicionais da estrutura do pulso tem um papel importante, e até decisivo, na determinação do resultado final. O controle coerente encontrado pelo modelamento de pulsos de luz para que se tenham interações específicas com sistemas materiais que possuam esta especificidade tem trazido à atenção para um novo ramo da tecnologia que lida com técnicas de modulação da fase e amplitude do campo elétrico óptico de acordo com a necessidade do experimento (*Pulse Shaping techniques*) [7, 36–40].

Nesta seção pretendemos discutir alguns pontos relacionados com a caracterização completa de um pulso óptico e vamos entrar em detalhes de uma técnica que possibilita obter este tipo de informação. Para fazer a caracterização completa de um pulso é necessário conhecer a intensidade dependente do tempo,  $I(t)$ , e a sua fase,  $\phi(t)$ , portanto, o campo elétrico complexo,  $E(t)$ , ou ainda, de forma equivalente, a intensidade espectral,  $S(\omega)$ , e a sua fase espectral,  $\varphi(\omega)$ . Por muitos anos só se trabalhou com informações parciais acerca do pulso, tais como as que são obtidas medindo as correlações temporais, ou no regime espectral as que são obtidas usando espectrômetros e que revelam o conteúdo espectral do pulso. Porém, nenhuma destas técnicas é capaz de fornecer informações referentes à fase do campo elétrico que compõe o pulso. Na verdade se mostrou [30, 41] que medidas lineares, tais como as feitas com detetores que não acompanham a escala de tempo do pulso (o que é sempre verdade para pulsos subpicosegundos), interferômetros ou ainda espectrômetros, não possibilitam fazer a caracterização completa de pulsos curtos. O que se conclui com isto é que existe a necessidade de um evento mais curto que o pulso a ser medido para, justamente, medir este pulso. A única estrutura temporal que evolui nesta escala de tempo é o próprio pulso que se deseja caracterizar. Devemos, então, idealizar métodos para que o pulso seja, de alguma forma, usado para obtenção da informação acerca de si mesmo. Isto

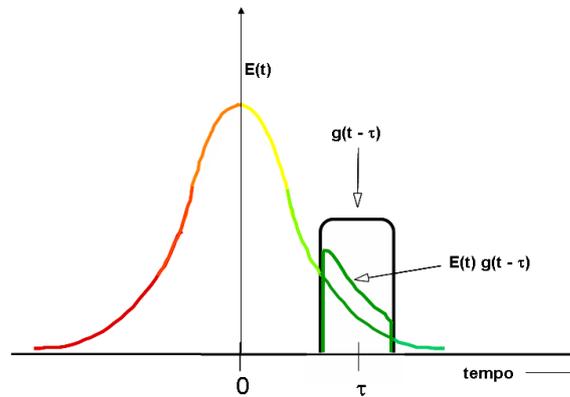
nos remete a técnicas de óptica não linear que possibilitam a interação em diferentes ordens do campo óptico. Os métodos comumente conhecidos e utilizados podem ser separados, basicamente, em dois tipos:

1. FROG (que é o acrônimo para Frequency Resolved Optical Gating) [29, 31, 42] que é uma técnica do tipo espectroscópica e se baseia no problema da recuperação da informação de fase em duas dimensões, usando para isto um método iterativo de reconstrução do pulso;
2. SPIDER (que é o acrônimo para Spectral Phase Interferometry for Direct Electric-field Reconstruction) [43, 44] que é uma técnica do tipo interferométrica e não iterativa, isto é, recupera diretamente a informação do pulso. O efeito não linear empregado por esta técnica é a mistura de frequências para produzir um par de réplicas do pulso incidente que estão deslocadas espectralmente de um valor  $\delta\omega$ .

A técnica que desenvolvemos no laboratório é derivada do método FROG e, portanto, não vamos entrar em maiores detalhes da técnica SPIDER.

As técnicas de caracterização completa de pulsos curtos operam tanto no domínio de frequências quanto no domínio temporal. O processo pode ser descrito em termos de dois passos consecutivos: aplicação de uma função tipo janela (*gate function*), como mostra a figura 3.4, que “corta” uma parte temporal bem definida do pulso e assim acessa a informação temporal. O passo seguinte consiste na aplicação de uma função janela no domínio de frequência, que acessa a informação do conteúdo das frequências que compõem o pulso. Varrendo a função janela sobre todos os retardos, usando uma linha de retardo, e frequências, usando um espectrômetro que mede o conteúdo espectral do sinal gerado, obtém-se o espectrograma do pulso que é uma descrição tanto no domínio de frequências quanto no domínio temporal. O espectrograma pode ser expresso por:

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



**Fig. 3.4:** Esquema mostrando um pulso,  $E(t)$ , com uma certa função de fase temporal sendo testado por uma função janela,  $g(t - \tau)$ .

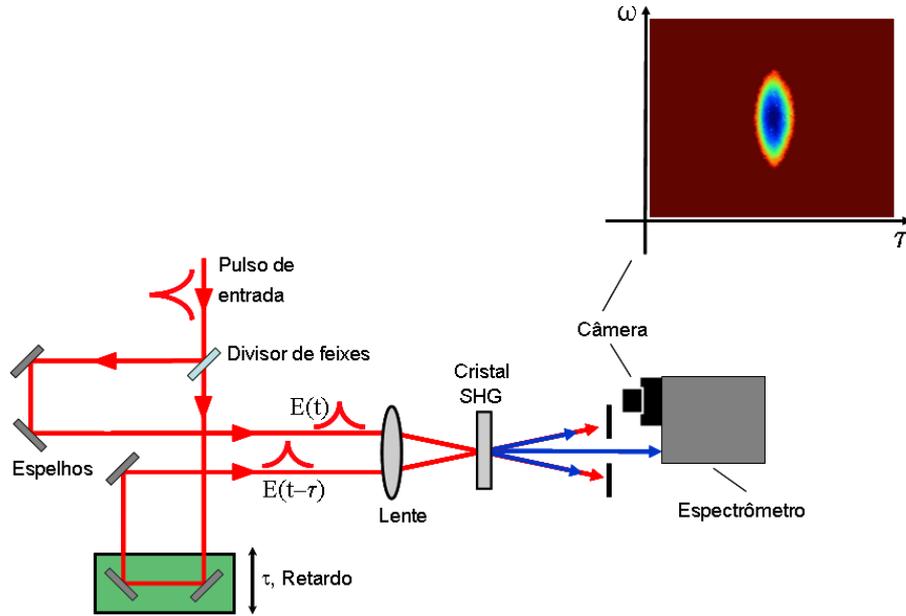
onde  $g(t - \tau)$  é a função janela. O conhecimento do espectrograma do pulso é suficiente para determinar completamente o campo elétrico  $E(t)$ , exceto por um fator de fase absoluto [28, 42, 45]. Portanto, o primeiro passo no método FROG consiste na medida do espectrograma do pulso e o segundo é a reconstrução da intensidade,  $I(t)$ , e a fase,  $\phi(t)$ , a partir do espectrograma usando um algoritmo iterativo. Este método não necessita do conhecimento da forma do pulso *a priori*. Além disso, o método FROG usa o domínio temporal para resolver estruturas de longo tempo e o domínio de frequências para resolver estruturas temporalmente curtas, ou seja, uma vez que o espectrograma está inteiramente contido no traço medido, obtém-se a informação completa do pulso. Outra propriedade útil e importante deste método é que ele fornece mecanismos de realimentação que podem ser usados para testar a validade dos dados medidos. Existem dois tipos de realimentação. O primeiro tipo é probabilístico e resulta do fato de que o traço FROG tem seus dados no domínio tempo-frequência, descritos por uma matriz de pontos bidimensional,  $N \times N$ . Isto implica que existem  $N^2$  pontos de informação. Esta matriz vai ser usada para determinar  $N$  pontos de intensidade e  $N$  pontos de fase, perfazendo um total de  $2N$  pontos. Conclui-se que existe uma sobre-determinação de dados. Portanto, a convergência do algoritmo numérico de reconstrução do pulso que apresente um traço concordante com o traço medido irá assegurar que o traço

medido é livre de erros sistemáticos. Da mesma forma, a não convergência indica a presença deste tipo de erro. Outro mecanismo de realimentação é determinístico e tem provado ser extremamente útil em revelar erros sistemáticos nas medidas de pulsos com tempos da ordem de 10 fs, onde a banda de casamento de fase do cristal não linear é insuficiente para converter totalmente a composição espectral destes pulsos. Este mecanismo envolve o cálculo das duas marginais do traço FROG. A marginal de frequência é a integral do traço FROG com respeito ao retardo gerando uma função que depende somente da frequência e, da mesma forma, a marginal de retardo é a integral com respeito à frequência gerando uma função que depende somente do retardo. Estas marginais podem, então, ser comparadas com as medidas feitas de forma independente, ou seja, o espectro do pulso e a autocorrelação, respectivamente.

Voltando à questão do espectrograma, como não temos uma função janela conhecida capaz de resolver um pulso de femtossegundos, o jeito é usar o próprio pulso para isto, com a ajuda de alguma não-linearidade que faça o “gating” temporal do pulso. Em princípio, qualquer medida de autocorrelação não linear, resolvida espectralmente, é uma medida FROG. Nós optamos por trabalhar com um sinal resultante de um processo de segunda ordem, usando um cristal gerador de segundo harmônico (para simplificar SHG, do inglês *Second Harmonic Generation*). Dentre as possíveis não-linearidades disponíveis para obter a autocorrelação, a de segunda ordem é a que gera os maiores sinais, sendo desta forma a mais sensível. A figura 3.5 mostra a montagem da técnica FROG na qual o cristal SHG deve ser muito fino ( $\approx 100 \mu\text{m}$ ) para que tenha uma banda de geração de segundo harmônico grande o suficiente capaz de converter todo conteúdo espectral do pulso que se deseja caracterizar. Este cristal, através de um processo não linear de mistura de campos, gera um novo pulso a partir de dois pulsos incidentes, e a envoltória do campo sinal deste processo pode ser escrita como:

$$E_{\text{sinal}}(t, \tau) = E(t)E(t - \tau) , \quad (3.2)$$

onde  $E(t)$  é a envoltória complexa do campo elétrico do pulso (a frequência portadora foi removida) e  $\tau$  é o retardo entre os dois feixes. A linha de retardo percorre todos os



**Fig. 3.5:** Esquema da montagem experimental da técnica FROG. No canto superior direito está um espectrograma típico (chamado de traço FROG).

possíveis retardos entre os pulsos e, tomando a composição em frequência (espectro) para cada retardo, gera-se um traço bidimensional (ver imagem na figura 3.5). Cada ponto do traço vai ter associado uma intensidade medida pela câmera, e que é dada pela expressão:

$$I_{\text{FROG}}(\omega, \tau) = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} dt E_{\text{signal}}(t, \tau) e^{-i\omega t} \right|^2. \quad (3.3)$$

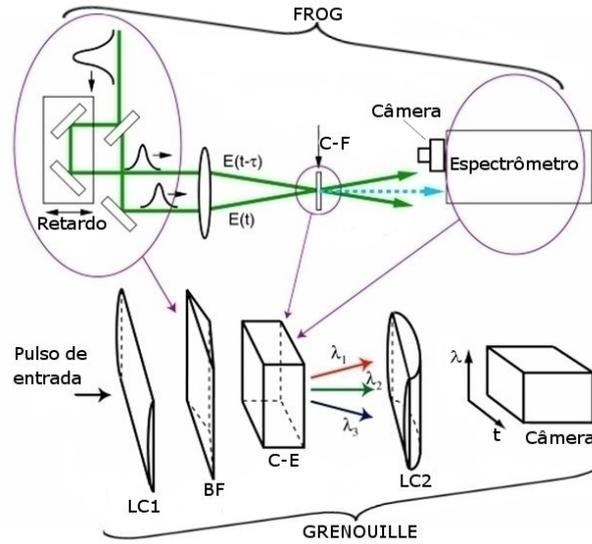
Este traço é uma função real e positiva de duas variáveis: a frequência e o retardo temporal entre os dois pulsos. O traço FROG obtido experimentalmente é convertido numa matriz de dados bidimensional e serve, então, de entrada a um algoritmo numérico que, de forma iterativa, recupera o campo elétrico complexo de forma completa [29]. Este algoritmo já foi muito bem discutido na literatura [31, 45] e atualmente já existem ótimos programas, tanto comerciais, quanto gratuitos<sup>1</sup>, para fazer a reconstru-

<sup>1</sup> Um exemplo é o programa FroGUI, que é o acrônimo para: *Phase retrieval for Frequency-Resolved Optical Gating using Genetic Algorithms and Generalized Projections*. Este é um software gratuito desenvolvido por Jeff Nicholson, jwn@ofsoptics.com.

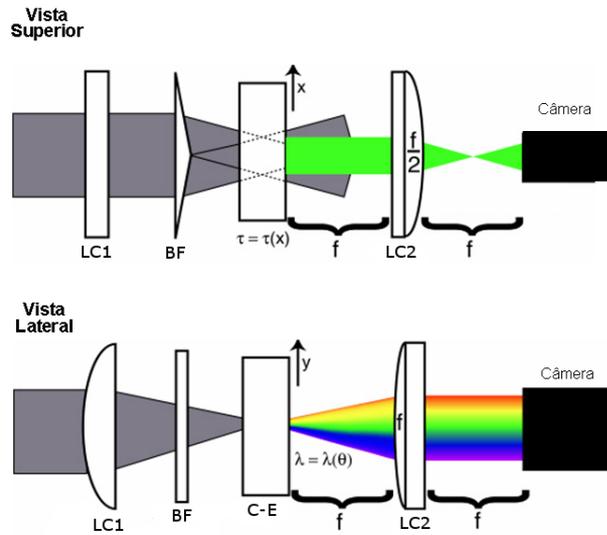
ção dos pulsos a partir do traço FROG (ver apêndice D). É importante notar que o sinal obtido via segundo harmônico é invariante frente a uma troca de sinal do retardo (exceto por um deslocamento temporal trivial), isto é, o traço FROG SHG sempre é simétrico com relação a  $\tau$ :  $I_{\text{FROG}}(\omega, \tau) = I_{\text{FROG}}(\omega, -\tau)$ . Isto leva a uma ambigüidade quanto ao campo elétrico recuperado, com respeito ao tempo, tal que o campo elétrico  $E(t)$  produz o mesmo traço FROG que  $E^*(-t)$ . Esta ambigüidade temporal é uma desvantagem das técnicas tipo FROG SHG comparadas, por exemplo, aos traços FROG obtidos com meios não lineares tipo  $\chi^{(3)}$  [31]. Quando é estritamente necessário desfazer esta ambigüidade usa-se um pulso duplo para determinar, de antemão, a ordem temporal na escala de tempo.

A técnica FROG pode apresentar diferentes versões, sendo que uma delas tem especial interesse, pois é uma simplificação experimental muito interessante, chamada de GRENOUILLE (acrônimo para GRating-Eliminated No-nonsense Observation of Ultrafast Incident Laser Light E-fields) [46]. A figura 3.6(a) apresenta a montagem da técnica FROG mostrando como esta pode ser simplificada, resultando na técnica GRENOUILLE, e 3.6(b) mostra em detalhes a geometria dos feixes nesta técnica. Como pode ser visto, a frente de onda é dividida com um biprisma de Fresnel, gerando dois pulsos com retardo zero entre si, que vão se cruzar no meio não linear. A lente cilíndrica é ajustada para que o seu foco coincida com a posição de cruzamento dos feixes na qual o cristal é colocado. Esta lente gera uma linha focal ao longo do eixo  $x$ , sendo que ao longo desta linha as diferentes frentes de onda vão possuir diferentes retardos,  $\tau(x)$ , como mostrado na figura 3.6(b). Isto permite a realização da análise dos pulsos em um único “tiro”, isto é, a linha de retardo e o espectrômetro da técnica FROG são eliminados pois para cada pulso se tem uma medida com todos os retardos e o espectro já está resolvido pelo cristal espesso (vamos abordar este assunto em mais detalhes a seguir).

No nosso trabalho [32] remodelamos a técnica GRENOUILLE, criando uma nova versão desta, na qual a principal característica foi barateamento dos custos para a sua montagem. Além disto, esta versão apresenta novas características que permitem



(a)



(b)

**Fig. 3.6:** Esquema mostrando a simplificação que pode ser feita na montagem FROG para obter o GRENOUILLE. (a) C-F: Cristal SHG fino ( $\approx 100 \mu\text{m}$ ); LC: Lente cilíndrica; BF: Biprisma de Fresnel; C-E: Cristal SHG espesso ( $\approx 6 \text{ mm}$ ); (b) Detalhe da montagem GRENOUILLE mostrando a geometria de incidência dos feixes e também a geração de segundo harmônico resolvido angularmente. Estas imagens foram retiradas da referência [47].

acessar informações acerca da própria montagem e que possibilitam uma melhor caracterização dos pulsos curtos, mantendo todas as qualidades que a técnica GRENOUILLE tradicional já apresentava.

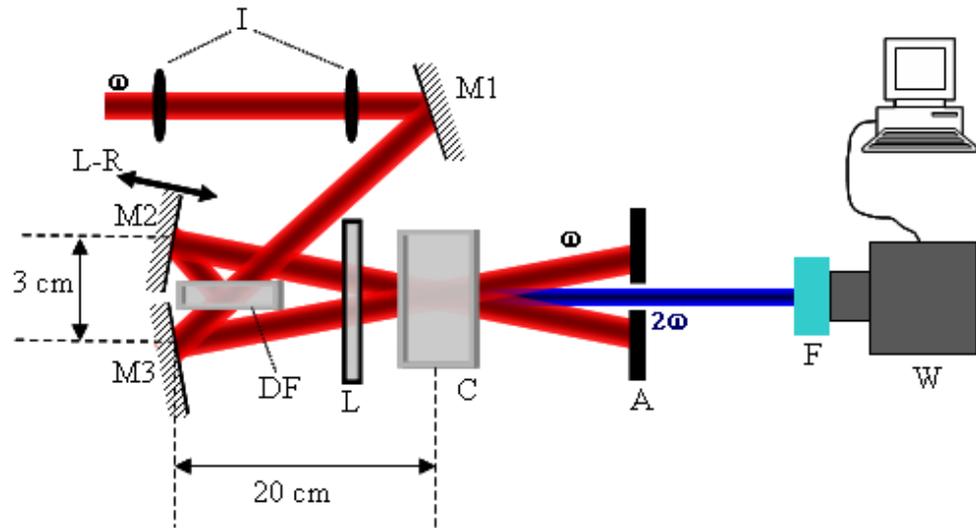
### 3.2.1 A Técnica GRENOUILLE Modificada

Nesta seção vamos discutir em detalhes a técnica GRENOUILLE modificada. Este método se constitui numa boa alternativa para aqueles que não possuem um biprisma de Fresnel à mão que seja adequado para o tipo de sistema com o qual está trabalhando. Como vamos ver, esta versão modificada adiciona novas características que não são contempladas no sistema GRENOUILLE original. As mudanças propostas foram: a reintrodução da linha de retardo que foi eliminada pelo biprisma de Fresnel, sendo que o biprisma será substituído por um divisor de feixes e dois espelhos; substituição da câmera digital e placa de aquisição de dados por uma simples câmera para internet, mais comumente denominada *webcam*, termo que usaremos para designá-la neste trabalho. Como na técnica GRENOUILLE original, nós também utilizamos um cristal tipo BBO espesso. Este cristal funciona, ao mesmo tempo, como gerador de segundo harmônico e também como espectrômetro. A idéia é ter acesso a uma técnica alternativa viável, descomplicada e o mais barata possível e que, além disto, apresente características adicionais. Estas características são a ajustabilidade do ângulo de cruzamento dos feixes sobre o cristal e também a possibilidade de obtenção de informações do perfil de superposição dos feixes dentro do cristal de BBO. Outras características positivas que o método GRENOUILLE já apresentava, e que são preservadas na versão modificada, são listadas agora. Primeiro, é possível aumentar a banda espectral para o qual ocorre o casamento de fase pelo deslocamento lateral da posição do feixe que incide sobre a lente cilíndrica. Como mostrado por O'Shea *et al.* [48], é possível aumentar a região angular para a qual ocorre o casamento de fase espectral, em uma dada montagem GRENOUILLE. Isto se torna necessário quando lidamos com pulsos curtos que possuam uma banda espectral ultralarga e a região angular disponibilizada

pela lente cilíndrica + área do feixe de entrada não é suficiente para casar a fase de todos os comprimentos de onda que compõem esta banda espectral. Outra característica importante deste método é a possibilidade da medida da distorção espaço-temporal, também chamada de inclinação da frente de onda do pulso [49]. Conquanto que os traços “normais” no método GRENOUILLE são centrados no retardo zero, um pulso que possua uma inclinação na sua frente de onda gera um traço para o qual o centro está deslocado e aparece com um retardo diferente de zero, e que é proporcional, justamente, a esta inclinação da frente de onda. Como resultado, o deslocamento do centro do traço revela tanto a magnitude quanto o sinal da distorção espaço-temporal, independentemente da fase e intensidade temporais do pulso. Os efeitos da distorção podem ser, então, facilmente removidos do traço do qual será feita a recuperação das informações acerca do pulso, produzindo uma descrição completa deste, tanto espacial quanto temporalmente. Finalmente, usando o método “bootstrap” [50], que é um método bastante usado e conhecido na área de estatística, é possível calcular as barras de erro nas medidas de caracterização dos pulsos curtos. Este método permite caracterizar a incerteza na medida da intensidade do pulso e também da fase na presença de ruído pela geração de uma distribuição completa de possíveis valores dos parâmetros desejados.

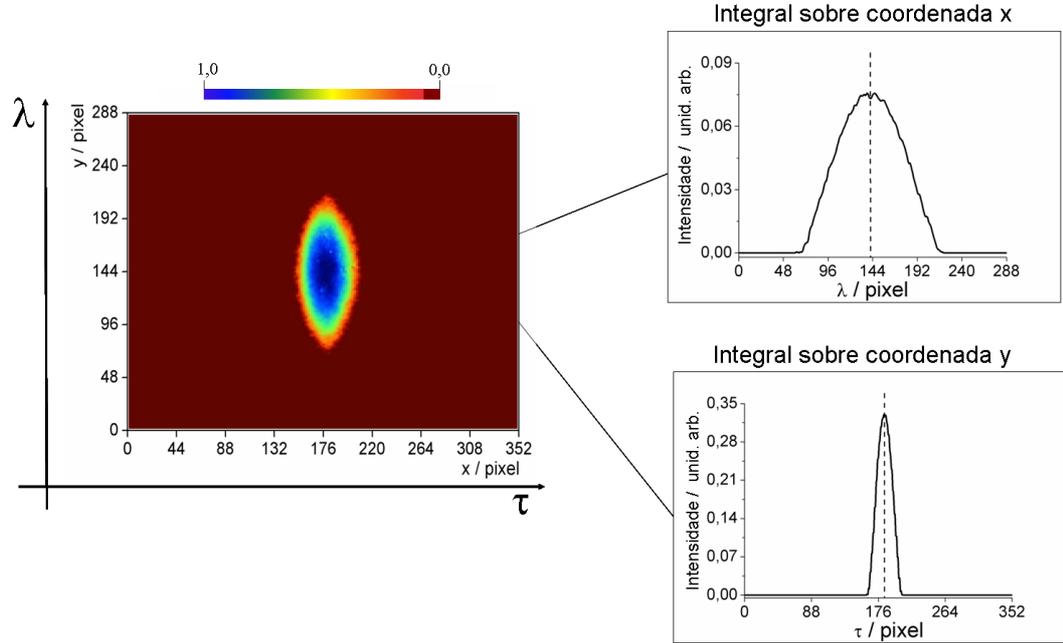
### 3.2.2 Descrição da Montagem Experimental

Como no esquema básico do método GRENOUILLE [46], nós usamos um cristal gerador de segundo harmônico espesso, BBO ( $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ ), tipo I, cortado em  $29^\circ$  para 800 nm, com dimensões:  $L \times A \times P \rightarrow 5 \times 6 \times 8$  mm. A figura 3.7 mostra o esquema experimental para a montagem da técnica GRENOUILLE modificada que foi desenvolvida no laboratório. Diferentemente da técnica GRENOUILLE original [46], a divisão de amplitude do feixe foi feita com um divisor de feixes, DF, e para superpor os feixes resultantes usamos dois espelhos, M2 e M3. O espelho M2 foi acoplado a uma linha de retardo que servia, num primeiro momento, para achar a



**Fig. 3.7:** Montagem experimental da técnica GRENOUILLE modificada. I: íris; L-R: linha de retardo; M1-3: espelhos; DF: divisor de feixes; L: lente cilíndrica; C: cristal SHG; A: anteparo; F: filtro de cor; W: webcam.

superposição temporal dos pulsos dentro do cristal e também podia ser usada para gerar um retardo adicional entre os dois pulsos. A lente cilíndrica, L, focalizava os feixes somente ao longo de uma direção, ou seja, produzia uma linha focal. O centro do cristal tinha que coincidir com esta linha focal. Depois do cristal foi colocado um anteparo para bloquear a passagem da frequência fundamental,  $\omega$ , e antes da webcam foi colocado um filtro que deixava passar somente o segundo harmônico,  $2\omega$ . Para fazer a aquisição da imagem gerada no campo distante, usamos uma webcam sem maiores sofisticções, com resolução de  $288 \times 352$  pixels. O conversor analógico digital desta câmera tinha 8-bit (tecnologia CMOS OmniVision OV7610) que era a mesma resolução de intensidade usada nos trabalhos encontrados na literatura [51]. A figura 3.8 mostra um traço FROG típico obtido pela webcam, a partir do qual, usando um programa de recuperação de dados, foi obtida a informação completa acerca do pulso curto. As escalas, dadas em pixels, tiveram que ser calibradas. A escala x corresponde ao retardo temporal entre as frentes de onda e a escala y, por sua vez, corresponde ao comprimento de onda do segundo harmônico gerado a partir da



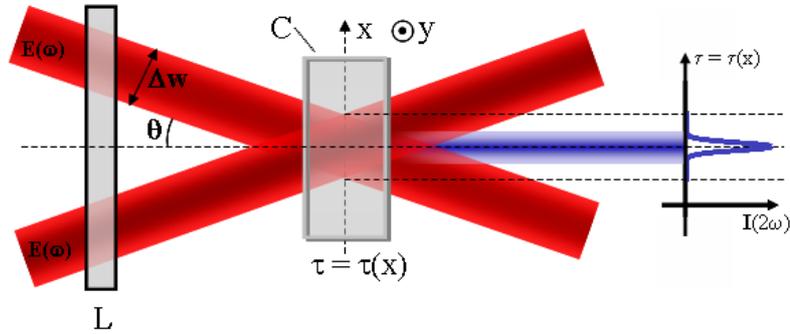
**Fig. 3.8:** Traço FROG com a marginal de retardo, que é a integral sobre o eixo  $y$ , e a marginal de comprimento de onda, que é a integral sobre o eixo  $x$ .

composição espectral do pulso a ser caracterizado. Integrando sobre todos os retardos temporais, obtivemos o gráfico mostrado no lado direito da figura 3.8 (ao alto), que corresponde à distribuição espectral de segundo harmônico. Da mesma forma, tomando a integral sobre todos os comprimentos de onda obtivemos a informação equivalente a autocorrelação de segunda ordem dos pulsos. Estas quantidades são importantes para o cruzamento de informações afim de avaliar a confiabilidade da técnica e, também, para determinar a acurácia dos dados obtidos a partir do traço FROG medido.

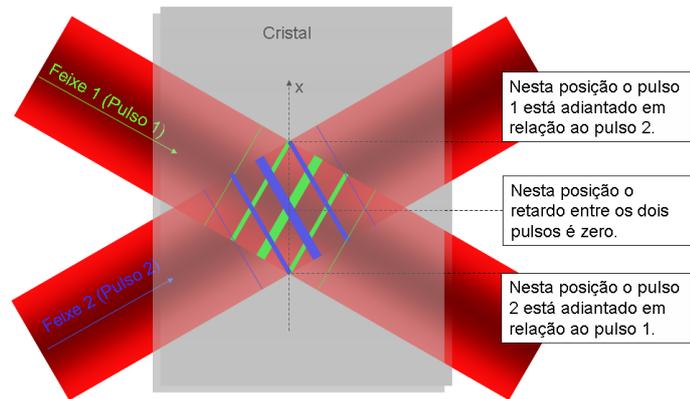
As figuras 3.9(a), 3.9(b) e 3.9(c) mostram em detalhes a geometria dos feixes sobre o cristal SHG. Devido ao cruzamento das frentes de onda, ao longo da coordenada  $x$  aparece um retardo entre estas frentes. Para um dado ângulo de cruzamento,  $\theta$ , e uma certa largura da cintura do feixe (*beam waist*),  $\Delta w$ , a região sobre a qual é possível varrer os retardos é dado pela expressão:

$$\Delta\tau = \frac{n \Delta w \tan(\theta)}{c}, \quad (3.4)$$

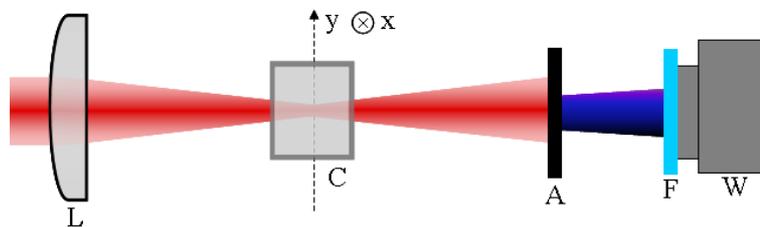
onde  $n$  é o índice de refração dentro do cristal e  $c$  é a velocidade da luz no vácuo. O



(a) Vista superior.  $\Delta w$  é a cintura do feixe e C é o cristal. A curva mostra a intensidade do segundo harmônico gerado em função do retardo entre as frentes de onda.



(b) Cruzamento das frentes de onda. Os traços correspondem aos máximos da onda plana e a largura do traço dá a idéia da intensidade naquele ponto.



(c) Vista lateral mostrando a focalização do feixe. Pode-se notar a decomposição espectral em função do ângulo de abertura do feixe.

**Fig. 3.9:** Geometria dos feixes na montagem GRENOUILLE modificada.

sistema laser com a qual trabalhamos possuía um feixe com uma cintura de  $\Delta w=5$  mm, e as distâncias típicas usadas na montagem experimental são mostradas na figura 3.7, produzindo um ângulo de cruzamento de  $4,3^\circ$  e, por conseqüência, uma faixa de retardos de  $\approx 4$  ps. Aqui aparece a primeira grande vantagem desta montagem em relação a técnica tradicional na qual o biprisma fixa o ângulo de cruzamento dos feixes e, portanto, a região de retardos sobre a qual se mede o segundo harmônico gerado (outra possibilidade é mudar o tamanho da cintura do feixe mas isto não é prático e introduz outros problemas). Na nossa montagem é possível aumentar ou diminuir o ângulo de cruzamento apenas alterando a direção dos feixes com os espelhos M1-3.

Na direção vertical, não foram introduzidas mudanças no esquema básico da técnica GRENOUILLE. O cristal BBO espesso define uma largura de banda muito estreita para a qual ocorre casamento de fase na geração de segundo harmônico [31,32, 46]. Com isto, o comprimento de onda para o qual ocorre o casamento de fase depende fortemente do ângulo de incidência e, conseqüentemente, o segundo harmônico gerado também tem esta dependência em ângulo. O cristal espesso, além de gerar o segundo harmônico, atuava também como espectrômetro, pois para um pulso de banda larga ocorre uma dispersão em ângulo dos comprimentos de onda. Ao longo da coordenada  $y$  os feixes eram focalizados com uma lente cilíndrica de distância focal igual a 120 mm, assim o ângulo de convergência ( $\approx 5^\circ$ ) possuía abertura suficiente para acomodar, ou seja, casar a fase dos comprimentos de onda que compunham a banda espectral do pulso (FWHM = 7 nm, tipicamente). Como mostrado na referência [52], a banda espectral para a qual ocorre o casamento de fase depende do *Group Velocity Mismatch* (GVM) que é a quantidade dada pela diferença entre o inverso da velocidade de grupo do pulso fundamental, com banda espectral centrada em  $\lambda_0$ , e o inverso da velocidade de grupo do pulso gerado pela conversão da banda fundamental em segundo harmônico, com banda espectral centrada em  $\lambda_0/2$ :

$$\Delta_v \equiv \frac{1}{v_g(\lambda_0/2)} - \frac{1}{v_g(\lambda_0)} . \quad (3.5)$$

Este fator produz um defasamento cumulativo ao longo do comprimento do cristal,

$L$ . Devido a este defasamento, provocado pela diferença das velocidades de grupo, a largura espectral para a qual ocorre casamento de fase é muito estreita. Isto significa que cada comprimento de onda vai satisfazer a condição de casamento de fase em torno de um ângulo muito específico. Portanto, se  $\tau_p$  é o tempo de duração do pulso, então a condição necessária para que seja satisfeita a resolução espectral desejada é que  $\Delta_v \cdot L \gg \tau_p$ . Por outro lado, para evitar o alargamento temporal do pulso devido a dispersão do meio, a diferença do inverso da velocidade de grupo entre os comprimentos de onda dos extremos da banda espectral do pulso original, definida como:

$$\delta_v \equiv \frac{1}{v_g(\lambda_0 - \Delta\lambda/2)} - \frac{1}{v_g(\lambda_0 + \Delta\lambda/2)}, \quad (3.6)$$

deve satisfazer a condição  $\Delta_v \cdot L \ll \tau_c$ , onde  $\tau_c$  é o tempo de coerência do pulso. Juntando as duas condições temos que:

$$\delta_v \frac{\tau_p}{\tau_c} \ll \frac{\tau_p}{L} \ll \Delta_v. \quad (3.7)$$

O sistema laser Ti:Safira operava tipicamente em torno de  $\lambda_0 = 800$  nm, com uma largura espectral de 7 nm. Para um cristal BBO com geração tipo I a quantidade  $\delta_v$  era aproximadamente igual a 10 fs/cm. Da mesma forma, para este cristal, a quantidade  $\Delta_v$  era igual a 2000 fs/cm [53]. O pulso tinha tipicamente 170 fs e era limitado por transformada de Fourier, por isto  $\tau_p/\tau_c = 1$ . Com estas informações a condição (3.7) era satisfeita pois:  $10 \text{ fs/cm} < 170 \text{ fs} / 0.8 \text{ cm} \approx 200 \text{ fs/cm} \ll 2000 \text{ fs/cm}$ .

Antes de usar a técnica para realizar a caracterização de pulsos foi necessário calibrar as escalas temporal e espectral. A figura 3.10 mostra uma seqüência de traços FROG que foram usados para tal finalidade. Para calibrar a escala de tempo usamos uma lâmina de vidro (BK7,  $n=1,511$ ) com uma espessura de  $150 \mu\text{m}$  ( $\pm 10 \mu\text{m}$ ), que foi introduzida no caminho de um dos feixes após o divisor de feixes, gerando um retardo de  $\Delta t = 255,4$  fs. Na figura 3.10, os traços FROG 4, 2 e 5 mostram que o efeito da inserção desta lâmina de vidro, seqüencialmente em cada feixe, era o deslocamento do traço ao longo do eixo x. A figura 3.11(a) apresenta a integral sobre as freqüências dos traços 2 e 5, na qual os máximos da correlação temporal ficaram com uma separação

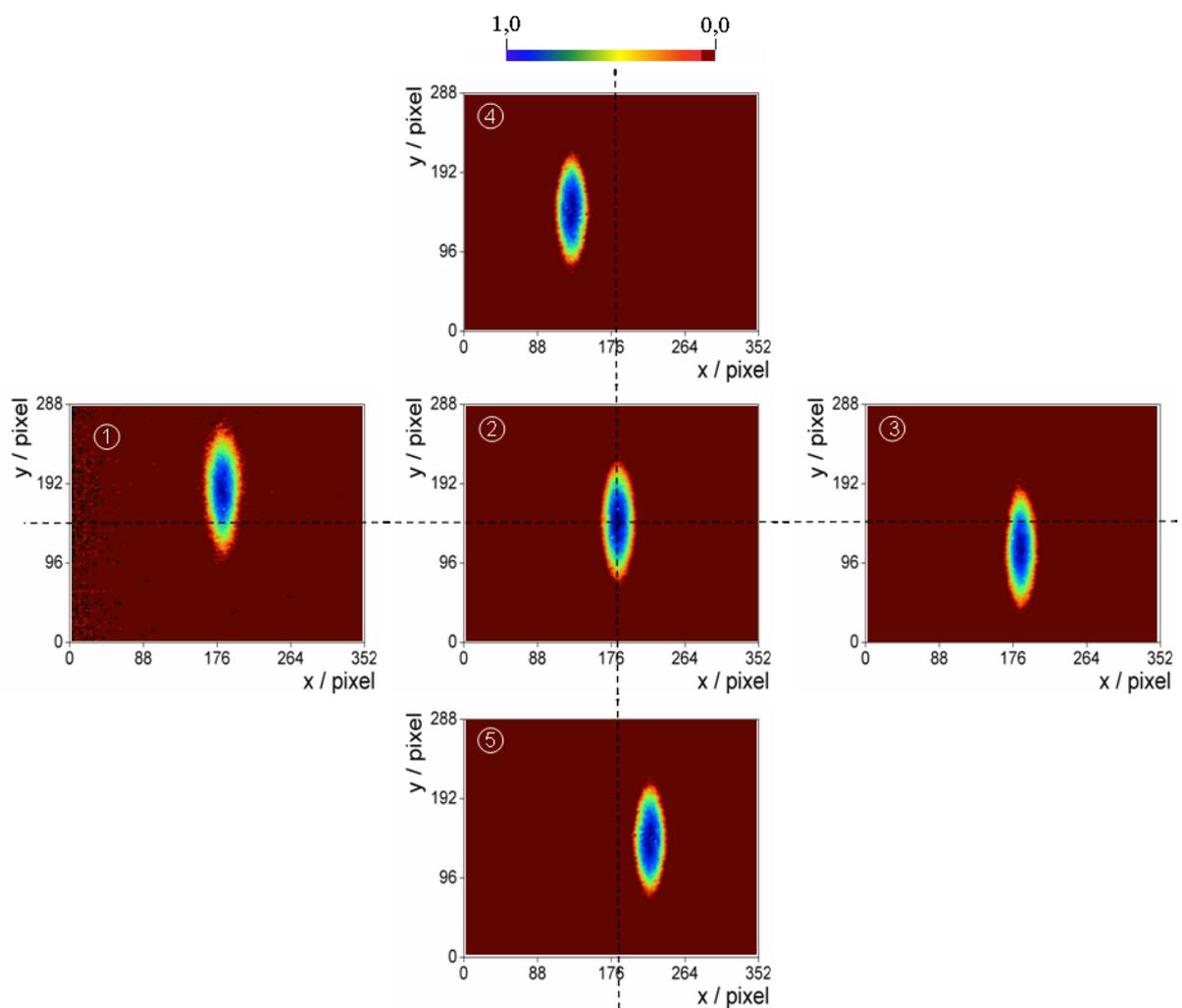
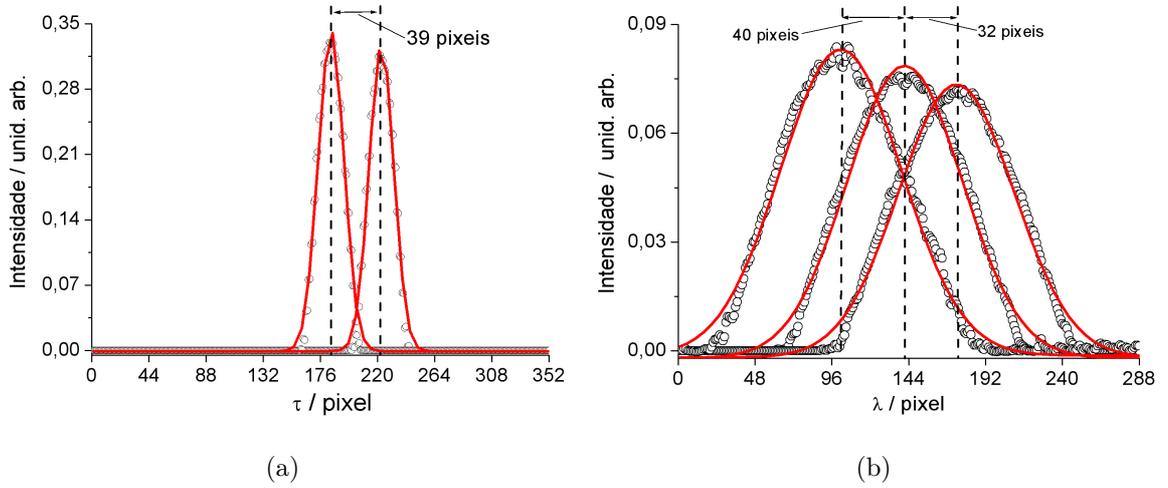


Fig. 3.10: Traços FROG usados para calibrar os eixos.



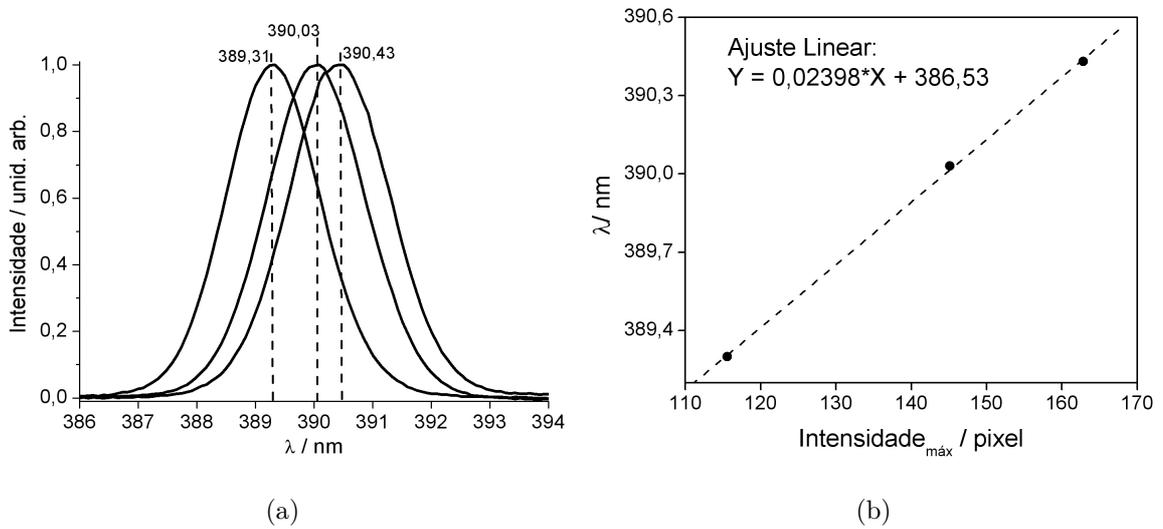
**Fig. 3.11:** Integral (a) sobre o eixo  $y$  e (b) sobre o eixo  $x$ , dos diversos traços FROG apresentados na figura 3.10.

de 39 pixels. Sabendo que a lâmina introduziu um retardo de  $\Delta t = 255,4$  fs, chegamos a uma calibração da escala temporal de 6,55 fs/pixel.

Referente à figura 3.10, os traços FROG 1, 2 e 3 mostram o deslocamento do máximo da distribuição espectral que ocorre devido à mudança do comprimento de onda central do pulso, na saída do sistema Ti:Safira. Isto se tornou possível pelo fato do sistema MIRA 900<sup>®</sup> ser sintonizável. Integrando sobre os retardos obtemos as distribuições espectrais mostradas na figura 3.11(b). Paralelamente também medimos, com um espectrômetro, a distribuição espectral do segundo harmônico gerado pelo cristal (figura 3.12(a)), usando uma lente para focalizar o feixe na entrada de uma fibra óptica com o objetivo de coletar toda banda espectral convertida pelo cristal. Plotando os máximos da integral sobre os retardos contra os máximos do espectro de segundo harmônico obtido com o espectrômetro (figura 3.12(b)), foi possível ajustar uma reta que gerou a expressão para a calibração espectral, dada por:

$$\lambda[\text{nm}] = 0,02398 \times \text{pixel} + 386,53 . \quad (3.8)$$

Tendo calibrado a montagem é possível fazer a caracterização dos pulsos curtos e também executar os testes de confiabilidade da informação recuperada. Trabalhamos basi-

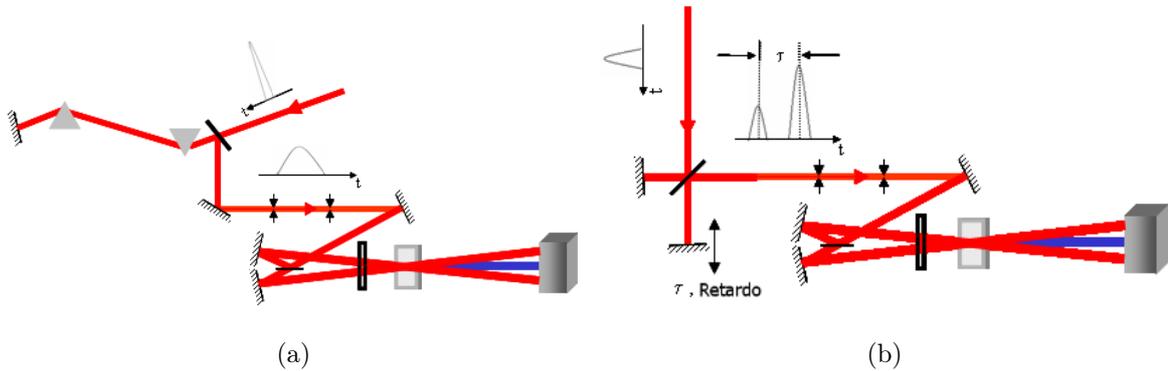


**Fig. 3.12:** (a) Distribuição espectral para o segundo harmônico e (b) ajuste linear para os picos do espectro de segundo harmônico.

camente com três tipos de pulsos que foram: i) limitados por transformada de Fourier, ii) chirpados<sup>2</sup> e iii) pulso duplo.

Para produzir pulsos chirpados montamos uma linha de dispersão com dois prismas, como mostrado na figura 3.13(a). Alterando a separação dos prismas foi possível aumentar ou diminuir a dispersão. O pulso duplo pôde ser gerado usando um interferômetro de Michelson, figura 3.13(b), alterando o retardo entre os pulsos quando mudávamos o comprimento de um dos braços do interferômetro. O diâmetro do feixe usado foi de aproximadamente 5 mm. A sensibilidade da webcam era inferior a de uma câmera profissional e isto limitou a potência mínima exigida para fazer uma imagem adequada, ficando em torno de 10 mW para o feixe de entrada no sistema. Isto correspondia, para o sistema de femtossegundos que utilizamos, algo como uma energia por pulso de 250 pJ.

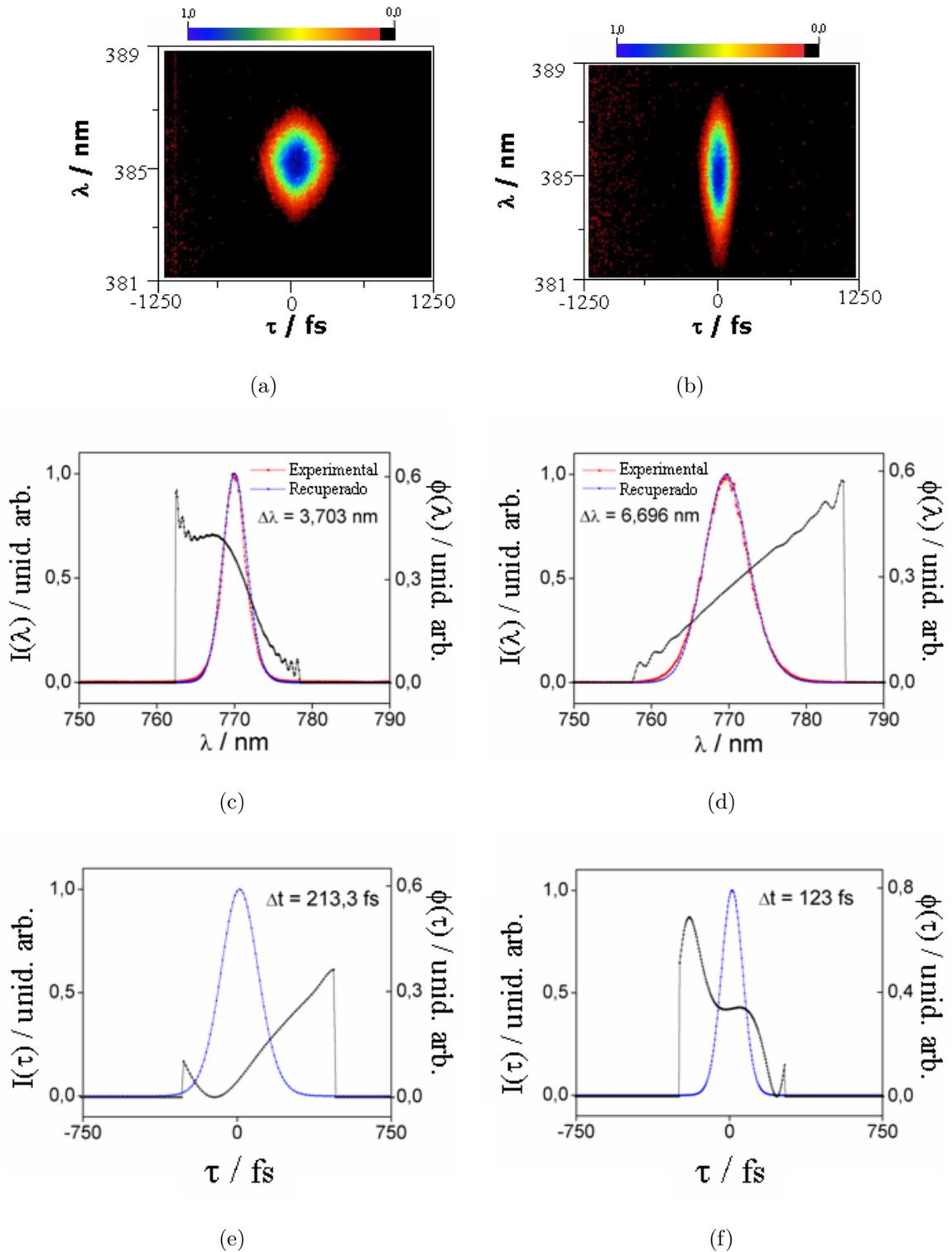
<sup>2</sup> Neste trabalho usaremos esta designação para pulsos que possuam uma variação quadrática de fase. Este termo vem do inglês *chirped* sendo a tradução literal gorjeio.



**Fig. 3.13:** (a) Linha dispersiva para gerar pulsos chirpados e (b) interferômetro de Michelson para gerar pulsos duplos.

### 3.2.3 Resultados e Discussão

Na figura 3.14 apresentamos os dados que caracterizam dois pulsos obtidos diretamente da saída do sistema laser Ti:Safira MIRA 900<sup>®</sup>. As figuras 3.14(a) e 3.14(b) são os traços FROG que foram obtidos com a webcam. Estas imagens foram transformadas em matrizes de dados bidimensionais que serviram de entrada no programa de recuperação iterativo do campo elétrico FroGUI. O espectro de cada pulso também foi medido independentemente com um analisador óptico multicanal, usando um espectrômetro Jarrel-Ash de 25 cm com resolução de 0,3 nm. Este espectro foi usado para verificação cruzada sobre a qualidade da informação dos dados recuperados com o método GRENOUILLE modificado. As figuras 3.14(a), 3.14(c) e 3.14(e) correspondem ao pulso que foi obtido quando a cavidade do laser não estava bem ajustada. Pode-se ver isto pela fase espectral que não é exatamente linear ao longo de todo o espectro. Além disto o espectro de  $\approx 3$  nm está muito estreito para as possibilidades deste sistema. Alinhando a cavidade e deslocando o prisma P2 (ver figura 3.2 - seção 3.1) de modo que o feixe propagasse uma distância maior dentro deste, notamos um alargamento do espectro que passou para  $\approx 7$  nm, sendo que a fase tornou-se linear na região na qual o espectro ainda apresentava amplitude considerável. Isto é bastante nítido na figura 3.14(b), na qual nota-se um aumento expressivo do traço FROG ao



**Fig. 3.14:** Caracterização dos pulsos obtidos na saída do sistema Ti:Safira. (a) e (b) são os traços FROG; (c) e (d) correspondem às intensidades e funções de fase espectrais; (e) e (f) correspondem às intensidades e funções de fase temporais.

longo do eixo dos comprimentos de onda,  $\lambda$ , e um estreitamento ao longo do eixo dos retardos,  $\tau$ . Com a cavidade bem alinhada, foi possível ajustar a intensidade temporal por uma função secante hiperbólica (esta função reflete a construção desta cavidade) com uma duração de  $\tau_{\text{FWHM}}=123$  fs. A primeira checagem que foi feita para avaliar a confiabilidade dos dados recuperados foi a comparação da intensidade espectral, obtida experimentalmente usando um espectrômetro, com a intensidade espectral recuperada a partir do traço FROG, pelo programa iterativo. Isto foi feito nas figuras 3.14(c) e 3.14(d) nas quais podemos observar uma ótima concordância. Este teste, porém, não é suficiente para avaliar a qualidade da técnica. Como mostrado nas referências [51, 54] e mencionado nas seções anteriores, a checagem de auto-consistência dos dados deve ser feita usando as marginais de retardo e frequência. Quando as marginais concordam com suas respectivas correspondentes obtidas experimentalmente, então é possível ter certeza da consistência dos dados recuperados e pode-se afirmar que o pulso está caracterizado corretamente. A marginal de retardo é definida por:

$$M_{\tau}(\tau) \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} d\lambda I_{\text{FROG}}(\lambda, \tau) , \quad (3.9)$$

onde esta quantidade é função somente do retardo. Para um traço obtido a partir de uma não-linearidade de segunda ordem, esta quantidade tem a forma:

$$M_{\tau}(\tau) \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} dt I(t)I(t - \tau) , \quad (3.10)$$

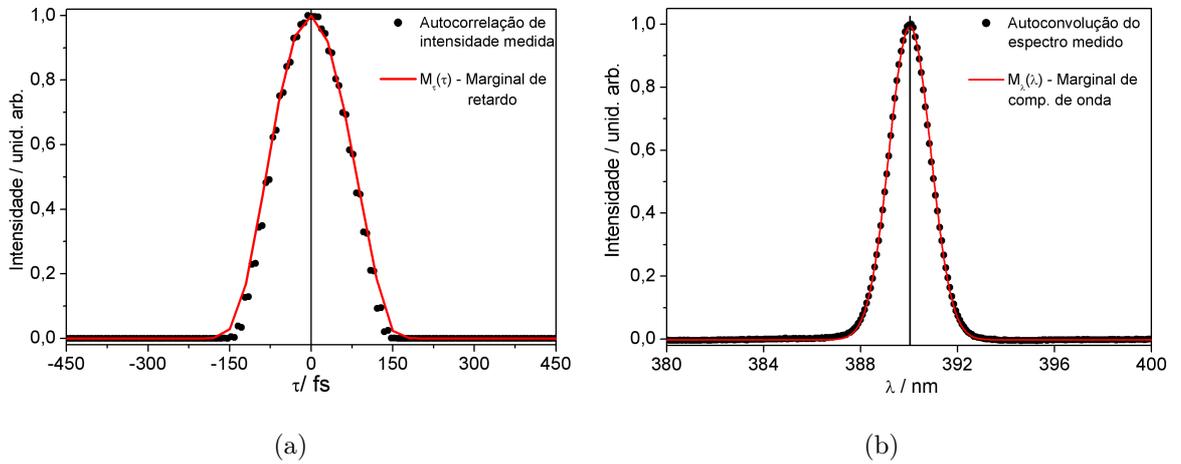
que é a autocorrelação de intensidade. Portanto, usando um interferômetro de Michelson foi possível medir a autocorrelação de intensidade dos pulsos usando, por exemplo, um LED com absorção de dois fótons de 800 nm, ou ainda medindo a intensidade de segundo harmônico gerada por um cristal não linear. A marginal de comprimento de onda é definida pela integral:

$$M_{\lambda}(\lambda) \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau I_{\text{FROG}}(\lambda, \tau) . \quad (3.11)$$

Esta marginal toma a forma de uma convolução espectral para dados obtidos via não-linearidade de segunda ordem, isto é, ela pode ser reescrita como:

$$M_{\lambda\text{-SHG}}(\lambda - 2\lambda_0) = I(\lambda - \lambda_0) * I(\lambda - \lambda_0) , \quad (3.12)$$

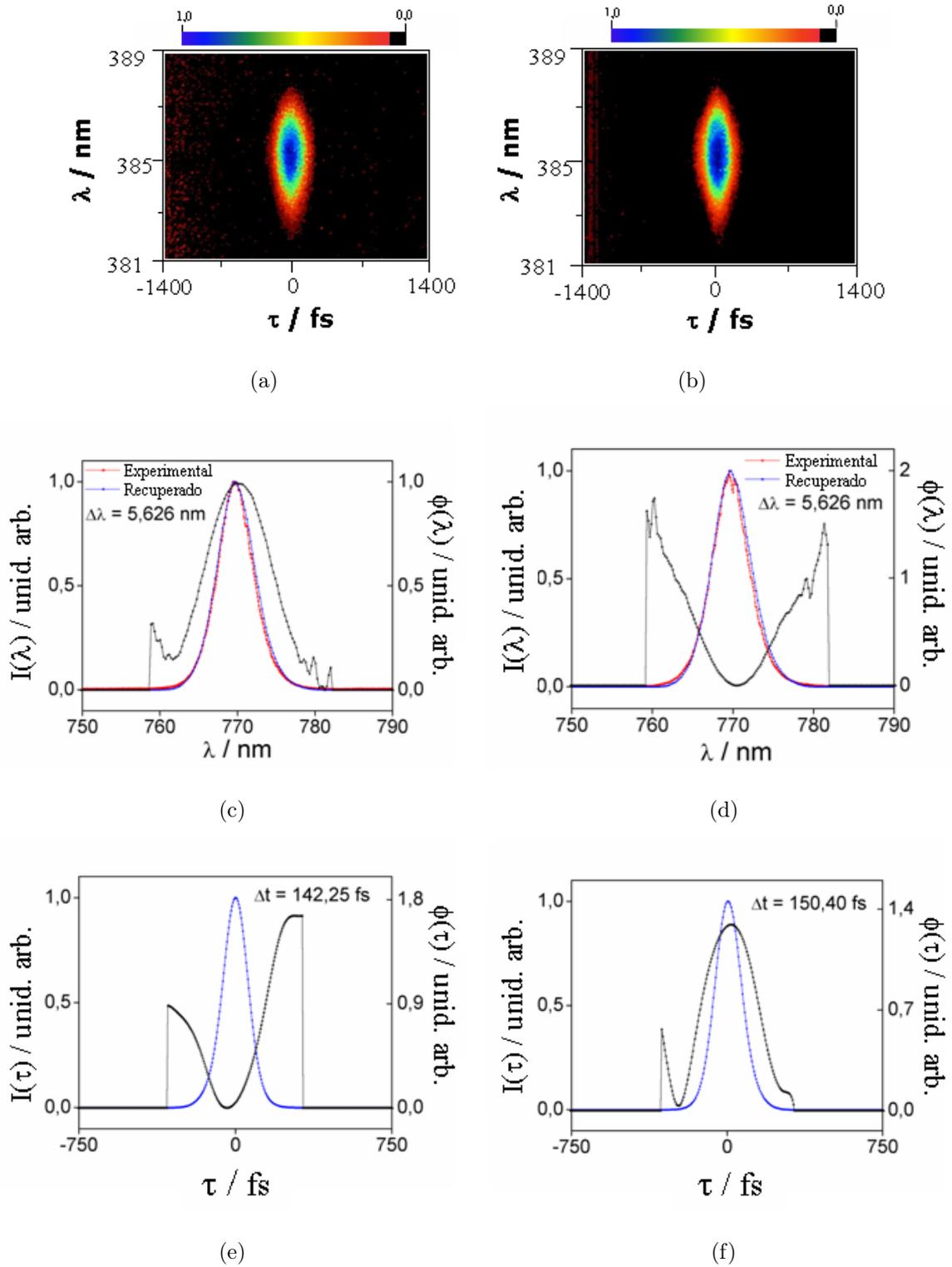
onde  $\lambda_0$  é o comprimento de onda da portadora e o asterisco,  $*$ , denota uma convolução. Portanto, esta equação mostra que a medida do espectro do pulso fundamental e sua posterior autoconvolução, é a quantidade necessária para fazer a comparação com a marginal de comprimento de onda. A figura 3.15 apresenta a marginal de retardo



**Fig. 3.15:** Comparação dos dados obtidos experimentalmente com as respectivas marginais para um pulso limitado por transformada de Fourier.

junto com a autocorrelação de intensidade medida experimentalmente e também a marginal de comprimento de onda juntamente com a autoconvolução obtida a partir do espectro, também medido experimentalmente. Estas medidas foram feitas para um pulso limitado por transformada de Fourier, que corresponde ao melhor ajuste da cavidade do sistema MIRA 900<sup>®</sup>. Os resultados evidenciam a qualidade da técnica GRENOUILLE modificada e, portanto, podemos prosseguir com a análise de pulsos mais complexos.

