UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

JONATHAS DE PAULA SIQUEIRA

Geração de Harmônicos de Pulsos Laser de
Femtosegundo pela Técnica de Conversão de
Frequência em Capilares Preenchidos com Gases
Nobres

SÃO CARLOS

2012

JONATHAS DE PAULA SIQUEIRA

Geração de Harmônicos de Pulsos Laser de
Femtosssegundo pela Técnica de Conversão de
Frequência em Capilares Preenchidos com Gases Nobres

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

Área de concentração: Física Básica
Orientador: Prof. Dr. Lino Misoguti

Versão Corrigida

(Versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos
2012

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

Ficha catalográfica elaborada pelo serviço de Biblioteca e Informação do IFSC/USP

Siqueira, Jonathas de Paula
Geração de Harmônicos de Pulsos Laser de
Femtosssegundo pela Técnica de Conversão de
Frequência em Capilares Preenchidos com Gases Nobres
/ Jonathas de Paula Siqueira; orientador Lino
Misoguti - versão corrigida -- São Carlos, 2012.
255 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em
Física Básica) -- Instituto de Física de São Carlos,
Universidade de São Paulo, 2012.

1. Conversão paramétrica de frequência. 2. Pulsos
de femtosssegundo. 3. Capilares preenchidos com
gases. 4. Modulação da fase espectral. 5. Geração de
altos harmônicos. I. Misoguti, Lino, orient. II.
Título.

Dedico esta tese aos meus pais, Geraldo José Siqueira e Regina de Paula Siqueira,
pelo amor, compreensão e todos sacrifícios que abriram os caminhos para eu ter alçado
minha educação a este nível.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me mantido firme nos momentos de desgaste e incertezas.

Aos meus pais Geraldo e Regina, pelo amor, sacrifícios e por sempre terem acreditado.

À minha querida irmã Shirley e meu cunhado Fábio, o qual se tornou um grande amigo, pelo apoio incondicional e bons momentos compartilhados durante este período.

À minha noiva Jennifer Balbina Sosa, pelo seu amor, carinho, apoio e compreensão na reta final deste doutorado. Agradeço também a sua querida família, onde incluo Eloise Kelly, Paul Kelly e filhos, que nos apoiaram neste momento. Obrigado por ter acreditado Jennifer!

Ao meu primo Douglas Felício, pela amizade, apoio em diversas ocasiões e pelos momentos de descontração compartilhados. Muito axé pra você primo!

À toda minha família, que sempre me recebeu com muito carinho em meus esporádicos retornos a casa. Um agradecimento especial a minha avó Rosária.

Ao Prof. Dr. Lino Misoguti pela orientação, apoio, amizade e pelos conhecimentos compartilhados durante os anos de doutorado e mestrado. Durante todos os anos de desenvolvimento deste trabalho, muito aprendi, teórico e experimentalmente, com os desafios que surgiram durante a realização do mesmo. Também gostaria de agradecer pela oportunidade, por seu intermédio, de realizar um estágio no grupo de pesquisa dos professores Margaret Murnane e Henry Kapteyn, da Universidade do Colorado (EUA) o que foi de extrema importância para minha formação.

Ao Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça pela amizade, conhecimentos compartilhados e principalmente pelos conselhos em momentos controversos.

Ao Prof. Dr. Sergio Carlos Zílio pela contribuição de diferentes formas para este trabalho.

Um agradecimento especial aos amigos e companheiros de sala e laboratório, Marcelo Gonçalves Vivas e Paulo Henrique Dias Ferreira, pela sincera amizade, pela ajuda em diversos momentos e de diferentes formas, e pelos vários momentos de descontração que tornaram esta jornada mais divertida.

Aos ex - companheiros de república e grupo, Daniel Luiz Silva e Pablo Gonçalves, pelo convívio e ajuda de diferentes formas no começo do doutorado.

Aos demais colegas e ex - colegas do Grupo de Fotônica e do IFSC: Daniel Corrêa, Leonardo De Boni, Ismael Heisler, Marcos Cardoso, Newton Martins, Joatan Barbosa, Ilde, Bruno, Juliana, Vinícius, Emerson, Oriana, Regina, Ruben, Otuka, Anderson, Renato, Gustavo, Natália, Tarcísio e Yasha Shandra.

À amiga Maria Cecília Martins, pelos sábios conselhos sobre a vida que foram cruciais em um dado momento desta jornada, e que com certeza permanecerão para sempre. Sempre me lembrarei do dia em que citou Fernando Pessoa: *“Pedras no caminho? Guardo todas... Um dia vou construir um castelo!”*

À Prof. Margaret Murnane e Prof. Henry Kapteyn, pela oportunidade de realização de estágio em seu grupo de pesquisa e trabalhar em uma área de fronteira da física de pulsos lasers ultracurtos que é a geração de altos harmônicos. Os seis meses passados no instituto JILA, foram extremamente gratificantes para minha carreira científica.

Aos amigos feitos durante estágio no grupo da Prof. Murnane: Ming-Chang Chen, Tenio Popmintchev e Dimitar Popmintchev, com os quais muito aprendi durante o estágio no instituto JILA e que se tornaram grandes amigos.

A senhora Penny Gage, pelos três meses de convívio durante estadia em sua casa em Boulder (Colorado, EUA), e pela ajuda e suporte durante este período. Também se tornou uma grande amiga.

Ao técnico de laboratório André pelo suportes computacionais, eletrônicos e momentos de descontração e pela amizade criada ao longo dos vários anos de convívio no laboratório do Grupo de Fotônica.

Ao técnico administrativo Daniel, pelo suporte burocrático sempre eficiente e rápido e pela amizade.

Aos amigos da época de graduação.

Aos funcionários da oficina de óptica, mecânica, vidraria e criogenia.

Aos funcionários do Serviço Pós-Graduação e funcionárias da Biblioteca do IFSC, pela atenção e eficiência no atendimento.

À Fapesp e CNPq pelo suporte financeiro.

Por fim, a todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para o desenvolvimento deste trabalho.

“Nós estamos no começo incipiente do tempo para a raça humana. Não é irracional que ainda tenhamos que lidar com problemas. Mas ainda há dezenas de milhares de anos no futuro. Nossa responsabilidade é fazer o que podemos, aprender o que podemos, melhorar as soluções, e repassá-las para as gerações futuras.”

Richard Feynman (1918-1988)

RESUMO

SIQUEIRA, J. P. *Geração de harmônicos de pulsos laser de femtossegundo pela técnica de conversão de frequência em capilares preenchidos com gases nobres*. 2012. 243 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

O propósito principal desta tese foi a implementação e estudo da geração de pulsos laser de femtossegundos em comprimentos de onda curtos (ultravioleta profundo, ultravioleta de vácuo e ultravioleta extremo) pela técnica de conversão de frequência em capilar preenchido com gás nobre. Esta técnica de conversão de frequência tem feito diversas contribuições nas últimas décadas para o avanço da geração de pulsos laser ultracurtos nesta região espectral. O desenvolvimento de tais fontes de luz coerente possui importantes implicações nos estudos de espectroscopia resolvida no tempo em átomos, moléculas e materiais. Através da implementação da técnica de conversão de frequência com casamento de fase em capilar preenchido com gás argônio, foi possível a obtenção de pulsos de femtossegundos centrados em 260 nm e 195 nm utilizando um sistema laser amplificado Ti: safira (780 nm, 1.5 mJ, 43 fs, 1 KHz). Estes comprimentos de onda correspondem, respectivamente, aos terceiro e quarto harmônicos da frequência fundamental do laser utilizado. Pulsos centrados em 260 nm com excelente perfil espacial, energias da ordem de microjoules e durações temporais tão curtas quanto 18 fs, possibilitadas pela recompressão por um par de prismas, foram obtidos, os quais possuem grande aplicabilidade em estudos de espectroscopia não linear e resolvida no tempo. Pulsos ultracurtos centrados em 195 nm também foram obtidos. Uma investigação da influência da modulação da fase espectral do pulso laser em 780 nm sobre a geração de harmônicos através do processo de mistura de quatro ondas, também foi realizada. Desta forma, foi implementado um sistema de controle de formato de pulso laser de femtossegundo na configuração 4f baseado em um modulador espacial de luz de cristal líquido com o objetivo de modular a fase espectral dos pulsos laser em 780 nm. Este sistema de controle de formato de pulso foi então integrado ao sistema de geração de pulsos

ultracurtos no ultravioleta profundo através do processo de mistura de ondas já implementado. Este estudo teve como objetivo, a obtenção da modulação indireta da fase espectral de pulsos em 260 nm através da transferência de fase espectral modulada de pulsos em 780 nm. Resultados iniciais interessantes foram obtidos utilizando uma fase espectral do tipo degrau com amplitude π radianos, indicando a correta implementação do sistema. A obtenção de pulsos laser de femtossegundos no ultravioleta profundo com fase espectral modulada é de grande interesse para realização de experimentos de controle coerente nesta região espectral e também para estudos básicos de como a transferência de fase espectral ocorre para diferentes processos ópticos não lineares. Experimentos de geração de altos harmônicos pela técnica de conversão de frequência com casamento de fase em capilar preenchido com gás nobre, utilizando pulsos laser de femtossegundos em 400nm e 800nm, foram realizados durante estágio na Universidade do Colorado, EUA. Neste estudo, utilizando pulsos em 400nm, foi obtido um aumento maior que uma ordem de grandeza na região espectral em torno de 60eV em comparação com o fluxo de harmônicos gerados, nesta mesma região de energia, com pulsos centrados em 800nm. Por fim, através da experiência adquirida durante este estágio, foi desenvolvido e implementado em nosso laboratório um sistema de geração de altos harmônicos na região do ultravioleta extremo, baseado na técnica de conversão em capilar preenchido com gás argônio. Harmônicos de alta ordem na região de energia de 40ev (31nm) foram obtidos, tendo sido demonstrada a conversão sob condição de casamento de fase. Utilizando pulsos de femtossegundos em 780nm, a ordem máxima do harmônico observada foi igual a 27 (28.9nm, 42.9eV), devido a limitação da faixa espectral do monocromador utilizado em nossos experimentos. A implementação deste sistema torna disponível no Grupo de Fotônica, uma fonte de luz coerente no ultravioleta extremo, cujas propriedades únicas já tem sido amplamente exploradas em uma variedade de estudos de ciência básica e aplicada.

Palavras-chave: Conversão paramétrica de frequência. Pulsos de femtossegundo. Capilares preenchidos com gases. Modulação da fase espectral. Geração de altos harmônicos.

ABSTRACT

SIQUEIRA, J. P. *Harmonics generation of femtosecond laser pulses by the technique of frequency conversion in noble gas filled capillaries*. 2012. 243 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

The main purpose of this thesis was the implementation and study of femtosecond laser pulses generation at short wavelengths (deep ultraviolet, vacuum ultraviolet and extreme ultraviolet) by the technique of frequency conversion in a hollow fiber filled with a noble gas. This frequency conversion technique has made several contributions in the last decades to improve the generation of ultrashort laser pulses in this spectral region. The development of such coherent light sources has important implications on ultrafast time-resolved spectroscopic study of atoms, molecules and materials. Through the implementation of the technique of phase matched frequency conversion in a gas filled hollow fiber using argon, it was possible to obtain femtosecond pulses centered at 260 nm and 195 nm using a Ti: sapphire amplified laser (780 nm, 1.5 mJ, 43 fs, 1 KHz). These wavelengths corresponds, respectively, to the third and fourth harmonics of the laser fundamental frequency. Pulses centered at 260 nm with excellent spatial profile, energies on the order of microjoules and temporal durations down to 18 fs, through the compression by a prism pair, were obtained, which have wide applicability in nonlinear and time resolved optical spectroscopic studies. Ultrashort pulses at 195 nm were also obtained. An investigation of the influence of the spectral phase modulation of the laser pulses at 780 nm on the four-wave mixing nonlinear process for harmonic generation was also performed. In this way, a femtosecond pulse shaper based on a liquid crystal spatial light modulator in the 4f configuration was implemented in order to modulate the spectral phase of femtosecond pulses at 780 nm. This pulse shaper was then integrated to the system for generation of ultrashort pulses in the deep ultraviolet through the wave mixing process already implemented. This study aimed to obtain the indirect modulation of the 260 nm pulses spectral phase through the transfer of modulated spectral phase from pulses at 780 nm. Interesting initial results were obtained

using a π -step spectral phase, indicating the correct implementation of the system. The achievement of femtosecond pulses with modulated spectral phase in the deep ultraviolet is of great interest to perform coherent control studies in this spectral range and also for basic studies of how the spectral phase transfer occurs with different nonlinear optical laser processes. High-harmonic generation experiments based in the phase-matched frequency conversion in noble gas filled hollow fiber technique, using femtosecond pulses at 400 nm and 800 nm, were carried out during a internship at University of Colorado, USA. In this study, using pulses at 400 nm, an increase higher than one order of magnitude was obtained in the spectral region of 60 eV compared to harmonics generated, in this same region, with pulses at 800 nm. Finally, through the experience obtained during this internship, were carried out in our laboratory the development and implementation of a high harmonic generation system, based on the frequency conversion in a hollow fiber filled with argon gas. High harmonics with energies around 40eV (31nm) were obtained, and the conversion under phase-matched condition was demonstrated. Using pulses centered at 780nm, the highest harmonic order measured was 27 (28.9nm, 42.9eV), due to the spectral range limitation of monochromator used in our experiments. With the implementation of this system, becomes available at the Photonics Group a coherent light source at extreme ultraviolet wavelengths, which the unique properties have been already widely explored on a diversity of fundamental studies in basic and applied science.

Key-words: Parametric frequency conversion. Femtosecond pulses. Gas filled capillaries. Spectral phase modulation. High-harmonic generation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 –	Representação esquemática do processo de mistura de quatro ondas em um meio com susceptibilidade de terceira ordem $\chi^{(3)}$.	44
Figura 2.2 –	Dependência da intensidade da nova frequência gerada com o termo associado ao casamento de fase.	48
Figura 2.3 –	Ilustração esquemática do comprimento de coerência durante processo de conversão de frequência.	49
Figura 2.4 –	Intensidade normalizada do novo campo gerado em função do comprimento de interação para diferentes valores de Δk .	49
Figura 2.5 –	Ilustração do processo de conversão de mistura de quatro ondas para os campos monocromáticos (a) e quando um dos campos possui uma banda espectral (b).	51
Figura 3.1–	Capilar dielétrico.	56
Figura 3.2–	Mistura de quatro ondas envolvendo a aniquilação de dois fótons em 390 nm e criação de um fóton em 780 nm acompanhada pela geração de um fóton em 260 nm.	60
Figura 3.3 –	a) Termo de dispersão, $\delta(\lambda)$, do índice de refração para o gás argônio a 1 atm (760 torr); Termo de eficiência associado ao desbalanço de fase ($\text{sinc}^2(\Delta kL/2)$) em função da pressão b) para diâmetro interno $2a = 150 \mu\text{m}$ e diferentes comprimentos L: 15, 30 e 60 cm e c) para comprimento L = 60 cm e diferentes diâmetros internos: 125 μm , 150 μm e 175 μm .	61
Figura 3.4 –	Dependência com a pressão do gás argônio da intensidade do campo em 260 nm para capilar com diâmetro interno $2a = 150 \mu\text{m}$ e comprimento L = 30 cm.	62
Figura 3.5 –	Dependência espectral da intensidade gerada do campo em ω_3 considerando a pressão de casamento de fase total para $\lambda_1 = 780 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 390 \text{ nm}$ e $\lambda_3 = 260 \text{ nm}$. Parâmetros do capilar: $2a = 150 \mu\text{m}$ e L = 30 e 60 cm.	64
Figura 4.1 –	Modos longitudinais da cavidade laser.	66
Figura 4.2 –	Cavidade do oscilador laser Ti:safira Kerr-Lens Mode-Locked.	67
Figura 4.3 –	Espectro emitido pelo oscilador laser Ti: safira operando no	68

regime de travamento de modos.

Figura 4.4 –	Técnica de amplificação CPA (Chirped Pulsed Amplification)	69
Figura 4.5 –	Esquema ilustrativo do alargador temporal de pulsos (stretcher). Figura adaptada de (18).	70
Figura 4.6 –	a) Esquema de amplificação de múltiplas passagens; b) Câmara criogênica para resfriamento do cristal Ti: safira a 40 K para supressão do efeito lente térmica.	72
Figura 4.7 –	Compressor de par de grades. Figura adaptada de (18).	73
Figura 4.8 –	Distorções temporais de um pulso de femtosegundos devido a dispersão: a) fase constante; b) fase quadrática e c) fase cúbica.	79
Figura 4.9 –	a) Esquema ilustrativo da montagem da técnica SHG-FROG (Second Harmonic Generation FROG); b) Imagem do sistema implementado.	83
Figura 4.10 –	Aspectos do traços SHG-FROG e SD-FROG gerados para pulso ultracurto com espectro gaussiano devido a presença de atraso de grupo constante, linear e quadrático. A escala de intensidade é logarítmica.	85
Figura 4.11 –	a) Traço SHG-FROG do pulso laser após o sistema de amplificação Dragon; b) Curva de autocorrelação obtida a partir do traço FROG.	86
Figura 4.12 –	a) Traço SHG-FROG experimental do pulso laser após o sistema Dragon; b) Traço FROG recuperado; c) e d): Fase espectral e perfil temporal obtidos a partir do algoritmo de recuperação.	87
Figura 5.1 –	a) Espectro sistema laser amplificado Ti: safira; b) Espectro do segundo harmônico gerado em cristal BBO tipo I com 300 μm de espessura.	91
Figura 5.2 –	a) Capilar de vidro utilizado como guia de onda dielétrico de núcleo oco no sistema de conversão de frequência; b) Imagem do diâmetro interno (2a) do capilar.	92
Figura 5.3 –	a) Esquema ilustrativo do sistema de suporte para o guia de onda; b) e c) Imagens do sistema implementado para alinhamento do guia de onda e injeção do gás.	94
Figura 5.4 –	a) Aparato experimental para conversão de frequência em	96

capilar de vidro preenchido com gás argônio; b) Imagem do aparato óptico para sobreposição espacial e temporal dos feixes pump e idler no capilar.

Figura 5.5 –	a) Modo do feixe em 390 nm na saída do capilar; b) Imagem lateral do capilar com feixes pump e idler acoplados.	98
Figura 5.6 –	Padrão de interferência gerado devido ao cruzamento de dois feixes laser.	100
Figura 5.7 –	Ilustração esquemática da montagem implementada para caracterização temporal dos pulsos em 260 nm pela técnica FROG por autodifração.	100
Figura 5.8 –	Compressor temporal por arranjo com par de prismas para compressão temporal dos pulsos em 260 nm.	101
Figura 5.9 –	Compressor temporal por par de prismas e sistema de caracterização temporal baseado na técnica FROG por autodifração.	102
Figura 5.10 –	Dependência espectral do terceiro harmônico gerado em função da pressão do gás argônio para capilar com $2a = 125 \mu\text{m}$ e $L = 15 \text{ cm}$.	104
Figura 5.11 –	Medida experimental e previsão teórica da intensidade gerada em 260 nm para capilar com $2a = 125 \mu\text{m}$ e $L = 15 \text{ cm}$ em função da pressão do gás argônio.	105
Figura 5.12 –	Dependência espectral do terceiro harmônico gerado em função da pressão do gás argônio para capilar com $2a = 125 \mu\text{m}$ e $L = 15 \text{ cm}$.	106
Figura 5.13 –	Medida experimental e previsão teórica da intensidade gerada em 260 nm para capilar com $2a = 150 \mu\text{m}$ e $L = 30 \text{ cm}$ em função da pressão do gás argônio.	107
Figura 5.14 –	Medida experimental da intensidade gerada em 260 nm em função da pressão do gás argônio para capilar com $2a = 150 \mu\text{m}$ e $L = 30 \text{ cm}$ e previsão teórica considerando $L = 20 \text{ cm}$.	108
Figura 5.15 –	Espectros do pulso centrado em 260 nm gerado na pressão onde foi obtida máxima eficiência para: a) $2a = 125 \mu\text{m}$ e $L = 15 \text{ cm}$ e b) $2a = 150 \mu\text{m}$ e $L = 30 \text{ cm}$. As pressões de máxima eficiência observadas foram aproximadamente 60 e 90 torr.	109

Figura 5.16 –	Formato temporal do pulso signal gerado considerando $I \propto I_{\text{pump}}^2 I_{\text{idler}}$ e pulsos pump e idler gaussianos com durações iguais a 45 fs e 35 fs respectivamente.	110
Figura 5.17 –	Imagem do perfil espacial do feixe do terceiro harmônico ($\lambda_{\text{central}} = 260$ nm) gerado no modo fundamental EH_{11} com energia por pulso igual a 10 μJ . Medida feita utilizando capilar com $2a = 150\mu\text{m}$ e $L = 30$ cm.	112
Figura 5.18 –	a) Espectro do terceiro harmônico ($\lambda_{\text{central}} = 260$ nm) gerado no modo fundamental EH_{11} com energia por pulso igual a 10 μJ . Medida feita utilizando capilar com $2a = 150\mu\text{m}$ e $L = 30$ cm e pressão do gás argônio igual a 90 torr; b) Perfil temporal do campo obtido a partir da transformada de Fourier do espectro medido.	113
Figura 5.19 –	a) Dependência espectral do terceiro harmônico gerado em função da pressão do gás argônio para capilar com $2a = 150$ μm e $L = 60$ cm; b) Espectros selecionados para três diferentes pressões do gás argônio.	115
Figura 5.20 –	a) Espectro do quarto harmônico da frequência fundamental do laser gerado pelo processo de mistura de quatro ondas com campo <i>pump</i> correspondente ao pulso centrado em 260 nm e o campo <i>idler</i> correspondente ao pulso centrado em 780 nm; b) Perfil temporal de intensidade do pulso correspondente ao espectro medido com duração limitada por transformada.	116
Figura 5.21 –	a) Traço FROG por autodifração; b) Espectro do pulso de terceiro harmônico e c) Curva de autocorrelação de intensidade obtida pela integração espectral do traço FROG.	119
Figura 5.22 –	a) Traço FROG por autodifração; b) Espectro do pulso de terceiro harmônico e c) Curva de autocorrelação de intensidade obtida pela integração espectral do traço FROG.	121
Figura 5.23 –	a) Traço FROG por autodifração; b) Espectro do pulso de terceiro harmônico e c) Curva de autocorrelação de intensidade obtida pela integração espectral do traço FROG.	123
Figura 6.1 –	Efeito sobre o formato temporal de um pulso de femtossegundos devido a aplicação de uma fase espectral do tipo senoidal. Nesta figura foram apresentados o espectro e fase espectral (lado esquerdo) e perfil temporal correspondente (lado direito).	128

Figura 6.2 –	Geração de segundo harmônico em frequência ω devido a combinação de frequências não degeneradas.	131
Figura 6.3 –	Espectro fundamental e espectro de segundo harmônico gerado devido a fases espectrais: a) constante, b) degrau e c) senoidal.	132
Figura 6.4 –	a) Aparato experimental para controle do formato do pulso através da modulação da fase espectral; b) Focalização dos feixes correspondentes a diferentes frequências no plano em que o SLM é posicionado.	134
Figura 6.5 –	a) Distribuição linear de células de cristal líquido para manipulação da fase espectral; b) Alinhamento das moléculas de cristal líquido devido a aplicação de um campo elétrico entre os eletrodos de ITO.	135
Figura 6.6 –	Montagem experimental para calibração da mudança de fase em função da voltagem aplicada.	137
Figura 6.7 –	a) Espectro do feixe laser utilizado para calibração do SLM; b) Intensidade transmitida em função do nível de voltagem aplicado ao SLM.	138
Figura 6.8 –	a) Curva de intensidade transmitida para o comprimento de onda de 780 nm; b) Fase calculada a partir da curva de transmissão utilizando a Eq.(6.7).	139
Figura 6.9 –	Resultados obtidos da caracterização e simulação dos pulsos de femtossegundos centrados em 790 nm com fase espectral modulada com diferentes perfis e parâmetros.	147
Figura 7.1 –	Simulação no domínio de frequência do campo de terceiro harmônico gerado no processo de mistura de quatro ondas descrito no capítulo 5 para: a) Campo <i>pump</i> com banda espectral larga e fase espectral constante aplicada ao campo <i>idler</i> ; b) Campo <i>pump</i> com banda espectral larga e fase espectral senoidal aplicada ao campo <i>idler</i> ; c) Campo <i>pump</i> com banda espectral estreita e fase espectral senoidal aplicada ao campo <i>idler</i> .	152
Figura 7.2 –	Simulação no domínio temporal do campo de terceiro harmônico gerado no processo de mistura de quatro ondas: a) simulação no domínio temporal correspondente aos campos apresentados na Fig.(7.1.b); b) simulação no domínio temporal correspondente aos campos apresentados na Fig.(7.1.c).	153

Figura 7.3 –	Montagem experimental para estudo da transferência de fase espectral do pulso idler (780 nm) para o pulso signal (260 nm) no processo de mistura de quatro ondas em capilar preenchido com gás argônio.	155
Figura 7.4 –	a) Esquema ilustrativo do sistema de modulação da fase espectral utilizado no esquema reflexivo; b) Imagem do sistema implementado para investigação da transferência de fase para pulsos no ultravioleta profundo.	157
Figura 7.5 –	Caracterização através da técnica SHG-FROG para pulsos transmitidos pelo sistema de modulação da fase espectral para: a) fase nula aplicada pelo LC-SLM; b) fase senoidal de amplitude 1.22 radianos e frequência espectral 150 fs e c) fase degrau com amplitude π radianos centrada no pico do espectro do pulso.	159
Figura 7.6 –	Espectros de terceiros harmônico obtido (lado direito) para diferentes posições da função degrau (fase espectral) no espectro do pulso idler (lado esquerdo).	161
Figura 7.7 –	Espectro de terceiro harmônico (gráfico de intensidade) obtido em função da sintonia fina da função degrau aplicada a fase espectral do pulso idler centrado em 780 nm (eixo horizontal).	162
Figura 1.8 –	Simulação no domínio de frequência do campo de terceiro harmônico gerado para fase espectral degrau com amplitude π aplicada ao campo <i>idler</i> . Nesta figura são apresentados o espectro gerado e a fase espectral do campo de terceiro harmônico para três diferentes posições do degrau no espectro do campo <i>idler</i> .	165
Figura 1.9 –	Simulação no domínio temporal do campo de terceiro harmônico gerado para fase espectral degrau com amplitude π com degrau posicionado na frequência central do pulso <i>idler</i> .	166
Figura 8.1 –	Primeiros resultados reportados sobre a geração de altos harmônicos. A) Gráfico da eficiência de conversão para geração no gás Ne mostrando uma abrupta mudança da inclinação entre os harmônicos 9 e 11. Adaptada de (48). B) Intensidades relativas dos harmônicos gerados nos gases Xe, Kr e Ar. Adaptada de (49).	170
Figura 8.2 –	a) Espectro qualitativo observado no processo de HHG. Figura adaptada de (36). b) Espectro tipicamente observado no processo de geração de altos harmônicos utilizando pulso laser	173

de 30 fs centrado em 800 nm. A baixa intensidade relativa dos harmônicos 19 a 23 se deve a absorção do gás argônio e ao filtro de alumínio utilizado para bloquear o feixe fundamental. Figura adaptada de (56).

Figura 8.3 –	a) Representação esquemática do processo de HHG segundo o modelo de três passos – “Three Step Model”. Figura adaptada de (59). b) Emissão de trem de pulsos de attossegundos separados por meio período de oscilação do campo laser ($T_0/2$). Figura adaptada de (60).	175
Figura 8.4 –	Ionização por absorção de multifótons ($\gamma \gg 1$).	177
Figura 8.5 –	Ionização por tunelamento através da barreira de potencial criada pela combinação do potencial coulombiano estático e do campo elétrico oscilante intenso do laser ($\gamma \leq 0.5$).	178
Figura 8.6 –	Figura 8.6 – Ionização por supressão total da barreira de potencial coulombiano ($\gamma \ll 1$).	178
Figura 8.7 –	Fração $\eta(t)$ de átomos ionizados em função do tempo para um pulso laser gaussiano com parâmetros típicos aos que serão usados em nossos experimentos.	180
Figura 8.8 –	Trajetórias possíveis do elétron em função fase do campo elétrico (tempo) para diferentes fases iniciais (fase do campo no momento da ionização).	182
Figura 8.9 –	Energia cinética do elétron no momento da recombinação em função da fase do campo no momento da ionização do átomo. Energia cinética do elétron no momento da recombinação em função da fase do campo no momento da ionização do átomo. A fase inicial do campo (eixo inferior) foi expressa em graus.	184
Figura 8.10 –	Cálculo das duas trajetórias possíveis para $E_{\text{cin}} = 2 U_p$ e trajetória para $E_{\text{cin}} = 3.17 U_p$.	185
Figura 8.11 –	Ilustração da construção do sinal macroscópico do campo do harmônico gerado pela adição coerente dos campos gerados ao longo do meio.	187
Figura 8.12 –	Representação ilustrativa da geração de altos harmônicos na geometria de focalização forte em jato de gás. Figura adaptada de (70).	188
Figura 8.13 –	Representação ilustrativa da geração de altos harmônicos na	189

geometria de onda guiada em capilar preenchido com gás. Figura adaptada de (70).

Figura 8.14 –	Energia de corte de casamento de fase para geração de altos harmônicos na geometria de onda guiada em capilar preenchido com gases nobres. calculadas para os gases He, Ne, Ar, Xe e Kr. Para cada gás somente energias abaixo da curva calculada podem ser gerados sob condição de casamento de fase real.	193
Figura 8.15 –	a) Esquema ilustrativo do sistema laser amplificado utilizado nos experimentos de HHG; b) Espectro na saída do sistema amplificado.	196
Figura 8.16 –	a) Traço SHG-FROG do pulso laser na saída do sistema amplificado; b) Curva de autocorrelação obtida a partir do traço SHG-FROG. Uma duração igual a 25 fs foi obtida considerando um termo de deconvolução igual a 1.41 (pulso gaussiano).	197
Figura 8.17 –	Sistema de geração e detecção dos altos harmônicos gerados na geometria de guiamento em capilares de vidro.	198
Figura 8.18 –	a) Imagem do suporte utilizado para alinhamento do capilar, injeção do gás nobre e geração de vácuo nas regiões externas ao capilar; b) Representação ilustrativa da injeção do gás no interior do capilar e geração de vácuo nas extremidades.	199
Figura 8.19 –	Curvas de transmissão dos filtros metálicos utilizados nos experimentos de geração de altos harmônicos utilizando pulsos centrados em 800 nm (Zr) e 400 nm (Al). Foram utilizados filtros com 200 nm de espessura.	201
Figura 8.20 –	Espectro dos altos harmônicos (escala linear e logarítmica) gerados para excitação em 400 nm (curvas cheias) e 800 nm (linhas tracejadas), utilizando os gases Ar (azul), He (Vermelho) e Ne (verde).	202
Figura 8.21 –	a) Espectros de altos harmônicos gerados por 400 nm e 800 nm em função da pressão para o gás He juntamente com as transmitâncias para o filtros metálicos utilizados (Zr e Al) e do gás He; b) perfil espacial do feixe de altos harmônicos gerado em gás He utilizando pulsos em 400 nm.	204
Figura 8.22 –	a) Ilustração esquemática do suporte para alinhamento e injeção de gás no capilar; b) Imagem do suporte desenvolvido integrado com o sistema de alinhamento e geração de vácuo.	208

Figura 8.23 –	a) Sistema para inserção dos filtros metálicos na linha de propagação dos altos harmônicos gerados no capilar preenchido com gás; b) Suporte interno para sustentação do filtro; c) Imagem do dispositivo aberto para visualização do posicionamento do filtro na situação em que o mesmo está protegido durante geração do vácuo e na posição em que está na linha de propagação para bloqueio do feixe laser e transmissão dos altos harmônicos.	210
Figura 8.24 –	Sistema de geração, propagação e filtragem de altos harmônicos: (1) Janela óptica de entrada em ângulo de Brewster, (2) sistema de alinhamento e injeção de gás no interior da fibra. Através deste sistema também é gerado vácuo nas extremidades do guia de onda. (3) Válvula para isolamento do sistema de filtragem e detecção do sistema de geração. (4) Dispositivo para filtragem do feixe laser intenso. (5) Monocromador de vácuo com grade côncava. (6) Câmera CCD Andor.	212
Figura 8.25 –	a) Espectro gerado na pressão igual a 28 torr, na qual foi observada maior eficiência de geração; b) Varredura de pressão da amplitude espectral dos altos harmônicos gerados por pulsos laser em 780 nm com duração de 43 fs guiados em capilar de 150 μm de diâmetro e 2 cm de comprimento preenchido com gás argônio.	214
Figura 8.26 –	Amplitude do 21 ^o harmônico (37.1 nm) em função da pressão do gás argônio. A eficiência máxima de conversão é obtida em torno de uma pressão de 28 torr (pressão de casamento de fase).	215
Figura A.1 –	a) Fase espectral senoidal com amplitude $\phi = 1,225$ rad e frequência espectral $\Delta t = 110$ femtossegundos aplicada ao campo fundamental; b) Espectro de segundo harmônico calculado a partir da Eq.(A.7).	234
Figura A.2 –	a) Fase espectral senoidal com amplitude $\phi = 1,225$ rad e frequência espectral $\Delta t = 175$ femtossegundos aplicada ao campo fundamental; b) Espectro de segundo harmônico gerado por campo com fase espectral constante e fase senoidal.	234
Figura A.3 –	a) Funções seno adicionadas para geração de fase espectral total em que $\Delta t = 20$ fs e $n_j = 1, 2, 4$ e 8; b) Fase espectral resultante e espectro do campo fundamental.	236
Figura A.4 –	a) Funções de Bessel geradas segundo a eq.(10) em que $\Delta t = 20$ fs e $n_j = 1, 2, 4$ e 8; b) Segundo harmônico resultante.	237

Figura A.5 –	Segundo harmônico gerado variando o termo de fase ψ entre - 0.3π e -0.3π .	237
Figura A.6 –	Segundo harmônico gerado para os parâmetros: $\Delta t = 72.5$ fs, $n_j = 3, 5$ e 7 e $\phi = 1,225$.	239
Figura A.7 –	Espectros de SH gerados pela aplicação individual das funções seno à fase espectral: a) $n_j = 3$; b) 5 e c) 7 .	240
Figura A.8 –	Medida do espectro de SH em função espectral $n_j \Delta t$ para determinação do contraste da modulação espectral.	241
Figura A.9 –	Contraste da modulação do espectro de SH em função da frequência espectral $n_j \Delta t$.	242
Figura A.10 –	a) Fase espectral resultante da aplicação de $n_j = 1, 1.25, 1.5, 1.75$ e 2 e $\Delta t = 22$ fs; b) Espectro de SH gerado.	243
Figura A.11 –	Sintonização do espectro de SH através da variação do termo de fase ψ .	244
Figura B.1 –	Sistema de formatação de pulsos de femtossegundo na configuração $4f$ implementado para realização de experimentos de controle coerente do processo de geração de altos harmônicos utilizando pulsos amplificados de alta energia da ordem de 10 mJ.	248
Figura B.2 –	Espectros incidente e transmitido do feixe do sistema amplificado através do sistema de formatação.	249
Figura B.3 –	Caracterização pulso após passagem pelo sistema de formatação: a) Traço SHG-FROG e b) Curva de autocorrelação.	245
Figura B.4 –	Caracterização pulso com fase senoidal com amplitude 1.22 radianos e frequência espectral igual a 150 fs: a) Traço SHG-FROG e b) Curva de autocorrelação.	250