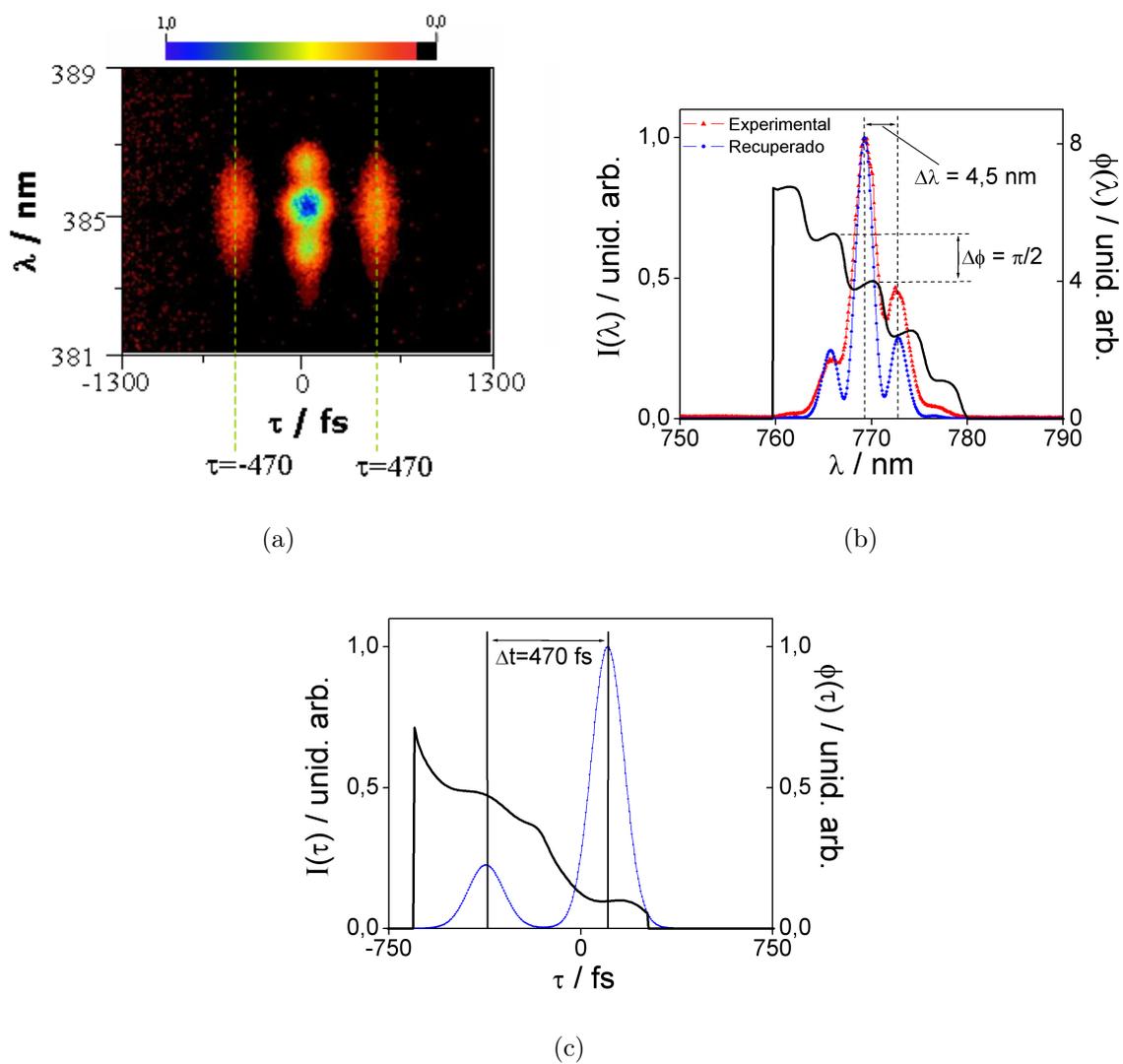
A figura 3.16 mostra o resultado obtido para a medida de um pulso que passou pela montagem 3.13(a), o qual introduziu uma dispersão de fase no pulso. Novamente, a



**Fig. 3.16:** Caracterização de dois pulsos que passaram pela linha dispersiva na qual os prismas tinham diferentes separações. (a) e (b) são os traços FROG; (c) e (d) correspondem às intensidades e funções de fase espectrais; (e) e (f) correspondem às intensidades e funções de fase temporais.

título de comparação, é colocado o espectro medido, justaposto ao espectro recuperado pelo programa, mostrando a boa concordância entre estes. A diferença entre as duas medidas consiste no deslocamento relativo dos prismas, com a qual foi possível alterar a amplitude do chirp da fase. Existia uma posição relativa na qual se compensava exatamente o chirp introduzido pelo caminho óptico percorrido pelo pulso e também devido a dispersão do material que compunha os prismas. Acima e abaixo deste ponto o sinal do chirp era negativo e positivo, respectivamente, mas os dois casos, na prática, aumentavam a duração temporal do pulso. Porém, os traços FROG, 3.16(a) e 3.16(b), são iguais pois, devido à não-linearidade de segunda ordem, não ocorre distinção entre pulsos chirpados positiva ou negativamente. Nos resultados apresentados na figura 3.16 conhecia-se de antemão, através de várias medidas, a posição relativa dos prismas acima e abaixo do qual o sinal do chirp invertia e, portanto, adicionamos esta informação ao programa iterativo, permitindo fazer a distinção entre o chirp positivo e negativo.

Finalmente, a figura 3.17 apresenta o resultado de uma medida feita para um pulso proveniente da montagem 3.13(b). Nesta montagem, após o feixe ser dividido em dois, cada pulso propagava por um caminho óptico diferente e podia-se alterar o tamanho de um caminho em relação ao outro, introduzindo um certo retardo entre os pulsos. Como mostra o traço FROG 3.17(a), existem três picos de intensidade ao longo do eixo de retardo: um em torno do retardo zero e os outros dois em torno dos retardos  $\tau = -470$  fs e  $\tau = +470$  fs. Isto se deve a simetria da não-linearidade quanto ao retardo temporal. Como mostra o campo elétrico recuperado, a separação entre os pulsos é de 470 fs, e o pulso de menor amplitude corresponde a 0,22 da amplitude do maior. Este traço FROG também mostra que o espectro é modulado ao longo do eixo  $y$ , e isto pode ser explicado pelo fato de que o retardo temporal corresponde, no domínio espectral, a adição de uma fase, descrita por uma função linear em termos dos comprimentos de onda, à fase do espectro. A superposição coerente para o retardo zero produz franjas na direção do eixo de comprimentos de onda, na qual a modulação espectral de  $\Delta\lambda = 4,5$  nm surge da relação  $\Delta\omega = 2\pi/\Delta\tau$ , onde  $\Delta\tau = 470$  fs. As figuras 3.17(b) e 3.17(c) mostram o resultado para a reconstrução do pulso duplo, ficando



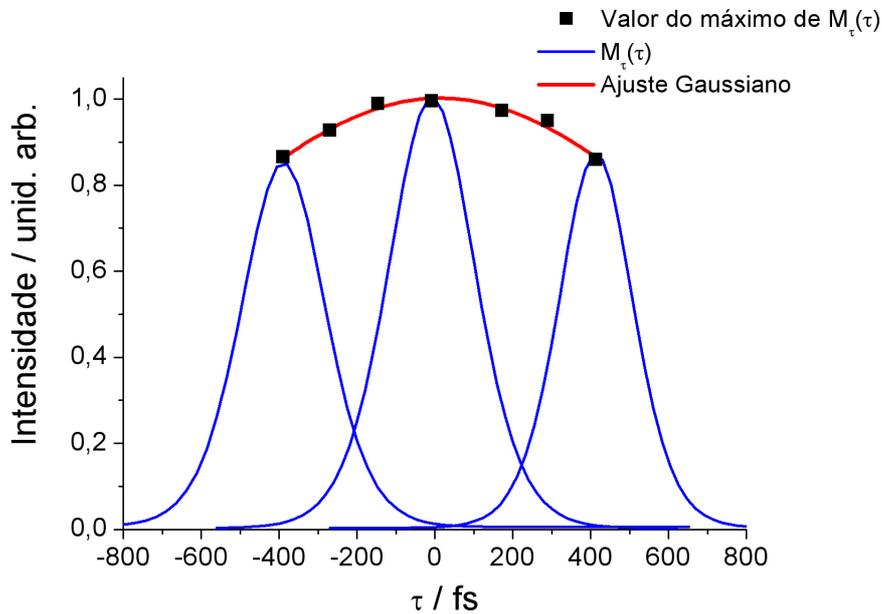
**Fig. 3.17:** Caracterização de um pulso duplo. (a) traço FROG; (b) intensidade e função de fase espectral; (c) intensidade e função de fase temporal.

evidentes as franjas espectrais que remetem a uma interferência de duas fendas, o que também é fundamentado pelos saltos da fase espectral de  $\pi/2$ .

Tendo apresentado os resultados que demonstram a eficiência e acurácia da técnica GRENOUILLE modificada quanto à caracterização de pulsos curtos, desde pulsos relativamente simples como os limitados por transformada de Fourier, até pulsos mais complexos, como os pulsos duplos, vamos passar a discutir os detalhes adicionais que esta técnica apresenta. A linha retardo que foi introduzida para ajustar a superposição temporal dos feixes sobre o cristal gerador de segundo harmônico também permitiu melhoramentos na caracterização da própria montagem em si. Para discutir isto, vamos apresentar algumas críticas com relação a técnica GRENOUILLE original. O sistema original possui uma região de varredura temporal fixa, definida pelo índice de refração,  $n$ , e pelo ângulo,  $\theta$ , que é o ângulo do ápice do biprisma, através da superposição dos dois semi-perfis gerados quando o feixe incidente sobre o biprisma é dividido em dois. Para uma determinada cintura (diâmetro) do feixe,  $\Delta w$ , esta superposição ocorre a uma distância do biprisma pré-estabelecida e dada pela expressão  $z = \Delta w / (2\theta(n - 1))$ . Portanto, para mudar a região de varredura temporal é necessário trocar o biprisma, já que não é muito interessante alterar a cintura do feixe, para uma dada montagem. Outra crítica é referente à questão da superposição dos dois perfis espaciais gerados pelo biprisma. Como a distribuição espacial de energia na frente de onda é gaussiana (apesar de na região focal ser muito próxima de uma onda plana, mas certamente com uma dimensão transversal finita), quando o biprisma divide a frente de onda em duas novas frentes, ocorre uma distribuição de energia assimétrica, isto é, cada feixe vai apresentar um lado da frente de onda mais “quente” do que o outro lado. Na região focal, onde estas frentes de onda são superpostas, o lado “frio” de um dos feixes é superposto com o lado “quente” do outro feixe. Outro ponto a criticar se refere a efeitos de difração gerados pela linha de ápice do biprisma o que pode deteriorar as bordas da região de varredura temporal, restringindo a região efetiva de geração de segundo harmônico. Isto já havia sido reportado por Akturk *et al.* [55].

A técnica GRENOUILLE modificada apresentou soluções para os pontos acima

discutidos. Como usamos dois espelhos em conjunto com o divisor de feixe, pudemos facilmente ajustar o ângulo de incidência sobre o cristal. Claro que as dimensões do cristal também impõem certas limitações, porém não mais o biprisma. O outro ponto também foi resolvido pelo fato de usarmos um divisor de feixes. Neste caso não ocorreu a formação de uma assimetria espacial na frente de onda, o que permitiu uma perfeita superposição espacial dos dois feixes. A vantagem disto foi uma expressiva melhora na eficiência de geração de segundo harmônico, possibilitando baixar o limite de potência dos pulsos que foram caracterizados. Além disto, a linha de retardo ofereceu outra possibilidade que era a análise da variação do valor de máximo da integral do traço FROG ao longo do eixo dos comprimentos de onda (marginal de retardo,  $M_\tau(\tau)$ ). Isto nos forneceu a informação sobre a conversão para o segundo harmônico da frente de onda incidente sobre o cristal, ou seja, o reflexo de quão próxima de uma onda plana se assemelhava a frente de onda. Na figura 3.18 está plotado o valor do máximo



**Fig. 3.18:** Variação do valor de máximo da integral do traço FROG ao longo do eixo dos comprimentos de onda.

da marginal de retardo juntamente com três curvas correspondentes a três pontos

máximos. Como pode ser visto, o máximo de  $M_{\tau}(\tau)$  varia da ordem de 20% numa região de varredura de  $\approx 1000$  fs. Para pulsos com durações temporais menores que 300 fs, o erro introduzido por este efeito é desprezível. Mas para pulsos duplos este efeito adicional deve ser levado em conta. Isto pode ser feito com uma renormalização levando em conta a variação medida previamente. No GRENOUILLE original esta medida não podia ser feita.

Isto encerra a discussão da caracterização de pulsos curtos, sendo que nos próximos capítulos vamos apresentar os resultados obtidos com técnicas que utilizaram pulsos curtos na execução experimental.

## 4. DINÂMICA MOLECULAR EM LÍQUIDOS

As origens microscópicas das características espectrais e dinâmicas das coordenadas intermoleculares em líquidos têm sido objeto de estudo e investigação há mais de três décadas. Avanços recentes apresentados pela espectroscopia não linear e também por trabalhos teóricos computacionais avançados tem contribuído para aumentar o conhecimento em nível molecular da estrutura dos líquidos. Este trabalho tem o objetivo de contribuir na elucidação dos processos dinâmicos moleculares presentes nos líquidos. Para tal, apresentamos uma série de dados experimentais obtidos para um conjunto de moléculas em estado puro ou em misturas, com complexidade crescente. Também pretendemos discutir a teoria subjacente aos processos moleculares, tentando explicar as características específicas dos dados experimentais.

### 4.1 Introdução

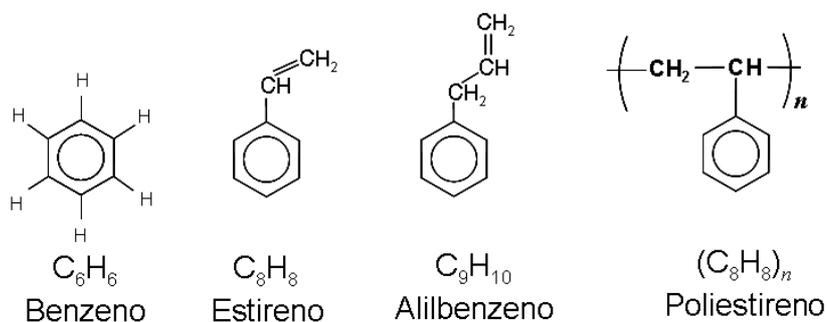
A dinâmica molecular na fase líquida atrai grande interesse por parte comunidade científica porque, quando comparado aos estados sólido e gasoso, o estado líquido ainda carece de um conhecimento em nível molecular mais amplo. Este interesse têm muito apelo devido ao fato da maior parte das reações orgânicas e inorgânicas se processarem em líquidos. O papel do solvente no processo de uma reação química é o de alterar as energias potenciais dos estados dos reagentes e dos produtos no sentido de aumentar a probabilidade do sistema saltar de um certo estado quântico a outro. Aprimorar o conhecimento dos mecanismos de dissipação de energia e também de

transferência entre o soluto e o solvente abre a possibilidade de melhor prever e otimizar as reações de interesse e de intervir direta e seletivamente sobre as coordenadas que influenciam estas reações. Os primeiros trabalhos de investigação experimental que exploraram a região de baixa frequência ( $0-200\text{ cm}^{-1}$ ), na qual se dá a dinâmica molecular, foram executados com técnicas no regime espectral, como o espalhamento Rayleigh despolarizado, por exemplo. Uma primeira teoria quantitativa desta técnica foi feita em 1941 por Leontovitch [56], o qual mostrou que num processo de relaxação por difusão da polarizabilidade anisotrópica, a linha espectral é descrita por uma função Lorentziana. Posteriormente, em trabalhos experimentais feitos por Starunov [57], Shapiro e Broida [58], estes mostraram que a linha espectral obtida pelo espalhamento Rayleigh despolarizado para líquidos orgânicos simples como o benzeno e o dissulfeto de carbono, aparecia com um “ombro” em frequências mais altas desviando, desta forma, da função Lorentziana. A proposta feita por Starunov foi a de que isto poderia ser devido a correções inerciais a serem feitas no processo de difusão ou poderia ser devido a oscilações coerentes da molécula (isto é, a estrutura completa e não somente a nuvem eletrônica) dentro do potencial formado pelas moléculas circundantes. Trabalhos posteriores mostraram que a segunda hipótese é a mais correta. Porém, as coordenadas ativas que descrevem a dinâmica e os mecanismos físicos que levam a relaxação e conseqüente desvio da forma de linha Lorentziana ainda são questões abertas e é nosso objetivo contribuir na resolução destas.

Com o advento comercial de sistemas laser que geram pulsos curtos, com durações temporais abaixo de 100 fs, desenvolveram-se também as técnicas de espectroscopia resolvidas no tempo. Dentre estas técnicas, o efeito Kerr óptico resolvido no tempo (EKO-RT) mostrou-se ser muito útil e poderoso, principalmente pelo fato de permitir a implementação da detecção óptica heterodinada (possibilitando a detecção de sinais de muito baixa intensidade) e gerar um sinal que pode ser deconvolvido para o espaço de frequências sem a necessidade de passar por um modelo. Trabalhos mostraram [59] que a informação acessada com a técnica EKO-RT é equivalente àquela obtida por técnicas no regime espectral como o espalhamento Rayleigh despolarizado.

Desta forma pode-se comparar os espectros obtidos com as duas técnicas [59], sendo que elas operam de forma complementar. A região de frequências que se afasta da Lorentziana, entre  $50\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ , correspondente a tempos subpicosegundos pode ser muito bem medida com a técnica EKO-RT mas é problemática para a técnica espalhamento Rayleigh. Porém, tempos longos acima de 20 ps são melhor caracterizados com o espalhamento Rayleigh, mas são difíceis de serem medidos com o EKO-RT devido aos grandes deslocamentos de retardo necessários e também pelo fato do sinal ser extremamente baixo.

Neste capítulo vamos apresentar os resultados obtidos com as medidas de EKO-RT para uma série de misturas do polímero poliestireno (PS) dissolvido em dissulfeto de carbono ( $\text{CS}_2$ ). Além destas medidas, para que seja possível traçar um panorama mais completo do processo dinâmico molecular que ocorre na mistura polimérica, realizamos medidas de EKO-RT para uma série de misturas de  $\text{CS}_2$  com o benzeno ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) e também  $\text{CS}_2$  com o alilbenzeno ( $\text{C}_9\text{H}_{10}$ ). O poliestireno tem como monômero a molécula



**Fig. 4.1:** Moléculas com as quais trabalhamos.

estireno (monômero é a componente fundamental formadora da cadeia polimérica). Esta, por sua vez, tem como estrutura principal um anel aromático ao qual está ligado o grupo etil ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$ ), composto por dois átomos de carbono com uma ligação dupla entre si, como pode ser visto na figura 4.1. O polímero é formado quando a ligação dupla é rompida e ocorre a ligação em cadeia dos monômeros. O nosso objetivo, portanto, é o de estudar a dinâmica molecular a partir da estrutura principal isolada, isto

é, a molécula benzeno, analisando e comparando as alterações da dinâmica quando esta molécula se transforma numa estrutura mais complexa, o estireno, e por último quando estas moléculas formam o poliestireno. Porém, como é muito difícil manter o estireno puro sem que este se polimerize, trabalhamos com a molécula alilbenzeno que é estruturalmente semelhante ao estireno, formada por um anel aromático ao qual está ligado o grupo alil ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ), a fim de recuperar a dinâmica referente ao monômero.

Vamos analisar os resultados tanto no regime temporal quanto no regime espectral, além de discutir detalhadamente os modelos que ajustam as medidas experimentais. O estudo de misturas pode ser justificado por dois ótimos motivos. Primeiro, desta forma é possível caracterizar melhor a dinâmica do líquido puro, diluindo este em outro líquido para que ocorra uma minimização das contribuições devidas as interações intermoleculares. Neste caso um solvente “não interagente” é escolhido preferencialmente, isto é, uma molécula que tenha sinal EKO-RT muito inferior ao da molécula que está sendo investigada e que só altere o potencial intermolecular. O segundo motivo é entender melhor a dinâmica das próprias misturas e, neste caso, procura-se preferencialmente misturar moléculas que tenham uma forte interação. O nosso trabalho tem mais afinidade com o segundo motivo, sendo que optamos por trabalhar com a mistura  $\text{CS}_2$  - PS por se tratar de um sistema complexo do ponto de vista molecular e que ainda apresenta poucas informações quanto aos processos dinâmicos moleculares. Além disto, este sistema foi objeto de estudo por técnicas no regime espectral executadas pelo grupo de dinâmica molecular do Instituto de Química da UFRGS (IQ-UFRGS), coordenado pela Prof. Nádyá P. da Silveira, com o qual trabalhamos em cooperação. Também trabalhamos em colaboração com o grupo de química teórica do IQ-UFRGS, coordenado pelo Prof. Hubert Stassen, na qual foram feitos trabalhos de simulação computacional por dinâmica molecular das propriedades de equilíbrio e espectroscópicas das misturas líquidas de  $\text{CS}_2$  -  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Isto possibilita a discussão e interpretação dos nossos resultados experimentais EKO-RT para as misturas  $\text{CS}_2$  -  $\text{C}_6\text{H}_6$  e que, por sua vez, fundamentam a discussão e a explicação dos resultados das misturas mais complexas,  $\text{CS}_2$  - PS. É fato

conhecido na comunidade que trabalha com resultados experimentais de dinâmica molecular a necessidade de informações extras obtidas por modelos computacionais para desvendar os processos físicos subjacentes aos sinais medidos.

Por outro lado, existe um extensivo estudo tratando de diluições de  $\text{CS}_2$  em uma série de alcanos, nos quais se considera o dissulfeto de carbono como sendo o soluto e os alcanos como solvente [60–62]. As mudanças observadas no espectro da dinâmica molecular foram atribuídas à alteração das forças intermoleculares e também a um decréscimo na não-homogeneidade do meio. A questão que este trabalho discute é: quais são as alterações nas propriedades dinâmicas do dissulfeto de carbono quando considerado como sendo um solvente numa mistura com uma molécula complexa como o poliestireno? Além disso vamos apresentar resultados para as misturas de dissulfeto de carbono com moléculas aromáticas, numa complexidade crescente que começa com o benzeno passando pelo alilbenzeno até chegar no poliestireno, observando as alterações da dinâmica em função das diferentes estruturas moleculares.

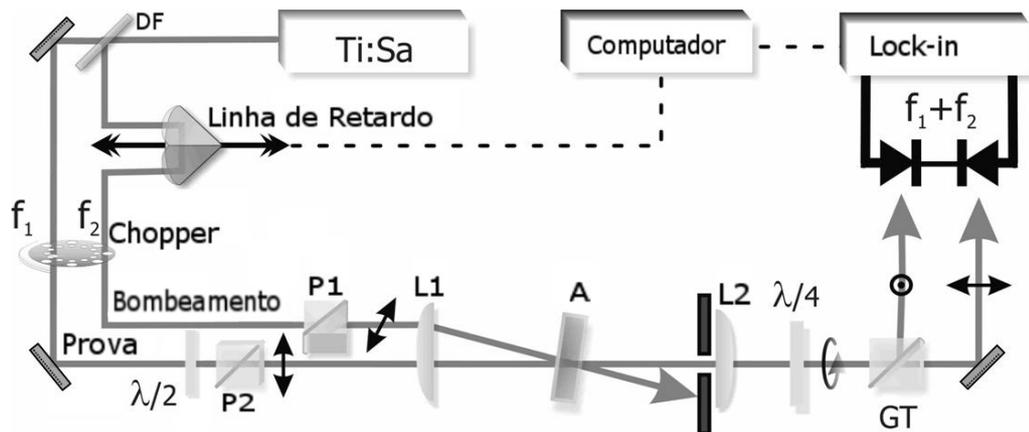
## 4.2 Efeito Kerr Óptico Resolvido no Tempo

A técnica efeito Kerr óptico resolvido no tempo é baseada no efeito Kerr eletro-óptico, descoberto em 1875 por John Kerr [63] e, numa versão mais próxima a utilizada atualmente, o efeito Kerr óptico, previsto em 1956 [64] e observado num trabalho de 1964 [65]. Este efeito consiste na alteração do índice de refração do material devido a aplicação de um campo elétrico estático ou de uma onda eletromagnética. A versão resolvida no tempo é realizada com pulsos de femtossegundos que, uma vez gerados e caracterizados, podem ser usados para medir a dinâmica ultra rápida que ocorre na amostra de interesse. Esta técnica também pode ser classificada na categoria das técnicas de bombeamento e prova que tem como princípio a criação de um distúrbio na amostra, tirando-a do equilíbrio através de um pulso de luz intenso chamado de feixe de bombeamento. O retorno do sistema ao equilíbrio é acompanhado por um pulso fraco, chamado de prova. Este pulso deve ser fraco o suficiente para que não crie um

novo distúrbio. Um grande número de diferentes excitações pode ser induzido dependendo das propriedades do feixe de bombeamento, tais como comprimento de onda, polarização, intensidade e suas modulações. Da mesma forma, diferentes mudanças nas características do feixe de prova podem ser medidas após sua passagem pela amostra, como por exemplo, frequência, absorção, polarização, etc. Como resultado, é possível desenhar um grande número de tipos de experimentos de bombeamento e prova, dentre os quais a técnica efeito Kerr óptico resolvido no tempo (EKO-RT). Nesta técnica, o feixe de bombeamento linearmente polarizado induz uma birrefringência no material que vai ser testada pelo feixe de prova, que também tem uma polarização bem definida. A característica do feixe de prova que é alterada quando este passa pela amostra é justamente a sua polarização, que será acompanhada para diferentes retardos entre os feixes e, portanto, a informação obtida é resolvida no tempo. Na próxima seção vamos apresentar e descrever a montagem experimental desta técnica.

#### 4.2.1 Descrição da Montagem Experimental

A figura 4.2 apresenta o esquema da montagem experimental. As medidas



**Fig. 4.2:** Esquema da montagem experimental da técnica efeito Kerr óptico resolvido no tempo. DF: divisor de feixes; P1, P2 e GT: polarizadores Glan-Thompson; L1, L2: lentes convergentes;  $\lambda/2$ ,  $\lambda/4$ : retardador de meia onda e de quarto de onda, respectivamente; A: cubeta contendo a amostra.

de EKO-RT foram feitas usando pulsos de luz linearmente polarizados com duração aproximada de 170 fs. Esta largura temporal foi medida na posição da amostra usando um diodo emissor de luz, utilizado como fotodiodo de lacuna larga, que tem uma banda de absorção para dois fótons na região do comprimento de onda central de 780 nm (sistema laser descrito anteriormente). Na saída do laser os pulsos tinham potência média de 250 mW sendo que o feixe foi dividido em dois por um divisor de feixes na proporção de 95% ou mais da intensidade para o feixe de bombeamento e 5% ou menos da intensidade para o feixe de prova. O feixe de bombeamento passava por uma linha de retardo para que pudéssemos fazer a varredura de tempos entre os dois feixes, e a resolução temporal desta linha de retardo tinha 5,6 fs/passos. O controle preciso da polarização de cada um dos feixes é essencial num experimento que se baseia em resultados obtidos analisando a alteração do estado de polarização do feixe de teste. Por este motivo foram usados somente polarizadores tipo Glan-Thompson que apresentavam índices de extinção da ordem de  $10^{+5}$ . Uma vez que a polarização do feixe de bombeamento foi determinada pelo polarizador P1, o polarizador P2 foi ajustado para que o feixe de prova apresentasse uma polarização linear com um ângulo de  $45^\circ$  em relação ao bombeamento. O retardador de meia onda, designado na figura como  $\lambda/2$ , servia para ajustar a intensidade do feixe de prova antes de incidir sobre a amostra. A lente L1 com distância focal de 200 mm (a separação entre os feixes sobre a lente era de 1 mm) foi usada para focalizar os dois feixes sobre a amostra. Depois da amostra foi colocado um anteparo com um furo, que tinha o diâmetro do feixe de prova, retendo desta forma o feixe de bombeamento e também parte da luz espalhada pela amostra e componentes ópticos anteriores. A lente L2, que também tinha uma distância focal de 200 mm, recolimava o feixe de prova.

Para obter a melhor relação sinal/ruído, ou seja, para otimizar a sensibilidade da medida, dois detalhes na montagem experimental foram fundamentais. O primeiro detalhe foi o uso de um amplificador sensível a frequência e fase do sinal medido (amplificador Lock-in), em conjunto com um *chopper* que modulava o feixe de bombeamento com uma frequência de 1,38 kHz e o feixe de prova com uma frequência de

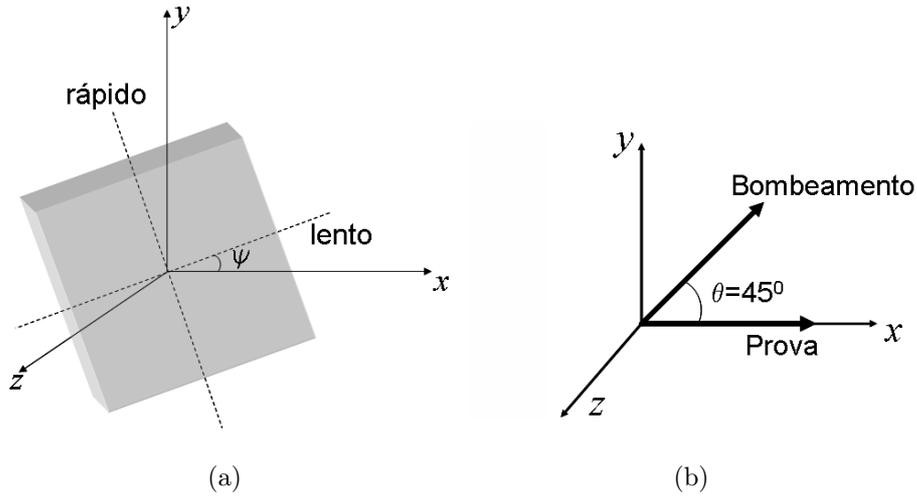
1,02 kHz. Para eliminar o máximo de ruído e sinal constante (background) medimos o sinal na frequência de batimento, dado pela soma da frequência de modulação do feixe de bombeamento com o feixe de prova, isto é, em 2,4 kHz. O segundo detalhe foi a introdução da detecção balanceada [66]. Na forma tradicional da medição do sinal EKO-RT coloca-se uma placa retardadora de quarto de onda entre dois polarizadores cruzados, no feixe de prova, sendo que o eixo principal da placa retardadora é paralelo à polarização do feixe de prova. A transmissão da célula que contém o material e que apresenta o efeito Kerr é detectada com um único fotodiodo, por exemplo, aliado ao amplificador Lock-in. Neste caso particular, o sinal que vai ser medido é o sinal homodina, que é proporcional ao quadrado da susceptibilidade não linear da amostra. No entanto, se a placa retardadora tiver seu eixo rotado levemente (tipicamente  $1^\circ$ ), uma pequena componente ortogonal da polarização vai acompanhar o sinal. Este é o chamado oscilador local e introduz uma componente heterodina, que é linear com respeito a susceptibilidade não linear, somado a um sinal constante. Portanto, três termos aparecem na expressão da intensidade do sinal: um termo constante, o sinal homodina e o sinal heterodina. O sinal constante pode ser facilmente subtraído eletronicamente. Entretanto, a “contaminação” homodina requer que se façam duas medidas (para cada ponto medido): uma vez a placa retardadora é colocada a  $-1^\circ$  e na outra vez a  $+1^\circ$  e a resultante da subtração destas duas medidas gera o sinal heterodina puro. Na nossa montagem, a placa retardadora de quarto de onda foi colocada depois do feixe de prova ter passado pela amostra. Quando o feixe de bombeamento estava ausente, ajustávamos a placa retardadora tal que a polarização do feixe de prova ficasse o mais próxima possível de circular. Pelo fato do feixe ter uma banda espectral larga, foi muito difícil garantir que todos os comprimentos de onda que compunham esta banda espectral sofressem um retardo de fase equivalente a meio ciclo, mesmo usando um retardador do tipo ordem zero. Por isto usamos dois retardadores de quarto de onda em seqüência, onde um deles era ordem zero para 780 nm e o outro para 800 nm. Com isto foi possível chegar a uma circularidade de 90%. Finalmente o feixe incidia sobre um polarizador Glan-Thompson que separava as polarizações vertical e horizontal, que

eram detectadas usando dois detectores lentos. Subtraindo estes sinais, obtivemos o desbalanço de uma componente em relação à outra, e desta forma tanto a componente homodina quanto o sinal constante eram subtraídos do sinal total de forma automática, fornecendo o sinal heterodina numa única medida.

As amostras de dissulfeto de carbono, benzeno e alilbenzeno utilizadas apresentavam grau de pureza espectroscópica e foram filtradas com o auxílio de filtros com poros de  $0,22\ \mu\text{m}$  (Millipore) para remover partículas de sujeira. As cubetas utilizadas eram de quartzo (Hellma QS) de 1 mm de caminho óptico. Estas foram lavadas com acetona filtrada utilizando um dispositivo destilador de acetona para remover todo tipo de sujeira que pudesse espalhar a luz. Os componentes para as misturas foram pesados com uma balança com precisão de 0,1 mg. As misturas de  $\text{CS}_2$  com poliestireno, foram preparadas pela Prof. Nádyá P. da Silveira, do IQ-UFRGS. A descrição detalhada do processo de preparação pode ser encontrada numa tese [18], sendo que vamos apresentar este processo resumidamente. Dissulfeto de carbono, com grau de pureza espectroscópica da companhia Merck, foi usado sem purificação posterior. O estireno, também da companhia Merck, sem estabilizador, foi destilado. Os líquidos foram filtrados para o interior de cubetas de quartzo com o auxílio de filtros Millipore, com poros de  $0,22\ \mu\text{m}$  e passaram por vários ciclos de geração de vácuo no qual a amostra era congelada para garantir que a pressão de vapor fosse próxima de zero. As cubetas utilizadas tinham um desenho especial que possibilitava que fossem seladas para que não ocorresse posterior evaporação do  $\text{CS}_2$ , que apresenta uma alta pressão de vapor. A polimerização do estireno ocorreu dentro das cubetas sob uma temperatura de  $60\ ^\circ\text{C}$  a uma taxa de 0,1 % / hora. O peso molecular do poliestireno nas misturas, que foi determinado pela técnica SEC (*Size Exclusion Chromatography*), ficou entre  $1,5 \times 10^5$  -  $1,4 \times 10^6$  g/mol, tendo uma distribuição de tamanhos moleculares bem larga (de 2,0 a 3,5).

### 4.2.2 Análise do Sinal no Regime Temporal

O sinal que foi medido com a montagem descrita na seção anterior corresponde à parte real da susceptibilidade não linear, ou seja, o feixe de prova testou a birrefringência do meio. Para demonstrar a origem deste sinal vamos trabalhar com as matrizes de Jones tanto para a placa retardadora quanto para a amostra. A figura 4.3(a) apresenta o sistema de coordenadas do laboratório no qual se encontra de forma arbitrária um elemento que apresenta índices de refração diferentes para dois eixos ortogonais, os quais são comumente designados como eixos rápido e lento. Este elemento faz um



**Fig. 4.3:** (a) Sistema de coordenadas do laboratório no qual se encontra de forma arbitrária um elemento birrefringente. (b) Geometria dos feixes definida para um certo sistema de coordenadas.

ângulo  $\psi$  em relação ao eixo  $x$  do sistema de coordenadas do laboratório. A matriz de Jones para este elemento é dada por [67]:

$$W = \begin{pmatrix} e^{-i\Gamma/2} \cos^2(\psi) + e^{i\Gamma/2} \sin^2(\psi) & -i \sin(\frac{\Gamma}{2}) \sin(2\psi) \\ -i \sin(\frac{\Gamma}{2}) \sin(2\psi) & e^{-i\Gamma/2} \sin^2(\psi) + e^{i\Gamma/2} \cos^2(\psi) \end{pmatrix}, \quad (4.1)$$

onde  $\Gamma$  é a fase introduzida entre as componentes do campo que se propagam ao longo dos eixos rápido e lento da placa. Esta fase é definida da seguinte forma:

$$\Gamma \equiv (n_r - n_l) \frac{\omega l}{c}, \quad (4.2)$$

na qual  $n_r$  e  $n_l$  são os índices de refração ao longo do eixo rápido e lento, respectivamente, e  $l$  é a espessura do elemento. A fase  $\Gamma$  pode ter parte real e imaginária, sendo que a parte real descreve a birrefringência do meio. Se o campo for ressonante com as transições eletrônicas das moléculas que compõem o meio material, ocorre absorção da radiação e a fase contará com uma parte imaginária, que traz a informação sobre o dicroísmo do material. Na montagem com a qual trabalhamos, como mostra a figura 4.3(b), o feixe de prova estava alinhado com a horizontal do laboratório e o feixe de bombeamento estava a  $45^\circ$ , portanto, a amostra atuava como uma placa retardadora colocada sob um ângulo de  $\psi = 45^\circ$ . A matriz de Jones para a amostra é dada por:

$$W_a(\Gamma) = \begin{pmatrix} \cos(\frac{\Gamma}{2}) & -i \sin(\frac{\Gamma}{2}) \\ -i \sin(\frac{\Gamma}{2}) & \cos(\frac{\Gamma}{2}) \end{pmatrix}. \quad (4.3)$$

Para que o feixe de prova tivesse uma polarização circular antes do polarizador Glan-Thompson, foi necessário introduzir uma placa retardadora de quarto de onda ( $\Gamma = \pi/2$ ) na qual o ângulo entre o eixo rápido da placa e o eixo de polarização do feixe de prova seja  $45^\circ$ . A matriz de Jones para esta placa é:

$$W_{\lambda/4} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & -i \\ -i & 1 \end{pmatrix}. \quad (4.4)$$

A matriz de Jones para um campo polarizado ao longo do eixo  $x$  é  $(1, 0)^T$ . O campo resultante após passar pela amostra e pela placa retardadora de quarto de onda é:

$$W_{\lambda/4} W_a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \cos(\frac{\Gamma}{2}) - \sin(\frac{\Gamma}{2}) \\ -i \cos(\frac{\Gamma}{2}) - i \sin(\frac{\Gamma}{2}) \end{pmatrix}. \quad (4.5)$$

Podemos definir a componente vertical e a componente horizontal da seguinte forma:

$$E_v = \cos\left(\frac{\Gamma}{2}\right) - \sin\left(\frac{\Gamma}{2}\right), \quad (4.6)$$

$$E_h = -i \cos\left(\frac{\Gamma}{2}\right) - i \sin\left(\frac{\Gamma}{2}\right). \quad (4.7)$$

Cada uma destas componentes incidiu sobre um detector que mediu a intensidade, ou seja, o sinal era proporcional ao módulo quadrado destas componentes:

$$|E_v|^2 = \left\{ \cos\left(\frac{\Gamma}{2}\right) - \sin\left(\frac{\Gamma}{2}\right) \right\} \cdot \left\{ \cos\left(\frac{\Gamma^*}{2}\right) - \sin\left(\frac{\Gamma^*}{2}\right) \right\}, \quad (4.8)$$

e, da mesma forma,

$$|E_h|^2 = \left\{ -i \cos\left(\frac{\Gamma}{2}\right) - i \sin\left(\frac{\Gamma}{2}\right) \right\} \cdot \left\{ i \cos\left(\frac{\Gamma^*}{2}\right) + i \sin\left(\frac{\Gamma^*}{2}\right) \right\}. \quad (4.9)$$

Os fotodiodos foram contra-conectados, ou seja, o sinal resultante surgia da subtração dos sinais que incidiam em cada um dos fotodiodos. Portanto, o sinal resultante era originário da subtração entre as componentes vertical e horizontal:

$$|E_v|^2 - |E_h|^2 = -\sin(\text{Re}\{\Gamma\}). \quad (4.10)$$

Em geral a fase que foi introduzida pelo material era muito pequena e pudemos fazer a aproximação:  $\sin(\text{Re}\{\Gamma\}) \cong \text{Re}\{\Gamma\}$ . Isto mostra que o sinal medido é dado pela parte real da fase, ou seja, devido à birrefringência induzida no meio material.

O próximo passo consiste em obter a forma explícita da fase  $\Gamma$  em termos dos campos aplicados e da resposta material. A geometria do experimento de EKO-RT já foi apresentada e está expressa na figura 4.3(b). Definindo os vetores unitários nas direções  $x$ ,  $y$  e  $z$  como  $\tilde{\mathbf{x}}$ ,  $\tilde{\mathbf{y}}$  e  $\tilde{\mathbf{z}}$ , respectivamente, podemos escrever o campo elétrico de prova como:

$$\mathbf{E}_p(\mathbf{r}, t) = \tilde{\mathbf{x}} E_p(t) e^{i(\mathbf{k}_p \cdot \mathbf{r} - \omega t)}, \quad (4.11)$$

e o campo elétrico de feixe de bombeamento como:

$$\mathbf{E}_b(\mathbf{r}, t - \tau) = (\tilde{\mathbf{x}} + \tilde{\mathbf{y}}) E_b(t - \tau) e^{i(\mathbf{k}_b \cdot \mathbf{r} - \omega(t - \tau))}. \quad (4.12)$$

Estes campos eram obtidos a partir de um único feixe na saída do sistema laser com o auxílio de um divisor de feixes. Como se trata de uma técnica de bombeamento e prova, as amplitudes estavam nos intervalos:  $I_p(t) \Rightarrow 0,1 - 0,01 I_0(t)$ ;  $I_b(t) \Rightarrow 0,9 - 0,99 I_0(t)$ , onde  $I_0(t)$  era a intensidade do feixe original. Além disto, o feixe de bombeamento passava por uma linha de retardo e recebia um atraso temporal,  $\tau$ . No apêndice B é mostrado que a indução de uma polarização num meio material dá origem a um termo de fonte para a equação de onda. Esta equação, por sua vez, descreve a geração de um novo campo que é o sinal medido. De forma resumida temos que:  $\mathbf{E}_s(t) = \kappa i \mathbf{P}_s(t)$ ,

onde  $\kappa$  é uma constante real. Também é mostrado no apêndice A que a polarização de terceira ordem na aproximação de Born-Oppenheimer é dada pela seguinte expressão:

$$P_{si}^{(3)}(t, \tau) = \sigma_{ijkl} E_{pj}(t) E_{bk}^*(t - \tau) E_{bl}(t - \tau) + \quad (4.13)$$

$$+ E_{pj}(t) \int_0^\infty dt' R_{ijkl}^{(3)}(t') E_{bk}^*(t - t' - \tau) E_{bl}(t - t' - \tau), \quad (4.14)$$

onde foram definidas as funções resposta da seguinte forma:

$$\sigma_{ijkl} \equiv \frac{1}{V} \langle \gamma_{ijkl} \rangle, \quad (4.15)$$

$$R_{ijkl}^{(3)}(t') \equiv \frac{i}{\hbar} \frac{\Xi(t')}{V} \langle [\alpha_{ij}(0), \alpha_{kl}(t')] \rho_{eq} \rangle, \quad (4.16)$$

onde  $\Xi(t')$  é a função de Heaviside. O sinal que foi medido satisfazia, automaticamente, a condição de casamento de fase, pois a soma dos vetores de onda,  $\mathbf{k}_s = \mathbf{k}_p + \mathbf{k}_b - \mathbf{k}_b = \mathbf{k}_p$ , resultava no vetor de onda do próprio feixe de prova. Além disso, como se tratava de uma mistura de ondas degenerada,  $\omega_s = \omega + \omega - \omega = \omega$ , a frequência do campo resultante era a mesma dos campos aplicados. Para facilitar a notação, vamos definir as seguintes expressões:

$$Q_{ij}(t, \tau) \equiv \int_0^\infty dt' C_{ijkl}^{(3)}(t') E_{bk}^*(t - t' - \tau) E_{bl}(t - t' - \tau), \quad (4.17)$$

$$C_{ijkl}^{(3)}(t) \equiv \sigma_{ijkl} \delta(t) + R_{ijkl}^{(3)}(t). \quad (4.18)$$

As polarizações geradas foram as seguintes:

$$P_x(t, \tau) = E_{px}(t) Q_{xx}(t, \tau) + E_{py}(t) Q_{xy}(t, \tau) = E_p(t) Q_{xx}(t, \tau), \quad (4.19)$$

$$P_y(t, \tau) = E_{px}(t) Q_{yx}(t, \tau) + E_{py}(t) Q_{yy}(t, \tau) = E_p(t) Q_{yx}(t, \tau), \quad (4.20)$$

onde, lembrando da expressão (4.11),  $E_{px}(t) = E_p(t)$  e  $E_{py}(t) = 0$ . Ao longo da direção  $x$ , o campo de prova teve um acréscimo dado por:  $E_p(t) \rightarrow E_p(t) + \kappa i P_x(t, \tau)$ . Já ao longo da direção  $y$ , onde antes não havia campo, surgiu um termo  $E_s(t, \tau) = \kappa i P_y(t, \tau)$ . A forma tradicional de realizar a medida de EKO-RT é aquela na qual o último polarizador está cruzado em relação à polarização do feixe de prova. Se o campo de bombeamento não está atuando, o sinal medido deve ser nulo. Porém, quando o feixe

de bombeamento induz uma birrefringência no meio, o campo  $E_s(t)$  vai ser medido. Este sinal é chamado de homodina. A intensidade medida no detector colocado depois do polarizador neste caso seria:

$$I_s(\tau) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} dt |E_s(t, \tau)|^2, \quad (4.21)$$

como o detector era lento, ou seja, não acompanhava o tempo da envoltória do pulso, a intensidade resultante era devido a uma integral sobre o tempo. Inserindo os termos correspondentes, a expressão acima pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned} I_s(\tau) &\propto \int_{-\infty}^{+\infty} dt |P_y(t, \tau)|^2 \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dt E_p(t) E_p^*(t) |Q_{yx}(t, \tau)|^2 \\ &\propto \int_{-\infty}^{+\infty} dt I_p(t) |Q_{yx}(t, \tau)|^2, \end{aligned} \quad (4.22)$$

onde  $I_p(t)$  é a intensidade do feixe de prova. A forma explícita do termo  $Q_{yx}(t, \tau)$  é dada por:

$$\begin{aligned} Q_{yx}(t, \tau) &= \int_0^{+\infty} dt' \left( C_{yxyx}^{(3)}(t') + C_{yxyx}^{(3)}(t') \right) E_B^*(t - t' - \tau) E_B(t - t' - \tau) \\ &\propto \int_0^{+\infty} dt' C_{ef}^{(3)}(t') I_b(t - t' - \tau), \end{aligned} \quad (4.23)$$

na qual definimos a função resposta efetiva,  $C_{ef}^{(3)}(t) \equiv C_{yxyx}^{(3)}(t) + C_{yxyx}^{(3)}(t)$ , e  $I_b(t)$  é intensidade do feixe de bombeamento. Desta forma, observa-se que o sinal medido tem uma dependência quadrática com a função resposta (ou ainda, com a susceptibilidade do meio), o que não é muito interessante pelo fato do sinal, de modo geral, ser muito fraco (da ordem de 1% da intensidade do feixe de prova). Portanto, optamos pela detecção heterodina neste trabalho e podemos citar algumas das vantagens em relação a detecção homodina: i) a amplitude do sinal medido depende linearmente da função resposta, eliminando termos cruzados que podem apresentar problemas na análise dos

resultados; ii) o sinal depende linearmente tanto da intensidade do feixe de prova quanto do feixe de bombeamento; iii) controlando a fase do oscilador local, pode-se optar pela medição independente da parte real ou imaginária da susceptibilidade; iv) para pulsos limitados por transformada de Fourier a função instrumental efetiva é representada pela função de autocorrelação da intensidade medida experimentalmente, possibilitando, como veremos a seguir, aplicar processos de deconvolução sem que seja necessário ter informações detalhadas sobre a forma do pulso usado para a medida.

Para fazer a medida heterodinada e também balanceada, introduzimos o retardador de quarto de onda antes do polarizador Glan-Thompson, com seu eixo rápido a  $45^\circ$  em relação ao eixo de polarização do feixe de prova. Para obter a expressão do sinal medido, vamos usar as matrizes de Jones, sendo que o feixe de prova após passar pela amostra pode ser representado pela seguinte matriz:

$$V_p = \begin{pmatrix} E_p(t) + \kappa i P_x(t, \tau) \\ \kappa i P_y(t, \tau) \end{pmatrix}. \quad (4.24)$$

A matriz de Jones para a placa retardadora de quarto de onda já foi apresentada anteriormente (equação (4.4)) e, multiplicando pela matriz que representa o feixe, temos que:

$$W_{\lambda/4} V_p = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} E_p(t) + i\kappa (P_x(t, \tau) - iP_y(t, \tau)) \\ -iE_p(t) + \kappa (P_x(t, \tau) + iP_y(t, \tau)) \end{pmatrix}. \quad (4.25)$$

Este feixe incidia sobre o polarizador Glan-Thompson (GT) e gerava duas componentes de acordo com a polarização vertical e horizontal. Portanto, após passar pelo GT surgem dois feixes:

$$E_h = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ E_p(t) + i\kappa (P_x(t, \tau) - iP_y(t, \tau)) \right\}, \quad (4.26)$$

$$E_v = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ -iE_p(t) + \kappa (P_x(t, \tau) + iP_y(t, \tau)) \right\}. \quad (4.27)$$

Estes campos incidiram separadamente sobre dois detectores lentos e, portanto, o sinal medido foi dado por uma média temporal, que vamos representar pela integral sobre o

tempo. A intensidade que foi medida pelo detector A tem a seguinte expressão:

$$\begin{aligned}
I_A(\tau) &\propto \int_{-\infty}^{+\infty} dt |E_h(t, \tau)|^2 \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} dt \frac{1}{2} \left\{ \overbrace{|E_p(t)|^2}^{\text{termo cte}} + \kappa^2 \overbrace{|P_x(t, \tau) - iP_y(t, \tau)|^2}^{\text{termo homodina}} \right. \\
&\quad \left. - i\kappa E_p(t) \left( P_x(t, \tau) - iP_y(t, \tau) \right)^* + \right. \\
&\quad \left. + i\kappa E_p^*(t) \left( P_x(t, \tau) - iP_y(t, \tau) \right) \right\}. \tag{4.28}
\end{aligned}$$

De forma equivalente, para o detector B:

$$\begin{aligned}
I_B(\tau) &\propto \int_{-\infty}^{+\infty} dt |E_v(t, \tau)|^2 \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} dt \frac{1}{2} \left\{ \overbrace{|E_p(t)|^2}^{\text{termo cte}} + \kappa^2 \overbrace{|P_x(t, \tau) + iP_y(t, \tau)|^2}^{\text{termo homodina}} \right. \\
&\quad \left. - i\kappa E_p(t) \left( P_x(t, \tau) + iP_y(t, \tau) \right)^* + \right. \\
&\quad \left. + i\kappa E_p^*(t) \left( P_x(t, \tau) + iP_y(t, \tau) \right) \right\}. \tag{4.29}
\end{aligned}$$

Conectando os detectores de forma a fazer a subtração dos sinais, ou ainda, fazendo a subtração no lock-in, o sinal que foi medido pode ser descrito pela expressão:

$$\begin{aligned}
I(\tau) &\propto \int_{-\infty}^{+\infty} dt \left( |E_h(t, \tau)|^2 - |E_v(t, \tau)|^2 \right) \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} dt \frac{1}{2} \left( E_p(t) P_y^*(t, \tau) + E_p^*(t) P_y(t, \tau) \right) \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} dt \operatorname{Re} \left\{ E_p^*(t) P_y(t, \tau) \right\} \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} dt E_p^*(t) E_p(t) \int_0^{+\infty} dt' \left( C_{yxyx}^{(3)}(t') + C_{yxxy}^{(3)}(t') \right) \times \\
&\quad E_B^*(t - t' - \tau) E_B(t - t' - \tau). \tag{4.30}
\end{aligned}$$

Portanto, chegamos finalmente a expressão para o sinal EKO-RT heterodina, que pode ser reescrita em termos das intensidades do feixe de prova e do feixe de bombeamento

como:

$$I(\tau) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} dt I_p(t) \int_0^{+\infty} dt' C_{ef}^{(3)}(t') I_b(t - t' - \tau). \quad (4.31)$$

Trocando a ordem das integrais e usando a definição de tempo  $\tau' = \tau + t'$ , podemos reescrever a expressão acima como:

$$I(\tau) = \int_0^{+\infty} dt' C_{ef}^{(3)}(t') \int_{-\infty}^{+\infty} dt I_p(t) I_b(t - \tau'), \quad (4.32)$$

onde deixamos de lado constantes arbitrárias e, lembrando que,  $I_p(t) \propto I_0(t)$ ,  $I_b(t) \propto I_0(t)$ , notamos que:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt I_p(t) I_b(t - \tau') \propto \int_{-\infty}^{+\infty} dt I_0(t) I_0(t - \tau') = G_0^{(2)}(\tau'), \quad (4.33)$$

onde  $G_0^{(2)}(\tau')$  é a autocorrelação de intensidade de segunda ordem. Portanto, a expressão para o sinal EKO-RT que foi medido, a menos de constantes, toma a seguinte forma:

$$\begin{aligned} S_{\text{EKO}}(\tau) &= \int_0^{+\infty} dt' C_{ef}^{(3)}(t') G_0^{(2)}(t' + \tau) = C_{ef}^{(3)}(\tau) * G_0^{(2)}(\tau) \\ &= \sigma_{ef} G_0^{(2)}(\tau) + R_{ef}^{(3)}(\tau) * G_0^{(2)}(\tau). \end{aligned} \quad (4.34)$$

A expressão (4.34) deixa evidentes dois fatos. O primeiro deles diz respeito ao termo  $\sigma_{ef} G_0^{(2)}(\tau)$ , que é a hiper-polarizabilidade eletrônica efetiva multiplicada pela autocorrelação dos campos. Este termo mostra que a nuvem eletrônica acompanha de forma instantânea o pulso aplicado, não apresentando nenhuma dinâmica. Isto é a consequência natural da aproximação de Born-Oppenheimer na qual assumimos que a frequência do campo elétrico aplicado é não ressonante com as transições eletrônicas do material. O segundo fato a ser ressaltado é que a dinâmica nuclear é descrita por uma convolução, representada pelo símbolo,  $(*)$ , da função resposta de terceira ordem com a autocorrelação dos campos, ou seja, quanto mais a autocorrelação se aproximar de uma delta de Dirac temporal, mais fielmente estaremos recuperando a informação contida na função resposta.