SUMÁRIO

1	Introdução.....	29
1.1	Motivação.....	29
1.2	Óptica Não Linear: origens físicas	32
1.3	Proposta da tese.....	35
2	Geração de harmônicos de baixa ordem: aspectos teóricos.....	39
2.1	Equações de onda acopladas	39
2.2	Processos de conversão paramétrica de frequência de terceira ordem: mistura de quatro ondas 43	
2.2.1	Polarizações não lineares de terceira ordem	43
2.2.2	Amplitude macroscópica da nova frequência gerada: casamento de fase	45
3	Técnica de conversão paramétrica de frequência em capilares preenchidos com gases nobres.....	55
3.1	Propriedades de propagação em guias de onda dielétricos de núcleo oco.....	56
3.2	Conversão de frequência por mistura de ondas em capilares dielétricos ocos: casamento de fase 58	
4	Geração, amplificação e caracterização de pulsos laser de femtossegundos	65
4.1	Geração e amplificação de pulsos de femtossegundos	65
4.2	Influência da fase espectral no formato temporal de pulsos laser ultracurtos	74
4.3	Caracterização de pulsos de femtossegundos: técnica FROG (<i>Frequency Resolved Optical Gating</i>).....	80
5	Geração de pulsos de femtossegundo no ultravioleta profundo: implementação experimental e resultados	89
5.1	Implementação da técnica de conversão em capilar preenchido com gás argônio	89
5.1.1	Geração de campos <i>pump</i> (390 nm) e <i>idler</i> (780 nm).....	89
5.1.2	Sistema de alinhamento do guia de onda e injeção do gás.	92
5.1.3	Aparato óptico para acoplamento e sobreposição temporal dos feixes <i>pump</i> e <i>idler</i> no guia de onda.....	95
5.1.4	Sistema de caracterização temporal dos pulsos em 260 nm: Técnica FROG por autodifração	99

5.2	Caracterização espectral e temporal dos pulsos centrados em 260 nm: resultados e discussões.	103
5.2.1	Dependência da intensidade espectral do terceiro harmônico (260 nm) em função da pressão do gás argônio: obtenção de casamento de fase.	103
5.2.2	Taxa de conversão e alargamento espectral do terceiro harmônico no regime de altas intensidades dos pulsos <i>idler</i> e <i>pump</i>	111
5.2.3	Pulsos gerados em 195 nm pelo processo de mistura de quatro ondas.....	115
5.2.4	Caracterização temporal dos pulsos de terceiro harmônico (260 nm) pela técnica FROG por autodifração.	117
6	Técnica de controle do perfil temporal de pulsos laser de femtossegundo pela modulação da fase espectral	125
6.1	Aplicação de fases espectrais arbitrárias a pulsos de femtossegundos.....	127
6.2	Influência da fase espectral na interação não linear da luz com a matéria no regime perturbativo.....	129
6.3	Implementação experimental do sistema de modulação da fase espectral de pulsos de femtossegundos	133
6.3.1	Aparato óptico do sistema de modulação.....	133
6.3.2	Calibração do controle da amplitude da fase aplicada pelo LC -SLM.....	136
6.4	Caracterização dos pulsos formatados através da técnica SHG -FROG	140
7	Investigação da transferência de fase espectral para pulsos no ultravioleta profundo ..	149
7.1	Transferência de fase espectral no processo de mistura de quatro ondas	150
7.2	Aparato experimental.....	155
7.3	Resultados	160
8	Geração de altos harmônicos.....	169
8.1	Introdução	169
8.2	Aspectos microscópicos e macroscópicos do processo de geração de altos harmônicos	171
8.2.1	Geração de Altos Harmônicos: Resposta de Átomo Único	172
8.2.2	Aspectro macroscópico do processo de geração de altos harmônicos: desbalanço de fase.	186
8.3	Geração de altos harmônicos com casamento de fase em guia de onda dielétrico preenchido com gases nobres utilizando laser de excitação em 400 nm: investigação do fluxo de altos harmônicos gerados por pulsos com comprimentos de onda curtos.....	194
8.3.1	Sistema laser.....	194
8.3.2	Aparato para Geração e Detecção de Altos Harmônicos.	197

8.3.3	Resultados e discussão	201
8.4	Geração de altos harmônicos com casamento de fase em capilar dielétrico preenchido com gás argônio utilizando laser de excitação em 780nm: sistema de HHG implementado e primeiros resultados obtidos	206
8.4.1	Aparato experimental do sistema de geração de altos harmônicos	207
8.4.2	Resultados iniciais de geração de altos harmônicos no ultravioleta extremo	213
9	Considerações finais	217
	REFERÊNCIAS.....	221
	Apêndice A – Sintonização do espectro de segundo harmônico através da modulação da fase espectral de pulsos de femtossegundo	231
A.1	- Espectro de segundo harmônico gerado por pulsos ultra-curtos com fase espectral descrita por adição de funções senoidais: descrição analítica.....	231
A.2	– Aparato experimental	238
A.3	– Resultados e discussões	238
	Apêndice B – Implementação de sistema de controle de formato de pulsos de femtossegundo para experimentos de geração de altos harmônicos.....	247

1 Introdução

1.1 Motivação

A habilidade do laser em produzir luz coerente e campos intensos originou uma revolução científica e tecnológica no decorrer dos anos após sua invenção por Theodore Maiman em 1960 (1). Ademais, a óptica não linear também se mostrou promissora tão logo Peter Franken em 1961(2) focalizou o feixe de um laser de Rubi em um cristal de quartzo e observou a conversão de parte da energia para o segundo harmônico do comprimento de onda deste laser. Este fato marcou o surgimento da investigação científica no ramo da óptica não linear na era do laser. O surgimento dos lasers de pulsos ultracurtos e altas potências de pico, decorrente do avanço da tecnologia laser nas últimas décadas (3), juntamente com a óptica não linear, tornou disponível o acesso a luz coerente em uma enorme faixa espectral através das técnicas de conversão paramétrica de frequência. Porém, a utilização prática destes processos ocorreu somente após o entendimento de como o novo campo óptico gerado, por meio da polarização não linear induzida no meio, cresce à medida que se propaga através do mesmo. O tratamento perturbativo desenvolvido por Nicolaas Bloembergen e colaboradores, tornou possível o desenvolvimento das técnicas de casamento de fase por birrefringência e quase casamento de fase (*Quasi-Phase Matching – QPM*) utilizadas na conversão eficiente de um comprimento de onda para outros através de cristais não lineares (4).

Os processos ópticos não lineares de conversão paramétrica de frequência constituem, hoje, a base dos amplificadores ópticos paramétricos (*Optical Parametric Amplifiers – OPA*) já tão disseminados tanto na pesquisa quanto na indústria (5). Através destes, tem-se acesso a fontes de luz laser desde o ultravioleta profundo (~ 200 nm) até infravermelho médio ($\sim 20 \mu\text{m}$). Porém, tais técnicas são baseadas na utilização de cristais não lineares como meio no qual o ocorre o processo de conversão

de frequência, o que acarreta em severas limitações quanto à geração de pulsos laser na região do ultravioleta profundo ou comprimentos de ondas ainda mais curtos. Por exemplo, a geração de pulsos com durações inferiores a 30 femtossegundos (10^{-15} segundos) e energias por pulso aplicáveis, se torna impraticável na região do ultravioleta profundo (200 nm - 300 nm) utilizando cristais não lineares. Isto se deve as limitadas bandas de casamento de fase obtidas devido à alta dispersão cromática nessa região espectral. Desta forma, técnicas de conversão de frequência utilizando gases (gases nobres ou vapores metálicos) como meios não lineares, cuja dispersão é extremamente baixa, foram desenvolvidas para superar esta limitação (6). No entanto, devido à baixa densidade do meio gasoso e à sua isotropia, somente com o desenvolvimento da técnica de conversão de frequência com casamento de fase em guias de onda oco preenchidos com gases, a geração de pulsos no ultravioleta profundo com durações inferiores a 20 fs e altas energias ($> 10 \mu\text{J}$) se tornou possível. Esta técnica, desenvolvida por Durfee e colaboradores em 1997 (7), permite que a conversão paramétrica de frequência ocorra sob condição de casamento de fase em um meio gasoso por um extenso comprimento de interação. O domínio desta técnica é de grande interesse para realização de estudos fundamentais em femtoquímica, de dinâmica resolvida no tempo em moléculas pequenas, cujas transições eletrônicas encontram-se principalmente nesta região espectral. Em trabalho recente, Kobayashi e colaboradores realizaram o primeiro estudo de espectroscopia resolvida no tempo utilizando pulsos no ultravioleta profundo com durações de 9 fs gerados pela técnica de conversão em capilar preenchidos com gases, o que demonstra o potencial desta técnica (8).

Uma segunda limitação essencial em relação ao uso de cristais não lineares está associada à faixa espectral de transparência dos mesmos. Este fator impõe um limite inferior à geração de luz coerente, utilizando processos ópticos não lineares de conversão de frequência, em torno de 200 nm, comprimento de onda abaixo do qual a maioria dos cristais se tornam opacos. No entanto, uma nova luz foi lançada sobre o desenvolvimento de fontes de luz coerente em comprimentos de onda curtos quando Mcpherson e colaboradores descobriram, em 1987, o processo de geração de altos harmônicos (*High Harmonic Generation – HHG*) (9). Neste processo, harmônicos de

alta ordem (>10) da frequência fundamental de um pulso laser ultracurto, são gerados através da interação do mesmo com um gás, geralmente nobre, em um regime de altíssimas intensidades (10^{14} - 10^{15} W/cm²). Este processo, altamente não linear, tornou possível a geração de luz com coerência temporal e espacial na região do ultravioleta extremo (10 nm - 100 nm) e raio-X mole (1 nm – 10nm). As propriedades únicas da radiação gerada pelo processo de HHG já se mostraram muito úteis para o estudo da dinâmica ultra-rápida de moléculas, plasma e materiais (10, 11), para caracterização de difusão térmica em escala nanométrica (12), acompanhamento da dinâmica de elementos específicos em materiais magnéticos (13), e para imageamento de alta resolução (14). Além disso, a física de recolisão na escala de attosegundos (10^{-18} segundos) que subjaz o processo de HHG, produz pulsos cujas durações temporais vão de femtossegundos a attosegundos, os quais são ideais para a observação do movimento dos elétrons em átomos, moléculas e materiais, em suas escalas fundamentais de tempo ($< fs$) e tamanho ($< nm$). No entanto, em termos de eficiência macroscópica do processo de conversão, a conversão de frequência utilizando o processo de HHG, possui um fator agravante adicional além da utilização de um meio gasoso, que é a taxa microscópica de conversão extremamente baixa. Por exemplo, para pulsos ultracurtos centrados no comprimento de onda de 800 nm, no qual reside a tecnologia Ti: safira, esta eficiência é em torno de 10^{-5} (15). Isto se deve à natureza altamente não linear do processo de HHG. Desta forma, o desenvolvimento de técnicas que permitissem que a conversão de frequência através do processo de HHG ocorresse sob condição de casamento de fase, tornou-se necessário para obtenção de fluxos que permitissem expandir a gama de aplicações desta fonte única de luz, ou o aprimoramento das já existentes.

Em 1998, Rundquist e colaboradores (16), estenderam a técnica de conversão em capilares preenchidos com gases nobres, à geração de altos harmônicos, tendo obtido desta forma um grande aumento na eficiência macroscópica de conversão. Desde então, esta técnica de obtenção de casamento de fase na conversão de frequência baseada no processo de HHG tem sido amplamente utilizada em experimentos que utilizam os altos harmônicos como fontes de luz para obtenção de maiores fluxos. Neste sentido, o entendimento dos mecanismos físicos que permeiam o

processo de HHG e do mecanismo de funcionamento da técnica de conversão em capilares preenchidos com gases, são essenciais para implementação de um sistema de geração de altos harmônicos baseado nesta técnica. Tal implementação permitirá o acesso e domínio desta fonte única de luz coerente, cuja aplicação já sendo realizada em diversos grupos de pesquisa do mundo, tem tido grande impacto tanto em ciência básica quanto ciência aplicada (15, 17).

1.2 Óptica Não Linear: origens físicas

As propriedades ópticas da matéria são determinadas pela resposta dos elétrons ao campo elétrico da luz. Para intensidades tais que este campo é muito inferior ao campo interatômico que liga os elétrons ao núcleo, um dipolo oscilante é induzido na distribuição eletrônica do átomo ou molécula interagindo com a luz (18). Em um regime tal que o campo elétrico da luz é muito menor que o campo interatômico, o comportamento dos elétrons pode ser descrito como se estes se movessem em um poço de potencial harmônico para pequenos deslocamentos em torno da posição de equilíbrio. Nesta condição a polarização induzida no meio, $\vec{P}$, depende linearmente do campo elétrico e irradia campos com a mesma frequência do campo incidente (18).

$$\vec{P} = \epsilon_0 \vec{\chi} : \vec{E} \quad (1.1)$$

A interferência entre o campo incidente e os campos emitidos pelos dipolos induzidos no regime de baixas intensidades, resulta nas bem conhecidas propriedades ópticas lineares de espalhamento, refração e absorção (19). Porém para campos ópticos intensos, tais como os gerados pelos pulsos lasers ultracurtos, os dipolos induzidos possuem maiores amplitudes de oscilação e a aproximação de que esta oscilação ocorre em um potencial harmônico (pequenos deslocamentos) não é mais válida. Desta forma, tais oscilações passam a ocorrer em um poço de potencial não

harmônico implicando em uma polarização induzida que passa a depender não linearmente do campo elétrico da luz (20). Em um regime de altas intensidades ópticas em que o campo induz uma oscilação não harmônica da distribuição eletrônica, porém elétron se mantém ligado ao átomo, ou seja, não ocorre ionização, a polarização induzida pode ser descrita por uma expansão em série de potências do campo elétrico:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \vec{\chi}^{(1)} : \vec{E} + \varepsilon_0 \vec{\chi}^{(2)} : \vec{E}\vec{E} + \varepsilon_0 \vec{\chi}^{(3)} : \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots \quad (1.2)$$

em que $\vec{\chi}^{(n)}$ é o tensor susceptibilidade elétrica de ordem n , estando o tensor de primeira ordem $\vec{\chi}^{(1)}$ associado aos efeitos ópticos lineares, e os tensores $\vec{\chi}^{(2)}$, $\vec{\chi}^{(3)}$ e ordens superiores associados aos efeitos ópticos não lineares (20).

A dependência da polarização induzida com potências de ordens superiores do campo elétrico no regime de altas intensidades dá origem à maioria dos efeitos ópticos não lineares amplamente estudados e utilizados no campo da óptica não linear. Como exemplo de processos que têm origem na polarização induzida tal como descrito pela Eq.(1.2), podem ser citados a geração de harmônicos de baixa ordem, absorção multifotônica e efeito kerr-óptico (20). No caso específico dos processos de geração de harmônicos de baixa ordem (ordem < 10), veremos que a polarização com termos não lineares dada pela Eq.(1.2), atuará como fonte de campos com novas frequências quando inserida nas equações de onda (20). Neste regime de intensidades em que, por exemplo, o campo elétrico de pico de um pulso laser ultracurto é intenso, porém ainda muito menor que o campo coulombiano estático, os estados quânticos atômicos são fracamente perturbados em condições de excitação não ressonantes (21). Os níveis de energia sofrem um pequeno deslocamento proporcional a E^2 , conhecido como deslocamento stark, e os átomos permanecem, com grande probabilidade, no estado fundamental. Interações não lineares que ocorrem nestas condições, podem ser bem descritas por um tratamento perturbativo e a resposta do meio pode ser analisada através da expansão da polarização mostrada na Eq.(1.2). Os processos provenientes de tais interações se enquadram no denominado regime perturbativo da óptica não linear.

Para um regime de intensidades tais que o campo elétrico incidente é comparável ou maior que o campo coulombiano entre os elétrons das camadas externas e o núcleo, o elétron possui uma grande probabilidade de escapar do átomo (ionização) antes que o campo elétrico reverta seu sentido. Nesta condição, a polarização induzida passa a ser dominada pelo processo de ionização não estando mais associada a um estado ligado, tal como suposto no tratamento em que a expansão descrita pela Eq.(1.2) é utilizada. Tal descrição não é mais válida e os processos não lineares passam a fazer parte de um segundo regime da óptica não linear denominado regime de campos intensos (21). O estabelecimento deste novo regime da óptica não linear se fez necessário devido a observação de novos fenômenos como a geração de altos harmônicos. Características destoantes das previsões do tratamento perturbativo foram observadas forçando o desenvolvimento de um novo tratamento. A observação de tais fenômenos está intimamente relacionada ao desenvolvimento da tecnologia de amplificação de pulsos ultracurtos que permitiu a obtenção de altíssimas intensidades ópticas em laboratórios de pequeno porte (3). Para uma melhor visualização da ordem de intensidades nas quais se encontram estes dois regimes da óptica não linear, podemos calcular a intensidade correspondente ao campo atômico no átomo de Bohr (unidades gaussianas):

$$E_{at} = \frac{e}{a_0^2} = \frac{e}{(\hbar^2/me^2)^2} = 6 \cdot 10^9 \text{ V / cm} \quad (1.3)$$

que corresponde a uma intensidade dada por

$$I_{at} = \frac{c}{8\pi} E_{at}^2 = \frac{e^2}{(\hbar^2/me^2)^2} = 4 \cdot 10^{16} \text{ W / cm}^2 \quad (1.4)$$

Esta intensidade fornece um valor de referência para um estabelecimento aproximado das faixas de potências típicas em que cada regime deve ser considerado. Nesta tese são apresentados resultados de estudos de conversão de frequência que ocorrem no regime perturbativo (geração de segundo harmônico e mistura de quatro ondas) e no regime de campo intenso (geração de altos harmônicos). A origem

microscópica de tais processos possuem mecanismos físicos distintos como visto nesta breve descrição da origem física dos processos ópticos não lineares apresentada. No caso de processos de conversão de frequência, a intensidade final das novas frequências geradas depende de fatores macroscópicos associados à propagação dos campos incidente e gerado. No capítulo seguinte apresentaremos um breve tratamento analítico da geração de harmônicos de baixa ordem onde será introduzido o conceito de casamento de fase, sendo dada ênfase para o processo de mistura de quatro ondas.

1.3 Proposta da tese

A proposta principal do trabalho apresentado nesta tese foi a implementação e estudo da geração de pulsos de femtossegundos em comprimentos de onda curtos (ultravioleta profundo, ultravioleta de vácuo e ultravioleta extremo) através da técnica de conversão de frequência em capilares preenchidos com gases. Desta forma, a principal contribuição do trabalho desenvolvido foi a implementação de um aparato experimental para geração de harmônicos da frequência fundamental do laser por diferentes processos, incluindo processos de mistura de onda e geração direta de harmônicos, envolvendo efeitos de baixa ou altas ordens. Também foi incluído o estudo da modulação da fase espectral de pulsos de femtossegundos nos processos de conversão de frequência.

O primeiro estudo foi sobre a geração de harmônicos de baixa ordem através do processo de mistura de quatro ondas que envolve uma não linearidade de terceira ordem. Através da técnica de conversão de frequência com casamento de fase, pela mistura de onda da frequência fundamental do laser em 780 nm (1,5 mJ, 30 fs e 1 KHz) e seu segundo harmônico, em 390 nm, em capilar preenchido com gás argônio, foi possível a geração eficiente do terceiro harmônico em 260 nm ($3\omega=2\omega+2\omega-\omega$) e do quarto harmônico em 195 nm ($4\omega=3\omega+2\omega-\omega$), respectivamente. Um segundo estudo realizado foi a investigação da influência da modulação da fase espectral do pulso em 780 nm no processo de conversão. Para isto, foi implementado um sistema de

formatação de pulsos laser de femtossegundo e a integração do mesmo com o sistema de geração do pulso em 260 nm. O processo de transferência de fase espectral foi investigado. Por fim, durante estágio realizado na Universidade do Colorado, EUA, foi possível a participação em experimentos de geração de altos harmônicos onde foi realizado um estudo sobre o aumento da eficiência de conversão na região do ultravioleta extremo utilizando comprimentos de ondas curtos. A experiência adquirida neste estágio propiciou as bases teórica e experimental para o desenvolvimento e implementação de um sistema de geração de altos harmônicos no Grupo de Fotônica. Através deste sistema foram obtidos harmônicos até ordem 27 da frequência fundamental do laser amplificado de femtossegundos Ti:safira (780 nm) utilizado durante os experimentos.

Esta tese está organizada como segue: no capítulo 2 são apresentados os principais aspectos teóricos acerca da geração de baixos harmônicos pelo processo de mistura de ondas, onde é introduzido o conceito de casamento de fase. Em seguida, no capítulo 3 é apresentada a técnica de conversão de frequência em capilar preenchido com gases em que o mecanismo de obtenção de casamento de fase pelo controle da pressão é descrito. No capítulo 4 são apresentados os conceitos envolvendo a geração, amplificação e caracterização de pulsos laser de femtossegundos. Os detalhes da implementação do sistema de geração de pulsos no ultravioleta profundo (195 nm e 260 nm) pela técnica de conversão em capilar preenchido com gás argônio são apresentados no capítulo 5, juntamente com os resultados obtidos e discussões. No capítulo 6 são apresentados os conceitos teóricos da técnica de controle do formato de pulsos laser de femtossegundos, juntamente com a descrição do sistema implementado e resultados da caracterização do mesmo. Os resultados da investigação da transferência de fase espectral para os pulsos gerados em 260nm através da integração do sistema de modulação da fase espectral com o sistema de conversão em capilares preenchidos com gases são apresentados no capítulo 7. No capítulo 8 é inicialmente apresentada a teoria subjacente ao processo de geração de altos harmônicos na qual são discutidos aspectos microscópicos e macroscópicos deste processo de conversão de frequência não linear extremo. Em seguida são descritos os experimentos de geração de altos harmônicos realizados durante estágio científico no

instituto JILA da Universidade do Colorado, (EUA). Concluindo este capítulo, é apresentado o sistema de geração de altos harmônicos na região do ultravioleta extremo desenvolvido e implementado no Grupo de Fotônica. Espectros obtidos na região de energia em torno de 40eV são apresentados e discutidos juntamente com a análise da dependência da amplitude espectral dos harmônicos com a pressão do gás argônio no interior do capilar. Por fim, no capítulo 9 são apresentadas considerações finais sobre os resultados obtidos, assim como sugestões para a continuação deste trabalho.

2 Geração de harmônicos de baixa ordem: aspectos teóricos

Neste capítulo, será realizado um tratamento do processo de geração de harmônicos de baixa ordem baseado nas equações de onda em um meio cuja resposta é dada pela polarização não linear descrita pela Eq.(1.2). O conceito de casamento de fase será introduzido, o que é de grande importância para o entendimento de como a amplitude macroscópica da nova frequência gerada se desenvolve ao longo do meio de interação. A introdução do conceito de casamento de fase é essencial para o entendimento de como é possível obter-se a geração paramétrica eficiente de comprimentos de onda curtos através da técnica de conversão de frequência em capilar preenchido com gás nobre por ajuste da pressão.

2.1 Equações de onda acopladas

A propagação de ondas eletromagnéticas através de um meio não condutor é descrita pelas equações de Maxwell (18) (unidades gaussianas):

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.1),$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (2.2),$$

em que $\vec{E}$ e $\vec{H}$ são os campos elétricos e magnéticos associados ao campo óptico, $\vec{D}$ e $\vec{B}$ são os campos deslocamento elétrico e indução magnética. A resposta do meio pode ser contabilizada através da definição dos campos polarização elétrica $\vec{P}$ e magnetização $\vec{M}$ da seguinte forma:

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} + 4\pi \vec{P} \quad (2.3),$$

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi \vec{M} \quad (2.4),$$

em que ε e μ são, respectivamente, a permissividade elétrica e permeabilidade magnética do meio. As interações não lineares no regime perturbativo resultam na grande maioria da polarização elétrica $\vec{P}$ (20). Sendo assim consideraremos meios não magnéticos ($\vec{M} = 0$). Nesta condição, substituindo as Eqs.(2.3) e (2.4) nas Eqs.(2.1) e (2.2) obtêm-se a equação de onda para o campo elétrico $\vec{E}$ de uma onda eletromagnética em termos da polarização $\vec{P}$ induzida no meio no qual esta onda se propaga:

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} \quad (2.5)$$

Utilizando a aproximação de que a amplitude máxima do campo elétrico a cada ciclo varia lentamente na escala de tempo da oscilação do campo, podemos supor que o mesmo é dado pelo produto de duas componentes. Estas componentes são tais que uma oscila na frequência do campo e a outra varia em uma escala de tempo muito mais lenta. Tal aproximação é chamada SVEA (*Slowly Varying Envelope Aproximation*), (22), e é geralmente válida para interações mediadas por pulsos laser ultracurtos tais que a duração do pulso ainda englobe um grande número de oscilações do campo elétrico. Desta forma, supondo um campo $\vec{E}$ se propagando na direção $+z$ dado pela seguinte expressão:

$$\vec{E}(r, z, t) = \frac{1}{2} [\vec{A}(r, z, t) e^{-i(\omega t - kz)} + c. c.] \quad (2.6),$$

em que $\vec{A}$ é a amplitude de pico do campo elétrico, k o vetor de onda no espaço livre ($2\pi/\lambda$) e r a coordenada radial. No caso de uma onda se propagando em um guia de onda na direção $+z$, k corresponde à constante de propagação não tendo mais sua

amplitude dada por $2\pi/\lambda$, mas por uma dada expressão determinada pelas condições de contorno associadas à simetria específica do guia de onda (18).

Em processos ópticos não lineares de conversão de frequência, podemos considerar a presença de campos em mais de uma frequência óptica. Estas diferentes frequências podem já estar presentes no campo incidente ou ter sido geradas ao longo da interação não linear. Sendo assim, é mais conveniente descrever o campo total $\vec{E}$ segundo o seguinte somatório:

$$\vec{E}(r, z, t) = \frac{1}{2} \left[\sum_i \vec{A}_i(r, z, t) e^{-i(\omega_i t - k_i z)} + c. c. \right] \quad (2.7),$$

em que o índice i contabiliza as diferentes frequências presentes. A polarização total induzida pelo campo pode ser descrita por uma equação semelhante:

$$\vec{P}(r, z, t) = \frac{1}{2} \left[\sum_i \vec{P}_i(r, z, t) e^{-i(\omega_i t - k_i^P z)} + c. c. \right] \quad (2.8)$$

Devido à diferença das velocidades de fase entre a polarização induzida $\vec{P}$ e o campo $\vec{E}$ um índice foi utilizado para diferenciar o vetor de onda da polarização na Eq.(2.8). Para obtenção das equações de onda acopladas inicialmente reescrevemos a Eq.(2.5) supondo que a polarização total pode ser escrita como a soma de um termo linear e um termo não linear (23):

$$\vec{P} = \vec{P}^L + \vec{P}^{NL} \quad (2.9),$$

em que $\vec{P}^L = \chi^{(1)} \vec{E}$ e $\vec{P}^{NL} = \sum_n \chi^{(n)} (\vec{E})^n$ com $\chi^{(n)}$ correspondente às susceptibilidades não lineares de ordem n .

A partir desta separação e utilizando a definição $n^2 = 1 + 4\pi\chi^{(1)}$ podemos reescrever a equação de onda dada pela Eq.(2.5) como:

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{P}^{NL} \quad (2.10),$$

em que c é a velocidade de propagação da luz no vácuo e n o índice de refração do meio. A aproximação SVEA utilizada anteriormente quando supomos o campo dado pela expressão descrita na Eq.(2.6) possibilita que as seguintes aproximações possam ser feitas:

$$\frac{\partial^2 \vec{A}_i}{\partial z^2} \ll k_i \frac{\partial \vec{A}_i}{\partial z}, \quad \frac{\partial^2 \vec{A}_i}{\partial t^2} \ll \omega_i \frac{\partial \vec{A}_i}{\partial t} \quad (2.11)$$

Utilizando estas aproximações e substituindo as Eqs.(2.7), (2.8) e (2.9) na Eq. (2.10) é possível obter o seguinte conjunto de equações acopladas para os campos envolvidos na interação em termos das polarizações não lineares:

$$\left(\nabla_T^2 \vec{A}_i + 2ik_i \frac{\partial \vec{A}_i}{\partial z} + \frac{2in^2 \omega_i}{c^2} \frac{\partial \vec{A}_i}{\partial t} \right) e^{-i(\omega_i t - k_i z)} = \frac{4\pi \omega_i^2}{c^2} \vec{P}_i^{NL} e^{-i(\omega_i t - k_i^P z)} \quad (2.12),$$

em que ∇_T^2 é o laplaciano transversal. Introduzindo o termo $\Delta k_i = k_i^P - k_i$, denominado desbalanço de fase, podemos reescrever a Eq.(2.10) em uma forma mais simples dada pela seguinte expressão:

$$\nabla_T^2 \vec{A}_i + 2ik_i \frac{\partial \vec{A}_i}{\partial z} + \frac{2in^2 \omega_i}{c^2} \frac{\partial \vec{A}_i}{\partial t} = \frac{4\pi \omega_i^2}{c^2} \vec{P}_i^{NL} e^{-i\Delta k_i z} \quad (2.13)$$

A equação acima representa um conjunto de equações acopladas que descrevem a interação não linear entre um campo composto por diferentes frequências e um meio material. As equações de onda se tornam acopladas devido ao termo $\vec{P}_i^{NL}$ que envolve o produto de campos em frequências ω_i distintas. O índice i cobre todas as frequências, incluindo as incidentes e as que são geradas ao longo da interação não linear. Como veremos no tratamento apresentado na seção seguinte, podem ser

consideradas somente as equações dos novos campos gerados em uma situação em que pouca energia dos campos incidentes é transferida para os mesmos.

Nesta seção foi apresentado um breve desenvolvimento sobre a interação de um campo composto por diferentes frequências com um meio material no regime não linear perturbativo através da obtenção do conjunto de equações de ondas acopladas que descreve tal interação. Na seção seguinte apresentaremos uma breve discussão sobre o processo de conversão de frequência de terceira ordem denominado mistura de quatro ondas e sobre o conceito de casamento de fase a partir da discussão deste processo de conversão de frequência em específico.

2.2 Processos de conversão paramétrica de frequência de terceira ordem: mistura de quatro ondas

Nesta seção discutiremos processos de conversão de frequência que provém do termo de terceira ordem da polarização não linear. Desta forma, faremos uma breve discussão destes processos considerando a polarização não linear de terceira ordem como fonte de radiação em novas frequências no conjunto de equações acopladas dado pela Eq.(2.13). Também será introduzido o conceito de casamento de fase em um processo de conversão paramétrica de frequência. Este conceito é de grande importância para a descrição da amplitude macroscópica total gerada do novo campo ao final da interação dos campos incidentes com todo o comprimento de interação com o meio em função dos parâmetros de propagação dos campos envolvidos.

2.2.1 Polarizações não lineares de terceira ordem

Para simplificação do tratamento a ser realizado consideraremos o caso quase estático em que a variação temporal do envelope do campo pode ser desprezada se

comparada com a oscilação temporal do mesmo. Desta forma podemos escrever o campo da seguinte forma:

$$\vec{E}(r, z, t) = [\vec{A}(r, z)e^{-i(\omega t - kz)} + c. c.] \quad (2.14)$$

Considerando o caso mais geral em que o campo incidente possui três frequências distintas, o campo elétrico total incidente pode ser escrito como:

$$\begin{aligned} \vec{E}_{inc}(r, z, t) = & [\vec{A}_i(r, z)e^{-i(\omega_i t - k_i z)} + \vec{A}_j(r, z)e^{-i(\omega_j t - k_j z)} \\ & \vec{A}_k(r, z)e^{-i(\omega_k t - k_k z)} + c. c.] \end{aligned} \quad (2.15)$$

A interação do campo acima com um meio pode dar origem a um novo campo em uma frequência ω_4 por meio da polarização não linear de terceira ordem (23), tal como esquematicamente ilustrado na figura a seguir.

Figura 2.1 - Representação esquemática do processo de mistura de quatro ondas em um meio com susceptibilidade de terceira ordem $\chi^{(3)}$.

A interação conjunta destes três campos pode dar origem aos termos de polarização associados a $\chi^{(3)}$ apresentados a seguir, cada um dos quais irradia um novo campo em uma nova frequência ω_4 :

$$P^{NL}(\omega_4 = 3\omega_i) = \frac{1}{4}\chi^{(3)}(-3\omega_i, \omega_i, \omega_i, \omega_i)A_i^3 \quad (2.16),$$

$$P^{NL}(\omega_4 = 2\omega_i + \omega_j) = \frac{3}{4}\chi^{(3)}(-\omega_4, \omega_i, \omega_i, \omega_j)A_i^2 A_j \quad (2.17),$$

$$P^{NL}(\omega_4 = 2\omega_i - \omega_j) = \frac{3}{4}\chi^{(3)}(-\omega_4, \omega_i, \omega_i, -\omega_j)A_i^2 A_j^* \quad (2.18),$$

$$P^{NL}(\omega_4 = \omega_i + \omega_j + \omega_k) = \frac{3}{4}\chi^{(3)}(-\omega_4, \omega_i, \omega_j, \omega_k)A_i A_j A_k \quad (2.19),$$

$$P^{NL}(\omega_4 = \omega_i + \omega_j - \omega_k) = \frac{3}{4}\chi^{(3)}(-\omega_4, \omega_i, \omega_j, -\omega_k)A_i A_j A_k^* \quad (2.20),$$

$$P^{NL}(\omega_4 = \omega_i - \omega_j - \omega_k) = \frac{3}{4}\chi^{(3)}(-\omega_4, \omega_i, -\omega_j, -\omega_k)A_i A_j^* A_k^* \quad (2.21)$$

Como pode ser observado, uma diversidade de novas frequências podem ser geradas a partir de diferentes combinações das frequências dos campos incidentes. Os processos (2.16) a (2.18) são casos especiais dos processos (2.19) e (2.20). Os resultados da geração de baixos harmônicos em gases apresentado nesta tese envolve principalmente os processos (2.18) e (2.20).