### 4.2.3 Análise do Sinal no Regime Espectral

A técnica EKO-RT é muito interessante pois traz à tona a dinâmica molecular diretamente no regime temporal, evidenciando claramente os processos associados às interações às quais estão sujeitas as moléculas num material. Porém, também existe um grande interesse em obter a informação à respeito do conteúdo espectral associado a esta dinâmica e por este motivo McMorrow *et al.* [68,69] desenvolveram um método de deconvolução baseado na transformada de Fourier que usa como vantagem a forma funcional simples da expressão (4.34) para o sinal medido no tempo. Este método gera diretamente a resposta não linear do material em frequência e, além disso, possibilita separar as contribuições eletrônica e nuclear. Uma vez deconvoluída a função resposta instrumental e também separada a componente eletrônica, é possível gerar a função resposta da dinâmica nuclear pura. Vamos definir a seguinte transformada de Fourier:

$$D_{ef}(\Delta\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt C_{ef}^{(3)}(t) e^{i\Delta\omega t} = \mathcal{F}\{C_{ef}^{(3)}(t)\}, \quad (4.35)$$

onde  $\Delta\omega = |\omega - \omega_0|$ , isto é, a transformada é feita em torno da frequência central,  $\omega_0$ , do pulso de excitação. A função  $D_{ef}(\Delta\omega)$  é a representação no regime espectral da dinâmica induzida associada à birrefringência do material. Essencialmente, a informação contida nesta função é idêntica à informação contida na sua contrapartida temporal,  $C_{ef}^{(3)}(t)$ . Porém, em muitos casos a interpretação das características espectrais dos resultados obtidos é mais direta do que a análise intrincada feita a partir da curva temporal. Se tomarmos a transformada de Fourier da equação (4.34), podemos usar a propriedade da transformada de Fourier de uma convolução:

$$\mathcal{F}\{S_{\text{EKO}}(\tau)\} = \mathcal{F}\{C_{ef}^{(3)}(\tau)\}\mathcal{F}\{G_0^{(2)}(\tau)\}, \quad (4.36)$$

ou seja, a transformada de Fourier de uma convolução é igual a multiplicação das transformadas de Fourier das funções que compõem a convolução. Disto temos imediatamente que:

$$D_{ef}(\Delta\omega) = \frac{\mathcal{F}\{S_{\text{EKO}}(\tau)\}}{\mathcal{F}\{G_0^{(2)}(\tau)\}}. \quad (4.37)$$

Esta expressão mostra que é possível obter o espectro associado a função resposta temporal a partir de dados que são medidos no laboratório: a medida EKO-RT em si mesma e a autocorrelação de intensidade que pode ser obtida experimentalmente de diversas formas. Portanto, não é necessário fazer aproximações quanto à forma do pulso ou assumir qualquer tipo de modelo. Esta expressão é consequência direta da equação (4.34) que por sua vez está ligada diretamente ao fato da medida ser do tipo heterodina. Estas manipulações matemáticas não seriam possíveis se o sinal medido tivesse uma dependência quadrática com a função resposta. Outro detalhe muito importante da análise espectral é a possibilidade de separar completamente a informação ligada à contribuição eletrônica da contribuição nuclear. Vamos analisar a transformada de Fourier da função resposta:

$$\mathcal{F}\{C_{ef}^{(3)}(\tau)\} = \mathcal{F}\{\sigma_{ef}\delta(\tau)\} + \mathcal{F}\{R_{ef}^{(3)}(\tau)\}, \quad (4.38)$$

onde  $\sigma_{ef}$ , a hiper-polarizabilidade eletrônica, é uma constante real. Esta transformada de Fourier é muito simples, resultando,  $\mathcal{F}\{\sigma_{ef}\delta(\tau)\} = \sigma_{ef}$ . A conclusão imediata é a seguinte:

$$\text{Im}\{D_{ef}(\Delta\omega)\} = \text{Im}\{\mathcal{F}\{R_{ef}^{(3)}(\tau)\}\}, \quad (4.39)$$

$$\text{Re}\{D_{ef}(\Delta\omega)\} = \sigma_{ef} + \text{Re}\{\mathcal{F}\{R_{ef}^{(3)}(\tau)\}\}. \quad (4.40)$$

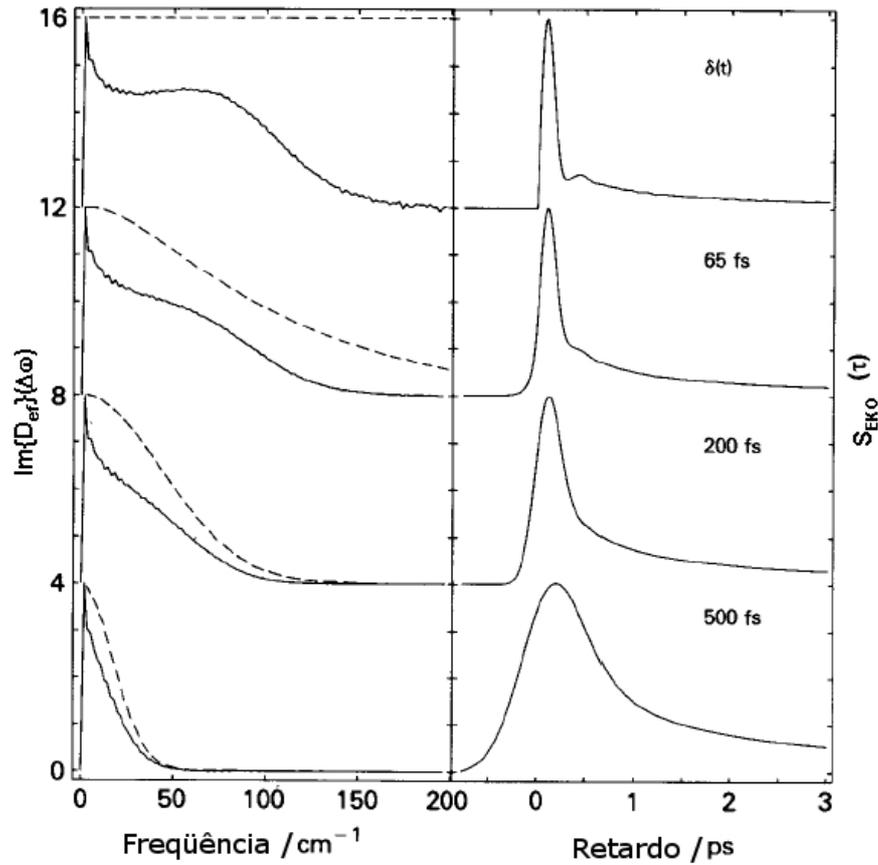
Isto mostra que a parte imaginária da função resposta é determinada somente pela parte nuclear. Pelo fato da função resposta temporal ser uma função real e satisfazer a condição de causalidade, ela pode ser especificada de forma unívoca em termos da parte imaginária da transformada acima, isto é [69]:

$$R_{ef}^{(3)}(\tau) = 0 \quad \text{para } t \leq 0, \quad (4.41)$$

$$= 2\pi \mathcal{F}^{-1}\{\text{Im}\{D_{ef}(\Delta\omega)\}\} \quad \text{para } t > 0. \quad (4.42)$$

É interessante notar que  $D_{ef}(\Delta\omega)$  não é somente a transformada de Fourier dos dados experimentais, mais do que isto, nesta expressão foram removidos os efeitos da duração finita do pulso de bombeamento e prova. Enquanto que, em princípio, a equação (4.37)

é válida para qualquer  $\Delta\omega$ , na prática o procedimento de deconvolução é limitado pela largura de banda dos pulsos de bombeamento e prova e também pela relação sinal/ruído dos dados experimentais. A largura de banda do laser de bombeamento atua como um filtro espectral. Isto pode ser melhor observado fazendo a transformada de Fourier da



**Fig. 4.4:** Demonstração do efeito de filtragem espectral quando o pulso vai se tornando temporalmente longo. Retirado de [68].

expressão (4.17), que é a excitação material produzida pelo feixe de bombeamento:

$$Q_{ef}(\Delta\omega) = D_{ef}(\Delta\omega)I_b(\Delta\omega), \quad (4.43)$$

onde  $Q_{ef}(\Delta\omega)$  descreve o espectro de frequências que constituem a excitação material. Esta expressão mostra que somente as frequências com intensidade razoável presentes no feixe de bombeamento vão ser excitadas no material. A consequência

desta relação tão simples para a excitação de um conjunto de frequências alargado não homoganeamente é muito significativa pois o feixe de bombeamento vai atuar como um filtro passa baixa. Neste caso a dinâmica observada para um modo vibracional/libracional/rotacional alargado não homoganeamente vai ter uma dependência com a forma e duração temporal do pulso aplicado. Isto pode ser muito bem observado na figura 4.4, retirado de um trabalho de McMorrow *et al.* [68], feito com a molécula piridina e na qual se nota a sucessiva perda dos detalhes temporais mais finos à medida que a duração temporal do pulso vai aumentando. Concomitantemente a isto, observa-se uma gradual redução na largura de banda que é excitada pelo feixe incidente sobre o material.

### 4.3 Conexão da Função Resposta com Propriedades Microscópicas

Para que possamos explicar os resultados em termos microscópicos é necessário relacionar as observáveis na equação (4.34), ou seja, a função resposta  $R_{ef}^{(3)}(\tau)$ , à quantidades atômicas e moleculares. Como é discutido no apêndice A, na aproximação de Born-Oppenheimer a polarizabilidade é função das coordenadas nucleares. Assumindo que a dependência com estas coordenadas é fraca, podemos fazer uma expansão da polarizabilidade coletiva com respeito à configuração de equilíbrio:

$$\boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r}(t)) = \boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r}_0) + \sum_j \left( \frac{\partial \boldsymbol{\alpha}}{\partial r_j} \right)_{\mathbf{r}_0} (r_j - r_{j0}) + \dots \quad (4.44)$$

onde,  $\{\mathbf{r}(t)\}$ , são as coordenadas nucleares e,  $\{\mathbf{r}_0\}$ , corresponde à configuração de equilíbrio. O primeiro termo do lado direito da expressão acima é constante e não irá contribuir para a função resposta temporal. Podemos separar as coordenadas nucleares em categorias segundo o tipo de dinâmica ao qual cada uma está associada, isto é,  $\{\mathbf{r}(t)\} = \{\mathbf{q}(t), \boldsymbol{\Omega}(t)\}$ , onde,  $\{\mathbf{q}(t)\}$ , são as coordenadas que descrevem movimentos vibracionais de vários tipos como, por exemplo, intramoleculares, intermoleculares,

librações, etc. O conjunto  $\{\boldsymbol{\Omega}(t)\}$  corresponde às coordenadas que descrevem movimentos de reorientação devido a, por exemplo, rotações. Esta proposta de separação de coordenadas nos leva a reescrever a função resposta, dada pela expressão (4.16), como sendo a soma de duas contribuições:

$$\begin{aligned} R_{ijkl}^{(3)}(t) &= \frac{\Xi(t)}{V} \frac{i}{\hbar} \left( \langle [\alpha_{ij}^R(\boldsymbol{\Omega}(t)), \alpha_{kl}^R(\boldsymbol{\Omega}(0))] \rho_{eq} \rangle + \langle [\alpha_{ij}^v(\mathbf{q}(t)), \alpha_{kl}^v(\mathbf{q}(0))] \rho_{eq} \rangle \right) \\ &= R_{ijkl}^{(3)d}(t) + R_{ijkl}^{(3)v}(t). \end{aligned} \quad (4.45)$$

A aproximação feita na função resposta acima é equivalente à particionar os modos em dois grupos. Um pequeno grupo que vai eventualmente dar origem a uma dinâmica reorientacional difusiva e o grupo restante, cuja dinâmica de tempos ultra rápidos suscita grande discussão tanto na sua descrição quanto na interpretação dos mecanismos físicos subjacentes. A distinção entre uma contribuição difusiva e uma contribuição vibracional para a função resposta tem sido amplamente utilizada por grupos que trabalham com dados obtidos por efeitos não lineares na escala de femtossegundos e é usualmente construída sobre argumentos relativos à separação das escalas de tempo que são bastante diferentes para as duas contribuições. Neste trabalho vamos nos referir a parte “vibracional” ( $R_{ijkl}^{(3)v}(t)$ ) da função resposta para todas as contribuições que não apresentam um caráter difusivo, isto é, que não estão de acordo com o tipo de comportamento previsto pela equação de Debye-Stokes-Einstein e que apresenta, tipicamente, tempos de relaxação na escala de subpicosegundos. Esta parte da função resposta está associada à movimentos nucleares coerentes e pode conter contribuições de origens bastante diversas tais como movimentos libracionais, rotações, modos translacionais que levam a um deslocamento da polarizabilidade diferente de zero (através de efeitos induzidos por interação). Podem contribuir ainda movimentos mais complexos como modos coletivos semelhantes a estruturas cristalinas que envolvem a reorientação e translação de grupos de moléculas organizadas localmente [70, 71]. A componente vibracional relaxa através do defasamento da coerência e decaimento da população, apesar de que na maior parte das vezes seja difícil caracterizar o que é a população para processos intermoleculares. Em contraste, a parte difusiva da função resposta

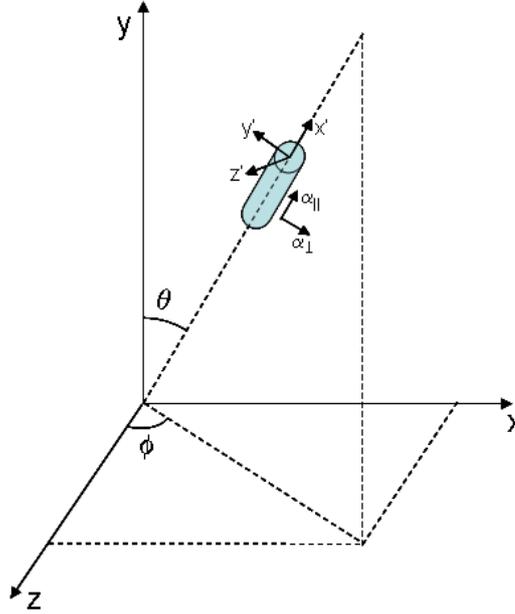
$(R_{ijkl}^{(3)d}(t))$  está associada a uma anisotropia orientacional que decai através de flutuações térmicas aleatórias que são altamente correlacionadas com propriedades macroscópicas, tais como viscosidade e temperatura. Nas próximas duas sub-seções pretendemos discutir os modelos que descrevem as contribuições difusiva e vibracional para a função resposta.

### 4.3.1 Contribuição Difusiva

Para analisar o comportamento dinâmico da primeira contribuição da função resposta (4.45), que foi designada por difusiva sabendo que se trata de uma dinâmica reorientacional por difusão, vamos seguir a forma usualmente descrita na literatura [20]. No limite clássico a função resposta é relacionada a uma função de correlação clássica via o teorema de dissipação-flutuação [72]. De forma muito resumida, este teorema diz que a relaxação de uma perturbação macroscópica introduzida pela interação com um campo de teste e que tira o sistema levemente do equilíbrio (função resposta) é descrita pela mesma teoria que trata da relaxação de flutuações microscópicas espontâneas (térmicas, por exemplo) quando o sistema está no equilíbrio (função de correlação temporal). Os resultados que vamos apresentar posteriormente irão mostrar que a escala de tempo na qual ocorre a relaxação desta componente é sempre maior do que 1 ps. Isto mostra que o limite clássico é facilmente satisfeito pois,  $\hbar\omega \ll k_B T$ , para uma temperatura  $T = 293\text{ K} \rightarrow \hbar/k_B T = 26\text{ fs}$ , é muito menor do que os tempos de relaxação orientacionais. Neste caso podemos fazer a seguinte aproximação [20]:

$$\frac{\Xi(t)}{V} \frac{i}{\hbar} \langle [\alpha_{ij}^R(\mathbf{\Omega}(t)), \alpha_{kl}^R(\mathbf{\Omega}(0))] \rho_{eq} \rangle \approx -\frac{\Xi(t)}{V} \frac{1}{k_B T} \frac{\partial}{\partial t} C(\mathbf{\Omega}(t)), \quad (4.46)$$

onde,  $C(\mathbf{\Omega}(t)) \equiv \langle \alpha_{ij}^R(\mathbf{\Omega}(t)) \alpha_{kl}^R(\mathbf{\Omega}(0)) \rangle$ , é a correlação clássica da polarizabilidade. Para calcular a relaxação desta correlação é necessário introduzir um modelo. Como nosso trabalho envolveu basicamente moléculas com simetria cilíndrica ou planar, vamos assumir o sistema de coordenadas expresso na figura 4.5. Neste sistema, as coordenadas  $x$ ,  $y$  e  $z$  representam o sistema de coordenadas fixo no laboratório e  $x'$ ,  $y'$  e  $z'$  representam o sistema de coordenadas fixo na molécula. Para calcular a correlação



**Fig. 4.5:** Definição das polarizabilidades paralela ( $\alpha_{||}$ ) e perpendicular ( $\alpha_{\perp}$ ) para uma molécula com geometria cilíndrica e a relação entre os sistemas de coordenadas fixo no laboratório e fixo na molécula.

$C(\Omega(t))$ , as componentes do tensor polarizabilidade no sistema de coordenadas do laboratório devem ser expressas em termos do sistema de coordenadas fixo na molécula e dos ângulos que definem a orientação do eixo da molécula. Existem diversas formas de expressar este tensor, sendo que uma forma muito conveniente é a que utiliza os harmônicos esféricos. No sistema de coordenadas fixo na molécula, a polarizabilidade é representada por uma matriz diagonal, em termos das polarizabilidades  $\alpha_{||}$  e  $\alpha_{\perp}$ , como mostrado na figura 4.5, e sua forma tensorial representada por:

$$\boldsymbol{\alpha}_{\text{ref mol}} = \begin{pmatrix} \alpha_{||} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\perp} \end{pmatrix}. \quad (4.47)$$

Segundo a expressão (4.23), as correlações que nos interessam são da forma  $\langle \alpha_{yx}^R(t) \alpha_{yx}^R(0) \rangle$  e  $\langle \alpha_{yx}^R(t) \alpha_{xy}^R(0) \rangle$ . Estamos procurando, por exemplo, a polarizabilidade:

$$\alpha_{yx}^R = \tilde{\mathbf{y}} \cdot \boldsymbol{\alpha}_{\text{ref mol}} \cdot \tilde{\mathbf{x}},$$

onde  $\tilde{\mathbf{y}}$  e  $\tilde{\mathbf{x}}$  são vetores unitários no sistema de coordenadas do laboratório e que devem ser representados em termos do sistema fixo na molécula, sendo que estes vetores podem ser escritos como:

$$\tilde{\mathbf{x}} = \begin{pmatrix} \sin(\phi) \sin(\theta) \\ -\sin(\phi) \cos(\theta) \\ -\cos(\phi) \end{pmatrix} ; \quad \tilde{\mathbf{y}} = \begin{pmatrix} \cos(\theta) \\ \sin(\theta) \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (4.48)$$

Portanto, a polarizabilidade vai ser dada por:

$$\alpha_{yx}^R = (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \sin(\phi) \sin(\theta) \cos(\theta). \quad (4.49)$$

Os harmônicos esféricos até segunda têm as seguintes expressões [15]:

$$Y_{2,0}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2(\theta) - 1), \quad (4.50)$$

$$Y_{2,\pm 1}(\theta, \phi) = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin(\theta) \cos(\theta) e^{\pm i\phi}, \quad (4.51)$$

que podem ser usados para reescrever a polarizabilidade como:

$$\alpha_{yx}^R = i \sqrt{\frac{2\pi}{15}} \beta (Y_{2,1}(\theta, \phi) + Y_{2,-1}(\theta, \phi)), \quad (4.52)$$

onde definimos a polarizabilidade anisotrópica  $\beta \equiv (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})$ . Usando estas expressões, podemos reescrever a correlação da polarizabilidade como:

$$\langle \alpha_{yx}^R(t) \alpha_{yx}^R(0) \rangle = \frac{2\pi}{15} \beta^2 (F_{1,1}^{(2)}(t) + F_{1,-1}^{(2)}(t) + F_{-1,1}^{(2)}(t) + F_{-1,-1}^{(2)}(t)) \quad (4.53)$$

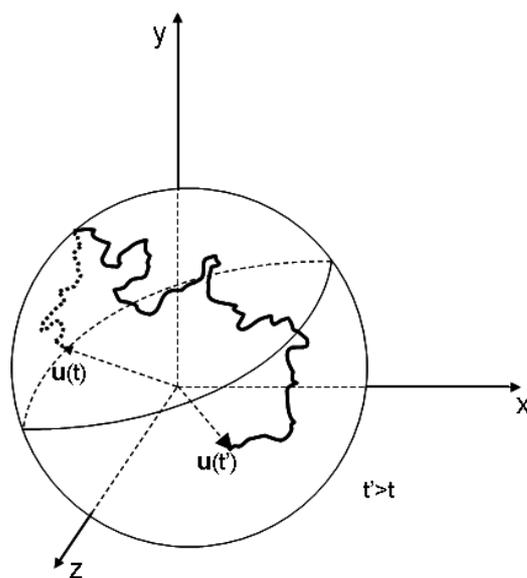
onde as correlações dos harmônicos esféricos foram definidas pela expressão:

$$F_{m,m'}^{(l)}(t) \equiv \langle Y_{l,m'}^*(\theta(0), \phi(0)) Y_{l,m}(\theta(t), \phi(t)) \rangle. \quad (4.54)$$

Para calcular estas correlações é necessário assumir um modelo de difusão, assunto que vamos passar a discutir agora.

### 4.3.1.1 Equação de Difusão Rotacional

A dinâmica de reorientação de moléculas em líquidos pode ser descrita muito bem por um processo de difusão rotacional, onde a variável que se difunde é a distribuição estatística das orientações moleculares, que se alteram devido às flutuações térmicas. Para especificar a orientação de uma molécula com simetria cilíndrica, por exemplo, podemos empregar um vetor unitário,  $\mathbf{u}(t)$ , que está alinhado com o eixo principal da molécula e que possui coordenadas esféricas dadas por  $\Omega = \{r = 1, \theta, \phi\}$ . Como mostrado na figura 4.6, este vetor “toca” a superfície de uma esfera de raio unitário e podemos imaginar a rotação da molécula como sendo descrita pela evolução deste ponto sobre a superfície da esfera. Dentro de um líquido as moléculas estão em



**Fig. 4.6:** Movimento aleatório de uma variável  $\mathbf{u}(t)$  sobre a superfície de uma esfera.

constante reorientação devido à agitação térmica ocorrendo, desta forma, múltiplas colisões com as moléculas circundantes. Com isto o vetor unitário que define a orientação da molécula executa o que pode-se chamar de “caminhada aleatória” sobre a superfície da esfera. Em 1929, Peter Debye [73] desenvolveu um modelo para o processo de reorientação baseado na suposição que as colisões são tão freqüentes em um líquido que a molécula pode rotar somente em pequenos ângulos antes de sofrer uma colisão que

tende a reorientá-la novamente.

A principal e mais básica hipótese na teoria de Debye é que a distribuição de orientações se difunde sobre a superfície da esfera unitária. A equação de difusão rotacional (EDR) é uma equação diferencial parcial que governa a evolução temporal da distribuição orientacional de moléculas no estado líquido. A EDR pode ser obtida a partir da equação de difusão geral:

$$\frac{\partial f(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 f(\mathbf{r}, t), \quad (4.55)$$

onde  $D$  é a constante de difusão de Debye. A função,  $f(\mathbf{r}, t)$ , é simplesmente a concentração de moléculas que possuem uma orientação em torno do vetor  $\mathbf{r} = \mathbf{u}$ , num determinado tempo  $t$ . Devido a simetria esférica - os pontos se difundem sobre a superfície de uma esfera com raio unitário - é conveniente resolver a equação (4.55) em coordenadas esféricas. O Laplaciano,  $\nabla^2$ , em coordenadas esféricas, é dado por:

$$\nabla^2 = \underbrace{\left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right)^2}_{=0} + \frac{1}{r^2 \sin^2(\theta)} \left( \sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right). \quad (4.56)$$

Esta expressão pode ser simplificada pois  $r$  é constante neste modelo e, portanto, a primeira derivada é zero. Substituindo a expressão (4.56) na equação de difusão, (4.55), resulta que:

$$\frac{\partial f(\mathbf{u}, t)}{\partial t} = D \left[ \frac{1}{\sin^2(\theta)} \left( \sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \right] f(\mathbf{u}, t), \quad (4.57)$$

onde  $D$  é o coeficiente de difusão rotacional. A interpretação da função  $f(\mathbf{u}, t)$  é a seguinte:  $f(\mathbf{u}, t) d^2u$  corresponde à fração de moléculas com orientação  $\mathbf{u}$  no ângulo sólido  $d^2u (= \sin(\theta) d\theta d\phi)$ , num certo tempo  $t$ . Para facilitar a resolução desta equação é de fundamental importância notar que o operador diferencial,  $\nabla^2$ , em coordenadas esféricas, é igual ao negativo do operador momentum angular,  $\hat{I}^2$ , muito bem estudado em mecânica quântica [21, 22] e, portanto:

$$\frac{\partial f(\mathbf{u}, t)}{\partial t} = -D \hat{I}^2 f(\mathbf{u}, t). \quad (4.58)$$

O operador momentum angular apresenta como auto-funções os harmônicos esféricos,  $Y_{l,m}(\theta, \phi) \equiv Y_{l,m}(\mathbf{u})$ , e que também são auto-funções, por exemplo, da componente  $z$  do momentum angular,  $\hat{I}_z$ , ou seja, podemos escrever as seguintes expressões:

$$\hat{I}^2 Y_{l,m}(\theta, \phi) = l(l+1)Y_{l,m}(\theta, \phi) \Rightarrow l = 0, 1, \dots, \infty, \quad (4.59)$$

$$\hat{I}_z Y_{l,m}(\theta, \phi) = m_l Y_{l,m}(\theta, \phi) \Rightarrow m_l = -l, -(l-1), \dots, 0, \dots, (l-1), l. \quad (4.60)$$

Os harmônicos esféricos formam um conjunto completo e ortonormal de auto-funções:

$$\delta_{l',l} \delta_{m',m} = \int d^2u Y_{l',m'}(\mathbf{u}) Y_{l,m}^*(\mathbf{u}), \quad (4.61)$$

$$\delta(\mathbf{u} - \mathbf{u}_0) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m_l=-l}^l Y_{l,m}(\mathbf{u}_0) Y_{l,m}^*(\mathbf{u}). \quad (4.62)$$

Usando estas informações podemos concluir imediatamente que a solução para a equação (4.58) é dada pela seguinte expressão:

$$f(\mathbf{u}, t) = \exp(-Dt \hat{I}^2) f(\mathbf{u}, 0). \quad (4.63)$$

A condição inicial é que a concentração maior de moléculas esteja com orientação preferencial em torno de  $\mathbf{u}_0$ , isto é, podemos assumir que  $f(\mathbf{u}, 0) = \delta(\mathbf{u} - \mathbf{u}_0)$ . Usando a expressão (4.62) podemos escrever:

$$f(\mathbf{u}, t) = \exp(-Dt \hat{I}^2) \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m_l=-l}^l Y_{l,m}(\mathbf{u}_0) Y_{l,m}^*(\mathbf{u}). \quad (4.64)$$

Aplicando o operador momentum angular,  $\hat{I}^2$ , sobre suas auto-funções, resulta a seguinte solução:

$$f(\mathbf{u}, t) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m_l=-l}^l Y_{l,m}(\mathbf{u}_0) Y_{l,m}^*(\mathbf{u}) \exp\left(\frac{-l(l+1)}{\tau_R} t\right), \quad (4.65)$$

onde o tempo de relaxação difusiva foi definido como:  $\tau_R \equiv 1/D$ . Esta solução também pode ser interpretada [74] como sendo a probabilidade de transição, isto é, a densidade de probabilidade de uma molécula apresentar uma certa orientação, descrita pelo vetor unitário  $\mathbf{u}$  num instante  $t$ , dado que ela tinha orientação inicial em torno de  $\mathbf{u}_0$ . É conveniente definir a probabilidade de transição como:

$$P_T(\mathbf{u}, t | \mathbf{u}_0, 0) \equiv f(\mathbf{u}, t) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m_l=-l}^l Y_{l,m}(\mathbf{u}_0) Y_{l,m}^*(\mathbf{u}) \exp\left(\frac{-l(l+1)}{\tau_R} t\right). \quad (4.66)$$

As funções de correlação que nos interessam são dadas pela expressão (4.54). Agora sabemos como se dá o processo de difusão orientacional e, portanto, a correlação implica em fazer uma média sobre todas as possíveis orientações depois de um tempo  $t$  e como estas se correlacionam com a distribuição inicial de orientações. Portanto, a expressão que procuramos tem a seguinte forma:

$$\langle Y_{l',m'}^*(\mathbf{u}(0)) Y_{l,m}(\mathbf{u}(t)) \rangle = \int d^2 u_0 \int d^2 u Y_{l,m} P_T(\mathbf{u}, \mathbf{t} | \mathbf{u}_0, \mathbf{t}) Y_{l',m'}^*(\mathbf{u}_0) p(\mathbf{u}_0). \quad (4.67)$$

O termo  $p(\mathbf{u}_0)$  representa a função de distribuição inicial das orientações em torno de  $\mathbf{u}_0$ . Para um ensemble de moléculas no equilíbrio, é esperado que a distribuição seja uniforme sobre a esfera unitária e portanto  $p(\mathbf{u}_0) = 1/4\pi$ . Estas integrais podem ser resolvidas levando em conta as relações (4.61) e (4.62):

$$\langle Y_{l',m'}^*(\mathbf{u}(0)) Y_{l,m}(\mathbf{u}(t)) \rangle = \frac{1}{4\pi} \exp\left(\frac{-l(l+1)}{\tau_R} t\right) \delta_{l',l} \delta_{m',m}. \quad (4.68)$$

Inserindo esta expressão na equação (4.53) chegamos na expressão que descreve a relaxação por difusão rotacional da polarizabilidade devida às reorientações moleculares:

$$\langle \alpha_{yx}^R(t) \alpha_{yx}^R(0) \rangle = \frac{1}{15} \beta^2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_d}\right), \quad (4.69)$$

onde foi definido o tempo de relaxação difusivo,  $\tau_d \equiv \tau_R/6$ . A função resposta devido a esta correlação clássica é dada pela expressão (4.46):

$$\begin{aligned} R_{\text{difusiva}}^{(3)} &= -\frac{1}{15} \frac{\Xi(t)}{V} \frac{\beta^2}{k_B T} \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \exp\left(-\frac{t}{\tau_d}\right) \right\} \\ &= \Xi(t) \frac{A}{\tau_d} \exp\left(-\frac{t}{\tau_d}\right), \end{aligned} \quad (4.70)$$

onde definimos a constante:

$$A \equiv \frac{1}{15} \frac{\beta^2}{V k_B T}. \quad (4.71)$$

Com isto concluímos que a função resposta difusiva relaxa exponencialmente, com um único tempo para uma molécula com simetria cilíndrica, sendo que a amplitude desta componente é determinada basicamente pela polarizabilidade anisotrópica,  $\beta$ .

### 4.3.2 Contribuição Vibracional

Nesta seção vamos analisar o segundo termo da expressão (4.45):

$$R_{ijkl}^{(3)v}(t) = \frac{\Xi(t)}{V} \frac{i}{\hbar} \langle [\alpha_{ij}(\mathbf{q}(t)), \alpha_{kl}(\mathbf{q}(0))] \rho_{eq} \rangle. \quad (4.72)$$

Esta é a parte não difusiva da função resposta e está associada aos tempos de relaxação subpicosegundos, sendo que vamos expressá-la na representação de Schrödinger. A polarizabilidade pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} \langle \nu | \alpha_{ij}(\mathbf{q}(t)) | \nu \rangle &= \langle \nu | \alpha_{ij}(\mathbf{q}) | \nu \rangle e^{i(E_\nu - E_\nu)t/\hbar} \\ &= \alpha_{ij}^{\nu\nu}(\mathbf{q}) e^{i\omega_{\nu\nu}t}, \end{aligned} \quad (4.73)$$

onde  $\{|\nu\rangle; \dots; |\nu\rangle\}$  são os auto-estados de energia devido ao movimento nuclear na aproximação de Born-Oppenheimer e a diferença de energia dos auto-valores define a frequência,  $\hbar\omega_{\nu\nu} \equiv E_\nu - E_\nu$ . Com esta informação e fazendo um trabalho de álgebra, chegamos à expressão que foi discutida no capítulo 2, equação (2.95), ou seja, a função resposta em termos dos auto-estados vibracionais:

$$R_{ijkl}^{(3)v}(t) = \frac{\Xi(t)}{V} \frac{2}{\hbar} \sum_{\nu, \nu'} p(E_\nu) \alpha_{ij}^{\nu\nu}(\mathbf{q}) \alpha_{kl}^{\nu\nu}(\mathbf{q}) \sin(\omega_{\nu\nu}t), \quad (4.74)$$

onde definimos a distribuição de equilíbrio dos estados vibracionais através do fator:

$$p(E_\nu) = \frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega_\nu}{k_B T}\right)}{\sum_\nu \exp\left(-\frac{\hbar\omega_\nu}{k_B T}\right)}. \quad (4.75)$$

A expressão (4.74) é bastante geral e descreve o movimento nuclear sob excitação não ressonante (aproximação de Born-Oppenheimer) e não depende da forma específica do Hamiltoniano ou operador polarizabilidade. Porém, para o cálculo dos elementos de matriz da polarizabilidade é necessário introduzir um modelo para o movimento nuclear e, desta forma, obter a informação de como se dá a relaxação destes graus de liberdade. Existem diversos níveis de sofisticação quanto aos modelos que descrevem a dinâmica de relaxação nuclear. Não vamos entrar em detalhes pois esta descrição pode se tornar longa e complexa [20, 75]. Para facilitar a discussão vamos, então, assumir as seguintes condições:

- movimento harmônico;
- limite de acoplamento fraco;
- dependência linear da polarizabilidade com as coordenadas nucleares.

Neste caso, pode-se mostrar que a contribuição vibracional da função resposta nuclear toma a seguinte forma [75]:

$$R_{ijkl}^{(3)v}(\omega, t) = -\frac{\Xi(t)}{V} \frac{\alpha_{ij}^{(1)} \alpha_{kl}^{(1)}}{2m\omega} \sin(\omega t) \sum_{\nu} p(E_{\nu}) \left( \nu e^{-\Gamma_{\nu, \nu-1}t} - (\nu+1) e^{-\Gamma_{\nu, \nu+1}t} \right), \quad (4.76)$$

onde  $\alpha_{ij}^{(1)}$  é o termo linear da expansão da polarizabilidade em termos das coordenadas nucleares,  $\alpha_{ij}(q) = \alpha_{ij}^{(1)}q + \alpha_{ij}^{(2)}q^2 + \dots$ . Para chegar a esta expressão, usamos os resultados obtidos para um oscilador harmônico quântico que tem a coordenada de deslocamento quantizada com auto-valores conhecidos. Outra aproximação que vamos fazer é que o amortecimento,  $\Gamma_{\nu}$ , é independente do número quântico,  $\nu$ , isto é, independe a partir de qual nível vibracional o sistema relaxa. Desta forma a equação acima se reduz a seguinte expressão:

$$R_{ijkl}^{(3)v}(\omega, t) = \frac{\Xi(t)}{V} \frac{\alpha_{ij}^{(1)} \alpha_{kl}^{(1)}}{2m\omega} e^{-\Gamma t} \sin(\omega t), \quad (4.77)$$

na qual o amortecimento é descrito por uma única taxa de decaimento dada pelo fator  $\Gamma \equiv \gamma + \Gamma^*$ . Nesta definição, o fator  $\gamma$  descreve a taxa de decaimento da população e  $\Gamma^*$  a taxa de defasamento puro da coerência. Além desta relaxação, dita homogênea, devido a distribuição de diferentes potenciais intermoleculares, pode ocorrer uma distribuição de freqüências que levam o ensemble a relaxar num tempo ainda mais curto. Para levar isto em conta é necessário integrar sobre todas as freqüências:

$$R_{ijkl}^{(3)v}(t) = \int_0^{\infty} d\omega g(\omega) R_{ijkl}^{(3)v}(\omega, t), \quad (4.78)$$

onde,  $g(\omega)$ , é a função de distribuição das amplitudes espectrais presentes.

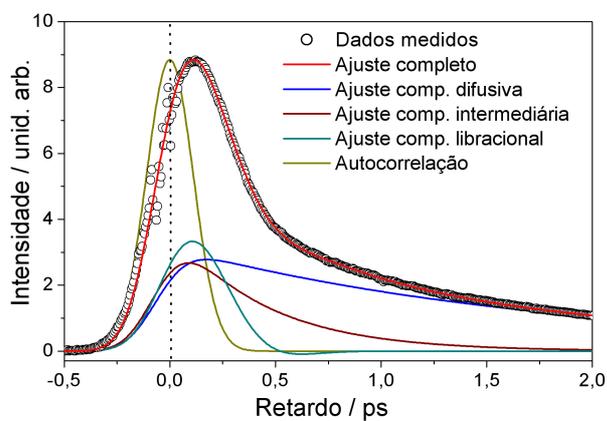
Com isto finalizamos a descrição teórica dos modelos que vamos utilizar para ajustar as curvas experimentais. Na próxima seção passamos a apresentar os resultados e discutir os detalhes dos ajustes que fornecerão conclusões sobre a dinâmica molecular em líquidos.

## 4.4 Resultados e Discussão

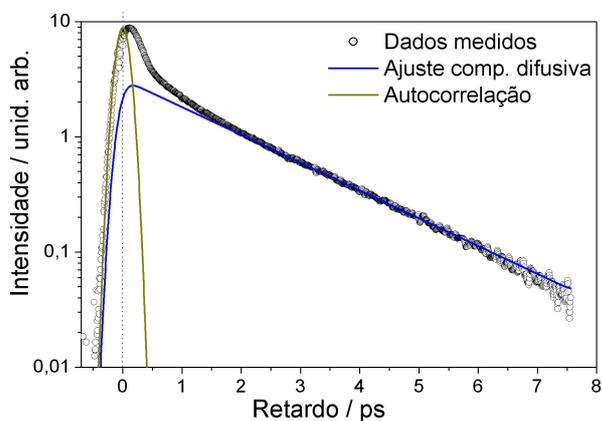
A assinatura temporal única obtida em medidas que acessam a informação da dinâmica molecular em líquidos foi inicialmente observada nas respostas de efeito Kerr óptico em nitrobenzeno, clorobenzeno [76], clorofórmio e dissulfeto de carbono [77]. Destas moléculas, o dissulfeto de carbono se tornou paradigmático em medidas de EKO-RT pois apresenta um sinal bastante elevado devido a sua grande polarizabilidade anisotrópica. Vamos iniciar apresentando os resultados obtidos para os líquidos puros, discutindo em primeiro lugar o resultado da medida de EKO-RT para o dissulfeto de carbono ( $\text{CS}_2$ ). Na seqüência, vamos apresentar e discutir os resultados para as misturas do dissulfeto de carbono com o benzeno, alilbenzeno e poliestireno.

### 4.4.1 Líquidos Puros

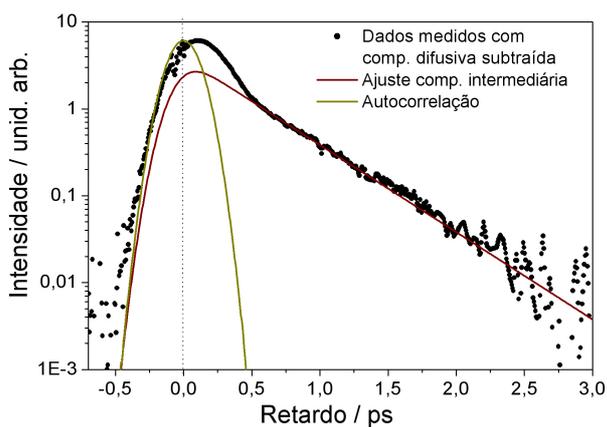
Na figura 4.7(a) está a medida de EKO-RT feita para o dissulfeto de carbono ( $\text{CS}_2$ ) a uma temperatura de 293 K, junto com a autocorrelação de intensidade,  $G_0^{(2)}(\tau)$ . Pode-se notar que existe um retardo entre o máximo do sinal EKO-RT com relação à intensidade máxima da autocorrelação, o que pode ser explicado pela inércia da estrutura nuclear que não acompanha instantaneamente o pulso de femtossegundos. Em outras palavras, a estrutura nuclear pesada leva um certo tempo para se alinhar com a polarização do pulso de bombeamento e isto deve ser levado em conta no ajuste inserindo um tempo de subida. A relaxação do sinal se dá com uma característica bimodal, isto é, nos primeiros 500 fs o sinal decai rapidamente de forma Gaussiana seguida de uma relaxação exponencial numa escala mais lenta. O sinal relaxa até três ordens de grandeza, fato que fica explícito na figura 4.7(b), na qual estão plotados os dados numa escala semi-logaritmica. Nestas figuras também estão plotados o ajuste completo das curvas, que será discutido em seguida, juntamente com as componentes do modelo. Subtraindo a componente exponencial difusiva, que tem um tempo,  $\tau_a = 1,75$  ps, obtém-se a figura 4.7(c). Esta figura mostra claramente que existe uma segunda componente exponencial que relaxa com um tempo da ordem de,  $\tau_I = 460$  fs, além da componente



(a)



(b)



(c)

**Fig. 4.7:** Medida de EKO-RT para o dissulfeto de carbono ( $\text{CS}_2$ ). (a) Relaxação do sinal para tempos curtos, mostrando as componentes ajustadas; (b) escala semi-logarítmica evidenciando a relaxação exponencial para tempos longos; (c) subtraindo a componente difusiva, resta nitidamente outra componente exponencial.

gaussiana que relaxa num tempo de aproximadamente,  $\tau_G = 190$  fs.

O sinal medido é ajustado pela expressão (4.34), discutida anteriormente:

$$S_{\text{EKO}}(\tau) = \sigma_{ef} G_0^{(2)}(\tau) + R_{ef}^{(3)}(\tau) * G_0^{(2)}(\tau). \quad (4.79)$$

O primeiro termo é simplesmente a resposta eletrônica que é proporcional à autocorrelação de intensidade e não traz nenhuma informação sobre a dinâmica. O segundo termo corresponde à resposta nuclear e é composta, como foi discutido anteriormente, por dois termos que relaxam em escalas de tempo bastante diferentes. O primeiro termo decai exponencialmente numa escala de picosegundos e corresponde à função resposta difusiva, dada pela expressão (4.70):

$$R_{\text{dif}}^{(3)}(t) = \Xi(t) \frac{A_d}{\tau_d} \exp\left(-\frac{t}{\tau_d}\right) \left\{1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right)\right\}. \quad (4.80)$$

Seguindo trabalhos anteriores [60, 77], nesta expressão foi introduzido de forma fenomenológica o tempo de subida do sinal,  $\tau_R = 140$  fs, que leva em conta o retardo entre o início da relaxação da resposta do sistema e a aplicação do pulso. A determinação deste tempo não é tarefa fácil e, como demonstrado em outros trabalhos [71, 77], a escolha particular do valor deste tempo tem pequena influência no resultado final. O outro termo, que relaxa numa escala de subpicosegundos, é a função resposta vibracional, descrito pela expressão (4.78):

$$R_{\text{vibr}}^{(3)}(t) = \int_0^\infty d\omega g(\omega) R_{\text{vibr}}^{(3)}(\omega, t), \quad (4.81)$$

onde a função resposta é dada por:

$$R_{\text{vibr}}^{(3)}(\omega, t) = \Xi(t) B e^{-\Gamma t} \sin(\omega t), \quad (4.82)$$

na qual definimos a constante  $B \equiv \alpha_{ij}^{(1)} \alpha_{kl}^{(1)} / 2 m \omega V$ . Assumindo que a não-homogeneidade é conseqüência de um processo estocástico Gaussiano, é razoável supor uma distribuição de frequências,  $g(\omega)$ , Gaussiana. Para satisfazer às condições de contorno dos modos vibracionais intermoleculares, costuma-se trabalhar com uma função Gaussiana

assimétrica que garante que as amplitudes, das frequências tendendo a zero, sejam nulas:

$$g(\omega) = \frac{1}{2\alpha} \left\{ \exp\left(-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{2\alpha^2}\right) - \exp\left(-\frac{(\omega + \omega_0)^2}{2\alpha^2}\right) \right\}. \quad (4.83)$$

Entretanto, esta forma da função resposta vibracional não é interessante do ponto de vista computacional. Inserindo-a no algoritmo de ajuste dos dados, este se torna muito lento pois para cada iteração é necessário realizar a integral sobre a distribuição de frequências. Para contornar esta situação, optamos por trabalhar com um modelo empírico [60, 78] que, na sua essência, é equivalente ao modelo do oscilador harmônico quântico que foi discutido anteriormente. Esta função resposta tem a seguinte forma:

$$R_{\text{vibr}}^{(3)}(t) = \Xi(t) \left\{ \frac{A_I}{\tau_I} \exp\left(-\frac{t}{\tau_I}\right) \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right) \right] + A_G \exp\left(-\frac{\alpha^2 t^2}{2}\right) \sin(\omega_0 t) \right\}. \quad (4.84)$$

O primeiro termo ajusta a exponencial que resta quando se faz a subtração da componente difusiva do sinal medido. Esta componente é chamada de intermediária pois tem um tempo que se localiza entre o tempo de relaxação lento da componente difusiva e o tempo de relaxação rápida da parte vibracional. A componente intermediária já suscitou discussões bastante controversas na literatura [61, 79, 80] e até o momento a melhor explicação é a que associa esta a uma interferência construtiva que surge da superposição de modos intermoleculares super e criticamente amortecidos [78, 80]. É importante ressaltar que esta parte da curva é naturalmente descrita quando se trabalha com o modelo do oscilador harmônico quântico fazendo a integral sobre a distribuição de frequências. O outro termo, que contém a Gaussiana, representa a relaxação de uma distribuição de osciladores de baixa frequência em torno da frequência,  $\omega_0$ . Este modelo descreve o que se define como sendo um movimento libracional. Devido às forças de interação entre as moléculas surge uma “caixa” de potencial dentro da qual a molécula tenta fazer um movimento de rotação, porém, é impedida quando colide nas paredes da caixa de potencial. Desta forma, as moléculas executam um movimento harmônico libracional através do qual relaxam a anisotropia induzida pelo pulso de bombeamento

Parâmetros	$\tau_d$ (ps)	$A_d$	$\tau_I$ (ps)	$A_I$	$\omega_0$ (ps <sup>-1</sup> )	$\alpha$ (ps <sup>-1</sup> )	$A_G$
Este Trabalho	$1,75 \pm 0,06$	0,22	$0,46 \pm 0,03$	0,24	$6,05 \pm 0,30$	$5,07 \pm 0,90$	0,54
Ref. [60,81]	1,61	0,27	0,40	0,19	6,61	4,44	0,53

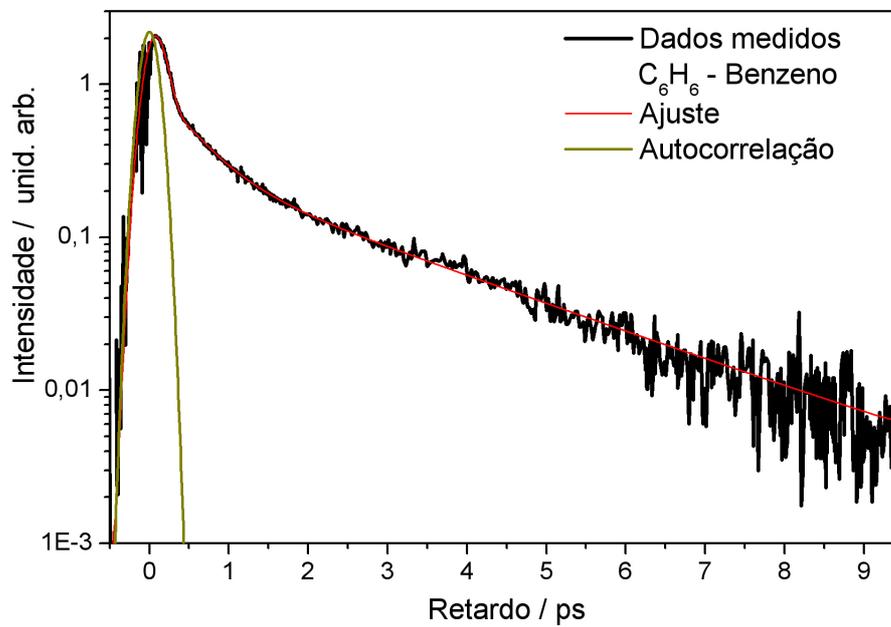
**Tab. 4.1:** Parâmetros obtidos com o ajuste do sinal medido para o dissulfeto de carbono puro (CS<sub>2</sub>).

intenso. Para um líquido o potencial não é muito bem definido e, portanto, existe uma distribuição de diferentes frequências libracionais que é caracterizada pelo parâmetro  $\alpha$ . Devido às características únicas das coordenadas moleculares, a largura espectral da distribuição de frequências é da mesma ordem do que a própria frequência principal da distribuição, o que leva o sinal a ter um forte caráter de relaxação super amortecida. Desta maneira, o termo senoidal não chega a executar uma oscilação completa. Os parâmetros  $\omega_0$  e  $\alpha$  são de grande interesse pois refletem diretamente as características microscópicas do ambiente molecular. O primeiro irá ser alterado tanto devido às características da própria molécula quanto do potencial circundante e pode, então, trazer informações sobre o processo de alteração do potencial molecular nas misturas. O segundo termo está associado diretamente ao caráter não homogêneo do ambiente molecular e também vai ser alterado quando a estrutura local do ambiente molecular sofrer mudanças.

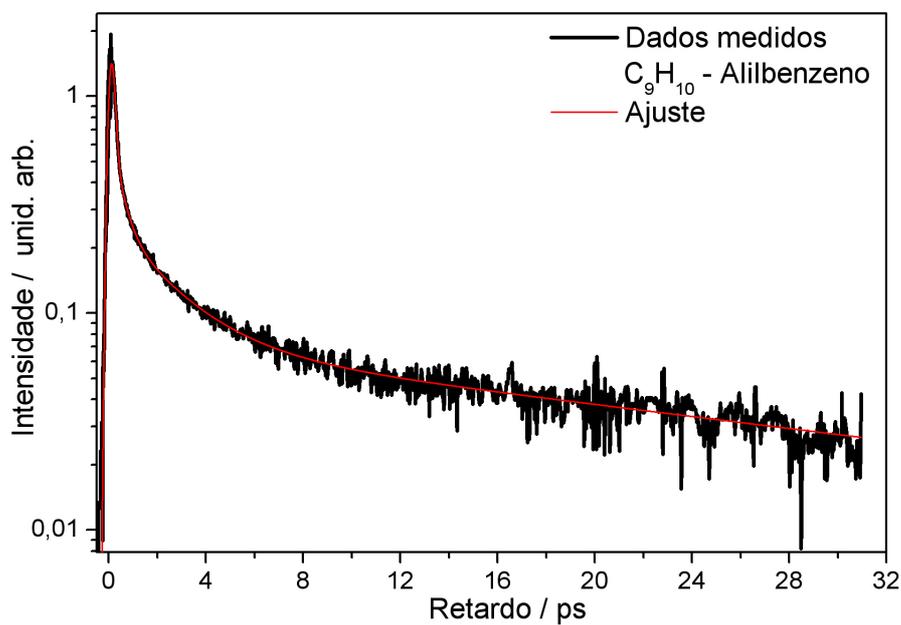
O ajuste dos dados foi feito inicialmente usando o algoritmo Levenberg - Marquardt que, porém, apresentou alguns problemas, principalmente devido ao grande número de parâmetros livres. A convergência era altamente dependente dos valores iniciais dos parâmetros e além disso apresentava a tendência a estacionar em mínimos locais. Estes motivos nos levaram a trabalhar com um algoritmo indeterminístico do tipo evolutivo, que se mostrou ser muito mais flexível quanto à suposição inicial de parâmetros além de suportar bem um grande número destes. Vamos descrever resumidamente o algoritmo evolutivo, podendo-se encontrar maiores detalhes no trabalho [82]. O processo iniciava com a criação de um conjunto de vetores, chamados de

“indivíduos”, que compunham um conjunto inicial de soluções tentativa, denominado “geração”. Cada vetor era formado pelos parâmetros do modelo discutido acima, isto é, tempos de relaxação, amplitudes, frequências, etc. A primeira geração, com 196 indivíduos, era criada randomicamente dentro de um certo intervalo, especificando-se a região dentro da qual os parâmetros deviam se encontrar. Os melhores indivíduos (16 neste caso), que eram aqueles com o menor desvio quadrático médio ( $\chi^2$ ) obtido pela diferença entre as curvas geradas e a curva medida, eram retidos e sofriam mutações e recombinações dos parâmetros e formavam uma nova geração. Este processo era repetido várias vezes até convergir para um certo valor de  $\chi^2$  especificado. É importante notar que o algoritmo evolutivo não fornece barra de incerteza para os parâmetros individualmente, pois este sempre variava todo o conjunto de parâmetros ao mesmo tempo. A incerteza foi calculada através de corridas consecutivas do algoritmo, onde cada ajuste iniciava com indivíduos gerados randomicamente.

Os parâmetros obtidos pelo ajuste do modelo, anteriormente discutido, aos dados experimentais medidos para a molécula de  $\text{CS}_2$  em estado puro, usando o algoritmo evolutivo, estão listados na tabela 4.1. Estes mostram boa concordância com os resultados que já foram publicados na literatura. As medidas EKO-RT para os líquidos puros benzeno ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) e alilbenzeno ( $\text{C}_9\text{H}_{10}$ ) junto com os ajustes podem ser vistos nas figuras 4.8(a) e 4.8(b), respectivamente, e os valores dos parâmetros obtidos através do ajuste estão listados nas tabelas 4.2 e 4.3. Para a molécula benzeno já existem resultados na literatura (que também estão na tabela 4.2), mostrando boa concordância com os valores que obtivemos em nossas medidas. A molécula alilbenzeno não apresenta resultados publicados referentes ao seu comportamento dinâmico molecular e, portanto, os valores apresentados na tabela 4.3 são totalmente inéditos. Para que se possam discutir os diferentes comportamentos destas moléculas é preciso levar em conta o fato de que tanto a estrutura molecular local de um líquido tanto quanto suas propriedades macroscópicas afetam a dinâmica molecular. Por isto, na figura 4.9 estão as estruturas moleculares das moléculas com as quais trabalhamos, juntamente com os eixos de coordenadas, cujas origens coincidem com os centros de massa e levam em



(a)



(b)

**Fig. 4.8:** Medida de EKO-RT para o (a) benzeno ( $C_6H_6$ ) e (b) alilbenzeno ( $C_9H_{10}$ ), juntamente com os respectivos ajustes.

Parâmetros	$\tau_d$ (ps)	$A_d$	$\tau_I$ (ps)	$A_I$	$\omega_0$ (ps <sup>-1</sup> )	$\alpha$ (ps <sup>-1</sup> )	$A_G$
Benzeno - C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	2,24 ± 0,11	0,07	0,45 ± 0,04	0,21	10,74 ± 0,52	6,90 ± 0,22	0,72
Ref. [81, 83]	2,40	0,21	0,44	0,18	10,90	7,20	0,61

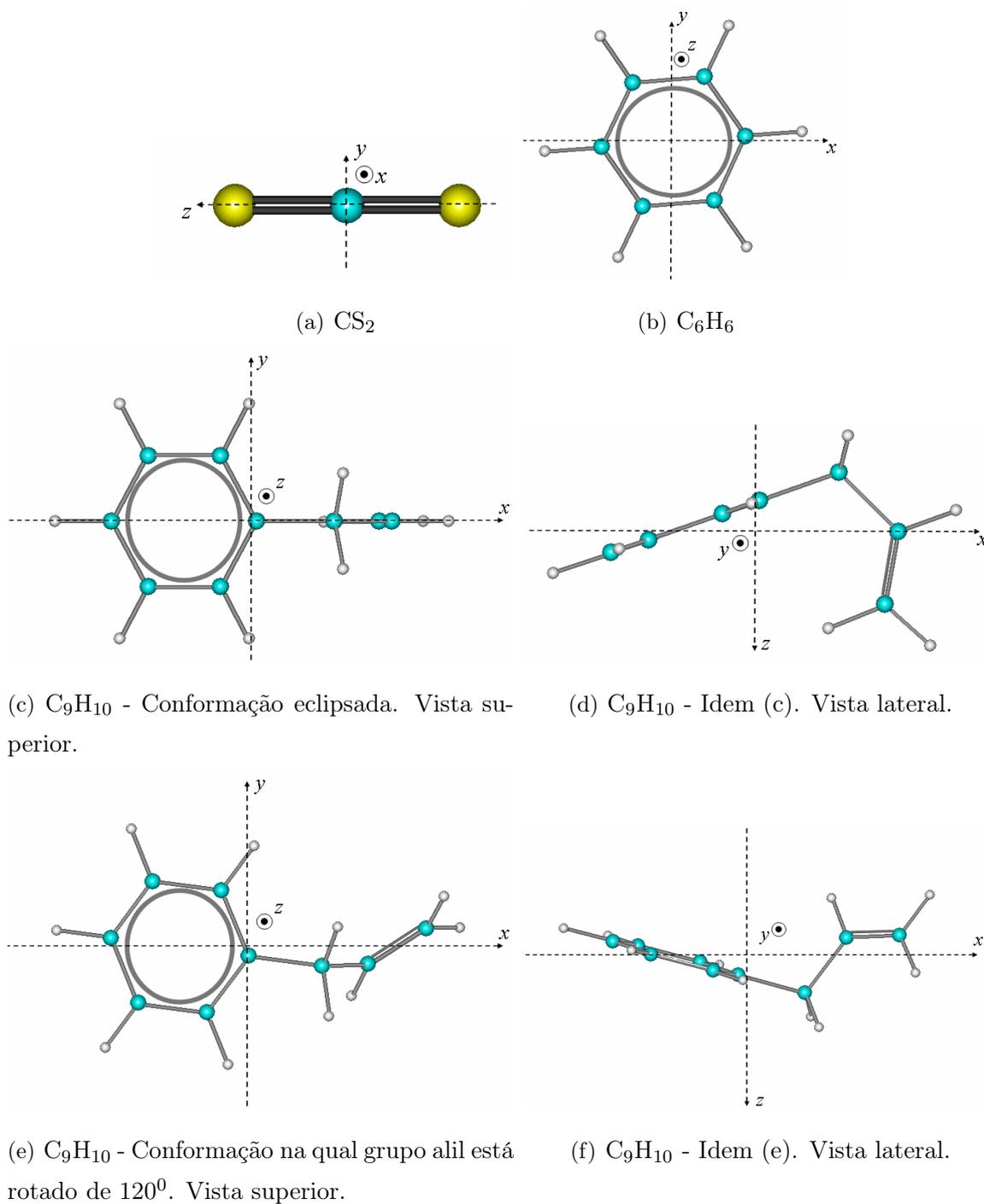
**Tab. 4.2:** Parâmetros obtidos com o ajuste do sinal medido para o benzeno puro (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>).

Parâmetros	$\tau_{d1}$ (ps)	$A_{d1}$	$\tau_I$ (ps)	$A_I$	$\omega_0$ (ps <sup>-1</sup> )	$\alpha$ (ps <sup>-1</sup> )	$A_G$
	$\tau_{d2}$ (ps)	$A_{d2}$					
Alilbenzeno - C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	30,67 ± 0,62	0,03	0,37 ± 0,03	0,23	10,71 ± 0,71	7,8 ± 0,54	0,64
	2,33 ± 0,08	0,09					

**Tab. 4.3:** Parâmetros obtidos com o ajuste do sinal medido para o alilbenzeno puro (C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>).

conta a simetria destas moléculas. A molécula C<sub>9</sub>H<sub>10</sub> apresenta duas conformações preferenciais, à temperatura ambiente, que minimizam a energia. Estas conformações podem ser vistas na figura 4.9. A definição do sistema de coordenadas neste caso não é tão usual quanto para as moléculas C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> e CS<sub>2</sub>. Além disto, a tabela 4.4 apresenta as propriedades moleculares que são relevantes na discussão dos resultados observados, onde os momentos de inércia para o C<sub>9</sub>H<sub>10</sub> foram obtidos para a conformação eclipsada. A outra conformação apresenta momentos de inércia semelhantes. Os eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$  foram definidos de tal forma que rotações em torno destes eixos, nesta seqüência, correspondam à polarizabilidade anisotrópica em valor decrescente. Isto implica que as rotações em torno do eixo  $x$  sempre geram as maiores polarizabilidades anisotrópicas, supondo que este eixo não seja degenerado. Os processos de reorientação molecular difusiva, colisões rotacionais ou translacionais e oscilações libracionais dependem de parâmetros como o momento de inércia ( $I$ ), anisotropia de forma ( $\Sigma$ ), da viscosidade do líquido ( $\eta$ ) e da forma geral da molécula. A anisotropia de forma, que tem por objetivo quantificar a deformação de uma molécula, é definida como sendo a razão entre o eixo maior sobre o eixo menor da molécula.