2.2.2 Amplitude macroscópica da nova frequência gerada: casamento de fase

Realizaremos o cálculo da intensidade total do campo da nova frequência gerada devido a uma não linearidade de terceira ordem em um processo de mistura de quatro ondas após a propagação do campo incidente por um meio material de comprimento L . Para isso, consideraremos o processo da Eq. (2.18), que foi o principal processo utilizado em neste trabalho. Neste caso em que temos duas frequências incidentes, ω_1 e ω_2 , o campo total, incluindo a nova frequência gerada, ω_3 , é dado por:

$$E(r, z, t) = \frac{1}{2} [A_1(r, z)e^{-i(\omega_1 t - k_1 z)} + A_2(r, z)e^{-i(\omega_2 t - k_2 z)} A_3(r, z)e^{-i(\omega_3 t - k_3 z)} + c. c.] \quad (2.22)$$

Para escrevermos as equações acopladas para os três campos envolvidos devemos levar em consideração que também surgirão polarizações não lineares nas frequências dos campos incidentes. Estas polarizações representam a ação do novo campo gerado de volta nos campos incidentes. No processo que consideraremos, o novo campo gerado tem amplitude $\vec{A}_3$ e frequência $\omega_3 = 2\omega_1 - \omega_2$. As polarizações não lineares de terceira ordem nas frequências incidentes ω_1 e ω_2 podem ser escritas da seguinte forma:

$$P^{NL}(\omega_1) = \frac{3}{2} \chi^{(3)}(-\omega_1, \omega_3, -\omega_1, \omega_2) A_3 A_1^* A_2 \quad (2.23),$$

$$P^{NL}(\omega_2) = \frac{3}{2} \chi^{(3)}(-\omega_2, \omega_3, -\omega_1, -\omega_1) A_3 (A_1^*)^2 \quad (2.24)$$

Para efeitos de simplificação consideraremos o caso em que todos os campos envolvidos são constituídos de ondas planas. Desta forma, o conjunto de equações acopladas dado pela Eq.(2.13) para os três campos envolvidos pode ser escrito da seguinte forma simplificada:

$$\frac{\partial A_1}{\partial z} = 2i \frac{3\pi^2}{n_1 \lambda_1} \chi_1^{(3)} A_3 A_1^* A_2 e^{-i\Delta k_1 z} \quad (2.23),$$

$$\frac{\partial A_2}{\partial z} = i \frac{3\pi^2}{n_2 \lambda_2} \chi_2^{(3)} A_3 (A_1^*)^2 e^{-i\Delta k_2 z} \quad (2.24),$$

$$\frac{\partial A_3}{\partial z} = i \frac{3\pi^2}{n_3 \lambda_3} \chi_3^{(3)} (A_1^*)^2 A_2 e^{-i\Delta k_3 z} \quad (2.25)$$

nas quais foram utilizados subíndices na susceptibilidade $\chi^{(3)}$ ressaltar que a mesma pode possuir valores diferentes para diferentes frequências.

A solução destas equações determina como ocorre o fluxo de energia entre os três campos envolvidos no processo. Para intensidades dos campos incidentes tais que apenas uma pequena porcentagem de energia é transferida para o novo campo gerado, as Eqs. (2.23) e (2.24) podem ser desprezadas. Desta forma, uma expressão relativamente simples pode ser obtida, (23), para a amplitude do campo na nova frequência ω_3 , através da qual alguns aspectos importantes do processo de geração da

nova frequência podem ser inferidos. A amplitude do novo campo, A_3 , proveniente da interação dos campos incidentes com um meio que se estende de $z = 0$ a $z = L$ pode ser obtida integrando-se a Eq.(2.25) entre estes dois extremos obtendo-se assim a seguinte expressão:

$$A_3(z = L) = i \frac{3\pi^2}{n_3\lambda_3} \chi_3^{(3)} (A_1^*)^2 A_2 \left(\frac{1 - e^{-i\Delta k L}}{i\Delta k} \right) \quad (2.26),$$

em que $\Delta k = k_3 - 2k_1 + k_2$.

A intensidade do novo campo gerado em função de sua amplitude é dada pela seguinte expressão (23):

$$I = \frac{cn}{8\pi} |A|^2 \quad (2.27)$$

Substituindo-se a Eq. (2.26) na Eq. (2.27) obtemos que a intensidade do campo gerado na nova frequência em função das intensidades dos campos nas frequências incidentes é dada por:

$$I = |A|^2 i \frac{576\pi^6}{n_3 n_1^2 n_2 \lambda_3^2} \left| \chi_3^{(3)} \right|^2 I_1^2 I_2 L^2 \frac{\sin^2(\Delta k L/2)}{(\Delta k L/2)^2} \quad (2.28)$$

Esta expressão simplificada obtida para a intensidade do novo campo gerado a partir das considerações feitas anteriormente fornece algumas características extremamente importantes do processo de conversão de frequência. Introduziremos através da análise do último termo desta expressão ($\text{sinc}^2(\Delta k L/2)$) o conceito de casamento de fase. Para isso observemos a dependência deste termo com o comprimento L através do gráfico apresentado na Fig.2. Como pode ser visto, a intensidade do campo gerado é uma função simétrica com máximo em $\Delta k = 0$ decrescendo rapidamente fora deste ponto. Na situação em que a geração ocorre com $\Delta k = 0$, a intensidade do sinal gerado cresce quadraticamente com o comprimento L e diz-se que a conversão está ocorrendo sob a condição de casamento de fase. Nesta

situação os campos gerados microscopicamente ao longo do meio de interação se adicionam construtivamente ocasionando em um processo de conversão eficiente. Porém, em uma situação real, em que todos os campos possuem a mesma polarização, devido a dispersão do índice de refração dos materiais o termo de desbalanço de fase Δk é não nulo.

Figura 2.2– Dependência da intensidade da nova frequência gerada com o termo associado ao casamento de fase.

Na situação em que Δk não é nulo, para um comprimento de interação L maior que $\pi/\Delta k$, o novo campo gerado pode se tornar fora de fase com a polarização não linear induzida ocasionando em um fluxo da energia, até então gerada na frequência ω_3 , de volta para as frequências incidentes. Desta forma, é conveniente definir-se um termo chamado comprimento de coerência que é dado por:

$$L_c = \frac{\pi}{\Delta k} \quad (2.29)$$

Este valor corresponde à distância que o campo gerado em um dado ponto deve propagar para ter uma fase relativa de $\pi/2$ com a polarização não linear tal como ilustrado na Fig.(2.3). Para propagações além deste comprimento a polarização não linear absorverá energia da nova frequência, devido a defasagem entre as mesmas, devolvendo-a ao campo fundamental.

Figura 2.3 – Ilustração esquemática do comprimento de coerência durante processo de conversão de frequência.

Para um dado valor de Δk a dependência da intensidade da nova frequência gerada é tal como ilustrado na Fig.(2.4). Em condições de casamento de fase uma relação de fase constante é mantida entre o novo campo gerado e a polarização não linear responsável pela sua geração e a intensidade gerada cresce quadraticamente com o comprimento efetivo de interação.

Figura 2.4 – Intensidade normalizada do novo campo gerado em função do comprimento de interação para diferentes valores de Δk .

Através desta breve análise a partir da Eq. (2.28) vimos que a eficiência de um processo óptico não linear de conversão de frequência não está associado somente à

magnitude da não linearidade responsável pelo processo, mas também a aspectos macroscópicos associados à propagação dos campos incidentes e gerados. Para transpor esta limitação, visto que todos materiais apresentam dispersão do índice de refração, uma solução imediata seria a utilização de comprimentos de interação menores que o comprimento de coerência. Isto, porém, limitaria fortemente a potência total gerada.

A conversão eficiente de frequência se tornou possível com o surgimento da técnica de geração com casamento de fase por meio da birrefringência óptica em cristais não lineares (24). Esta técnica utiliza os diferentes índices de refração dos eixos ordinário e extraordinário de cristais anisotrópicos para obtenção de conversão de frequência com casamento de fase. Basicamente, para certos cristais não lineares anisotrópicos, é possível encontrar uma dada direção de propagação em relação ao eixo óptico, e uma dada combinação de polarizações dos campos envolvidos tal que o campo gerado esteja em fase com a polarização não linear (20). Neste caso, uma parte dos campos envolvidos deve possuir polarização no eixo ordinário, e a outra no eixo extraordinário. Esta técnica permitiu a obtenção de conversão de frequência eficiente através da utilização de longos comprimentos de interação, uma vez que o processo ocorre sob condição de casamento de fase ($\Delta k = 0$). A técnica de casamento de fase por birrefringência óptica tornou possível a geração de radiação coerente em uma vasta faixa espectral desde o ultravioleta próximo, passando por todo o visível e indo até o infravermelho médio (25). Porém, esta técnica possui limitações quando se trata da conversão da região espectral do ultravioleta profundo ou comprimentos de onda mais curtos como veremos a seguir.

No tratamento simplificado feito para obtenção da Eq. (2.28) consideramos o caso quase estático em que a amplitude do campo é praticamente constante se comparada com a oscilação dos campos elétricos. Em outros termos, isto corresponde a uma situação em que os campos envolvidos possuem larguras espectrais extremamente estreitas ($\Delta\omega \ll \omega$). A dispersão cromática presente em todos materiais, implica no fato de que o casamento de fase total ($\Delta k = 0$) só pode ser obtido para uma dada combinação de campos monocromáticos. Desta forma, em um processo de conversão de frequência envolvendo pulsos de femtossegundos, em que os campos

envolvidos possuem banda espectral larga, o casamento de fase total não ocorrerá para toda a banda espectral do novo campo gerado simultaneamente (22). A Fig.(2.5) ilustra esquematicamente este caso para o processo de conversão dado pela Eq. (2.28). A Fig.(2.5.a) ilustra este processo de conversão quando todos os campos envolvidos são monocromáticos, enquanto a Fig.(2.5.b) ilustra o caso em que o campo $\vec{E}_2$ possui uma dada largura espectral, o que ocasiona em um campo $\vec{E}_3$ também não monocromático.

Figura 2.5 – Ilustração do processo de conversão de mistura de quatro ondas para os campos monocromáticos (a) e quando um dos campos possui uma banda espectral (b).

Devido às largas bandas espectrais dos pulsos de femtossegundos, para processos de conversão de frequência envolvendo pulsos nesta escala de duração temporal, é necessária a introdução de um novo conceito denominado banda de casamento de fase (26). Como descrito anteriormente, devido à dispersão cromática, para um dado processo de conversão de frequência não linear ocorrendo em um meio de comprimento L , a geração da nova frequência ocorrerá de forma eficiente somente em uma largura espectral limitada. De uma forma geral, a banda de casamento de fase é definida como a largura espectral, para um comprimento L fixo, correspondente à largura total a meia altura da curva de eficiência mostrada na Fig.(2.2).

O contínuo desenvolvimento dos sistemas lasers de femtossegundos tornou possível a obtenção de pulsos no infravermelho próximo com durações temporais inferiores a 10 fs (27), o que acarreta no fato de os mesmos possuírem bandas espectrais extremamente largas. Desta forma, a conversão de frequência simultaneamente de toda a banda espectral de pulsos com tais durações temporais para pulsos centrados em outras frequências, constituiu o desafio de obtenção de largas bandas de casamento de fase. Com isso, pulsos na nova frequência gerada com durações inferiores às dos pulsos incidentes podem ser gerados. Diversas técnicas foram desenvolvidas para a região espectral do visível e do infravermelho de forma que bandas largas de casamento de fase pudessem ser obtidas (26). Porém, o crescimento abrupto da dispersão cromática dos materiais para comprimentos de onda inferiores a 300 nm (19), tornou impraticável a geração eficiente de pulsos nesta região espectral com durações inferiores a 50 fs através da conversão de frequência em cristais não lineares. Juntamente a isto, a grande maioria dos cristais não lineares absorvem fortemente abaixo de 200 nm, o que impossibilita a geração de comprimentos de onda inferiores a este valor. Estas duas limitações motivaram o desenvolvimento de novas técnicas de conversão de frequência para geração de radiação coerente em comprimentos de ondas curtos.

A utilização de gases nobres como meio não linear para geração de luz coerente de duração temporal ultra curta em comprimento de ondas curtos (< 300 nm) por processos paramétricos de conversão de frequência surgiu como uma possibilidade para transpor a limitação associada à região espectral de transparência dos cristais não lineares (28). Porém, apesar da extensa faixa de transparência e menor dispersão, a obtenção de uma geração eficiente também exige que o processo de conversão ocorra sob a condição de casamento de fase. Dada a isotropia do meio gasoso, a técnica de obtenção de casamento de fase por birrefringência baseada na anisotropia de cristais não lineares não é aplicável. Uma das primeiras técnicas que surgiram para obtenção de casamento de fase na conversão em gases, baseia-se no uso de uma mistura de gases com dispersões opostas para as frequências envolvidas no processo (29). Nesta técnica é necessário que a energia da frequência gerada esteja acima, porém próxima, da ressonância de um dos gases da mistura, o que limita o comprimento de interação

devido à absorção do meio. Além disso, tal técnica apresenta uma grande restrição em relação aos comprimentos de ondas aos quais a mesma pode ser aplicada.

No próximo capítulo serão introduzidos os conceitos da técnica de conversão de frequência em capilares preenchidos com gases nobres. Serão apresentados os principais aspectos que possibilitaram a transposição das limitações envolvendo a geração de comprimentos de ondas curtos utilizando cristais não lineares.

3 Técnica de conversão paramétrica de frequência em capilares preenchidos com gases nobres

A técnica de obtenção de casamento de fase na conversão paramétrica em gases utilizando a propagação em guias de onda dielétricos ocos (capilares) foi utilizada pela primeira vez para geração de pulsos ultracurtos no ultravioleta profundo por *Durfee* e colaboradores (7). Tal experimento consistiu na geração do terceiro harmônico de um laser de femtossegundos amplificado Ti: safira, devido a um processo de mistura de quatro ondas através do guiamento da frequência fundamental do laser e seu segundo harmônico em um capilar preenchido com gás argônio. Através do ajuste da pressão do gás argônio foi possível a obtenção da conversão com casamento de fase em toda a banda espectral dos pulsos envolvidos além de uma alta taxa de conversão (13% do feixe de segundo harmônico). Logo em seguida, tal técnica foi estendida, por *Rundquist* e colaboradores (16), à geração de radiação coerente em comprimentos de onda na região do ultravioleta extremo, entre 17 nm e 32 nm, através do processo de geração de altos harmônicos. Neste trabalho foi reportada uma melhora na eficiência de conversão entre duas e três ordens de grandeza em relação as melhores eficiências obtidas em experimentos nos quais a conversão foi realizada sem casamento de fase. Desde os primeiros resultados obtidos nestes dois experimentos, esta técnica tem sido vastamente utilizada para geração paramétrica de comprimentos de ondas curtos em uma região espectral que vai desde o ultravioleta profundo (200 – 300 nm) (7) até surpreendentes 0.7 nm na região do raio-X (30). Nas seções que seguem, serão apresentados os mecanismos envolvidos na obtenção de casamento de fase em processos de conversão paramétrica através desta técnica.

3.1 Propriedades de propagação em guias de onda dielétricos de núcleo oco

O guiamento da luz laser em guias de onda dielétricos de núcleo oco (simetria cilíndrica) é devido a reflexões de Fresnel nas paredes internas do guia, ao contrário das fibras ópticas convencionais de núcleo sólido em que o guiamento se deve a reflexões internas totais (19). A solução das equações de Maxwell, levando em consideração as condições de contorno associadas a este tipo de guiamento, leva a um conjunto de equações para as componentes do campo dos modos do guia de onda. Através deste conjunto de equações pode-se obter as constantes de propagação complexas associadas aos modos deste tipo particular de guia de onda (18). As propriedades modais de guias de onda dielétricos de núcleo oco, na faixa das frequências ópticas, foram exploradas por Marcatili e Schmeltzer (31). Consideremos um capilar dielétrico tal como mostrado na Fig.(3.1). Para este caso as soluções correspondem a modos híbridos EH_{mn} .

Figura 3.1– Capilar dielétrico.

Na Fig. (3.1), a é o raio interno do capilar e n_c e n_g são os índices de refração respectivamente do material que constitui a parede do capilar e do gás em seu interior. Na condição em que o comprimento de onda λ da luz se propagando no interior do guia é muito menor que seu raio interno a e que a constante de propagação é muito próxima da constante de propagação no espaço livre (modos de baixa ordem) os modos EH_{mn} são praticamente transversais sendo seu perfil dado por :

$$E_{mn}(r) \approx E_{mn}(0) J_{m-1}(k_T r) \quad (3.1),$$

em que $k_T = u_{mn} / a$. O termo u_{mn} é dado pela n -ésima raiz da função de Bessel J_{m-1} ($J_{m-1}(u_{mn}) = 0$) e está associado ao modo de propagação.

A constante de propagação complexa k_z associada ao guiamento do campo em um dado modo EH_{mn} nas condições específicas citadas anteriormente é determinada pelas seguintes expressões:

$$RE(k_z) = \frac{2\pi}{\lambda} \left[n_g(\lambda) - \frac{1}{2} \left(\frac{u_{mn}\lambda}{2\pi a} \right)^2 \right] \quad (3.2),$$

$$IM(k_z) = \left(\frac{u_{mn}}{2\pi} \right)^2 \frac{\lambda^2}{a^3} \left[\frac{1}{2} \frac{(v^2 + 1)}{\sqrt{v^2 - 1}} \right] \quad (3.3),$$

em que $v = n_c / n_g$. A parte real da constante de propagação complexa corresponde à constante que determina a velocidade de fase da onda guiada (constante de fase), enquanto a parte imaginária corresponde a constante de atenuação que determina a atenuação do campo para uma dada distância de propagação no guia (constante de atenuação). A constante de fase descrita pela Eq. (3.2) será utilizada na discussão sobre obtenção de casamento de fase na conversão de frequência envolvendo campos guiados em capilares de vidro a ser realizada na próxima seção.

Como descrito anteriormente, tais expressões são válidas na condição em que $\lambda \ll a$ e quando a constante de propagação do modo guiado é muito próxima da constante de propagação no espaço livre. Nestas condições, dada a dependência da constante de atenuação com o termo λ^2/a^3 , apesar de o guiamento ser dissipativo é possível obter a propagação com baixas perdas por longos comprimentos de propagação. Como exemplo, podemos calcular a partir da Eq. (3.3) a atenuação sofrida por um feixe laser com comprimento de onda igual a 780 nm acoplado no modo EH_{11} em um guia de onda cilíndrico oco constituído de sílica fundida com diâmetro interno igual a 150 μm após a propagação em um comprimento igual a 50 cm ($n_g = 1$).

Substituindo estes parâmetros na Eq. (3.3) obtemos que a intensidade transmitida é igual a 73% da intensidade inicial, o que pode ser considerado um valor alto dado o comprimento considerado.

3.2 Conversão de frequência por mistura de ondas em capilares dielétricos occos: casamento de fase

A partir da expressão dada pela Eq. (3.2), podemos observar que a propagação pelo guiamento em capilar dielétrico introduz uma contribuição ao vetor de propagação dada por um termo negativo em relação à propagação no espaço livre. Esta contribuição negativa introduzida pela propagação no guia de onda, constitui a base da técnica de conversão de frequência com casamento de fase por propagação em capilares preenchidos com gás nobre. Para a análise de processos de conversão de frequência em termos do desbalanço de fase total entre as frequências envolvidas, para esta geometria de propagação, é interessante separar a constante de fase em dois termos da seguinte forma:

$$k = k_{material} - k_{modo} \quad (3.4),$$

$$k_{material} = \frac{2\pi}{\lambda} n_g(\lambda) \quad (3.5),$$

$$k_{modo} = \frac{u_{mn}^2 \lambda}{4\pi a^2} \quad (3.6).$$

Na Eq. (3.4) o primeiro termo está associado à dispersão do meio material no qual os campos se propagam, e o segundo termo está associado ao modo de propagação no capilar (na notação usada vetor k refere-se somente a constante de fase). Desta forma o desbalanço de fase total Δk para um processo de mistura de ondas ocorrendo em um meio gasoso sob uma dada pressão p no interior do capilar dielétrico de diâmetro $2a$ pode ser escrito da seguinte forma:

$$\Delta k = \Delta k_{material} - \Delta k_{modo} \quad (3.7),$$

em que o desbalanço de fase também é separado em duas contribuições. O índice de refração dos gases pode ser descrito pela seguinte expressão:

$$n_g(\lambda) = 1 + p\delta(\lambda) \quad (3.8),$$

em que p é a pressão do gás e o termo $\delta(\lambda)$ fornece a dispersão do índice de refração do gás. Consideremos um processo de conversão de frequência envolvendo duas frequências incidentes, ω_1 e ω_2 , em que a nova frequência gerada é dada por $\omega_3 = N\omega_2 - M\omega_1$. Neste caso, utilizando as Eqs.(3.7) e (3.8), o desbalanço de fase total ($\Delta k = Nk_2 - Mk_1 - k_3$) pode ser escrito como:

$$\Delta k = 2\pi p \left(N \frac{\delta_2}{\lambda_2} - M \frac{\delta_1}{\lambda_1} - \frac{\delta_3}{\lambda_3} \right) - \frac{1}{4\pi a^2} (Nu_2^2\lambda_2 - Mu_1^2\lambda_1 - u_3^2\lambda_3) \quad (3.9),$$

em que $\delta_i = \delta(\lambda_i)$ e $u_i = u_{nm}(\lambda_i)$. Em particular, u_i corresponde à constante associada ao modo no qual o campo no comprimento de onda λ_i está se propagando.

Se os modos de propagação das frequências ω_1 e ω_2 forem tais que $\Delta k_{modo} > 0$, existirá uma pressão p na qual a condição de casamento de fase pode ser obtida. Neste trabalho, o principal processo investigado foi o processo de mistura de quatro ondas em que temos os campos incidentes centrados em $\lambda_1 = 780$ nm e $\lambda_2 = 390$ nm e o campo gerado centrado em $\lambda_3 = 260$ nm. No processo de mistura de quatro ondas utilizado em nosso trabalho, dois fótons em $\lambda_2 = 390$ nm ($N = 2$) são aniquilados para a geração de um fóton em $\lambda_1 = 780$ nm ($M = 1$) e um fóton em $\lambda_3 = 260$ nm. Este processo é representado diagramaticamente na Fig. (3.2).

Figura 3.2– Mistura de quatro ondas envolvendo a aniquilação de dois fótons em 390 nm e criação de um fóton em 780 nm acompanhada pela geração de um fóton em 260 nm.

Para este processo em particular, é possível a obtenção de casamento de fase com todos os campos se propagando no modo híbrido fundamental EH_{11} ($u_{11} = 2.4048$) como veremos a seguir. O cálculo de Δk a partir da Eq.(3.9) levando em consideração que $\omega_2 = 2\omega_1$ (segundo harmônico) nos fornece a seguinte expressão:

$$\Delta k = \frac{2\pi p}{\lambda_1} [3\delta_3 + \delta_1 - 4\delta_2] - \frac{\lambda_1}{4\pi a^2} \left(\frac{u_3^2}{3} + u_1^2 - u_2^2 \right) \quad (3.10)$$

No trabalho reportado nesta tese, o gás argônio foi utilizado como meio não linear. A partir dos valores de $\delta(\lambda_i)$ para 260, 390 e 780 nm determinados experimentalmente para o gás argônio, (32), calculamos o termo de eficiência de geração associado ao desbalanço de fase ($\text{sinc}^2(\Delta k L/2)$), em função da pressão do gás argônio para diferentes raios internos a e comprimentos L . Este cálculo foi realizado supondo todas as frequências envolvidas se propagando no modo híbrido fundamental (EH_{11} ($u_{11} = 2.4048$)). Estes resultados são apresentados na figura a seguir:

Figura 3.3 – a) Termo de dispersão, $\delta(\lambda)$, do índice de refração para o gás argônio a 1 atm (760 torr); Termo de eficiência associado ao desbalanço de fase ($\text{sinc}^2(\Delta k L/2)$) em função da pressão b) para diâmetro interno $2a = 150$ μm e diferentes comprimentos L : 15, 30 e 60 cm e c) para comprimento $L = 60$ cm e diferentes diâmetros internos: 125 μm , 150 μm e 175 μm .

Através da análise das curvas apresentadas na Fig.(3.3) alguns aspectos do comportamento da eficiência do processo de conversão em função da pressão do gás podem ser diretamente inferidos. Através da Fig.(3.3.b), podemos observar o comportamento da perda de eficiência do processo para pressões diferentes da pressão onde obtêm-se casamento de fase ($\Delta k = 0$). Como pode-se observar a perda de eficiência em função da pressão é menos crítica para menores comprimentos de interação, ou seja, a faixa de pressão em que o processo de conversão ocorre de forma eficiente se torna mais restrita quanto maior o comprimento de interação. Analisando a

Fig.(3.3) podemos observar que para um mesmo comprimento do capilar, o casamento de fase ocorre em pressões diferentes, de forma que para menores diâmetros o casamento de fase ocorre sob maiores pressões. As pressões para as quais é obtido casamento de fase ($\Delta k = 0$) para os diâmetros iguais a 125, 150 e 175 μm foram respectivamente 41.4, 57.4 e 81.2 torr.

Pelo fato de o meio material responsável pela geração da polarização não linear de terceira ordem que age como fonte do novo campo, ser um meio gasoso, a susceptibilidade macroscópica, χ_3 , é linearmente proporcional a pressão do gás. Desta forma, a partir da Eq.(2.18) juntamente com esta consideração, a dependência total da intensidade do novo campo gerado com a pressão do gás pode ser descrita pela seguinte expressão:

$$I \propto p^2 \text{sinc}^2[\Delta k(p)L/2] \quad (3.11)$$

Utilizando esta expressão, calcularemos a dependência da intensidade do campo gerado no comprimento de onda 260 nm no processo de conversão considerado anteriormente, para $2a = 150 \mu\text{m}$ e $L = 30 \text{ cm}$ e gás argônio. A curva obtida é apresentada na Fig.(3.4).

Figura 3.4 – Dependência com a pressão do gás argônio da intensidade do campo em 260 nm para capilar com diâmetro interno $2a = 150 \mu\text{m}$ e comprimento $L = 30 \text{ cm}$.

A pressão para a qual a intensidade gerada é máxima, obtida a partir da curva apresentada na Fig.(3.4), é igual a 60 torr. Este valor é ligeiramente maior que a pressão para a qual o casamento de fase é obtido para estes parâmetros (57.4 torr). Tal diferença pode ser inferida a partir da Eq.(3.11) devido a presença do termo p^2 . Portanto, durante a investigação experimental deste processo de conversão, a pressão na qual é observada a maior eficiência de geração da nova frequência será ligeiramente diferente da pressão onde o casamento de fase total é obtido. Como veremos no capítulo 5, a Eq.(3.11) será utilizada para comparação da previsão teórica com os resultados obtidos.

Um último aspecto a ser tratado neste capítulo é a respeito da banda de casamento de fase para o processo de conversão de frequência na geometria de onda guiada. Como descrito no capítulo 2, o casamento de fase total ($\Delta k = 0$) ocorre, em uma dada pressão, somente para uma combinação específica de frequências. Pulsos lasers de femtossegundos, como os utilizados neste trabalho, possuem bandas espectrais largas e portanto o casamento de fase total somente ocorre para uma dada combinação de frequências ω_1 , ω_2 e ω_3 presentes no espectro dos campos envolvidos no processo. Para realização de uma breve análise da dependência espectral da eficiência de geração em termos do casamento de fase realizamos o seguinte cálculo para capilares com diâmetro interno $2a = 150 \mu\text{m}$ e $L = 30$ e 60 cm: utilizando a pressão do gás argônio para qual é obtido casamento de fase total para $\lambda_1 = 780$ nm, $\lambda_2 = 390$ nm e $\lambda_3 = 260$ nm, calculamos o desbalanço de fase Δk (Eq.(3.9)) variando o valor de λ_1 de forma que λ_2 e λ_3 fossem tais que fosse mantida a relação $\lambda_2 = \lambda_1/2$ e $\lambda_3 = \lambda_1/3$. Utilizando o valor desta forma calculado para Δk para diferentes valores de λ_3 ($\lambda_1/3$), calculamos o termo $\text{sinc}^2(\Delta k L/2)$.

Figura 3.5 - Dependência espectral da intensidade gerada do campo em ω_3 considerando a pressão de casamento de fase total para $\lambda_1 = 780$ nm, $\lambda_2 = 390$ nm e $\lambda_3 = 260$ nm. Parâmetros do capilar: $2a = 150$ μ m e $L = 30$ e 60 cm.

A Fig.(3.5) mostra a curva obtida graficada em função do comprimento de onda da nova frequência gerada. Este cálculo mostra como a eficiência de geração diminui para comprimentos de onda diferentes de 260 nm devido à perda de casamento de fase. Porém, pode-se observar que mesmo para um longo comprimento de interação (30 cm) a perda de eficiência devido ao casamento de fase não ser total ($\Delta k \neq 0$) é muito pequena. Para o capilar com $L = 30$ cm a perda de eficiência para os comprimentos de onda 255 nm e 265 nm é igual a 2.5% e 2%, respectivamente, e para $L = 60$ cm as perdas são iguais a 10% e 8%. Um pulso com espectro gaussiano centrado em 260 nm com largura espectral total a meia altura com extremos localizados em 255 nm e 265 nm (FWHM = 10 nm) corresponderia a um pulso com duração temporal igual a aproximadamente 10 fs. Tais valores mostram como largas bandas espectrais de casamento de fase podem ser obtidas através da técnica de conversão por guiamento em capilar preenchido com gás nobre mesmo na região de comprimentos de onda curtos, o que constitui uma das principais vantagens desta técnica.

4 Geração, amplificação e caracterização de pulsos laser de femtossegundos

Em óptica, denomina-se um pulso laser ultracurto um pulso eletromagnético na faixa óptica do espectro cuja duração é da ordem de femtossegundos a picossegundos ($10^{-15} - 10^{-12}$ s). Nas últimas décadas, a tecnologia referente à geração de pulsos ultracurtos e de altíssimas potências de pico sofreu um grande avanço, com o desenvolvimento de sistemas amplificados baseados na tecnologia CPA (*Chirped Pulse Amplification*) (33). Através desse desenvolvimento, tornou-se possível a obtenção de pulsos laser com potências de pico da ordem de terawatts (10^{12} watts) em sistemas de pequena escala. O advento desta nova tecnologia possibilitou a observação de uma nova gama de efeitos não lineares cuja manifestação só ocorre na presença de potências ópticas extremas como as geradas por estes sistemas. Neste capítulo serão inicialmente descritos os sistemas de geração e amplificação de pulsos laser de femtossegundos baseados na tecnologia Ti: safira e apresentado o sistema laser utilizado neste trabalho. Em seguida será apresentada uma breve discussão sobre os efeitos de distorção temporal sobre pulsos ultracurtos em termos da distorção da fase espectral. Por fim, serão apresentados os princípios da técnica de caracterização de pulsos ultracurtos denominada FROG e a descrição do sistema implementado.

4.1 Geração e amplificação de pulsos de femtossegundos

Nesta seção será inicialmente descrito o princípio básico da geração de pulsos na faixa temporal de femtossegundos nos lasers de Ti: safira pela técnica de travamento de modos por efeito lente Kerr (*Kerr-Lens mode-locking*). A seguir será descrito o

sistema amplificador Ti: safira baseado na técnica CPA (*Chirped Pulse Amplification*) na geometria de múltiplas passagens.

Oscilador laser Ti: safira – Técnica de travamento de modos por efeito lente Kerr (Kerr lens modelocking)

A emissão de um meio ativo em um sistema laser é composta não só por uma frequência, mas por um espectro contínuo de frequências (3). Porém, a cavidade óptica, na qual está inserido o meio ativo, determina condições de contorno que selecionam as frequências cuja propagação é permitida ao longo da cavidade. Basicamente para uma cavidade de comprimento total l é permitida a oscilação de frequências múltiplas inteiras do valor $c/2l$, onde c é velocidade da luz. Juntamente com a curva de ganho do meio ativo, esta restrição determina os modos longitudinais da cavidade laser (34), como pode ser visto na Fig.(4.1).

Figura 4.1 – Modos longitudinais da cavidade laser.

Em termos gerais, a técnica de travamento de modos se baseia na indução de uma relação de fase fixa entre os modos longitudinais da cavidade laser de forma que a interferência entre estes modos gera um pulso que viaja pela cavidade (34). A cada incidência no espelho semi refletor um pulso é emitido acarretando na emissão de um trem de pulsos cujo período é igual ao tempo de voo na cavidade. Dependendo da largura da curva de ganho do meio ativo, dentre outros fatores, estes pulsos podem ser

tão curtos quanto alguns femtossegundos (34, 35). O cristal Ti: safira (safira dopada com Titânio) despontou como meio ativo laser mais adequado para geração de pulsos ultracurtos pela técnica de travamento de modos devido a suas propriedades extremamente interessantes, (3), tais como: curva de ganho extremamente larga (700 nm a 1100 nm), alta condutividade térmica e uma densidade de armazenamento de energia próxima a $1 \text{ J} / \text{cm}^2$. O cristal Ti: safira possui um espectro largo de absorção com máximo em 500 nm (36), o que é ideal para excitação com lasers de estado sólido YAG dobrados em frequência emitindo em 532 nm.

Dentre as técnicas de geração de pulsos laser ultracurtos na escala de femtossegundos pela técnica de travamento de modos, a que fornece os pulsos de menor duração temporal (~ 15 femtossegundos) é a técnica de travamento de modos via efeito lente Kerr (*Kerr-Lens Mode-Locking*) (3). Entre as técnicas do tipo travamento de modos, esta é classificada como passiva (34) pelo fato de não haver um controle ativo (eletrônico) de alguma propriedade de um elemento inserido na cavidade, para iniciar e manter a operação no regime pulsado (34). No caso do *Kerr Lens Mode-Locking*, o próprio meio ativo (Ti:Safira) age como o elemento que induz o modo de operação pulsado e elimina a operação CW (*Continuous Wave*). A Fig.(4.2) mostra um esquema da cavidade laser do oscilador Ti: safira (KM-Labs) responsável pela geração do pulso de femtossegundos a ser amplificado posteriormente em um sistema baseado na técnica CPA como será descrito na próxima seção.

Figura 4.2 – Cavidade do oscilador laser Ti:safira Kerr-Lens Mode-Locked.

Um laser Nd:YVO₄ em regime de operação contínuo com potência máxima de 5 Watts é utilizado para excitação do cristal Ti: safira. No regime de modos travados um trem de pulsos com taxa de repetição igual a 86 MHz é emitido. A energia por pulso é de aproximadamente 5 nJ. A Fig.(4.3) mostra o espectro emitido pelo oscilador operando no regime de travamento de modos. Este espectro possui uma largura FWHM de aproximadamente 50 nm centrado em 780 nm que corresponde a pulsos de aproximadamente 20 fs limitados por transformada (35).

Figura 4.3 – Espectro emitido pelo oscilador laser Ti: safira operando no regime de travamento de modos.

O espectro extremamente largo dos pulsos gerados (≈ 100 nm de base) torna necessária a compensação da dispersão de atraso de grupo introduzida a cada passagem pelo cristal Ti: safira que é feita através de um compressor de par de prismas. Uma descrição mais detalhada sobre a geração de pulsos ultracurtos através da técnica de travamentos de modos pode ser encontrada nas referências (35, 37, 38).

Sistema amplificador Ti: safira CPA de múltiplas passagens

A tecnologia de geração de pulsos ultracurtos amplificados de altíssima potência de pico teve um grande progresso nas últimas décadas desde o surgimento dos primeiros trabalhos, (3, 39), onde a técnica de amplificação CPA (*Chirped Pulse Amplification*) foi aplicada pela primeira vez a amplificação de pulsos laser ultracurtos

por Mourou e colaboradores (39). Atualmente, fatores de amplificação iguais ou maiores que 10^6 são rotineiramente obtidos resultando em pulsos de femtossegundos com potências de pico de aproximadamente 10^{12} Watts para sistemas de pequena escala e até 10^{15} Watts para sistemas de maior escala (40). O conceito base da técnica CPA é constituído de um esquema que permita a aumento da energia de um pulso curto e evite a geração potências de pico extremamente altas durante o processo de amplificação. Isto é feito através do alargamento temporal do pulso a ser amplificado por meio da introdução de uma dispersão negativa utilizando de forma “reversa” a técnica de compressão de pulsos desenvolvida por Martinez (41). O alargamento temporal do pulso permite a extração eficiente do meio de ganho laser sem que o meio de amplificação seja danificado. A Fig.(4.4) fornece um esquema ilustrativo da técnica de amplificação CPA.