Cada um destes parâmetros afeta de alguma forma o comportamento dinâmico



**Fig. 4.9:** Definição dos eixos de coordenadas para as moléculas estudadas.

	CS <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>
I <sub>x</sub> (10 <sup>-45</sup> kg m <sup>2</sup> )	2,61	1,51	2,03
I <sub>y</sub> (10 <sup>-45</sup> kg m <sup>2</sup> )	2,61	1,51	8,60
I <sub>z</sub> (10 <sup>-45</sup> kg m <sup>2</sup> )	0,00	3,02	9,78
Forma Geral	Linear	Planar	-
Σ	1,86	2,05	4,81
η (cP)	0,348	0,855	-
M (g/mol)	76,14	78,11	118,18
γ (Å <sup>3</sup> )	10,05	-5,82	6,16
μ (D)	0,00	0,00	0,11

**Tab. 4.4:** Propriedades moleculares dados para uma temperatura de 293 K. Parâmetros obtidos nas referências [18, 84].

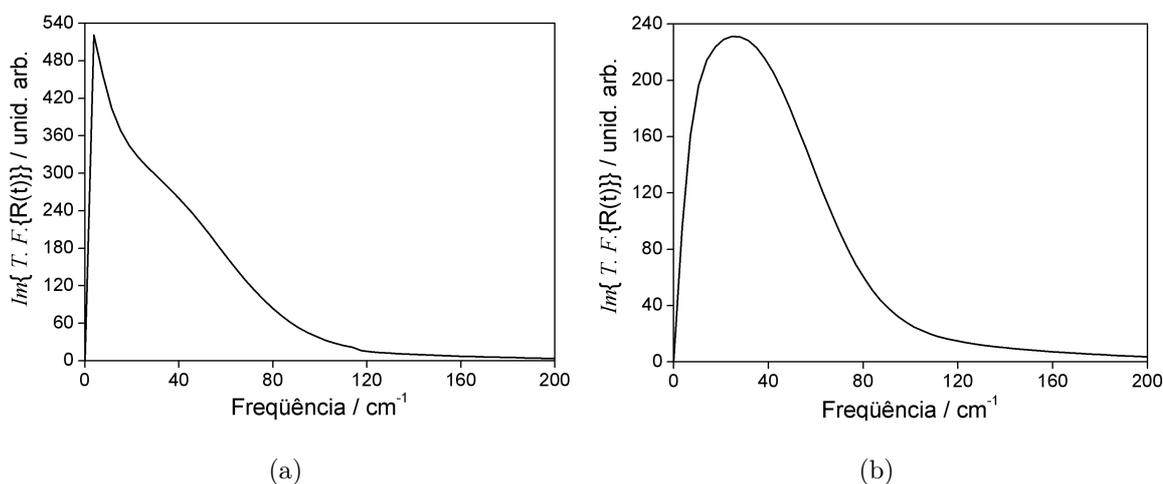
das moléculas. Em um líquido, onde o livre caminho médio é muito pequeno para que a molécula execute uma rotação completa, as frequências do movimento libracional são afetadas pelo momento de inércia. Isto explica a diferença entre a frequência principal de libração do CS<sub>2</sub> ( $\omega_0 = 6,05 \text{ ps}^{-1}$ ) em comparação ao C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> ( $\omega_0 = 10,74 \text{ ps}^{-1}$ ), pois este tem um momento de inércia menor e, portanto, vibra com uma frequência mais alta. O motivo pelo qual a frequência principal de libração e mesmo o espectro da dinâmica molecular do C<sub>9</sub>H<sub>10</sub> ( $\omega_0 = 10,71 \text{ ps}^{-1}$ ) ser praticamente igual aos parâmetros do C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, apesar dos momentos de inércia serem maiores para esta molécula, será discutido posteriormente. Por ora podemos dizer que esta é uma característica particular das moléculas aromáticas. Já o processo de reorientação difusiva reflete movimentos coletivos (macroscópicos) das moléculas em líquidos. Neste caso os parâmetros que afetam diretamente este processo dinâmico são a viscosidade e também a forma geral da molécula. Como a viscosidade do CS<sub>2</sub> ( $\eta = 0,348 \text{ cP}$ ) é menor do que a viscosidade do C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> ( $\eta = 0,855 \text{ cP}$ ), o tempo de relaxação difusiva também será menor. Isto também tem conexão com o fato do CS<sub>2</sub> ser uma molécula com um formato linear que possibilita

sua fácil acomodação dentro do líquido levando a uma relaxação mais rápida do que o  $C_6H_6$ , que é mais volumoso o que leva a uma inibição da sua relaxação. O tempo de relaxação difusivo do  $C_6H_6$  pode ser associado a rotações em torno dos eixos  $x$  e  $y$  que contribuem para a mudança na polarizabilidade. Estes eixos são degenerados, ou seja, relaxam com o mesmo tempo difusivo. As rotações em torno do eixo  $z$  não alteram a polarizabilidade do meio e portanto não contribuem para a geração do sinal, o que também é válido para o  $CS_2$ . Por isto, estas moléculas só apresentam um tempo de relaxação difusivo. No caso da molécula  $C_9H_{10}$ , existem dois tempos difusivos pois os eixos  $x$  e  $y$  não são mais degenerados, como pode ser visto na figura 4.9 e na tabela 4.3. O tempo mais longo ( $\tau_{d2} = 30,67$  ps) pode ser associado a rotações em torno do eixo  $y$ , que é perpendicular ao eixo que contém o grupo alil que se estende a partir do anel aromático. Como existe uma ligação dupla entre os carbonos da ponta, as interações das nuvens eletrônicas destas moléculas vão ser bastante intensas o que gera uma tendência a não mudança da direção da molécula e conseqüentemente ocorre uma inibição da sua relaxação. Já o outro tempo difusivo ( $\tau_{d1} = 2,33$  ps) é praticamente igual ao tempo difusivo do  $C_6H_6$  ( $\tau_{d1} = 2,24$  ps) e pode ser associado a relaxações em torno do eixo  $x$ , como mostrado na figura 4.9.

Para continuar a discussão dos resultados, tanto para os líquidos puros quanto para as misturas, vamos passar para a análise no regime espectral na qual os dados podem ser deconvoluídos da autocorrelação dos pulsos. Como discutido na seção 4.2.3, o espectro da dinâmica molecular nuclear, sem a contribuição eletrônica, é obtido tomando a parte imaginária da expressão,  $D_{ef}(\Delta\omega)$  (equação (4.37)), que é a razão das transformadas de Fourier de duas medidas executadas no laboratório. Como este resultado não passa por nenhum modelo, ele representa a resposta espectral do líquido, livre da convolução com o pulso laser que introduz limitações temporais. Na realidade, a medida é limitada pela relação sinal/ruído nas frequências mais altas as quais tem amplitudes muito baixas para pulsos temporalmente longos. Para que se obtenha um espectro válido é necessário que o retardo zero entre os pulsos de bombeamento e prova seja o mesmo para a medida de autocorrelação e para a medida de EKO-RT,

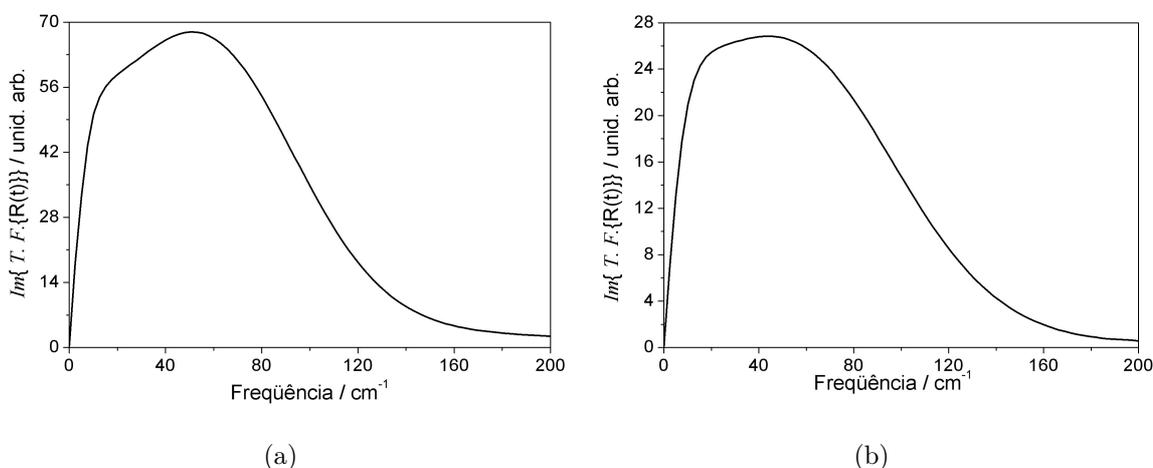
que são feitas separadamente mas com a mesma geometria. Na prática aplicamos o mesmo critério usado na literatura [70], isto é, corrigimos empiricamente o retardo zero para a autocorrelação em, no máximo, três passos da linha de retardo (15 fs), que é a incerteza associada a montagem utilizada para obter os dados, de tal forma que o espectro seja positivo desde  $0 \text{ cm}^{-1}$  até a frequência mais alta que nosso sistema permite medir ( $\approx 200 \text{ cm}^{-1}$ ) tomando cuidado ao mesmo tempo para minimizar o valor constante para as frequências mais altas.

A figura 4.10(a) mostra o espectro associado à resposta temporal da dinâmica molecular para o  $\text{CS}_2$  puro. Fica evidente o pico em torno de  $4 \text{ cm}^{-1}$  que é associ-



**Fig. 4.10:** Espectro da dinâmica molecular para o  $\text{CS}_2$  puro (a) completo e (b) com a Lorentziana que descreve a relaxação difusiva subtraída.

ado à relaxação difusiva reorientacional que ocorre na escala de picosegundos. Esta característica do espectro é equivalente a Lorentziana centrada em  $0 \text{ cm}^{-1}$ , medida em experimentos de Espalhamento Rayleigh Despolarizado (ERD). O “ombro” largo que se estende até  $100 \text{ cm}^{-1}$  também pode ser identificado como sendo o equivalente à “asa” (*Rayleigh wing*) nas medidas de ERD e que destoa da Lorentziana, sendo esta a contribuição não difusiva ao espectro da dinâmica molecular. Como estamos mais interessados na contribuição não difusiva vamos subtrair do sinal temporal a relaxação exponencial difusiva que é muito bem caracterizada. Fazendo isto, obtemos o espectro apresentado na figura 4.10(b), o qual mostra o espectro assimétrico típico de um líquido



**Fig. 4.11:** Espectro da dinâmica molecular para (a) benzeno ( $C_6H_6$ ) e (b) alilbenzeno ( $C_9H_{10}$ ).

apolar. Por se tratar de um espectro “liso”, isto é, sem picos ou protuberâncias que indiquem alguma ressonância ou processo físico em particular, a análise destes dados torna-se um tanto quanto complexa. Neste sentido, as informações que vamos procurar são tipicamente a alteração da largura espectral e da frequência principal, dada pelo primeiro momento da distribuição espectral. Estes são bons parâmetros para caracterizar espectros representados por uma banda assimétrica e sem picos bem definidos. Queremos ressaltar que a frequência principal de libração que definimos como  $\omega_0$  e que corresponde à frequência em torno da qual se distribui não homogeneamente a banda espectral, não é exatamente equivalente ao primeiro momento. Este também leva em conta, quando existirem, outras contribuições espectrais que, no regime temporal, dão origem ao tempo intermediário, por exemplo. Os espectros obtidos para os líquidos puros benzeno e alilbenzeno estão apresentados na figura 4.11 e os parâmetros obtidos a partir destes espectros estão listados na tabela 4.5. Estes parâmetros confirmam os ajustes temporais apresentados anteriormente, nos quais foi detectada uma frequência de libração maior nas moléculas  $C_6H_6$  e  $C_9H_{10}$  em relação ao  $CS_2$ , assim como as larguras da distribuição não homogênea para estas moléculas também se mostraram serem maiores. A informação inédita que este resultado apresenta é a semelhança dos espectros das moléculas  $C_9H_{10}$  e  $C_6H_6$ , apesar das estruturas destas duas moléculas

	Diss. Carbono - CS <sub>2</sub>	Benzeno - C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Alilbenzeno - C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>
$\langle\omega\rangle$ (cm <sup>-1</sup> )	43,36	65,08	63,23
$\Delta$ (cm <sup>-1</sup> )	50,57	99,11	95,85

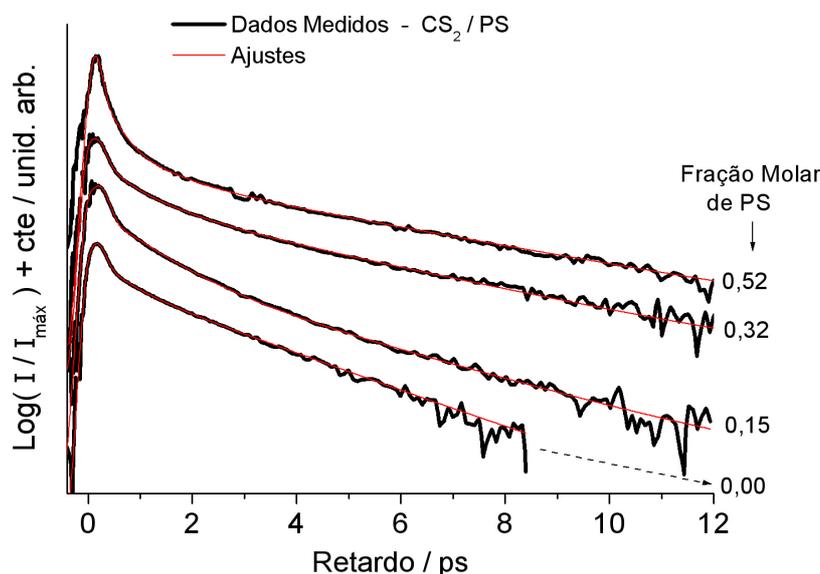
**Tab. 4.5:** Primeiro momento,  $\langle\omega\rangle$ , e largura espectral a meia altura,  $\Delta$ , para as distribuições espectrais dos líquidos puros.

serem bastante diferentes, principalmente pelo fato do C<sub>9</sub>H<sub>10</sub> possuir um dipolo permanente (0,11 D) que afeta expressivamente as interações moleculares. Num trabalho anterior [85], McMorro *et al.* reportaram que o espectro da dinâmica molecular para as moléculas de benzeno e piridina eram bastante semelhantes, apesar da piridina ter um dipolo de 2,215 D. Posteriormente, Friedman *et al.* [84] verificaram o espectro da dinâmica molecular do benzeno e vários derivados seus (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br e C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>I), usando uma técnica no regime espectral que acessa diretamente a distribuição espectral, chamada de espectroscopia por ganho estimulado. Estes autores concluíram que apesar das diferenças marcantes na resposta difusiva reorientacional, o espectro da componente libracional para estes líquidos era bastante semelhante. O nosso trabalho complementa as investigações a cerca de moléculas aromáticas, mostrando que o C<sub>9</sub>H<sub>10</sub> também apresenta um espectro da dinâmica molecular semelhante ao C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Estes resultados suscitaram um trabalho teórico recente [86], que fornece bons argumentos no sentido de explicar a questão da semelhança dos espectros para as moléculas derivadas de aromáticos. Naquele trabalho, foram investigadas as moléculas benzeno e bifenil, sendo que os autores argumentam que as similaridades destes espectros, no que tange ao regime rápido não difusivo, não é mero acidente e, como os resultados experimentais mostram, não são limitados a estes dois líquidos. Estas semelhanças se originam basicamente devido a dois fatos: i) a escala de tempo da dinâmica libracional é controlada pelas frequências principais de libração em torno dos três eixos principais da molécula; ii) estas frequências são proporcionais à razão entre o torque quadrático médio e o momento de inércia que, por sua vez, dependem da mesma maneira do tamanho e do

formato da molécula, isto é, como se distribui a massa na estrutura da molécula, e acabam se compensando para produzir a mesma resposta.

#### 4.4.2 Misturas

Tendo apresentado e discutido os resultados para os líquidos puros, vamos passar a analisar as misturas. Na figura 4.12 estão os resultados obtidos para as misturas de  $\text{CS}_2$  com PS, para quatro concentrações diferentes, juntamente com os ajustes. Os valores obtidos para os parâmetros estão listados na tabela 4.6. A hipótese que vamos



**Fig. 4.12:** Medidas EKO-RT para as misturas  $\text{CS}_2$ -PS, juntamente com seus respectivos ajustes. As curvas foram deslocadas verticalmente para uma melhor visualização.

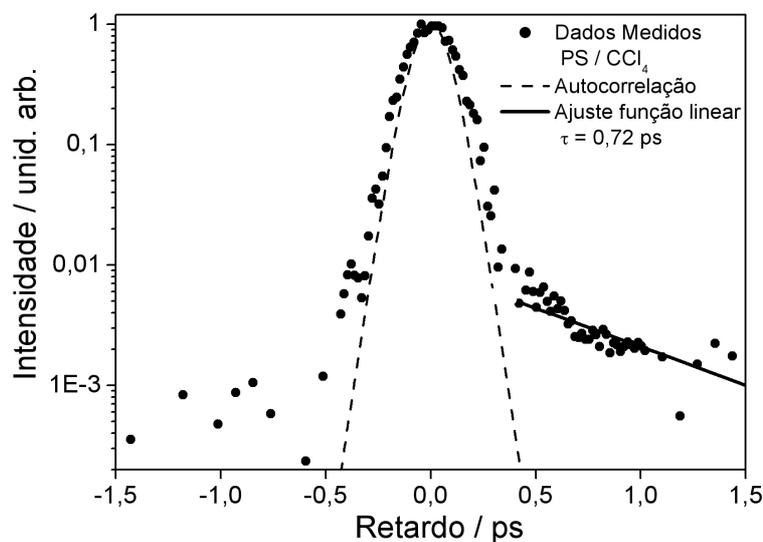
assumir é que os resultados refletem alterações da dinâmica do  $\text{CS}_2$  devido a interação com o PS. Esta hipótese se baseia em dois fatos. Primeiro, só analisamos misturas que tinham no máximo a fração molar de  $\text{CS}_2$  igual 0,48 (considerando o número de monômeros de estireno que compunham o polímero) o que implica que no máximo tínhamos uma relação de 1:1 nas misturas, ou seja, uma molécula de  $\text{CS}_2$  para cada monômero do PS. Segundo, o sinal EKO-RT do PS é pelo menos duas ordens de grandeza inferior ao sinal do  $\text{CS}_2$ , como pode ser visto na figura 4.13, o qual apresenta

Fração Molar (FM) de CS <sub>2</sub>	$\tau_{d1}$ (ps) $\tau_{d2}$ (ps)	$A_{d1}$ $A_{d2}$	$\tau_I$ (ps)	$A_I$	$\omega_0$ (ps <sup>-1</sup> )	$\alpha$ (ps <sup>-1</sup> )	$A_G$
1,00	1,75 ± 0,06 -	0,22 -	0,46 ± 0,03	0,24	6,05 ± 0,30	5,07 ± 0,90	0,54
0,85	2,11 ± 0,15 0,73 ± 0,05	0,14 0,05	0,38 ± 0,07	0,26	6,81 ± 0,30	4,70 ± 1,10	0,54
0,68	2,93 ± 0,15 0,67 ± 0,05	0,21 0,06	0,40 ± 0,06	0,16	6,98 ± 0,40	4,80 ± 1,10	0,56
0,48	3,56 ± 0,20 0,74 ± 0,06	0,13 0,06	0,31 ± 0,09	0,24	10,10 ± 0,95	5,70 ± 1,50	0,57

**Tab. 4.6:** Parâmetros obtidos com o ajuste do sinal medido para as misturas de dissulfeto de carbono com poliestireno (CS<sub>2</sub> - PS).

a medida EKO-RT para o poliestireno diluído em tetracloreto de carbono. Este é o solvente padrão quando se deseja medir o sinal EKO-RT de uma mistura sem que o solvente interfira nos resultados pois, como o tetracloreto de carbono é tetraédrico, ou seja, têm uma forma geral próxima de uma esfera, não apresenta anisotropia da polarizabilidade e, portanto, não contribui para este sinal. A figura mostra que o sinal relaxa com um tempo de 0,72 ps, que também foi medido por outros pesquisadores [87]. Este tempo foi levado em conta nos ajustes das misturas adicionando um termo exponencial ao modelo (4.84), que foi designado por  $\tau_{d2}$  na tabela 4.6. O tempo de relaxação difusiva para moléculas pesadas como os polímeros está numa escala de tempo acima de 200 ps e foi obtido com a técnica de espalhamento Rayleigh despolarizado [88]. Para os retardos com as quais trabalhamos, chegando no máximo a 20 ps, este tempo pode ser desprezado.

Como primeiro resultado para esta mistura vamos discutir a mudança no tempo difusivo a medida que a concentração de poliestireno aumenta. Na seção 4.3.1 apresentamos a teoria que descreve a relaxação difusiva reorientacional da anisotropia indu-



**Fig. 4.13:** Medida EKO-RT para o PS dissolvido em  $\text{CCl}_4$  numa concentração de 80% em massa de PS.

zida sobre a molécula, chegando à expressão (4.70), a qual indica que esta componente relaxa exponencialmente. O tempo difusivo,  $\tau_d$ , é descrito em termos de propriedades macroscópicas dos líquidos através da equação denominada Stokes-Einstein-Debye (SED), obtida a partir de uma teoria hidrodinâmica que ignora os detalhes das interações moleculares, tratando o problema com uma teoria de contínuo [73,89]. Os únicos parâmetros importantes são a viscosidade do meio e as condições de contorno sobre a superfície das moléculas que são testadas. A equação de SED tem a seguinte forma:

$$\tau_r = \frac{\eta V_{\text{eff}}}{k_B T} + \tau_r^0, \quad (4.85)$$

onde  $\eta$  é a viscosidade e  $\tau_r^0$  é o tempo de reorientação difusiva assumindo a condição hipotética de viscosidade nula. O volume efetivo é dado por  $V_{\text{eff}} = VfC$ , onde  $V$  é o volume da molécula,  $f$ , é um fator que depende do formato da molécula (por exemplo, cilíndrica ou esférica),  $C$ , é um fator que depende das condições de contorno, que podem ser condição de contorno de deslizamento (*stick boundary condition*) ou não deslizamento (*slip boundary condition*). Ambos os fatores dependem da razão dos tamanhos axiais do elipsóide molecular e podem ser calculados. Para grande parte dos casos, estes valores já estão tabelados [90]. A relaxação orientacional medida pela

técnica EKO-RT é um tempo coletivo,  $\tau_d$ , enquanto que o tempo acima exposto se refere a uma única molécula. Estes dois tempos são conectados pela expressão [71]:

$$\tau_d = \frac{g_2}{j_2} \tau_r, \quad (4.86)$$

onde os fatores  $g_2$  e  $j_2$  descrevem as correlações orientacionais estáticas e dinâmicas entre pares de moléculas, respectivamente. Usualmente, assume-se que  $j_2 \approx 1$  e o fator  $g_2$  tem que ser obtido por diferentes técnicas que possibilitem o acesso ao tempo  $\tau_r$ , como o espalhamento Raman. Não estamos interessados em obter este valor exatamente. Entretanto, é importante saber que o tempo difusivo é função da viscosidade e da temperatura,  $\tau_d = \tau_d(\eta, T)$ . Como mantivemos a temperatura constante durante as medidas, a alteração do tempo difusivo nas misturas se deve ao aumento da viscosidade do meio. Porém, quando se trabalha com soluções poliméricas o modelo hidrodinâmico da difusão orientacional deve ser aplicado levando em conta a microviscosidade, isto é, a viscosidade local que as moléculas do solvente experimentam e que, na maior parte dos casos, é bem diferente da viscosidade macroscópica. A microviscosidade foi definida [91] em termos da resistência friccional a movimentos locais ou como a resultante das forças intermoleculares dissipativas acopladas ao movimento rotacional que atuam, no nosso caso especificamente, sobre as moléculas de  $\text{CS}_2$ , por outras moléculas de  $\text{CS}_2$  e principalmente pela interação com as cadeias poliméricas. Como mostrado no trabalho [91], alterações no tempo difusivo quando a concentração,  $\zeta$ , de polímero aumenta, refletem mudanças locais no coeficiente de fricção e uma viscosidade local efetiva,  $\eta_e$ , por ser definida como:

$$\eta_e(\zeta, T) \equiv \eta_s(T) \frac{\tau_d(\zeta, T)}{\tau_d^0(T)}, \quad (4.87)$$

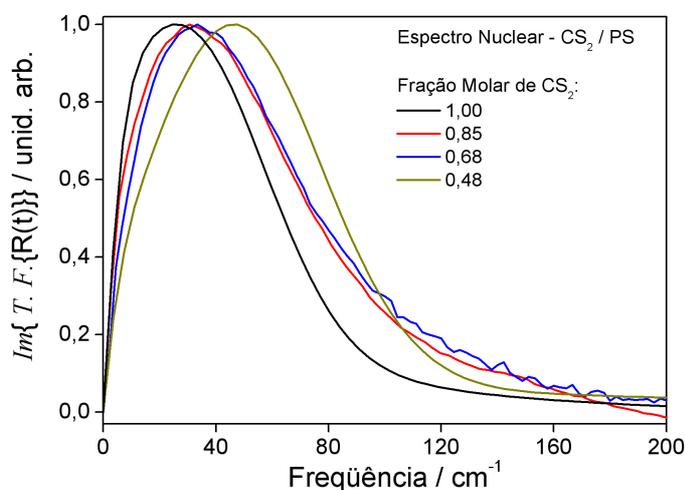
onde  $\eta_s(T)$  é a viscosidade do  $\text{CS}_2$  puro para uma dada temperatura,  $\tau_d(\zeta, T)$  é o tempo difusivo medido para uma certa temperatura e concentração do polímero e  $\tau_d^0(T)$  é o tempo difusivo para o  $\text{CS}_2$  puro. É interessante comparar a viscosidade geral da mistura  $\text{CS}_2$  - PS com a microviscosidade, o que é feito na tabela 4.7. Nota-se que a viscosidade da mistura,  $\eta_{\text{mist.}}$ , cresce muito rapidamente com a concentração de PS. Isto é um fato comum para polímeros devido ao entrelaçamento das cadeias poliméricas, processo que

FM de CS <sub>2</sub>	$\eta_{\text{mist.}}$ (cP)	$\eta_e$ (cP)
1,00	0,348	0,348
0,85	$0,69 \times 10^3$	0,438
0,68	$1,34 \times 10^3$	0,608
0,48	$1,55 \times 10^5$	0,738

**Tab. 4.7:** Comparação entre a viscosidade geral da mistura CS<sub>2</sub> - PS,  $\eta_{\text{mist.}}$ , com a microviscosidade ou viscosidade efetiva,  $\eta_e$ .

leva a um grande aumento da viscosidade.

A contribuição não difusiva da resposta espectral associada à dinâmica molecular também apresenta um comportamento muito interessante para as misturas. Os resultados do ajuste temporal mostram que a frequência principal de libração cresce quando aumenta a concentração de poliestireno. Além disto, o tempo intermediário, dentro dos limites da incerteza do valor obtido, se mantém constante. Isto indica que os processos físicos como, por exemplo, a polarizabilidade anisotrópica induzida por colisões, que dão origem as componentes de frequência mais baixa do espectro não difusivo e que no tempo originam o tempo intermediário, não são alterados nas misturas. Desta forma, o modelo que descreve a dinâmica devido a movimentos coerentes em termos das coordenadas intermoleculares fornece uma informação mais adequada das alterações microscópicas que ocorrem nas misturas. Para analisar com mais cuidado este comportamento apresentamos na figura 4.14 os espectros deconvoluídos e normalizados para as três concentrações das misturas e também para o CS<sub>2</sub> puro. Fica evidente que ocorre um deslocamento da frequência de maior amplitude para frequências mais altas. Para quantificar as alterações na banda espectral calculamos o primeiro momento destas distribuições e também a largura total a meia altura. Os resultados estão na tabela 4.8, evidenciando o que já esperávamos tendo em vista o ajuste temporal. O primeiro momento da distribuição se desloca para frequências mais altas, principalmente para a mistura de fração molar 0,52, na qual existe uma molécula de CS<sub>2</sub> para cada estireno



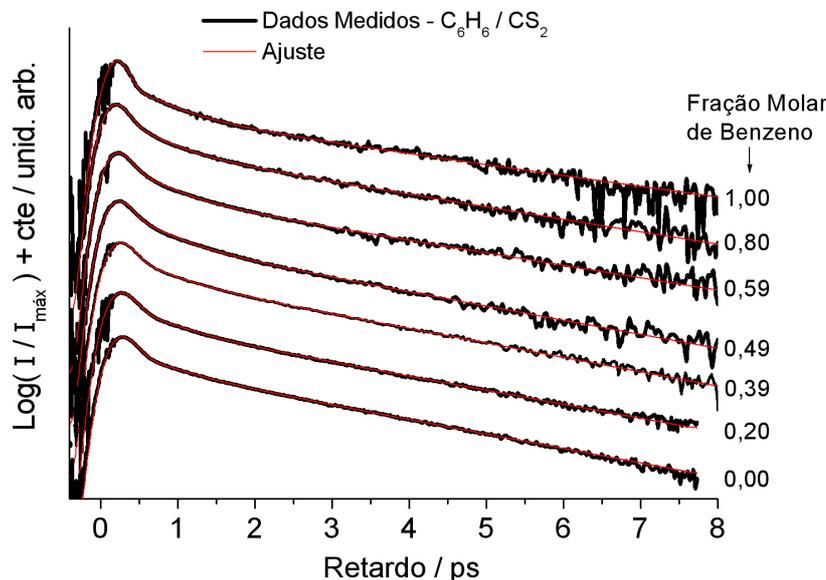
**Fig. 4.14:** Espectro da dinâmica molecular para as diversas misturas CS<sub>2</sub> - PS.

FM de CS <sub>2</sub>	$\langle\omega\rangle$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta$ (cm <sup>-1</sup> )
1,00	43,36	50,57
0,85	54,03	70,63
0,68	58,76	70,44
0,48	92,67	75,00

**Tab. 4.8:** Primeiro momento,  $\langle\omega\rangle$ , e largura espectral a meia altura,  $\Delta$ , para as distribuições espectrais das misturas de CS<sub>2</sub> - PS.

(monômero do poliestireno). Além disto, a distribuição não homogênea de frequências, quantificada pelo parâmetro  $\Delta$ , aumenta um pouco quando se adiciona poliestireno ao dissulfeto, porém, praticamente se mantém constante para as três concentrações das misturas. Resultados obtidos pela técnica de espalhamento Rayleigh despolarizado, que opera no regime espectral, já indicavam uma alteração espectral da forma acima apresentada [92]. Antes de procedermos a uma discussão mais aprofundada no sentido de explicar estes resultados, vamos apresentar as medidas que foram obtidas para a série de misturas de CS<sub>2</sub> com C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, trabalho que também é inédito no regime temporal. A figura 4.15 mostra os resultados das medidas EKO-RT para as misturas e os líquidos puros juntamente com os ajustes. As curvas foram deslocadas verticalmente para faci-

litar a visualização do processo de relaxação. A tabela 4.9 mostra os valores do tempo



**Fig. 4.15:** Medidas EKO-RT para as misturas  $\text{CS}_2$  -  $\text{C}_6\text{H}_6$ , juntamente com seus respectivos ajustes. As curvas foram deslocadas verticalmente para uma melhor visualização.

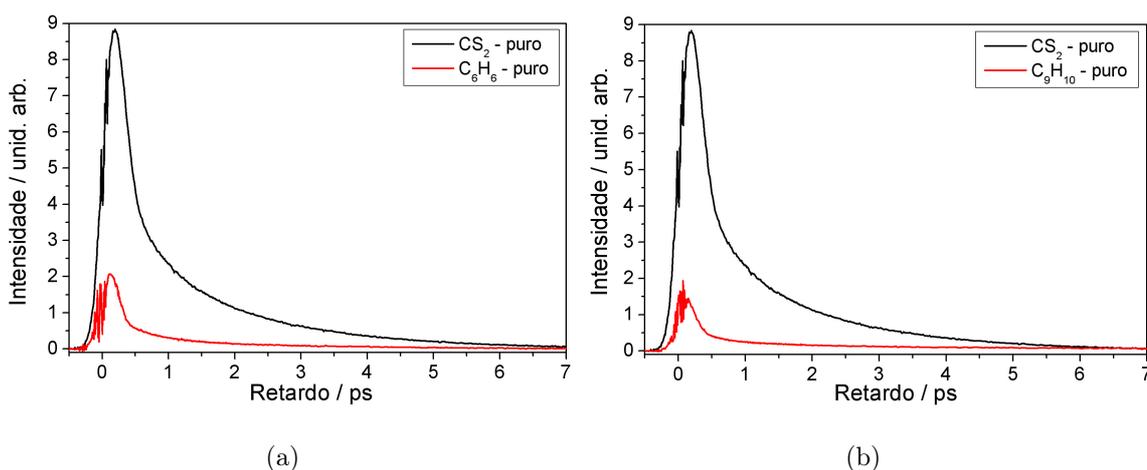
difusivo obtidos com o ajuste das curvas para as diversas misturas. Os dados mostram que ocorre uma transição lenta dos tempos difusivos, desde o tempo mais curto do  $\text{CS}_2$  que, devido ao sinal EKO-RT mais elevado, comanda o processo difusivo, até a fração molar de  $\text{C}_6\text{H}_6$  igual a 0,6 quando os tempos começam a tender para o tempo um pouco mais longo do  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Esta variação de tempos pode ser explicada devido à variação da viscosidade do meio, que tende a aumentar à medida que a concentração de  $\text{C}_6\text{H}_6$  aumenta na mistura, como mostra a quarta coluna da tabela 4.9. As medidas de viscosidade para as misturas nas diferentes concentrações foram executadas por um aluno do laboratório de instrumentação e dinâmica molecular do IQ-UFRGS, a uma temperatura de  $20^\circ\text{C}$ , usando um viscosímetro de Ostwald.

Para analisar a componente não difusiva dos resultados, vamos adotar a mesma hipótese que foi feita para os resultados das misturas de  $\text{CS}_2$  com PS, isto é, vamos supor que a alteração da dinâmica molecular que estamos observando se dá primordialmente para as moléculas de  $\text{CS}_2$ . A justificativa para isto está baseada no fato de que o sinal

FM de C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	$\tau_d$ (ps)	$A_d$	$\eta$ (cP)
1,00	$2,24 \pm 0,11$	0,019	$0,854 \pm 0,037$
0,80	$2,05 \pm 0,09$	0,016	$0,692 \pm 0,026$
0,59	$1,99 \pm 0,07$	0,024	$0,586 \pm 0,031$
0,49	$1,87 \pm 0,05$	0,031	$0,530 \pm 0,047$
0,39	$1,82 \pm 0,03$	0,062	$0,462 \pm 0,002$
0,20	$1,77 \pm 0,03$	0,085	$0,387 \pm 0,003$
0,00	$1,75 \pm 0,02$	0,221	$0,348 \pm 0,007$

**Tab. 4.9:** Tempo difusivo,  $\tau_d$  e a viscosidade,  $\eta$ , para misturas de CS<sub>2</sub> - C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.

de EKO-RT para o C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, do mesmo modo que para o C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>, é muito menor do que o sinal EKO-RT para o CS<sub>2</sub>, como pode ser visto na figura 4.16. Estas medidas foram realizadas sob as mesmas condições experimentais tanto para o par CS<sub>2</sub> - C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> quanto para o par CS<sub>2</sub> - C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>. Comparando as amplitudes dos sinais para um retardo de 0,5 ps, notamos que a amplitude do sinal para o CS<sub>2</sub> é maior por um fator dez em relação aos sinais do C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> e também do C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>. Porém, a análise para estas misturas deverá

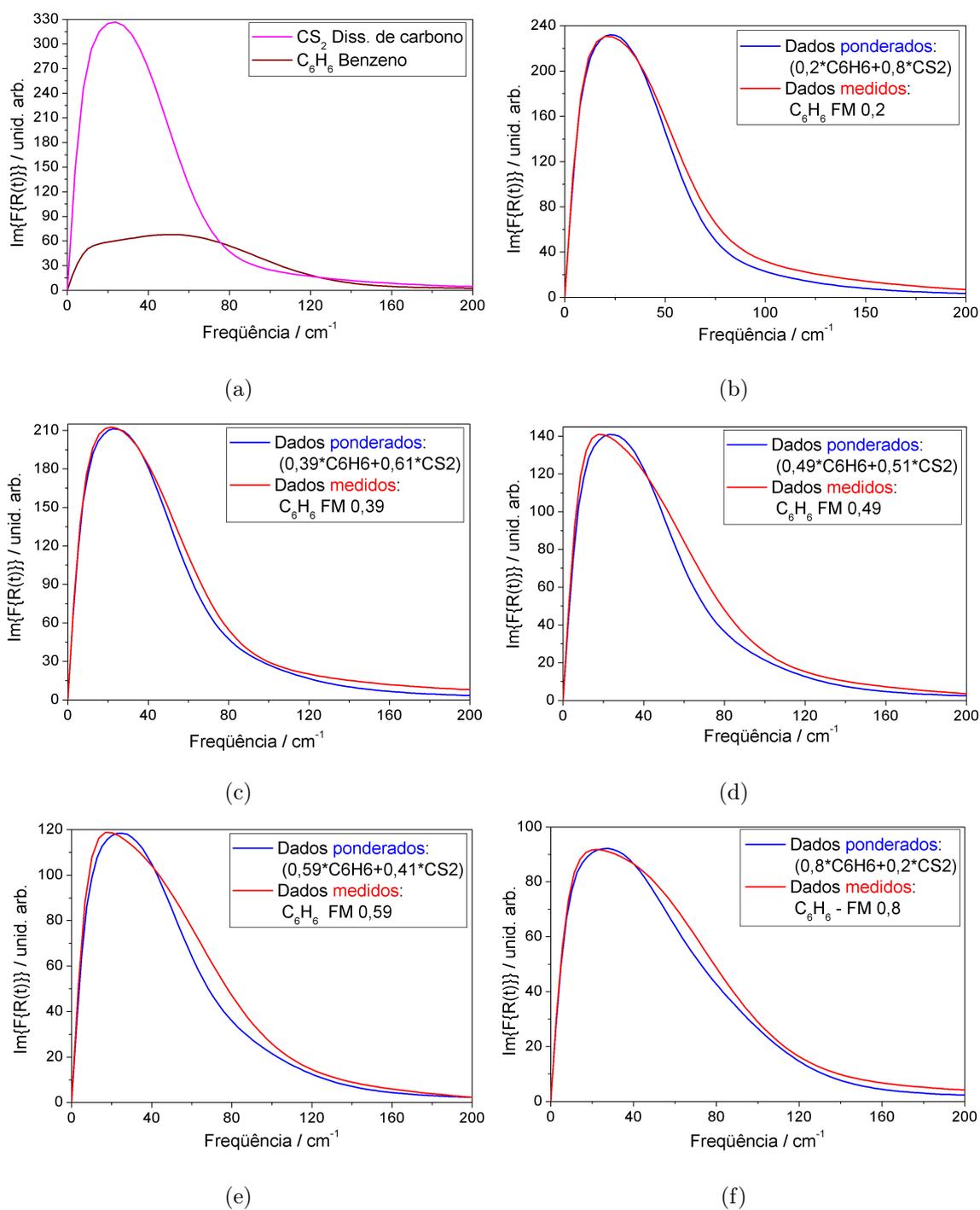


**Fig. 4.16:** Medidas EKO-RT feitas sob condições experimentais idênticas a título de comparação dos sinais de (a) CS<sub>2</sub> e C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, (b) CS<sub>2</sub> e C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>.

ser bastante cuidadosa, pois temos resultados para frações molares que apresentam

relações nas quais existem até cinco moléculas de  $C_6H_6$  para cada molécula de  $CS_2$ . A figura 4.17 apresenta o espectro associado à resposta temporal da dinâmica molecular para as diversas misturas e também para os líquidos puros evidenciando a diferença de amplitude das contribuições do  $CS_2$  comparativamente ao  $C_6H_6$ . A análise será feita comparativamente entre a mistura ideal e o espectro determinado pela medida. O espectro da mistura ideal é obtido pela média ponderada dos espectros medidos para os líquidos puros, tomando como peso as frações molares. A figura 4.17 mostra que mesmo para a fração molar de  $C_6H_6$  igual a 0,2, na qual existe uma molécula de  $C_6H_6$  para cada cinco moléculas de  $CS_2$ , a distribuição espectral é alterada em relação ao que se espera para a mistura ponderada. Para quantificar esta alteração calculamos o primeiro momento da distribuição espectral tanto para os dados medidos quanto para os dados ponderados, assim como a largura total a meia altura. Os resultados estão listados na tabela 4.10, na qual,  $\langle\omega\rangle_{\text{bruto}}$  e  $\langle\omega\rangle_{\text{pond.}}$ , correspondem ao primeiro momento do espectro para os dados medidos e para o espectro da mistura ponderada, respectivamente, para as diversas frações molares. Esta nomenclatura é equivalente para o parâmetro que mede a largura total a meia altura. A incerteza associada a estes valores está ligada diretamente ao valor da incerteza do tempo difusivo, que é obtido pelo ajuste de uma função exponencial para as relaxações de tempo longo da medida temporal. A exponencial difusiva é subtraída da curva que foi medida experimentalmente e o espectro é gerado via a equação (4.37). Porém, esta incerteza é pequena e praticamente não afeta o espectro da dinâmica molecular, principalmente para as frequências acima de  $15\text{ cm}^{-1}$  e, portanto, não vamos apresentar nenhum valor de incerteza destes parâmetros nas tabelas. Os resultados obtidos mostram que a frequência  $\langle\omega\rangle_{\text{bruto}}$  sempre aparece deslocada para valores mais altos em relação àqueles esperados para a mistura ideal,  $\langle\omega\rangle_{\text{pond.}}$ , mostrando um efeito equivalente ao que já foi apresentado para as misturas de  $CS_2$  com PS.

A explicação que propomos para estes resultados se baseia em efeitos de configuração das moléculas dentro das misturas que levam a uma alteração do potencial intermolecular. Para fundamentar a explicação, é necessário levar em conta resultados



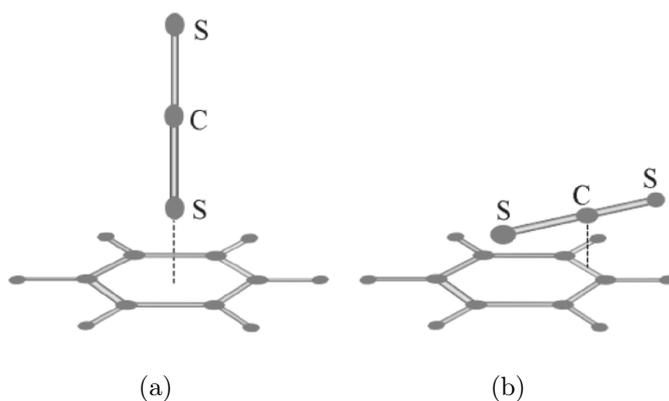
**Fig. 4.17:** O gráfico (a) mostra os espectros associados à dinâmica molecular para os líquidos puros. Os outros gráficos mostram os espectros (-) para as diferentes frações molares (FM) juntamente com o espectro ponderado da mistura ideal (-).

FM de C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	$\langle\omega\rangle_{\text{bruto}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\langle\omega\rangle_{\text{pond.}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\Delta_{\text{bruto}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\Delta_{\text{pond.}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
1,00	65,08	-	95,85	-
0,80	56,85	53,97	78,16	71,77
0,59	51,29	48,69	67,36	58,10
0,49	50,34	46,93	63,09	55,68
0,39	49,30	45,47	57,10	53,83
0,20	48,78	43,28	55,68	51,69
0,00	43,36	-	50,57	-

**Tab. 4.10:** Primeiro momento,  $\langle\omega\rangle$ , e largura espectral a meia altura,  $\Delta$ , para as distribuições espectrais das misturas de CS<sub>2</sub> - C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.

recentes da literatura. Num trabalho teórico de simulação computacional da dinâmica molecular realizado por Dani *et al.* [93], estes obtiveram resultados sobre as propriedades estruturais de equilíbrio em misturas de CS<sub>2</sub> e C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Um dos tópicos que aqueles autores investigaram era quanto às modificações no ambiente molecular das misturas através do cálculo da fração molar local. Em misturas homogêneas a fração molar local e global são iguais, ou seja, não ocorrem formações de agregados ou separações de fases. Os resultados que aqueles autores obtiveram mostraram que as misturas de CS<sub>2</sub> - C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> se comportam como misturas homogêneas [93]. Isto é um dado importante pois indica a troca das moléculas de C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> por moléculas de CS<sub>2</sub> de forma homogênea em todo volume do líquido a medida que a solução vai sendo diluída. Naquele trabalho, os autores também calcularam as funções de distribuição angular que medem as correlações orientacionais em termos dos ângulos entre os eixos principais de simetria das moléculas e fornecem uma descrição detalhada da estrutura local dos líquidos. Os resultados daquele artigo mostraram que a configuração preferencial na primeira camada de solvatação dos pares CS<sub>2</sub> - C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> é perpendicular, isto é, o eixo de rotação  $C_{\infty}$  do CS<sub>2</sub> (que passa no centro dos átomos de enxofre e do carbono) fica numa direção perpendicular ao plano sobre o qual se localizam os átomos que formam a molécula

$C_6H_6$ , como esquematizado na figura 4.18(a). A distância entre os centros de massa do  $CS_2$  e do  $C_6H_6$  nesta configuração para a primeira camada de solvatação é de 5,1 Å [93]. Porém, os pares  $CS_2$ - $C_6H_6$  que ficam mais próximos, chegando a distâncias de 3,2 Å [93], se conformam preferencialmente de forma paralela, isto é, o eixo  $C_\infty$  do  $CS_2$  fica paralelo ao plano da molécula de  $C_6H_6$ , como esquematizado na figura 4.18(b). Em um



**Fig. 4.18:** Configurações otimizadas para os pares interagentes  $C_6H_6$ - $CS_2$ . Retirado de [94].

trabalho teórico, Silveira *et al.* [94] realizaram um cálculo *ab initio* para determinar a energia de estabilização e as configurações entre os pares de moléculas  $C_6H_6$ - $CS_2$ , onde obtiveram como resultado a configuração paralela como a que mais minimiza a energia. Considerando a temperatura ambiente, a distribuição de Boltzmann indica que a configuração mais provável é a paralela com 40,5% dos pares de moléculas tomando esta configuração, 6,9% a configuração perpendicular e o restante com outras configurações. Naquele trabalho, os autores também calcularam a densidade eletrônica das moléculas  $CS_2$  e  $C_6H_6$  quando elas se encontram na configuração que minimiza a energia e, ocorrendo um deslocamento de cargas, qual o dipolo associado. A análise indica a existência de interações eletrostáticas entre as moléculas que provocam uma transferência de cargas do  $CS_2$  para o  $C_6H_6$ . Isto implica que o  $C_6H_6$  apresenta uma densidade de cargas negativa enquanto que a molécula  $CS_2$  fica com uma densidade positiva, aparecendo um dipolo da ordem de 0,18 D. Tendo em vista os dados mencionados acima, a explicação para a alteração do espectro associado à resposta temporal

da dinâmica molecular que aparece nas misturas se deve à configuração paralela de primeiros vizinhos dos pares  $C_6H_6 - CS_2$  e, nas misturas com o poliestireno, devido à interação do  $CS_2$  com os anéis aromáticos que formam os monômeros da estrutura polimérica. Seguindo a nossa hipótese inicial de que a alteração da dinâmica do  $CS_2$  é que está sendo analisada à medida que a concentração de  $C_6H_6$  vai aumentando, o que acontece é a mudança do ambiente molecular que circunda o  $CS_2$  quando se adicionam moléculas de  $C_6H_6$ , as quais, além de apresentarem um quadrupolo aproximadamente três vezes maior do que o do  $CS_2$ , tendem a formar estruturas que produzem interações intermoleculares mais intensas e diversas. Desta forma, o potencial intermolecular dentro da qual a molécula de  $CS_2$  executa o movimento de libração, isto é, a “caixa” de potencial, determinada pelas moléculas vizinhas torna-se anisotrópica devido à reposição de moléculas de  $CS_2$  por moléculas de  $C_6H_6$ . Mesmo que para o  $CS_2$  puro a configuração estrutural não seja muito diferente daquela das misturas, isto é, alinhamento perpendicular para a primeira camada de solvatação e paralelo com os vizinhos mais próximos, não existe a formação de uma estrutura dipolar tão intensa e, portanto, o potencial intermolecular tende a ser menos anisotrópico. *A priori*, não podemos afirmar que a geração de um potencial anisotrópico implique uma frequência de libração mais alta. Porém, os resultados experimentais mostram que é isto o que acontece, levando à conclusão de que as interações intermoleculares são mais intensas para as misturas de  $CS_2$  com  $C_6H_6$  em relação ao  $CS_2$  puro. A tabela 4.11 apresenta a diferença entre os parâmetros obtidos para os espectros ponderados e medidos, mostrando que a diferença maior ocorre para a fração molar do benzeno igual 0,2, para a qual existe uma molécula de  $C_6H_6$  para um grupo de cinco moléculas  $CS_2$ . Como discutido anteriormente, as misturas de  $CS_2 - C_6H_6$  são homogêneas o que garante, para esta fração molar, que qualquer molécula de  $CS_2$  sempre terá uma vizinha  $C_6H_6$  com a qual tenderá a interagir com uma configuração paralela, gerando um potencial anisotrópico. À medida que a concentração de  $C_6H_6$  vai aumentando, as moléculas de  $CS_2$  vão sendo cercadas, diminuído o efeito do potencial anisotrópico, o que explica o fato da fração molar 0,2 apresentar o maior deslocamento espectral. Já a largura espectral,

FM de C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	$\langle\omega\rangle_{\text{bruto}} - \langle\omega\rangle_{\text{pond.}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\Delta_{\text{bruto}} - \Delta_{\text{pond.}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
0,80	2,88	6,39
0,59	2,61	9,26
0,49	3,41	7,41
0,39	3,83	3,27
0,20	5,50	3,99

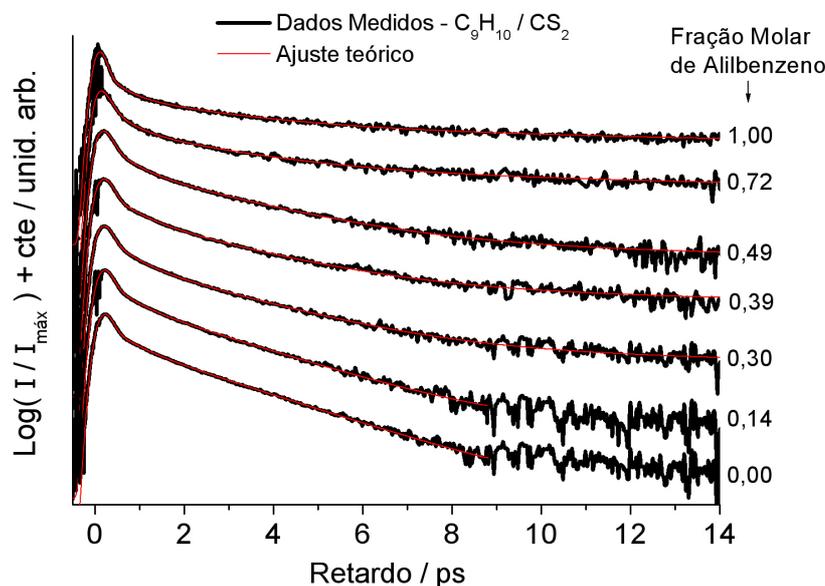
**Tab. 4.11:** Misturas de CS<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Diferença entre o primeiro momento bruto e ponderado. Idem para a largura espectral.

que mede a não-homogeneidade de potenciais intermoleculares dentro do líquido, tem uma tendência a aumentar para as concentrações de fração equimolar. Isto é esperado pelo fato de que, em misturas próximas da equimolaridade, a possibilidade de diferentes configurações entre as moléculas aumenta, levando a uma distribuição maior de potenciais intermoleculares, alargando, desta forma, a distribuição espectral. Somando as alterações do primeiro momento com as alterações da largura espectral nota-se que as frações molares 0,49 e 0,59 são as que apresentam o espectro mais deformado, o que também pode ser visto na figura 4.17.

Os resultados para as misturas de CS<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> fundamentam e também servem para explicar os resultados para as misturas de CS<sub>2</sub>-PS, pois nestas a interação se dá entre as moléculas de CS<sub>2</sub> com os anéis aromáticos que fazem parte das cadeias poliméricas do PS. Pelo fato do sinal EKO-RT do PS ser muito pequeno não conseguimos obter um espectro com uma boa relação sinal/ruído para realizar a análise comparativa. Porém, conhecendo os resultados obtidos por espalhamento Rayleigh des-polarizado [92, 95], sabemos que o espectro não difusivo do PS é bastante semelhante ao espectro do benzeno puro. Assim, podemos assegurar que as alterações espectrais apresentadas na figura 4.14 (e de forma quantificada apresentadas na tabela 4.8) refletem a mudança da dinâmica molecular das moléculas do CS<sub>2</sub> devido à presença do PS. Estes resultados mostram, equivalentemente às misturas CS<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, que ocorre um

deslocamento do primeiro momento da distribuição espectral para frequências mais altas. Além disto, também ocorre um aumento na largura espectral da distribuição, sendo que ela é da ordem de 30% superior às larguras espectrais para as misturas de  $\text{CS}_2$  -  $\text{C}_6\text{H}_6$  para as mesmas frações molares. Isto pode ser explicado devido a estrutura polimérica que apresenta longas cadeias (como se fossem espinhas dorsais) às quais estão presos e “dependurados” os anéis aromáticos com os quais as moléculas de  $\text{CS}_2$  interagem. Como estes anéis não estão livres para se acomodarem dentro do líquido, a tendência é que a não-homogeneidade, que mede a distribuição de potenciais dentro dos quais libram as moléculas de  $\text{CS}_2$ , seja maior nestas misturas. Também é notável que a maior mudança espectral ocorra para a mistura de fração molar 0,52 na qual existe uma molécula de  $\text{CS}_2$  para cada estireno (monômero do poliestireno), diferentemente das misturas com o benzeno nas quais o maior deslocamento se dá para a fração molar 0,2. Mas isto se deve ao fato de estarmos analisando o sinal bruto, pois se olharmos a alteração relativa entre os espectros brutos para as diferentes frações molares no caso das misturas com o benzeno notaremos que o maior salto também se dá para a fração molar 0,49, mas não com a mesma amplitude das alterações para mistura com o PS. Concluimos, com isto que o fato do anel aromático estar preso à cadeia polimérica introduz modificações estruturais que alteram os potenciais intermoleculares que, por sua vez, refletem-se nos resultados obtidos com a técnica EKO-RT.

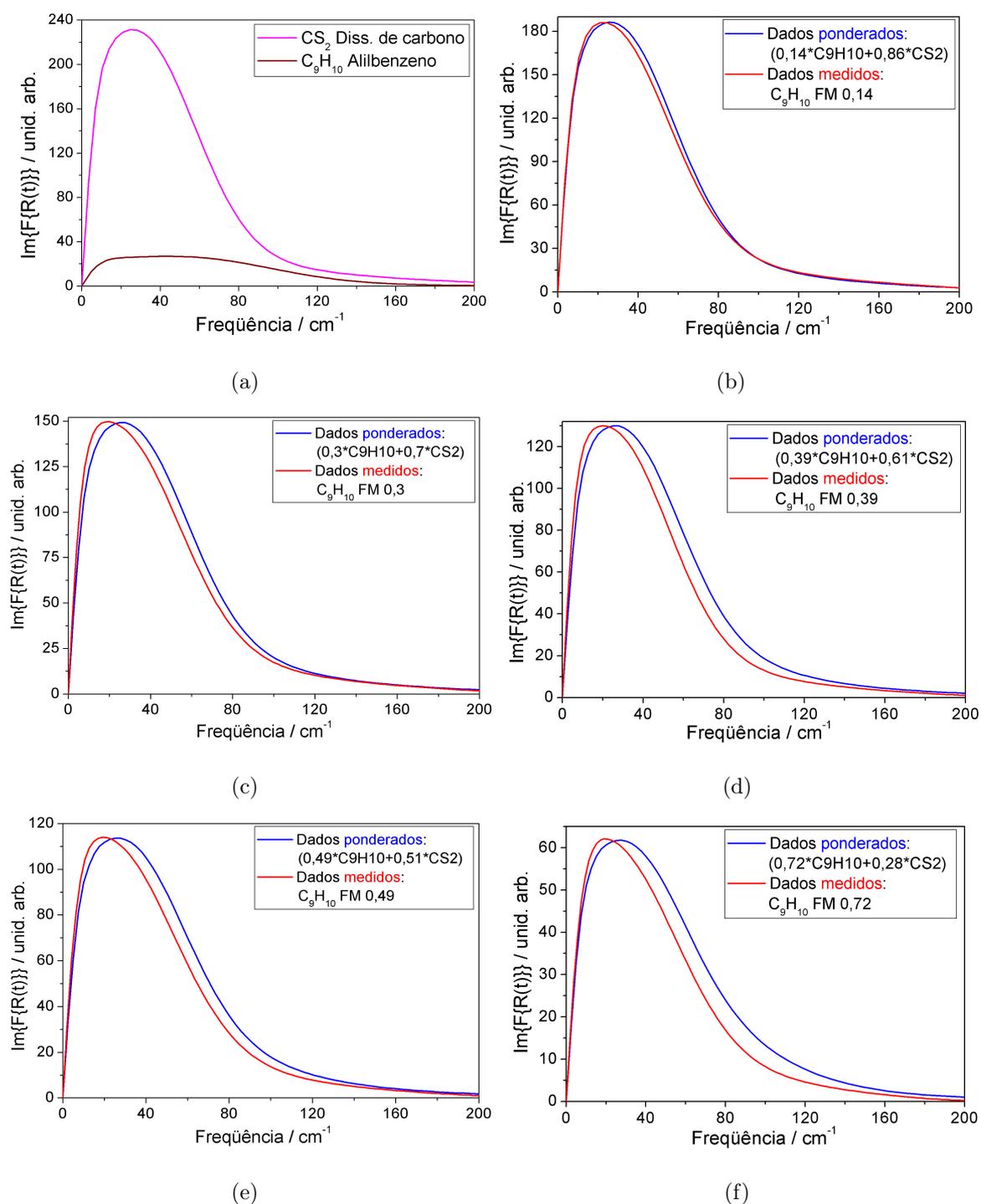
Por último, vamos analisar os resultados para a molécula alilbenzeno, a qual não apresenta dados publicados quanto à sua dinâmica molecular ou mesmo estudos das propriedades estruturais moleculares por simulação computacional. A figura 4.19 apresenta as medidas obtidas através da técnica EKO-RT para as misturas e também para os líquidos puros, juntamente com os ajustes. As curvas foram deslocadas verticalmente para facilitar a visualização do processo de relaxação. Os resultados para a fração molar 0,14 e o  $\text{CS}_2$  puro só foram ajustadas até um retardo de 8 ps pois a partir deste ponto a relação sinal ruído se torna muito ruim. Como foi discutido anteriormente, esta molécula tem dois tempos de relaxação difusiva. A tabela 4.12 apresenta a evolução destes tempos para concentrações crescentes de  $\text{CS}_2$  nas mistu-



**Fig. 4.19:** Medidas EKO-RT para as misturas CS<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>, juntamente com seus respectivos ajustes. As curvas foram deslocadas verticalmente para uma melhor visualização.

ras. Para o tempo difusivo mais curto, nota-se um comportamento semelhante ao que acontece para as misturas CS<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, devido à alteração da viscosidade do meio. A quantidade de amostra à qual tivemos acesso era muito reduzida e não foi possível realizar a medida de viscosidade das misturas. Comparando esta molécula com outras de estrutura semelhante concluimos que a viscosidade do C<sub>9</sub>H<sub>10</sub> é maior que a do CS<sub>2</sub> e, portanto, ocorre um aumento da viscosidade nas misturas a medida que cresce a concentração de C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>. O tempo mais longo não apresenta nenhuma tendência e se mantém praticamente constante.

Seguindo com a análise, vamos adotar o mesmo procedimento utilizado na discussão dos resultados para as misturas CS<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. A parte não difusiva vai ser investigada em termos das alterações do espectro associado à resposta temporal da dinâmica molecular comparativamente ao espectro obtido ponderando-se as distribuições espectrais dos líquidos puros, com o peso determinado pelas frações molares. A figura 4.20 apresenta estes resultados, que são surpreendentes quando comparados aos resultados para as misturas CS<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Para quantificar a mudança espectral, calculamos o pri-



**Fig. 4.20:** O gráfico (a) mostra os espectros associados à dinâmica molecular para os líquidos puros. Os outros gráficos mostram os espectros (-) para as diferentes frações molares (FM) juntamente com o espectro ponderado da mistura ideal (-).

FM de C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	$\tau_{d1}$ (ps)	A <sub>d1</sub>	$\tau_{d2}$ (ps)	A <sub>d2</sub>
1,00	2,33 ± 0,03	0,005	30,67 ± 0,60	0,0018
0,72	2,25 ± 0,04	0,008	30,00 ± 0,67	0,0016
0,49	2,12 ± 0,05	0,013	31,14 ± 0,73	0,0007
0,39	2,07 ± 0,03	0,014	31,40 ± 0,91	0,0007
0,30	1,99 ± 0,02	0,017	30,67 ± 1,02	0,0004
0,14	1,79 ± 0,03	0,025	31,81 ± 1,51	0,0002
0,00	1,75 ± 0,02	0,034	-	-

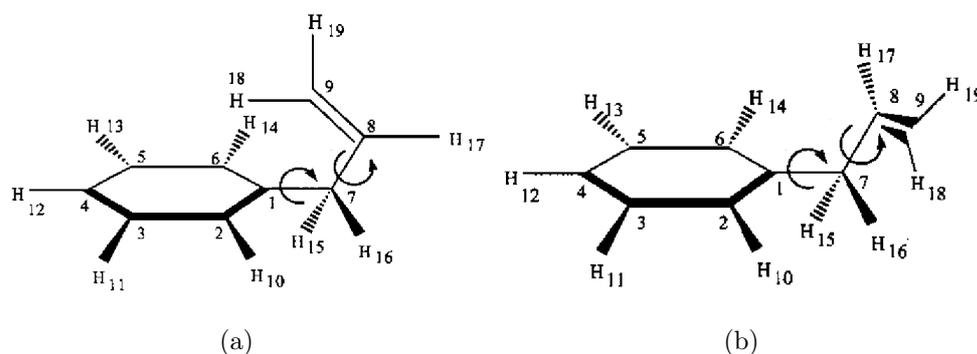
**Tab. 4.12:** Tempo difusivo,  $\tau_d$ , para misturas de CS<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>.

meiro momento e a largura total a meia altura. Os resultados estão na tabela 4.13. Estes dados mostram que a frequência,  $\langle\omega\rangle_{\text{bruto}}$ , para todas as misturas está abaixo do valor esperado para os espectros ponderados. É realmente muito interessante este resultado pois, apesar do espectro para o alilbenzeno puro ser semelhante ao espectro do benzeno puro, os espectros para as misturas se alteram de forma contrária. A explicação que vamos propor para estes resultados se baseia novamente em termos das configurações de interação que se estabelecem entre as moléculas nestas misturas. Como o alilbenzeno pode ser descrito como sendo um anel aromático com um prolongamento de um grupo alil, espera-se que este grupo não se mantenha fixo. Na realidade ocorre uma movimentação que leva o grupo alil a se acomodar em diferentes posições que, por sua vez, minizam a energia desta molécula. Num trabalho recente [96], através de medidas usando a técnica de fluorescência induzida por laser, aplicada a um jato supersônico em expansão, foram detectados dois isômeros conformacionais do alilbenzeno. Cálculos de química quântica *ab initio* [96], mostram que as duas conformações, esquematizadas na figura 4.21, têm uma separação energética da ordem de 2,84 kJ/mol e, portanto, podem ocorrer a temperatura ambiente. Numa das conformações, o grupo alil se curva sobre o plano do benzeno e o último átomo de hidrogênio, H<sub>18</sub>, se coloca aproximadamente sobre a nuvem eletrônica  $\pi$  do anel aromático, como mostrado na figura

FM de C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	$\langle\omega\rangle_{\text{bruto}}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\langle\omega\rangle_{\text{pond.}}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta_{\text{bruto}}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta_{\text{pond.}}$ (cm <sup>-1</sup> )
1,00	63,23	-	99,11	-
0,72	45,03	50,99	58,10	67,07
0,49	44,59	48,12	56,82	62,66
0,39	42,96	47,37	55,97	61,66
0,30	44,70	46,83	57,10	60,95
0,14	46,10	46,50	57,82	60,24
0,00	43,36	-	50,57	-

**Tab. 4.13:** Primeiro momento,  $\langle\omega\rangle$ , e largura espectral total a meia altura,  $\Delta$ , para as distribuições espectrais das misturas de CS<sub>2</sub> - C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>.

4.21(a). A outra conformação é obtida por uma rotação do grupo etil em torno dos



**Fig. 4.21:** Conformações preferenciais para a molécula alilbenzeno. Retirado de [96].

carbonos C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub> por 120°, como pode ser visto na figura 4.21(b). Para esta molécula, não temos outras informações estruturais. O que os resultados da tabela 4.14 mostram é que o primeiro momento da distribuição aparece deslocado para frequências inferiores ao que se espera para a mistura ponderada. Isto significa, assumindo a hipótese de que estamos observando a alteração da dinâmica do CS<sub>2</sub>, que estas moléculas libram com uma frequência principal menor do que a prevista para o sistema puro. Pelas discussões apresentadas anteriormente, o potencial intermolecular que é estabelecido pelas moléculas circundantes a uma molécula de CS<sub>2</sub> em particular deve estar se tornando menos

FM de C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	$\langle\omega\rangle_{\text{bruto}} - \langle\omega\rangle_{\text{pond.}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\Delta_{\text{bruto}} - \Delta_{\text{pond.}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
0,72	-5,96	-8,97
0,49	-3,53	-5,84
0,39	-4,41	-5,65
0,30	-2,13	-3,85
0,14	-0,40	-2,82

**Tab. 4.14:** Misturas de CS<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>. Diferença entre o primeiro momento bruto e ponderado. Idem para a largura espectral.

anisotrópico ou ainda mais “macio”. As forças intermoleculares médias que prendem a molécula a um certo movimento oscilatório são enfraquecidas a medida que aumenta a concentração de alilbenzeno. Para que se possa fazer uma discussão mais aprofundada deste resultado é necessário obter informações sobre a configuração das moléculas nas misturas. Esta informação é muito importante para esta mistura pois a molécula alilbenzeno é polar (0,11 D) sendo que, de forma geral, moléculas polares tendem formar uma camada de solvatação para minimizar a sua energia potencial e, neste caso especificamente, as moléculas alilbenzeno devem induzir momentos dipolares nas moléculas de CS<sub>2</sub>, o que altera bastante o potencial intermolecular. Uma das questões que nos colocamos é se continua valendo a condição de homogeneidade dentro destas misturas, o que não é óbvio em se tratando de uma mistura de moléculas apolares com moléculas polares.

---

Concluindo, este resultado serve de contraponto aos resultados anteriores evidenciando o fato de que, apesar de moléculas estruturalmente semelhantes, a resposta dinâmica em misturas pode ser bastante diferente. Os resultados deste capítulo mostraram também que a técnica EKO-RT é uma ótima ferramenta para a obtenção de informações em nível microscópico das interações moleculares, trazendo à tona comportamentos dinâmicos muito interessantes, que podem ser explicados por uma teoria de movimento coerente libracional. A mudança na forma de interação entre as moléculas leva a alterações no potencial intermolecular dentro do qual as moléculas libram o que, por sua vez, se reflete no espectro intermolecular.

## 5. MODELAMENTO DE LUZ INCOERENTE

Neste capítulo, vamos discutir a aplicação de técnicas de modelamento de pulsos curtos a feixes de luz incoerente, na qual a relação de fase entre as componentes espectrais é aleatória. Inicialmente, pretendemos apresentar, de forma resumida, alguns conceitos e esquemas experimentais usados para executar o modelamento de pulsos curtos, na qual a principal ferramenta é o modelador de pulsos (*pulse shaper*). Após apresentar a montagem experimental e descrição teórica do trabalho, passamos a discutir os resultados que foram obtidos usando a técnica de espalhamento forçado de luz sobre uma grade transiente. Esta técnica é comumente aplicada em trabalhos que estudam relaxações temporais em sistemas atômicos e moleculares, usando luz incoerente. O modelamento é feito quando se altera a fase ou a amplitude espectral dos pulsos que formam a grade transiente. Como os pulsos são gêmeos, isto é, são resultantes de um único feixe através de um divisor de feixes, o que se altera é a fase entre as mesmas componentes espectrais que compõem os dois pulsos. O resultado é testado por um terceiro feixe, que é espalhado pela grade formada no meio material, e irá refletir as alterações introduzidas na fase e/ou amplitude espectral dos feixes formadores da grade.

### 5.1 Introdução

Na década de 1990, ocorreu o surgimento da femtoquímica, com os trabalhos pioneiros de Ahmed Zewail [34,35] que, como o próprio nome diz, abriu a era da química

na escala de femtossegundos. Nestes trabalhos, acessa-se diretamente a informação da dinâmica resolvida no tempo, em nível atômico e molecular, sem passar por análises de larguras de linhas espectrais, da qual se obtinha a informação indiretamente. Isto foi possível com o desenvolvimento da tecnologia de geração de pulsos cada vez mais curtos, passando de nanosegundos para picosegundos e chegando finalmente na escala de femtossegundos. Esta tecnologia abriu a possibilidade de resolver temporalmente os principais mecanismos de interação, subjacentes à reestruturação molecular em reações químicas. A questão seguinte à geração de pulsos curtos foi a de modelar estes pulsos de forma específica a otimizar processos de interação do campo eletromagnético com a matéria. Desta forma, surgiu a tecnologia de modelamento de pulsos de femtossegundos baseada na alteração da amplitude e/ou fase das componentes espectrais e que está associada a aplicações em áreas bastante diversificadas, que vão desde o controle coerente até comunicações [7–9]. Já se encontra uma vasta literatura a respeito do assunto, mostrando resultados em vários tipos de sistemas, com as mais variadas técnicas. Talvez os resultados mais interessantes, que foram obtidos principalmente devido ao modelamento de pulsos, estejam relacionados ao controle coerente de processos físicos e químicos. O controle coerente de pulsos de femtossegundos baseia-se na habilidade de projetar (ou modelar) um campo eletromagnético de forma específica. Esse modelamento é obtido pela modulação da fase e/ou amplitude das componentes espectrais e que determinam a forma temporal do pulso curto, usando um modelador adequado. Isto torna-se possível pelo fato de existir uma relação de fase bem definida entre os comprimentos de onda que compõem a banda espectral dos pulsos de femtossegundos. Fontes de luz coerente têm sido usadas em esquemas de controle que exploram efeitos de interferência quântica para determinar (dirigir) o produto (resultado) de processos fotoquímicos. Existem diferentes formas de executar o controle através do modelamento de pulsos, dos quais podemos citar alguns: i) método de controle da fase, proposto por Brumer e Shapiro [97], no qual, dentro da banda espectral do pulso existem comprimentos de onda ressonantes com uma certa transição, por um ou mais fótons. Neste caso, o resultado vai depender da relação de fase entre os comprimentos

de onda; ii) controle no domínio temporal, proposto por Tannor, Kosloff e Rice [98], que explora a dinâmica do sistema no estado excitado para a realização de controle; iii) controle adaptativo, proposto por Judson e Rabitz [99], no qual usa-se parte do sinal que resulta do experimento como realimentação de um algoritmo evolutivo iterativo, que em conjunto com o modelador de pulsos “redesenha” este pulso a fim de aumentar ou suprimir o sinal experimental. Já se aplicaram as diferentes formas de controle a moléculas complexas, inclusive em sistemas biológicos como, por exemplo, na determinação do fluxo de energia no complexo de coleta de luz, chamado de LH2, da bactéria *Rhodospseudomonas acidophila* [7]. Também já foram realizados experimentos envolvendo controle com modulação suave na fase do pulso, modulação com perfil específico programado ou ainda usando algoritmos de aprendizagem. São experimentos envolvendo a geração de segundo harmônico [100], excitação e transição de dois fótons em átomos [8, 40], excitação e controle de transições Raman [101], controle de reações químicas [102], compressão de pulsos [103], etc.

Por outro lado, já na década de 1980, numa série de trabalhos publicados principalmente por Morita e Yajima [3–5], mostrou-se que é possível fazer experimentos com resolução temporal de femtossegundos usando pulsos de luz incoerente. A explicação para isto se deve ao fato de que a resolução temporal não é limitada pela duração temporal do pulso, mas sim, pelo tempo de correlação da luz utilizada. Um feixe de luz temporalmente incoerente com uma banda espectral muito larga possui um tempo de correlação muito curto, pois este tempo é inversamente proporcional à largura da banda. É possível produzir, de forma relativamente fácil, este tipo de feixe com lasers de corante, bombeados, por exemplo, com os pulsos de um laser Nd:YAG. Esta descoberta fez imenso sucesso na década de 1980, pois naquela época era difícil produzir sistemas laser de banda larga que tivessem uma função de fase bem definida e fixa entre as componentes espectrais, isto é, que gerassem pulsos de femtossegundos, escala de tempo na qual os processos de relaxação em matéria condensada ocorrem. Porém, o preço a ser pago usando técnicas com luz incoerente é a dificuldade na interpretação dos resultados. Devido à natureza da interação campo-matéria ser não impulsiva, so-

mente em casos-limite é possível prever com certeza absoluta as origens dos tempos observados.

Portanto, traçando um paralelo entre as técnicas que estudam processos de relaxação ultra rápida na matéria usando pulsos de femtossegundos coerentes, com as técnicas que também estudam processos de relaxação usando luz incoerente, perguntamos se é possível traçar um paralelo semelhante entre as técnicas de modelamento de pulsos de luz coerente e incoerente. Na realidade, a questão que se coloca é ainda mais fundamental: existe a possibilidade de modelar pulsos de luz incoerente e, uma vez que a resposta for positiva, como realizar tal modelamento? O que encontramos na literatura foram trabalhos que fornecem evidências de que é possível realizar modelamento de luz incoerente [14]. Os trabalhos [9, 12] são voltados especificamente para a área de telecomunicações e os resultados apresentados provêm de uma técnica linear. Aqueles autores mediram a correlação cruzada entre dois feixes, usando para isto um interferômetro de Michelson e mostraram que a figura de coerência dos pulsos pode ser alterada. Já os trabalhos [10, 11, 13] mostraram que o modelamento de pulsos incoerentes também possui papel importante em esquemas de acesso múltiplo por divisão de código óptico (CDMA óptico), baseados na codificação de luz incoerente de banda larga. O CDMA óptico é ferramenta fundamental quando o objetivo é obter taxas de Terabit em redes de banda larga, o que leva à redução de custos sob vários aspectos em redes ópticas. Os trabalhos de Gouët *et al.* [11, 13] foram dirigidos à verificação da habilidade de gravação de hologramas com fase espectral codificada objetivando a demonstração de armazenameto de informação em meios espectralmente seletivos, nas quais aqueles autores trabalharam com funções de fase semelhantes às que vamos usar no nosso trabalho.

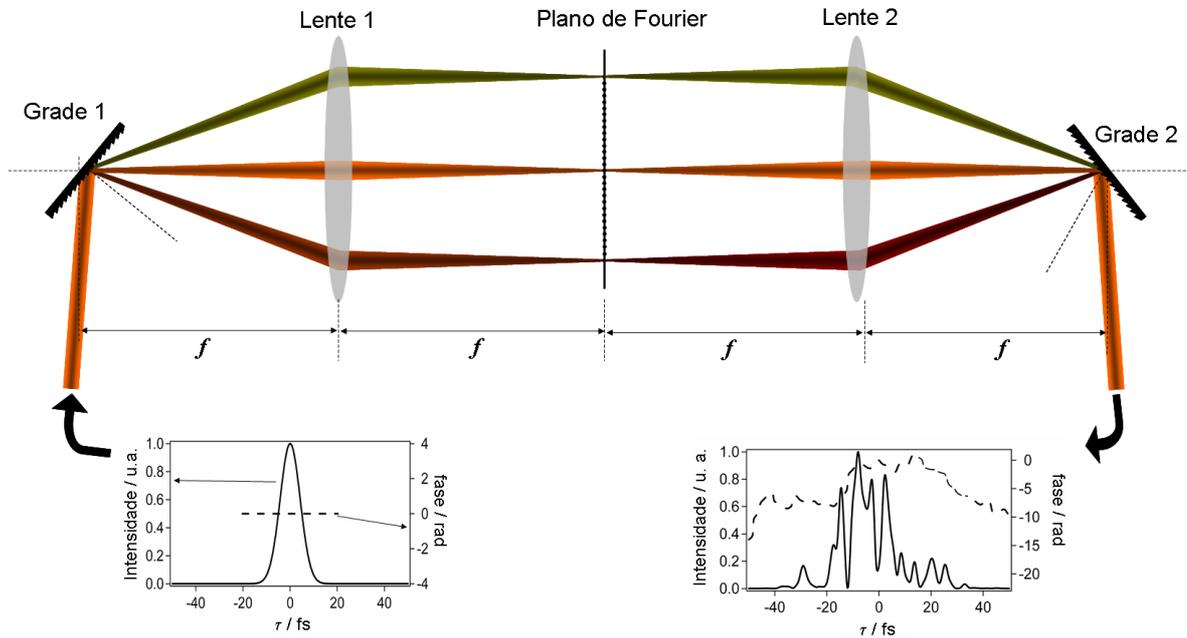
É necessário atentar para uma diferença fundamental entre realizar modelamento de pulsos coerentes e incoerentes. No primeiro caso, como existe uma relação de fase bem definida e fixa entre as componentes espectrais do pulso, fala-se no modelamento da fase e/ou amplitude de um único pulso e pode-se medir a alteração gerada no pulso medindo a autocorrelação de intensidade, por exemplo. No caso da luz incoerente,

a relação de fase entre as componentes espectrais de um feixe é totalmente aleatória, ou seja, não tem significado em introduzir uma alteração na relação de fase pois ela vai continuar aleatória. Medindo a autocorrelação, iremos obter sempre o mesmo tempo de correlação, independente da mudança feita na relação de fase das componentes espectrais. Porém, a relação de fase entre as mesmas componentes espectrais dos feixes gêmeos gerados a partir de um divisor de feixes é fixa e determinada. Neste caso, introduzindo uma alteração sobre a relação de fase de um dos feixes, altera-se o sinal que é proveniente da correlação cruzada dos feixes. Isto significa que estamos modelando a função de correlação dos feixes de luz incoerente. De fato, estamos trabalhando com a coerência que está disponível em outra dimensão para estes pulsos, ou seja, a coerência espacial das frentes de onda. Por isto, os efeitos observados se devem à formação de grades em meios materiais, que será alterada modelando a fase espectral relativa dos feixes.

Neste capítulo, vamos apresentar os primeiros resultados de modelamento de pulsos de luz incoerente aplicado a uma técnica não linear de terceira ordem, que resulta na correlação cruzada de intensidade. Esta técnica se baseia na formação de uma grade transiente no meio material, que pode ser de população ou de coerência e, dependendo do modelamento que é feito, podemos alterar esta grade de forma conveniente. Na próxima seção vamos discutir a realização do modelamento de pulsos de luz incoerente e também a montagem experimental da técnica de espalhamento forçado de luz e do modelador usado para obter os resultados.

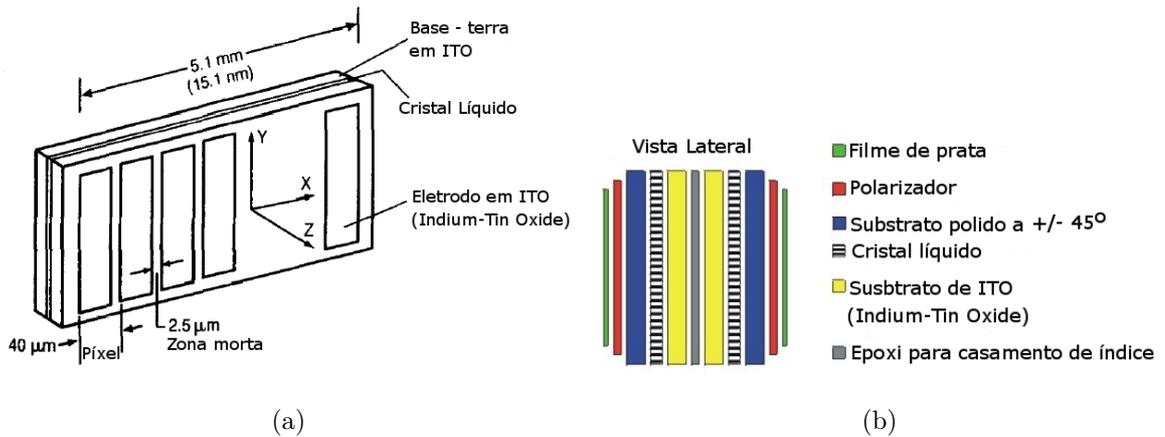
## 5.2 O Modelador de Pulsos

O componente principal para a execução do modelamento de pulsos é o modelador [104, 105]. A montagem típica de um modelador é apresentada na figura 5.1, na qual foram traçados somente alguns feixes com ângulos exagerados no sentido de ilustrar o efeito dos elementos que compõem o sistema. Esta montagem consiste de duas grades de difração e duas lentes convergentes de mesma distância focal. Ela também é



**Fig. 5.1:** Esquema da montagem experimental de um modelador do tipo  $4-f$ .

chamada de montagem  $4-f$  ou ainda compressor de pulsos com dispersão nula. Os dois nomes se justificam pois o ponto zero de alinhamento é aquele no qual a montagem não introduz nenhuma dispersão, ou de forma equivalente, quando todos os componentes se localizam, um em relação ao outro, pela distância focal das lentes. A grade de difração 1 dispersa angularmente a banda espectral do pulso de entrada sobre a lente 1 que, localizada a uma distância focal da grade 1, focaliza os diversos comprimentos de onda sobre o plano focal desta. O conjunto grade + lente tem, então, o efeito de dispersar espacialmente os diversos comprimentos de onda sobre o plano focal da lente, que também é chamado de plano de Fourier, pelo fato deste processo ser equivalente a uma transformada de Fourier. No plano de Fourier deve ser colocado o elemento, chamado de máscara, que irá alterar a fase e/ou a amplitude de cada comprimento de onda. De forma geral usa-se como máscara uma matriz de cristal líquido, com um número variado de elementos (tipicamente 128), prensada entre duas placas de vidro. Na parte interna (em contato com o cristal líquido) estão depositados filmes finos de óxido de Índio (ITO - *Indium Tin Oxide*) o qual é transparente e conduz eletricidade [104,106].



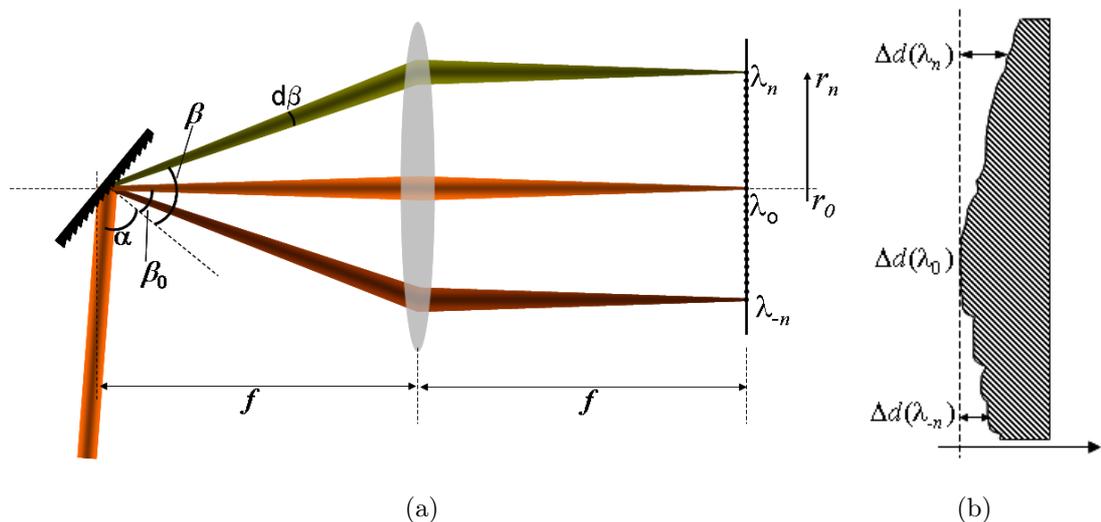
**Fig. 5.2:** (a) Dimensões típicas de uma máscara de cristal líquido e (b) vista lateral da máscara explicitando as diversas camadas de sua composição. Retirado de [104, 106].

A figura 5.2(a) mostra as dimensões típicas de uma máscara de cristal líquido. Já a figura 5.2(b) apresenta a vista lateral da máscara, explicitando as diversas camadas que a compõem. Aplicando tensões sobre os diversos pixels da matriz, gera-se um alinhamento do cristal líquido o que leva a uma alteração do índice de refração. Para completar o processo de alteração da fase ou amplitude são usados polarizadores na entrada e saída da máscara. Na seqüência, a lente 2 faz o processo inverso e focaliza os diversos comprimentos de onda sobre um ponto da grade de difração 2 que recompõe o feixe na saída do sistema. Desta forma, o alinhamento inicial do modelador, quando nenhum elemento é colocado no plano de Fourier, é aquele em que se recupera um pulso idêntico ao pulso de entrada.

A montagem que utiliza a máscara de cristal líquido, chamada de modelador de luz por dispersão espacial (*Spatial Light Modulator*, SLM), não é o único tipo de modelador. Existem outros modeladores dos quais vamos citar apenas dois, quais sejam, acusto-ópticos (*Acousto-Optical Modulator*, AOM) [107] e espelhos deformáveis (*Micro-Machined Deformable Mirror*, MMDM) [108]. Cada um destes sistemas tem suas vantagens e desvantagens. Por exemplo, o SLM e o AOM fornecem uma modulação tanto da fase quanto da amplitude de forma eficiente em uma única passagem do pulso

pelo modelador. O SLM também apresenta como vantagens a possibilidade de uso de um grande número de variáveis controláveis e mudança de fase abrupta entre os pixels vizinhos. Como desvantagem podemos citar o fato do SLM ser relativamente caro, o que nos impossibilitou de usar uma montagem destas e, também, pelo fato de ser um sistema com pixels discretos, existem regiões entre os pixels que são zonas “mortas”, como mostrado na figura 5.2(a). Como não tivemos acesso a nenhuma destas montagens, a solução que encontramos foi usar filmes depositados sobre lâminas (como vamos discutir na próxima seção) com uma espessura bem definida, introduzindo desta forma, uma fase determinada pela espessura do salto impresso sobre a lâmina. Isto limita as possibilidades quanto a diferentes funções de fase pois, dependendo da variação a ser introduzida (por exemplo,  $\pi$ ,  $\pi/2$ , etc) é necessário refazer o filme com diferentes espessuras. Além disso, a criação de funções diferentes não é trivial, sendo que nos limitamos a casos simples.

A forma como montamos o modelador está esquematizada na figura 5.3(a). Esta montagem também é conhecida como  $4f$  dobrada e é usada para máscaras por



**Fig. 5.3:** (a) Esquema da montagem do modelador.  $\alpha$  é o ângulo de incidência do feixe sobre a grade e  $\beta$  é o ângulo de difração. (b) Ilustração de uma máscara por reflexão.

reflexão ao invés de máscaras por transmissão. O alinhamento inicial do sistema é feito colocando-se um espelho no plano de Fourier. Para desacoplar o feixe na saída do

modelador inclinamos levemente o espelho fazendo com que o feixe volte numa altura um pouco diferente do feixe de entrada. Na figura 5.3(a) também aparecem os diversos parâmetros necessários para o cálculo da dispersão do conjunto grade + lente (ângulos e distâncias, que estão em proporções exageradas só para ilustrar). O feixe incide sobre a grade com um ângulo  $\alpha$ , em relação à normal da grade, e difrata em torno de um ângulo  $\beta_0$ , assumindo a primeira ordem de difração. Como o feixe incidente possui uma banda espectral larga, vai ocorrer a dispersão angular dos diversos comprimentos de onda em torno do ângulo  $\beta_0$ , na qual exemplificamos um dos feixes com o ângulo  $\beta$ . Como a separação entre a grade e a lente é igual à distância focal, ocorrerá a focalização dos diversos comprimentos de onda ao longo de uma linha no plano focal da lente. Portanto, podemos associar uma distância,  $r_n$ , para cada comprimento de onda a partir do comprimento de onda central, localizado em  $r_0$ . Na figura 5.3(b) está um exemplo ilustrativo de uma lâmina com uma certa deposição de material refletor. A variação de fase introduzida para cada comprimento de onda vai ser dada pela expressão:

$$\Delta\phi(\lambda_n) = 2 \cdot 2\pi \frac{\Delta d(\lambda_n)}{\lambda_n}, \quad (5.1)$$

onde  $\Delta d(\lambda_n)$  é a diferença de caminho óptico relativa entre os diversos comprimentos de onda, representado pela linha tracejada e que pode ter sua posição escolhida de forma arbitrária. O comprimento de onda em função do deslocamento lateral sobre a lâmina pode ser aproximado por uma expansão em primeira ordem:

$$\lambda_n = \lambda_0(r_0) + \left. \frac{d\lambda}{dr} \right|_{r_0} (r_n - r_0), \quad (5.2)$$

onde  $d\lambda/dr$  é a dispersão espacial do conjunto grade + lente. Este é o termo que precisamos encontrar. Para tal é necessário reescrever esta derivada em termos de outras derivadas, a cujos valores temos acesso. Aplicando a regra da cadeia para a derivação, chegamos imediatamente à seguinte expressão:

$$\frac{d\lambda}{d\beta} = \frac{d\lambda}{dr} \frac{dr}{d\beta} \iff \frac{d\lambda}{dr} = \underbrace{\frac{d\lambda}{d\beta}}_{(a)} \underbrace{\frac{d\beta}{dr}}_{(b)} \quad (5.3)$$

A derivada (a) pode ser obtida a partir da equação da grade de difração, que é bem conhecida e dada por:

$$l(\sin \alpha + \sin \beta) = m\lambda , \quad (5.4)$$

onde  $1/l$  é a frequência espacial de linhas da grade,  $m$  é a ordem da difração,  $\alpha$  é o ângulo de incidência do feixe sobre a grade (ver figura 5.3(a)) e  $\beta$  é o ângulo de difração. Fazendo a derivada da equação (5.4), obtemos a seguinte expressão para a dispersão da grade em função do comprimento de onda:

$$\left. \frac{d\beta}{d\lambda} \right|_{\lambda=\lambda_0} = \frac{m}{l \cos \beta} = \frac{\sin \alpha + \sin \beta}{\lambda \cos \beta} \Big|_{\lambda=\lambda_0} , \quad (5.5)$$

onde, na última passagem, usamos novamente a equação da grade. A derivada (b) da expressão (5.3) pode ser obtida se notarmos que existe uma relação entre a coordenada lateral,  $r_n$ , a distância focal,  $f$ , e o ângulo de difração,  $\beta$ . Esta relação pode ser escrita como:

$$\tan(\beta - \beta_0) = \frac{r_n}{f} . \quad (5.6)$$

Tomando a derivada em relação à  $\beta$ , obtemos que:

$$\left. \frac{dr}{d\beta} \right|_{\beta_0} = f . \quad (5.7)$$

Juntando estas informações, obtemos a derivada desejada, que é dada por:

$$\left. \frac{d\lambda}{dr} \right|_{\lambda_0} = \left. \frac{l \cos \beta}{f} \right|_{\beta_0(\lambda_0)} = \frac{l \cos \beta_0}{f} . \quad (5.8)$$

O valor de  $\beta_0$  foi obtido a partir da equação (5.4) usando o valor de  $\alpha \approx 85^\circ$ , medido na montagem do laboratório. A distância focal da lente era de  $f = 200$  mm e a frequência espacial de linhas da grade de difração era  $1/l = 2400$  /mm. Com estes valores, chegamos a uma dispersão dada por:

$$\frac{d\lambda}{dr} = 1,88 \text{ nm/mm} . \quad (5.9)$$

A banda espectral do laser de corante com o qual trabalhamos tinha, tipicamente, uma largura total a meia altura de 9 nm. Isto quer dizer que esta banda ocupava cerca de 5 - 6 mm sobre a máscara colocada no plano de Fourier. Esta informação será necessária para fazer a simulação do sinal e verificar os dados medidos.

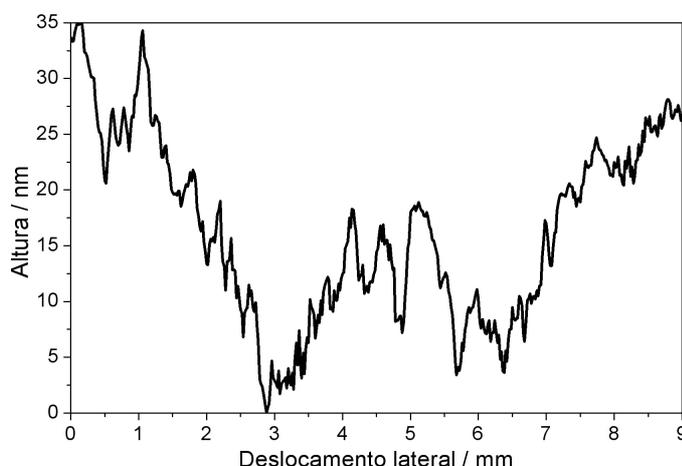


cubeta de quartzo com dimensões internas de  $10 \times 10 \times 45$  mm, contendo como meio de ganho uma mistura dos corantes Rhodamina 590, 610 e DCM, numa concentração típica que variava de  $0,5 \times 10^{-3}$  -  $0,5 \times 10^{-5}$  M em etanol. Com um ajuste adequado da mistura, obtivemos a operação do laser com uma banda espectral de emissão entre 570 - 590 nm. A cavidade tinha um tamanho de 120 mm e consistia de um espelho côncavo com distância focal de 50 mm, cubeta contendo o material de ganho e uma janela de vidro para desacoplar o feixe da cavidade (reflexão,  $R < 8\%$ ), sendo que não foi utilizado elemento de seleção espectral. O oscilador era bombeado transversalmente por um laser de estado sólido Nd-YAG (tempo do pulso de 10 ns a uma taxa de repetição de 20 Hz operando em 1064 nm) Quantel YG780 Q-Switched. Trabalhamos com o segundo harmônico deste sistema (532 nm), usando uma fração do feixe principal com energia típica na faixa 650 - 850  $\mu$ J. Este feixe, com  $\approx 15$  mm de diâmetro, foi focalizado por uma lente cilíndrica de  $f = 200$  mm. A energia de emissão do oscilador ficou em torno de 70  $\mu$ J, o que não era suficiente para a realização do experimento. Por isso usamos um estágio de amplificação, que também era bombeado transversalmente por uma parte do feixe do laser Nd-YAG com energia de 1 mJ, preparado com uma solução diluída ( $\approx 10^{-5}$  M) da mistura que compunha o meio de ganho do oscilador. O fator de amplificação da energia do oscilador ficou próxima a dois. O terceiro laser, que tinha como meio de ganho uma solução em etanol do corante DCM ( $\approx 10^{-4}$  M), foi bombeado com 600  $\mu$ J e serviu como feixe de prova na técnica. Este feixe tinha uma banda estreita e emitia num comprimento de onda de 630 nm. A energia era de aproximadamente 40  $\mu$ J.

O feixe banda larga, centrado em 580 nm, foi separado em dois com um divisor de feixes. Os dois novos feixes seguiam por caminhos diferentes, sendo que um passava por uma linha de retardo formada por um canto de cubo montado sobre um translador micrométrico. No canto de cubo, a altura do feixe foi alterada. Isto era necessário, pois o outro feixe que entrava no modelador voltava com uma altura diferente, para que pudesse ser refletido por um espelho colocado logo acima do feixe de entrada. O modelador, descrito na seção 5.2, era composto por uma grade de difração por

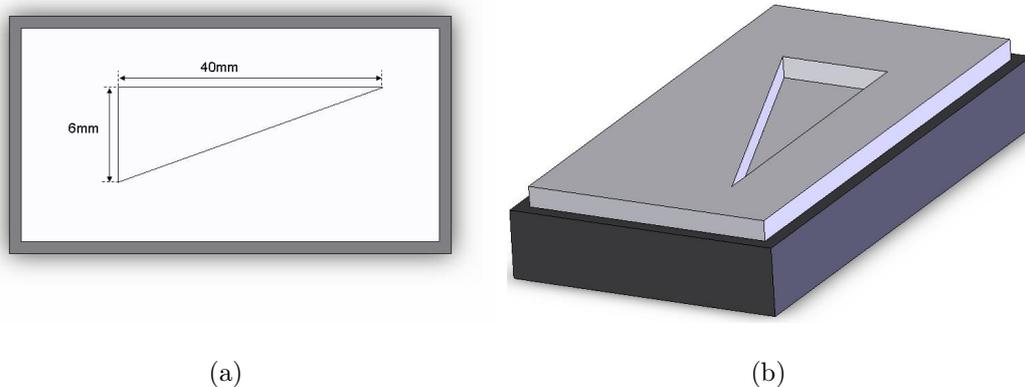
reflexão, com 2400 linhas/mm, por uma lente convergente de 200 mm de distância focal e a máscara que era usada para alterar a fase dos comprimentos de onda dispersos espacialmente no plano de Fourier. No processo de alinhamento do modelador, que será discutido na seção de resultados, usamos um espelho no lugar da máscara. Com a ajuda de espelhos, os dois feixes foram alinhados de tal forma a propagar paralelamente com uma separação de 3 mm incidindo sobre uma lente de 80 mm de distância focal. A cubeta contendo a amostra foi colocada com seu centro no ponto focal, sendo que os feixes incidiram com um ângulo de  $\approx 3^\circ$ . O feixe de prova incidiu sobre a mesma lente, a meia distância entre os feixes banda larga e 1 mm abaixo destes. Usando um anteparo, todos os feixes, exceto o feixe de sinal, foram bloqueados. Para medir o sinal usamos uma fotomultiplicadora em conjunto com um boxcar sincronizado com a frequência de repetição do laser Nd:YAG. O boxcar, por sua vez, foi ligado ao computador via conexão RS-232, através da qual ocorria a coleta dos dados medidos para os diferentes retardos temporais. A linha de retardo, que também era controlada pelo computador, possuía uma resolução temporal de 16,66 fs. O software usado para fazer as medidas e controlar a linha de retardo foi criado no ambiente de programação LabView®.

A máscara, que é o elemento colocado no plano de Fourier e que introduziu a função de fase espectral desejada, foi preparada pelo estudante de doutorado Paulo Soave. Como substrato, foi utilizada uma lâmina de silício (Wacker - prime <100>), que apresentava ótima planaridade. A informação sobre a planaridade das lâminas foi obtida através de medidas utilizando um perfilômetro com precisão de 10 Å. A figura 5.5 mostra uma varredura em uma posição qualquer sobre a superfície da lâmina, onde se nota que para um comprimento de 9 mm as variações de altura são da ordem de 35 nm. O processo de geração da máscara sobre este substrato foi executado através de dois procedimentos, aplicados de forma entrelaçada: i) deposição de filmes finos com espessura controlada, através da técnica sputtering usando um alvo de prata; ii) criação da forma da máscara através da técnica de fotolitografia. A forma que foi depositada sobre a lâmina de silício correspondeu a um triângulo reto com catetos de dimensões 6 mm e 40 mm. A lâmina com a máscara depositada está esquematizada na figura



**Fig. 5.5:** Varredura da superfície de uma lâmina de silício obtida com um perfilômetro.

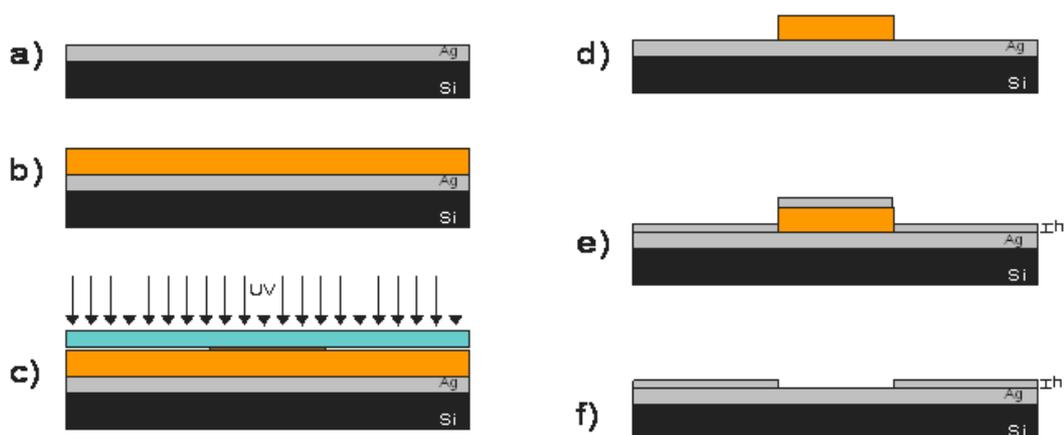
5.6(a), a qual mostra uma vista superior do substrato de silício sobre o qual foi depositado o filme fino de prata (esta é apenas uma figura ilustrativa, as dimensões não estão nas proporções corretas). Já a figura 5.6(b) mostra a vista lateral onde fica evidente



**Fig. 5.6:** Imagens ilustrativas da máscara criada sobre uma lâmina de silício. (a) Vista superior e (b) projeção lateral evidenciando a parte rebaixada, que introduz uma diferença de caminho óptico. Os tamanhos estão fora das proporções corretas.

o salto de altura no filme que foi depositado. A altura deste salto ficou em torno de 142,1 nm, o que correspondeu a uma mudança de fase igual a  $\pi$  para  $\lambda = 568,64$  nm. Detalhes da deposição de filmes por sputtering e também do processo de fotolitografia

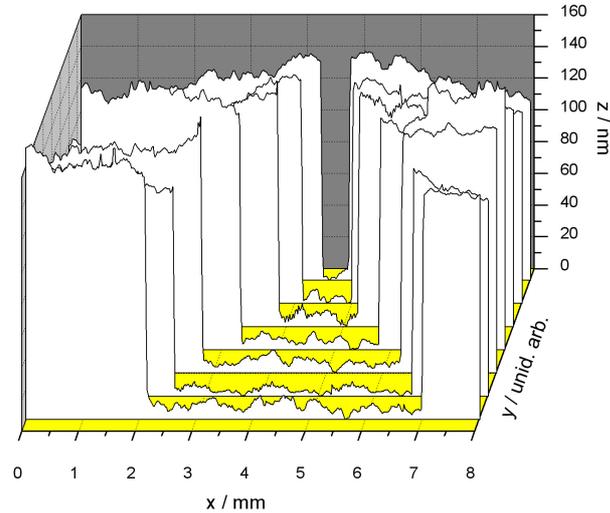
podem ser encontrados na referência [113]. Aqui vamos apresentar de forma resumida os passos que descrevem o procedimento da fotolitografia, os quais podem ser acompanhados na figura 5.7:



**Fig. 5.7:** Passos do procedimento de fotolitografia para a criação da máscara sobre a lâmina de silício. Ver texto.

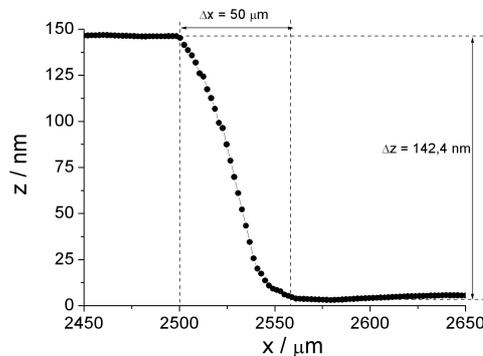
- a) realizou-se a limpeza do substrato de silício para a remoção de possíveis impurezas que pudessem atrapalhar a deposição dos filmes. Uma primeira camada de prata foi depositada por sputtering para que a superfície se tornasse a mais homogênea possível;
- b) depositou-se uma camada de fotoresiste (ma-P 1215 - MicroResist) para executar o procedimento de fotolitografia;
- c) colocou-se sobre a lâmina a máscara fotolitográfica que era, basicamente, uma lâmina de quartzo transparente sobre a qual estava depositado um filme de cromo que reproduzia o formato e as dimensões do salto que foi gerado sobre o substrato. O sistema teve que ser exposto à radiação ultra-violeta que atravessou o quartzo mas que foi absorvida pelo cromo e não incidiu sobre o fotoresiste na região com o formato desejado;
- d) revelou-se o sistema com o auxílio de um produto químico (revelador ma-D 331) que atacava a parte que ficou exposta à radiação ultravioleta;
- e) procedeu-se a deposição do filme de prata com espessura controlada;
- f) retirou-se o fotoresiste junto com a parte da camada indesejada usando acetona.

Com a máscara pronta, realizamos um conjunto de varreduras usando o perfilômetro, como pode ser visto na figura 5.8. Como não foi possível medir a posição lateral



**Fig. 5.8:** Seqüência de varreduras sobre a superfície da máscara para várias posições laterais.

entre as diferentes varreduras, a escala  $y$  não tem significado nesta figura, ou seja, as medidas neste gráfico somente respeitam a seqüência com a qual estas foram obtidas. A grande vantagem de se trabalhar com fotolitografia em conjunto com deposição de filmes finos por sputtering é a qualidade do salto impresso sobre o substrato. A figura 5.9 mostra a região de varredura da superfície da máscara na qual ocorre o salto. A transição abrupta ocorre para um deslocamento de  $50\mu\text{m}$ , o que evidencia a qualidade da máscara produzida com os procedimentos anteriormente descritos.

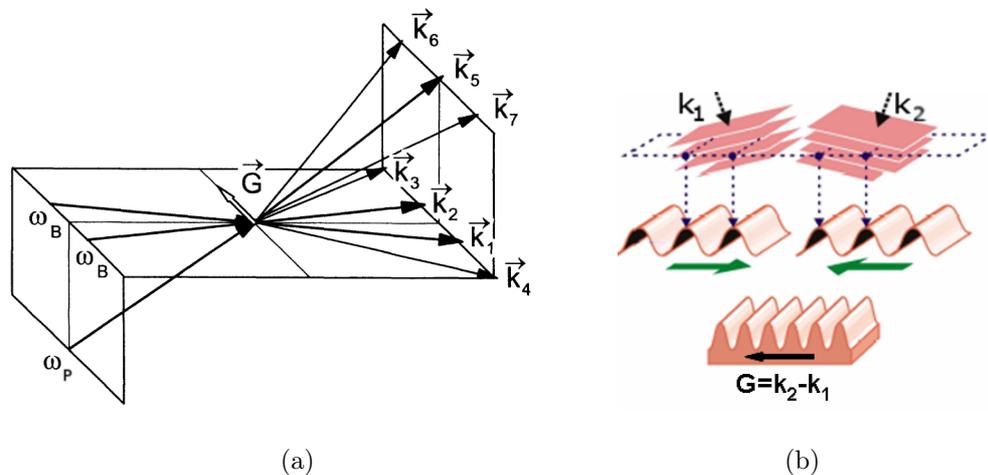


**Fig. 5.9:** Detalhe de uma varredura sobre a superfície da máscara.

### 5.3 A Técnica Espalhamento Forçado de Luz

Nesta seção vamos apresentar a base teórica para descrever os resultados que obtivemos neste experimento. A técnica que utilizamos foi o espalhamento forçado de luz, desenvolvida por Kummrow, Woggon e Lau na metade da década de 1990 [114]. Esta técnica é comumente aplicada em experimentos com luz incoerente principalmente pelo fato de apresentar um sinal de grande amplitude. A descrição teórica segue basicamente a literatura tradicional [114, 115] e, portanto, apresentamos a discussão da parte fundamental e inicial no apêndice C. Porém, a partir de certo ponto a teoria se modifica para levar em conta o modelador, sendo esta a parte que pretendemos discutir em mais detalhes.

Vamos começar descrevendo a geometria do experimento, na qual dois feixes banda larga com vetores de onda  $\mathbf{k}_1$  e  $\mathbf{k}_2$ , centrados na frequência  $\omega_B$ , incidem sobre um material como mostrado na figura 5.10(a). Na região de interferência entre os dois



**Fig. 5.10:** (a) Geometria dos feixes incidentes e dos feixes espalhados na técnica de espalhamento forçado ( $\mathbf{k}_6$  e  $\mathbf{k}_7$ ) e auto-espalhamento ( $\mathbf{k}_3$  e  $\mathbf{k}_4$ ) sobre uma grade transiente. (b) Esquema mostrando a formação de uma grade transiente com vetor de onda  $\mathbf{G}$ , por dois feixes incidentes nas direções  $\mathbf{k}_1$  e  $\mathbf{k}_2$ .

feixes dentro do material, gera-se uma modulação da intensidade espacialmente periódica e, por conseqüência, uma distribuição de polarização também periódica. Com

isto as propriedades ópticas do material na região de interação são alteradas devido à modulação espacial do índice de refração complexo (índice de refração e o coeficiente de absorção) o que produz um efeito semelhante a uma grade de difração por transmissão. A figura 5.10(b) mostra a projeção no plano da grade, da amplitude das ondas planas que se propagam ao longo de  $\mathbf{k}_1$  e  $\mathbf{k}_2$ , gerando, conseqüentemente, a grade espacialmente estacionária e que terá um vetor de onda igual a  $\mathbf{G} = \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$ . O feixe que vai testar a grade tem uma frequência  $\omega_P$ , que pode ser diferente da frequência dos feixes formadores da grade e incide com um vetor de onda  $\mathbf{k}_5$ . O sinal espalhado terá um vetor de onda do dado por  $\mathbf{k}_{6,7} = \mathbf{k}_5 \pm \mathbf{G}$ . Os outros feixes que também aparecem, porém com uma intensidade muito menor, são provenientes de auto-espalhamento, ou seja, parte dos próprios feixes de bombeamento são espalhados nas direções  $\mathbf{k}_3 = \mathbf{k}_3 + \mathbf{G}$  e  $\mathbf{k}_4 = \mathbf{k}_1 - \mathbf{G}$ .

A intensidade do sinal espalhado foi apresentada no artigo [114], sendo dada por:

$$I_{\text{EFL}} = \frac{\pi d}{2\lambda_P} T n_{\Delta}^2 I_P, \quad (5.10)$$

onde  $n_{\Delta}$  é o índice de refração modificado devido à interação dos feixes de banda larga com o meio e que carrega toda informação importante sobre o sistema. Os outros fatores são:  $T$  - transmissão da amostra;  $d$  - espessura da amostra;  $\lambda_P$  - comprimento de onda do laser que testa a grade induzida no material;  $I_P$  - é a intensidade do feixe de prova. No mesmo trabalho, Kummrow *et al.* mostraram que o índice de refração pode ser escrito em termos da correlação dos campos de banda larga através da seguinte expressão:

$$n_{\Delta} = \Delta\gamma N f(\tau) |A(t)|^2, \quad (5.11)$$

onde  $\Delta\gamma$  é a variação da polarizabilidade entre o estado fundamental e o estado excitado,  $N$  é a densidade em número de moléculas e  $|A(t)|$  é a envoltória do campo de bombeamento, isto é, a amplitude dos pulsos provenientes do feixe de Nd:YAG que modulam os pulsos do laser de corante. Esta envoltória varia numa escala de nanossegundos. O fator mais importante e que estamos interessados em estudar é o que

depende da correlação entre os feixes,  $f(\tau)$ , que pode ser escrito explicitamente como:

$$f(\tau) = \frac{\sqrt{\rho_{\mathbf{G}}^{(2)}(\tau) \rho_{\mathbf{G}}^{*(2)}(\tau)}}{|A(t)|^2}. \quad (5.12)$$

O termo  $\rho_{\mathbf{G}}^{(2)}(\tau)$  é o elemento da matriz densidade que descreve a população num modelo de átomo de dois níveis e, como veremos a seguir, é responsável pelo espalhamento de luz numa certa direção determinada pelo vetor de onda da grade,  $\mathbf{G}$ . Este termo provém de um termo mais geral,  $\rho_{\mathbf{D}}^{(2)}(\tau)$ , do qual deve partir a análise para a determinação correta de  $\rho_{\mathbf{G}}^{(2)}(\tau)$ . No apêndice C, de forma resumida, apresentamos a teoria associada ao modelo da matriz densidade considerando um átomo de dois níveis. Para obter a forma explícita de  $\rho_{\mathbf{D}}^{(2)}(\tau)$ , vamos assumir as condições iniciais  $\sigma_{12}^{(0)} = \sigma_{21}^{*(0)} = 0$  e também  $\rho_{\mathbf{D}}^{(0)} = \rho_0$ . Com isto, é possível escrever os elementos não-diagonais da matriz densidade como:

$$\sigma_{21}^{(1)} = \sigma_{12}^{*(1)} = \frac{i}{\hbar} \rho_0 \int_{-\infty}^t dt_1 \boldsymbol{\mu}^* \cdot \mathbf{E}^*(\mathbf{r}, t) e^{g(t_1-t)}, \quad (5.13)$$

onde o termo  $g(t)$  descreve a função largura de linha que governa a relaxação do sinal induzido no meio, e que na sua forma mais simples é dado por  $g \equiv \left(i\Delta + \frac{1}{T_2}\right)$ , onde  $T_2$  é o tempo de relaxação da coerência e  $\Delta = \omega_{\mathbf{B}} - \omega_{21}$  é a dessintonização da frequência central do laser banda larga em relação à transição de dois níveis (para mais detalhes ver apêndice C). Portanto, o elemento da matriz densidade que descreve a diferença de população no material vai ser dado por:

$$\rho_{\mathbf{D}}^{(2)}(\mathbf{r}, t) = -2\mu_i\mu_j \frac{\rho_0}{\hbar^2} \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \left( E_i^*(\mathbf{r}, t_1) E_j(\mathbf{r}, t_2) e^{-g(t_1-t_2)} + E_j(\mathbf{r}, t_1) E_i^*(\mathbf{r}, t_2) e^{-g^*(t_1-t_2)} \right) e^{-\frac{1}{T_1}(t-t_1)}, \quad (5.14)$$

onde  $T_1$  é o tempo de relaxação da população do estado excitado para o estado fundamental. O campo eletromagnético incidente que aparece na expressão acima é a envoltória do campo total definido da seguinte forma:

$$\mathbf{E}_T(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) e^{-i\omega_{\mathbf{B}}t} + \text{cplx. conj.}, \quad (5.15)$$

onde  $\omega_B$  é a frequência central da distribuição espectral do laser de corante banda larga. As expressões (5.13) e (5.14) já levam em conta a aproximação da onda girante e por isso a frequência óptica foi eliminada. De forma explícita em termos dos campos incidentes podemos escrever:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_1(t)e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}} + \mathbf{E}_2(t)e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}}. \quad (5.16)$$

Inserindo este campo na expressão (5.14) e mantendo somente os termos que geram sinal de espalhamento forçado de luz pela grade modulada na direção  $\mathbf{G} = \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$ , obtemos a seguinte expressão:

$$\rho_{\mathbf{G}}^{(2)}(t) = -2\mu_i\mu_j \frac{\rho_0}{\hbar^2} \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \left( E_{1i}^*(t_1)E_{2j}(t_2) e^{-g(t_1-t_2)} + E_{1j}^*(t_2)E_{2i}(t_1) e^{-g^*(t_1-t_2)} \right) e^{-\frac{1}{T_1}(t-t_1)}, \quad (5.17)$$

onde  $\rho_{\mathbf{G}}^{(2)}(t)$  é a contribuição de  $\rho_{\mathbf{D}}^{(2)}(\mathbf{r}, t)$  responsável pelo espalhamento de parte do feixe de teste na direção  $\mathbf{k}_6 = \mathbf{k}_5 + \mathbf{G}$ , segundo os vetores definidos na figura 5.10(a). Os campos  $\mathbf{E}_1(t)$  e  $\mathbf{E}_2(t)$  são obtidos pela divisão de um único feixe. Um dos campos passa por uma linha de retardo e recebe um deslocamento temporal quantificado pelo retardo  $\tau$ . O outro feixe passa pelo modelador e tem a relação de fase das componentes espectrais alterada. Antes de prosseguir, é importante notar que diferentes pontos na amostra estão sob diferentes retardos quando os dois feixes são superpostos com um certo ângulo. Isto é quantificado pela expressão:

$$\Delta t = \tau + \frac{\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}{\omega_B}, \quad (5.18)$$

onde  $\mathbf{r}$  é a distância medida a partir do centro da amostra. O retardo introduzido devido ao cruzamento dos feixes é tipicamente da ordem de 5 fs, o qual é muito menor que o tempo de coerência (em torno de 140 fs) para os pulsos com os quais trabalhamos. Podemos levar este fator em conta redefinindo a variável de tempo da seguinte forma:

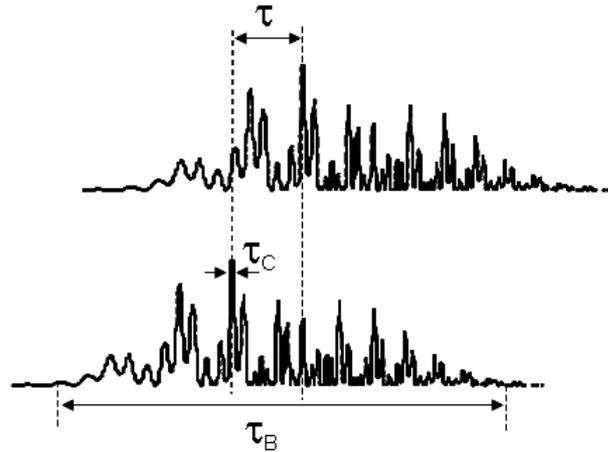
$$t_r \equiv -\frac{1}{2} \frac{(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{r}}{\omega_B}. \quad (5.19)$$

Desta forma, podemos escrever os campos em termos da nova variável de tempo e do retardo como:

$$\mathbf{E}_1(t_r, \tau) = \mathbf{A}(t)\mathbf{E}(t_r + \tau), \quad (5.20)$$

$$\mathbf{E}_2(t_r) = \mathbf{A}(t)\mathbf{E}'(t_r), \quad (5.21)$$

onde  $\mathbf{E}'(t_r)$  é o campo do feixe que passa pelo modelador e que tem sua fase espectral alterada. Da forma como foram definidos os campos, ficou explícita a separação de uma envoltória que varia na escala de nanosegundos,  $A(t)$ , e que multiplica uma função que oscila numa escala de tempo muito mais curta, com uma aparência ruidosa. Porém, esta função obedece a um processo Gaussiano estacionário e que, devido ao espectro banda larga da ordem de 9 nm, oscila numa escala de femtossegundos. Estes conceitos



**Fig. 5.11:** Pulsos de luz incoerente com um retardo,  $\tau$ , tempo de coerência,  $\tau_c$ , e tempo de envoltória,  $\tau_B$ .

estão ilustrados na figura 5.11, na qual os pulsos aparecem deslocados com um retardo  $\tau$ . O tempo da envoltória, que é impressa sobre os pulsos do laser de corante pelos pulsos do laser de bombeamento, é dado pelo fator  $\tau_B$  e é da ordem de 10 ns. O tempo  $\tau_c$ , de um único pico do campo  $E(t_r)$ , corresponde ao tempo de correlação dos pulsos e é inversamente proporcional à largura da banda espectral dos pulsos do laser de corante. O fato da luz proveniente de um laser de corante banda larga sem elemento

de seleção intracavidade se comportar segundo um processo Gaussiano estacionário já foi discutido na literatura e está bem apresentado no trabalho [115]. Em resumo, podemos listar as seguintes propriedades destes campos:

$$\begin{aligned}\langle E'_i(t)E_i^*(t+\tau) \rangle &= D_i(\tau), \\ \langle E'_i(t)E_i(t+\tau) \rangle &= \langle E_i^{*'}(t)E_i^*(t+\tau) \rangle = 0, \\ \langle E_i(t) \rangle &= \langle E_i'(t) \rangle = 0,\end{aligned}\tag{5.22}$$

onde  $D_i(\tau)$  é a função de correlação e  $\langle \dots \rangle$  é uma média temporal sobre a duração do pulso de luz incoerente. Geralmente, a composição espectral destes pulsos é descrita por uma função Gaussiana e, conseqüentemente, a função de correlação também se comporta como uma função Gaussiana. Porém, na expressão acima não explicitamos qual a forma da função  $D_i(\tau)$ , pois é justamente esta informação que estamos procurando, isto porque o campo  $E_i'(t)$  tem a função de fase das componentes espectrais alterada em relação ao campo  $E_i(t)$ .