Figura 4.4 – Técnica de amplificação CPA (*Chirped Pulsed Amplification*)

Neste trabalho foi utilizado um estágio de amplificação Dragon: *KM-Labs* para amplificação dos pulsos gerados pelo oscilador laser Ti: safira descrito na seção anterior. Este estágio de amplificação é baseado na técnica CPA e utiliza a geometria de amplificação baseada no esquema de múltiplas passagens. Através deste estágio de amplificação o pulso ultracurto de baixa energia gerado pelo oscilador laser Ti: safira

tem sua energia amplificada de 5 nJ para aproximadamente 1.5 mJ. O processo de amplificação é basicamente constituído de uma seqüência de três etapas, as quais serão mais detalhadamente descritas a seguir:

Alargamento temporal e redução da taxa de repetição: O pulsos ultracurtos de baixa energia ($\sim 10^{-9}$ J) gerados pelo oscilador Ti: safira com durações típicas entre 10fs e 100fs, são alargados temporalmente geralmente em um arranjo óptico dispersivo denominado “*stretcher*” (3). Este sistema é composto de um arranjo de lentes (ou espelhos côncavos) e grades de difração de forma que a passagem do pulso por este sistema introduz uma grande quantidade de “*chirp*” linear positivo (35).

Figura 4.5 – Esquema ilustrativo do alargador temporal de pulsos (*stretcher*). Figura adaptada de (42).

Martinez, em 1987 (41), mostrou que neste arranjo que a dispersão introduzida ao pulso é determinada pela distância entre a segunda grade e o plano imagem da primeira grade formado pelas duas lentes. Fazendo esta distância efetiva negativa, esta dispersão corresponde ao valor oposto ao introduzido pelo compressor de par de grades (supondo grades com os mesmos parâmetros). Devido a esta equivalência, é possível recompensar todo o *chirp* introduzido, reobtendo um pulso com duração temporal próxima ao do pulso antes do sistema de amplificação. A quantidade de *chirp* introduzida é controlada através da distância Δx mostrada na Fig.(4.5). No sistema *Dragon*, este dispositivo é baseado em um esquema que utiliza espelhos côncavos no lugar de lentes convergentes, onde os pulsos fornecidos pelo oscilador Ti: safira com

duração de aproximadamente 20 fs é alargado para uma duração de 100 ps. Após os pulsos terem sido alargados temporalmente, a taxa de repetição do trem de pulsos é reduzida de valores da ordem de MHz para KHz através de seletores de pulso que utilizam células pockels. Esta redução é necessária devido ao fato dos lasers pulsados Q-switched (38) utilizados para excitação do meio de amplificação serem limitados ao funcionamento na faixa de KHz. No sistema *Dragon* esta redução é feita de 86 MHz para 1 KHz.

Amplificação: Um estágio ou mais são utilizados para aumentar a energia do pulso por um fator entre 6 e 9 ordens de magnitude, sendo necessárias entre 4 e 50 passagens pelo meio de amplificação com um ganho entre 2 e 100 vezes por passagem. As passagens consecutivas do pulso pelo meio de amplificação pode ser feita através de um esquema regenerativo ou de múltiplas passagens (3). No sistema *Dragon* é utilizado o esquema de múltiplas passagens em que o meio de ganho é constituído de um cristal Ti: safira. Este cristal é excitado por um feixe laser em 532 nm com 30W de potência média e duração entre 100 e 300 ns FWHM fornecidos por um sistema laser Nd:YLF Q-switched (*Evolution-30, Coherent*). O esquema de múltiplas passagens é ilustrado esquematicamente na Fig Fig.(4.6.a).

No sistema *Dragon* é utilizada a técnica de amplificação em cristal Ti: safira resfriado criogenicamente (33). O resfriamento do cristal Ti: safira a uma temperatura de 40 K reduz drasticamente o efeito de lente térmica provocado pelo pulso de alta energia do laser de excitação. Várias vantagens são obtidas através deste resfriamento, tais como uma melhor qualidade do modo de saída do amplificador, um design óptico mais simplificado do arranjo de múltiplas passagens e uma melhor extração da energia armazenada no cristal. A câmara criogênica utilizada para o resfriamento do cristal é apresentada na Fig.(4.6.b). Neste sistema são utilizadas 12 passagens pelo cristal Ti: safira, sendo obtido um pulso com energia aproximadamente igual a 3 mJ.

Figura 4.6 - a) Esquema de amplificação de múltiplas passagens; b) Câmara criogênica para resfriamento do cristal Ti: safira a 40 K para supressão do efeito lente térmica.

Compressor de par de grades: Após a amplificação do pulso é feita a recompressão temporal através de um compressor de par de grades. É possível mostrar que um sistema composto por um par de grades paralelas idênticas introduz uma dispersão de atraso de grupo negativa (43).

Figura 4.7 – Compressor de par de grades. Figura adaptada de (42).

Pode ser visto da Fig.(4.7) que o comprimento óptico ABC é dado por:

$$P = \frac{L_g}{\cos \theta} [1 + \cos(\gamma - \theta)] \quad (4.1)$$

em que L_g é a separação perpendicular entre as grades, γ é o ângulo de incidência e θ é o ângulo difratado. O ângulo de difração pode ser determinado pela equação da grade, (44) :

$$\sin \gamma + \sin \theta = \frac{\lambda}{d} \quad (4.2)$$

O atraso de grupo para este sistema pode ser obtido dividindo o caminho óptico P pela velocidade da luz:

$$T_g = \frac{P}{c} = \frac{1}{c} \frac{L_g}{\cos \theta} [1 + \cos(\gamma - \theta)] \quad (4.3)$$

Através desta expressão a dispersão de atraso de grupo e dispersão de terceira ordem podem ser obtida para o compressor de par de grades (44). Para evitar a presença de dispersão espacial do feixe é feita uma retroreflexão por meio de um espelho plano, recompondo as frequências em um único feixe. Desta forma, o atraso de

grupo total é igual ao dobro do valor de uma passagem única. No sistema *Dragon* um telescópio expensor é utilizado para aumentar o diâmetro do feixe anteriormente à recompressão para evitar danos devido a alta intensidade de pico do feixe amplificado e recomprimido.

4.2 Influência da fase espectral no formato temporal de pulsos laser ultracurtos.

O desenvolvimento da tecnologia da geração de pulsos ultracurtos baseada na utilização de lasers de estado sólido Ti: safira juntamente com a técnica de travamento de modos por efeito lente Kerr (Kerr Lens Mode-Locking) possibilitou a geração “rotineira” de pulsos com durações inferiores a 10 fs em sistemas lasers osciladores e a 30 fs em sistemas amplificados (3). Como discutido na descrição do sistema laser Ti: safira na seção anterior, tais durações temporais provém do fato dos mesmos possuírem uma banda espectral extremamente larga, o que pelas propriedades da transformada de Fourier possibilita a geração de pulsos eletromagnéticos com durações da ordem de alguns femtossegundos.

Porém, um pulso electromagnético não é caracterizado, no espaço de frequências, somente pela dependência espectral da amplitude do campo, ou seja, seu espectro. Uma segunda grandeza tão importante quanto esta é a denominada fase espectral. Estas duas grandezas em conjunto (espectro e fase espectral), caracterizam por completo um pulso eletromagnético no espaço de frequência, determinando assim, suas propriedades no espaço do tempo através da relação da transformada de Fourier (22). Para um pulso eletromagnético com espectro de frequências dado por $S(\omega)$ e fase espectral $\varphi(\omega)$, o campo elétrico no domínio de frequência pode ser descrito pela seguinte expressão:

$$\tilde{E}(\omega) = E_0(\omega)\exp[i\varphi(\omega)] = \sqrt{S(\omega)}\exp[i\varphi(\omega)] \quad (4.4)$$

A partir da descrição no domínio de frequência, como dado na Eq.(4.4), a dependência temporal do campo pode ser determinada através da transformada de Fourier, como mostrado na expressão a seguir:

$$\tilde{E}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} E_0(\omega) \exp[i\varphi(\omega)] \exp(-i2\pi\omega t) d\omega \quad (4.5)$$

Desta forma, vemos através da Eq.(4.5) que a fase espectral está diretamente envolvida na determinação da perfil temporal de um pulso eletromagnético. No caso particular de pulsos laser de femtossegundos, que atualmente possuem bandas espectrais cada vez mais largas (menores durações temporais), a caracterização e controle da fase espectral $\varphi(\omega)$ é de grande importância para os diversos estudos aos quais estes estão sendo aplicados.

Um aspecto inconveniente associado à larga banda espectral dos pulsos gerados pelos lasers Ti: safira, que atualmente suportam durações de alguns femtossegundos, consiste da distorção temporal introduzida por componentes ópticos (lentes, janelas ópticas, etc...) presentes nos experimentos. Por outro lado, um aspecto extremamente conveniente propiciado por estas largas bandas espectrais é a possibilidade de manipulação do formato temporal destes pulsos ultracurtos através da técnica de controle de formato de pulsos de femtossegundo ("*Femtosecond Pulse Shaping*") (45), como veremos no capítulo 6. Tal manipulação deu origem a diversos estudos da influência do formato temporal de pulsos laser ultracurtos em processos de interação da luz com a matéria. A técnica de "*femtosecond pulse shaping*" também possibilitou a correção de distorções temporais acumuladas durante a propagação de pulsos ultracurtos nos componentes ópticos que constituem um dado experimento. Tal correção é de extrema importância quando é necessário que o pulso ultracurto atinja um dado ponto de interesse do experimento com a mínima duração temporal possível (46). A seguir será apresentada uma breve discussão sobre o efeito da propagação em um meio material sobre o perfil temporal de um pulso ultracurto em termos de distorções da fase espectral.

Efeitos de propagação

A dispersão óptica, (19), inerente aos materiais que compõem os componentes ópticos presentes nos experimentos juntamente com as largas bandas espectrais contidas nos pulsos de femtossegundos, acarretam em distorções temporais que serão tratadas brevemente nesta seção. Um pulso laser ultracurto inicialmente com fase espectral constante φ_0 , ao se propagar por uma certa distância z através de um meio transparente dispersivo pode ser descrito no espaço de frequências como:

$$\tilde{E}(\omega) = E_0(\omega) \exp[ik(\omega)z + i\varphi_0] \quad (4.6)$$

$$k(\omega) = n(\omega) \frac{\omega}{c} \quad (4.7)$$

Portanto, após a propagação pelo meio dispersivo o pulso ultracurto acumula uma fase espectral dada por:

$$\varphi(\omega) = k(\omega)z = n(\omega) \frac{\omega}{c} z \quad (4.8)$$

Desta forma, a fase espectral do pulso passa a ser dependente da frequência devido à dispersão do índice de refração $n(\omega)$ do meio material no qual ocorreu a propagação. Esta fase espectral acumulada é responsável pela distorção temporal de pulsos laser de femtossegundos sendo que a particular dependência desta fase com a frequência ω determinará quais tipos de distorções temporais estarão presentes. A análise da distorção sofrida pelo pulso ultracurto se torna mais conveniente através do uso de uma expansão em série de Taylor da fase espectral acumulada, em torno da frequência central ω_0 :

$$\begin{aligned} \varphi(\omega) = & \varphi(\omega_0) + \varphi'(\omega_0)(\omega - \omega_0) \\ & + \frac{1}{2}\varphi''(\omega_0)(\omega - \omega_0)^2 \\ & + \frac{1}{6}\varphi'''(\omega_0)(\omega - \omega_0)^3 + \dots \end{aligned} \quad (4.9)$$

em que φ' , φ'' e φ''' são as derivadas da fase em relação à frequência. Cada um destes termos acarretam em efeitos diferentes no perfil temporal do pulso. Os dois primeiros termos correspondem a um desvio de fase constante e um atraso de propagação, respectivamente, não modificando o perfil do pulso. As distorções do perfil temporal do pulso provém dos termos de mais altas ordens. A interpretação física do efeito de cada um destes termos é mais clara a partir da definição de uma nova grandeza denominada atraso de grupo (3, 35), e da análise da expansão desta grandeza em uma série de Taylor. O atraso de grupo é definido como $T_g(\omega) = \varphi' = \partial\varphi(\omega)/\partial\omega$, e em termos físicos é o tempo de transito através de um sistema óptico para os diferentes grupos de ondas quasemonocromáticas que constituem o pulso (47). Este sistema óptico pode ser constituído de um meio material, onde a dispersão óptica existe de forma intrínseca, ou por um aparato óptico onde a dispersão da fase acumulada se deve a diferentes caminhos geométricos percorridos pelas frequências, tal como em um compressor de par de grades. A expansão em série de Taylor do atraso de grupo é dada por:

$$T_g(\omega) = \varphi'(\omega_0) + \varphi''(\omega_0)(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2}\varphi'''(\omega_0)(\omega - \omega_0)^2 + \dots \quad (4.10)$$

O segundo termo desta expressão contribui para a primeira distorção causada no formato do perfil temporal do pulso denominada varredura linear de frequência, comumente chamado “*chirp*” linear. Quando o termo $\varphi''(\omega_0)$, denominado dispersão do atraso de grupo (DAG) não é nulo, o segundo termo da Eq.(4.10) implica em uma dependência linear do atraso de grupo com a frequência. Quando o termo $\varphi''(\omega_0)$ é positivo as frequências menores sofrem um menor atraso emergindo na parte frontal do pulso havendo uma distribuição linear das frequências ao longo do perfil temporal do mesmo com as maiores frequências localizadas na parte posterior. Nesta situação diz-se comumente que o pulso acumulou um *chirp* linear positivo. Um valor negativo de $\varphi''(\omega_0)$ acarretará na situação oposta, na qual diz-se que o pulso obteve um *chirp* linear negativo.

Um valor não nulo da dispersão de terceira ordem $\varphi'''(\omega_0)$ implica na existência de um termo com dependência quadrática entre o atraso de grupo e a frequência

angular ω . A presença de tal distorção é comumente descrita como a presença de um “chirp” quadrático. Um valor positivo de $\varphi'''(\omega_0)$ acarreta em um atraso das frequências maiores e menores em relação à frequência central ω_0 . Na situação oposta (φ''' negativo) tais frequências são adiantadas temporalmente em relação à frequência central ω_0 . A Fig.(4.8) ilustra o efeito destas duas distorções sobre o formato temporal de um pulso inicialmente com fase espectral constante e espectro gaussiano. Inicialmente, o pulso possui um perfil temporal também gaussiano e a mínima duração temporal possível para a largura espectral que o mesmo possui. Nesta situação, diz-se que a duração temporal do pulso é limitada por transformada de Fourier, ou simplesmente limitada por transformada. Para esta simulação foi suposto um pulso com espectro gaussiano centrado em 800 nm com largura espectral igual a 47.1 nm o que corresponde a um pulso com duração limitada por transformada igual a 20 fs. Estes valores para a largura espectral e duração temporal referem-se a intensidade espectral e intensidade temporal respectivamente, as quais são proporcionais ao quadrado do campo elétrico. Portanto, como consideramos um espectro gaussiano, para obtenção da largura espectral e duração temporal correspondentes em termos da amplitude do campo elétrico, um fator multiplicativo igual a $\sqrt{2}$ deve ser considerado.

a) Fase constante: Atraso de Grupo constante.

continua

continuação

b) Fase quadrática: Dispersão do Atraso de Grupo - “Chirp” linear.

c) Fase cúbica: Dispersão de terceira ordem - “Chirp” quadrático.

Figura 4.8 – Distorções temporais de um pulso de femtossegundos devido a dispersão: a) fase constante; b) fase quadrática e c) fase cúbica.

Como pode ser visto na Fig.(4.8.b) uma fase quadrática não altera o formato de um pulso inicialmente gaussiano porém o torna mais largo temporalmente. Em termos do atraso de grupo $T_g(\omega)$ esta distorção corresponde a uma dependência linear do mesmo com a frequência (“chirp” linear). Quando o termo $\varphi''(\omega_0)$ é positivo as frequências menores sofrem um menor atraso emergindo na parte frontal do pulso havendo uma distribuição linear das frequências ao longo do perfil temporal do mesmo, com as maiores frequências localizadas na parte posterior. Nesta situação diz-se

comumente que o pulso acumulou um “*chirp*” linear positivo. Um valor negativo de $\varphi''(\omega_0)$ acarretará na situação oposta onde diz-se que o pulso obteve um “*chirp*” linear negativo. Um valor não nulo da dispersão de terceira ordem $\varphi'''(\omega_0)$ implica na existência de um termo com dependência quadrática entre o atraso de grupo e a frequência angular ω . Tal distorção temporal é comumente denominada “*chirp*” quadrático. Um valor positivo de $\varphi'''(\omega_0)$ acarreta em um atraso das frequências maiores e menores em relação à frequência central ω_0 . Na situação oposta (φ''' negativo) tais frequências são adiantadas em relação à frequência central. Uma fase espectral cúbica, além de tornar o pulso mais largo gera distorções na simetria do pulso como mostrado na Fig.(4.8.c). Estes dois tipos de distorção temporal considerados, são os mais comumente observados na caracterização de pulsos com distorção da fase espectral (22).

4.3 Caracterização de pulsos de femtossegundos: técnica FROG (*Frequency Resolved Optical Gating*).

Para caracterização dos pulsos de femtossegundos gerados pelo sistema laser Ti: safira ($\lambda_{central} \cong 780$ nm) foi implementada a técnica de caracterização de pulsos ultracurtos denominada FROG (*Frequency Resolved Optical Gating*) (22, 48). O surgimento das técnicas de geração de pulsos ultracurtos, exigiu o desenvolvimento paralelo de técnicas de caracterização que não fossem baseadas na geração de sinais elétricos em detectores eletrônicos devido ao limite da resposta temporal dos mesmos (nanossegundos). Desta forma, foram desenvolvidas técnicas em que a caracterização do pulso ultracurto é adquirida utilizando o próprio pulso ou um segundo pulso, cujas características são conhecidas. A informação é adquirida por meio de um sinal gerado por uma interação não linear, geralmente, entre o campo elétrico total dado pela soma das duas réplicas do pulso e um meio material (22). Devido a natureza não linear do

processo responsável pela geração do sinal a ser medido, a amplitude do mesmo é proporcional à sobreposição temporal das réplicas do pulso no meio (22).

Na técnica FROG a grandeza a ser medida consiste, basicamente, de um espectrograma do pulso. O espectrograma de uma onda consiste do espectro resolvido no tempo através de uma função de amostragem temporal, denominada função janela temporal. No presente contexto, isto consiste em conhecer a distribuição temporal das frequências que compõem o pulso ultracurto. Um espectrograma de um pulso ultracurto com campo elétrico $E(t)$ pode ser matematicamente descrito da seguinte forma

$$\sum_g^E(\omega, \tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} E(t) g(t - \tau) \exp(i\omega t) dt \quad (4.11)$$

em que $g(t - \tau)$ é a função janela temporal. Para obtenção do espectrograma a função $g(t - \tau)$ deve ter duração temporal igual ou menor que o pulso ultracurto $E(t)$. Na técnica FROG, um espectrograma é obtido utilizando uma janela temporal $g(t - \tau)$ que é dada por uma função do próprio campo do pulso ultracurto sendo analisado. Como dito anteriormente, o traço FROG é composto por uma medida resolvida espectralmente de um sinal gerado por um processo não linear em função da sobreposição temporal de duas réplicas do pulso. Sendo este sinal dado por $E_{\text{signal}}(t, \tau)$ o traço FROG pode ser descrito da seguinte forma:

$$I_{\text{FROG}}(\omega, \tau) = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} E_{\text{signal}}(t, \tau) \exp(i\omega t) dt \right|^2 \quad (4.12)$$

Diferentes processos não lineares podem ser utilizados para geração do sinal $E_{\text{signal}}(t, \tau)$ responsável pela construção do traço FROG. Desta forma, o processo não linear utilizado determinará o tipo de técnica FROG utilizada. Diferentes aspectos podem ser considerados para determinação do processo não linear mais conveniente a ser utilizado, tais como a região espectral do pulso a ser caracterizado ou sua duração temporal. A seguir são listadas as dependências de $E_{\text{signal}}(t, \tau)$ com o campo elétrico $E(t)$ do pulso ultracurto a ser caracterizado para diferentes processos utilizados (22):

$$E_{\text{sinai}}(t, \tau) \propto E(t)E(t - \tau): \text{Segundo harm\^onico} \quad (4.13)$$

$$E_{\text{sinai}}(t, \tau) \propto E^2(t)E^*(t - \tau): \text{Autodifrac\~ao} \quad (4.14)$$

$$E_{\text{sinai}}(t, \tau) \propto E(t)|E(t - \tau)|^2: \text{Chaveamento da polariza\~ao} \quad (4.15)$$

$$E_{\text{sinai}}(t, \tau) \propto E^2(t)E(t - \tau): \text{Terceiro harm\^onico} \quad (4.16)$$

Experimentalmente, o traço FROG é gerado através da medida de um sinal gerado por algum processo não linear em uma montagem do tipo interferométrica, tal como na auto-correlação de intensidade (22), com a diferença deste sinal ser resolvido em frequência. Resumindo, pode-se dizer que a parte experimental da técnica FROG consiste de uma medida do tipo autocorrelação de intensidade, em que o sinal do autocorrelator é resolvido em frequência, obtendo-se assim um espectrograma do mesmo. O ponto crucial da técnica é que este espectrograma (traço FROG) é único para um dado espectro $S(\omega)$ e fase espectral $\varphi(\omega)$ do pulso (22).

Neste trabalho, foram implementadas as técnicas FROG por geração de segundo harmônico e (*SHG-FROG: second harmonic generation FROG*) e FROG por autodifração (*SD-FROG: self diffraction FROG*). A técnica SHG-FROG foi utilizada na caracterização de pulsos na saída do sistema laser Ti: safira (oscilador ou amplificador) e para caracterização dos mesmos após o sistema de modulação da fase espectral e será descrita ainda nesta seção. A técnica SD-FROG foi utilizada para caracterização dos pulsos ultracurtos gerados no ultravioleta profundo (260 nm) e sua implementação está descrita no capítulo 5. A Fig.(4.9) apresenta um esquema ilustrativo da técnica SHG-FROG e uma imagem da montagem implementada. Como pode ser visto, esta é constituída de uma montagem do tipo interferométrica em que duas réplicas do pulso são geradas por um divisor de feixe (1:1) e são em seguida, através de uma lente convergente, sobrepostos espacialmente (de forma não colinear) em um cristal dobrador de frequência. Os caminhos percorridos pelos dois feixes devem ter o mesmo comprimento para que haja sobreposição temporal entre os mesmos. Por meio um

estágio de translação, o atraso relativo de incidência entre as duas réplicas no cristal pode ser alterado, podendo-se assim variar a sobreposição temporal entre as mesmas. A sobreposição não colinear no cristal é feita propositadamente para que somente o segundo harmônico resultante da interação simultânea dos dois feixes possa ser medido sem interferência dos feixes de segundo harmônico gerados individualmente por cada feixe (22). Nesta geometria, o feixe de segundo harmônico resultante da soma de fótons das duas réplicas (um de cada uma) é gerado na bissetriz do ângulo definido pelos dois feixes devido à conservação do vetor de onda $\vec{k}$.

a)

b)

Figura 4.9 – a) Esquema ilustrativo da montagem da técnica SHG-FROG (*Second Harmonic Generation FROG*); b) Imagem do sistema implementado.

Apesar de ser único para um dado espectro e fase espectral, o traço FROG não carrega a informação da fase espectral devido ao mesmo corresponder a intensidade, no domínio de frequência, do sinal gerado pelo processo óptico não linear utilizado: $I_{FROG}(\omega, \tau) = |\tilde{E}_{sinal}(\omega, \tau)|^2$. Para obtenção da fase espectral a partir do traço FROG, em geral são utilizados programas baseados em um algoritmo de transformada de Fourier iterativo. Uma descrição detalhada sobre o algoritmo de recuperação da fase espectral a partir do traço FROG é apresentada na referência (37). De forma simplificada, o algoritmo utiliza vínculos para gerar um campo $E(t)$ inicial a partir do qual é gerado um traço FROG teórico e o mesmo é comparado com o obtido experimentalmente em um processo iterativo. O objetivo deste processo iterativo é

minimizar o erro RMS (Root Mean Square) entre os traços FROG recuperado e experimental. Neste trabalho utilizamos um programa de recuperação para caracterização do pulso laser gerado pelo sistema amplificado Ti: safira como descrito na próxima seção (*Femtsoft Technologies*). A seguir são apresentados de forma ilustrativa, os aspectos dos traços FROG baseados no processo de geração de segundo harmônico e autodifração (SHG-FROG e SD-FROG) gerados na ausência de distorção de fase (atraso de grupo constante), na presença de um atraso de grupo linear (*chirp* linear) e de um atraso de grupo quadrático (*chirp* quadrático).

Continua

continuação

Figura 4.10 – Aspectos do traços SHG-FROG e SD-FROG gerados para pulso ultracurto com espectro gaussiano devido a presença de atraso de grupo constante, linear e quadrático. A escala de intensidade é logarítmica.

Como pode ser observado, o traço SHG-FROG é simétrico em relação ao eixo temporal ao contrário do traço SD-FROG. Além disso, devido à essa assimetria temporal, o traço SD-FROG é sensível ao sinal do termo de atraso de grupo presente no pulso. Esta característica distinta entre os dois traços pode ser inferida observando a dependência de $E_{\text{signal}}(t, \tau)$ com $E(t)$ para os dois processos apresentadas nas

Eqs.(4.13) e (4.14). Devido ao formato característico do traço FROG para uma dada distorção de fase, muitas vezes o tipo de distorção presente pode ser inferido visualmente através da observação do traço FROG medido experimentalmente.

Caracterização temporal do pulso laser após passagem pelo sistema de amplificação Dragon

A caracterização temporal do pulso laser após o sistema de amplificação foi realizada utilizando a técnica SHG-FROG para menor duração obtida pelo ajuste do compressor na saída do sistema laser. Na Fig.(4.11) são apresentados o traço FROG obtido (escala linear) e a curva de autocorrelação.

Figura 4.11 – a) Traço SHG-FROG do pulso laser após o sistema de amplificação Dragon; b) Curva de autocorrelação obtida a partir do traço FROG.

A largura FWHM da curva de autocorrelação obtida a partir do ajuste gaussiano foi igual a 60,8 fs, o que corresponde a uma duração temporal igual a 43 fs (fator de convolução 1.414). Utilizando um programa de recuperação da fase espectral baseado no algoritmo descrito anteriormente a fase espectral do pulso foi obtida a partir do traço FROG medido experimentalmente. O erro RMS foi de 0.0024 e a duração temporal obtida foi igual a 44.7 fs. Na Fig. (4.12) são mostrados os traços FROG experimental e

recuperado a partir do algoritmo, juntamente com a fase espectral e o perfil temporal obtidos a partir do algoritmo de recuperação.

Figura 4.12 – a) Traço SHG-FROG experimental do pulso laser após o sistema Dragon; b) Traço FROG recuperado; c) e d): Fase espectral e perfil temporal obtidos a partir do algoritmo de recuperação.

Os traços apresentados nas Figs. (4.11) e (4.12) diferem em seu aspecto devido a escala logarítmica utilizada pelo programa de recuperação da fase espectral. A largura espectral do espectro recuperado foi igual a 26,7 nm estando em grande acordo com a largura espectral de 27 nm do espectro medido após o sistema de amplificação, apresentado no próximo capítulo. Tal largura espectral centrada em 780 nm,

corresponde a um pulso com duração limitada por transformada igual a 33,1 fs na ausência de distorções temporais. Como pode ser visto na Fig.(4.12), a fase espectral recuperada indica a presença de uma fase cúbica residual o que corresponde a distorção de terceira ordem (atraso de grupo quadrático). A princípio poderíamos supor que tal distorção residual fosse devida ao não casamento perfeito entre o recompressor e o alargador temporal (*pulse stretcher*) como visto anteriormente. Porém, acreditamos que tal distorção seja devido ao isolador de Faraday introduzido no sistema com objetivo de evitar a retroalimentação do oscilador Ti: safira, o que ocasionaria a queda da operação no regime de modos travados (*mode-locked*). Tal componente, é composto de um extenso (2 cm) cristal TGG (*Terbium Gallium Garnet*), que apresenta alto índice de refração, e consequentemente, uma alta dispersão cromática (49). Devido a estes dois fatores, longa extensão e alta dispersão, a distorção de fase introduzida por este dispositivo provavelmente não pode ser totalmente removida pelo compressor temporal na saída do sistema de amplificação.

5 Geração de pulsos de femtossegundo no ultravioleta profundo: implementação experimental e resultados

Neste capítulo serão inicialmente apresentadas as principais etapas da implementação do sistema de conversão de frequência em capilares de vidro preenchidos com gases e a caracterização de pulsos ultracurtos no ultravioleta profundo pela técnica FROG por autodifração. Em seguida serão apresentados os resultados da caracterização dos pulsos de femtossegundos centrados em 260 nm gerados através da técnica implementada juntamente com a discussão dos mesmos. Tal implementação foi de grande importância dadas as diversas possibilidades de aplicações de uma fonte de pulsos no ultravioleta profundo com durações abaixo de 30 fs, tais como em experimentos de espectroscopia ultra-rápida de átomos, moléculas, materiais e processos de interesse biológico dentre outros estudos (50-53).

5.1 Implementação da técnica de conversão em capilar preenchido com gás argônio

Nesta seção serão descritas as etapas de implementação do sistema de geração de pulsos no ultravioleta profundo baseado na técnica de conversão de frequência com casamento de fase em capilares preenchidos com gases nobres.

5.1.1 Geração de campos *pump* (390 nm) e *idler* (780 nm).

O principal processo de conversão de frequência utilizado nesta investigação foi o processo de mistura de quatro ondas do tipo $\omega_3 = 2\omega_2 - \omega_1$. Neste trabalho os pulsos ultracurtos gerados pelo sistema amplificado Ti: safira centrados em 780 nm foram utilizados como campo na frequência ω_1 (idler). Como campo na frequência ω_2 (pump)

foram utilizados pulsos ultracurtos centrados em 390 nm obtidos a partir da geração de segundo harmônico dos pulsos centrados no comprimento fundamental do laser. Desta forma, temos $\omega_2 = 2\omega_1$, o que resulta em um novo campo gerado centrado no terceiro harmônico (260 nm) da frequência central do laser.

Para geração do pulso centrado em 390 nm foi utilizado um cristal não linear BBO (*Beta Barium Borate*) com corte para geração de segundo harmônico tipo 1 (54) com espessura igual a 300 μm . A espessura do cristal não linear gerador de segundo harmônico foi escolhida de forma que fosse obtida uma boa taxa de conversão da energia do campo fundamental para o segundo harmônico ao mesmo tempo que a banda de casamento de fase comportasse boa parte da banda espectral do pulso fundamental. Como mostrado no capítulo anterior, o espectro do pulso fundamental gerado pelo sistema amplificado Ti: safira apresenta uma largura espectral de aproximadamente 27 nm. Utilizando uma energia de 1 mJ por pulso e duração temporal de 43 fs foi obtida uma taxa de conversão de aproximadamente 20% do comprimento fundamental para o segundo harmônico. Nesta condição, foram gerados pulsos centrados em 390 nm com energias de aproximadamente 200 μJ . Na Fig.(5.1) é apresentado o espectro do pulso centrado em 390 nm gerado para estes parâmetros de energia e duração temporal juntamente com o espectro do pulso do sistema amplificado Ti: safira.

continua

continuação

Figura 5.1 – a) Espectro sistema laser amplificado Ti: safira; b) Espectro do segundo harmônico gerado em cristal BBO tipo I com 300 μm de espessura.

A obtenção de uma alta energia por pulso para o campo em 390 nm é de grande importância dada a natureza do processo de conversão utilizado. Como visto no capítulo 3, o processo utilizado envolve a aniquilação de dois fótons de 390 nm para geração de um fóton em 780 nm e outro em 260 nm. Desta forma, o campo em 390 nm fornece energia para geração do novo campo em 260 nm e para amplificação do campo em 780 nm. Tal como nos processos de amplificação paramétrica (5, 54) um fóton de 780 nm induz a “emissão” simultânea de um fóton em 780 nm e 260 nm a partir de um nível virtual criado pela “absorção” de dois fótons do campo em 390 nm. Além disso, o processo é quadrático com a intensidade do campo em 390 nm.

5.1.2 Sistema de alinhamento do guia de onda e injeção do gás.

A técnica de conversão paramétrica implementada neste trabalho, consiste basicamente da propagação de pulsos lasers ultracurtos no interior de um guia de onda oco constituído por um capilar de vidro dentro do qual têm-se um gás nobre sob pressão controlada para obtenção do casamento de fase. Desta forma, uma etapa crucial desta implementação foi o desenvolvimento de um sistema de suporte para o capilar (guia de onda) tal que pudesse ser realizado o alinhamento do mesmo e a injeção do gás argônio sob pressão controlada. Os capilares utilizados em nosso trabalho possuem diâmetro externo igual a 1.2 mm e diâmetro interno igual a 150 μm ou 125 μm (Fig.(5.2)).

Figura 5.2 – a) Capilar de vidro utilizado como guia de onda dielétrico de núcleo oco no sistema de conversão de frequência; b) Imagem do diâmetro interno ($2a$) do capilar.

Com esta finalidade, foi desenvolvido um sistema de suporte hermeticamente fechado para o capilar com acesso para os feixes laser através de janelas ópticas e conexões para geração de vácuo e injeção do gás argônio. Tal suporte foi acoplado a um sistema de translação XY para o alinhamento transversal do guia de onda. Devido ao pequeno diâmetro externo da fibra (1.2 mm) a mesma foi inserida em um capilar de

vidro maior com diâmetro interno 1.2 mm e diâmetro externo igual a 6 mm. Este capilar auxiliar tem como principal função manter o guia de onda reto, dando sustentação física, e facilitar a vedação do sistema devido ao seu maior diâmetro externo. Na figura a seguir são apresentadas uma ilustração esquemática juntamente com algumas fotos do sistema de acoplamento.

a)

b)

continua

continuação

c)

Figura 5.3 – a) Esquema ilustrativo do sistema de suporte para o guia de onda; b) e c) Imagens do sistema implementado para alinhamento do guia de onda e injeção do gás.

Como pode ser visto nas Fig.(5.3.b) e Fig.(5.3.c) um tubo de inox extensor foi utilizado para posicionar a janela óptica a uma distância segura do foco de forma que a mesma não fosse danificada. Uma conexão foi feita na parte lateral do suporte para geração do vácuo e injeção do gás como pode ser visto na Fig.(5.3.b). Como janelas ópticas foram utilizadas lâminas de quartzo com espessura de 250 μm . A pequena espessura da janela óptica e a baixa não linearidade do material que a constitui são importantes para evitar distorções temporais e espaciais dos feixes de entrada. Tais lâminas foram coladas a um suporte adaptado para que o ângulo de incidência do feixe laser nas mesmas fosse aproximadamente igual ao ângulo de Brewster para diminuir as perdas por reflexões de Fresnel. Após a montagem deste sistema foram realizados testes de evacuação do sistema utilizando uma bomba de vácuo mecânica tendo sido obtido um vácuo da ordem de 10^{-2} torr, o que indica a ausência de grandes

vazamentos no sistema. Testes de injeção do gás argônio sob pressão controlada foram realizados na sequência.

A etapa seguinte da implementação da técnica de conversão consistiu da implementação do aparato óptico para acoplamento dos feixes em 780 nm e 390 nm simultaneamente com a sobreposição temporal dos mesmos no guia de onda. Na seção seguinte serão apresentados os detalhes da integração deste aparato óptico com o sistema de alinhamento e injeção de gás no capilar descrito acima.

5.1.3 Aparato óptico para acoplamento e sobreposição temporal dos feixes *pump* e *idler* no guia de onda.

O aparato óptico implementado é constituído principalmente das duas partes descritas a seguir:

1. **Linha de atraso:** o feixe fundamental (780 nm) é separado inicialmente em dois feixes tais que, um é utilizado como campo *idler* em 780 nm e o outro é utilizado para geração do campo *pump* em 390 nm por dobramento de frequência no cristal BBO. Os percursos percorridos pelos dois feixes devem ter o mesmo comprimento para que os pulsos sejam superpostos temporalmente no interior do capilar.
2. **Acoplamento no capilar:** os dois feixes são independentemente acoplados no capilar através de lentes convergentes montadas em um sistema de posicionamento xyz. Este controle individual é importante dada a obtenção do acoplamento de ambos feixes no modo fundamental da fibra. Dados os diferentes comprimentos de onda dos feixes *pump* e *idler*, a utilização de diferentes comprimentos focais também é necessária para a obtenção do acoplamento de ambos feixes no modo fundamental (EH_{11}).

Após a montagem deste aparato óptico, o mesmo foi integrado com o sistema de suporte do guia de onda como mostrado na Fig.(5.4).

a)

b)

Figura 5.4 – a) Aparato experimental para conversão de frequência em capilar de vidro preenchido com gás argônio; b) Imagem do aparato óptico para sobreposição espacial e temporal dos feixes *pump* e *idler* no capilar.

Como pode ser visto na Fig.(5.4.a), o feixe de saída do sistema amplificado é dividido em duas réplicas através de um divisor de feixes (razão $\frac{1}{4}$) para geração dos campos *pump* (390 nm) e *idler* (780 nm). Uma linha de atraso é introduzida no percurso do feixe responsável pela geração do pulso em 390 nm para que seja feita a sobreposição temporal com o pulso em 780 nm (*idler*) na entrada do capilar. Devido à geração de segundo harmônico utilizada ser do tipo I, a polarização do campo gerado em 390 nm é perpendicular à polarização do campo fundamental. Desta forma uma lâmina birrefringente de meia onda para 780 nm foi introduzida no caminho do feixe responsável pela geração do segundo harmônico. Sendo assim, o campo em 390 nm é gerado com a mesma polarização do feixe fraco em 780 nm (*idler*). Como o meio gasoso é isotrópico, é necessário que os campos envolvidos tenham a mesma polarização para que o processo de conversão de frequência ocorra. Devido à alta intensidade remanescente do campo forte em 780 nm após a geração de segundo harmônico, foram utilizadas quatro reflexões em espelhos dielétricos para 390 nm para uma completa filtragem do feixe em 780 nm. Um aspecto importante da montagem é a obtenção da propagação colinear dos dois feixes para que ambos sejam acoplados no guia de onda. Para isto, um espelho dicróico depositado em um substrato de vidro BK7 de 1 mm foi inserido no caminho do feixe *idler* de forma que este fosse transmitido e o feixe *pump* fosse refletido. Desta forma, os dois feixes puderam ser combinados em uma mesma direção de propagação.

Para o acoplamento dos feixes no interior da fibra, diferentes comprimentos focais foram testados tendo sido obtidos melhores resultados utilizando lentes de foco igual a 40 cm para o feixe em 780 nm e foco 70 cm para o feixe em 390 nm. Para que haja guiamento no capilar, é necessária a realização de um acoplamento por meio de uma focalização suave através da utilização de focos longos. Desta forma o feixe pode ser guiado por reflexões rasantes na parede interna do capilar de vidro como discutido no capítulo 3. Existe, porém, uma limitação em relação ao maior comprimento focal a ser utilizado associada à razão entre a cintura do feixe na posição focal e o diâmetro do capilar sendo utilizado. Realizada a montagem do sistema, foram feitas medidas da eficiência de acoplamento para capilar de 150 μm de diâmetro interno com comprimento igual a 30 cm. Estas medidas foram realizadas após ter sido feito vácuo

no sistema para evitar distorções espaciais do feixe devido à ionização gerada pela focalização no ar na entrada do capilar. Foram obtidas transmissões iguais a 40% para o feixe em 390 nm e 50% para o feixe em 780 nm. Uma maior transmissão deveria ser esperada para o feixe em 390 nm segundo a Eq.(3.3), caso porcentagens iguais dos dois feixes fossem acopladas ambas no modo fundamental. A menor transmissão observada para o feixe em 390 nm indica que uma menor porcentagem do mesmo foi acoplada no modo fundamental, que corresponde ao modo guiado com menor atenuação segundo a Eq.(3.3). Este menor acoplamento no modo EH_{11} para o feixe em 390 nm se deve provavelmente a distorções do feixe devido a inomogeneidades no cristal BBO. Para ambos os feixes, foram observados a uma certa distância da saída do capilar, perfis transversais aproximadamente gaussianos o que indica que os mesmos foram acoplados com eficiência no modo híbrido fundamental EH_{11} . Na Fig.(5.5) são apresentadas a imagem do modo do feixe em 390 nm na saída do capilar e uma imagem lateral do capilar com os feixes *pump* e *idler* acoplados onde pode-se ver que a propagação ocorre somente no capilar interno (guia de onda).

a)

b)

Figura 5.5 – a) Modo do feixe em 390 nm na saída do capilar; b) Imagem lateral do capilar com feixes *pump* e *idler* acoplados.

Tendo sido realizados os testes iniciais descritos acima, foi dado início à geração e caracterização espectral e temporal do pulso em 260 nm pelo processo de mistura de

quatro ondas. Os resultados obtidos e análise dos mesmos estão apresentados nas seções que seguem.

5.1.4 Sistema de caracterização temporal dos pulsos em 260 nm: Técnica FROG por autodifração

Para caracterização temporal dos pulsos gerados em 260 nm foi implementada a técnica FROG por autodifração (*Self-diffraction FROG*) baseada no efeito não linear Kerr óptico (22). Esta técnica foi implementada devido à não aplicabilidade da técnica FROG por geração de segundo harmônico a região espectral do ultravioleta profundo. A técnica FROG por autodifração é baseada na geração de uma grade de índice de refração devido ao padrão de interferência gerado pelo cruzamento de dois feixes (réplicas do mesmo pulso ultracurto) em um meio com não linearidade de terceira ordem $\chi^{(3)}$ (22). Caso o pulso ultracurto possua intensidade de pico suficiente, o índice de refração do material pode ser alterado devido à não linearidades de terceira ordem e passa a ser dependente da intensidade tal como descrito pela Eq.(5.1).

$$n = n_0 + n_2 I \quad (5.1)$$

em que n_0 é o índice de refração linear, n_2 é o índice de refração não linear e I a intensidade. Durante o intervalo temporal de superposição das duas réplicas do pulso a ser caracterizado, uma grade de intensidade é gerada devido a um processo de interferência óptica como ilustrado na Fig.(5.6).

Figura 5.6 – Padrão de interferência gerado devido ao cruzamento de dois feixes laser.

Desta forma, devido à dependência do índice de refração com a intensidade, será gerado um perfil de índice de refração no material similar ao padrão de interferência. Sendo assim, na direção transversal de propagação dos feixes, é formada uma grade de índice de refração que ocasiona a difração dos dois feixes incidentes. Pelo fato de os feixes serem constituídos de pulsos ultracurtos, os feixes difratados só existirão durante a superposição temporal das réplicas dos pulsos. A Fig.(5.7) fornece um esquema ilustrativo da montagem implementada da técnica FROG por autodifração.

Figura 5.7 – Ilustração esquemática da montagem implementada para caracterização temporal dos pulsos em 260 nm pela técnica FROG por autodifração.

Nesta montagem, as duas réplicas do pulso a ser caracterizado são geradas pela incidência do feixe simultaneamente em dois espelhos independentes, sendo que aproximadamente metade do perfil do feixe é refletida em cada um destes. O atraso temporal é gerado pela fixação de um destes espelhos em um estágio de translação micrométrica acoplado a um motor de passo. As duas réplicas geradas são refletidas em direção a um espelho côncavo que as focaliza em uma lamina de 1 mm de MgF_2 (fluoreto de magnésio). Uma íris é utilizada na entrada da montagem para controle da intensidade do feixe de forma que somente dois feixes difratados sejam observados. Através de uma segunda íris, um dos feixes difratados é selecionado e direcionado a um espectrômetro para obtenção do traço FROG.

Um compressor baseado em par de prismas (55) foi montado entre o sistema de geração e o sistema de caracterização para compressão temporal dos pulsos gerados em 260 nm. Através de uma montagem tal como a mostrada na Fig.(5.8), a dispersão de atraso de grupo (DAG) positiva, presente em um pulso ultracurto, pode ser removida devido aos diferentes caminhos ópticos percorridos pelas diferentes frequências (55). Caso o alargamento temporal do pulso seja causado somente por DAG, o pulso pode ser comprimido à duração temporal mínima possível associada à sua largura espectral. Nesta montagem, o ângulo dos prismas é ajustado para o ângulo de desvio mínimo. Através da translação do segundo prisma de forma que o ângulo de incidência não seja modificado, a quantidade de DAG negativo introduzida ao pulso pode ser controlada obtendo-se assim a máxima compressão possível, limitada por distorções de ordem superior.

Figura 5.8 – Compressor temporal por arranjo com par de prismas para compressão temporal dos pulsos em 260 nm.

Para o compressor implementado em nossa montagem, foram utilizados prismas de quartzo separados por uma distância de aproximadamente 13 cm. Os vértices com ângulos iguais a 63° foram utilizados nesta montagem. O segundo prisma foi montado sobre um estágio de translação para controle da compressão temporal do pulso. Na Fig.(5.9) é apresentada uma imagem do sistema de compressão e caracterização temporal integrados. Desta forma, a duração temporal do pulso em 260 nm pôde ser monitorada em função da posição do segundo prisma.

Figura 5.9 – Compressor temporal por par de prismas e sistema de caracterização temporal baseado na técnica FROG por autodifração.

A implementação da técnica FROG por autodifração e do compressor temporal por par de prismas foram de extrema importância para a caracterização temporal dos pulsos gerados em 260 nm e para a obtenção durações temporais inferiores a 30 fs. Os resultados da geração e caracterização dos pulsos ultracurtos em 260 nm, juntamente com discussão detalhada dos mesmos, estão apresentados na seção seguinte.

5.2 Caracterização espectral e temporal dos pulsos centrados em 260 nm: resultados e discussões.

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos durante a implementação da técnica de conversão de frequência em capilares preenchidos com gás argônio para geração de terceiro harmônico pelo processo de mistura de quatro ondas. Como dito anteriormente, o principal processo investigado foi a geração de pulsos centrados em 260 nm pelo processo de mistura de quatro ondas envolvendo pulsos centrados no comprimento de onda fundamental do laser (780 nm) e seu segundo harmônico (390 nm). Inicialmente serão apresentados e discutidos os resultados da investigação da dependência da intensidade espectral do pulso gerado em 260 nm em função da pressão do gás argônio nos capilares de diâmetros internos 125 μm e 150 μm . Na sequência, serão apresentados os resultados da caracterização temporal dos pulsos em 260 nm através da técnica FROG por autodifração e as menores durações temporais obtidas através do compressor temporal por par de prismas implementado.

5.2.1 Dependência da intensidade espectral do terceiro harmônico (260 nm) em função da pressão do gás argônio: obtenção de casamento de fase.

Como descrito anteriormente, foram utilizados como campos *idler* (ω_1) e *pump* (ω_2) pulsos centrados em 780 nm (comprimento fundamental do laser) e em 390 nm, respectivamente, tendo sido o campo *pump* obtido a partir da geração de segundo harmônico dos pulsos fornecidos pelo sistema laser. Desta forma, sendo $\omega_2 = 2\omega_1$, e a nova frequência gerada dada por $\omega_3 = 2\omega_2 - \omega_1$, o pulso gerado corresponde ao terceiro harmônico do comprimento de onda fundamental do laser $\omega_3 = 3\omega_1$. Tendo sido implementado o sistema de conversão, foram realizadas inicialmente medidas da intensidade espectral do terceiro harmônico gerado em função da pressão do gás

argônio no interior do capilar. Para esta caracterização foram utilizados capilares com diâmetros internos iguais a 125 μm ($L = 15\text{ cm}$) e 150 μm ($L = 30\text{ cm}$). Em ambos os casos foi obtido acoplamento de grande porcentagens dos feixes incidentes no modo híbrido fundamental EH_{11} , tendo sido observado o feixe gerado em 260 nm também no modo EH_{11} . Sendo assim, foram utilizadas, para comparação com os resultados obtidos, as previsões teóricas apresentadas no capítulo 3, nas quais todos os campos envolvidos foram considerados propagando-se no modo fundamental. A Fig.(5.10) mostra a dependência da intensidade espectral do terceiro harmônico gerado em função da pressão do gás argônio para a uma fibra com diâmetro interno de 125 μm e comprimento igual 15 cm. O espectro do pulso de terceiro harmônico foi medido utilizando-se um espectrômetro compacto OceanOptics modelo HR4000 (intervalo espectral: 200 – 600 nm) e uma íris para controle da potência acoplada no espectrômetro. Devido a alta potência do feixe foi utilizada uma reflexão de aproximadamente 5% da potência total (substrato de vidro BK7) para realização da medida.

Figura 5.10 – Dependência espectral do terceiro harmônico gerado em função da pressão do gás argônio para capilar com $2a = 125\text{ }\mu\text{m}$ e $L = 15\text{ cm}$.

Durante a realização destas medidas foram obtidas porcentagens de transmissão iguais a 30% e 40%, respectivamente, para os feixes em 390 nm e 780 nm. As medidas foram realizadas em intervalos de pressão de 10 torr utilizando-se um barômetro analógico. Como pode-se observar da Fig.(5.10), ocorre uma geração mais intensa na faixa de pressão situada entre 40 e 120 torr, com pico de intensidade em 90 torr. Uma geração menos intensa é observada entre 130 e 190 torr com pico de intensidade em 160 torr. Em ambas faixas de pressão, o perfil espacial do feixe gerado se encontra no modo fundamental EH_{11} . A Fig.(5.11) mostra a dependência com a pressão especificamente para o comprimento de onda igual a 260 nm, juntamente com a curva de eficiência em função da pressão calculada a partir da Eq.(3.11).

Figura 5.11 – Medida experimental e previsão teórica da intensidade gerada em 260 nm para capilar com $2a = 125 \mu\text{m}$ e $L = 15 \text{ cm}$ em função da pressão do gás argônio.

A intensidade gerada em 260 nm medida em função da pressão apresenta claramente um pico intenso em 90 torr e pequenas oscilações com picos em 160, 220 e 280 torr. Devido ao fator p^2 presente na Eq.(3.11), a máxima eficiência de geração ocorre em uma pressão um pouco acima da pressão de casamento de fase devido à dependência quadrática do sinal macroscópico gerado com a pressão do gás

(densidade de emissores). O valor esperado para a pressão em que ocorre a máxima eficiência do processo para estes parâmetros do capilar é igual a 87 torr, o que está de grande acordo com pressão com valor em torno de 90 torr obtida experimentalmente. Além disso, foi observada uma grande concordância entre a curva de eficiência calculada segundo a Eq.(3.11) e a curva experimental para a eficiência em função da pressão. Como pode ser visto na Fig.(5.11) os picos secundários de geração previstos teoricamente também foram observados nos dados obtidos. Estes picos secundários de intensidade observados em 160, 220 e 280 torr, correspondem a pressões tais que o comprimento do capilar utilizado (15 cm) corresponde a múltiplos do comprimento de coerência para o desbalanço de fase Δk para esta dada pressão. A Fig.(5.12) mostra a dependência da intensidade espectral do terceiro harmônico gerado em função da pressão do gás argônio para a uma fibra com diâmetro interno de 150 μm e comprimento igual 30 cm.

Figura 5.12 – Dependência espectral do terceiro harmônico gerado em função da pressão do gás argônio para capilar com $2a = 125 \mu\text{m}$ e $L = 15 \text{ cm}$.

Uma geração mais intensa ocorre na faixa de pressão situada entre 35 e 85 torr com pico de intensidade em 60 torr, que corresponde a faixa de pressão em torno da pressão de casamento de fase. Uma geração menos intensa é observada entre 100 e 140 torr com pico de intensidade em aproximadamente 120 torr. Em ambas faixas de pressão o feixe do terceiro harmônico foi gerado no modo fundamental EH_{11} . A Fig.(5.13) mostra os dados selecionados para o comprimento de onda de 260 nm juntamente com a previsão teórica.

Figura 5.13 – Medida experimental e previsão teórica da intensidade gerada em 260 nm para capilar com $2\alpha = 150 \mu\text{m}$ e $L = 30 \text{ cm}$ em função da pressão do gás argônio.

Pode-se observar novamente a concordância entre a pressão para a qual ocorre a máxima eficiência de geração com o valor esperado segundo a curva prevista pela Eq.(3.11). Porém, outros aspectos da curva de eficiência em função da pressão não foram reproduzidos para o capilar de $150 \mu\text{m}$ com $L = 30 \text{ cm}$. Como pode-se observar, não houve concordância entre as larguras do “pico” de máxima eficiência em torno da pressão de casamento de fase e entre as posições dos máximos secundários. Neste caso foi observada uma maior largura do pico em torno da pressão de casamento de fase e os máximos secundários localizados em pressões maiores do que as previstas para o cálculo realizado considerando $L = 30 \text{ cm}$. Como discutido no capítulo 3, para

um mesmo diâmetro interno do capilar, o pico de máxima eficiência de conversão (em função da pressão) apresenta uma maior largura para menores comprimentos de interação e os máximos secundários são deslocados para pressões mais altas. Sendo assim, calculamos a curva de eficiência em função da pressão supondo menores comprimentos de interação até que a largura do pico de máxima eficiência apresentasse uma melhor concordância com o medido experimentalmente. Uma melhor concordância, tanto da largura do pico principal de geração quanto da posição dos primeiros dois picos secundários foi obtida supondo $L = 20$ cm como mostra a Fig.(5.14).

Figura 5.14 – Medida experimental da intensidade gerada em 260 nm em função da pressão do gás argônio para capilar com $2a = 150 \mu\text{m}$ e $L = 30$ cm e previsão teórica considerando $L = 20$ cm.

Desta forma, observada esta melhor concordância podemos inferir que neste caso o processo de geração ocorreu em um comprimento de interação efetivo menor ($L_{EF} \sim 20$ cm) que o comprimento do capilar ($L = 30$ cm). Uma possível explicação para isto seria o fato de devido ao maior comprimento da fibra neste caso, ter ocorrido a presença de uma pequena curvatura. A presença de tal curvatura no guia de onda, ocasionaria a superposição dos modos dos feixes incidentes em um comprimento menor que o comprimento total do capilar utilizado gerando, portanto, um menor

comprimento de interação efetivo. Sendo assim, a realização de um alinhamento em uma posição intermediária do capilar talvez seja necessária quando capilares com longo comprimento forem utilizados.

Na Fig.(5.15) são apresentados os espectros gerados na pressão de máxima eficiência de geração selecionados a partir da Figs.(5.10) e (5.12). Como discutido no capítulo 3, uma das principais vantagens da geração de pulsos ultracurtos no ultravioleta profundo utilizando a técnica implementada neste trabalho, consiste da obtenção de largas bandas de casamento de fase. Desta forma, podem ser obtidos pulsos no ultravioleta profundo com durações temporais iguais ou menores que as dos pulsos incidentes mesmo que estes possuam durações temporais menores que 30 fs (56).

Figura 5.15 – Espectros do pulso centrado em 260 nm gerado na pressão onde foi obtida máxima eficiência para: a) $2a = 125\mu\text{m}$ e $L = 15\text{ cm}$ e b) $2a = 150\mu\text{m}$ e $L = 30\text{ cm}$. As pressões de máxima eficiência observadas foram aproximadamente 60 e 90 torr.

Pode ser observado que em ambos os casos, foram geradas largas bandas espectrais do pulso centrado em 260 nm. As larguras espectrais FWHM (*Full Width at Half-Maximum*) geradas foram de 4 nm (Fig.(5.15.a)) e 4.3 nm (Fig.(5.15.b)). Na ausência de distorções da fase espectral tais larguras espectrais suportariam a geração de pulsos com durações temporais de 25 e 22 fs. Um cálculo aproximado para a largura espectral do pulso centrado em 260 nm, gerada na condição de casamento de fase em toda a banda espectral, pode ser feito da seguinte forma: considerando a duração

temporal teoricamente esperada para o pulso de terceiro harmônico gerado considerando as durações temporais limitadas por transformada dos pulsos *pump* (45 fs) e *idler* (35 fs), calcula-se a largura espectral correspondente a esta duração temporal. Conforme a Eq.(3.11), a intensidade do pulso gerado na nova frequência é dada por $I \propto I_{pump}^2 I_{idler}$. Desta forma, utilizando tal dependência e supondo pulsos gaussianos com durações temporais iguais a 45 fs (*pump*) e 35 fs (*idler*) o pulso obtido possui duração temporal igual a 23.5 fs, que é naturalmente mais curto que os pulsos incidentes devido à natureza não linear do processo de geração. A Fig.(5.16) mostra os pulsos *pump* e *idler* utilizados no cálculo e o novo pulso obtido.

Figura 5.16 – Formato temporal do pulso *signal* gerado considerando $I \propto I_{pump}^2 I_{idler}$ e pulsos *pump* e *idler* gaussianos com durações iguais a 45 fs e 35 fs respectivamente.

Um pulso com tal duração temporal, com espectro centrado em 260 nm, corresponde a uma largura espectral de aproximadamente 4.2 nm. A concordância deste valor com os valores obtidos a partir dos espectros apresentados na Fig.15 indica a ocorrência de casamento de fase em toda a banda espectral dos pulsos envolvidos no processo de conversão.

Para realização das medidas até aqui apresentadas, não foi utilizada toda a potência média disponível para o feixe *idler* (~200 mW) para evitar efeitos de modulação de fase cruzada que causam o alargamento espectral do pulso de terceiro

harmônico gerado, como veremos na próxima seção. A presença do efeito de alargamento espectral tornaria inválida a comparação das curvas experimental e teórica para a intensidade gerada no comprimento de onda central (260 nm) em função da pressão. Para as medidas apresentadas nas Figs.(5.10) e (5.12) foram utilizadas 30 mW de potência média para feixe *idler* e 100 mW para o feixe *pump*. Desta forma, em ambas medidas foram observadas baixas taxas de conversão tendo sido obtidas potências médias dos pulsos centrados em 260 nm menores que 2 mW, ou seja, pulsos com energias menores que 2 μ J. Como veremos na seção seguinte, utilizando as potências disponíveis para os pulsos *idler* e *pump* foram obtidas altas taxas de conversão e espectros extremamente largos devido ao processo de modulação de fase cruzada.

5.2.2 Taxa de conversão e alargamento espectral do terceiro harmônico no regime de altas intensidades dos pulsos *idler* e *pump*.

Devido às maiores porcentagens de acoplamento para os feixes *idler* e *pump* obtidas utilizando a fibra de 150 μ m de diâmetro interno ($L = 30$ cm), esta foi utilizada para a obtenção de maiores energias por pulso do terceiro harmônico gerado. Tendo sido realizado um alinhamento cuidadoso do sistema, utilizando potências incidentes dos feixes *idler* (780 nm) e *pump* (390 nm) iguais a 200 mW e 180 mW, respectivamente, as potências medidas após a saída do capilar foram iguais a 98 e 70 mW, o que corresponde a porcentagens de acoplamento de aproximadamente 50% e 40%. A mínima duração temporal do pulso em 780 nm gerado pelo sistema amplificado obtida através da caracterização pela técnica FROG – SHG foi igual a 42 fs. Esta maior duração temporal em relação à duração limitada por transformada correspondente ao espectro (~ 35 fs) se deve à fase cúbica proveniente do compressor de par de grades na saída do sistema amplificado. Pelo fato da largura espectral do pulso de segundo harmônico gerado no cristal BBO (390 nm) corresponder a um pulso com duração no limite de transformada igual a 45 fs acreditamos que o mesmo possua uma duração

temporal muito próxima deste valor, pois como não houve casamento de fase em toda banda espectral do pulso em 780 nm provavelmente não houve transferência da fase cúbica. Nestas condições foram realizadas medidas da potência do terceiro harmônico gerado na pressão de máxima eficiência (90 torr) tendo sido obtida uma potência de aproximadamente 10 mW (10 μ J por pulso). Tal potência corresponde a uma taxa de conversão de aproximadamente 14 % da potência do feixe *pump* (390 nm). Desta forma, pode-se ver que, além da larga banda de casamento de fase que permite a conversão de todo o espectro dos pulsos incidentes, uma alta taxa de conversão pôde ser obtida utilizando esta técnica. Além disso, o feixe gerado possui um ótimo perfil espacial como mostrado na Fig.(5.17).

Figura 5.17 – Imagem do perfil espacial do feixe do terceiro harmônico ($\lambda_{\text{central}} = 260$ nm) gerado no modo fundamental EH_{11} com energia por pulso igual a 10 μ J. Medida feita utilizando capilar com $2a = 150\mu\text{m}$ e $L = 30$ cm.

Como pode ser visto pela Eq.(3.9), a geração com casamento de fase para diferentes combinações de modos transversais dos campos envolvidos no processo de conversão (ω_1 , ω_2 e ω_3) ocorre em pressões distintas. Desta forma, mesmo que uma porcentagem dos feixes *pump* e *idler* seja acoplada em modos de mais altas ordens, na pressão de casamento de fase correspondente aos três campos no modo fundamental EH_{11} , a nova frequência ω_3 somente será gerada com eficiência no modo fundamental. Tal seletividade, que acarreta na geração da nova frequência em um feixe com perfil transversal praticamente gaussiano, se deve à dispersão intermodal da velocidade de propagação no guia de onda e constitui uma das vantagens em relação a conversão

utilizando cristais não lineares. A Fig.(5.18) apresenta o espectro do terceiro harmônico gerado correspondente a energia por pulso de 10 μJ obtida no processo de conversão.

Figura 5.18 – a) Espectro do terceiro harmônico ($\lambda_{\text{central}} = 260 \text{ nm}$) gerado no modo fundamental EH_{11} com energia por pulso igual a 10 μJ . Medida feita utilizando capilar com $2a = 150 \mu\text{m}$ e $L = 30 \text{ cm}$ e pressão do gás argônio igual a 90 torr; b) Perfil temporal do campo obtido a partir da transformada de Fourier do espectro medido.

Pode-se observar na Fig.(5.18) que ocorreu a geração de um espectro extremamente largo ($\sim 10.5 \text{ nm}$ de FWHM) utilizando as potências totais dos feixes *pump* e *idler*. Tal espectro na ausência de distorções da fase espectral, é compatível com a geração de pulsos com duração temporal FWHM de aproximadamente 8 fs. Esta largura espectral equivale a aproximadamente 2.5 vezes o valor da largura espectral esperada para geração com casamento de fase em toda a banda espectral com base nas larguras espectrais dos pulsos *pump* e *idler*, como descrito na seção anterior. Este maior conteúdo espectral é resultado do processo denominado modulação de fase cruzada (do inglês *Cross Phase Modulation* – XPM) (20), sendo resultante de uma não linearidade de terceira ordem ($\chi^{(3)}$). Tal como no processo de automodulação de fase, devido ao efeito Kerr óptico, um alargamento espectral é gerado devido à dependência do índice de refração com a intensidade (54). Por exemplo, um pulso na ausência de distorções da fase espectral, que possua frequência central ω_0 , e se propaga em um meio com índice de refração não linear n_2 e comprimento L , possuirá uma fase e frequência instantâneas descritas pelas seguintes expressões (20):

$$\phi(t) = \omega_0 t - kL = \omega_0 t - \frac{2\pi L}{\lambda_0} n(I) \quad (5.2),$$

$$\omega(t) = \frac{d\phi(t)}{dt} = \omega_0 - \frac{2\pi L}{\lambda_0} \frac{dn(I)}{dt} = \omega_0 - \frac{2\pi L}{\lambda_0} n_2 \frac{d(I)}{dt} \quad (5.3).$$

Sendo assim, o pulso pode sofrer um alargamento espectral caso o termo $d(I)/dt$ seja grande o suficiente para acarretar na geração de frequências que não estavam presentes no pulso inicial. No caso da automodulação de fase, o processo de alargamento espectral é causado pela alta intensidade do próprio pulso ultracurto. No processo de modulação de fase cruzada o alargamento espectral de um pulso centrado em uma dada frequência é causado pela variação do índice de refração causada por um segundo pulso ultracurto co-propagante com o mesmo (20). A larga banda espectral do pulso de terceiro harmônico gerado nas medidas apresentadas na Fig.(5.18) se deve à modulação de fase cruzada induzida sobre o pulso centrado em 260 nm devido aos pulsos *pump* e *idler*. A larga banda espectral dos pulsos de terceiro harmônico gerados na técnica de conversão em capilares preenchidos com gases devido ao processo de modulação de fase é extremamente interessante, devido a possibilidade de geração de pulsos no ultravioleta profundo com durações inferiores a 10 fs (57). Pulsos nesta região espectral com tais durações temporais possuem grande potencial de aplicação em estudos de espectroscopia resolvida no tempo principalmente em sistemas de interesse biológico (50).

A afirmação de que o alargamento espectral se deve ao processo de modulação de fase cruzada, e não ao processo de automodulação de fase pode ser confirmada através da varredura de pressão do espectro do terceiro harmônico gerado. A Fig.(5.19.a). mostra o espectro gerado em função da pressão do gás argônio utilizando um capilar com diâmetro de 150 μm e comprimento igual a 60 cm.

Figura 5.19 – a) Dependência espectral do terceiro harmônico gerado em função da pressão do gás argônio para capilar com $2a = 150 \mu\text{m}$ e $L = 60 \text{ cm}$; b) Espectros selecionados para três diferentes pressões do gás argônio.

Pode-se ver na Fig.(5.19.b). uma grande semelhança entre os espectros gerados próximo a pressão de casamento de fase (58 torr) e em pressões nas quais não há casamento de fase total, e portanto há uma considerável queda da intensidade de terceiro harmônico gerado. Tal comportamento comprova que o alargamento observado se deve ao processo de modulação cruzada e não ao processo de automodulação de fase. Caso o alargamento espectral estivesse associado a este último, teria sido observada uma mudança significativa no formato do espectro gerado dada a dependência quadrática do processo de automodulação de fase com a intensidade do próprio pulso. Sendo assim, concluímos a discussão sobre os resultados associados a taxa de conversão e alargamento espectral dos pulsos centrados de terceiro harmônico gerados pelo processo de mistura de quatro ondas em capilares de vidro preenchidos com gás argônio.

5.2.3 Pulsos gerados em 195 nm pelo processo de mistura de quatro ondas

Durante a caracterização da geração de pulsos em 260 nm, que corresponde ao terceiro harmônico da frequência fundamental do laser, também foi observada a geração de pulsos centrados em 195 nm, que correspondem ao quarto harmônico da

frequência fundamental. Na Fig.(5.20) é apresentado o espectro medido e o perfil temporal de intensidade do pulso correspondente ao mesmo com duração temporal limitada por transformada.

Figura 5.20 – a) Espectro do quarto harmônico da frequência fundamental do laser gerado pelo processo de mistura de quatro ondas com campo *pump* correspondente ao pulso centrado em 260 nm e o campo *idler* correspondente ao pulso centrado em 780 nm; b) Perfil temporal de intensidade do pulso correspondente ao espectro medido com duração limitada por transformada.

Como pode ser visto, um espectro de banda larga centrado em torno de 195 nm foi obtido. A largura FWHM medida diretamente no espectro é igual a 2,2 nm, que corresponde a um pulso com duração limitada por transformada aproximadamente igual a 23,8 fs. A geração dos pulsos gerados em 195 nm está provavelmente associada a um processo cascata, pois a isotropia do meio não permite a geração de quarto harmônico por conversão direta (20, 23). Além disso, a geração do quarto harmônico só é observada na pressão de casamento de fase para geração do pulso intenso 260 nm, o que indica o seu envolvimento no processo de geração do mesmo. Desta forma, esta geração deve estar associada a um processo de mistura de quatro ondas, onde o pulso intenso gerado em 260 nm na pressão de casamento de fase, juntamente com o pulso em 390 nm, age como campo *pump* e o pulso centrado em 780 nm age novamente como campo *idler* em um processo em cascata. Neste processo um fóton de 260 nm e um fóton de 390 nm são aniquilados para a geração de um fóton em 195 nm e um fóton em 780 nm ($3\omega + 2\omega - \omega = 4\omega$). Porém, dado o fato desta pressão não corresponder a pressão de casamento de fase para a geração do pulso em 195 nm através do processo inferido, a eficiência do mesmo é baixa, o que está de acordo com

as baixas intensidades observadas. Este resultado indica a potencialidade da técnica para geração de pulsos ultracurtos centrados em 195 nm utilizando pulsos intensos centrados em 260 nm, 390 nm e 780 nm como campos incidentes e ajustando a pressão do gás para obtenção de casamento de fase para otimização da eficiência deste processo.

5.2.4 Caracterização temporal dos pulsos de terceiro harmônico (260 nm) pela técnica FROG por autodifração.

Medidas de caracterização temporal dos pulsos centrados em 260 nm gerados pela técnica de conversão de frequência em capilares preenchidos com gás argônio foram realizadas utilizando a técnica FROG por autodifração descrita no capítulo 4. Como descrito anteriormente, um compressor de par de prismas também foi utilizado para compensação da dispersão do atraso de grupo (*chirp* linear). Inicialmente foram realizadas medidas sem a utilização do compressor de par de prismas para avaliação da duração temporal na saída do sistema de conversão. A Fig.(5.21) mostra um traço FROG obtido diretamente da saída do sistema de geração juntamente com a curva de autocorrelação e o espectro do pulso de terceiro harmônico. A largura FWHM deste espectro, obtida por meio de um ajuste gaussiano, é igual 4.4 nm. Este valor corresponde a uma duração temporal igual a 22.6 fs na ausência de distorções de fase.

continua

Figura 5.20 – a) Traço FROG por autodifração; b) Espectro do pulso de terceiro harmônico e c) Curva de autocorrelação de intensidade obtida pela integração espectral do traço FROG.

A duração temporal do pulso obtida com base na curva de autocorrelação (Fig.(5.21.c)) supondo um pulso com formato temporal gaussiano, é igual a 75 fs, o que indica a presença de distorção da fase espectral. Devido ao fato de a autocorrelação ter sido muito bem ajustada utilizando uma curva gaussiana, podemos inferir que a distorção da fase espectral provém principalmente da dispersão de atraso de grupo (DAG). Como mostrado no capítulo 4, o traço FROG baseado no processo não linear de autodifração é sensível ao sinal da DAG (*chirp* linear) e portanto, o mesmo pode ser inferido pela visualização do traço FROG (Fig. 4.10). O traço FROG mostrado na Fig.(5.20.a) indica a presença de DAG positiva, ou seja, as frequências menores estão localizadas na parte frontal do pulso e as maiores na parte posterior. Supondo que distorções de mais altas ordens não estejam presentes, o valor da DAG que aumentaria a duração do pulso centrado em 260 nm de 22.6 fs para 75 fs é igual a 586 fs^2 (programa Topticalc - TOPTICA Photonics). Diferentes medidas de caracterização temporal do pulso de terceiro harmônico na saída do sistema, tal como a apresentada na Fig.20, indicaram concomitantemente a presença de uma grande quantidade de DAG positiva. Desta forma, como visto no capítulo 4, foi necessária a implementação de um compressor de par de prismas para obtenção de pulsos do terceiro harmônico com durações o mais próximo possível da mínima duração permitida pelo espectro gerado.