Vamos retomar o cálculo da expressão (5.17). Como se trata de um campo de luz incoerente, é necessário fazer uma média estatística sobre o sinal, portanto:

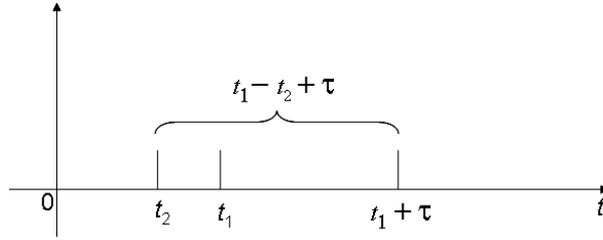
$$\begin{aligned}\langle \rho_{\mathbf{G}}^{(2)}(t_r, \tau) \rho_{\mathbf{G}}^{*(2)}(t_r, \tau) \rangle &= 4\mu^4 \frac{\rho_0^2}{\hbar^4} |A|^4 \int_{-\infty}^{t_r} dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \int_{-\infty}^{t_r} ds_1 \int_{-\infty}^{s_1} ds_2 e^{-\frac{1}{T_1}(2t_r - t_1 - s_1)} \times \\ &\left( \langle E(t_1 + \tau)E'^*(t_2)E^*(s_1 + \tau)E'(s_2) \rangle e^{-g^*(t_1 - t_2)} e^{-g(s_1 - s_2)} + \right. \\ &\langle E(t_1 + \tau)E'^*(t_2)E^*(s_2 + \tau)E'(s_1) \rangle e^{-g^*(t_1 - t_2)} e^{-g^*(s_1 - s_2)} + \\ &\langle E(t_2 + \tau)E'^*(t_1)E^*(s_1 + \tau)E'(s_2) \rangle e^{-g(t_1 - t_2)} e^{-g(s_1 - s_2)} + \\ &\left. \langle E(t_2 + \tau)E'^*(t_1)E^*(s_2 + \tau)E'(s_1) \rangle e^{-g(t_1 - t_2)} e^{-g^*(s_1 - s_2)} \right).\end{aligned}\tag{5.23}$$

Na expressão anterior, abandonamos os sub-índices,  $i, j, \dots$ , pois todos os feixes com os quais trabalhamos eram linearmente polarizados e as direções de polarização eram paralelas. Além disto, como estamos integrando sobre as oscilações ultrarápidas dos campos  $E(t)$ , podemos assumir que a envoltória,  $A(t)$ , é constante para esta escala de

tempo e, portanto, retiramos esta constante da integral. Como os campos utilizados obedecem a um processo Gaussiano estacionário, é possível reescrever os momentos de quarta ordem em produtos de momentos de segunda ordem [116], sendo que vários deles são nulos, restando os seguintes termos:

$$\begin{aligned} \langle \rho_{\mathbf{G}}^{(2)}(t_r, \tau) \rho_{\mathbf{G}}^{*(2)}(t_r, \tau) \rangle &= 4\mu^4 \frac{\rho_0^2}{\hbar^4} |A|^4 \int_{-\infty}^{t_r} dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \int_{-\infty}^{t_r} ds_1 \int_{-\infty}^{s_1} ds_2 e^{-\frac{1}{T_1}(2t_r - t_1 - s_1)} \times \\ &\quad \left( \langle E(t_1 + \tau) E'^*(t_2) \rangle \langle E^*(s_1 + \tau) E'(s_2) \rangle e^{-g^*(t_1 - t_2)} e^{-g(s_1 - s_2)} + \right. \\ &\quad \left. \langle E(t_2 + \tau) E'^*(t_1) \rangle \langle E^*(s_2 + \tau) E'(s_1) \rangle e^{-g(t_1 - t_2)} e^{-g^*(s_1 - s_2)} \right). \end{aligned} \quad (5.24)$$

A função de correlação para um processo estacionário não depende do valor absoluto do tempo, mas sim, da separação temporal relativa. Como ilustração, a figura 5.12



**Fig. 5.12:** Exemplo de ordenamento temporal para o cálculo das correlações.

demonstra a separação temporal para uma das correlações. Podemos reescrever as expressões dentro das integrais como:

$$\begin{aligned} \langle E(t_1 + \tau) E'^*(t_2) \rangle &= D(t_1 - t_2 + \tau), \\ \langle E^*(s_1 + \tau) E'(s_2) \rangle &= D'(s_1 - s_2 + \tau), \\ \langle E(t_2 + \tau) E'^*(t_1) \rangle &= D(t_1 - t_2 - \tau), \\ \langle E^*(s_2 + \tau) E'(s_1) \rangle &= D'(s_1 - s_2 - \tau). \end{aligned} \quad (5.25)$$

Como as variáveis  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $s_1$  e  $s_2$  aparecem separadamente nas integrais da expressão

(5.24), podemos reescrever esta da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \langle \rho_{\mathbf{G}}^{(2)}(t_r, \tau) \rho_{\mathbf{G}}^{*(2)}(t_r, \tau) \rangle = 4\mu^4 \frac{\rho_0^2}{\hbar^4} |A|^4 & \left\{ \left( \int_{-\infty}^{t_r} dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 D(t_1 - t_2 + \tau) e^{-g^*(t_1 - t_2) - \frac{(t_r - t_1)}{T_1}} \right) \times \right. \\ & \left( \int_{-\infty}^{t_r} ds_1 \int_{-\infty}^{s_1} ds_2 D'(s_1 - s_2 + \tau) e^{-g(s_1 - s_2) - \frac{(t_r - s_1)}{T_1}} \right) + \\ & \left( \int_{-\infty}^{t_r} dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 D(t_1 - t_2 - \tau) e^{-g^*(t_1 - t_2) - \frac{(t_r - t_1)}{T_1}} \right) \times \\ & \left. \left( \int_{-\infty}^{t_r} dt_1 \int_{-\infty}^{s_1} ds_2 D'(s_1 - s_2 - \tau) e^{-g(s_1 - s_2) - \frac{(t_r - s_1)}{T_1}} \right) \right\}. \end{aligned} \quad (5.26)$$

Para calcular a expressão (5.26), é interessante analisar cada termo separadamente e, portanto, vamos definir as seguintes expressões:

$$U_+(\tau) \equiv \int_{-\infty}^{t_r} dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \left( D(t_1 - t_2 + \tau) e^{-g^*(t_1 - t_2) - \frac{(t_r - t_1)}{T_1}} \right), \quad (5.27)$$

$$U'_+(\tau) \equiv \int_{-\infty}^{t_r} ds_1 \int_{-\infty}^{s_1} ds_2 \left( D'(s_1 - s_2 + \tau) e^{-g(s_1 - s_2) - \frac{(t_r - s_1)}{T_1}} \right), \quad (5.28)$$

$$U_-(\tau) \equiv \int_{-\infty}^{t_r} dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \left( D(t_1 - t_2 - \tau) e^{-g^*(t_1 - t_2) - \frac{(t_r - t_1)}{T_1}} \right), \quad (5.29)$$

$$U'_-(\tau) \equiv \int_{-\infty}^{t_r} ds_1 \int_{-\infty}^{s_1} ds_2 \left( D'(s_1 - s_2 - \tau) e^{-g(s_1 - s_2) - \frac{(t_r - s_1)}{T_1}} \right). \quad (5.30)$$

Para calcular a expressão  $U_+(\tau)$ , é necessário analisar a correlação  $\langle E(t_1 + \tau) E'^*(t_2) \rangle$ , que pode ser reescrita como  $\langle E(t + t_1 + \tau) E'^*(t + t_2) \rangle$ , pois ela só depende da separação temporal relativa. Sendo assim, ainda podemos fazer a seguinte transformação:  $\langle E(t + \tau') E'^*(t) \rangle$ , onde definimos o novo tempo,  $\tau' = t_1 - t_2 + \tau$ . A média temporal de forma explícita é dada pela integral:

$$\langle E(t + \tau') E'^*(t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dt E(t + \tau') E'^*(t). \quad (5.31)$$

Esta expressão pode ser reescrita em termos da transformada de Fourier dos campos, na qual ficará evidente a transformação sobre a fase espectral que se realizou no

experimento:

$$\langle E(t + \tau')E'^*(t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dt \left\{ \left( \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\Omega \tilde{E}(\Omega) e^{-i\Omega(t+\tau')} \right) \left( \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \tilde{E}'^*(\omega) e^{i\omega t} \right) \right\}, \quad (5.32)$$

e, trocando a ordem das integrais, esta expressão pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\langle E(t + \tau')E'^*(t) \rangle = \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\Omega \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \left\{ \tilde{E}(\Omega) \tilde{E}'^*(\omega) e^{-i\Omega\tau'} \left( \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i(\omega-\Omega)t} \right) \right\}. \quad (5.33)$$

O termo entre parênteses na expressão (5.33), a menos de um fator  $2\pi$ , é igual à definição da Delta de Dirac,  $\delta(\omega - \Omega)$ . Desta forma, a integral sobre  $d\Omega$  é feita facilmente, resultando na expressão:

$$\langle E(t + \tau')E'^*(t) \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \tilde{E}(\omega) \tilde{E}'^*(\omega) e^{-i\omega\tau'}. \quad (5.34)$$

Podemos inserir este resultado na expressão para  $U_+(\tau)$ , obtendo:

$$U_+(\tau) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{t_r} dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \left\{ \left( \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \tilde{E}(\omega) \tilde{E}'^*(\omega) e^{-i\omega\tau'} \right) e^{-g^*(t_1-t_2)} e^{-\frac{1}{T_1}(t_r-t_1)} \right\}. \quad (5.35)$$

Fazendo a troca inversa das integrais sobre o tempo e sobre as frequências e, além disto, rearranjando os termos, obtemos a seguinte expressão:

$$U_+(\tau) = \frac{e^{-\frac{t_r}{T_1}}}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \left\{ \tilde{E}(\omega) \tilde{E}'^*(\omega) e^{-i\omega\tau} \left[ \int_{-\infty}^{t_r} dt_1 e^{-\left(i\omega+g^*-\frac{1}{T_1}\right)t_1} \left( \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 e^{(i\omega+g^*)t_2} \right) \right] \right\}. \quad (5.36)$$

As integrais que aparecem entre parênteses e entre colchetes na expressão acima são facilmente resolvidas e, portanto, chegamos finalmente à expressão desejada:

$$U_+(\tau) = \frac{1}{2\pi} T_1 \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{1}{i\omega + g^*} \tilde{E}(\omega) \tilde{E}'^*(\omega) e^{-i\omega\tau}. \quad (5.37)$$

O campo espectral pode ser escrito como:

$$\tilde{E}(\omega) = \tilde{E}_0(\omega) e^{i\phi(\omega)}, \quad (5.38)$$

onde  $\tilde{E}_0(\omega)$  é a amplitude espectral, que pode ser descrita por uma função Gaussiana:

$$\tilde{E}_0(\omega) = A_0 \exp\left(-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{\Delta^2}\right). \quad (5.39)$$

A fase espectral para a luz incoerente é uma função estocástica. Porém, o campo que é modelado,  $\tilde{E}'(\omega)$ , tem a fase alterada da forma:  $\phi(\omega) \rightarrow \phi(\omega) + \varphi(\omega)$ . Quando se executa a multiplicação dos campos na expressão (5.37), a parte estocástica desaparece exatamente. Além disso, vamos assumir neste trabalho que a amplitude espectral não é alterada no processo de modelamento. Portanto, temos que:

$$\tilde{E}(\omega)\tilde{E}'^*(\omega) = \tilde{E}_0(\omega)e^{i\phi(\omega)}\tilde{E}_0(\omega)e^{-i\phi(\omega)-i\varphi(\omega)} = \tilde{E}_0^2(\omega)e^{-i\varphi(\omega)}. \quad (5.40)$$

Com isto, a expressão (5.37) pode ser reescrita como:

$$U_+(\tau) = \frac{1}{2\pi}T_1 \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{1}{i\omega + g^*} \tilde{E}_0^2(\omega) e^{-i\varphi(\omega)} e^{-i\omega\tau}. \quad (5.41)$$

Fazendo o mesmo procedimento para as expressões (5.28), (5.29) e (5.30), chegamos ao seguinte resultado:

$$U'_+(\tau) = \frac{1}{2\pi}T_1 \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{1}{i\omega + g} \tilde{E}_0^2(\omega) e^{i\varphi(\omega)} e^{-i\omega\tau}, \quad (5.42)$$

$$U_-(\tau) = \frac{1}{2\pi}T_1 \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{1}{i\omega + g^*} \tilde{E}_0^2(\omega) e^{-i\varphi(\omega)} e^{i\omega\tau}, \quad (5.43)$$

$$U'_-(\tau) = \frac{1}{2\pi}T_1 \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{1}{i\omega + g} \tilde{E}_0^2(\omega) e^{i\varphi(\omega)} e^{i\omega\tau}. \quad (5.44)$$

Estas integrais deixam explícitos os efeitos sobre o sinal espalhado tanto da contribuição do material, através da Lorentziana que descreve os efeitos de relaxamento da coerência, quanto da alteração da fase espectral, através do campo,  $\tilde{E}'^*(\omega)$ . Se não fosse introduzida nenhuma alteração sobre a fase, teríamos que  $\tilde{E}(\omega) = \tilde{E}'(\omega)$ , e mediríamos a convolução da função resposta do material com a correlação dos feixes.

Juntando todas as informações, ou seja, as equações (5.26), (5.12), (5.11) e (5.10), chegamos finalmente ao resultado para a intensidade de luz espalhada na direção

do vetor de onda  $\mathbf{k}_6$ :

$$I_{\text{EFL}} = C I_P I_B^2 \left\{ U_+(\tau) U'_+(\tau) + U_-(\tau) U'_-(\tau) \right\}, \quad (5.45)$$

onde definimos a seguinte constante:

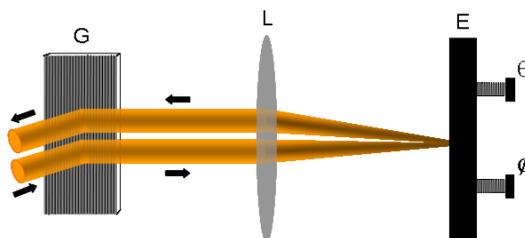
$$C \equiv \frac{\pi^3 d}{\lambda_P} 128 T \left( \frac{\Delta\gamma N \rho_0}{c} \frac{\mu^2}{\hbar^2} \right)^2. \quad (5.46)$$

Na expressão acima, a intensidade do feixe de bombeamento, isto é, a intensidade dos feixes de corante banda larga que formam a grade transiente, é dada pelo fator  $I_B$ , na qual usamos a definição da intensidade em termos da amplitude do campo,  $I_B = 2\pi c |A(t)|^2$ . Por sua vez, a intensidade do feixe de prova é descrita pelo fator  $I_P$ . Esta é a expressão que será usada para ajustar os dados obtidos nas medidas executadas com a técnica espalhamento forçado de luz na qual um dos feixes teve sua função de fase modelada. A função de fase introduzida pelo modelador é descrita por  $\varphi(\omega)$  e depende da máscara que é inserida no plano de Fourier. Na próxima seção passamos a apresentar os resultados e a discussão destes em termos da teoria desenvolvida até aqui.

## 5.4 Resultados e Discussão

Vamos iniciar a discussão dos resultados descrevendo o processo de alinhamento do modelador que exige bastante cuidado e também grande empenho. Para este procedimento usamos um espelho colocado no plano de Fourier do modelador e procuramos obter a correlação cruzada com o tempo mais próximo possível da autocorrelação feita quando os feixes não têm sua fase espectral alterada. Isto implica um alinhamento tal que a introdução do modelador no caminho de um dos feixes não produza por si só uma dispersão que alargue o tempo da correlação cruzada. O procedimento de ajuste consistiu em, inicialmente, alinhar o feixe que passava pelo modelador para que propagasse paralelamente à superfície da mesa. Quando este incidia sobre a grade de difração com um ângulo que já havia sido determinado de antemão, ajustamos a grade de tal

forma que, tomando uma boa distância a partir desta (2 m por exemplo), a reflexão especular e a primeira ordem de difração tivessem a mesma altura, em relação à mesa e, por conseqüência, do feixe de entrada. O próximo passo foi colocar a lente, que ficou com uma separação em relação à grade igual a sua distância focal. Na seqüência,

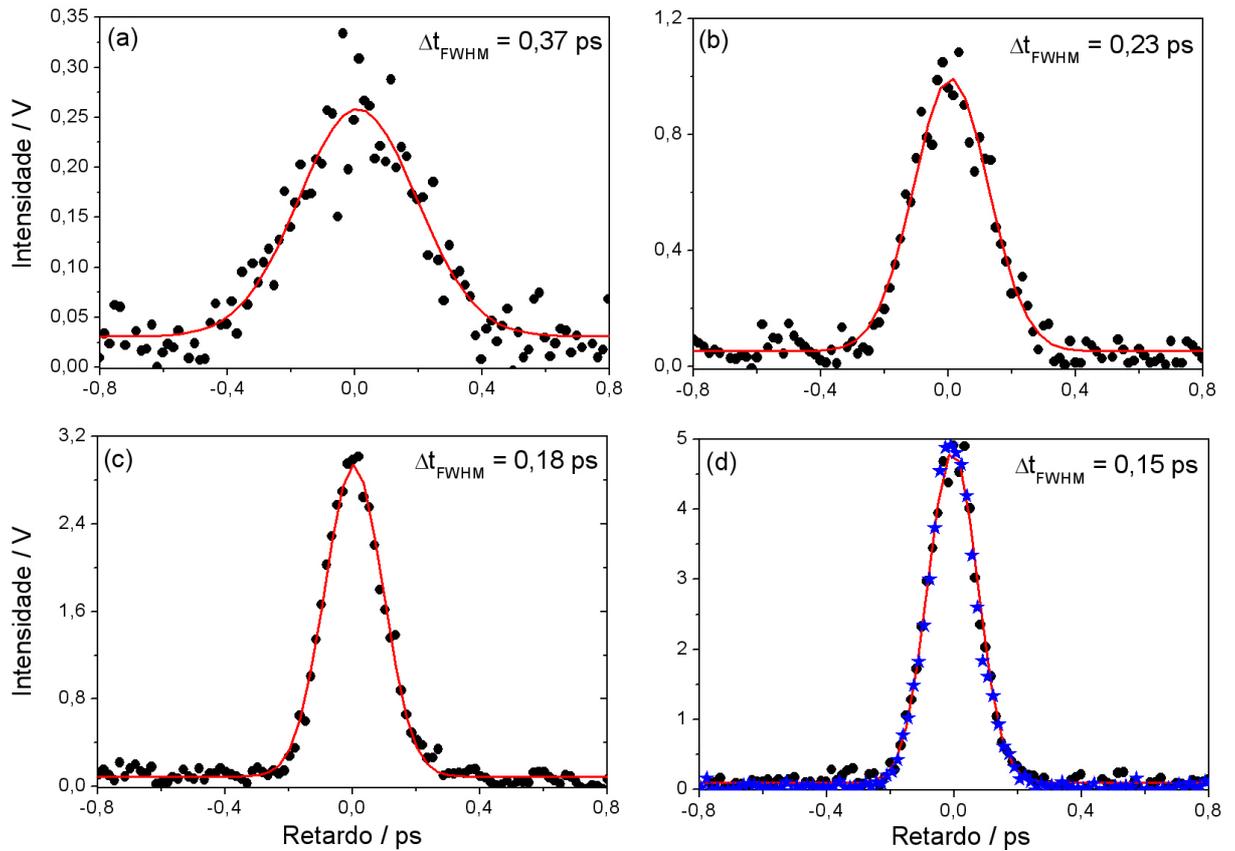


**Fig. 5.13:** Detalhe da montagem experimental do modelador mostrando que o feixe incidente e o feixe resultante apresentam alturas diferentes. G: grade de difração; L: lente convergente; E: espelho com ajustes  $\theta$  e  $\phi$ .

foram feitos pequenos ajustes nesta posição e por isso a lente ficou montada sobre um transladador com parafuso micrométrico. Esta lente tinha um diâmetro grande o suficiente para que o feixe ocupasse, na parte central, no máximo  $1/3$  deste diâmetro, após ter passado pela grade de difração e estar disperso espacialmente. A altura da lente também foi ajustada para que o feixe mantivesse o paralelismo em relação à mesa. Por último, colocamos o espelho, que também ficava sobre um transladador com parafuso micrométrico, no ponto focal da lente. O ajuste através dos parafusos ( $\theta$ ,  $\phi$ ) do espelho, ilustrados na figura 5.13, foi feito de tal forma que o feixe voltava exatamente sobre o próprio caminho. Feitos estes ajustes, restou um empecílio que era o fato de não conseguirmos desacoplar o feixe na saída, pois ele voltava sobre ele mesmo. Para resolver isto, baixamos a lente de tal forma que o feixe incidia com um pequeno ângulo sobre o espelho final, como esquematizado na figura 5.13. Desta forma, o feixe retornava, paralelamente ao feixe de entrada, numa altura diferente. Isto possibilitou a colocação de outro espelho e o conseqüente desvio do feixe para o caminho desejado.

Os passos seguintes aos procedimentos acima descritos consistiram na execução de pequenos ajustes como, por exemplo, alterações milimétricas na posição horizontal

da lente. Para acompanhar o processo de ajuste, medimos a correlação cruzada dos feixes usando um filtro Corning 2-73, sendo necessário conhecer o retardo zero entre os pulsos. Encontrar o retardo zero nesta técnica foi o procedimento mais difícil a ser executado uma vez que, inicialmente, a correlação se encontrava temporalmente alargada reduzindo muito a intensidade do sinal de espalhamento. O filtro que usamos

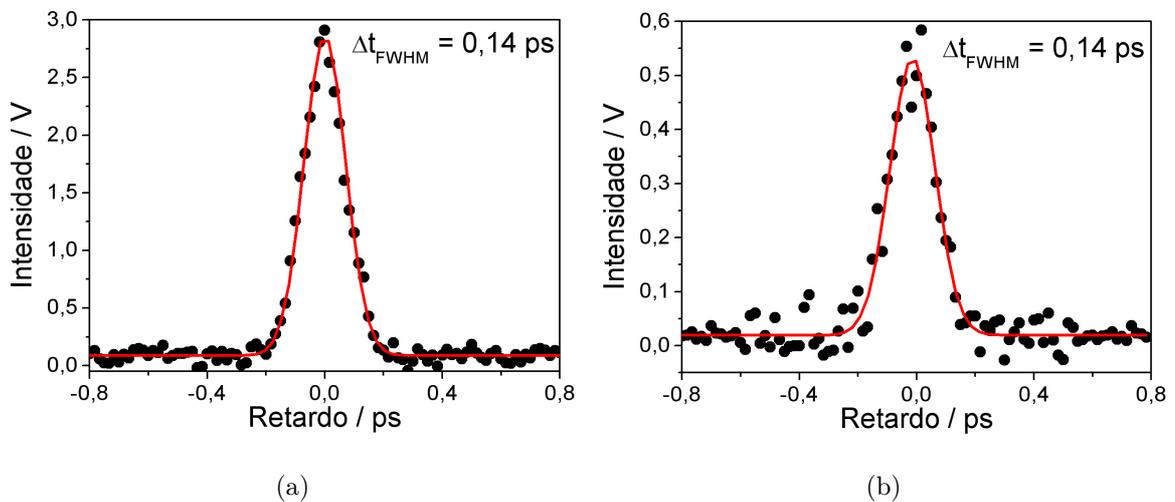


**Fig. 5.14:** Procura do ajuste de dispersão nula do modelador. (a), (b), (c) - (●) dados medidos para a correlação cruzada e (-) função Gaussiana ajustada; (d) - (★) autocorrelação medida quando o feixe não passa pelo modelador.

para medir a correlação era ideal pelo fato de formar uma boa grade transiente de população (o comprimento de onda central dos lasers de corante estavam na banda de absorção do filtro). Além disso, a dinâmica de relaxação num material de estado sólido ocorre numa escala de tempo abaixo da escala de tempo da correlação que pretendíamos medir, ou seja, a correlação não aparecia alargada devido à dinâmica do meio. A figura

5.14 mostra uma seqüência de medidas na qual alteramos a posição horizontal da lente em passos da ordem de  $500\ \mu\text{m}$ . Nota-se que o pulso vai sendo comprimido e, como é possível acompanhar através do eixo vertical (escala dada em tensão), o sinal vai ficando mais intenso à medida em que o tempo de correlação decresce. A figura 5.14(d) apresenta o melhor ajuste, que corresponde à autocorrelação dos pulsos quando o feixe não passa pelo modelador. De modo geral, é muito difícil atingir este nível de ajuste, que obtivemos usando um ótimo espelho no plano de Fourier. Porém, no momento em que iniciamos as medidas com a máscara para alterar a fase espectral, notamos que qualquer imperfeição capaz de alterar as amplitudes das componentes espectrais, tinha o efeito de alargar temporalmente a correlação.

Outro problema que se enfrenta trabalhando com montagens que dispersam espacialmente as componentes espectrais de um pulso é quanto ao “chirp” espacial. Depois da recomposição do espectro, devido a algum desalinhamento de um dos com-

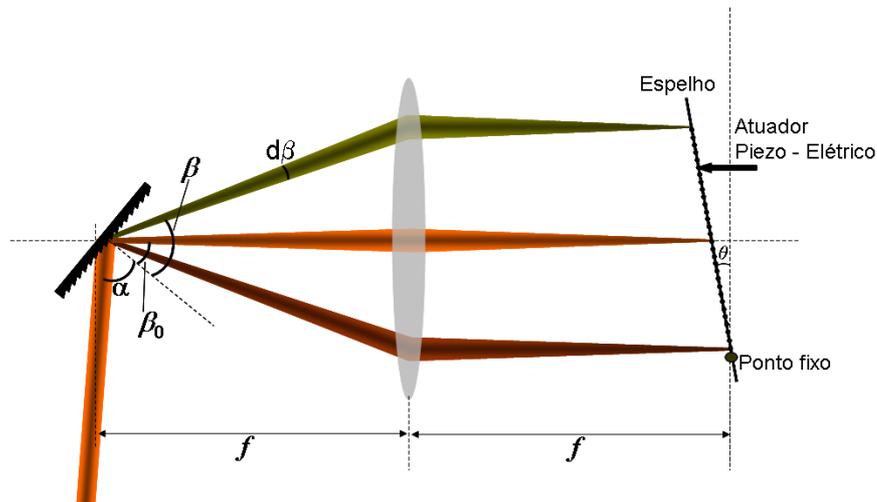


**Fig. 5.15:** Correlação cruzada. (a) Normal e (b) parte do feixe é cortado espacialmente.

ponentes da montagem, pode ocorrer uma distribuição, ao longo da frente de onda, dos diferentes comprimentos de onda que compõem o pulso, o que é chamado de chirp espacial. Isto foi testado cortando espacialmente parte da frente de onda de um dos feixes e posterior medição da correlação. Se o pulso apresentasse chirp espacial, além da intensidade do sinal medido diminuir, deveria ocorrer um alargamento temporal pois

parte do espectro iria ser bloqueado desta forma. Porém, como mostram as figuras 5.15(a) e 5.15(b), cortando espacialmente mais de  $2/3$  do feixe e fazendo a medida da correlação, notamos que a largura temporal se manteve a mesma. Porém, a intensidade máxima do sinal medido diminuiu 80% em relação à correlação na qual nenhum dos feixes foi cortado. Isto demonstrou que o modelador possuía um ajuste ótimo.

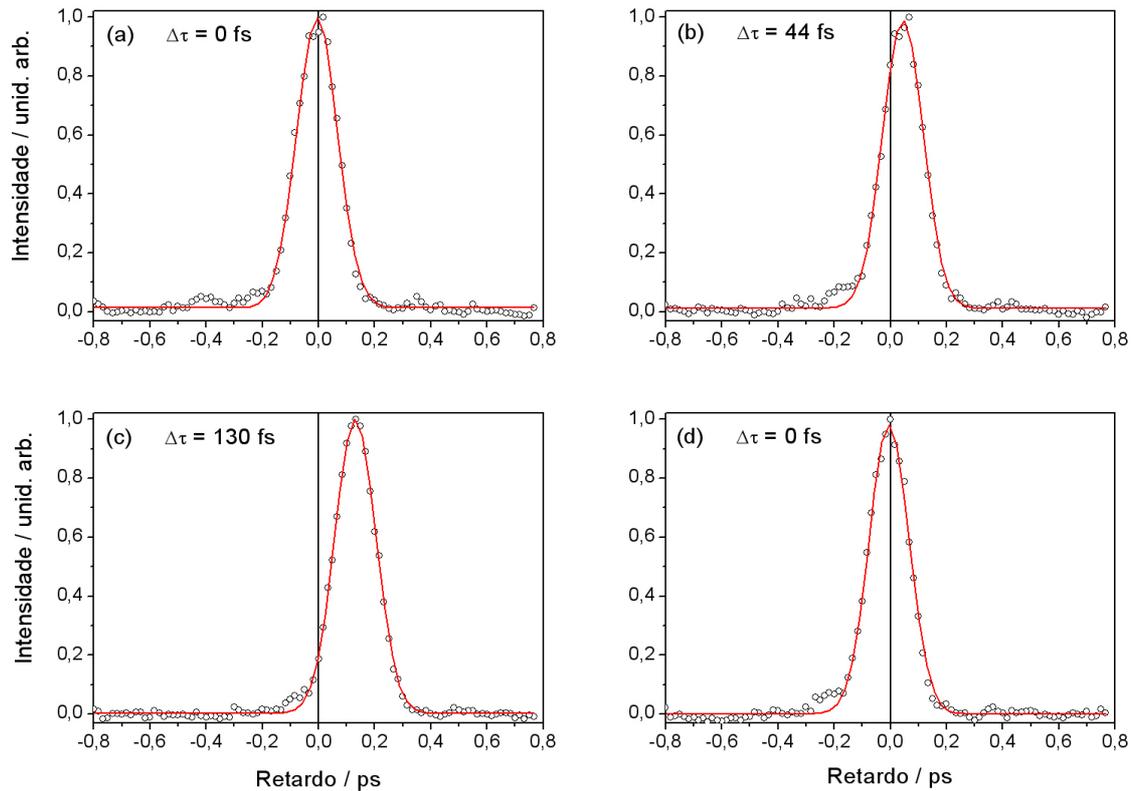
O primeiro resultado que obtivemos com esta montagem surge da aplicação de uma função de fase linear sobre o espectro, sendo esta a forma mais simples de alteração da fase. A montagem utilizada para gerar tal função consistiu de um espelho montado de forma que um de seus lados era fixo e o outro estava sobre a ponta de um atuador piezo-elétrico, como mostrado na figura 5.16. Aplicando uma tensão sobre



**Fig. 5.16:** Modelador na qual o espelho tem um dos lados preso a um atuador piezo-elétrico e o outro lado fixo, para introduzir uma variação de fase linear.

o piezo-elétrico, este se dilata/contrai e conseqüentemente desloca o espelho. A calibração do sistema foi feita com o auxílio de um interferômetro de Michelson, onde se colocou o conjunto em um de seus braços. Contando o número de franjas deslocadas à medida em que aumentávamos a tensão aplicada sobre o piezo-elétrico, obtivemos a informação sobre o deslocamento do espelho. Com a aplicação de uma tensão de 20 V, as franjas de máximo trocaram para as franjas de mínimo, ou seja, o deslocamento introduzido pelo espelho correspondeu a uma fase  $\pi$  para o laser com comprimento

de onda de 543 nm. A cada acréscimo de 15 V as franjas se deslocaram de  $\pi$ , sendo que a tensão máxima que aplicamos foi 65 V, totalizando um deslocamento de  $4\pi$ . Isto correspondeu a um deslocamento espacial, neste ponto, de  $1,09 \mu\text{m}$ . A figura 5.17 apresenta o resultado obtido quando colocamos a montagem do espelho com o piezoelétrico no plano de Fourier do modelador. Este é um sinal de auto-espalhamento que

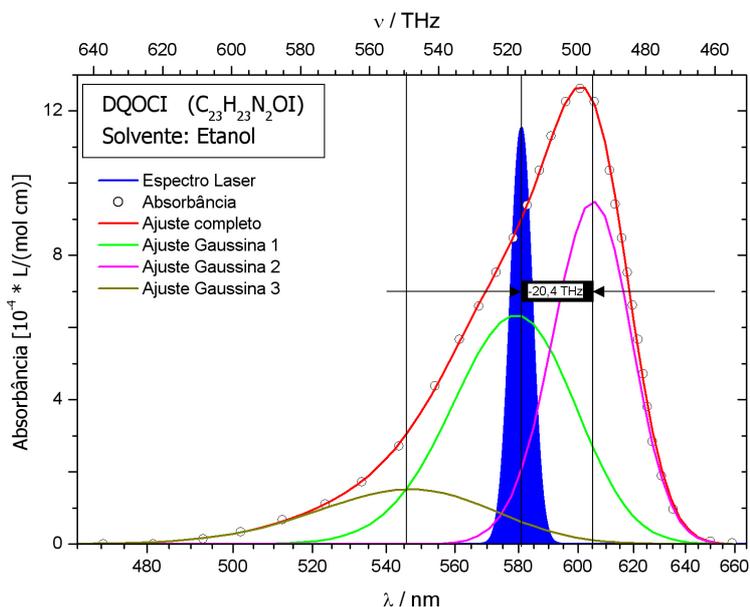


**Fig. 5.17:** Correlação cruzada obtida para diferentes variações de fase linear.

é equivalente ao espalhamento forçado, sem o feixe de prova. Os dois feixes de bombeamento montam a grade transiente e parte de um dos feixes é espalhado por esta grade. Este sinal sempre está presente, mesmo quando se faz a medida de espalhamento forçado, no entanto a intensidade é muito menor. Quando a tensão aplicada sobre o piezo era zero, ajustamos o sistema a fim de reproduzir a correlação com o tempo aproximadamente igual à autocorrelação, figura 5.17(a), como descrito no primeiro parágrafo desta seção. Quando aplicamos uma tensão de 30 V, a curva de correlação

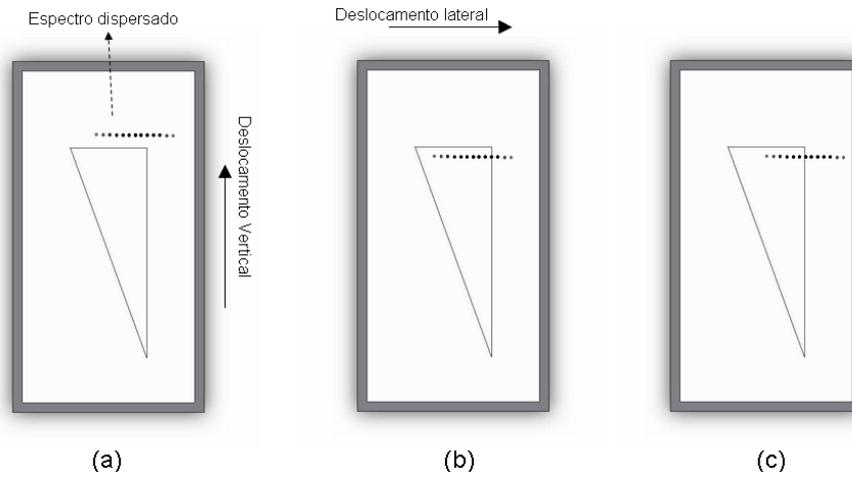
sofreu uma translação de 44 fs (b), passando para 130 fs (c) quando aplicamos o valor máximo de 65 V. O centro da correlação retornou para zero quando zeramos a tensão (d). Para explicar este efeito, lembramos que se  $f(t)$  é a transformada de Fourier de  $F(\omega)$ , então a função deslocada temporalmente,  $f(t - \tau)$ , tem uma transformada de Fourier igual a  $F(\omega)e^{-i\omega\tau}$ . Portanto, uma variação linear da fase ao longo do espectro corresponde a um deslocamento temporal da função  $f(t)$ . O retardo introduzido é dado pela expressão,  $\tau = \delta\phi/(2\pi\delta\nu)$ , onde a largura espectral do laser de corante era  $\delta\nu = 6,89$  THz e, portanto,  $\tau = 0,023 \delta\phi$  ps. Um deslocamento de 130 fs corresponde a uma variação de fase de  $1,8\pi$ , que é inferior ao deslocamento de  $4\pi$  medido para uma tensão de 65 V no interferômetro de Michelson. Isto ocorreu pelo fato da largura espectral,  $\delta\omega$ , ter iluminado somente uma fração da lâmina espelhada (6 mm) entre o ponto fixo e o ponto no qual está o atuador piezo-elétrico, que tinham uma separação de 13 mm. Neste caso, a fração é igual a 0,45 e, portanto, a variação de fase na realidade foi de  $0,45 \cdot 4\pi$ , correspondente aos  $1,8\pi$  que produziram a translação temporal de 130 fs. Este resultado pode ser aplicado em técnicas que necessitam da geração de retardos temporais entre pulsos de forma repetitiva e em alta velocidade para a realização de muitas médias de um sinal que apresenta uma amplitude muito pequena [117]. Os atributos de alta velocidade, baixa vibração, estabilidade mecânica, construção simples e possibilidade deslocamentos temporais bastante longos faz desta montagem uma ferramenta de laboratório muito atrativa.

Os resultados que vamos passar a discutir agora foram obtidos com a máscara que tinha em média um salto de 142,1 nm e que foi apresentada na descrição experimental, seção 5.2.1 - figura 5.6. A técnica utilizada foi o espalhamento forçado de luz (EFL), descrita na seção 5.3. A amostra com a qual trabalhamos consistiu de uma solução de corante DQOCI em etanol numa concentração de  $10^{-5}$ M, contida numa cubeta de quartzo de 1 mm de espessura. A figura 5.18 mostra a curva de absorbância para esta solução, evidenciando a posição e largura espectral do feixe de corante banda larga, além das três funções Gaussianas usadas para ajustar esta curva. A dessintonização do comprimento de onda central do espectro do laser em relação à curva de



**Fig. 5.18:** Curva de absorvância do corante DQOCI em etanol. Também estão plotados o espectro do laser de corante e as Gaussinas usadas para ajustar a curva de absorvância.

maior contribuição para a absorvância é de  $\approx 20$  THz. Optamos por trabalhar com esta amostra devido à possibilidade da construção de uma grade de população transiente de boa amplitude o que, conseqüentemente, dá origem a um sinal de EFL bastante intenso. Além disto, como primeira hipótese, podemos assumir que os tempos de relaxação para esta molécula estão numa escala que traz pequena influência para o tipo de informação que estamos procurando. A máscara foi colocada no plano de Fourier do modelador, numa montagem que permitia movê-la nas direções  $x$ ,  $y$  e  $z$ . O ajuste inicial foi feito usando a parte superior na qual não existe nenhum desnível, ou seja, neste caso a máscara atua como um espelho, como esquematizado na figura 5.19(a). Desta forma foi possível realizar o alinhamento da lâmina, procurando sempre a correlação temporal proporcional ao inverso da largura espectral dos pulsos. Na primeira série de medidas estudamos o efeito da introdução de um salto de fase constante sobre parte do espectro. Para isto deslocamos a máscara verticalmente, passando da condição esquematizada na figura 5.19(b) para a condição esquematizada na figura 5.19(c) e assim



**Fig. 5.19:** Máscara colocada no plano de Fourier. A linha pontilhada corresponde ao espectro do laser de corante dispersado. (a) A parte plana serve para executar o alinhamento inicial do sistema. (b) Deslocamento da máscara para que o salto ocorra na região central do espectro dispersado e (c) ajuste fino para encontrar a posição desejada.

por diante para as várias medidas. O espectro dispersado ocupava um comprimento ao longo de uma linha igual a 6 mm, o que era compatível com as dimensões da máscara. O nosso objetivo foi verificar a resposta do sistema para a condição na qual metade do espectro sofria um retardo de fase o mais próximo possível de  $\pi$ . O comprimento de onda central do laser banda larga era 581,09 nm enquanto que o salto da máscara tinha em média 142,1 nm, o que gerou um retardo de fase igual a  $0,95\pi$ . A figura 5.20 mostra os resultados obtidos. A seqüência de medidas corresponde a um deslocamento lateral da máscara no plano de Fourier sobre o qual o espectro está disperso espacialmente. A curva (a) foi obtida fazendo um acerto inicial da posição da máscara para que o salto ocorresse numa região na qual estivesse o centro do espectro, isto é, o ponto na qual se localizava o comprimento de onda de maior amplitude da distribuição espectral. À medida em que deslocamos lateralmente a máscara, a forma do sinal foi se alterando. Nestas figuras,  $\Delta x_{ab}$ , por exemplo, corresponde a separação entre a posição da máscara para os sinais das figuras (a) e (b). O primeiro aspecto a ser observado nestes

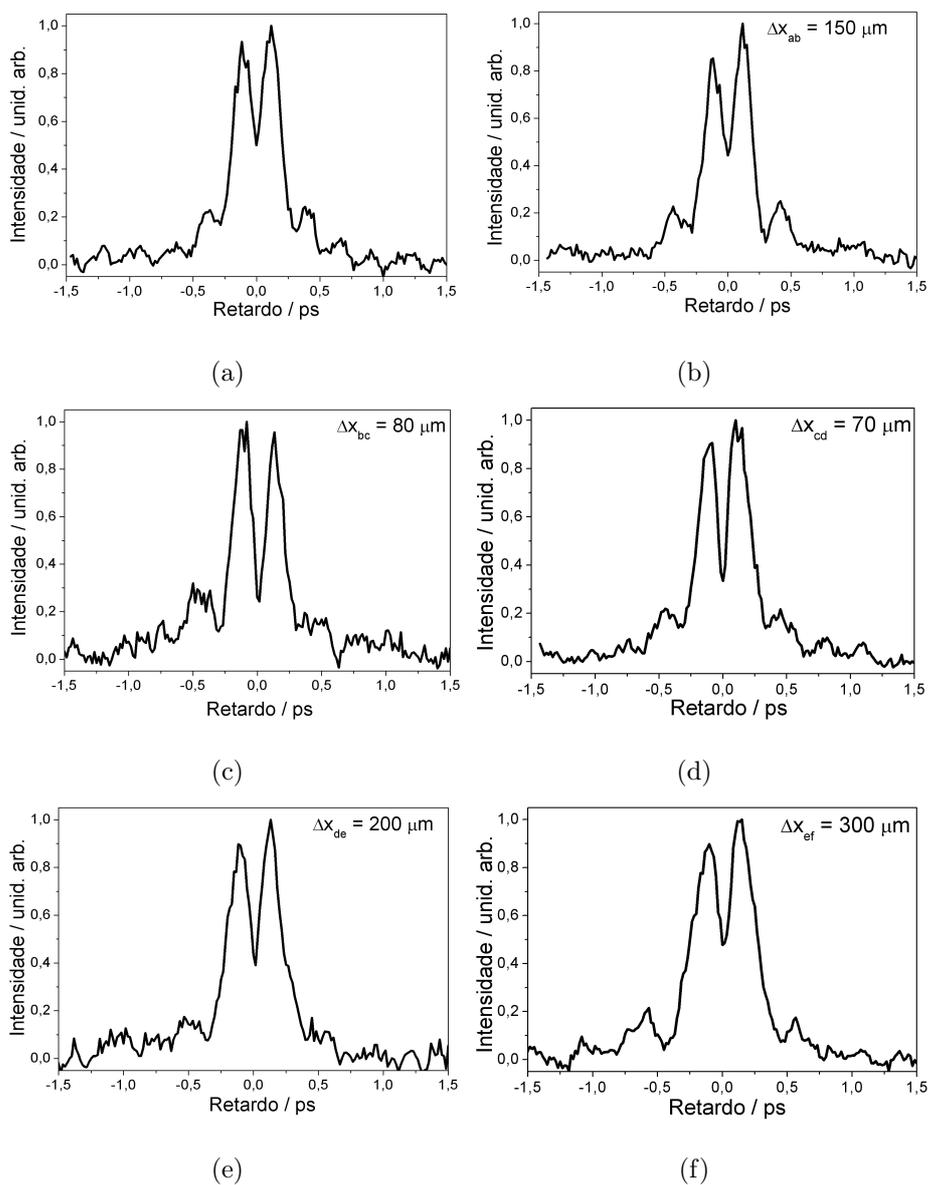


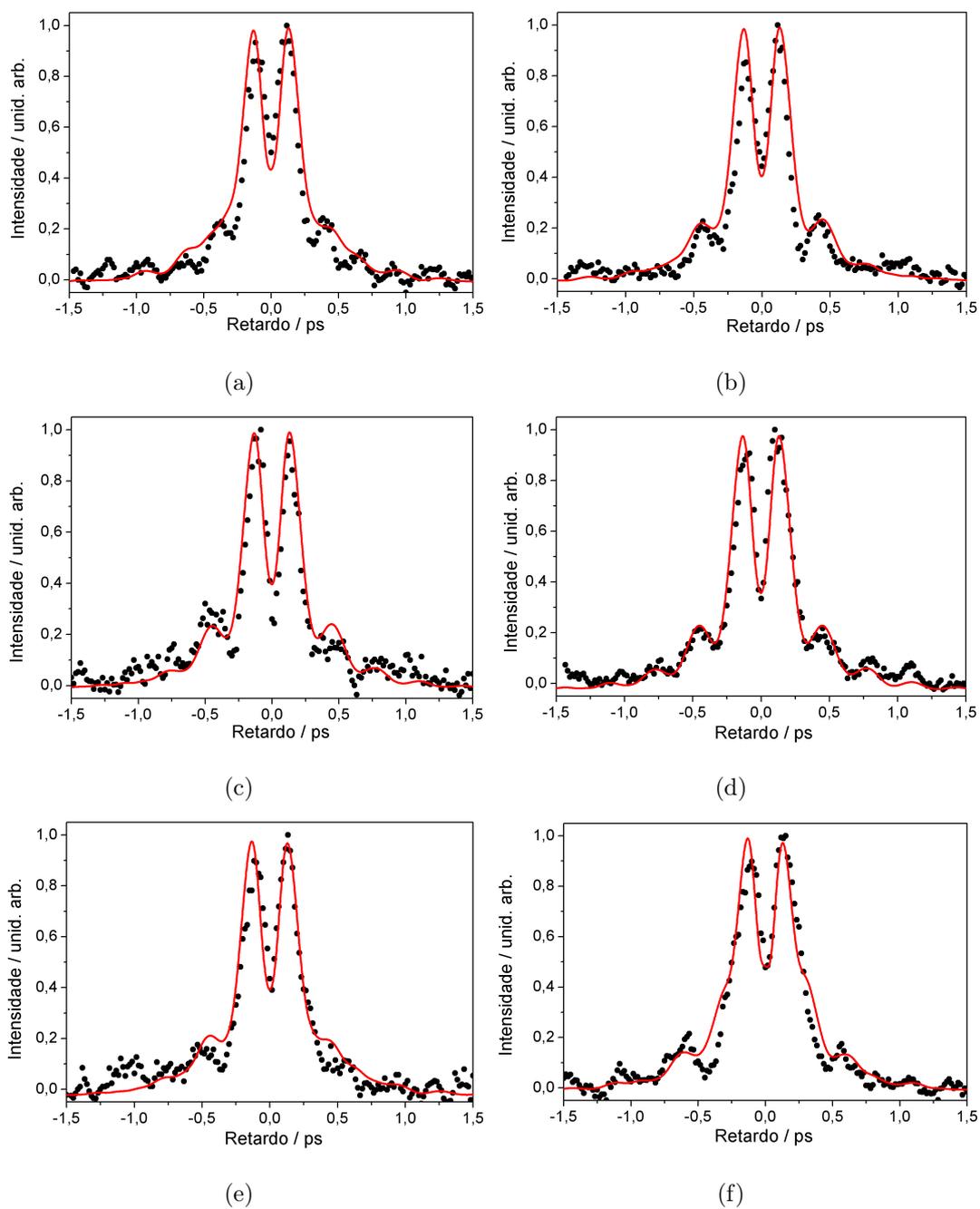
Fig. 5.20: Série de medidas obtidas deslocando a máscara lateralmente, como na figura 5.19. O valor  $\Delta x$  indica o deslocamento relativo entre a figura atual e a anterior.

resultados é a alteração da intensidade para o retardo zero, que decresce até um valor mínimo de 0,24 para a curva (c) e, como veremos a seguir, esta é a curva obtida para a posição da máscara na qual o salto ocorre no centro da distribuição espectral. Esta é a condição onde metade do espectro recebe um retardo  $0,95\pi$ . Em experimentos de modelamento de pulsos de femtossegundos este tipo de modulação de fase foi usado para produzir pulsos ímpares com o objetivo de gerar um campo elétrico descrito por uma função anti-simétrica do tempo [106]. Portanto, estamos demonstrando com estes resultados que é possível modular a função de correlação dos pulsos de luz incoerente, gerando o análogo de um pulso anti-simétrico no caso de pulsos de femtossegundos. Estes resultados mostram que é possível realizar um controle da polarização do meio material usando pulsos de luz incoerente, pois mesmo para o retardo zero no qual a coerência entre os pulsos é máxima foi possível alterar a intensidade do sinal. A modulação da fase relativa entre os pulsos se transfere para a modulação da polarização do material. Em termos da formação da grade de população na amostra, a explicação deste resultado (redução da intensidade para o retardo zero) se deve ao fato de que, na realidade, formam-se duas grades. Uma grade é gerada pelo grupo frequências que tem fase zero e a outra pelo grupo frequências que recebe uma fase  $0,95\pi$ . Desta forma, a modulação espacial que antes apresentava máximos e mínimos é alterada. A nova grade que é formada devido à introdução da fase tem seu máximo na região de mínimo da grade gerada pelas frequências com fase zero. Portanto, para o retardo zero, a modulação espacial desaparece parcialmente levando a uma diminuição do sinal de EFL.

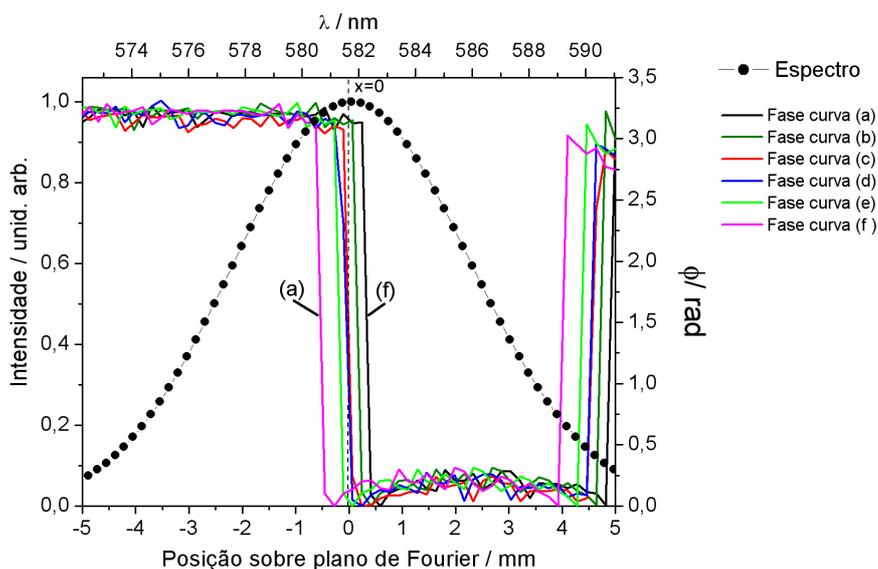
A questão que nos colocamos imediatamente é se a teoria que desenvolvemos na seção 5.3 descreve corretamente os dados experimentais e, além disso, queremos determinar qual a posição da máscara relativa ao espectro disperso no plano de Fourier para o qual ocorre o salto de fase. A única informação experimental que temos é a medida no micrômetro do deslocamento relativo da máscara. A rotina de ajuste de dados foi desenvolvida no ambiente de programação LabView® e se baseia no cálculo da equação (5.45), levando em conta a dispersão do sistema grade de difração + lente,

$d\lambda/dr = 1,88 \text{ nm/mm}$ , calculada na seção 5.2. Os dados medidos, que servem de entrada para a rotina de ajuste, são o sinal de EFL, a intensidade espectral do laser de corante e a varredura da superfície da máscara, feita com um perfilômetro, e que determina a função de fase que foi aplicada. O principal parâmetro que foi ajustado era a posição do salto de fase em relação ao espectro do laser disperso sobre o plano de Fourier. Outros dois parâmetros devem ser fornecidos e correspondem a informações sobre a molécula DQOCI. O primeiro parâmetro é a dessintonização entre o comprimento de onda central da banda espectral do laser e o pico de absorção da molécula, que pode ser determinado analisando a curva de absorbância (figura 5.18). O outro parâmetro é o tempo de relaxação da coerência,  $T_2$ , que tem uma previsão mais difícil e, portanto, também entrou como parâmetro de ajuste. Não vamos entrar na discussão dos valores destes parâmetros, pois neste experimento estamos interessados objetivamente no efeito da alteração da fase relativa entre os pulsos de luz incoerente. Os dados experimentais juntamente com os ajustes são apresentados na figura 5.21, os quais mostram boa concordância, não só reproduzindo o efeito da alteração da fase, mas também as oscilações nas “asas” do pulso, que se devem à dessintonização  $\delta = 19,2 \text{ THz}$ . É interessante observar a posição na qual ocorre o salto da fase e isto pode ser visto na figura 5.22. Este gráfico apresenta a intensidade versus comprimento de onda (ordenada esquerda  $\times$  abscissa superior) e também versus o deslocamento sobre o plano de Fourier (ordenada esquerda  $\times$  abscissa inferior), no qual definimos de forma arbitrária o ponto zero como sendo o ponto na qual está disperso o comprimento de onda central da distribuição espectral. No mesmo gráfico, apresentamos a função de fase introduzida pela máscara (ordenada direita  $\times$  abscissa inferior). A legenda indica qual a fase para cada curva ajustada (ver figura anterior, 5.21). O parâmetro de ajuste principal foi o deslocamento, em relação ao espectro disperso, do salto de fase. Os valores obtidos conferem com os valores retirados do micrômetro quando realizamos o experimento:  $\Delta x_{ab} = 150 \mu\text{m}$ ;  $\Delta x_{bc} = 80 \mu\text{m}$ ;  $\Delta x_{cd} = 70 \mu\text{m}$ ;  $\Delta x_{de} = 200 \mu\text{m}$  e  $\Delta x_{ef} = 300 \mu\text{m}$ .

O que se nota com estes resultados é que as maiores alterações da curva de correlação acontecem para saltos de fase com posições próximas ao comprimento de



**Fig. 5.21:** Resultados experimentais ( $\bullet$ ) para as diferentes posições do salto de fase. Ajustes ( $-$ ).

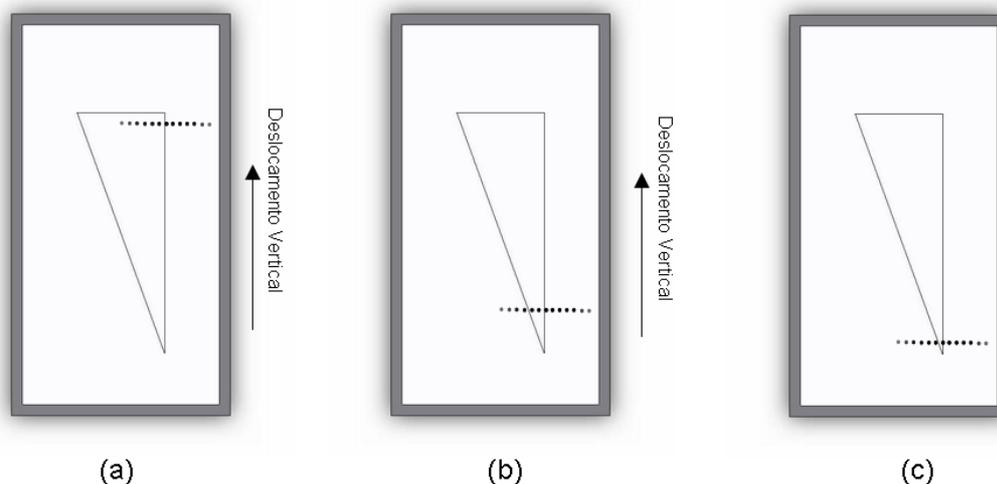


**Fig. 5.22:** Este gráfico apresenta a intensidade espectral em função da posição sobre o plano de Fourier (abscissa inferior) e em função dos comprimentos de onda (abscissa superior). Além disso, é apresentada a função de fase introduzida pela máscara, na qual a posição do salto varia para as diferentes medidas, conforme figura 5.21.

onda central. Quando o salto de fase acontece na posição do comprimento de onda central, na qual metade do espectro sofre uma alteração de fase igual a  $0,95\pi$ , ocorre um cancelamento da intensidade do sinal de correlação dos pulsos de luz incoerente, mesmo que a coerência seja máxima para este retardo. Esta é uma demonstração do controle sobre a polarização do material feita com luz incoerente na qual se alterou a fase relativa dos pulsos. Também podemos concluir que o modelo de átomo de dois níveis, que desenvolvemos para descrever estas medidas, ajusta bem os dados, sendo que o valor que obtivemos para  $T_2$  foi de 550 fs. Como dito anteriormente, não vamos entrar na discussão dos mecanismos físicos moleculares que levam a relaxação com um tempo desta ordem pois nosso interesse está focado nas alterações da função de correlação introduzidas pela alteração da fase.

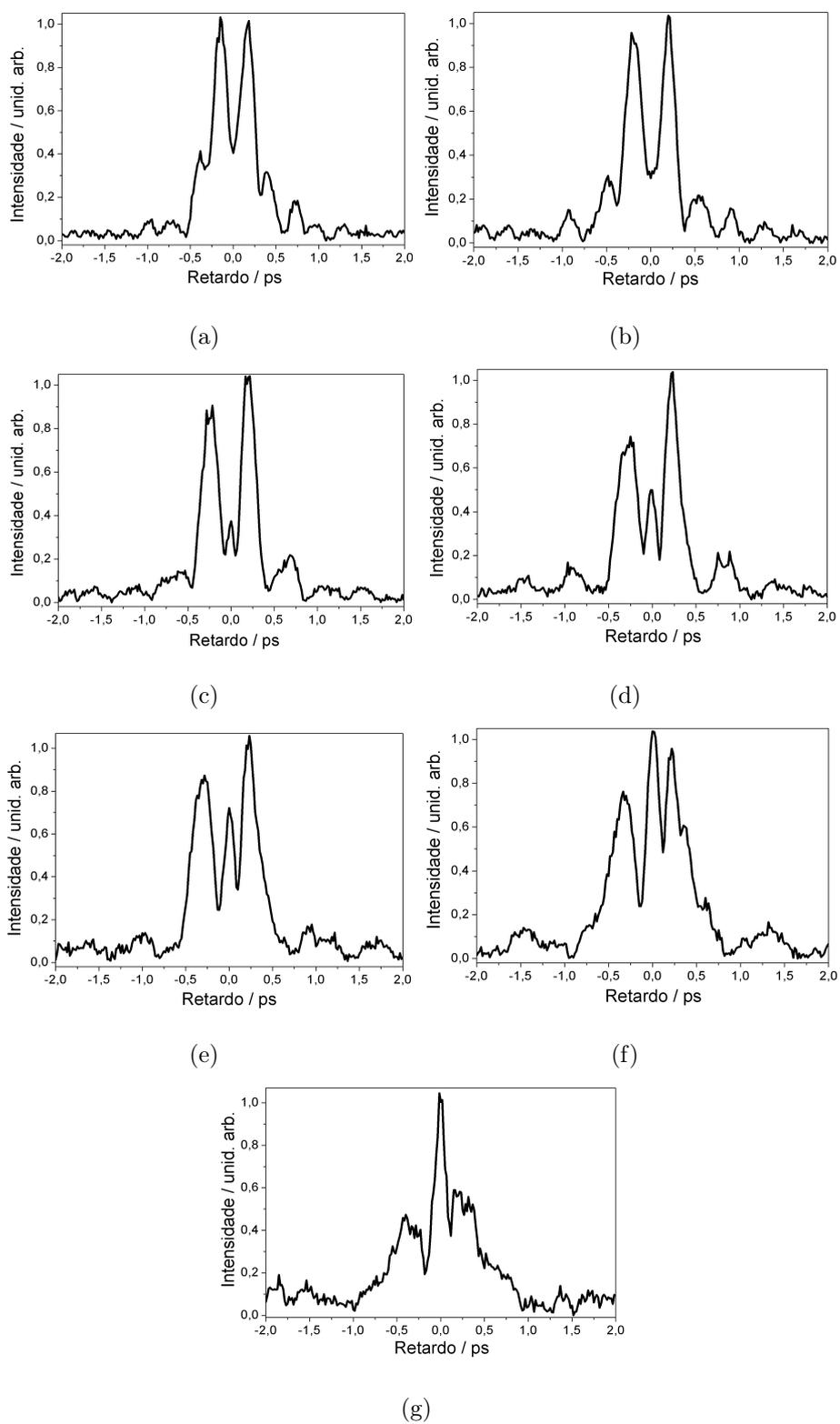
Para finalizar, vamos discutir os resultados obtidos quando a forma da função de fase se torna mais complexa, criando curvas de correlação também mais complexas. Para isto deslocamos a máscara verticalmente de tal forma que o espectro dispersado

ficasse sobre a ponta do triângulo, como mostram as figuras 5.23(b) e (c). Desta



**Fig. 5.23:** Deslocamento vertical da máscara, para diferentes posições verticais, (a) desde a parte larga até (b) e (c) posições próximas à ponta do triângulo.