Sendo assim, medidas foram realizadas introduzindo o compressor de par de prismas na saída do sistema de geração. Como visto anteriormente, quanto maior a inserção do segundo prisma no caminho do feixe já distribuído espectralmente (Fig.(5.8)) maior a amplitude da DAG negativa introduzida, podendo inclusive ser maior do que a DAG presente no pulso de entrada. Neste caso, é obtido um pulso na saída do compressor com “chirp” negativo. A Fig.(5.22) apresenta o resultado de um pulso caracterizado em que a inserção do prisma foi tal que a DAG negativa introduzida pelo compressor de par de prismas foi maior que a DAG positiva presente inicialmente no pulso.

Figura 5.21 – a) Traço FROG por autodifração; b) Espectro do pulso de terceiro harmônico e c) Curva de autocorrelação de intensidade obtida pela integração espectral do traço FROG.

A largura espectral FWHM do pulso caracterizado nesta medida foi igual a 3.6 nm, que corresponde a uma duração temporal de 28 fs na ausência de distorções da fase espectral. A duração temporal obtida a partir da autocorrelação supondo um pulso com formato gaussiano é igual a 118 fs. Como pode ser visto através da Fig.(5.22.a), o traço FROG indica a presença de uma DAG negativa. Sendo assim, a inserção do segundo prisma foi tal que uma DAG com sinal contrário e com amplitude maior que a presente no pulso foi introduzida. Supondo a ausência de distorções de mais alta ordem, o valor da DAG presente no pulso caracterizado é de -1160 fs^2 . Tal resultado, nos mostra a possibilidade de utilização do compressor de par de prismas não só para compensar a DAG presente no pulso de saída do sistema de geração, mas também para pré-compensar a DAG a ser acumulada em um elemento óptico dispersivo, como por exemplo uma lente. A amplitude da DAG negativa presente no pulso caracterizado nas medidas apresentadas na Fig.(5.21), corresponde à DAG acumulada na propagação através de 5.5 mm de sílica fundida (quartzo) (programa Topticalc - TOPTICA Photonics). Através das medidas apresentadas na Fig.(5.21) e Fig.(5.22) foi possível ver que a técnica FROG por autodifração permite identificar o sinal da DAG presente no pulso sendo caracterizado, e que foi possível a introdução de uma grande quantidade de DAG negativa através do compressor de par de prismas. Desta forma, o compressor pode ser utilizado para pré-compensar a DAG positiva a ser acumulada em elementos ópticos (lentes, cubetas, janelas ópticas, etc...) de experimentos nos quais o pulso gerado na técnica implementada venha a ser utilizado, tais como experimentos de espectroscopia ultra-rápida.

Através de uma sequência de medidas para diferentes inserções do segundo prisma foram investigadas as durações mais próximas às mínimas durações permitidas pelas larguras espectrais dos pulsos de terceiro harmônico gerados pelo sistema implementado. Na Fig.(5.23) é apresentada uma das caracterizações em que foi obtida a menor duração temporal utilizando o compressor de par de prismas implementado.

Figura 5.22 – a) Traço FROG por autodifração; b) Espectro do pulso de terceiro harmônico e c) Curva de autocorrelação de intensidade obtida pela integração espectral do traço FROG.

A largura espectral FWHM do pulso caracterizado nesta medida foi de 4.9 nm, o que corresponde a uma duração temporal igual a 20.3 fs na ausência de distorções de fase. A duração temporal calculada a partir da curva de autocorrelação é igual a 28.2 fs. Como vimos anteriormente, a presença de DAG no pulso caracterizado pode ser inferida por uma “inclinação” do traço FROG por autodifração. Como pode ser visto na Fig.(5.23.a), o traço FROG obtido não possui a inclinação característica da presença de

DAG. Desta forma, podemos inferir que a distorção de fase presente no pulso corresponde a um termo de mais alta ordem, sendo provavelmente devido a uma fase espectral cúbica. Com base na duração temporal medida (28.2 fs), uma fase cúbica com valor igual a aproximadamente 1050 fs^3 (programa Topticalc - TOPTICA Photonics) estaria presente no pulso supondo esta como única ordem de fase residual. Os pulsos, cujas caracterizações foram até aqui apresentadas, foram gerados em níveis de potência dos feixes incidentes nas quais não houve alargamento espectral devido ao processo de modulação de fase cruzada. Na presença do efeito de alargamento espectral, pulsos de terceiro harmônico com bandas espectrais compatíveis com pulsos com durações temporais menores que 15 fs podem ser gerados. A Fig.(5.24) mostra a caracterização de um pulso de terceiro harmônico gerado na presença do efeito de alargamento espectral. A largura espectral FWHM gerada neste caso foi aproximadamente igual a 9 nm, o que corresponde aproximadamente a um pulso com duração de 10 fs na ausência de distorções de fase.

Continua

continuação

Figura 5.23 – a) Traço FROG por autodifração; b) Espectro do pulso de terceiro harmônico e c) Curva de autocorrelação de intensidade obtida pela integração espectral do traço FROG.

Através da medida da duração temporal em função da inserção do segundo prisma do compressor, uma duração mínima igual a 18 fs foi obtida a partir da curva de autocorrelação. Novamente, como pode ser visto pelo traço FROG obtido, toda a DAG foi removida (traço FROG vertical), e portanto a distorção residual de fase está associada a termos de mais alta ordem. A fase cúbica presente neste caso, supondo a ausência de termos de outras ordens, seria aproximadamente igual a 310 fs^3 (programa Topticalc - TOPTICA Photonics). Mesmo com a presença de uma distorção de fase residual a duração temporal do pulso de terceiro harmônico obtida durante a medida apresentada acima, demonstra a potencialidade do sistema implementado para geração de pulsos com durações inferiores a 20 fs na região do ultravioleta profundo.

A caracterização bem sucedida através da técnica FROG por autodifração demonstra a alta intensidade de pico dos pulsos gerados, dado o fato desta técnica envolver um processo não linear de terceira ordem. A obtenção de pulsos ultracurtos centrados em 260 nm com durações inferiores a 20 fs através da implementação da técnica de conversão de frequência com casamento de fase em capilares preenchidos com gás argônio é de extrema importância, dada a possibilidade de aplicação dos mesmos em experimentos de espectroscopia ultra-rápida com alta resolução temporal.

6 Técnica de controle do perfil temporal de pulsos laser de femtossegundo pela modulação da fase espectral

A habilidade de manipular o perfil temporal de pulsos de femtossegundos através da modulação arbitrária do espectro e fase espectral dos mesmos, deu origem a uma série de novos estudos no campo da óptica de pulsos laser ultracurtos (45, 58-60). Tal manipulação indireta através da modulação das duas grandezas que caracterizam um pulso ultracurto no domínio de frequência (espectro e fase espectral), constitui a base da técnica de controle de formato de pulsos de femtossegundos (*Femtosecond Pulse-Shaping Technique*) (45). Tal técnica encontra, por exemplo, uma de suas principais aplicações nos experimentos de controle coerente da interação da luz com a matéria. Em um experimento de controle coerente, têm-se como objetivo manipular as interferências quânticas em um sistema atômico (61), molecular (62) ou de estado sólido (63), através da modulação do formato temporal de um pulso de femtossegundos interagindo com este sistema. Com esta manipulação, espera-se obter um certo nível de controle de um dado processo dinâmico ocorrendo no sistema sendo investigado.

A manipulação do formato temporal de um pulso ultracurto pode ser realizada através de aparatos ópticos que utilizam diferentes dispositivos para modulação da fase espectral tais como espelhos deformáveis, moduladores espaciais de luz ou moduladores acusto-ópticos (45). Cada um destes dispositivos emprega diferentes mecanismos físicos para modulação da fase espectral, possuindo cada um suas vantagens e desvantagens. Em experimentos anteriores realizados pelo grupo de pesquisa no qual o presente trabalho foi desenvolvido, um sistema baseado em um espelho deformável foi utilizado (64). Porém, devido à sua baixa resolução, não permitiu uma exploração satisfatória da larga banda espectral do laser de femtossegundos com durações inferiores a 30 fs. A implementação do sistema baseado em um modulador espacial de cristal líquido (*Liquid Crystal - Spatial Light Modulator: LC – SLM*) possibilitou um grande aumento na resolução para aplicação da fase espectral. Esta

maior resolução tornou possível um estudo mais preciso da influência da mesma em processos ópticos não lineares sendo investigados, devido à possibilidade de aplicação de fases espectrais mais complexas.

Neste capítulo serão apresentados os aspectos teóricos e resultados experimentais da implementação do sistema de modulação da fase espectral e caracterização de pulsos de femtossegundos com fase modulada. Um sistema de modulação da fase espectral de pulsos ultracurtos foi implementado utilizando como dispositivo de modulação da fase espectral um LC-SLM e após montado, o mesmo foi caracterizado através da técnica FROG por geração de segundo harmônico. Como mostrado no capítulo 4, o resultado proveniente desta técnica de caracterização é denominado traço FROG, e é único para um dado espectro e fase espectral do pulso. Sendo assim, também foi implementada a simulação do traço FROG para comparação com os resultados das medidas experimentais.

A correta implementação e caracterização deste sistema são de grande relevância para a realização de estudos da influência da fase espectral de pulsos de femtossegundos na interação da luz com a matéria. No trabalho apresentado nesta tese em particular, este sistema foi utilizado para investigação da influência da fase espectral em dois processos de conversão de frequência: geração de terceiro harmônico por processo de mistura de quatro ondas em gás argônio e geração de segundo harmônico por um processo de conversão direta em um cristal não linear (Apêndice A). O primeiro estudo está diretamente relacionado com uma das propostas de trabalho desta tese, que consiste da investigação de transferência de fase espectral para pulsos no ultravioleta profundo. Esta proposta consistiu da integração do sistema de modulação da fase espectral de pulsos no infravermelho próximo com a técnica de conversão de frequência em capilar preenchido com gás argônio apresentada no capítulo 5.

6.1 Aplicação de fases espectrais arbitrárias a pulsos de femtossegundos.

Após o advento dos lasers de pulsos ultracurtos (picossegundos e femtossegundos) diversas técnicas de controle de formato do pulso foram desenvolvidas (45). Porém, a mais versátil e que obteve melhores resultados foi a técnica baseada na modulação do pulso no espaço de frequência (espectro e fase espectral) através de um aparato óptico através do qual as frequências do pulso são dispersas espacialmente. Esta técnica se baseia no uso de um sistema óptico em que é gerada a dispersão espacial das frequências do pulso para a aplicação de máscaras de fase e, ou, amplitude, obtendo-se assim a manipulação indireta do pulso no domínio temporal por meio da modulação de seu espectro e fase espectral. A fase espectral de um pulso ultracurto, juntamente com seu espectro, determinam o formato temporal do mesmo por transformada de Fourier. Desta forma a manipulação da fase espectral de uma forma arbitrária possibilita a manipulação indireta do formato temporal de um pulso ultracurto. Determinadas fases espectrais dadas por funções específicas (seno, cosseno, degrau, etc...) podem gerar pulsos com formatos interessantes para estudos da interação da luz com a matéria no regime linear ou não linear. A Fig.(6.1) ilustra o efeito da aplicação de uma fase espectral senoidal no formato de um pulso ultracurto centrado em 800 nm com largura espectral igual a 30 nm.

A aplicação de uma fase do tipo seno com períodos e amplitudes ilustrados na Fig.(6.1) dá origem a um trem de pulsos os quais possuem a mesma duração temporal do pulso original. No caso particular da fase espectral do tipo seno, a separação temporal e a amplitude relativa entre os pulsos gerados dependem respectivamente do período e amplitude da função seno aplicada à fase espectral. O perfil temporal do pulso foi graficado em termos da amplitude da envoltória do campo elétrico.

Figura 6.1 – Efeito sobre o formato temporal de um pulso de femtossegundos devido a aplicação de uma fase espectral do tipo senoidal. Nesta figura foram apresentados o espectro e fase espectral (lado esquerdo) e perfil temporal correspondente (lado direito).

Desta forma é possível observar como diferentes parâmetros de uma mesma função aplicada à fase espectral podem modificar diferentes parâmetros do formato temporal do pulso gerado. Para realização da investigação experimental da influência da manipulação do formato temporal de um pulso ultracurto na interação da luz com a matéria foi implementado um sistema de modulação da fase espectral de pulsos de femtossegundos, como está descrito na seção 6.3.

6.2 Influência da fase espectral na interação não linear da luz com a matéria no regime perturbativo

A manifestação mensurável de efeitos ópticos não lineares no regime perturbativo ocorre na presença de altas intensidades ópticas nas quais os campos elétricos envolvidos são comparáveis, porém ainda muito menores que os campos inter-atômicos como descrito anteriormente. O fato de sistemas lasers de femtossegundos de pequena escala gerarem tais intensidades os tornaram os principais instrumentos para o estudo de processos não lineares de baixas ordens. O surgimento da técnica de controle de formato temporal de pulsos de femtossegundos possibilitou a realização de investigações de processos não lineares em função da fase espectral aplicada ao pulso. Processos ópticos não lineares são fortemente dependentes da amplitude do campo elétrico, sendo portanto extremamente afetados pelo formato temporal do pulso. Os efeitos não lineares de mais fácil observação e mais comumente estudados (20) (regime perturbativo) estão associados às polarizações não lineares, como visto no capítulo 1. Na presença do campo elétrico de alta intensidade dos pulsos lasers ultracurtos estas se tornam significativas, ou seja, comparáveis ao termo linear da polarização. A visualização da influência da fase espectral sobre estes processos se torna mais clara se observarmos as expressões no domínio de frequência para algumas das polarizações não lineares. Na Eq.(6.1) são mostradas as expressões para as polarizações não lineares no domínio de frequência (65) e alguns dos efeitos não

lineares que as mesmas dão origem. Tais equações podem ser escritas supondo-se uma resposta instantânea do meio e que a aproximação *SVEA* seja válida.

- Geração de segundo harmônico, soma e diferença de frequência:

$$P_2(2\omega) \propto \chi^{(2)}(\omega) \left[\int_0^{+\infty} E(\omega + \Omega) \exp[i\varphi(\omega + \Omega)] E(\omega - \Omega) \exp[i\varphi(\omega - \Omega)] d\Omega \right] \quad (6.1)$$

- Absorção de dois fótons:

$$P_3(\omega) \propto \chi^{(3)}(\omega) \left[\int_0^{+\infty} E(\omega + \Omega) \exp[i\varphi(\omega + \Omega)] E(\omega - \Omega) \exp[i\varphi(\omega - \Omega)] d\Omega \right] E(\omega) \quad (6.2)$$

- Geração de terceiro harmônico, mistura de quatro ondas:

$$P_3(3\omega) \propto \chi^{(3)}(\omega) \int_0^{+\infty} E(\omega + \alpha) \exp[i\varphi(\omega + \alpha)] \dots \left[\int_0^{+\infty} E(\omega + \Omega - \alpha) \exp[i\varphi(\omega + \Omega - \alpha)] E(\omega - \Omega - \alpha) \exp[i\varphi(\omega - \Omega - \alpha)] d\Omega \right] d\alpha \quad (6.3)$$

Fica evidente, a partir de tais expressões, a importância da fase espectral do pulso laser ultracurto de excitação na dependência espectral dos efeitos não lineares. Fisicamente, a influência da fase espectral se deve ao fato de que no regime não linear, a resposta do sistema em uma dada frequência ω poder ser devido à interação conjunta entre campos de frequências diferentes (não degeneradas), e portanto, à fase relativa

entre as mesmas passa a ter papel relevante. Obviamente, neste caso é necessário que o campo responsável pela interação possua uma banda espectral larga, como por exemplo, pulsos lasers ultracurtos. Tal situação é ilustrada na Fig.(6.2) para o caso do processo de geração de segundo harmônico por pulso banda larga. A geração de segundo harmônico de um pulso banda larga é mais precisamente descrita por um processo de soma de frequências, do qual o mesmo é um caso particular que ocorre quando as frequências somadas são degeneradas.

Figura 6.2 – Geração de segundo harmônico em frequência ω devido à combinação de frequências não degeneradas.

Para ilustrar de forma mais clara a influência da fase espectral sobre a interação não linear, podemos simular o espectro do segundo harmônico de um pulso de banda larga com diferentes fases espectrais, tais como senoidal e degrau, utilizando a Eq.(6.1). Na Fig.(6.3) são apresentadas as simulações destes espectros para estas diferentes fases espectrais para um pulso com espectro centrado em 800 nm e largura à meia altura igual a 30 nm.

Figura 6.3 – Espectro fundamental e espectro de segundo harmônico gerado devido a fases espectrais: a) constante, b) degrau e c) senoidal.

Pode ser observado que os espectros de segundo harmônico gerado para diferentes fases espectrais (constante, senoidal e degrau) possuem formatos bem diferenciados. Da mesma forma, outros tipos de efeitos ópticos não lineares manifestarão uma dependência espectral, e conseqüentemente temporal, diferenciada para cada tipo de fase espectral imposta ao pulso ultracurto.

6.3 Implementação experimental do sistema de modulação da fase espectral de pulsos de femtossegundos

Nesta seção será descrito o aparato experimental implementado para modulação da fase espectral de pulsos laser de femtossegundos. Também será descrito o método utilizado para calibração do sistema em termos do controle da fase aplicada ao pulso. Por fim serão apresentados resultados da caracterização dos pulsos com fase espectral modulada através da técnica SHG – FROG (*Second Harmonic Generation - Frequency Resolved Optical Gating*).

6.3.1 Aparato óptico do sistema de modulação

A modulação da fase espectral é realizada através de um aparato óptico que distribui espacialmente o espectro do pulso de femtossegundos em uma máscara de fase que, no sistema implementado neste trabalho, é constituída por um modulador espacial de luz de cristal líquido (*Liquid Crystal Spatial Light Modulator: LC – SLM*). A distribuição espacial das componentes espectrais do pulso é realizada através do aparato óptico ilustrado esquematicamente na Fig.(6.4). Este aparato é constituído basicamente de duas grades de difração, dois espelhos planos e dois espelhos cilíndricos dispostos em um arranjo denominado “compressor de dispersão nula” (45).

Neste aparato, as componentes de frequência do pulso são dispersas angularmente pela primeira grade de difração em direção ao primeiro espelho cilíndrico de distancia focal f . A grade de difração e o espelho cilíndrico são separados por uma distancia f de forma que as diferentes frequências, após incidirem no espelho, são refletidas em direções paralelas e focalizadas no plano de Fourier do espelho situado à distancia f do mesmo. Tal situação é ilustrada na Fig.(6.4.b). A máscara de fase é posicionada neste plano de forma a manipular a fase das diferentes componentes espectrais do pulso. Através de um segundo sistema óptico idêntico ao que distribui as

frequências espacialmente ao longo da máscara de fase, o pulso é reconstituído novamente em um único feixe através da recombinação das componentes espectrais. Este segundo sistema é configurado de forma simétrica em relação ao plano de Fourier no qual se encontra a máscara de fase.

a)

b)

Figura 6.4 – a) Aparato experimental para controle do formato do pulso através da modulação da fase espectral; b) Focalização dos feixes correspondentes a diferentes frequências no plano em que o SLM é posicionado.

Nesta configuração a grade de difração, o espelho cilíndrico e a máscara de fase estão separados pela distancia focal f do espelho cilíndrico. Desta forma, se nenhuma máscara de fase é aplicada, o pulso de saída é idêntico ao pulso de entrada. Nesta situação diz-se que este sistema óptico opera como um compressor temporal de dispersão nula (configuração 4f) (45). A máscara de fase utilizada em nosso sistema é constituída por um modulador espacial de luz de cristal líquido (*Liquid Crystal Spatial Light Modulator: LC-SLM*). O LC-SLM é constituído de uma distribuição linear de pequenas células de cristal líquido postas individualmente entre eletrodos de ITO (*Indium Tin Oxide*), como ilustrado na Fig.(6.5.a).

Figura 6.5 – a) Distribuição linear de células de cristal líquido para manipulação da fase espectral; b) Alinhamento das moléculas de cristal líquido devido à aplicação de um campo elétrico entre os eletrodos de ITO.

A presença de um campo elétrico devido à aplicação de uma diferença de potencial entre os eletrodos gera uma orientação das moléculas de cristal líquido (Fig.(6.5.b), dando origem a uma birrefringência óptica. Através desta birrefringência induzida é possível controlar a fase adquirida por uma frequência transmitida por uma

dada célula com parâmetro de controle dado pela voltagem aplicada. Por exemplo, se para uma dada voltagem V a alteração do índice de refração no eixo da polarização do campo com comprimento de onda λ é igual $\Delta n(V)$, e o mesmo propaga uma distância z na célula de cristal líquido, a fase total acumulada é dada por:

$$\varphi(\lambda) = k z = \frac{2\pi}{\lambda} (n + \Delta n) z ; \quad \Delta\varphi(\lambda) = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n(V) z \quad (6.4)$$

Desta forma, pode-se aplicar individualmente um dado valor de voltagem em cada um desses pixels e controlar individualmente o acréscimo de fase sofrido pela componente espectral que se propaga pela célula que constitui o dado pixel.

6.3.2 Calibração do controle da amplitude da fase aplicada pelo LC -SLM

A implementação e caracterização do sistema da modulação da fase espectral foi inicialmente realizada utilizando somente um sistema oscilador Ti: safira. O sistema inicialmente implementado era constituído de duas grades de difração de 1200 l/mm, ambas montadas sobre estágios de translação micrométricos, dois espelhos cilíndricos dielétricos com distância focal f igual a 30 cm e um LC - SLM de 640 pixels (*SLM-640, CRI*). Inicialmente foi realizada a calibração da fase imposta pelas células de cristal líquido em função da voltagem aplicada. No sistema LC – SLM utilizado em nossos experimentos, somente campos com polarização horizontal têm sua fase alterada. Esta situação corresponde a campos com polarização no eixo x ilustrado na Fig.(6.5). Com base neste fato, o arranjo óptico apresentado na Fig.(6.6) foi montado para obtenção da fase introduzida em função da voltagem aplicada.

Figura 6.6 – Montagem experimental para calibração da mudança de fase em função da voltagem aplicada.

A calibração feita através deste método é baseada no seguinte mecanismo: um feixe inicialmente polarizado linearmente a 45° em relação ao eixo horizontal do SLM, terá seu estado de polarização alterado ao ser transmitido pelo mesmo em uma situação em que uma dada fase φ esteja sendo aplicada através de uma voltagem V . Dado o fato de somente polarizações horizontais terem sua fase alterada, de acordo com a fase φ aplicada o estado de polarização do feixe na saída do SLM poderá ser elíptico, circular ou linear. Através do monitoramento da intensidade transmitida pelo polarizador após o SLM, conforme apresentado na Fig.(6.6), a fase aplicada pode ser obtida. Para ilustrar como é feito o cálculo da fase aplicada em função da intensidade transmitida imaginemos um campo E_0 com polarização inicial a 45° em relação ao eixo horizontal do SLM dado da seguinte forma:

$$\vec{E}_0 = E_0 \exp(i\omega t) (\vec{x} + \vec{y}) \quad (6.5)$$

em que $\vec{x}$ e $\vec{y}$ são as direções paralela e perpendicular ao eixo horizontal do SLM. Após este campo ser transmitido através do SLM e acumular uma fase φ na componente $\vec{x}$ (eixo de modulação do SLM) o campo na saída tem a forma:

$$\vec{E}_0 = E_0 \exp(i\omega t) [\exp(i\varphi) \vec{x} + \vec{y}] \quad (6.6)$$

Através da parte real deste campo podemos calcular a intensidade transmitida através de um segundo polarizador com eixo de transmissão paralelo à polarização do campo na entrada do SLM, sendo esta dada por:

$$I = I_0(1 + \cos \varphi)^2 \quad (6.7)$$

em que I_0 é a intensidade do campo antes do segundo polarizador. Esta medida foi realizada monitorando a intensidade espectral transmitida em função da voltagem aplicada ao LC - SLM. A faixa total de voltagem aplicada aos eletrodos é dividida em 4096 níveis (*counts*). Portanto, o controle é feito através da aplicação de um dado nível entre 0 e 4095. Variando o nível de voltagem entre 0 e 4095 e monitorando o espectro transmitido através da montagem ilustrada na Fig.(6.7) foi obtido o resultado mostrado na Fig.(6.7). Na Fig.(6.7.a) é apresentado o espectro do feixe laser utilizado para a calibração.

Figura 6.7 – a) Espectro do feixe laser utilizado para calibração do SLM; b) Intensidade transmitida em função do nível de voltagem aplicado ao SLM.

Selecionando a curva de transmissão para o comprimento de onda central do laser Ti: safira (780 nm), e calculando a fase aplicada em função do nível de voltagem temos as curvas mostradas na Fig.(6.8.a).

Figura 6.8 – a) Curva de intensidade transmitida para o comprimento de onda de 780 nm; b) Fase calculada a partir da curva de transmissão utilizando a Eq.(6.7).

Podemos observar na Fig.(6.8.b) que somente a partir do nível 500 ocorre uma variação significativa da fase adquirida pelo campo em função da voltagem aplicada. Outro aspecto importante é que entre os níveis 500 e 1900 existe uma significativa alteração da fase com o nível de voltagem aplicado e a partir do nível 1900 observa-se claramente um regime de saturação. Neste intervalo final ocorre apenas uma pequena variação da fase. Desta forma, apenas o intervalo de níveis de voltagem que geram variação significativa da fase foi utilizado. Mais especificamente foi utilizado o intervalo de nível de voltagem aplicada entre 500 e 1950, que equivale a um intervalo da amplitude da fase imposta que varia de 0 a 4π radianos.

6.4 Caracterização dos pulsos formatados através da técnica SHG -FROG

Para caracterização dos pulsos com fase espectral modulada foi utilizada a técnica de caracterização SHG -FROG, inicialmente descrita no capítulo 4 em que foi visto que a grandeza a ser medida consiste, basicamente, de um espectrograma do pulso (22). Isto é feito através da medida espectralmente resolvida de um sinal proveniente de algum processo não linear em uma montagem do tipo interferométrica, tal como na auto-correlação de intensidade (22). O ponto crucial da técnica é que o traço FROG é único para um dado espectro $S(\omega)$ e fase espectral $\varphi(\omega)$ do pulso (22), ou seja, não há ambiguidades na geração de traços FROG a partir de diferentes espectros e fases espectrais (22). Apesar de ter sido utilizado o programa de reconstrução do traço FROG na caracterização do pulso na saída do sistema laser amplificado Ti: safira, no caso da aplicação de fases complexas através do sistema de modulação optamos por realizar a simulação dos mesmos. Tal simulação foi feita para comparação com os resultados experimentais e propiciou um entendimento mais profundo de como o traço FROG é determinado pelas propriedades do pulso de femtossegundos no domínio de frequência e do tempo. A seguir será apresentada a descrição matemática de como o traço SHG-FROG é gerado. Os passos apresentados nesta descrição foram utilizados para simulação do traço SHG-FROG. Matematicamente o traço FROG pode ser descrito da seguinte forma:

- 1 – O campo do segundo harmônico total gerado no cristal é proporcional à polarização não linear de segunda ordem:

$$\begin{aligned}
 P_2(t) &\propto \chi^{(2)}[E(t) + E(t - \tau)]^2 = \\
 &= \chi^{(2)}\{[E(t)]^2 + 2E(t)E(t - \tau) + [E(t - \tau)]^2\}
 \end{aligned} \tag{6.8}$$

- 2 – Estes três termos dão origem a campos de segundo harmônico com diferentes direções de propagação, estando o traço FROG associado ao segundo termo. Denominando por $\tilde{F}_i(\omega)$ os termos da polarização $P_2(t)$ no espaço de

frequência, estando o índice i ligado à direção do segundo harmônico gerado pelo mesmo, temos:

$$\tilde{F}_1(\omega) = F_1(\omega) \exp[i\varphi(\omega)] = \chi^{(2)}(\omega) \int_{-\infty}^{+\infty} [E(t)]^2 \exp(-i\omega t) dt \quad (6.9)$$

$$\begin{aligned} \tilde{F}_2(\omega, \tau) &= F_2(\omega, \tau) \exp[i\varphi(\omega, \tau)] = \\ &= 2\chi^{(2)}(\omega) \int_{-\infty}^{+\infty} E(t) E(t - \tau) \exp(-i\omega t) dt \end{aligned} \quad (6.10)$$

$$\tilde{F}_3(\omega) = F_3(\omega) \exp[i\varphi(\omega)] = \chi^{(2)}(\omega) \int_{-\infty}^{+\infty} [E(t - \tau)]^2 \exp(-i\omega t) dt \quad (6.11)$$

3 – Desta forma o traço FROG terá a seguinte dependência:

$$\begin{aligned} S(2\omega, \tau) &\propto \chi^{(2)}(\omega) \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{F}_2(\omega + \Omega, \tau) \tilde{F}_2(\omega - \Omega, \tau) d\Omega \right] = \\ &= \chi^{(2)}(\omega) \left[\int_{-\infty}^{+\infty} F_2(\omega + \Omega, \tau) F_2(\omega - \Omega, \tau) \exp[i\varphi(\omega + \Omega, \tau)] \exp[i\varphi(\omega - \Omega, \tau)] d\Omega \right] \end{aligned} \quad (6.12)$$

A partir da Eq.(6.12) o traço FROG esperado para um dado espectro e fase espectral de um pulso pode ser simulado. A comparação entre o resultado da simulação e o resultado experimental foi o parâmetro utilizado para verificar a confiabilidade do sistema de modulação da fase espectral implementado. A simulação do traço FROG foi realizada na linguagem LabView 8.5 visando a comparação com nossos resultados experimentais. A metodologia adotada na implementação deste programa e a comparação entre os resultados experimentais e teóricos obtidos estão apresentados na sequência. A simulação do traço SHG – FROG para um dado campo com espectro de intensidade $S(\omega)$ e fase espectral $\varphi(\omega)$ tem como passo inicial o cálculo do campo elétrico no domínio do tempo através de sua expressão no domínio da frequência. Tal operação é feita através da transformada de Fourier do campo no domínio de frequência:

$$\tilde{E}(\omega) = \sqrt{S(\omega)} \exp[-i\varphi(\omega)] , E(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{E}(\omega) \exp(i\omega t) d\omega \quad (6.13)$$

A partir da expressão para o campo $E(t)$ o termo $\tilde{F}_2(\omega, \tau)$ (Eq.(6.10)) pode ser calculado. Como visto anteriormente o termo $\tilde{F}_2(\omega, \tau)$ corresponde ao termo da polarização não linear $P_2(t)$ no domínio da frequência que dá origem ao campo de segundo harmônico cruzado que carrega a informação sobre a estrutura temporal do pulso. Finalmente, utilizando a Eq.(6.12) o termo $S(2\omega, \tau)$ é calculado a partir de $\tilde{F}_2(\omega, \tau)$, obtendo-se assim o traço SHG-FROG. O termo $S(2\omega, \tau)$ é uma grandeza bidimensional dependente da frequência 2ω do campo de segundo harmônico e do atraso temporal τ entre as réplicas do pulso. Todos os cálculos envolvidos nas etapas descritas para implementação do programa foram feitos numericamente. Após a montagem e alinhamento do sistema de formatação, escolhemos diferentes tipos de fases espectrais com diferentes parâmetros, para serem impostas ao pulso, tendo sido este posteriormente caracterizado com a técnica SHG-FROG. Escolhemos trabalhar com fases espectrais do tipo senoidal, degrau e caixa variando diferentes parâmetros para cada uma. Para todas as fases impostas experimentalmente, foram feitas simulações teóricas do formato temporal do pulso e do traço SHG-FROG esperado para comparação com nossa medida experimental. A seguir são apresentados os resultados teóricos e experimentais obtidos estando estes organizados da seguinte forma:

Organização da apresentação dos resultados:

1 - Fase espectral constante:

2 - Fase espectral senoidal: seno.

continua

continuação

4 - Fase espectral senoidal: cosseno.

5 - Fase espectral degrau – posição degrau: 778 nm, b) 792 nm e c) 808 nm.

continua

continuação

5 – Fase espectral degrau – posição degrau: 792 nm.

6 – Fase espectral degrau – posição degrau: 808 nm.

continua

continuação

7 – Fases espectrais “caixa” centradas em 792 nm – largura: 30 nm.

8 – Fases espectrais “caixa” centradas em 792 nm – larguras: 15 nm.

Continua

conclusão.

8 – Fases espectrais “caixa” centradas em 792 nm – largura: 7 nm.

9 – Fases espectrais “caixa” centradas em 792 nm – largura: 3 nm.

Figura 6.9 – Resultados obtidos da caracterização e simulação dos pulsos de femtossegundos centrados em 790 nm com fase espectral modulada com diferentes perfis e parâmetros.

Os resultados apresentados acima, indicam que houve uma grande concordância entre os traços FROG teóricos e experimentais. Tal concordância foi importante para a confirmação da correta implementação do sistema de modulação da fase espectral, tanto em termos de alinhamento óptico como da implementação dos programas de controle do LC - SLM para aplicação da fase espectral desejada. A linguagem de programação LabView 8.5 foi utilizada para o desenvolvimento dos programas de controle para aplicação das fases espectrais através do SLM. As fases espectrais selecionadas, na maioria dos casos, deram origem a campos com perfis temporais totalmente diferentes do perfil gaussiano gerado pela fase espectral constante. Desta forma, como mostrado anteriormente, pode-se esperar que uma interação não linear seja fortemente modificada através da modulação da fase espectral do pulso de excitação.

Os resultados satisfatórios obtidos na implementação deste sistema foram essenciais para a realização dos estudos de influência da fase espectral de pulsos de femtossegundos em processos de conversão de frequência apresentados neste trabalho, assim como futuros experimentos de controle coerente da interação da luz com a matéria a serem realizados. O domínio do sistema de modulação da fase espectral é de grande importância para correta interpretação dos resultados obtidos nestes estudos.

7 Investigação da transferência de fase espectral para pulsos no ultravioleta profundo

Pulsos ultracurtos na região do ultravioleta abaixo de 300 nm são extremamente empregados em estudos de dinâmica de reações químicas (66). Por exemplo, em experimentos de espectroscopia por emissão de fotoelétrons resolvida no tempo, tais pulsos são usados como pulsos de excitação de elétrons de valência para orbitais não ocupados que desencadeiam reações químicas (67) e também para ejetar elétrons durante o curso de uma reação (66). Para muitos estudos, pulsos com formato temporal modulado são mais interessantes do que os limitados por transformada. Por exemplo, pulsos com formato temporal modulado adequadamente poderiam controlar uma reação química com o objetivo de beneficiar a formação de um dado produto (68). No entanto, a modulação direta de pulsos ultracurtos com durações inferiores a 30 fs nesta região espectral constitui ainda um grande desafio. Tal dificuldade se deve ao fato dos dispositivos de modulação do formato de pulsos tais como moduladores espaciais de luz (SLM) e moduladores acusto-ópticos funcionarem apropriadamente na região do visível e do infravermelho (45).

Uma possível solução para este desafio é a modulação indireta de pulsos no ultravioleta através da transferência de fase espectral do pulso *idler*. Tal técnica foi utilizada por diferentes grupos (69-71) para modulação indireta de pulsos no ultravioleta próximo em processos de soma de frequência em cristais não lineares. Porém tal método, utilizando cristais não lineares, não é aplicável a região do ultravioleta profundo para pulsos com durações menores que 30 fs devido à estreita banda de casamento de fase dos cristais não lineares nesta região espectral. Neste trabalho, realizamos a integração do sistema de modulação da fase espectral de pulsos centrados em 780 nm com o sistema de conversão de frequência em capilares preenchidos com gases, para o estudo da influência da modulação da fase espectral do pulso *idler* (780 nm) no pulso *signal* (260 nm). Primeiramente será apresentada uma breve teoria sobre o processo de transferência de fase espectral no processo de mistura de quatro ondas, em seguida a

montagem experimental utilizada para realização deste estudo e por fim o resultado obtido em nosso trabalho.

7.1 Transferência de fase espectral no processo de mistura de quatro ondas

Nesta seção apresentamos uma breve análise teórica do processo de transferência de fase no processo de mistura de quatro ondas. Como visto anteriormente o processo de mistura de quatro ondas utilizado para geração dos pulsos ultracurtos centrados em 260 nm é do tipo $\omega_3 = \omega'_2 + \omega_2 - \omega_1$, onde ω_1 é uma frequência presente no pulso laser Ti: Safira e ω'_2 e ω_2 são frequências presentes no espectro do pulso de segundo harmônico do pulso laser fundamental. Em um meio cuja resposta não linear é instantânea, e em condições de casamento de fase em toda a banda espectral dos campos envolvidos no processo de conversão de frequência, temos que o campo centrado na nova frequência ω_3 é proporcional a $E_2^2(t)E_1^*(t)$, onde $E_1(t)$ e $E_2(t)$ são os campos elétricos complexos respectivamente nas frequências ω_1 e ω_2 . Desta forma, o campo elétrico da nova frequência ω_3 pode ser descrito no espaço das frequências da seguinte forma (72):

$$\tilde{E}_3(\omega_3) \propto i \iint d\omega'_2 d\omega_2 \tilde{E}_2(\omega'_2) \tilde{E}_2(\omega_2) \tilde{E}_1^*(\omega'_2 + \omega_2 - \omega_3) \quad (7.1)$$

em que $\tilde{E}(\omega) = |\tilde{E}(\omega)| \exp[i\varphi(\omega)]$ corresponde à transformada de Fourier do campo $E(t)$. Considerando $\Omega = \omega'_2 + \omega_2$ e $E_4(t) = E_2^2(t)$, podemos reescrever a Eq.(7.1) como:

$$\tilde{E}_3(\omega_3) \propto i \int d\Omega \tilde{E}_1(\Omega - \omega_3) \tilde{E}_4(\Omega) \quad (7.2)$$

; em que $\int d\Omega$ representa uma integral dupla.

Para simplificação da análise de como ocorre a transferência de fase do pulso *idler* para o pulso *signal*, consideraremos o pulso *pump* quase monocromático. Sendo assim, podemos aproximar o campo $\tilde{E}_4(\omega)$ como sendo dado por uma delta de Dirac na forma $\tilde{E}_4(\omega) = |\tilde{E}_4| \delta(\omega - 2\omega_2)$. Substituindo esta expressão na Eq.(7.2) obtemos que:

$$\begin{aligned} \tilde{E}_3(\omega_3) &\propto i \int d\Omega \tilde{E}_1(\Omega - \omega_3) |\tilde{E}_4| \delta(\omega - 2\omega_2) \\ &= i |\tilde{E}_4| |\tilde{E}_1(2\omega_2 - \omega_3)| \exp[-i\phi_1(2\omega_2 - \omega_3)] \end{aligned} \quad (7.3)$$

Pela Eq.(7.3) vemos que na condição em que o campo *pump* é quase monocromático, a fase espectral do campo *idler* é transferida para o campo *signal*. Desta forma, para que haja a transferência de fase espectral do pulso centrado em 780 nm (*idler*) para os pulsos centrados em 260 nm (*signal*) é necessário que o pulso em 390 nm possua uma largura espectral consideravelmente mais estreita que o pulso *idler*. Caso o contrário, a fase espectral do pulso em 780 nm é suavizada pela convolução com o espectro de banda larga do pulso em 390 nm. Esta convolução é mais acentuada quanto maior a frequência das componentes de Fourier da fase espectral a ser transferida. A proposta inicial para a integração do sistema de modulação da fase espectral dos pulsos no infravermelho (780 nm) com o sistema de geração dos pulsos no ultravioleta profundo (260 nm) apresentado no capítulo 5, era a obtenção da modulação indireta da fase espectral pulsos no ultravioleta profundo (260 nm). Porém, a larga banda espectral do pulso de segundo harmônico gerado pelo cristal BBO disponível para realização do trabalho, acarreta na convolução das componentes de Fourier de alta frequência da fase espectral aplicada ao pulso centrado em 780 nm, não havendo a transferência de fases espectrais arbitrárias para o terceiro harmônico. Para uma visualização mais direta do processo de convolução das componentes de Fourier de alta frequência da fase espectral realizamos a simulação do campo de terceiro harmônico gerado para uma fase senoidal de alta frequência espectral aplicada ao campo *idler*. Esta simulação foi realizada para os casos de um pulso *pump* com banda espectral estreita e banda espectral larga (mesma largura

espectral FWHM do pulso idler). Os resultados obtidos a partir desta simulação são apresentados na Fig.(7.1).

a)

b)

c)

Figura 7.1 – Simulação no domínio de frequência do campo de terceiro harmônico gerado no processo de mistura de quatro ondas descrito no capítulo 5 para: a) Campo *pump* com banda espectral larga e fase espectral constante aplicada ao campo *idler* ; b) Campo *pump* com banda espectral larga e fase espectral senoidal aplicada ao campo *idler* ; c) Campo *pump* com banda espectral estreita e fase espectral senoidal aplicada ao campo *idler*.

Como pode ser visto na Fig.(7.1.b), na situação em que o campo *pump* possui uma banda espectral larga, neste caso igual à do campo *idler*, a fase espectral dada por uma função seno aplicada ao campo no infravermelho não é transferida para o campo

no ultravioleta profundo devido ao efeito de convolução espectral descrito matematicamente pela Eq. (7.1). No entanto, como pode ser visto na Fig.(7.1.c), para o caso do campo de terceiro harmônico gerado a partir do mesmo campo *idler*, porém para um campo *pump* de banda espectral estreita, a transferência da fase espectral é obtida. Portanto, mesmo com a correta implementação do aparato experimental, seria necessária a utilização de um cristal não linear espesso o suficiente para que a largura de banda do segundo harmônico gerado fosse tal que a informação das componentes de alta frequência da fase espectral do pulso *idler* não fosse totalmente eliminada. A análise da interação dos campos *pump* e *idler* no domínio temporal fornece uma visualização direta e intuitiva da razão pela qual as componentes de Fourier de alta frequência da fase espectral do campo *idler* (780 nm) não são transferidas para o campo *signal* (260 nm) como pode ser visto na Fig.(7.2).

Figura 7.2 – Simulação no domínio temporal do campo de terceiro harmônico gerado no processo de mistura de quatro ondas: a) simulação no domínio temporal correspondente aos campos apresentados na Fig.(7.1.b); b) simulação no domínio temporal correspondente aos campos apresentados na Fig.(7.1.c).

Como pode ser observado através da simulação do campo de terceiro harmônico gerado apresentada na Fig.(7.2.a), um campo *pump* com banda espectral larga dá origem a um pulso cuja duração acarreta na sobreposição temporal do mesmo somente com o pulso central do trem de pulsos que constitui o campo *idler* modulado. Nesta situação, o campo de terceiro harmônico gerado é constituído de um único pulso com duração limitada por transformada, o que corresponde, no domínio de frequência, a um campo com fase espectral constante e desta forma a fase espectral senoide do campo *idler* não é transferida. Porém, na situação em que o campo *pump* possui banda espectral estreita, Fig.(7.2.b), o que acarreta na geração de um pulso mais longo no tempo, pode ocorrer a sobreposição temporal entre o campo *pump* e todo o trem de pulsos correspondente ao campo *idler*, dando origem a um campo de terceiro harmônico constituído de um trem de pulsos com mesma periodicidade.

Como visto na Fig.(7.1.c), apesar da fase senoidal ser transferida com a mesma frequência espectral (trem de pulsos com mesma periodicidade temporal), a amplitude da mesma não pode ser transferida totalmente. Isto se deve ao fato dos pulsos laterais do campo *idler* interagirem com uma menor amplitude do campo *pump*. Desta forma, é gerado um campo *signal* constituído por um trem de pulsos cuja relação entre as intensidades dos pulsos laterais e o pulso central é diferente da relação de intensidades do campo *idler*. Como descrito no capítulo 6, esta relação entre as intensidades de pico em um trem de pulsos gerado pela aplicação de uma fase espectral senoide está associada a amplitude desta fase.

Apesar da limitação experimental associada a transferência de fases espectrais arbitrárias, foi realizada uma investigação sistemática na qual diferentes fases foram aplicadas tendo sido observado um resultado extremamente interessante utilizando uma fase espectral dada por uma função degrau com amplitude igual a π radianos. O aparato experimental implementado para este estudo, assim como os resultados obtidos e discussão dos mesmos, estão apresentados nas seções a seguir.

7.2 Aparato experimental

Para investigação da transferência de fase espectral para o pulso gerado no ultravioleta profundo, foi realizada a integração do sistema de modulação da fase espectral (780 nm) com o sistema de conversão de frequência em capilar preenchido com gás argônio. A ideia central do sistema implementado é que apenas a percentagem do pulso em 780 nm, correspondente ao campo *idler* (20%), tenha sua fase espectral modulada. Sendo assim, o sistema de modulação da fase espectral foi introduzido após o separador de feixes no caminho do feixe correspondente ao campo *idler*. A Fig.(7.3) mostra uma ilustração esquemática do aparato experimental resultante da integração dos dois sistemas.

Figura 7.3 – Montagem experimental para estudo da transferência de fase espectral do pulso idler (780 nm) para o pulso signal (260 nm) no processo de mistura de quatro ondas em capilar preenchido com gás argônio.

Como já descrito no capítulo 6, foi utilizado um espelho cilíndrico no aparato do sistema de modulação, o que ocasiona a focalização das componentes espectrais somente no eixo horizontal, deixando inalterada a dimensão vertical do feixe. Desta forma, foi necessária a introdução de um telescópio constituído de uma lente

convergente seguido de uma lente divergente, com focos iguais a 100 e 50 cm, respectivamente, para redução do diâmetro do feixe antes do mesmo ser direcionado ao sistema de modulação. Tal redução foi necessária devido à dimensão vertical do LC-SLM (~ 6 mm) ser menor que o diâmetro do feixe do sistema amplificado *Dragon* (~ 10 mm), o que ocasionava em um corte das extremidades verticais do mesmo. Na ausência do telescópio implementado, era observada uma alteração nas propriedades de focalização do feixe o que não permitia a obtenção de um acoplamento satisfatório no guia de onda (capilar). A única alteração feita no sistema de modulação em relação ao apresentado anteriormente foi a utilização da montagem em um esquema reflexivo, onde um espelho plano é posto no plano de Fourier logo após a máscara de fase do LC-SLM para retro-reflexão do feixe, tal como mostrado na Fig.(7.4).

a)

continua

continuação

b)

Figura 7.4 – a) Esquema ilustrativo do sistema de modulação da fase espectral utilizado no esquema reflexivo; b) Imagem do sistema implementado para investigação da transferência de fase para pulsos no ultravioleta profundo.

O esquema reflexivo utilizado neste estudo apresenta duas vantagens em relação ao sistema apresentado no capítulo 6, que são a garantia automática de um sistema simétrico, o que facilita o alinhamento do sistema, e a obtenção do dobramento da amplitude de modulação devido à dupla passagem pelo LC-SLM. Para caracterização do sistema de modulação montado foram feitas medidas de caracterização temporal pela técnica SHG-FROG. Foram caracterizados inicialmente pulsos sem aplicação de

nenhuma fase pelo LC-SLM, para verificação de quão próximo o sistema se encontra da configuração 4f (fase introduzida nula). Em seguida foram aplicadas uma fase senoidal de amplitude 1.22 radianos e frequência espectral 150 fs, e uma fase degrau de amplitude π radianos centrada no pico do espectro do pulso. Os resultados desta caracterização são apresentados na Fig.(7.5).

continua

Figura 7.5 – Caracterização através da técnica SHG-FROG para pulsos transmitidos pelo sistema de modulação da fase espectral para: a) fase nula aplicada pelo LC-SLM; b) fase senoidal de amplitude 1.22 radianos e frequência espectral 150 fs e c) fase degrau com amplitude π radianos centrada no pico do espectro do pulso.

A partir da caracterização do pulso sem aplicação de fase pelo LC-SLM, foi obtida uma curva de autocorrelação com largura FWHM igual a 64,2 fs, o que corresponde a um pulso de duração temporal igual a 45,4 fs. Este valor se encontra muito próximo ao valor medido diretamente na saída do sistema amplificado (43 fs), apresentada no capítulo 4, indicando que o sistema de modulação se encontra muito próximo à configuração 4f. Além disso, os traços FROG gerados pela aplicação das fases senoidal e degrau estão de acordo com o esperado teoricamente para estes formatos de fase, conforme visto no capítulo 6. Esta prévia caracterização é de extrema importância para a correta interpretação dos resultados obtidos durante os experimentos realizados para a investigação da transferência de fase espectral para os pulsos de femtossegundos no ultravioleta profundo. Na próxima seção, serão apresentados os resultados obtidos no estudo da transferência de fase espectral com o sistema experimental descrito.

7.3 Resultados

Na seção 7.1 foi discutida a necessidade de que o campo *pump* (390 nm) fosse um pulso com largura espectral estreita para que não ocorra uma completa perda da informação da fase espectral imposta ao campo *idler* (780 nm) no processo de geração do pulso *signal* (260 nm) devido a convolução com o espectro do campo *pump*. Inicialmente foram aplicadas fases senoidais com diferentes períodos e amplitudes ao pulso *idler*, não tendo sido observada a geração de um trem de pulsos de 260 nm (FROG por autodifração) como seria esperado caso houvesse a transferência da fase espectral senoidal. Também não foi observada nenhuma modificação no formato do espectro do pulso de terceiro harmônico além da queda da eficiência do processo de forma igual para todo o espectro do terceiro harmônico. Portanto, no caso de fases espectrais senoidais não foi obtida nenhuma indicação da transferência de fase espectral mesmo que de forma parcial. Não tendo sido observada a transferência da fase senoidal, outros formatos de fase foram testados. Resultados interessantes para a fase do tipo degrau com amplitude π radianos. Em nossos resultados foi observado que ao ser aplicada uma fase dada por tal função com o *degrau* posicionado em uma dada frequência do espectro do pulso *idler*, uma depleção centrada em uma dada frequência do espectro do terceiro harmônico foi gerada. A Fig.(7.6) mostra uma sequência de medidas do espectro de terceiro harmônico gerado para o degrau aplicado à fase espectral do pulso *idler* posicionado em diferentes frequências.

Figura 7.6 – Espectros de terceiros harmônico obtido (lado direito) para diferentes posições da função degrau (fase espectral) no espectro do pulso *idler* (lado esquerdo).

Como pode ser visto na Fig.(7.6), a posição da depleção gerada no espectro de terceiro harmônico foi deslocada para diferentes posições conforme a posição da fase degrau aplicada ao campo *idler* foi modificada. Também foi observado que a posição da depleção no espectro de terceiro harmônico foi deslocada para comprimentos de onda menores à medida que a posição do degrau (amplitude π radianos) foi deslocada para comprimentos de onda maiores do campo *idler*. Visando obter um melhor entendimento da origem deste efeito, foi realizada uma sintonia fina da posição da função degrau aplicada à fase espectral do pulso *idler* com a aquisição simultânea do espectro do terceiro harmônico. A Fig.(7.7) mostra o resultado obtido desta medida. Pode-se observar que houve um deslocamento linear da depleção gerada no espectro de terceiro harmônico em função da posição da função degrau na fase espectral do pulso *idler*. Podemos ver novamente que a depleção é deslocada para comprimentos de onda menores no espectro de terceiro harmônico (260 nm) conforme a função degrau se desloca para comprimentos de onda maiores do pulso *idler* (780 nm).

Figura 7.7 – Espectro de terceiro harmônico (gráfico de intensidade) obtido em função da sintonia fina da função degrau aplicada a fase espectral do pulso *idler* centrado em 780 nm (eixo horizontal).

O deslocamento da depleção gerada no espectro de terceiro harmônico em direção oposta ao deslocamento da função degrau na fase espectral do pulso *idler* se deve ao fato do processo de mistura de ondas responsável pela geração do novo campo ser do tipo $\omega_3 = 2\omega_2 - \omega_1$. Sendo assim maiores (menores) frequências do espectro de terceiro harmônico (ω_3) gerado são devido a menores (maiores) frequências do pulso *idler* (ω_1).

A origem da depleção observada pode ser entendida com base no processo de como a intensidade total de uma dada frequência do espectro de terceiro harmônico é formado. Dadas as largas bandas espectrais dos campos *idler* e *pump*, a intensidade total de uma dada frequência do espectro de terceiro harmônico é resultado da soma de contribuições geradas por combinações de diferentes frequências dos espectros dos pulsos centrados em 780 nm e 390 nm, tais que a energia resultante corresponda a esta dada frequência. As possíveis combinações de frequências no processo de mistura de quatro ondas utilizado que gerem uma dada frequência ω_3 do espectro de terceiro harmônico podem ser descritas de forma simplificada pela seguinte equação:

$$\omega_3 = 2(\omega_2 + \delta\omega_2) - (\omega_1 + \delta\omega_1) \quad \text{com} \quad \omega_3 = 2\omega_2 - \omega_1 \quad (7.4)$$

em que $\omega_2 + \delta\omega_2$ e $\omega_1 + \delta\omega_1$ são frequências presentes nos espectros dos pulsos *pump* e *idler*, e $\delta\omega_2$ e $\delta\omega_1$ são tais que $2\delta\omega_2 - \delta\omega_1 = 0$ de forma que a combinação de frequências diferentes de ω_2 e ω_1 também resulte na frequência ω_3 . Desta forma a frequência ω_3 é resultado da combinação de diferentes frequências $\omega_1 + \delta\omega_1$ do campo *idler* (maiores ou menores que ω_1) com diferentes frequências $\omega_2 + \delta\omega_2$ do campo *pump* (maiores ou menores que ω_2) tais que a relação $\delta\omega_2 - \delta\omega_1 = 0$ é obedecida. Supondo agora que seja aplicada uma fase espectral do tipo função degrau com amplitude π radianos ao campo *idler* com degrau localizado na frequência ω_1 ($\delta\omega_1 = 0$), os campos gerados na frequência ω_3 devido a $\delta\omega_1$ positivos possuirão uma diferença de fase igual a π radianos em relação aos campos gerados devido a $\delta\omega_1$ negativos. Por exemplo, para função degrau localizada em ω_1 os campos gerados em ω_3 devido às frequências $\omega_1 \pm \delta\omega_1$ (simetricamente opostas em relação a ω_1) serão tais que:

$$E_3^+(t) = |E_3^+| \exp[i(\omega_3 t)] , \quad E_3^-(t) = |E_3^-| \exp[i(\omega_3 t + \pi)] \quad (7.5)$$

em que $E_3^+(t)$ e $E_3^-(t)$ são os campos gerados na frequência ω_3 provenientes das frequências $\omega_1 + \delta\omega_1$ e $\omega_1 - \delta\omega_1$ respectivamente. Nesta situação, caso os dois campos possuam mesma amplitude, a contribuição para a amplitude total do campo em ω_3 , devido a soma das contribuições provenientes das frequências $\omega_1 + \delta\omega_1$ e $\omega_1 - \delta\omega_1$, é nula. Sendo assim, a origem da depleção em uma dada frequência do espectro de terceiro harmônico está associada a um processo de interferência destrutiva ocasionado pela soma de campos gerados nesta dada frequência com fases opostas em função da aplicação da função degrau de amplitude π radianos à fase espectral do pulso *idler*. Através da análise dos espectros apresentados na Fig.(7.7), foi observado que a frequência no espectro do terceiro harmônico onde a depleção foi mais intensa corresponde com grande concordância à frequência que seria gerada pela combinação de dois fótons da frequência central do pulso *pump* (390 nm) com um fóton da frequência na qual está localizado o degrau de amplitude π radianos aplicado à fase espectral do pulso *idler* (780 nm). Tal observação está de acordo com a explicação apresentada, pois com base no mecanismo de interferência proposto, a frequência que resulta da soma de campos com maior número de fases opostas é a frequência ω_3 correspondente a soma do dobro da frequência central do pulso *pump* menos a frequência onde está localizado o degrau na fase espectral do pulso *idler*.

O mecanismo proposto também nos leva a acreditar que o pulso de terceiro harmônico gerado possui fase espectral dada por uma função degrau de amplitude π radianos, com degrau localizado na frequência de maior depleção. Tal suposição pode ser confirmada pela simulação, no domínio de frequência, do campo de terceiro harmônico gerado. Para tal, o campo de terceiro harmônico foi simulado numericamente para campos *pump* e *idler* correspondentes aos utilizados na investigação da aplicação de uma fase do tipo degrau ao pulso *idler*. Os resultados desta simulação são apresentados na Fig.(7.8).

Figura 7.8 – Simulação no domínio de frequência do campo de terceiro harmônico gerado para fase espectral degrau com amplitude π aplicada ao campo *idler*. Nesta figura são apresentados o espectro gerado e a fase espectral do campo de terceiro harmônico para três diferentes posições do degrau no espectro do campo *idler*.

Como pode ser visto na Fig.(7.8), a depleção no espectro do campo do terceiro harmônico presente nos resultados experimentais é reproduzida pela simulação numérica do processo e apresenta o mesmo comportamento observado experimentalmente conforme anteriormente descrito. Além disso, a simulação

apresentada na Fig.(7.8) confirma a transferência da fase espectral degrau de amplitude π e que o degrau está posicionado na frequência onde a depleção gerada na amplitude espectral é mais intensa. Na Fig.(7.9) é apresentada a simulação no domínio temporal dos campos envolvidos no processo para o caso do degrau posicionado no centro do espectro do campo *idler* (Fig.(7.8.b)). Como pode-se observar desta simulação dos campos, a fase do tipo degrau gera um perfil temporal tal que a sobreposição temporal entre os pulsos *idler* e *pump* é suficiente para que o perfil do pulso *signal* gerado seja semelhante ao do pulso *idler*. Esta semelhança nos perfis temporais dos dois pulsos, corresponde no domínio de frequência à transferência da fase espectral imposta ao pulso *idler* para o pulso *signal*.

Figura 7.9 – Simulação no domínio temporal do campo de terceiro harmônico gerado para fase espectral degrau com amplitude π com degrau posicionado na frequência central do pulso *idler*.

O efeito observado cuja discussão foi apresentada nesta seção, além de interessante do ponto de vista de física básica, demonstra a correta implementação do sistema de modulação indireta da fase espectral de pulsos no ultravioleta profundo pela transferência de fase espectral no processo de mistura de quatro ondas. Como discutimos no início deste capítulo, a transferência de fases espectrais arbitrárias só é possível utilizando como pulso *pump* um pulso com largura espectral estreita. Apesar da larga banda espectral do pulso *pump* utilizado em nosso experimento, através de uma fase espectral do tipo degrau foi possível comprovar o processo de transferência de fase. Com a futura aquisição de um cristal gerador de segundo harmônico espesso, será possível a obtenção de pulsos no ultravioleta profundo com fase espectral modulada o que abrirá a possibilidade de realização de experimentos de controle coerente em uma região espectral de grande interesse.

Por fim, a integração do sistema de modulação da fase espectral de pulsos em 780 nm permitirá a correção da fase espectral residual de pulsos gerados no ultravioleta profundo através desta técnica. Desta forma, pulsos no ultravioleta profundo com durações muito próximas das durações limitadas por transformada, poderão ser obtidos. Dada a alta energia dos pulsos obtidos, a otimização da duração do pulso gerado, por exemplo, em 260 nm poderia ser realizada monitorando algum processo não linear induzido pelo mesmo através da aplicação de algum algoritmo genético que encontre a fase espectral do pulso em 780 nm (*idler*) que otimize o sinal do processo monitorado. Sendo assim, uma otimização indireta da duração temporal do pulso centrado em 260 nm pode, a princípio, ser realizada através do sistema proposto, o que demonstra a importância da implementação do mesmo.

8 Geração de altos harmônicos

Neste capítulo serão inicialmente apresentados os principais conceitos sobre o processo de geração de altos harmônicos. Em seguida será descrita a técnica de obtenção de casamento de fase total na geração de altos harmônicos utilizando a propagação em guias de onda dielétricos ocos preenchidos com gases nobres. Na sequência serão apresentados os resultados obtidos durante participação em experimentos de geração de alto harmônicos durante o estágio científico realizado no instituto JILA da Universidade do Colorado, EUA. Por fim, será apresentado o sistema experimental de geração de altos harmônicos desenvolvido no Grupo de Fotônica do Instituto de Física de São Carlos, assim como os resultados iniciais obtidos e a análise dos mesmos. Este resultado constitui, pelo nosso conhecimento, o primeiro sistema de geração de altos harmônicos implementado no país com base na técnica de conversão de frequência com casamento de fase em capilar preenchido com gás nobre, demonstrando desta forma a importância do trabalho apresentado nesta tese.

8.1 Introdução

Processos ópticos não lineares fornecem os mecanismos físicos necessários para conversão coerente da frequência da luz (20). Isto permite a obtenção de fontes de luz coerente em comprimentos de onda não acessíveis diretamente através de laser. O desenvolvimento da tecnologia de geração de pulsos ultracurtos amplificados e dos amplificadores ópticos paramétricos, possibilitou o acesso à luz coerente em uma ampla faixa espectral, deste o ultravioleta próximo (~ 200 nm) até infravermelho médio (~ 20 μ m) (26). Porém, a geração de luz coerente nas regiões espectrais do ultravioleta de vácuo e comprimentos de onda ainda mais curtos (ultravioleta extremo e raio-x mole), se mostrou um grande desafio. Isto se deve ao fato destas frequências serem fortemente absorvidas por qualquer material, incluindo o ar.

No entanto, uma nova luz foi lançada sobre o desenvolvimento de fontes de luz coerente em comprimentos de onda curtos quando Mcpherson e colaboradores (9) descobriram, em 1987, a geração de altos harmônicos (*High Harmonic Generation – HHG*). Durante a realização de experimentos visando o estudo de harmônicos de baixa ordem inesperadamente foi observado um grande número de harmônicos do comprimento de onda fundamental do laser de excitação na forma de uma combinação coerente de um número ímpar de fótons ($3^{\circ}, 5^{\circ}, 7^{\circ}, 9^{\circ}, 11^{\circ}, 13^{\circ}, 15^{\circ}, 17^{\circ} \dots$).

Figura 8.1 – Primeiros resultados reportados sobre a geração de altos harmônicos. A) Gráfico da eficiência de conversão para geração no gás Ne mostrando uma abrupta mudança da inclinação entre os harmônicos 9 e 11. Adaptada de (9). B) Intensidades relativas dos harmônicos gerados nos gases Xe, Kr e Ar. Adaptada de (73).

Também foi observado que a intensidade dos sucessivos harmônicos de alta ordem não diminuía significativamente, como seria esperado do ponto de vista da óptica não linear perturbativa. Estas observações foram logo reproduzidas utilizando-se lasers na região do infravermelho, de forma que o pente de harmônicos observado foi ainda mais extraordinário devido à menor separação entre as frequências de harmônicos adjacentes (Fig.(8.1.b)) (73). A presença somente de harmônicos ímpares, pôde ser facilmente explicada por considerações de simetria – a simetria de inversão de um meio gasoso não permite a geração de harmônicos pares (15).

As propriedades únicas do processo de HHG já se mostraram muito úteis para o estudo da dinâmica ultra-rápida de moléculas, plasma e materiais (10, 11), para caracterização de difusão térmica em escala nanométrica (12), acompanhamento da dinâmica de elementos específicos em materiais magnéticos (13), e para imageamento de alta resolução (14). Além disso, a física de recolisão na escala de attosegundos que subjaz o processo de HHG, produz pulsos que vão de femtossegundos a attosegundos, os quais são ideais para a observação do movimento dos elétrons em átomos, moléculas e materiais em suas escalas fundamentais de tempo ($< \text{fs}$) e tamanho ($< \text{nm}$) (15, 17, 74).

8.2 Aspectos microscópicos e macroscópicos do processo de geração de altos harmônicos

Nesta seção serão apresentados alguns conceitos teóricos relacionados ao processo de HHG que envolvem tanto a física por trás de sua origem microscópica (referente à interação do campo intenso do pulso laser com os átomos: “three step model”), quanto conceitos que envolvem efeitos macroscópicos (casamento de fase). Os conceitos base da técnica de geração com casamento de fase em capilares preenchidos com gases serão apresentados.

8.2.1 Geração de Altos Harmônicos: Resposta de Átomo Único

O descobrimento dos processos de ionização acima do limiar (*Above Threshold-Ionization*) (75) e geração de altos harmônicos (9) exigiu uma nova descrição para a resposta de átomos a campos laser intensos. Uma característica sempre presente nas observações experimentais do processo de HHG que se sucederam pode ser descrita pelos três aspectos delineados a seguir:

- O decréscimo rápido da amplitude dos harmônicos de baixa ordem.
- O surgimento em seguida de um “plateau” em que os harmônicos possuem intensidade quase constante.
- Queda abrupta das amplitudes à zero, região esta denominada energia de corte - “*cutoff energy*”.

Na Fig.(8.2.a) é apresentado o aspecto típico de um espectro de altos harmônicos no qual são delineadas as características citadas acima. A Fig.(8.2.b) mostra um espectro de altos harmônicos gerado por um laser de bombeio em 800 nm com duração em torno de 30 fs, utilizando-se como meio não linear gás argônio no qual podem ser observadas todas as características descritas.

continua

continuação

b)

Figura 8.2 – a) Espectro qualitativo observado no processo de HHG. Figura adaptada de (60). b) Espectro tipicamente observado no processo de geração de altos harmônicos utilizando pulso laser de 30 fs centrado em 800 nm. A baixa intensidade relativa dos harmônicos 19 a 23 se deve a absorção do gás argônio e ao filtro de alumínio utilizado para bloquear o feixe fundamental. Figura adaptada de (76).

Estudos empíricos e numéricos concordaram com o formato do “plateau” e da energia de corte, porém era necessário o surgimento de um modelo físico coeso que descrevesse o processo de HHG. Uma teoria quântica e semi-clássica, analítica, foi desenvolvida por Kulander e colaboradores (77) e Corkum (78) que descreveram satisfatoriamente as principais características que podem ser observadas no processo de HHG. Um aspecto notório desta teoria é a descrição intuitiva, e de grande utilidade, que ela apresenta sobre os processos físicos envolvidos. Nesta teoria são delineados três passos principais no processo de HHG: “*Three Step Model*”:

- (1) Ionização por tunelamento do átomo devido ao campo intenso do laser.
- (2) O elétron, livre do potencial coulombiano do átomo, traça uma trajetória guiada pelo campo elétrico senoidal do laser.

- (3) Durante a trajetória determinada pelo campo do laser o elétron pode recombinar com o íon retornando ao seu estado fundamental, e assim emitir um fóton com energia correspondente à soma da energia potencial de ionização do átomo e a energia cinética do elétron no momento da recombinação.

Uma representação ilustrativa do processo de HHG baseada no modelo de três passos ("three step model") é apresentada na Fig.(8.3.a). Nesta representação são ilustrados os três passos envolvidos no modelo. O processo de recombinação e consequentemente emissão dos altos harmônicos, ocorre a cada meio ciclo do campo laser, o que acarreta na emissão de um trem de pulsos de attosegundos (10^{-18} s) sincronizados com o campo laser (Fig.(8.3.b)). A geração dos altos harmônicos na forma de um trem de pulsos separados pela metade do período de oscilação do campo laser responsável pelo processo está associada à observação somente de harmônicos ímpares, o que pode ser diretamente inferido pelas propriedades da transformada de Fourier (17).

a)

continua

continuação

b)

Figura 8.3 – a) Representação esquemática do processo de HHG segundo o modelo de três passos – “Three Step Model”. Figura adaptada de (79). b) Emissão de trem de pulsos de attossegundos separados por meio período de oscilação do campo laser ($T_0/2$). Figura adaptada de (80).

Lewenstein e colaboradores (81) expandiram, em seguida, este modelo em uma teoria quântica semi-analítica que tanto descreve com grande concordância as características observadas experimentalmente, quanto apresenta uma descrição rigorosa das idéias apresentadas pela teoria semi-clássica. Nesta teoria, a amplitude do dipolo harmônico dependente do tempo (responsável pela emissão da radiação do harmônico correspondente) que identifica a trajetória do elétron, incluindo ionização, aceleração e recombinação, é dada pelo produto de três probabilidades, sendo cada uma correspondente a um destes três passos envolvidos no processo de HHG. Em seguida cada um desses passos envolvidos no processo de HHG serão descritos mais detalhadamente.

(1) Ionização

De acordo com as teorias dos trabalhos mencionados, o elétron não pode mais ser tratado com uma partícula ligada quando irradiada pelo campo intenso do laser

ultracurto. O elétron, neste caso, se torna livre da força de ligação do núcleo quando a amplitude do campo do laser está próxima ao seu máximo, e é acelerado para longe do núcleo, caracterizando desta forma, um processo de ionização. Este desprendimento do elétron pode ocorrer, uma vez que os pulsos laser ultracurtos de alta potência de pico podem gerar campos elétricos, no máximo de suas amplitudes, comparáveis aos campos Coulombianos dos átomos ($\sim 10^{11}$ V / m). O processo de HHG é do ponto de vista fundamental, consideravelmente diferente do processo de geração de baixos harmônicos devido ao fato de que no regime de intensidades em que este processo ocorre, o campo elétrico do laser não pode ser mais considerado com uma pequena perturbação. Enquanto a polarização induzida em processos não lineares de baixa ordem pode ser descrita pela teoria de perturbação (4), a validade desta teoria é perdida nos regimes de intensidade envolvidos no processo de HHG.

De acordo com a intensidade do campo elétrico responsável pelo processo de fotoionização, existem três modelos básicos que descrevem este processo: ionização multifotônica, ionização por tunelamento (*“Tunneling Ionization”*) e ionização por supressão de barreira (*“Above-Barrier Ionization”*) (82). Um parâmetro definido por Keldysh (82) pode ser utilizado como referência para classificação de qual dos três mecanismos é dominante no processo de ionização. O parâmetro de Keldysh é definido da seguinte forma:

$$\gamma = \sqrt{\frac{I_p}{2U_p}} \quad (8.1)$$

no qual I_p é o potencial de ionização do elétron mais externo e U_p é a energia ponderomotiva (15, 17, 81). A energia ponderomotiva corresponde à média temporal da energia cinética obtida pelo elétron oscilante sob ação do campo elétrico do laser e será melhor descrita mais adiante. O parâmetro de Keldysh é utilizado para identificação do mecanismo dominante da forma mostrada a seguir (as figuras apresentadas nesta descrição foram adaptadas da referência (76)).