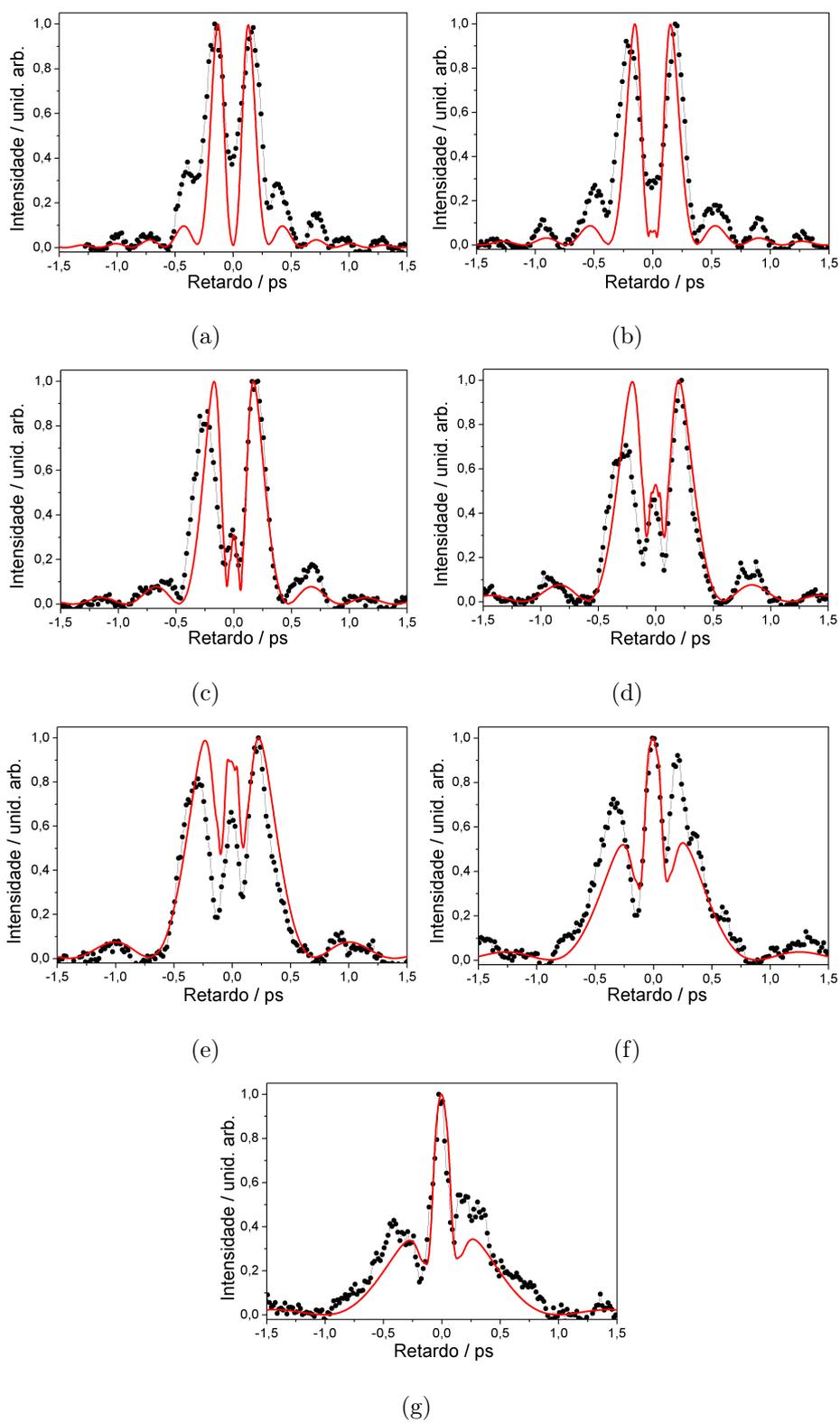
forma ocorrem dois saltos de fase dentro da meia largura espectral. O deslocamento vertical foi de tal modo que o primeiro salto sempre ocorria na mesma posição, porém, o segundo salto tinha sua posição alterada. A figura 5.24 mostra os resultados obtidos para uma seqüência de medidas em diferentes posições verticais da máscara, sempre na região próxima da ponta do triângulo como esquematizado na figura 5.23(c). As duas primeiras curvas experimentais, figuras 5.24(a) e 5.24(b), são semelhantes aos resultados que obtivemos anteriormente. À medida em que deslocamos a máscara para a região estreita da ponta, começou a surgir um terceiro pico na curva de correlação, figura 5.24(c), que cresce até o ponto de se sobrepor totalmente aos outros picos, figuras 5.24(g) e 5.24(f). Isto mostra que a função de correlação pode se tornar bastante complexa comparativamente a função Gaussiana obtida antes da aplicação da fase espectral. O ajuste destes dados se torna muito mais difícil do que o caso anterior. Isto porque não temos a informação exata da posição vertical da máscara na qual foi feito o experimento, impossibilitando a execução de medidas com o perfilômetro para obter a varredura da superfície e, por conseqüência, a função de fase que foi aplicada. Por este motivo foi necessário simular a função de fase introduzida pela máscara. Com isto



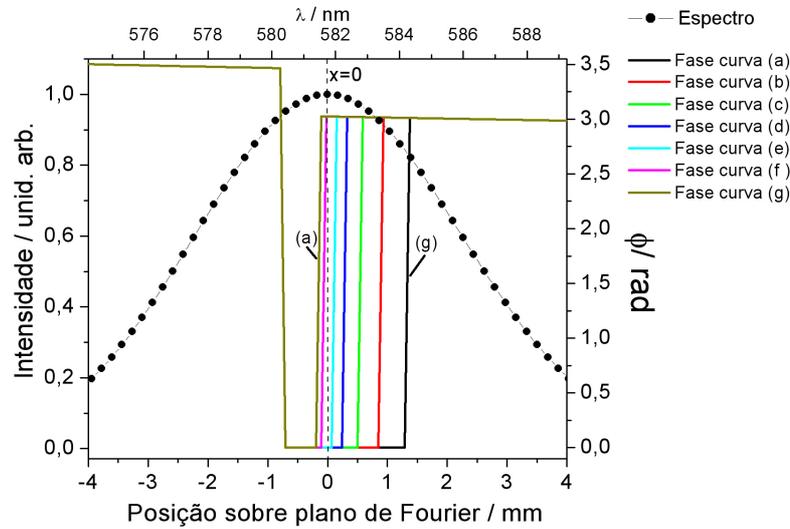
**Fig. 5.24:** Série de medidas obtidas deslocando a máscara verticalmente, como na figura 5.23.

surgiram três novos parâmetros: as alturas dos dois saltos de fase e a largura da região entre os dois saltos. Na figura 5.25 apresentamos os ajustes. Podemos notar nestas figuras que a comparação entre os dados experimentais e os ajustes deve ser qualitativa. Como o número de parâmetros é grande, adaptamos o algoritmo evolutivo para executar o ajuste dos dados. Porém, a rotina era muito lenta e não apresentou resultados quantitativos adequados sendo necessário otimizar o procedimento de ajuste. Além disso, os ajustes apresentados na figura 5.25 foram obtidos assumindo a contribuição dinâmica da amostra como sendo equivalente a uma resposta instantânea. Trabalhando com estes dados notamos que, de alguma forma, a alteração da curva de correlação produzida pela introdução da função de fase gerou uma resposta dinâmica do material diferente e por isto tivemos dificuldades em ajustar quantitativamente os resultados. O modelo de átomo de dois níveis não descreve este sistema satisfatoriamente e é preciso levar em conta um modelo mais completo, que descreva, por exemplo, possíveis transições vibracionais em estados eletrônicos excitados e também leve em conta mais do que dois níveis eletrônicos. Mesmo assim, os resultados são bastante satisfatórios e pudemos recuperar a informação sobre a função de fase que foi aplicada nas diversas curvas experimentais (figura 5.25), e que são apresentadas na figura 5.26. Podemos notar que a posição do primeiro salto permanece sempre a mesma. O segundo salto, por sua vez, tem sua posição alterada, levando a um estreitamento da região que foi definida como sendo a fase zero. Além disto, foi necessário assumir saltos com alturas diferentes, o que é válido se analisarmos algumas das varreduras feitas na superfície da máscara (figura 5.8).

Em vista da necessidade da finalização dos trabalhos para a apresentação da tese, uma das questões que ficou em aberto foi a seguinte: o modelamento da curva de correlação de pulsos de luz incoerente pode auxiliar na avaliação da dinâmica do meio material? Como ressaltado, neste experimento foi evidenciada a informação de fase armazenada entre os campos através da correlação cruzada medida pelo EFL. No entanto, para a amostra de DQOCI em etanol à temperatura ambiente, a dinâmica da grade transiente é incorporada ao sinal de EFL através da convolução da resposta



**Fig. 5.25:** Resultados experimentais (—●—) para as diferentes posições do salto de fase. Ajustes (—).

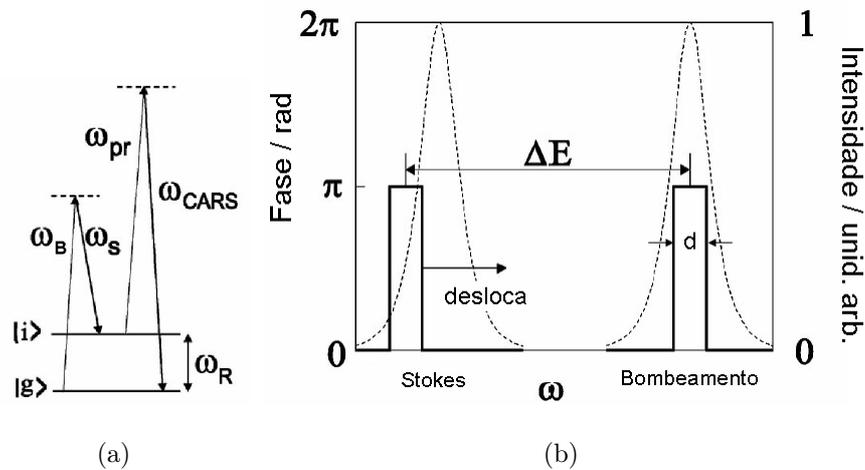


**Fig. 5.26:** Deslocamento vertical da máscara. O primeiro salto se mantém na mesma posição, porém, o segundo salto acontece em diferentes posições, estreitando a região de fase zero desde (a) até (g), conforme resultados dos ajustes apresentados na figura 5.25.

dinâmica com a correlação cruzada dos campos, como descrito pela equação (5.37). Esta modificação do sinal de EFL resultante é baseada na modificação nas condições espaciais da formação das grades dinâmicas. O valor da variação do índice de refração modulado, e que é codificado espacialmente pela máscara, surge como resultado de variações locais da polarizabilidade. O sinal de prova espalhado testa as diversas composições locais e que estão disponíveis para evolução dinâmica da função resposta do sistema molecular, resultando no sinal espalhado.

Concluindo, o objetivo de demonstrar o modelamento de luz incoerente foi atingido com os resultados apresentados neste capítulo, para diferentes tipos de funções de fase espectral. O passo seguinte seria a aplicação destes resultados às técnicas que investigam propriedades moleculares, como por exemplo, CARS, CSRS, efeito Kerr óptico, etc. Em virtude do tempo finito para a realização da tese não chegamos a completar esta investigação, principalmente devido à pequena potência dos lasers e da adequação dos sistemas às condições experimentais existentes em nosso laboratório,

tais como largura espectral da fonte e disponibilidade de materiais com elevadas seções de choque Raman. As nossas inspirações são baseadas em diversos modelos executados para pulsos curtos que possuam uma transposição para o caso de luz incoerente. Alguns destes são os trabalhos feitos pelo grupo de Silberberg *et al.* [118–121]. Em especial com o trabalho [119] mostrou-se que é possível realizar espectroscopia CARS de alta resolução mesmo com pulsos que apresentam grandes larguras espectrais. Além de suprimir o sinal de fundo, isto é, aumentar a amplitude do sinal Raman ressonante em relação ao sinal não ressonante de base, aquela técnica é capaz de resolver duas linhas Raman próximas, com separação menor do que a distribuição espectral dos pulsos utilizados. Conforme o esquema dos níveis de energia apresentado na figura 5.27(a), a frequência do sinal CARS é dada por:  $\omega_{\text{CARS}} = \omega_{\text{B}} - \omega_{\text{s}} + \omega_{\text{pr}}$ , onde  $\omega_{\text{B}}$  é a frequência de bombeamento,  $\omega_{\text{s}}$  a frequência Stokes e  $\omega_{\text{pr}}$  a frequência de prova. Naquele



**Fig. 5.27:** Esquema de níveis de energia (a) para um processo CARS. Aplicação de uma função de fase espectral (b) sobre os feixes Stokes e de Bombeamento. Retirado de [119].

trabalho o modelamento da fase espectral foi feito como mostrado na figura 5.27(b), isto é, um salto de fase  $\pi$  para uma largura espectral  $d = 30 \text{ cm}^{-1}$ , tanto para o feixe Stokes quanto para o feixe de bombeamento. Variando a posição relativa destes saltos, pode-se minimizar o sinal de base não ressonante e, no caso de duas linhas Raman próximas, ocupar somente um dos níveis, ou seja, realizar uma espectroscopia com re-

solução espectral usando feixes temporalmente curtos. No caso de técnicas com luz incoerente, não é possível realizar experimentos da forma como foram feitas pelo grupo do Silberberg, pelo simples motivo de não existir uma relação de fase fixa entre os diferentes comprimentos de onda que compõem a banda espectral destes feixes. Para luz incoerente, qualquer experimento deve ser pensando em termos da grade espacial formada no meio material, isto é, podemos usar a coerência espacial e alterar a fase relativa entre dois feixes gêmeos, modelando a correlação destes de forma conveniente a avaliar a dinâmica do sistema sob investigação. Como exemplo, podemos discutir a aplicação de uma função de fase espectral com dois saltos dentro da meia largura da distribuição espectral, como a que foi usada para o obter os últimos resultados apresentados acima. Esta função de fase leva à formação de grades em posições espaciais diferentes. A resposta do sistema, que antes da aplicação desta função de fase dependia homogeneamente dentro do volume espacial no qual se formava a grade, agora vai responder de forma diferente para as diferentes posições espaciais, que vão depender de qual grupo de frequências está gerando a grade naquela posição. Portanto, as ressonâncias de transição Raman, que dependem de combinações de frequências, irão ter uma forte dependência da posição espacial dentro da amostra e esta é uma forma de realizar controle de polarização com luz incoerente. Outro experimento que pode utilizar as características da formação de grades transientes espaciais é a de modificação da dinâmica eletrônica através de processos de absorção de estado excitado e emissão estimulada. Neste caso, os próprios lasers de formação da grade, ou o próprio feixe de prova (neste caso perdendo o caráter de ser inerte à dinâmica), modificam a população dos estados de forma não homogênea através destes processos, ou seja, resulta em modificações sobre regiões espectrais específicas. Estes estudos permitiriam verificar a participação de mecanismos seletivos espectralmente de depleção de população na dinâmica da grade transiente.

## 6. CONCLUSÕES

Nesta tese foram apresentados e discutidos os resultados obtidos nos trabalhos relacionados à caracterização de pulsos curtos, ao estudo da dinâmica ultra rápida em líquidos puros e misturas, e quanto ao modelamento de pulsos de luz incoerente.

Inicialmente, abordamos alguns pontos da teoria de caracterização de pulsos curtos e discutimos, resumidamente, algumas das técnicas comumente usadas em laboratório. Nosso interesse voltou-se para uma categoria de técnicas espectroscópicas que se baseiam no problema da recuperação da informação de fase em duas dimensões, usando para isto um método iterativo de reconstrução do pulso. Especificamente, começamos com a análise da técnica FROG, a qual apresenta uma variante muito interessante, conhecida por GRENOUILLE. Fazendo uma análise pormenorizada desta técnica, apontamos algumas críticas e propusemos modificações que, além de baratear os custos de uma montagem deste tipo, introduziram novas características não contempladas na técnica GRENOUILLE original. Discutimos com cuidado as condições que devem ser satisfeitas para caracterizar corretamente um pulso com determinada complexidade temporal, o procedimento de calibração do sistema e realizamos medidas para diferentes pulsos que evidenciaram a qualidade e confiabilidade da informação recuperada. Apontamos também alguns problemas na montagem GRENOUILLE original que são: região de varredura temporal fixa determinada pelo biprisma; má superposição dos dois perfis espaciais gerados pelo biprisma, que são assimétricos quanto à intensidade. Queremos ressaltar que a técnica GRENOUILLE modificada apresentou soluções para estas questões. Como usamos dois espelhos em conjunto com o divisor de feixe, pudemos ajustar o ângulo de incidência sobre o cristal. Claro que as dimensões do cristal também impõem certas limitações, porém não mais o biprisma. O outro

ponto também foi resolvido pelo fato de usarmos um divisor de feixe, pois neste caso não ocorreu a formação de uma assimetria espacial na frente de onda, o que permitiu uma perfeita superposição espacial dos dois feixes. A vantagem disto foi a de que ocorreu uma expressiva melhora na eficiência de geração de segundo harmônico, possibilitando abaixar o limite de potência dos pulsos caracterizados. Além disto, a linha de retardo ofereceu outra possibilidade que foi a análise da variação do valor máximo da integral do traço FROG ao longo do eixo dos comprimentos de onda. Isto forneceu a informação sobre a conversão para o segundo harmônico da frente de onda incidente sobre o cristal, que deveria ser constante supondo uma frente de onda plana, mas que não corresponde à realidade. Esta é uma questão crítica para pulsos duplos que exigem grandes regiões de retardo e que contam com o sinal gerado nos limites de superposição espacial dos feixes, nos quais a intensidade torna-se apreciavelmente atenuada.

O trabalho seguinte foi o estudo da dinâmica molecular em líquidos. A técnica utilizada foi o efeito Kerr óptico resolvido no tempo, que foi descrita e analisada detalhadamente. Os resultados obtidos foram analisados tanto no regime temporal quanto no regime espectral sendo que os modelos usados para descrever as medidas também foram discutidos em detalhes. As moléculas estudadas foram o dissulfeto de carbono, que teve seus resultados comparados com dados da literatura comprovando a qualidade e acurácia da montagem, benzeno, alilbenzeno, poliestireno e misturas do dissulfeto de carbono com as outras moléculas. A caracterização da dinâmica molecular nestes líquidos foi feita através da separação em dois regimes temporais. O regime de tempo longo, com constantes de relaxação acima de um picosegundo, foi descrito por um modelo de relaxação orientacional difusivo da polarizabilidade anisotrópica induzida pelo campo de bombeamento intenso. Este tempo é determinado por parâmetros macroscópicos, como a temperatura e a viscosidade, através da equação de Debye-Stokes-Einstein. O menor tempo que foi medido correspondeu ao dissulfeto de carbono,  $\tau_d = 1,75$  ps, seguido pelo benzeno,  $\tau_d = 2,24$  ps. Já a molécula alilbenzeno apresentou dois tempos difusivos,  $\tau_d = 2,33$  ps e  $\tau_d = 30,67$  ps, o que pode ser explicado pelo fato desta molécula ter dois eixos de reorientação não degenerados. O tempo difusivo do poliesti-

reno está totalmente fora das escalas de tempo acessadas por esta técnica e foi obtido por espalhamento de luz despolarizado, ficando acima de 200 ps. O segundo regime temporal, com constantes de relaxação abaixo de um picosegundo, foi descrito por um modelo não difusivo. Este modelo levou em conta uma dinâmica descrita por librações coerentes dentro de caixas de potencial formadas por moléculas vizinhas e também a dinâmica resultante da anisotropia da polarizabilidade induzida por colisão. Esta é a região temporal que suscita grande interesse pois fornece as informações microscópicas das interações moleculares e dos tempos de relaxação associados à dinâmica das coordenadas intermoleculares. A parte não difusiva do sinal medido foi analisada no regime espectral, obtido por um procedimento de deconvolução, livre de modelos. Um dos resultados interessantes para os líquidos puros foi obtido para a molécula alilbenzeno o qual mostrou que o espectro intermolecular para esta molécula é bastante semelhante ao espectro da molécula benzeno, apesar destas terem propriedades estruturais e físicas bastante diferentes. Este resultado foi obtido para diversas moléculas que contém anéis aromáticos e a explicação, dada por outro autor [86], se deve ao fato de que a escala de tempo da dinâmica libracional é controlada pelas frequências principais de libração em torno dos três eixos principais destas moléculas. Estas frequências são proporcionais à razão entre o torque quadrático médio e o momento de inércia, que por sua vez dependem da mesma forma do tamanho e do formato da molécula, isto é, como se distribui a massa na estrutura da molécula, e acabam se compensando para produzir a mesma resposta.

As misturas também apresentaram resultados muito interessantes. Tanto as misturas de dissulfeto de carbono com benzeno quanto com poliestireno apresentaram espectros com largura a meia altura alargados e com o primeiro momento da distribuição espectral deslocado para frequências mais altas. Apoiados por resultados obtidos por técnicas no regime espectral e por simulações computacionais da dinâmica molecular, concluímos que estes resultados se devem a efeitos estruturais de interação anisotrópica originada pela configuração paralela de primeiros vizinhos dos pares  $C_6H_6 - CS_2$  e, nas misturas com o poliestireno, devido à interação do  $CS_2$  com os anéis

aromáticos que formam os monômeros da estrutura polimérica. Ocorre uma mudança do ambiente molecular que circunda o  $\text{CS}_2$  quando se adicionam moléculas de  $\text{C}_6\text{H}_6$  as quais, além de apresentarem um quadrupolo aproximadamente três vezes maior do que o do  $\text{CS}_2$ , tendem a formar estruturas dipolares que produzem interações intermoleculares mais intensas. Desta forma, o potencial intermolecular dentro do qual a molécula de  $\text{CS}_2$  executa o movimento de libração, isto é, a “caixa” de potencial, determinada pelas moléculas vizinhas torna-se anisotrópica, devido à reposição de moléculas de  $\text{CS}_2$  por moléculas de  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Mesmo que para o  $\text{CS}_2$  puro a configuração estrutural não seja muito diferente daquela das misturas, isto é, alinhamento perpendicular para a primeira camada de solvatação e paralelo com os vizinhos mais próximos, não existe a formação de uma estrutura dipolar e, portanto, o potencial intermolecular tende a ser menos anisotrópico. *A priori*, não podemos afirmar que a geração de um potencial anisotrópico implique numa frequência de libração mais alta. Porém, os resultados experimentais mostram que é isto o que acontece, levando à conclusão de que as interações intermoleculares são mais intensas para as misturas de  $\text{CS}_2$  com  $\text{C}_6\text{H}_6$  em relação ao  $\text{CS}_2$  puro. De forma paradoxal, as misturas de dissulfeto de carbono com alilbenzeno mostraram um efeito exatamente contrário aos resultados das misturas com benzeno, ou seja, a largura espectral é menor nestas misturas, assim como o primeiro momento da distribuição espectral se desloca para frequências mais baixas. Como não temos resultados de simulação computacional para esta molécula, tentamos explicar estes resultados com um modelo equivalente ao aplicado as misturas de  $\text{C}_6\text{H}_6$  -  $\text{CS}_2$ . Devido à conformação espacial do alilbenzeno ser diferente daquela do benzeno, existem configurações intermoleculares que levam a um potencial com uma constante de força menor. Desta forma, o  $\text{CS}_2$  tende a librar com frequências mais baixas nestas misturas. Este é um resultado inicial que pode ser complementado posteriormente com resultados de outras técnicas e por simulação computacional. A conclusão geral de toda esta discussão é a possibilidade de obtenção de informações importantes sobre os potenciais intermoleculares e sobre os tempos de relaxação associados à dinâmica molecular através da análise dos resultados do experimento de efeito Kerr óptico resolvido no tempo.

Por último, abordamos a questão do modelamento de pulsos de luz incoerente. A técnica implementada foi o espalhamento forçado de luz (EFL), que incorporou um modelador, formado por uma grade, lente e máscara, que alterou a fase espectral de um dos feixes em relação ao outro. Tanto o modelador quanto a técnica EFL foram analisados detalhadamente e as expressões obtidas foram usadas para ajustar os dados medidos. Obtivemos resultados para uma máscara simples, com o formato de um triângulo rebaixado sobre uma superfície espelhada na qual o salto tinha em média 142,1 nm. Com os dados obtidos, concluímos que é possível realizar o modelamento de pulsos de luz incoerente, no qual a função de correlação cruzada é que responde às alterações na função de fase espectral relativa entre os feixes. Obtivemos resultados para três funções de fase diferentes. A primeira consistiu na introdução de uma função de fase linear, na qual o retardo zero da correlação se desloca para diferentes valores dependendo da amplitude da variação de fase. Este resultado pode ser aplicado em técnicas que necessitam da geração de retardos temporais entre pulsos de forma repetitiva e em alta velocidade para a realização de muitas médias de um determinado sinal de baixa amplitude. Os atributos de alta velocidade, baixa vibração, estabilidade mecânica, construção simples e potencial para execução de retardos bastante longos faz desta montagem uma ferramenta de laboratório muito atrativa. A outra função de fase que testamos foi a introdução de um salto de fase próxima de  $\pi$  sobre metade do espectro. A teoria que desenvolvemos ajustou muito bem os resultados para esta função e conseguimos recuperar as diversas posições na qual aplicamos o salto de fase. Quando metade do espectro recebe uma fase próxima de  $\pi$ , a intensidade da correlação para o retardo zero, na qual a coerência é máxima, cai para 20% do seu valor original. A explicação dada para este efeito foi em termos da formação de duas grades transientes em posições espaciais diferentes, uma para o grupo de frequências com fase zero e a outra para o grupo de frequências com a fase próxima de  $\pi$ . Este tipo de resultado pode ter aplicações muito interessantes como, por exemplo, na investigação de processos Raman, que depende da combinação de frequências e que vai ser diferente para as diversas posições espaciais dentro do material. Finalmente, obtivemos resultados

---

para uma função de fase na qual ocorreriam dois saltos dentro da meia largura espectral dos feixes. Neste caso, a forma da função de correlação se torna mais complexa e só pudemos realizar um ajuste qualitativo dos dados. Isto se deve, em primeiro lugar, ao grande número de parâmetros que eram necessários para realizar o ajuste. Em segundo, como esperávamos, a correlação alterada com a introdução da fase espectral testa a dinâmica do meio. A resposta que foi obtida é a convolução da correlação com a resposta dinâmica do meio e, portanto, para obter um ajuste quantitativo é necessário desenvolver um modelo que descreva em maiores detalhes o sistema molecular que investigamos, levando em conta os potenciais de energia eletrônica, níveis Raman no estado excitado, etc. Com isto, concluímos que o modelamento de pulsos de luz incoerente é realizado via a função de correlação que, por sua vez, testa a dinâmica do sistema molecular de interesse. Desta forma, este trabalho abre as portas para uma vasta possibilidade de investigações que podem ser feitas empregando o modelamento de luz incoerente.

**Comunicações em eventos realizados no período desta tese:**

1. HEISLER, I. A. ; BUCKUP, T. ; CORREIA, R. R. B. “Heterodyne Detected Optical Kerr Effect on a Position Sensitive Device.” Em: XXVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2005, Santos. Livro de Resumos, São Paulo : SBF, 2005.
2. HEISLER, I. A. ; CORREIA, R. R. B. ; CUNHA, S. L. S. ; SILVEIRA, N. P. da “Time Resolved Optical Kerr Effect in CS<sub>2</sub>/PS mixtures.” Em: XXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2004, Poços de Caldas. Livro de Resumos. São Paulo : SBF, 2004. p. 2-2.
3. BRAUN, Luci Fortunata Motter ; HEISLER, I. A. ; BRAUN, Thomas ; CORREIA, R. R. B. “Time resolved intermodulated optogalvanic spectroscopy in argon between 760-776nm.” Em: XXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2004, Poços de Caldas. Livro de Resumos. São Paulo : SBF, 2004. p. 18-18.
4. HEISLER, I. A. ; CORREIA, R. R. B. ; CUNHA, S. L. S. ; SILVEIRA, N. P. da ; BUCKUP, T. “Efeito Kerr óptico resolvido no tempo em misturas de CS<sub>2</sub> / PS.” Em: II Workshop em Física Molecular e Espectroscopia, 2004, Niterói, 2004.
5. BUCKUP, T. ; HEISLER, I. A. ; CORREIA, R. R. B. ; CUNHA, S. L. S. ; SCHOFFEN, J. R. “Time resolved hyper-Rayleigh scattering in liquids: from simple model molecules to heterodyne-detection.” Em: II Workshop em Física Molecular e Espectroscopia, 2004, Niterói, 2004.
6. HEISLER, I. A. ; CORREIA, R. R. B. ; CUNHA, S. L. S. “Ultra short pulse characteristics measured with GRENOUILLE.” Em: XXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2003, Caxambú. Livro de resumos. São Paulo : SBF, 2003. p. 443-443.

7. BRAUN, Luci Fortunata Motter ; HEISLER, I. A. ; BRAUN, Thomas ; CORREIA, R. R. B. "Two-photon time-resolved optogalvanic signal." Em: XXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2003, Caxambú. Livro de Resumos. São Paulo : SBF, 2003. p. 76-76.

**Artigos Em Preparação/ Submetidos/ Publicados:**

1. HEISLER, I. A. ; CORREIA, R. R. B. ; CUNHA, S. L. S. ; SILVEIRA, N. P. da "Molecular dynamics investigation with the time resolved optical Kerr effect on CS<sub>2</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> and CS<sub>2</sub>/C<sub>9</sub>H<sub>10</sub> mixtures." *Journal Of Chemical Physics*, (manuscrito em preparação), 2006.
2. HEISLER, I. A. ; CORREIA, R. R. B. ; CUNHA, S. L. S. "Spectral phase shaping on incoherent light pulses." *Optics Communications*, (manuscrito em preparação), 2006.
3. HEISLER, I. A. ; BUCKUP, T. ; CORREIA, R. R. B. "Heterodyne detected optical Kerr effect on a position sensitive device." *Applied Physics B: Lasers and Optics*, (manuscrito em preparação), 2006.
4. BRAUN, Luci Fortunata Motter ; HEISLER, I. A. ; BRAUN, Thomas ; CORREIA, R. R. B. "Time resolved intermodulated optogalvanic spectroscopy in argon between 760-776 nm." *IEEE Journal Of Quantum Electronics*, (submetido), 2006.
5. HEISLER, I. A. ; CORREIA, R. R. B. ; BUCKUP, T. ; CUNHA, S. L. S. ; SILVEIRA, N. P. da "Time resolved optical Kerr effect investigation on CS<sub>2</sub>/PS mixtures." *Journal Of Chemical Physics*, v. **123**, p. 54509 (6 pages), Aug., 2005.
6. HEISLER, I. A. ; CORREIA, R. R. B. ; CUNHA, S. L. S. "Ultrashort pulse characterization using a modified GRENOUILLE method." *Applied Optics*, v. **44**, p. 3377-3382, June, 2005.

# APÊNDICES

# A. APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

Parte dos trabalhos desta Tese empregaram radiação na região de frequências ópticas para o estudo de meios transparentes, ou seja, estas frequências estavam muito abaixo de qualquer frequência correspondente a uma transição eletrônica. Para este tipo de situação é interessante adotar a aproximação de Born-Oppenheimer, isto é, vamos assumir que a nuvem eletrônica acompanha de forma adiabática tanto o campo elétrico que é aplicado quanto o movimento nuclear. Como mostrado por Hellwarth [122], esta aproximação pode ser incorporada no cálculo perturbativo da polarização não linear. Desta forma, a dinâmica eletrônica pode ser eliminada do tratamento geral, assumindo que a nuvem eletrônica sempre está no estado de energia fundamental, independente da configuração nuclear e da intensidade do campo externo que é aplicado sobre o sistema em análise. No sistema não perturbado, a presença eletrônica se manifesta como um potencial efetivo, no qual ocorre a dinâmica nuclear. O Hamiltoniano não perturbado, que vamos designar com um índice sobre-escrito,  $H_0^{BO}$ , na aproximação de Born-Oppenheimer é dado simplesmente pela soma da energia cinética dos núcleos,  $T_N$ , com o termo que descreve a interação devida às forças Coulombianas, e com a energia do estado fundamental dos elétrons, isto é:

$$H_0^{BO} = T_N + \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{e_\alpha e_\beta}{|\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\beta|} + W_{00} . \quad (\text{A.1})$$

Na expressão acima,  $\mathbf{r}_\alpha$  são as coordenadas nucleares e a soma deve ser tomada sobre os núcleos que compõem um certo volume de matéria sob o qual o campo está incidindo e o coeficiente  $W_{00}$  é a energia do estado eletrônico fundamental quando não existe

perturbação externa. O campo elétrico altera a energia eletrônica, pois gera uma força sobre os elétrons. A hipótese é que os elétrons acompanham de forma instantânea as oscilações do campo. Portanto, a mudança no valor da energia do estado fundamental em qualquer momento pode ser descrita por uma teoria perturbativa independente do tempo. Vamos fazer uma expansão da energia do estado fundamental, designada por  $W_0$ , em potências do campo elétrico aplicado:

$$W_0 = W_{00} - \left( m_i E_i(t) + \frac{1}{2} \alpha_{ij} E_i(t) E_j(t) + \frac{1}{3} \beta_{ijk} E_i(t) E_j(t) E_k(t) + \frac{1}{4} \gamma_{ijkl} E_i(t) E_j(t) E_k(t) E_l(t) + \dots \right), \quad (\text{A.2})$$

onde  $m_i$  descreve em primeira ordem o deslocamento da nuvem eletrônica devido à força do campo elétrico sobre as cargas. Cada coeficiente desta expansão,  $W_{00}$ ,  $m_i$ ,  $\alpha_{ij}$ , depende de forma explícita, mas geralmente de uma forma não conhecida, das coordenadas nucleares, ou seja,  $m_i = m_i(\mathbf{r}_\alpha)$ . Depois aparece a polarizabilidade,  $\alpha_{ij}$ , que leva a informação de quão polarizável é a molécula quando se aplica um campo elétrico externo, e os próximos termos são todos colocados sob o nome de hiper-polarizabilidades. Apesar destes parâmetros serem apresentados como constantes ajustáveis da teoria, é possível calculá-los através de uma teoria perturbativa dependente do tempo.

Da forma como escrevemos as equações acima, é nítida a separação entre as duas contribuições para o Hamiltoniano total, sendo a primeira delas o Hamiltoniano fundamental, composto pela energia nuclear mais o termo de energia eletrônica no estado fundamental sem a perturbação externa, e a outra como sendo a contribuição devido à mudança da energia eletrônica quando se acopla um campo elétrico externo, que chamaremos de Hamiltoniano de interação,  $H^{BO}(t)$ . Portanto, podemos imediatamente escrever o Hamiltoniano de perturbação na aproximação de Born-Oppenheimer como:

$$H^{BO}(t) = - \left( \mu_{0i} E_i(t) + \frac{1}{2} \alpha_{ij} E_i(t) E_j(t) + \frac{1}{3} \beta_{ijk} E_i(t) E_j(t) E_k(t) + \frac{1}{4} \gamma_{ijkl} E_i(t) E_j(t) E_k(t) E_l(t) + \dots \right), \quad (\text{A.3})$$

onde definimos o termo  $\mu_{0i} \equiv m_i(\mathbf{r}_\alpha) + \sum_{\text{núcleos}} e_\alpha r_{i\alpha}$ , que denota o momento de dipolo elétrico permanente (dependendo da molécula este pode ser zero), isto é, este dipolo existe mesmo na ausência de um campo elétrico externo, e depende somente da configuração nuclear.

Nosso objetivo principal consiste no cálculo do operador momento de dipolo, que é dado pela expressão:

$$\mu_i = e \sum_{\alpha} Z_{\alpha} r_{i\alpha} - e \sum_{\beta} x_{i\beta} , \quad (\text{A.4})$$

onde  $Z_{\alpha}$  corresponde ao número de cargas nucleares e  $x_{i\beta}$  são as coordenadas eletrônicas. O valor esperado deste operador é dado por  $\langle \mu_i \rangle = \langle \psi | \mu_i | \psi \rangle$ . Lembramos novamente que na aproximação de Born-Oppenheimer assume-se que os elétrons “enxergam” as coordenadas nucleares como estando fixas. Assim, para uma dada configuração,  $\{r_{i\alpha}, E_i(t)\}$ , dos núcleos e do campo elétrico, os elétrons irão ocupar um estado fundamental, que vamos designar por  $|0, \{r_{i\alpha}, E_i(t)\}\rangle$ . Portanto, temos que:

$$\langle \mu_i \rangle = \sum_{\alpha} e_{\alpha} r_{i\alpha} + \langle 0, \{r_{i\alpha}, E_i(t)\} | \left( -e \sum_{\beta} x_{i\beta} \right) | 0, \{r_{i\alpha}, E_i(t)\} \rangle . \quad (\text{A.5})$$

Entretanto, a parte eletrônica pode ser expressa pela variação da energia eletrônica devida à perturbação do campo, isto é:

$$\langle 0, \{r_{i\alpha}, E_i(t)\} | \left( -e \sum_{\beta} x_{i\beta} \right) | 0, \{r_{i\alpha}, E_i(t)\} \rangle = -\frac{\partial W_0}{\partial E_i} . \quad (\text{A.6})$$

Tomando a derivada da expressão (A.2), obtemos a expressão para o momento de dipolo, onde fica explícita a dependência com o campo elétrico:

$$\mu_i^{BO}(t) = \mu_{0i} + \alpha_{ij} E_j(t) + \beta_{ijk} E_j(t) E_k(t) + \gamma_{ijkl} E_j(t) E_k(t) E_l(t) + \dots \quad (\text{A.7})$$

As frações,  $1/2$ ,  $1/3$ , etc, não aparecem na expressão acima, pois os coeficientes da expansão são escolhidos de tal forma que estas frações desapareçam. Isto garante que os tensores de polarizabilidade sejam totalmente simétricos (simetria de Kleinmann) [123].

Tendo apresentado os termos na aproximação de Born-Oppenheimer, podemos tomar o Hamiltoniano não perturbado,  $H_0^{BO}$ , o Hamiltoniano de interação,  $H'^{BO}$ , e o operador momento de dipolo,  $\boldsymbol{\mu}^{BO}$ , para calcular as funções resposta não lineares sem nenhuma referência explícita aos graus de liberdade das cargas eletrônicas. Portanto, a polarização pode ser escrita da seguinte forma:

$$P_i(t) = \frac{1}{V} \text{Tr} \left\{ \mu_{iI}^{BO}(t) \rho_I^{BO}(t) \right\} . \quad (\text{A.8})$$

onde o índice  $I$  indica que vamos calcular a polarização na representação de interação. Além disso, o traço deve ser tomado somente sobre o sub-espço de coordenadas nucleares. A equação de evolução da matriz densidade é dada por [20]:

$$\frac{\partial \hat{\rho}_I^{BO}(t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \left[ \hat{H}'_I{}^{BO}(t), \hat{\rho}_I^{BO}(t) \right] . \quad (\text{A.9})$$

Para não sobrecarregar a notação, vamos abandonar as letras  $BO$  pois sabemos que estamos trabalhando na aproximação de Born-Oppenheimer. Fazendo a solução iterativa desta expressão, obtemos imediatamente as várias ordens da expansão [20]:

$$\hat{\rho}_I^{(0)}(t) = \hat{\rho}_I(t_0) = \hat{\rho}_{eq} , \quad (\text{A.10})$$

$$\hat{\rho}_I^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt_1 \left[ \hat{H}'_I(t_1), \hat{\rho}_{eq} \right] , \quad (\text{A.11})$$

$$\hat{\rho}_I^{(2)}(t) = \left( -\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_{-\infty}^t dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 \left[ \hat{H}'_I(t_2), \left[ \hat{H}'_I(t_1), \hat{\rho}_{eq} \right] \right] , \quad (\text{A.12})$$

$$\hat{\rho}_I^{(3)}(t) = \left( -\frac{i}{\hbar} \right)^3 \int_{-\infty}^t dt_3 \int_{-\infty}^{t_3} dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 \left[ \hat{H}'_I(t_3), \left[ \hat{H}'_I(t_2), \left[ \hat{H}'_I(t_1), \hat{\rho}_{eq} \right] \right] \right] . \quad (\text{A.13})$$

Como o estado inicial é de equilíbrio, definimos que  $t_0 = -\infty$ . Estamos interessados primordialmente na expressão para a polarização de terceira ordem. Isto significa que todos os termos com dependência em terceira ordem no campo elétrico irão contribuir para esta polarização. Lembramos que o Hamiltoniano de interação é dado por  $H'_I(t) = -\mu_{iI}(t)E_i(t)$  e que o momento de dipolo,  $\mu_i(t)$ , é dado pela expressão (A.7). Porém, como vamos trabalhar na representação de interação, o momento de dipolo deve ser transformado conforme  $\mu_{iI}(t) = U_0^\dagger(t, t_0)\mu_i(t)U_0(t, t_0)$ , na qual o operador evolução

temporal é obtido a partir da equação de Schrödinger, usando o Hamiltoniano na aproximação de Born-Oppenheimer, expressão (A.1). Novamente, para não sobrecarregar a notação, vamos deixar implícito o fato dos operadores estarem na representação de interação. Juntando todas estas informações, podemos apresentar os termos que fazem parte da polarização de terceira ordem. O primeiro termo é originário da primeira contribuição da expansão do operador densidade (equação (A.8) com (A.10)):

$$P_{0i}(t) = \frac{1}{V} \langle \mu_i(t) \rho^{(0)}(t) \rangle = \langle \mu_i(t) \rho_{eq} \rangle \quad (\text{A.14})$$

onde  $\langle \dots \rangle$ , significa tomar a média sobre o ensemble. Da expansão (A.7) o único termo que depende da terceira potência do campo e que irá contribuir é a hiperpolarizabilidade de terceira ordem:

$$P_{0i}(t) = \frac{1}{V} \langle \gamma_{ijkl} \rangle E_j(t) E_k(t) E_l(t). \quad (\text{A.15})$$

O próximo termo será dado por:

$$\begin{aligned} P_{1i}(t) &= \frac{1}{V} \langle \mu_i(t) \rho^{(1)}(t) \rangle = \\ &= \frac{1}{V} \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt_1 E_j(t_1) \langle [\mu_i(t), \mu_j(t_1)] \rho_{eq} \rangle \\ &= \frac{1}{V} \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt_1 \left\{ \langle [\alpha_{ij}(t), \alpha_{kl}(t_1)] \rho_{eq} \rangle E_j(t) E_k(t_1) E_l(t_1) + \right. \\ &\quad \langle [\mu_{0i}(t), \beta_{jkl}(t_1)] \rho_{eq} \rangle E_j(t_1) E_k(t_1) E_l(t_1) + \\ &\quad \left. \langle [\beta_{ikl}(t), \mu_{0j}(t_1)] \rho_{eq} \rangle E_j(t_1) E_k(t) E_l(t) \right\}. \quad (\text{A.16}) \end{aligned}$$

Continuando a análise, temos o termo proporcional à expansão em segunda ordem da matriz densidade:

$$\begin{aligned}
P_{2i}(t) &= \frac{1}{V} \langle \mu_i(t) \rho^{(2)}(t) \rangle = \\
&= \frac{1}{V} \left( \frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_{-\infty}^t dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 E_j(t_1) E_k(t_2) \langle [[\mu_i(t), \mu_k(t_2)], \mu_j(t_1)] \rho_{eq} \rangle \\
&= \frac{1}{V} \left( \frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_{-\infty}^t dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 \left\{ \langle [[\mu_{0i}(t), \mu_{0j}(t_2)], \alpha_{kl}(t_1)] \rho_{eq} \rangle E_j(t_2) E_k(t_1) E_l(t_1) + \right. \\
&\quad \langle [[\mu_{0i}(t), \alpha_{jk}(t_2)], \mu_{0l}(t_1)] \rho_{eq} \rangle E_j(t_2) E_k(t_2) E_l(t_1) + \\
&\quad \left. \langle [[\alpha_{ij}(t), \mu_{0k}(t_2)], \mu_{0l}(t_1)] \rho_{eq} \rangle E_j(t) E_k(t_2) E_l(t_1) \right\}. \quad (A.17)
\end{aligned}$$

Por último, resta o termo proporcional à expansão em terceira ordem da matriz densidade:

$$\begin{aligned}
P_{3i}(t) &= \frac{1}{V} \langle \mu_i(t) \rho^{(3)}(t) \rangle = \\
&= \frac{1}{V} \left( \frac{i}{\hbar} \right)^3 \int_{-\infty}^t dt_3 \int_{-\infty}^{t_3} dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 E_j(t_1) E_k(t_2) E_l(t_3) \langle [[[\mu_i(t), \mu_l(t_3)], \mu_k(t_2)], \mu_j(t_1)] \rho_{eq} \rangle \\
&= \frac{1}{V} \left( \frac{i}{\hbar} \right)^3 \int_{-\infty}^t dt_3 \int_{-\infty}^{t_2} dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 \left\{ E_j(t_3) E_k(t_2) E_l(t_1) \right. \\
&\quad \left. \langle [[[\mu_{0i}(t), \mu_{0j}(t_3)], \mu_{0k}(t_2)], \mu_{0l}(t_1)] \rho_{eq} \rangle \right\}. \quad (A.18)
\end{aligned}$$

Juntando todos os termos, obtemos finalmente a expressão completa para a polarização não linear de terceira ordem:

$$P_i^{(3)}(t) = \frac{1}{V} \left\{ \langle \gamma_{ijkl} \rangle E_j(t) E_k(t) E_l(t) + \right. \quad (\text{A.19})$$

$$+ \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt_1 \left( \langle [\alpha_{ij}(t), \alpha_{kl}(t_1)] \rho_{eq} \rangle E_j(t) E_k(t_1) E_l(t_1) + \right. \quad (\text{A.20})$$

$$\langle [\mu_{0i}(t), \beta_{jkl}(t_1)] \rho_{eq} \rangle E_j(t_1) E_k(t_1) E_l(t_1) + \quad (\text{A.21})$$

$$\left. \langle [\beta_{ikl}(t), \mu_{0j}(t_1)] \rho_{eq} \rangle E_j(t_1) E_k(t) E_l(t) \right) + \quad (\text{A.22})$$

$$+ \left( \frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_{-\infty}^t dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 \left( \langle [[\mu_{0i}(t), \mu_{0j}(t_2)], \alpha_{kl}(t_1)] \rho_{eq} \rangle E_j(t_2) E_k(t_1) E_l(t_1) + \right. \quad (\text{A.23})$$

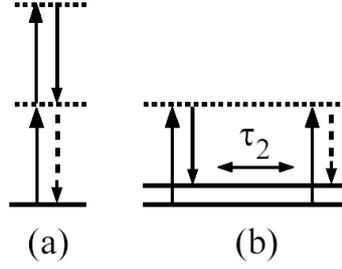
$$\langle [[\mu_{0i}(t), \alpha_{jk}(t_2)], \mu_{0l}(t_1)] \rho_{eq} \rangle E_j(t_2) E_k(t_2) E_l(t_1) + \quad (\text{A.24})$$

$$\left. \langle [[\alpha_{ij}(t), \mu_{0k}(t_2)], \mu_{0l}(t_1)] \rho_{eq} \rangle E_j(t) E_k(t_2) E_l(t_1) \right) + \quad (\text{A.25})$$

$$+ \left( \frac{i}{\hbar} \right)^3 \int_{-\infty}^t dt_3 \int_{-\infty}^{t_2} dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 \left( E_j(t_3) E_k(t_2) E_l(t_1) \right. \\ \left. \langle [[[\mu_{0i}(t), \mu_{0j}(t_3)], \mu_{0k}(t_2)], \mu_{0l}(t_1)] \rho_{eq} \rangle \right) \left. \right\}. \quad (\text{A.26})$$

Os termos que compõem a expressão para a polarização de terceira ordem descrevem diferentes efeitos físicos. O termo (A.19), por exemplo, descreve a interação do campo com a matéria através da hiper-polarizabilidade instantânea de terceira ordem, na qual três fótons excitam estados virtuais para gerar um quarto fóton. Este processo está esquematizado na figura A.1(a) através de um diagrama de níveis de energia. A seta tracejada corresponde ao fóton gerado. O termo seguinte, (A.20), está associado ao processo de espalhamento Raman, e também está representado no esquema de níveis de energia, figura A.1(b). No tempo  $t_1 = t_2$ , isto é,  $\tau_1 = 0$ , uma superposição coerente de estados é criada e propaga sob a dinâmica molecular, determinada pelo operador  $U_0$ , durante o período  $\tau_2$ . Finalmente esta superposição é convertida em um sinal óptico no tempo  $t = t_3$ .

Todos os outros termos contêm o momento de dipolo permanente,  $\mu_{0i}(t)$ , e essencialmente desaparecem quando a molécula é apolar, ou ainda, quando se aplicam frequências que estão fora de ressonância com as transições nucleares. Os termos (A.21)



**Fig. A.1:** Diagrama de níveis de energia envolvidos no processo (a) de mistura de quatro ondas e (b) Raman.

até (A.25) poderiam ser observados em experimentos de dupla ressonância, fato que não foi realizado ou relatado até o presente momento. O último termo, (A.26), descreve experimentos que envolvem misturas de quatro ondas ressonantes no infravermelho tais como bombeamento e prova, eco de fótons e espalhamento em grades, que foram executadas em várias amostras [124–127]. Em resumo, quando as frequências aplicadas (ou as diferenças entre elas) são diferentes das ressonâncias nucleares, ou ainda, para moléculas apolares, a polarização não linear na aproximação de Born-Oppenheimer será composta

$$P_i^{(3)}(t) = \sigma_{ijkl} E_j(t) E_k(t) E_l(t) + \quad (\text{A.27})$$

$$+ E_j(t) \int_0^\infty d\tau R_{ijkl}^{(3)}(\tau) E_k(t - \tau) E_l(t - \tau) , \quad (\text{A.28})$$

onde definimos as funções resposta da seguinte forma:

$$\sigma_{ijkl} \equiv \frac{1}{V} \langle \gamma_{ijkl} \rangle , \quad (\text{A.29})$$

$$R_{ijkl}^{(3)}(\tau) \equiv \frac{i}{\hbar} \frac{1}{V} \langle [\alpha_{ij}(0), \alpha_{kl}(\tau)] \rho_{eq} \rangle . \quad (\text{A.30})$$

## B. SOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DE ONDA PARA MISTURAS DE $N$ -CAMPOS

A equação de onda obtida a partir das equações de Maxwell, levando em conta a existência de uma polarização gerada no meio material, é dada por [20]:

$$\nabla^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} = \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} . \quad (\text{B.1})$$

Esta equação tem a forma de uma equação de onda forçada (isto é, não homogênea), na qual a resposta não linear do meio age como fonte. Na ausência do termo de fonte, esta equação admite soluções do tipo ondas planas que propagam com velocidade  $c/n$  onde  $n = \sqrt{\epsilon}$ , que é o índice de refração linear do meio. De forma geral, a polarização pode ser expandida nas diversas ordens do campo elétrico:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{P}^{(1)}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{P}^{(NL)}(\mathbf{r}, t) , \quad (\text{B.2})$$

onde  $\mathbf{P}^{(NL)}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{P}^{(3)}(\mathbf{r}, t) + \dots + \mathbf{P}^{(n)}(\mathbf{r}, t) + \dots$ . Inserindo esta soma de termos na equação de onda, podemos reescrevê-la da seguinte forma:

$$\nabla^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{D}^{(1)}(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} = \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}^{(NL)}(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} . \quad (\text{B.3})$$

Nesta expressão, usamos o vetor deslocamento elétrico, onde este foi reescrito tal que:

$$\begin{aligned} \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) &= \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + 4\pi \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) \\ &= \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + 4\pi \mathbf{P}^{(1)}(\mathbf{r}, t) + 4\pi \mathbf{P}^{(NL)}(\mathbf{r}, t) \\ &= \mathbf{D}^{(1)}(\mathbf{r}, t) + 4\pi \mathbf{P}^{(NL)} . \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

O vetor deslocamento elétrico de primeira ordem também pode ser reescrito em termos da susceptibilidade linear do meio:

$$\mathbf{D}^{(1)} = \epsilon(\omega) \cdot \mathbf{E} , \quad (\text{B.5})$$

onde deixamos explícito o fato de que, em geral, como o meio é dispersivo, a susceptibilidade vai ser função da frequência do campo aplicado. Como o material no qual nosso interesse está focado é isotrópico (meios líquidos), a susceptibilidade vai ser um escalar. Portanto, a equação de onda pode ser escrita como:

$$\nabla^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) - \frac{\epsilon(\omega)}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} = \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}^{(NL)}(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} . \quad (\text{B.6})$$

De forma geral, os experimentos de misturas de  $(n + 1)$ -campos inicia com a incidência sobre o material de  $n$ -campos, que interagem com a matéria e geram um novo campo. Podemos dizer, então, que o campo incidente é a soma de  $n$  campos:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \sum_{j=1}^n \left( \mathbf{E}_j(\mathbf{r}, t) e^{i(\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r} - \omega_j t)} + \mathbf{E}_j^*(\mathbf{r}, t) e^{-i(\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r} - \omega_j t)} \right) . \quad (\text{B.7})$$

Para evitar perdas por absorção, as técnicas de misturas de campos são usualmente feitas sob condições onde o campo de sinal está fora do espectro de absorção do material. Assim, podemos assumir que a parte imaginária da susceptibilidade é desprezível e podemos tomar somente a parte real. Também vamos assumir que a resposta linear é local no espaço para todas as frequências relevantes, tal que:

$$\epsilon(\omega_j) \equiv \epsilon(\mathbf{k} = 0, \omega_j) \equiv n_j^2 , \quad (\text{B.8})$$

onde  $n_j$  é o índice de refração do meio. O módulo do vetor de onda é definido por:

$$k_j \equiv \frac{\omega_j}{c} n_j . \quad (\text{B.9})$$

É plausível assumir que a polarização não linear possa ser escrita como um somatório de ondas planas da seguinte forma:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=2}^n \sum_s \mathbf{P}_s^{(i)}(t) e^{i(\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{r} - \omega_s t)} , \quad (\text{B.10})$$

onde  $\mathbf{k}_s$  e  $\omega_s$  são resultantes da composição dos vetores de onda e das frequências dos campos incidentes, respectivamente:

$$\mathbf{k}_s = \pm \mathbf{k}_1 \pm \mathbf{k}_2 \pm \dots \pm \mathbf{k}_n, \quad (\text{B.11})$$

$$\omega_s = \pm \omega_1 \pm \omega_2 \pm \dots \pm \omega_n . \quad (\text{B.12})$$

Vamos analisar uma única componente de Fourier do sinal:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{P}_s(t) e^{i(\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{r} - \omega_s t)} , \quad (\text{B.13})$$

e vamos procurar uma solução da forma:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_s(z, t) e^{i(\mathbf{k}'_s \cdot \mathbf{r} - \omega_s t)} + \text{cplx. conj.} , \quad (\text{B.14})$$

A diferença entre  $\mathbf{k}_s$  e  $\mathbf{k}'_s$  é resultado da dispersão em frequência devido ao índice de refração  $n(\omega)$  e a geometria do experimento ( $\mathbf{k}_s$  é obtido por adição vetorial dos vetores de onda incidentes,  $\mathbf{k}_n$ , enquanto que  $\omega_s$  é obtido pela soma escalar das frequências incidentes,  $\omega_n$ , sendo que para geometrias não colineares  $\mathbf{k}_s$  vai ser diferente de  $\mathbf{k}'_s$ ). Também vamos assumir a aproximação da envoltória lenta, isto é, o tempo de duração do pacote é muito maior que o tempo de um ciclo óptico:

$$\left| \frac{\partial \mathbf{P}_s(t)}{\partial t} \right| \ll |\omega_s \mathbf{P}_s(t)| . \quad (\text{B.15})$$

Desta forma, a equação de onda se reduz à seguinte expressão:

$$\nabla^2 \mathbf{E}_s(\mathbf{r}, t) - \frac{n_s^2 \omega_s^2}{c^2} \mathbf{E}_s(\mathbf{r}, t) = \frac{4\pi \omega_s^2}{c^2} \mathbf{P}_s(t) e^{i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{r}} . \quad (\text{B.16})$$

Vamos considerar uma geometria na qual o material ocupa um volume com largura  $l$ , com a seguinte condição:  $k_s l \gg 1$ , supondo que a direção de propagação do campo seja o eixo  $z$ . Também vamos supor que dentro do volume de superposição dos campos, estes sejam próximos de ondas planas e, portanto, a dependência espacial vai ser somente na variável  $z$ :  $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ . Calculando as derivadas e fazendo as suposições acima chegamos a seguinte equação:

$$ik'_s \frac{\partial \mathbf{E}_s(z, t)}{\partial z} = -2\pi \frac{\omega_s^2}{c^2} \mathbf{P}_s(t) e^{i\Delta k z} , \quad (\text{B.17})$$

onde  $\Delta \mathbf{k} \equiv \mathbf{k}_s - \mathbf{k}'_s$  é a diferença entre a combinação dos vetores de onda incidentes com o vetor de onda do campo gerado. A intensidade do campo nesta direção cresce desde zero no início da região iluminada,  $z = 0$ , até um máximo na interface oposta, em  $z = l$ . A solução desta equação pode ser obtida integrando os dois lados, de  $z = 0$  até  $z = l$ :

$$\mathbf{E}_s(l, t) = \frac{2\pi i}{n(\omega_s)} \frac{\omega_s}{c} l \mathbf{P}_s(t) \operatorname{sinc}\left(\frac{\Delta k l}{2}\right) e^{\frac{i\Delta k l}{2}}, \quad (\text{B.18})$$

onde a função  $\operatorname{sinc}(x)$  é definida como  $\sin(x)/x$ . Quando o casamento de fase é perfeito, isto é,  $\Delta k = 0$ , o campo que vai ser gerado pelo meio material é diretamente proporcional à polarização induzida e vai estar em quadratura,  $\mathbf{E}_s(l, t) \propto i\mathbf{P}_s(t)$ .

# C. SISTEMA DE DOIS NÍVEIS NO FORMALISMO DA MATRIZ DENSIDADE

Neste apêndice, vamos discutir o formalismo da matriz densidade aplicado a um átomo ou molécula com diversos níveis de energia, seguindo a literatura tradicional referente ao assunto [19, 128, 129]. Mais adiante, iremos particularizar esta abordagem para um caso no qual somente dois níveis estarão envolvidos na interação da molécula com o campo eletromagnético incidente. Este modelo é conhecido por modelo do átomo de dois níveis que, apesar de ser uma aproximação drástica, serve muito bem para descrever uma grande gama de efeitos físicos e fornece uma boa idéia de como se dá a interação do campo eletromagnético com a matéria e também da evolução dinâmica da polarização deste meio.

Vamos considerar um átomo, ou de forma mais geral, uma molécula, que apresenta vários níveis de energia designados por  $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$ , sendo que  $E_1$  é o estado fundamental. A evolução dinâmica temporal de uma única molécula é descrita pela equação de Schrödinger. Contudo, na natureza não existe tal condição, mas sim, um conjunto ou ensemble<sup>1</sup>, de moléculas que evoluem de forma coletiva, no qual podemos assumir, num primeiro momento, que a interação entre elas é pequena frente à perturbação do campo externo. Para incluir a estatística pertinente, vamos utilizar o operador matriz densidade,  $\hat{\rho}(t) = |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|$ , que irá expressar a média ponderada

---

<sup>1</sup> Termo utilizado em mecânica estatística e que melhor descreve um conjunto de sistemas sobre o qual se determinam as propriedades estatísticas associadas.

dos operadores matriz densidade de cada possível estado do sistema e sua evolução temporal, de forma a se obter o comportamento do conjunto de moléculas. A equação que descreve a evolução temporal do operador matriz densidade é dada pela equação de Heisenberg:

$$\frac{\partial \hat{\rho}(t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}(t), \hat{\rho}(t)] , \quad (\text{C.1})$$

onde  $\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}'(t)$ . O termo  $\hat{H}_0$  descreve a dinâmica da molécula quando não existem perturbações externas. Já o termo  $\hat{H}'(t)$  descreve a interação com o campo eletromagnético e, na aproximação dipolar, é dado por  $\hat{H}'(t) = \hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{E}(t)$ . Existem certas interações (tais como as provenientes de colisões entre átomos ou moléculas) que não podem ser convenientemente incluídas na descrição Hamiltoniana. Tais interações podem levar a mudanças no estado de coerência ou até mesmo energética do sistema molecular. Vamos incluir estes efeitos no formalismo adicionando fenomenologicamente um termo de amortecimento,  $\gamma_{nm} (\rho_{nm} - \rho_{nm}^{eq})$ . Tomando a equação para as componentes da matriz densidade, temos que:

$$\frac{\partial \rho_{nm}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}]_{nm} - \gamma_{nm} (\rho_{nm} - \rho_{nm}^{eq}) . \quad (\text{C.2})$$

Usualmente, interpretam-se os termos diagonais do operador matriz densidade,  $\rho_{nn}$ , como sendo a probabilidade de encontrar as populações eletrônicas no estado fundamental ou nos diversos estados excitados da molécula. Os termos não diagonais,  $\rho_{nm}$ , descrevem a superposição das funções de onda da molécula, ou seja, estes termos fornecem uma informação sobre o grau de coerência entre os dipolos induzidos no ensemble de moléculas pela radiação eletromagnética aplicada. Como se trata de uma taxa de relaxação que é simétrica em relação aos níveis envolvidos, vamos assumir que  $\gamma_{nm} = \gamma_{mn}$ . Outra hipótese que vamos assumir é que  $\rho_{nm}^{eq} = 0$  para  $n \neq m$ , isto é, no equilíbrio não existe nenhuma coerência. Em geral, os elementos da diagonal relaxam de forma diferente dos termos fora da diagonal. Por exemplo, é possível que em um dado processo de colisão em um gás a baixa densidade somente a coerência entre os dipolos seja afetada, com o estado de energia do gás permanecendo inalterado. Levando isto em conta, podemos escrever a equação de evolução temporal dos elementos da matriz

densidade como:

$$\frac{\partial \rho_{nm}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}]_{nm} - \gamma_{nm} \rho_{nm} \quad n \neq m, \quad (\text{C.3})$$

$$\frac{\partial \rho_{nn}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}]_{nn} + \sum_{E_m > E_n} \Gamma_{nm} \rho_{mm} - \sum_{E_m < E_n} \Gamma_{mn} \rho_{nn}. \quad (\text{C.4})$$

O fator que descreve a relaxação da coerência pode ser escrito como:

$$\gamma_{nm} = \frac{1}{2}(\Gamma_n + \Gamma_m) + \gamma_{nm}^{col}, \quad (\text{C.5})$$

$$\Gamma_{nm} = \sum_{i(E_i < E_n)} \Gamma_{in}, \quad (\text{C.6})$$

onde  $\gamma_{nm}^{col}$  descreve a relaxação da coerência devido a efeitos induzidos puramente por colisões. Para entendermos o surgimento do primeiro termo do lado direito da equação (C.5), lembramos que o módulo da amplitude da função de onda do estado de energia  $n$  relaxa da seguinte forma:

$$|C_n(t)|^2 = |C_n(0)|^2 e^{-\Gamma_n t}, \quad (\text{C.7})$$

isto é, a amplitude evolui temporalmente como:

$$C_n(t) = C_n(0) e^{-i\omega_n t} e^{-\frac{\Gamma_n t}{2}}. \quad (\text{C.8})$$

A coerência, descrita pelo termo  $C_n^*(t)C_m(t)$ , relaxa da seguinte forma:

$$C_n^*(t)C_m(t) = C_n^*(0)C_m(0) e^{-i\omega_{nm} t} e^{-(\Gamma_n + \Gamma_m)\frac{t}{2}}, \quad (\text{C.9})$$

portanto,  $\gamma_{nm} = \frac{1}{2}(\Gamma_n + \Gamma_m)$ .

O Hamiltoniano do sistema isolado pode ser expandido nas autofunções deste sistema:

$$\hat{H}_0 u_n = E_n u_n, \quad (\text{C.10})$$

na qual  $\{u_n\}$  são as autofunções e  $\{E_n\}$  são as auto-energias. Com isto, o elemento de matriz do comutador  $[\hat{H}_0, \hat{\rho}]_{nm}$  é igual a  $\hbar \omega_{nm} \rho_{nm}$ , onde definimos  $\omega_{nm} \equiv \frac{E_n - E_m}{\hbar}$ .

Usando estas expressões, a equação de evolução temporal para os elementos do operador matriz densidade pode ser escrita como:

$$\frac{\partial \rho_{nm}}{\partial t} = -i\omega_{nm}\rho_{nm} - \frac{i}{\hbar}[\hat{H}', \hat{\rho}]_{nm} - \gamma_{nm}(\rho_{nm} - \rho_{nm}^{eq}). \quad (\text{C.11})$$

Para a maior parte dos problemas físicos, esta equação não pode ser resolvida analiticamente. Temos que procurar, portanto, uma solução perturbativa. Para tal, vamos expandir o operador matriz densidade em termos de um parâmetro,  $\lambda \ll 1$ . Isto é:

$$\rho_{nm} = \rho_{nm}^{(0)} + \lambda \rho_{nm}^{(1)} + \lambda^2 \rho_{nm}^{(2)} + \dots \quad (\text{C.12})$$

Inserindo esta expansão na equação anterior, igualando os termos de mesma ordem em  $\lambda$ , obtemos as seguintes equações para as diferentes ordens da expansão:

$$\frac{\partial \rho_{nm}^{(0)}}{\partial t} = -i\omega_{nm}\rho_{nm}^{(0)} - \gamma_{nm}(\rho_{nm}^{(0)} - \rho_{nm}^{eq}), \quad (\text{C.13})$$

$$\frac{\partial \rho_{nm}^{(1)}}{\partial t} = -(i\omega_{nm} + \gamma_{nm})\rho_{nm}^{(1)} - \frac{i}{\hbar}[\hat{H}', \hat{\rho}^{(0)}]_{nm}, \quad (\text{C.14})$$

$$\frac{\partial \rho_{nm}^{(2)}}{\partial t} = -(i\omega_{nm} + \gamma_{nm})\rho_{nm}^{(2)} - \frac{i}{\hbar}[\hat{H}', \hat{\rho}^{(1)}]_{nm}, \quad (\text{C.15})$$

⋮

O termo de ordem zero descreve a evolução temporal na ausência de um campo externo. Assim, podemos assumir que  $\rho_{nm}^{(0)} = \rho_{nm}^{eq}$  e também que  $\rho_{nm}^{eq} = 0$  para  $n \neq m$ . Dado que conhecemos  $\rho_{nm}^{(0)}$ , a equação (C.14) pode ser integrada. Continuando este processo sucessivamente, podemos obter de forma iterativa os termos de ordem mais alta. Para facilitar o trabalho, vamos fazer a seguinte substituição de variáveis:

$$\rho_{nm}^{(1)}(t) = \sigma_{nm}^{(1)}(t)e^{-(i\omega_{nm} + \gamma_{nm})t}. \quad (\text{C.16})$$

Tomando a derivada de (C.16), substituindo na equação (C.14) e integrando obtemos a expressão:

$$\sigma_{nm}^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt_1 [\hat{H}'(t_1), \hat{\rho}^{(0)}]_{nm} e^{(i\omega_{nm} + \gamma_{nm})t_1}. \quad (\text{C.17})$$

Agora podemos fazer a substituição inversa para obter:

$$\rho_{nm}^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt_1 [\hat{H}'(t_1), \hat{\rho}^{(0)}]_{nm} e^{(i\omega_{nm} + \gamma_{nm})(t_1 - t)}. \quad (\text{C.18})$$

Pode-se continuar este processo tedioso e chegaremos rapidamente à conclusão de que as equações para as ordens mais altas são sempre iguais na forma, sendo necessário apenas trocar as variáveis  $\rho_{nm}^{(1)} \rightarrow \rho_{nm}^{(q)}$  e  $\rho_{nm}^{(0)} \rightarrow \rho_{nm}^{(q-1)}$ . Portanto, a expressão geral pode ser escrita como:

$$\rho_{nm}^{(q)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt_1 [\hat{H}'(t_1), \hat{\rho}^{(q-1)}]_{nm} e^{(i\omega_{nm} + \gamma_{nm})(t_1 - t)}. \quad (\text{C.19})$$

Vamos agora particularizar para o modelo do átomo de dois níveis. A diferença de energia entre os estados  $E_1$  e  $E_2$ , é dada por  $E_2 - E_1 = \hbar\Omega_{21}$  que, por sua vez, define a frequência de ressonância  $\Omega_{21}$ . O campo que irá incidir sobre a molécula terá uma frequência,  $\omega_B$ , quase ressonante com esta separação energética, o que justifica a aproximação de dois níveis. Quanto aos elementos da matriz do momento de dipolo, os termos diagonais vão ser nulos, isto é,  $\boldsymbol{\mu}_{22} = \boldsymbol{\mu}_{11} = 0$ , como é apropriado para transições entre estados com paridade definida. As fases das autofunções,  $|1\rangle$  e  $|2\rangle$ , podem ser tomadas, sem perda de generalidade, tal que:  $\boldsymbol{\mu}_{21} = \boldsymbol{\mu}_{12}^* = \boldsymbol{\mu}$ . Também vamos definir um tempo de relaxação,  $T_2$ , associado à perda de coerência dos dipolos induzidos no meio material, da seguinte forma:

$$\gamma_{11} = 0 \quad \gamma_{22} = 0; \quad \gamma_{21} = \gamma_{12} = \frac{1}{T_2}.$$

O campo elétrico pode ser descrito por uma amplitude (ou envoltória) que varia lentamente no tempo em comparação com a frequência óptica, isto é:

$$\mathbf{E}_T(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)e^{-i\omega_B t} + \text{cplx. conj.}, \quad (\text{C.20})$$

na qual  $\omega_B$  é a frequência central da densidade espectral e  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$  é a amplitude do “pacote”.

Assim, tendo apresentado as definições dos vários termos envolvidos nas expressões anteriormente descritas, podemos desenvolver o comutador que aparece na

equação (C.19) reescrevendo-o da seguinte forma:

$$[\hat{H}'(\mathbf{r}, t), \hat{\rho}^{(q-1)}]_{nm} = \sum_{\nu} \left( H_{I, n\nu} \rho_{\nu m}^{(q-1)} - \rho_{n\nu}^{(q-1)} H_{I, \nu m} \right). \quad (\text{C.21})$$

Sabendo que  $H_{I, n\nu} = -\boldsymbol{\mu}_{n\nu} \cdot \mathbf{E}$ , vamos calcular o elemento de matriz associado à aproximação de primeira ordem. Para tal, temos que calcular o seguinte elemento de matriz do comutador:

$$[\hat{H}'(\mathbf{r}, t), \hat{\rho}^{(0)}]_{nm} = - \sum_{\nu} \left( \boldsymbol{\mu}_{n\nu} \rho_{\nu m}^{(0)} - \rho_{n\nu}^{(0)} \boldsymbol{\mu}_{\nu m} \right). \quad (\text{C.22})$$

Mas,  $\rho_{\nu m}^{(0)} = 0$  para  $\nu \neq m$  e  $\rho_{n\nu}^{(0)} = 0$  para  $n \neq \nu$ , portanto:

$$[\hat{H}'(\mathbf{r}, t), \hat{\rho}^{(0)}]_{nm} = - \left( \rho_{mm}^{(0)} - \rho_{nn}^{(0)} \right) \boldsymbol{\mu}_{nm} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t). \quad (\text{C.23})$$

Desta forma, o termo de primeira ordem vai ser dado por:

$$\rho_{21}^{(1)}(\mathbf{r}, t) = \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt_1 \left( \rho_{22}^{(0)} - \rho_{11}^{(0)} \right) \boldsymbol{\mu}_{21} \cdot \left( \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) e^{-i\omega_B t} + \mathbf{E}^*(\mathbf{r}, t) e^{i\omega_B t} \right) e^{(i\omega_{21} + \gamma_{21})(t_1 - t)}. \quad (\text{C.24})$$

Neste estágio, é interessante adotar a já conhecida aproximação do referencial da onda girante, na qual se define um novo conjunto de variáveis que varia lentamente no tempo, isto é, as expressões são analisadas a partir do referencial que acompanha a frequência óptica [19]. Vamos redefinir as variáveis da seguinte forma:

$$\rho_{nm}^{(q)} = \sigma_{nm}^{(q)} e^{-i\omega_B t},$$

sendo que só iremos preservar os termos que oscilam lentamente no tempo, isto é, que dependam da frequência,  $\omega_B - \omega_{nm} \equiv \Delta$ . Neste caso temos que:

$$\sigma_{21}^{(1)}(\mathbf{r}, t) = \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt_1 \rho_D^{(0)}(\mathbf{r}, t) \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) e^{(i\Delta + \frac{1}{T_2})(t_1 - t)}, \quad (\text{C.25})$$

na qual definimos  $\rho_D^{(q)} = \left( \rho_{22}^{(q)} - \rho_{11}^{(q)} \right)$ . A equação que descreve a diferença de população vai ser dada por:

$$\rho_D^{(2)}(\mathbf{r}, t) = \frac{2i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt_1 \left( \boldsymbol{\mu}^* \cdot \mathbf{E}^*(\mathbf{r}, t) \sigma_{21}^{(1)} - \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \sigma_{12}^{(1)} \right) e^{\frac{1}{T_1}(t_1 - t)}. \quad (\text{C.26})$$

Para obter as ordens mais altas na expansão do operador matriz densidade, basta continuar o processo acima descrito. De forma geral, as expressões para a  $q$ -ésima ordem dos elementos de matriz que descrevem a coerência e a diferença de população entre os estados de energia, são dados respectivamente por:

$$\sigma_{21}^{(q)}(\mathbf{r}, t) = \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt_1 \rho_D^{(q-1)}(\mathbf{r}, t) \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) e^{g(t_1-t)}, \quad (\text{C.27})$$

$$\rho_D^{(q)}(\mathbf{r}, t) = \frac{2i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt_1 \left( \boldsymbol{\mu}^* \cdot \mathbf{E}^*(\mathbf{r}, t) \sigma_{21}^{(q-1)} - \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \sigma_{12}^{(q-1)} \right) e^{\frac{1}{T_1}(t_1-t)}. \quad (\text{C.28})$$

Nestas expressões, o campo elétrico  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$  é composto pela soma de todos os campos envolvidos no processo óptico não linear a ser analisado. O termo  $g(t)$  descreve a função largura de linha que governa a relaxação do sinal induzido no meio. Para chegar à expressão (C.25) é necessário supor que todas as moléculas do ensemble em questão possuam a mesma frequência de ressonância. Isto leva a um só tempo de relaxação de fase,  $T_2$ , para todas as moléculas e a função largura de linha toma a forma particular  $g \equiv \left( i\Delta + \frac{1}{T_2} \right)$ . Nessa situação, costuma-se dizer que o alargamento apresentado pela transição é homogêneo. Como exemplo, podemos citar o alargamento originado por colisões elásticas e inelásticas em transições atômicas em gases a baixas pressões que, por sua vez, causam uma relaxação adicional devido às perturbações de fase do dipolo radiante durante a colisão. Porém, a expressão (C.27) não se restringiu a este modelo, deixando em aberto a dinâmica de relaxação a ser descrita pelo termo  $g(t)$ . Na maior parte das situações físicas reais as moléculas não estão sob as mesmas condições locais. Pequenos grupos de moléculas que compõem o ensemble maior sofrem perturbações diferentes nas diversas posições espaciais de forma que a transição dipolar apresenta uma meia largura finita. Esta é a condição conhecida por alargamento não homogêneo. Podem-se enumerar diversas interações que levam a alargamentos não homogêneos mas canonicamente o efeito Doppler tem sido o exemplo mais utilizado. De acordo com o efeito Doppler, a frequência da radiação emitida por um átomo ou uma molécula em movimento com velocidade  $v(t)$  em direção a um observador difere da radiação emitida

por outro átomo ou molécula que está em repouso:

$$\omega = \omega_0 \left( 1 \pm \frac{v(t)}{c} \right).$$

As freqüências são maiores quando o movimento é de aproximação ao observador e são menores quando o movimento é de afastamento. É sabido que as moléculas que compõem um gás possuem uma distribuição de velocidades que segue a lei de Boltzmann. Conseqüentemente, fazendo a espectroscopia de um gás de moléculas, veremos que a linha de transição vai estar alargada, sendo que a função que descreve este alargamento vai estar diretamente associada com a função que descreve a distribuição de velocidades das moléculas que compõem o gás. Outra situação comum na qual ocorre o alargamento não homogêneo é em sólidos, onde os átomos ou moléculas fixas nos sítios da que compõem estruturalmente o sólido sentem diferentes interações com o meio circundante devido, principalmente, a defeitos na estrutura.

O alargamento não homogêneo é freqüentemente descrito por uma distribuição Gaussiana de freqüências centrada na freqüência principal da transição,  $\omega_{21}$  :

$$g(\omega) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\delta\omega} \exp\left(-\frac{(\omega_{21} - \omega)^2}{\delta\omega^2}\right), \quad (\text{C.29})$$

na qual  $\delta\omega$  expressa a largura da distribuição de freqüências de transição do ensemble de moléculas. O inverso desta largura,  $\delta\omega^{-1}$ , é definido como o tempo não homogêneo de relaxação da polarização,  $T_2^*$ . Da mesma forma que em processos homogêneos, é nesta escala de tempo que os dipolos induzidos irão perder sua coerência. Entretanto, nesta situação, devem ser incluídos os efeitos das não-homogeneidades presentes no meio.

É importante chamar a atenção para as implicações decorrentes da existência de tempos não homogêneos e de tempos de relaxação de população diferentes para cada nível. Processos homogêneos e não homogêneos costumam coexistir de forma que, em geral e qualitativamente, quando falamos da largura de linha observada estamos nos referindo à largura total, que é a soma das larguras de linha devido aos dois tipos de processos:

$$\delta\omega = \delta\omega_H + \delta\omega_I \Rightarrow \frac{1}{T_T} = \frac{1}{T} + \frac{1}{T^*}, \quad (\text{C.30})$$

onde  $\delta\omega_H$  e  $\delta\omega_I$  são as larguras de linha devidas a processos homogêneos e não homogêneos, respectivamente. Decorre disto que o tempo total de relaxação possui duas contribuições, uma de origem homogênea, que designamos simplesmente por  $T$ , e outra devido a não-homogeneidade, designada por  $T^*$ .

Embora o modelo para o alargamento de linha que descrevemos até que aqui, e que foi introduzido por Bloch originalmente [130], descreva com muito boa concordância experimental grande parte dos fenômenos de relaxação, ele é fenomenológico e isto limita muito a compreensão das causas deste alargamento de linha. Outra forma de se abordar a análise de relaxação é através do modelo de Kubo [20], a vantagem sendo uma maior percepção física sobre a natureza do alargamento de linha. Este modelo trata as flutuações de energia do intervalo da transição como um processo Gaussiano estocástico, de forma que a função largura de linha no modelo de Kubo, assumindo dessintonização nula ( $\Delta = \omega_{21} - \omega_0 = 0$ ), é escrita como:

$$g(t) = \left(\frac{A}{\Lambda}\right)^2 (\Lambda t - 1 + e^{-\Lambda t}) , \quad (\text{C.31})$$

onde  $A$  é a magnitude das flutuações de energia e  $\Lambda^{-1}$  é a escala de tempo na qual estas flutuações acontecem. Nos casos-limite em que  $A\Lambda > 1$ , a linha assume a forma de uma Gaussiana:

$$g_G(t) = \frac{t^2}{2T_2^{*2}} , \quad (\text{C.32})$$

e quando  $A\Lambda < 1$ , a linha assume a forma de uma Lorentziana:

$$g_L(t) = \frac{t}{T_2} . \quad (\text{C.33})$$

É interessante notar que originariamente Kubo não denominou nenhum destes dois regimes de homogêneo ou não homogêneo. Estes termos devem ser evitados a fim de caracterizar o tipo de alargamento envolvido pois, a não ser que o tempo de correlação das flutuações seja muito maior que todos os tempos envolvidos, as dissipações “não homogêneas” (gerando um perfil Gaussiano) no modelo de Kubo têm origem no acoplamento soluto-solvente ou seja, sua origem é homogênea. O que é relevante não é simplesmente a magnitude das flutuações, mas também a escala de tempo na qual

estas evoluem. É possível, por exemplo, que as flutuações tenham amplitudes grandes, porém, desenvolvam-se numa escala de tempo muito rápida comparativamente à escala de tempo dos pulsos com os quais o meio está sendo testado. Neste caso o alargamento apresentará um caráter de campo médio, ou seja, estará no limite de regime rápido. Da mesma forma, em outra situação na qual as flutuações possuam amplitudes equivalentes ao caso anterior mas que evoluam numa escala de tempo muito mais longa, estaremos no limite estático. Pelo modelo de Kubo a primeira situação apresentará um alargamento que terá a forma de uma linha Lorentziana enquanto que na segunda situação o alargamento terá a forma de uma linha Gaussiana. Se as flutuações apresentarem uma certa amplitude para uma dada escala de tempo tal que seu produto não se encaixe em nenhum dos casos acima, o alargamento terá que ser descrito pela expressão completa.

O modelo de Kubo, pela primeira vez, fez a conexão do processo físico por trás do alargamento de linha das transições moleculares, introduzindo as modificações observadas pelo soluto devidas às interações com o solvente. Porém, esta imagem não está completa, pois não leva em conta o processo inverso, que é o efeito sobre o solvente devido à interação com o soluto. E mesmo em muitos casos nem é possível fazer a distinção entre soluto e solvente. Recentemente, Mukamel [20] introduziu o modelo do oscilador Browniano anarmônico, que descreve de forma mais completa as origens físicas do processo de alargamento de linha, tendo como um dos casos-limite o próprio modelo de Kubo. A função  $g(t)$ , neste modelo, novamente para o caso do campo ser ressonante ( $\Delta = \omega_{21} - \omega_0 = 0$ ), é dada por:

$$g(t) = \left(\frac{A}{\Lambda}\right)^2 (\Lambda t - 1 + e^{-\Lambda t}) - i \frac{\lambda_{\text{Stokes}}}{\Lambda} (\Lambda t - 1 + e^{-\Lambda t}) . \quad (\text{C.34})$$

Foi este modelo que, pela primeira vez, além de reproduzir corretamente as larguras de linha espectrais com base em argumentos físicos, conseguiu descrever o deslocamento Stokes entre a absorção e a fluorescência ( $\lambda_{\text{Stokes}}$ ).

## D. ALGORITMO DE RECONSTRUÇÃO DE PULSOS CURTOS

Vários algoritmos de recuperação de pulsos a partir do traço FROG já foram apresentados na literatura [28, 45, 131–133], e o melhor programa deve incorporar todos eles, trocando de um para o outro a medida que ocorre uma estagnação em algum deles em determinado ponto da iteração. Neste apêndice pretendemos discutir apenas a idéia geral por trás de um algoritmo deste tipo. O objetivo que se quer alcançar, resolvendo o problema de recuperação de pulsos, é o de achar o campo elétrico complexo de um pulso,  $E(t)$ . Na verdade, o que se procura é o campo de um pulso sinal,  $E_{\text{sinal}}(t, \tau)$ , pois o campo elétrico pode ser facilmente obtido a partir deste fazendo a integral:

$$E(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau E_{\text{sinal}}(t, \tau) . \quad (\text{D.1})$$

O campo sinal deve satisfazer a duas equações que são, na realidade, condições que impõem restrições sobre as possíveis soluções associadas ao problema. A primeira delas é que o traço FROG obtido experimentalmente é igual a magnitude ao quadrado da transformada de Fourier do campo sinal com relação ao tempo:

$$I_{\text{FROG}}(\omega, \tau) = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} E_{\text{sinal}}(t, \tau) e^{-i\omega t} dt \right|^2 . \quad (\text{D.2})$$

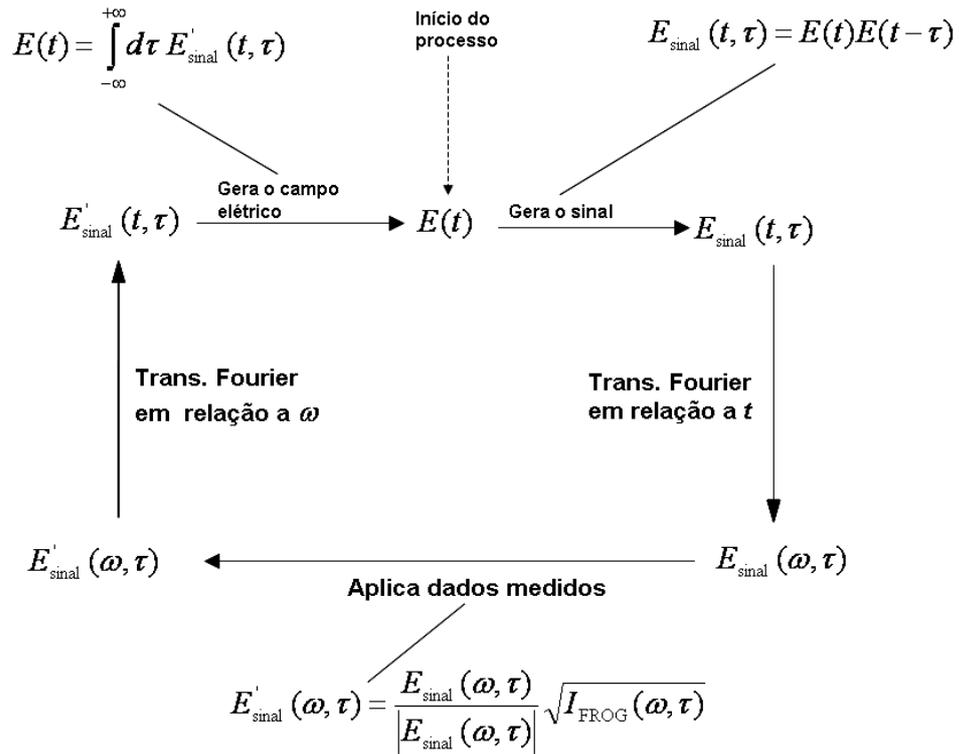
A outra equação que deve ser satisfeita é a que dá a forma matemática do campo sinal. A forma matemática é determinada, em termos do campo elétrico do pulso,  $E(t)$ , pela não-linearidade com o qual é gerado o campo sinal. Esta forma vai mudar para os diferentes tipos de não-linearidade que podem ser usadas e, especificamente

no nosso caso, como trabalhamos com um cristal gerador de segundo harmônico, a não-linearidade era de segunda ordem, sendo neste caso a forma matemática dada por:

$$E_{\text{sinal}}(t, \tau) = E(t)E(t - \tau) . \quad (\text{D.3})$$

Portanto, o objetivo é encontrar o campo de um pulso sinal,  $E_{\text{sinal}}(t, \tau)$ , que satisfaça a ambas as condições acima apresentadas, ou seja, as equações (D.2) e (D.3).

Em essência, o algoritmo de recuperação de pulsos FROG é um algoritmo iterativo que usa a transformada de Fourier como principal ferramenta, que faz a passagem do campo sinal dependente do tempo,  $E_{\text{sinal}}(t, \tau)$ , para o espaço de frequências,  $E_{\text{sinal}}(\omega, \tau)$ . No domínio de frequências ocorre a troca da magnitude da  $k$ -ésima ite-



**Fig. D.1:** Algoritmo de recuperação de pulsos a partir do traço FROG.

ração do campo sinal,  $|E_{\text{sinal}}^{(k)}(\omega, \tau)|$ , pela raiz quadrada da magnitude do traço FROG medido,  $\sqrt{I_{\text{FROG}}(\omega, \tau)}$ . O algoritmo está descrito na figura D.1. O processo envolve a

geração da  $(k + 1)$ -ésima iteração para o campo sinal através da relação:

$$E^{(k+1)}(t) \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} E_{\text{sinal}}^{(k)}(t, \tau) d\tau . \quad (\text{D.4})$$

Usando a equação (D.3), procede-se a construção do campo sinal,  $E_{\text{sinal}}^{(k+1)}(t, \tau)$ , isto é:

$$E_{\text{sinal}}^{(k)}(t, \tau) \equiv E^{(k+1)}(t) E^{(k+1)}(t - \tau) . \quad (\text{D.5})$$

Portanto, a partir de  $E_{\text{sinal}}^{(k)}(t, \tau)$ , a  $k$ -ésima estimativa para  $E_{\text{sinal}}(t, \tau)$ , constrói-se uma nova estimativa,  $E_{\text{sinal}}^{(k+1)}(t, \tau)$ , o qual deve ser consistente com a forma matemática da não-linearidade óptica em questão. Para avaliar qual a melhor estimativa a ser procurada, estabelece-se que o novo campo sinal,  $E_{\text{sinal}}^{(k+1)}(t_i, \tau_j)$ , deve minizar a função de mérito:

$$Z = \sum_{i,j=1}^N \left| E_{\text{sinal}}^{(k)}(t, \tau) - E_{\text{sinal}}^{(k+1)}(t, \tau) \right|^2 . \quad (\text{D.6})$$

O outro parâmetro usado no algoritmo é o erro associado a recuperação do pulso a partir do traço FROG. Este erro é dado pela diferença rms entre o traço FROG normalizado medido,  $I_{\text{FROG}}(\omega_i, \tau_j)$ , com o traço FROG normalizado iterado,  $I_{\text{FROG}}^{(k)}(\omega_i, \tau_j)$ , calculado a partir do pulso recuperado,  $E^{(k)}(t_i)$ , onde  $k$  indica a iteração mais recente, ou seja:

$$G = \sqrt{\frac{1}{N^2} \left( \sum_{i,j=1}^N \left| I_{\text{FROG}}(\omega_i, \tau_j) - I_{\text{FROG}}^{(k)}(\omega_i, \tau_j) \right|^2 \right)} . \quad (\text{D.7})$$

Este processo iterativo é repetido até que o valor do erro se aproxime de um valor previamente estabelecido.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FRANKEN, P. A. *et al.* Generation of optical harmonics. *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, v. 7, n. 4, p. 118–119, 1961.
- [2] ASAKA, S. *et al.* Accumulated photon-echoes with incoherent-light in Nd<sup>3+</sup>-doped silicate glass. *PHYSICAL REVIEW A*, v. 29, n. 4, p. 2286–2289, 1984.
- [3] MORITA, N.; YAJIMA, T. Ultrahigh-time-resolution coherent transient spectroscopy with incoherent-light. *PHYSICAL REVIEW A*, v. 30, n. 5, p. 2525–2536, Nov. 1984.
- [4] YAJIMA, T.; MORITA, N.; ISHIDA, Y. Ultrahigh time-resolution coherent transient spectroscopy with incoherent or phase-modulated light. *JOURNAL OF THE OPTICAL SOCIETY OF AMERICA B-OPTICAL PHYSICS*, v. 1, n. 3, p. 526–526, 1984.
- [5] MORITA, N.; TOKIZAKI, T.; YAJIMA, T. Time-delayed 4-wave-mixing using incoherent-light for observation of ultrafast population relaxation. *JOURNAL OF THE OPTICAL SOCIETY OF AMERICA B-OPTICAL PHYSICS*, v. 4, n. 8, p. 1269–1275, Aug. 1987.
- [6] RULLIERE, C. *Femtosecond Laser Pulses*. First edition. Berlin: Springer-Verlag, 1998.
- [7] HEREK, J. L. *et al.* Quantum control of energy flow in light harvesting. *NATURE*, v. 417, n. 6888, p. 533–535, May 2002.

- [8] HORNING, T. *et al.* Optimal control of one- and two-photon transitions with shaped femtosecond pulses and feedback. *APPLIED PHYSICS B-LASERS AND OPTICS*, v. 71, n. 3, p. 277–284, Sept. 2000.
- [9] WANG, L.; WEINER, A. M. Programmable spectral phase coding of an amplified spontaneous emission light source. *OPTICS COMMUNICATIONS*, v. 167, n. 1-6, p. 211–224, Aug. 1999.
- [10] SONAJALG, H. *et al.* Phase-encoding technique in time-domain holography theoretical estimation. *JOURNAL OF THE OPTICAL SOCIETY OF AMERICA B-OPTICAL PHYSICS*, v. 12, n. 8, p. 1448–1459, Aug. 1995.
- [11] RATSEP, M. *et al.* Fast random access to frequency-selective optical memories. *OPTICS LETTERS*, v. 21, n. 1, p. 83–85, Jan. 1996.
- [12] BINJRAJKA, V. *et al.* Pulse shaping of incoherent light by use of a liquid-crystal modulator array. *OPTICS LETTERS*, v. 21, n. 21, p. 1756–1758, Nov. 1996.
- [13] TIAN, M. *et al.* Persistent spectral hole burning in an organic material for temporal pattern recognition. *JOURNAL OF THE OPTICAL SOCIETY OF AMERICA B-OPTICAL PHYSICS*, v. 16, n. 1, p. 74–82, Jan. 1999.
- [14] FERRAZ, J. *et al.* Quantum interference in atomic vapor observed by four-wave mixing with incoherent light. *OPTICS LETTERS*, v. 30, n. 14, p. 1876–1878, July 2005.
- [15] JACKSON, J. D. *Classical Electrodynamics*. First edition. New York: John Wiley & Sons, 1962.
- [16] REITZ, J. R.; MILFORD, F. J.; CHRISTY, R. W. *Foundations of Electromagnetic Theory*. Fourth edition. Reading, Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 1992.

- [17] MCHALE, J. L. *Molecular Spectroscopy*. First edition. Upper Saddle River, New Jersey: Prentice Hall, 1999.
- [18] SILVEIRA, N. P. da. *Spektroskopische Untersuchung an CS<sub>2</sub> in Mischung mit Polystyrol durch depolarisierte Rayleigh- und Raman-Streuung*. Tese (Doutorado) — Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld, 1993.
- [19] BOYD, R. W. *Nonlinear Optics*. Second edition. San Diego: Academic Press, 2003.
- [20] MUKAMEL, S. *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*. First edition. Mineola, New York: Oxford University Press, 1995.
- [21] SAKURAI, J. J. *Modern Quantum Mechanics*. Revised edition. Reading, Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 1994.
- [22] COHEN-TANNOUDJI, C.; DIU, B.; LALOË, F. *Quantum Mechanics - Vol. I*. First edition. Paris: John Wiley & Sons and Hermann Publishers, 1977.
- [23] ZWANZIG, R. Time-correlation functions and transport coefficients in statistical mechanics. *ANNUAL REVIEW OF PHYSICAL CHEMISTRY*, v. 16, p. 67–102, 1965.
- [24] MIT OpenCourseWare, an open educational resource publishing MIT Course Materials. Introductory Quantum Mechanics II: <http://ocw.mit.edu/OcwWeb/index.htm>. [S.l.].
- [25] FORK, R. L. *et al.* Compression of optical pulses to 6 femtoseconds by using cubic phase compensation. *OPTICS LETTERS*, v. 12, n. 7, p. 483–485, July 1987.
- [26] NISOLI, M. *et al.* Compression of high-energy laser pulses below 5 fs. *OPTICS LETTERS*, v. 22, n. 8, p. 522–524, Apr. 1997.
- [27] SARTANIA, S. *et al.* Generation of 0.1-TW 5-fs optical pulses at a 1-kHz repetition rate. *OPTICS LETTERS*, v. 22, n. 20, p. 1562–1564, Oct. 1997.

- [28] TREBINO, R.; KANE, D. J. Using phase retrieval to measure the intensity and phase of ultrashort pulses: FROG - Frequency-Resolved Optical Gating. *JOURNAL OF THE OPTICAL SOCIETY OF AMERICA A-OPTICS IMAGE SCIENCE AND VISION*, v. 10, n. 5, p. 1101–1111, May 1993.
- [29] DELONG, K. W. *et al.* Frequency-resolved optical gating with the use of 2nd-harmonic generation. *JOURNAL OF THE OPTICAL SOCIETY OF AMERICA B-OPTICAL PHYSICS*, v. 11, n. 11, p. 2206–2215, Nov. 1994.
- [30] WONG, V.; WALMSLEY, I. A. Analysis of ultrashort pulse-shape measurement using linear interferometers. *OPTICS LETTERS*, v. 19, n. 4, p. 287–289, Feb. 1994.
- [31] TREBINO, R. *et al.* Measuring ultrashort laser pulses in the time-frequency domain using frequency-resolved optical gating. *REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS*, v. 68, n. 9, p. 3277–3295, Sept. 1997.
- [32] HEISLER, I. A.; CORREIA, R. R. B.; CUNHA, S. L. S. Characterization of ultrashort pulses by a modified grating-eliminated no-nonsense observation of ultrafast incident laser light e-fields: GRENOUILLE method. *APPLIED OPTICS*, v. 44, n. 16, p. 3377–3382, June 2005.
- [33] LEVIS, R. J.; RABITZ, H. A. Closing the loop on bond selective chemistry using tailored strong field laser pulses. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY A*, v. 106, n. 27, p. 6427–6444, July 2002.
- [34] ZEWAIL, A. H. Femtochemistry. Past, present, and future. *PURE AND APPLIED CHEMISTRY*, v. 72, n. 12, p. 2219–2231, Dec. 2000.
- [35] ZEWAIL, A. H. Femtochemistry: Atomic-scale dynamics of the chemical bond using ultrafast lasers (Nobel Lecture). *ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION*, v. 39, n. 15, p. 2587–2631, 2000.

- [36] WEFERS, M. M.; NELSON, K. A. Multiple-pulse femtosecond spectroscopy and collective mode-selective chemistry. *ABSTRACTS OF PAPERS OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, v. 208, p. 127–132, Aug. 1994.
- [37] WEFERS, M. M.; NELSON, K. A. Analysis of programmable ultrashort wave-form generation using liquid-crystal spatial light modulators. *JOURNAL OF THE OPTICAL SOCIETY OF AMERICA B-OPTICAL PHYSICS*, v. 12, n. 7, p. 1343–1362, July 1995.
- [38] WEFERS, M. M.; KAWASHIMA, H.; NELSON, K. A. Automated multidimensional coherent optical spectroscopy with multiple phase-related femtosecond pulses. *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, v. 102, n. 22, p. 9133–9136, June 1995.
- [39] KAWASHIMA, H.; WEFERS, M. M.; NELSON, K. A. Femtosecond pulse shaping, multiple-pulse spectroscopy, and optical control. *ANNUAL REVIEW OF PHYSICAL CHEMISTRY*, v. 46, p. 627–656, 1995.
- [40] MESHULACH, D.; SILBERBERG, Y. Coherent quantum control of two-photon transitions by a femtosecond laser pulse. *NATURE*, v. 396, n. 6708, p. 239–242, Nov. 1998.
- [41] WALMSLEY, I. A.; WONG, V. Characterization of the electric field of ultrashort optical pulses. *JOURNAL OF THE OPTICAL SOCIETY OF AMERICA B-OPTICAL PHYSICS*, v. 13, n. 11, p. 2453–2463, Nov. 1996.
- [42] KANE, D. J.; TREBINO, R. Characterization of arbitrary femtosecond pulses using frequency-resolved optical gating. *IEEE JOURNAL OF QUANTUM ELECTRONICS*, v. 29, n. 2, p. 571–579, Feb. 1993.
- [43] IACONIS, C.; WALMSLEY, I. A. Spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction of ultrashort optical pulses. *OPTICS LETTERS*, v. 23, n. 10, p. 792–794, May 1998.

- [44] IACONIS, C.; WALMSLEY, I. A. Self-referencing spectral interferometry for measuring ultrashort optical pulses. *IEEE JOURNAL OF QUANTUM ELECTRONICS*, v. 35, n. 4, p. 501–509, Apr. 1999.
- [45] DELONG, K. W.; TREBINO, R. Improved ultrashort pulse-retrieval algorithm for frequency-resolved optical gating. *JOURNAL OF THE OPTICAL SOCIETY OF AMERICA A-OPTICS IMAGE SCIENCE AND VISION*, v. 11, n. 9, p. 2429–2437, Sept. 1994.
- [46] O'SHEA, P. *et al.* Highly simplified device for ultrashort-pulse measurement. *OPTICS LETTERS*, v. 26, n. 12, p. 932–934, June 2001.
- [47] O'SHEA, P. *et al.* Practical issues in ultra-short-pulse measurements with GRENOUILLE. *APPLIED PHYSICS B-LASERS AND OPTICS*, v. 79, n. 6, p. 683–691, Oct. 2004.
- [48] O'SHEA, P.; KIMMEL, M.; TREBINO, R. Increased phase-matching bandwidth in simple ultrashort-laser-pulse measurements. *JOURNAL OF OPTICS B-QUANTUM AND SEMICLASSICAL OPTICS*, v. 4, n. 1, p. 44–48, Feb. 2002.
- [49] AKTURK, S. *et al.* Measuring pulse-front tilt in ultrashort pulses using GRENOUILLE. *OPTICS EXPRESS*, v. 11, n. 5, p. 491–501, Mar. 2003.
- [50] WANG, Z. Y. *et al.* Beyond error bars: Understanding uncertainty in ultrashort-pulse frequency-resolved-optical gating measurements in the presence of ambiguity. *OPTICS EXPRESS*, v. 11, n. 26, p. 3518–3527, Dec. 2003.
- [51] DELONG, K. W.; FITTINGHOFF, D. N.; TREBINO, R. Practical issues in ultrashort-laser-pulse measurement using frequency-resolved optical gating. *IEEE JOURNAL OF QUANTUM ELECTRONICS*, v. 32, n. 7, p. 1253–1264, July 1996.
- [52] WEINER, A. M. Effect of group velocity mismatch on the measurement of ultrashort optical pulses via second harmonic generation. *IEEE JOURNAL OF QUANTUM ELECTRONICS*, v. 19, n. 8, p. 1276–1282, Aug. 1983.

- [53] DIELS, J.-C.; RUDOLPH, W. *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*. First edition. San Diego: Academic Press, 1996.
- [54] DELONG, K. W.; TREBINO, R.; KANE, D. J. Comparison of ultrashort-pulse frequency-resolved-optical-gating traces for three common beam geometries. *JOURNAL OF THE OPTICAL SOCIETY OF AMERICA B - OPTICAL PHYSICS*, v. 11, n. 9, p. 1595–1608, Sept. 1994.
- [55] AKTURK, S. *et al.* Extremely simple device for measuring 20-fs pulses. *OPTICS LETTERS*, v. 29, n. 9, p. 1025–1027, May 2004.
- [56] LEONTOVICH, M. A. *J. Phys. USSR*, v. 4, p. 499, 1941.
- [57] STARUNOV, V. S. Scattering of light due to anisotropy fluctuations in low-viscosity liquids. *OPTICS AND SPECTROSCOPY-USSR*, v. 18, n. 2, p. 165–170, 1965.
- [58] SHAPIRO, S. L.; BROIDA, H. P. Light scattering from fluctuations in orientations of CS<sub>2</sub> in liquids. *PHYSICAL REVIEW*, v. 154, p. 129–138, Feb. 1967.
- [59] KINOSHITA, S. *et al.* Direct comparison between ultrafast optical Kerr-effect and high-resolution light scattering spectroscopy. *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, v. 75, n. 1, p. 148–151, July 1995.
- [60] KALPOUZOS, C. *et al.* Femtosecond laser-induced optical Kerr dynamics in CS<sub>2</sub>/alkane binary-solutions. *CHEMICAL PHYSICS LETTERS*, v. 150, n. 1-2, p. 138–146, Sept. 1988.
- [61] SCODINU, A.; FOURKAS, J. T. Intermolecular dynamics and structure of carbon disulfide in isoviscous alkane solutions: An optical Kerr effect study. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B*, v. 107, n. 1, p. 44–51, Jan. 2003.
- [62] STEFFEN, T.; MEINDERS, N. A. C. M.; DUPPEN, K. Microscopic origin of the optical Kerr effect response of CS<sub>2</sub>-pentane binary mixtures. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY A*, v. 102, n. 23, p. 4213–4221, June 1998.

- [63] KERR, J. A new relation between electricity and light: dielectrified media. *PHILOSOPHICAL MAGAZINE*, v. 50, n. -, p. 337–348, Nov. 1875.
- [64] BUCKINGHAM, A. D. Birefringence resulting from the application of an intense beam of light to an isotropic medium. *PROCEEDINGS OF THE PHYSICAL SOCIETY OF LONDON SECTION B*, v. 69, n. 3, p. 344–349, Oct. 1956.
- [65] MAKER, P. D.; TERHUNE, R. W.; SAVAGE, C. M. Intensity-dependent changes in refractive index of liquids. *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, v. 12, n. 18, p. 507–509, May 1964.
- [66] GIRAUD, G. *et al.* The effects of anion and cation substitution on the ultrafast solvent dynamics of ionic liquids: A time-resolved optical Kerr-effect spectroscopic study. *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, v. 119, n. 1, p. 464–477, July 2003.
- [67] YARIV, A. *Optical Electronics*. Fourth edition. New York: Saunders College Publishing, 1991.
- [68] MCMORROW, D.; LOTSHAW, W. T. The frequency-response of condensed-phase media to femtosecond optical pulses: Spectral-filter effects. *CHEMICAL PHYSICS LETTERS*, v. 174, n. 1, p. 85–94, Oct. 1990.
- [69] MCMORROW, D. Separation of nuclear and electronic contributions to femtosecond 4-wave-mixing data. *OPTICS COMMUNICATIONS*, v. 86, n. 2, p. 236–244, June 1991.
- [70] LOTSHAW, W. T. *et al.* Intermolecular vibrational coherence in molecular liquids. *JOURNAL OF RAMAN SPECTROSCOPY*, v. 26, n. 7, p. 571–583, July 1995.
- [71] SMITH, N. A.; MEECH, S. R. Optically-heterodyne-detected optical Kerr effect (OHD-OKE): applications in condensed phase dynamics. *INTERNATIONAL REVIEWS IN PHYSICAL CHEMISTRY*, v. 21, n. 1, p. 75–100, Jan. 2002.

- [72] KUBO, R. Fluctuation-dissipation theorem. *REPORTS ON PROGRESS IN PHYSICS*, v. 29, p. 255–284, 1966.
- [73] DEBYE, P. *Polar Molecules*. New York: Dover Publications, Inc., 1929.
- [74] BERNE, B. J.; PECORA, R. *Dynamic Light Scattering*. Dover first edition. New York: Dover Publications, 2000.
- [75] STEFFEN, T. *Impulsive Temporally Two-Dimensional Raman Scattering*. Tese (Doutorado) — University of Groningen, 1998.
- [76] LOTSHAW, W. T. *et al.* Femtosecond dynamics of the optical Kerr effect in liquid nitrobenzene and chlorobenzene. *CHEMICAL PHYSICS LETTERS*, v. 136, n. 3-4, p. 323–328, May 1987.
- [77] MCMORROW, D.; LOTSHAW, W. T.; KENNEY-WALLACE, G. A. Femtosecond optical Kerr studies on the origin of the nonlinear responses in simple liquids. *IEEE JOURNAL OF QUANTUM ELECTRONICS*, v. 24, n. 2, p. 443–454, Feb. 1988.
- [78] MCMORROW, D. *et al.* Probing the microscopic molecular environment in liquids: Intermolecular dynamics of CS<sub>2</sub> in alkane solvents. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY*, v. 100, n. 24, p. 10389–10399, June 1996.
- [79] LOUGHNANE, B. J. *et al.* Exponential intermolecular dynamics in optical Kerr effect spectroscopy of small-molecule liquids. *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, v. 111, n. 6, p. 2686–2694, Aug. 1999.
- [80] MCMORROW, D. *et al.* Analysis of intermolecular coordinate contributions to third-order ultrafast spectroscopy of liquids in the harmonic oscillator limit. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY A*, v. 105, n. 34, p. 7960–7972, Aug. 2001.
- [81] FRIEDMAN, J. S.; LEE, M. C.; SHE, C. Y. Depolarized stimulated gain spectra of liquid CS<sub>2</sub> and benzene at room-temperature. *CHEMICAL PHYSICS LETTERS*, v. 186, n. 2-3, p. 161–169, Nov. 1991.

- [82] ZEIDLER, D. *et al.* Evolutionary algorithms and their application to optimal control studies. *PHYSICAL REVIEW A*, v. 64, n. 2, p. 023420, Aug. 2001.
- [83] CONG, P.; DEUEL, H. P.; SIMON, J. D. Structure and dynamics of molecular liquids investigated by optical-heterodyne detected Raman-induced Kerr-effect spectroscopy (OHD-RIKES). *CHEMICAL PHYSICS LETTERS*, v. 240, n. 1-3, p. 72–78, June 1995.
- [84] FRIEDMAN, J. S.; SHE, C. Y. The effects of molecular-geometry on the depolarized stimulated gain spectra of simple liquids. *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, v. 99, n. 7, p. 4960–4969, Oct. 1993.
- [85] MCMORROW, D.; LOTSHAW, W. T. Evidence for low-frequency (approximate-to- $15\text{ cm}^{-1}$ ) collective modes in benzene and pyridine liquids. *CHEMICAL PHYSICS LETTERS*, v. 201, n. 1-4, p. 369–376, Jan. 1993.
- [86] TAO, G.; STRATT, R. M. Why does the intermolecular dynamics of liquid biphenyl so closely resemble that of liquid benzene ? Molecular dynamics simulation of the optical-Kerr-effect spectra. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B*, v. 110, p. 976–987, Mar. 2006.
- [87] HUNT, N. T. *et al.* Ultrafast dynamics of styrene microemulsions, polystyrene nanolatexes, and structural analogues of polystyrene. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B*, v. 108, n. 1, p. 100–108, Jan. 2004.
- [88] BAUER, D. R.; BRAUMAN, J. I.; PECORA, R. Depolarized Rayleigh spectroscopy studies of relaxation processes of polystyrenes in solution. *MACROMOLECULES*, v. 8, n. 4, p. 443–451, July 1975.
- [89] KIVELSON, D. *Rotational Dynamics of Small and Macromolecules*. Berlin: Springer Verlag, 1987.
- [90] FLEMING, G. R. *Chemical Applications of Ultrafast Spectroscopy*. New York: Oxford University Press, 1986.

- [91] LODGE, T. P. Solvent dynamics, local friction, and the viscoelastic properties of polymer-solutions. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY*, v. 97, n. 8, p. 1480–1487, Feb. 1993.
- [92] SILVEIRA, N. P. da; STASSEN, H.; DORFMULLER, T. Line-shape analysis of the depolarized Rayleigh spectra of CS<sub>2</sub>/PS mixtures. *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, v. 101, n. 11, p. 9370–9376, Dec. 1993.
- [93] DANI, S.; STASSEN, H. Computer simulation studies of equilibrium properties in CS<sub>2</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> liquid mixtures. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B*, v. 107, n. 50, p. 14000–14006, Dec. 2003.
- [94] SILVEIRA, N. P. da *et al.* Ab initio determination of the C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> center dot center dot center dot CS<sub>2</sub> cluster stabilization energy. *CHEMICAL PHYSICS*, v. 253, n. 2-3, p. 165–170, Mar. 2000.
- [95] ZOIDIS, E.; DORFMULLER, T. A depolarized Rayleigh-scattering study of CS<sub>2</sub>-benzene liquid-mixtures and the comparison of the interaction-induced dynamics with far-infrared. *JOURNAL OF MOLECULAR LIQUIDS*, v. 64, n. 3, p. 263–281, Sept. 1995.
- [96] PANJA, S. S.; CHAKRABORTY, T. Conformational stability of allylbenzene: A combined study by dispersed fluorescence spectroscopy and quantum chemistry calculation. *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, v. 118, n. 14, p. 6200–6204, Apr. 2003.
- [97] BRUMER, P.; SHAPIRO, M. Control of unimolecular reactions using coherent light. *CHEMICAL PHYSICS LETTERS*, v. 126, n. 6, p. 541–546, May 1986.
- [98] TANNOR, D. J.; KOSLOFF, R.; RICE, S. A. Coherent pulse sequence induced control of selectivity of reactions - exact quantum-mechanical calculations. *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, v. 85, n. 10, p. 5805–5820, Nov. 1986.

- [99] JUDSON, R. S.; RABITZ, H. Teaching lasers to control molecules. *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, v. 68, n. 10, p. 1500–1503, Mar. 1992.
- [100] HACKER, M. *et al.* Frequency doubling of phase-modulated, ultrashort laser pulses. *APPLIED PHYSICS B-LASERS AND OPTICS*, v. 73, n. 3, p. 273–277, Sept. 2001.
- [101] WEINACHT, T. C. *et al.* Coherent learning control of vibrational motion in room temperature molecular gases. *CHEMICAL PHYSICS LETTERS*, v. 344, n. 3-4, p. 333–338, Aug. 2001.
- [102] LEVIS, R. J.; MENKIR, G. M.; RABITZ, H. Selective bond dissociation and rearrangement with optimally tailored, strong-field laser pulses. *SCIENCE*, v. 292, n. 5517, p. 709–713, Apr. 2001.
- [103] YELIN, D.; MESHULACH, D.; SILBERBERG, Y. Adaptive femtosecond pulse compression. *OPTICS LETTERS*, v. 22, n. 23, p. 1793–1795, Dec. 1997.
- [104] WEINER, A. M. Femtosecond pulse shaping using spatial light modulators. *REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS*, v. 71, n. 5, p. 1929–1960, May 2000.
- [105] WEINER, A. M. Femtosecond optical pulse shaping and processing. *PROGRESS IN QUANTUM ELECTRONICS*, v. 19, n. 3, p. 161–237, 1995.
- [106] WEINER, A. M. *et al.* Programmable shaping of femtosecond optical pulses by use of 128-element liquid-crystal phase modulator. *IEEE JOURNAL OF QUANTUM ELECTRONICS*, v. 28, n. 4, p. 908–920, Apr. 1992.
- [107] TOURNOIS, P. Acousto-optic programmable dispersive filter for adaptive compensation of group delay time dispersion in laser systems. *OPTICS COMMUNICATIONS*, v. 140, n. 4-6, p. 245–249, Aug. 1997.
- [108] ZEEK, E. *et al.* Pulse compression by use of deformable mirrors. *OPTICS LETTERS*, v. 24, n. 7, p. 493–495, Apr. 1999.

- [109] DANAILOV, C. Amplification of spatially-dispersed ultrabroadband laser-pulses. *OPTICS COMMUNICATIONS*, v. 77, n. 5/6, p. 397–401, July 1990.
- [110] DANAILOV, C. A novel method of ultrabroadband laser generation. *OPTICS COMMUNICATIONS*, v. 73, n. 3, p. 235–238, Oct. 1989.
- [111] DANAILOV, C. Ultrabroadband laser using prism-based spatially-dispersive resonator. *APPLIED PHYSICS B-LASERS AND OPTICS*, v. 51, n. 4, p. 300–302, Oct. 1990.
- [112] KOLOS, S. Novel nanosecond spectral continuum source - high-intensity mode-less amplified spontaneous emission. *OPTICS COMMUNICATIONS*, v. 69, n. 3/4, p. 308–310, Jan. 1989.
- [113] JAEGER, R. C. *Introduction to Microelectronic Fabrication*. Reading, Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 1988.
- [114] KUMMROW, A.; WOGGON, S.; LAU, A. Forced light-scattering by broad-bandwidth incoherent pump lasers. *PHYSICAL REVIEW A*, v. 50, n. 5, p. 4264–4275, Nov. 1994.
- [115] MENEZES, L. de S. *Espectroscopia Não Linear Com Luz Incoerente Em Moléculas Orgânicas*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Pernambuco, June 2001.
- [116] MASALOV, A. V. Spectral and temporal fluctuations of broad-band laser radiation. *Progress in Optics*, v. 22, p. 145–196, 1985.
- [117] KWONG, K. F. *et al.* 400-Hz mechanical scanning optical delay-line. *OPTICS LETTERS*, v. 18, n. 7, p. 558–560, Apr. 1993.
- [118] ORON, D.; DUDOVICH, N.; SILBERBERG, Y. Single-pulse phase-contrast nonlinear Raman spectroscopy. *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, v. 89, n. 27, p. 273001, Dec. 2002.

- [119] ORON, D. *et al.* Quantum control of coherent anti-Stokes Raman processes. *PHYSICAL REVIEW A*, v. 65, n. 4, p. 043408, Apr. 2002.
- [120] YELIN, D. *et al.* Third-harmonic microscopy with a titanium-sapphire laser. *APPLIED PHYSICS B-LASERS AND OPTICS*, v. 74, p. S97–S101, June 2002.
- [121] DUDOVICH, N.; ORON, D.; SILBERBERG, Y. Coherent transient enhancement of optically induced resonant transitions. *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, v. 88, n. 12, p. 123004, Mar. 2002.
- [122] HELLWARTH, R. W. 3rd-order optical susceptibilities of liquids and solids. *PROGRESS IN QUANTUM ELECTRONICS*, v. 5, n. 1, p. 1–68, 1977.
- [123] BUTCHER, P. N.; COTTER, D. *The Elements of Nonlinear Optics*. First edition. New York: Cambridge University Press, 1990.
- [124] GRAENER, H.; SEIFERT, G.; LAUBEREAU, A. Direct observation of rotational relaxation-times by time-resolved infrared-spectroscopy. *CHEMICAL PHYSICS LETTERS*, v. 172, n. 6, p. 435–439, Sept. 1990.
- [125] BRATOS, S.; LEICKNAM, J. C. Subpicosecond transient infrared-spectroscopy of water: A theoretical description. *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, v. 103, n. 12, p. 4887–4893, Sept. 1995.
- [126] BAKKER, H. J.; PLANKEN, P. C. M.; LAGENDIJK, A. Role of solvent on vibrational-energy transfer in solution. *NATURE*, v. 347, n. 6295, p. 745–747, Oct. 1990.
- [127] TOKMAKOFF, A.; FAYER, M. D. Homogeneous vibrational dynamics and inhomogeneous broadening in glass-forming liquids: Infrared photon-echo experiments from room-temperature to 10 K. *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, v. 103, n. 8, p. 2810–2826, Aug. 1995.

- 
- [128] YARIV, A. *Quantum Electronics*. Third edition. New York: John Wiley & Sons, 1967.
- [129] SHEN, Y. R. *The Principles of Nonlinear Optics*. First edition. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- [130] ALLEN, L.; EBERLY, J. H. *Optical Resonance and Two-Level Atoms*. Dover first edition. New York: Dover Publications, 1987.
- [131] KANE, D. J. *et al.* Single-shot measurement of the intensity and phase of a femtosecond UV laser-pulse with frequency-resolved optical gating. *OPTICS LETTERS*, v. 19, n. 14, p. 1061–1063, July 1994.
- [132] DELONG, K. W. *et al.* Pulse retrieval in frequency-resolved optical gating based on the method of generalized projections. *OPTICS LETTERS*, v. 19, n. 24, p. 2152–2154, Dec. 1994.
- [133] PAYE, J. *et al.* Measurement of the amplitude and phase of ultrashort light-pulses from spectrally resolved autocorrelation. *OPTICS LETTERS*, v. 18, n. 22, p. 1946–1948, Nov. 1993.