- $\gamma \gg 1$: para intensidades do laser em que esta situação ocorre, o mecanismo dominante é o processo de ionização multifotônica. A ionização é neste caso causada pela absorção simultânea de um número de fótons tal que um nível de energia acima do potencial de ionização é atingido.

Figura 8.4 – Ionização por absorção de multifótons ($\gamma \gg 1$)

- $\gamma \leq 0.5$: neste regime o processo de ionização por tunelamento se torna dominante. Neste caso o campo do laser deforma o potencial coulombiano de forma que uma barreira potencial é criada e parte da função de onda do elétron pode escapar para o contínuo enquanto a parte restante permanece ligada ao núcleo. É neste regime que ocorre o processo de HHG. Para o comprimento de onda de 800 nm e o gás argônio no seu estado neutro, $I_p = 15.78$ eV, a intensidade em que o processo de tunelamento se torna dominante é em torno de $5 \cdot 10^{14}$ W/cm².

Ionização por tunelamento

Figura 8.5 – Ionização por tunelamento através da barreira de potencial criada pela combinação do potencial coulombiano estático e do campo elétrico oscilante intenso do laser ($\gamma \leq 0.5$).

- $\gamma \ll 1$: neste terceiro regime a intensidade do campo laser é tal que o potencial coulombiano é totalmente suprimido abaixo do limiar de ionização, e o elétron se torna totalmente livre do núcleo.

•

Ionização por supressão do potencial coulombiano.

Figura 8.6 – Ionização por supressão total da barreira de potencial coulombiano ($\gamma \ll 1$).

Os diferentes regimes de ionização foram tratados por Keldysh analiticamente (82) sendo que neste trabalho foi calculada a taxa de ionização, w_{keldysh} , para o átomo de hidrogênio em seu estado fundamental exposto a um campo intenso no regime quase estático. Cerca de duas décadas depois, Ammosov, Delone e Krainov expandiram esta teoria analítica para estados eletrônicos arbitrários de átomos mais complexos e seus íons expostos a campos elétricos oscilantes (83). Esta nova teoria apresentou grande consistência com os resultados experimentais observados e é atualmente conhecida como taxa de ionização ADK (*ADK Ionization Rate*):

$$\omega_{ADK}(t) = \omega_P |C_{n^*}|^2 \left(\frac{4\omega_P}{\omega_t} \right)^{(2n^*-1)} \exp \left(-\frac{4\omega_P}{3\omega_t} \right) \quad (8.2)$$

na qual

$$\omega_P = \frac{I_P}{\hbar} \quad (8.2)$$

$$\omega_t = \frac{I_P}{\hbar} (eE(t)) / (2mI_P)^{1/2} \quad (8.3)$$

$$n^* = Z(I_H/I_P)^{1/2} \quad (8.4)$$

$$|C_{n^*}|^2 = 2^{2n^*} [n^* \Gamma(n^* + 1) \Gamma(n^*)]^{-1} \quad (8.5)$$

Na Eq.(8.2) temos que I_P é o potencial de ionização do átomo, I_H é o potencial de ionização do hidrogênio atômico, $\hbar$ é a constante de Planck reduzida, $E(t)$ é o campo elétrico do laser, m é a massa do elétron, Z é a carga do íon após a ionização e Γ é a função gama. Um parâmetro extremamente importante em relação à manifestação do efeito macroscópico de casamento de fase é a fração de átomos ionizados, que corresponde diretamente à densidade de elétrons livres. A fração entre o número de átomos ionizados (ou número de elétrons livres) e átomos neutros tem

influência direta sobre o desbalanço entre as velocidades de fase da frequência do laser e a do harmônico gerado. Esta fração pode ser calculada usando a taxa de ionização de ADK da seguinte forma:

$$\eta(t) = \exp \left[- \int_{-\infty}^t \omega_{ADK}(t') dt' \right] \quad (8.6)$$

Para um pulso laser com largura temporal de 30 fs, centrado em 800 nm e uma intensidade de pico de $5 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ é apresentado na Fig.(8.7) um cálculo para a fração de átomos ionizados em função do tempo juntamente com o envelope gaussiano do pulso.

Figura 8.7 – Fração $\eta(t)$ de átomos ionizados em função do tempo para um pulso laser gaussiano com parâmetros típicos que foram utilizados em nossos experimentos.

Pode ser observado que a fração $\eta(t)$ apresenta um comportamento tipo “escada” o que se deve ao fato de a ionização apresentar uma probabilidade muito maior nas vizinhanças dos picos do campo elétrico oscilante. Como descrito anteriormente, este parâmetro tem um papel importante na obtenção de casamento de fase entre a frequência fundamental e o harmônico gerado, devido à ionização do meio

modificar o índice de refração sentido pelas duas frequências. É extremamente interessante observar que, como a ionização ocorre ao longo da duração do pulso, isto acarretará em uma situação dinâmica no que diz respeito à obtenção de casamento de fase neste processo.

(2) Trajetória no Contínuo

Nesta etapa do processo, após o tunelamento, o elétron é acelerado pelo campo elétrico do laser para longe do núcleo. Quando o campo muda de direção o elétron é acelerado de volta em direção ao núcleo. A dedução da trajetória realizada pelo elétron utilizando as equações de Newton fornece uma boa visualização de vários aspectos desta etapa do processo, fornecendo ainda uma boa concordância em aspectos quantitativos. Sob a influência de um campo laser senoidal $E(t) = E_0 \cos(\omega t)$, a velocidade e posição do elétron são dadas por:

$$v(t, t_0) = \frac{-eE_0}{m\omega} (\sin(\omega t) - \sin(\omega t_0)) \quad (8.7)$$

$$x(t, t_0) = \frac{eE_0}{m\omega^2} (\cos(\omega t_0) - \cos(\omega t) - \sin(\omega t_0)(\omega t - \omega t_0)) \quad (8.8)$$

A trajetória específica seguida pelo elétron dependerá da fase do campo no momento da ionização, $\phi_0 = \omega t_0$. Na Fig.(8.8) são apresentadas algumas trajetórias (diferentes momentos de ionização) descritas pelo elétron em função da fase do campo.

Figura 8.8 – Trajetórias possíveis do elétron em função fase do campo elétrico (tempo) para diferentes fases iniciais (fase do campo no momento da ionização).

Apenas parte das trajetórias possíveis irão reencontrar o átomo possibilitando a recombinação. Para fases tais que $0 < \phi_0 < \pi/2$ as trajetórias descritas por este modelo cruzarão o eixo novamente ($x(t, t_0) = 0$) possibilitando a recombinação. Porém, para fases tais que $\pi/2 < \phi_0 < \pi$ as trajetórias não cruzarão o eixo novamente e o elétron será acelerado indefinidamente pra longe do átomo. A derivada da curva descrita pela trajetória no momento em que esta cruza o eixo, que corresponde à velocidade neste ponto, é uma forma de avaliar a energia que será liberada em uma possível recombinação. Na Fig.(8.8) estão apresentadas algumas trajetórias no intervalo $0 < \phi_0 < \pi/2$, sendo interessante destacar duas delas. Para $\phi_0 = 0^\circ$, a trajetória descrita pelo elétron é tal que este retorna ao átomo com velocidade igual a zero (derivada nula) e portanto energia cinética nula. Outra trajetória a ser destacada é a descrita para ionização ocorrendo para $\phi_0 = 17^\circ$. Esta trajetória é a que corta o eixo novamente com a maior derivada e portanto maior energia cinética disponível para ser convertida em energia do fóton emitida juntamente com o potencial de ionização.

Um parâmetro importante a ser determinado é a energia cinética média $\bar{E}_{cin}$ (média feita em um ciclo do campo elétrico oscilante) adquirida pelo elétron em sua

trajetória durante um ciclo do campo elétrico. Este parâmetro é denominado energia pondemorotiva U_P e é dada por (15):

$$U_P = \frac{e^2 E^2}{(4\pi\epsilon_0)4m\omega^2} = \frac{e^2 I_0 \lambda^2}{2m\epsilon_0 c^2} \quad (8.9)$$

na qual e é a carga do elétron, E_0 é a amplitude do campo do laser, m é a massa do elétron, ω é a frequência do campo do laser, ϵ_0 é a permissividade do vácuo e c é a velocidade da luz. A energia pondemorotiva U_P é proporcional à intensidade do laser e ao quadrado do comprimento de onda: $U_P [eV] \approx 9.3 \cdot 10^{-14} I_0 [W/cm^2] \lambda^2 [\mu m^2]$. Na próxima seção veremos uma simples relação que foi estabelecida entre a máxima energia do fóton que pode ser emitida e a energia pondemorotiva U_P .

(3) Recombinação

Na etapa de recombinação do elétron com o íon de origem, um fóton de alta energia pode ser emitido tal que a energia deste fóton contém a energia cinética acumulada pelo elétron durante sua trajetória sob ação do campo elétrico oscilante, somada à energia de ionização do átomo:

$$h\nu = I_p + E_{cin} \quad (8.10)$$

em que E_{cin} é a energia cinética do elétron no momento da recombinação. Através da expressão para a velocidade do elétron em função do tempo, Eq.(8.7), podemos calcular a energia cinética do elétron no momento em que ele retorna ao íon de origem. Na Fig.(8.9) é apresentada esta energia em função da fase do campo no momento da ionização. É interessante a visualização de E_{cin} em termos da energia pondemorotiva U_P .

Figura 8.9 – Energia cinética do elétron no momento da recombinação em função da fase do campo no momento da ionização do átomo. A fase inicial do campo (eixo inferior) foi expressa em graus.

No gráfico apresentado na Fig.(8.9), E_{cin} foi normalizada pela U_p . É importante observar que a escala temporal apresentada na parte superior do gráfico é válida somente para o caso específico em que o comprimento de onda do laser é igual a 800 nm enquanto a escala inferior é independente do comprimento de onda sendo utilizado. Do cálculo de E_{cin} baseado neste modelo clássico a máxima energia contida em um fóton emitido no processo de HHG será dada por:

$$h\nu_{max} = I_p + 3.17U_p \quad (8.11)$$

Essa expressão simples é conhecida como regra de corte para resposta de átomo único (*“Single Atom Response Cut-off Rule”*). Apesar de baseada em um modelo totalmente clássico esta expressão foi verificada tanto experimentalmente quanto teoricamente em modelos semi-clássicos e quânticos (73, 78, 81, 84, 85). Um

fato notório sobre este modelo é a sua capacidade de, através de um cálculo totalmente clássico e relativamente simples, fornecer uma estimativa relativamente precisa de um parâmetro do processo de HHG, dado o fato de este ser um processo óptico extremamente não linear. Um aspecto extremamente interessante a ser observado na Fig.(8.9) é a presença de duas trajetórias possíveis para cada E_{cin} . As duas trajetórias possíveis para cada E_{cin} são denominadas trajetória curta e trajetória longa. Na Fig.(8.10) são apresentadas as duas trajetórias possíveis para $E_{cin} = 2U_p$ e a trajetória que gera a maior energia cinética possível, $E_{cin} = 3.17U_p$:

Figura 8.10 – Cálculo das duas trajetórias possíveis para $E_{cin} = 2U_p$ e trajetória para $E_{cin} = 3.17U_p$.

Uma característica do processo de recombinação extremamente interessante que poder ser observado nas Fig.(8.9) e Fig.(8.10), é o fato de fótons com diferentes energias serem emitidos em tempos de recombinação diferentes, o que acarretará na presença de uma dispersão temporal das frequências no pulso de attosegundos intrínseca ao processo de HHG. Esta dispersão temporal dos harmônicos, cuja interferência constitui os pulsos de attosegundos, é denominada “**attochirp**” (86). Um último aspecto microscópico a ser ressaltado se refere à dependência da eficiência do

processo de geração de altos harmônicos com o comprimento de onda do pulso laser responsável pelo processo. Apesar de a regra de corte de átomo único mostrar que maiores energias podem ser geradas utilizando comprimentos de onda mais longos, estudos recentes mostraram a ocorrência de um decrescimento dramático na probabilidade de emissão com o comprimento de onda, existindo uma dependência com $\cong \lambda_L^{-6,5}$ (87, 88). Um dos principais fatores que contribuem para esta dependência da probabilidade de recombinação extremamente desfavorável com o comprimento de onda, é a difusão quântica do pacote de onda do elétron após o mesmo se tornar livre. Esta difusão quântica corresponde a transição da função de onda do elétron de uma função localizada (elétron ligado ao núcleo) para a função de onda de um elétron livre. A difusão quântica do pacote de onda do elétron contribui com um fator λ_L^{-3} para a probabilidade de recombinação do elétron com o íon de origem, o que se deve ao maior intervalo de tempo entre a liberação do elétron e a recombinação com o íon de origem (Fig.(8.3)).

8.2.2 Aspectro macroscópico do processo de geração de altos harmônicos: desbalanço de fase.

Para obtenção de uma conversão ascendente de frequência eficiente em termos macroscópicos, os harmônicos gerados devem-se propagar na mesma velocidade de fase que a onda geradora, permitindo a obtenção do crescimento do sinal, de forma coerente, como discutido no capítulo 2. O sinal macroscópico é resultante da emissão de forma coerente com a onda geradora de vários átomos em um meio não linear extenso como representado ilustrativamente na Fig.(8.11).

Figura 8.11 – Ilustração da construção do sinal macroscópico do campo do harmônico gerado pela adição coerente dos campos gerados ao longo do meio. Figura adaptada da referência (15).

No processo de HHG o desbalanço de fase entre o harmônico de ordem q gerado e a onda geradora é representado matematicamente pela expressão dada a seguir:

$$\Delta k_{q\omega} = k_{q\omega} - qk_{\omega} = 0 \quad (8.12),$$

em que $k_{q\omega}$ é o vetor de onda do harmônico de ordem q ($\omega_q = q\omega$), k_{ω} é o vetor de onda da frequência fundamental ω , $\Delta k_{q\omega}$ o desbalanço de fase (*phase-mismatch*) entre a frequência fundamental ω e o harmônico de frequência $q\omega$.

Os primeiros experimentos de geração de altos harmônicos foram todos realizados inicialmente utilizando uma focalização curta em jatos de gás para que a intensidade necessária para ionização do gás nobre fosse atingida. Porém, esta forte focalização tão logo se mostrou inconveniente devido ao largo deslocamento da fase de Guoy (23) ao longo do foco. Tal deslocamento ocasiona em uma interferência destrutiva

Figura 8.13 – Representação ilustrativa da geração de altos harmônicos na geometria de onda guiada em capilar preenchido com gás. Figura adaptada de (15).

Como visto no capítulo 3, a propagação no guia de onda oco introduz um termo adicional ao desbalanço de fase (Δk_{modo}) no processo de conversão de frequência, cuja contribuição é negativa. Da mesma forma como ocorre para geração de baixos harmônicos na geometria de onda guiada, as dispersões provenientes de diferentes contribuições podem ser balanceadas obtendo-se o casamento de fase do processo de conversão em uma pressão ótima. Porém, o cálculo do desbalanço de fase na geração de altos harmônicos em capilares preenchidos com gases difere em dois aspectos da geração de baixos harmônicos. Primeiramente, o termo de desbalanço de fase devido ao meio passa a ter uma contribuição dos elétrons livres gerados durante o processo de ionização. Após o processo de ionização, apenas uma parcela extremamente pequena de elétrons sofre a recombinação imediata (dentro de alguns ciclos do campo), dando origem ao harmônico. A grande maioria dos elétrons não retorna ao íon de origem, se tornando livres por um período muito maior que a duração do pulso antes de recombinarem, gerando uma alta densidade de elétrons livres. A frequência de ressonância de plasma é dada por:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 m_e}} \quad (8.13),$$

em que e é a carga do elétron, n_e a densidade de elétrons livres, ε_0 a constante dielétrica e m_e a massa do elétron. Esta ressonância acarreta em uma polarizabilidade do plasma que por sua vez dá origem a um índice de refração descrito por:

$$n_{plasma} = \sqrt{1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2} \quad (8.14)$$

As frequências de ressonância de plasma geradas são em geral muito menores que as frequências do laser e dos harmônicos gerados devido ao fato de estarmos tratando de um meio gasoso onde a densidade de átomos é extremamente rarefeita. Sendo assim, a expressão para o índice de refração do plasma gerado pode ser expandida em uma série de Taylor e os termos de maior ordem desconsiderados:

$$n_{plasma} \cong 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2 \quad (8.15),$$

Sendo assim, a contribuição do plasma para o vetor de onda e para o desbalanço de fase podem ser escritas da seguinte forma:

$$k_{plasma}(\omega) = (n_{plasma}(\omega) - 1) \frac{\omega}{c} = \frac{-\omega_p^2}{2\omega c} \quad (8.16)$$

$$\Delta k_{plasma}(\omega) = k_{plasma}(q\omega_L) - q k_{plasma}(\omega_L) = \frac{\omega_p^2(q^2-1)}{2q\omega_L c} \quad (8.17)$$

$$= n_e r_e \frac{(q^2-1)}{q} \lambda_L = pp\eta N_a r_e \frac{(q^2-1)}{q} \lambda_L \quad (8.18)$$

em que η é o nível de ionização, N_a é a densidade de átomos/atm, λ_L é o comprimento de onda do laser e r_e é o raio clássico do elétron cujo valor é dado por:

$$r_e = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e^2}{m_e c^2} = 2.817940 \cdot 10^{-15} \text{ m} \quad (8.19)$$

A geração de altos harmônicos geralmente trata de harmônicos de ordem $q > 10$ e portanto o termo $1/q$ pode ser desconsiderado se comparado com o termo q^2 na Eq.(8.18) podendo a mesma ser escrita como:

$$\Delta k_{plasma}(\omega) = qp\eta N_a r_e \lambda_L \quad (8.20)$$

Um fato importante a ressaltar é que o plasma gerado pelo processo de ionização contribui de forma oposta ao desbalanço de fase gerado pelos átomos neutros. Um segundo aspecto deve ser considerado na geração de altos harmônicos em capilares preenchidos com gases em relação a geração de baixos harmônicos. Devido à altíssima intensidade necessária para ocorrência do processo de HHG, o feixe de altos harmônicos é gerado somente nas proximidades do centro do guia de onda onde a intensidade do feixe laser guiado é máxima. Desta forma o feixe de harmônicos gerado não interage com as paredes do capilar, ou seja, não é guiado, e portanto o termo de desbalanço geométrico só é considerado para o feixe laser. Sendo assim, a expressão para o desbalanço de fase para o processo de geração de altos harmônicos em um capilar de diâmetro $2a$ preenchido por um dado gás nobre pode ser escrita da seguinte forma:

$$\Delta k_{q\omega} = \underbrace{q \frac{u_{nm} \lambda_L}{4\pi a^2}}_{\Delta k_{modo}} - \underbrace{qp(1-\eta) \frac{2\pi}{\lambda_L} (\Delta\delta + n_2)}_{\Delta k_{átomos}} + \underbrace{qp\eta N_a r_e \lambda_L}_{\Delta k_{plasma}} \quad (8.21)$$

em que u_{nm} é o fator do modo de propagação do campo na frequência do laser, a é o raio do guia de onda, $\Delta\delta$ é a diferença do índice de refração do gás para a frequência fundamental e do harmônico e $n_2 = \tilde{n}_2 I_L$ é o índice de refração não linear para λ_L . Portanto, como na geração de baixos harmônicos em capilares preenchidos com gases, pode ser encontrada uma pressão em que o casamento de fase do processo de conversão é obtido ($\Delta k_{q\omega} = 0$). Porém, no caso do processo de HHG, a fração de

átomos ionizados η é uma grandeza dependente do tempo (Fig.(8.7)) cuja variação ocorre dentro da duração temporal do pulso. Desta forma o desbalanço de fase no descrita pela Eq.(8.21) também é dependente do tempo. O casamento de fase total ($\Delta k_{q\omega} = 0$) ocorre somente dentro de um intervalo de tempo dentro da duração do pulso para um dado valor de η tal que $\Delta k_{q\omega} = 0$.

O processo de ionização, inerente ao processo de HHG, acarreta em um segundo aspecto referente ao casamento de fase do processo de geração de um dado harmônico. Pela Eq.(8.21) o casamento de fase é possível somente para níveis de ionização abaixo de um valor crítico, (89), que é dado por:

$$\eta_c(\lambda_L) = \{1 + \lambda_L^2 r_e N_{atm} / [2\pi \Delta \delta(\lambda_L)]\}^{-1} \quad (8.22)$$

Acima deste nível de ionização, a velocidade de fase do laser (λ_L) ultrapassa a velocidade de fase do harmônico gerado e o casamento de fase não pode ser mais obtido para qualquer que seja a pressão utilizada. Pelo fato de harmônicos de mais alta ordem serem emitidos em maiores níveis de ionização devido à necessidade de uma maior intensidade de pico do pulso laser, isto resulta em uma energia máxima, macroscopicamente observável, menor do que o limite imposto pela regra de corte da emissão de átomo único (Eq.(8.11)). Desta forma, para geração de altos harmônicos na geometria de onda guiada, existe uma energia máxima que pode ser gerada sob condição de casamento de fase. Esta energia foi denominada de energia de corte de casamento de fase (*phase-matching cutoff energy*) e sua dependência com o comprimento de onda do laser responsável pelo processo foi investigada por Popmintchev em 2008 (89).

Neste trabalho, foi investigada a dependência da energia de corte de casamento de fase com o comprimento de onda central do pulso laser da seguinte forma: supondo pulsos com formato secante hiperbólica com 8 ciclos à meia altura (independente do comprimento de onda) foi calculada a intensidade de pico em função do comprimento de onda tal que o nível de ionização ($\eta(t)$) atingisse o nível de ionização crítico ($\eta_c(\lambda_L)$) exatamente na posição temporal correspondente ao eixo do pico do pulso. Tal

consideração foi feita pelo fato de os harmônicos de mais alta energia serem gerados próximos ao pico de intensidade do pulso. A partir destas intensidades, é calculada a energia de corte de emissão de átomo único dada pela Eq.(8.11). Desta forma, para um dado comprimento de onda do pulso laser utilizado, os harmônicos cuja energia dependa de uma intensidade que gere um nível de ionização acima de $\eta_c(\lambda_L)$ não podem ser gerados sob condição de casamento de fase. A curva obtida através deste cálculo é apresentada na Fig.(8.14). Este fator, impõe que a geração de altos harmônicos de forma eficiente (com casamento de fase) na geometria de onda guiada em capilares preenchidos com gases, seja limitada a energias menores que 100 eV utilizando o comprimento de onda dos laser Ti: safira (800 nm).

Figura 8.14 – Energia de corte de casamento de fase para geração de altos harmônicos na geometria de onda guiada em capilar preenchido com gases nobres calculadas para os gases He, Ne, Ar, Xe e Kr. Para cada gás somente energias abaixo da curva calculada podem ser geradas sob condição de casamento de fase real.

8.3 Geração de altos harmônicos com casamento de fase em guia de onda dielétrico preenchido com gases nobres utilizando laser de excitação em 400 nm: investigação do fluxo de altos harmônicos gerados por pulsos com comprimentos de onda curtos

Nesta seção é apresentado inicialmente o aparato experimental utilizado para HHG em capilares preenchidos com gases nobres utilizando pulsos de femtossegundos centrados em 400 nm e 800 nm. Na sequência, estão apresentados os resultados obtidos nesta investigação juntamente com a análise e discussão dos mesmos. Como descrito anteriormente, a geração de altos harmônicos com pulsos centrados em 400 nm foi realizada com objetivo de investigar a eficiência do processo utilizando comprimentos de onda curtos. Pulsos centrados em 800 nm também foram utilizados para geração de altos harmônicos para comparação dos fluxos obtidos com pulsos centrados em 400 nm. Este estudo foi realizado no grupo instituto JILA da Universidade do Colorado, USA.

8.3.1 Sistema laser

O sistema laser utilizado nos experimentos de HHG é constituído de um sistema amplificado Ti: Safira com dois estágios de amplificação multipassagem CPA. Este sistema opera em uma taxa de repetição de 10 Hz e é capaz de gerar pulsos tão curtos quanto 20 fs e energias por pulso de até 20 mJ. O sistema laser inicial para geração do pulso semente (*seed pulse*) é um oscilador Ti:Safira operando a uma taxa de repetição de ~ 86 MHz e emitindo pulsos centrados em 780 nm, com energia de ~ 5 nJ e durações que podem chegar até ~ 15 fs. Este sistema laser é em grande parte similar ao sistema descrito no capítulo 4 utilizado na geração de terceiro harmônico em capilares preenchidos com gás argônio no que diz respeito ao seu design óptico. O sistema amplificado utilizado na geração de altos harmônicos possui, porém, dois

estágios de amplificação multipassagem o que permite a obtenção de pulsos com energias de aproximadamente 20 mJ. Devido à baixa taxa de repetição dos lasers de bombeio do primeiro e segundo estágios de amplificação (300 Hz e 10 Hz), neste sistema não é necessária a utilização do sistema criogênico de resfriamento para eliminação do efeito de lente térmica no cristal Ti: safira. Uma segunda diferença deste sistema é a utilização de um filtro espacial após o segundo estágio de amplificação para obter-se um modo transversal mais próximo a um modo gaussiano. Dada a altíssima energia do pulso amplificado esta filtragem espacial é realizada em um ambiente sob vácuo para evitar-se a manifestação de efeitos não lineares devido a focalização do mesmo. Estes podem dar origem a distorções espaciais e temporais indesejáveis. Após a filtragem espacial do feixe, o pulso é recomprimido por um compressor de par de grades paralelas. Na Fig.(8.15) é apresentada uma representação esquemática do sistema laser utilizado durante os experimentos.

a)

b)

Figura 8.15 – a) Esquema ilustrativo do sistema laser amplificado utilizado nos experimentos de HHG; b) Espectro na saída do sistema amplificado.

O espectro apresentado na Fig.(8.15.b) é capaz de gerar pulsos com duração de aproximadamente 20 fs. Medidas de autocorrelação resolvida em frequência por segundo harmônico (FROG-SHG) tiradas na saída do sistema amplificado fornecem medidas da duração temporal em torno de 25 fs para a maior compressão possível obtida após a amplificação do pulso. Essa diferença entre a duração temporal mínima possível e a real é devida a dispersões de alta ordem que não podem ser compensadas pelo compressor de grades na saída do sistema de amplificação. Na Fig.(8.16) são apresentadas as medidas do traço SHG-FROG e autocorrelação do pulso na saída do sistema.

Figura 8.16 – a) Traço SHG-FROG do pulso laser na saída do sistema amplificado; b) Curva de autocorrelação obtida a partir do traço SHG-FROG. Uma duração igual a 25 fs foi obtida considerando um termo de deconvolução igual a 1.41 (pulso gaussiano).

A presença de um pequeno ruído nas medidas se deve à baixa taxa de repetição do sistema amplificado (10 Hz). Através do traço FROG podemos observar que a ausência de distorções de fase complexas o que pode também ser corroborado pela pequena diferença entre a duração temporal medida (25 fs) e a duração mínima possível dada pela transformada de Fourier do espectro (~ 20 fs).

8.3.2 Aparato para Geração e Detecção de Altos Harmônicos.

A geometria utilizada neste trabalho foi a de onda guiada em capilares de vidro (90) devido às vantagens em relação a outras geometrias como jato de gás e célula de gás. Duas das principais vantagens da utilização de capilares de vidro são a extensa região em que pode ser obtida uma pressão quase constante, e a alta intensidade que pode ser mantida em toda a região onde ocorre a interação do pulso laser com o gás. Um aspecto muito importante para o sistema de HHG é o arranjo para posicionamento do capilar e injeção do gás. Na Fig.(8.17) são apresentados o arranjo para acomodação

do capilar e injeção do gás e uma ilustração esquemática do aparato completo de geração e detecção dos altos harmônicos.

Figura 8.17 – Sistema de geração e detecção dos altos harmônicos gerados na geometria de guiamento em capilares de vidro.

O sistema de geração e detecção de altos harmônicos é composto principalmente de quatro partes (numeradas na Fig.(8.17) as quais estão descritas a seguir:

1 - Suporte para alinhamento do capilar e injeção do gás: Este componente tem como uma de suas funções agir como suporte para o capilar de vidro através do qual o alinhamento do guia de onda pode ser feito para acoplamento do feixe laser através de estágios de translação XY. Além disso, através deste suporte também é feita a injeção do gás nobre no interior do capilar e é feito o vácuo nas extremidades do capilar. A realização de vácuo nas regiões externas ao capilar é importante para que não haja distorções espaciais do feixe na entrada do capilar e para que os altos harmônicos não sejam absorvidos pelo gás após sua geração. A Fig.(8.18) mostra uma imagem do suporte para o capilar utilizado nos experimentos de geração de altos harmônicos.

a)

b)

Figura 8.18 – a) Imagem do suporte utilizado para alinhamento do capilar, injeção do gás nobre e geração de vácuo nas regiões externas ao capilar; b) Representação ilustrativa da injeção do gás no interior do capilar e geração de vácuo nas extremidades.

Nestes experimentos foi utilizado capilar com 250 μm de diâmetro interno. A injeção de gás no capilar é realizada através de furos feitos a laser próximos às suas extremidades separados por 1 cm de comprimento. A focalização do feixe foi realizada utilizando uma lente de 1 m de distância focal.

2 – Monocromador de vácuo: Para caracterização espectral dos altos harmônicos gerados monocromadores especialmente projetados para operação sob vácuo devem ser utilizados devido aos mesmos se encontrarem na região espectral do ultravioleta

extremo (10 a 100 nm) ou raio-x mole (1 a 10 nm). Além desta característica estes monocromadores também se diferem dos monocromadores normais pela utilização de grades de difração otimizadas para a região espectral de comprimentos de onda curtos. O design óptico dos monocromadores pode diferir bastante dos monocromadores para a região visível do espectro dependendo da região espectral de interesse. Um monocromador de vácuo para a região do ultravioleta extremo e raio-x mole foi utilizado na caracterização dos altos harmônicos gerados. Este monocromador opera sob o princípio de incidência rasante (*grazing incidence x-ray monochromator*).

3 – Filtragem do feixe fundamental (laser) através de filtros metálicos: Um sistema de altíssima sensibilidade geralmente é utilizado para detecção de altos harmônicos devido à baixa eficiência de conversão deste processo extremamente não linear. Desta forma, filtros metálicos de espessura nanométrica são utilizados para bloquear o feixe intenso na frequência fundamental (laser) e transmitir o feixe de altos harmônicos. O metal do qual o filtro é constituído é determinado pela região espectral sendo investigada. A Fig.(8.19) mostra as curvas de transmissão dos dois tipos de filtros metálicos utilizados. Para transmissão dos harmônicos gerados com 800 nm foram utilizados filtros de zircônio e para transmissão dos harmônicos gerados com 400 nm foram utilizados filtros de alumínio. Ambos possuem espessuras de 200 nm, tendo sido utilizados dois filtros na sequência.

Figura 8.19 – Curvas de transmissão dos filtros metálicos (200 nm de espessura) utilizados nos experimentos de geração de altos harmônicos utilizando pulsos centrados em 800 nm (Zr) e 400 nm (Al). Foram utilizados filtros com 200 nm de espessura.

4 – Detecção: Devido a alta energia dos fótons dos altos harmônicos e ao baixo fluxo gerado no processo de conversão, o detector utilizado é constituído de uma câmera CCD de alta eficiência quântica (*Andor Technology*) na região de altas energias (ultravioleta extremo, raio-x mole e raio-x duro).

8.3.3 Resultados e discussão

Nesta seção serão apresentados os resultados da investigação do processo de HHG na geometria de onda guiada utilizando comprimentos de onda mais curtos (400 nm). Como dito anteriormente, esta investigação foi realizada devido a previsão teórica de que a probabilidade de recombinação do elétron com o íon de origem apresenta uma dependência com o comprimento de onda do laser de aproximadamente $\cong \lambda_L^{-6,5}$.

Portanto é esperado, a princípio, um grande aumento na eficiência do processo utilizando pulsos centrados em comprimentos de onda mais curtos. Para geração do pulso laser centrado em 400 nm foi utilizado um cristal BBO (*Beta Barium Borate* – Beta Borato de Bário) de espessura igual a 250 μm . Utilizando a energia máxima por pulso (20 mJ) foi obtida uma eficiência de aproximadamente 30% de conversão para o segundo harmônico (6mJ). Foram utilizados nesta investigação três diferentes gases nobres: He, Ne e Ar; cujos potenciais de ionização são respectivamente 24.587 eV, 21.564 eV e 15.759 eV. Na Fig.(8.20) são apresentados os espectros obtidos para investigação do processo de HHG utilizando pulsos centrado em 400 nm. Espectros medidos utilizando o pulso laser centrado em 800 nm também são apresentados para comparação entre os espectros e fluxos gerados pelos dois comprimentos de onda.

Figura 8.20 – Espectro dos altos harmônicos (escala linear e logarítmica) gerados para excitação em 400 nm (curvas cheias) e 800 nm (linhas tracejadas), utilizando os gases Ar (azul), He (Vermelho) e Ne (verde).

A característica mais importante dos resultados apresentados na Fig.(8.20) a ser ressaltada, é o alto fluxo gerado na região de energia em torno de 60 eV para o gás He e pulsos em 400 nm. Como pode ser visto no gráfico apresentado na escala logarítmica, foi obtido um ganho de quase duas ordens de grandeza em relação ao fluxo gerado pelo gás mais eficiente nesta região (Ar) utilizando pulsos centrados em 800 nm. A maior extensão das energias geradas utilizando o comprimento de onda de 800 nm se deve à maior energia de corte para obtenção de casamento de fase para maiores comprimentos de onda como mostrado na curva apresentada na Fig.(8.14). Pode-se observar notoriamente dos espectros apresentados que o He é o gás que gera o maior fluxo de altos harmônicos para os dois comprimentos de onda utilizados. Este maior fluxo obtido para o gás He se deve ao seu maior potencial de ionização o que permite a utilização de maiores intensidades sem que o nível crítico de ionização seja gerado. A separação em energia entre as posições dos picos mais intensos dos espectros gerados por 400 nm são o dobro da separação para os espectros gerados por 800 nm. Esta característica se deve ao fato dos espectros serem constituídos de harmônicos ímpares da frequência fundamental, como descrito anteriormente. Sendo assim, o espectro gerado pelo segundo harmônico apresenta o dobro de separação entre os altos harmônicos principais. Durante as medidas também foi realizada uma varredura da pressão para identificação da pressão ótima na qual se obtém o maior fluxo de altos harmônicos. Na Fig.(8.21) são apresentadas as varreduras de pressão para o gás He (400 e 800 nm), juntamente com as curvas de transmitância dos filtros metálicos utilizados (Zr e Al) e do gás He.

Figura 8.21 – Espectros de altos harmônicos gerados por 800 nm (a) e 400 nm (b) em função da pressão para o gás He juntamente com as transmitâncias para o filtros metálicos utilizados (Zr e Al) e do gás He; c) perfil espacial do feixe de altos harmônicos gerado em gás He utilizando pulsos em 400 nm.

Na Fig.(8.21.c) pode ser observado o perfil espacial quase gaussiano do feixe de altos harmônicos gerados no gás He com pulsos em 400 nm. A geração de um feixe

com ótimo perfil espacial, constitui uma das vantagens da técnica de geração por guiamento em capilar preenchidos com gás. Como pode ser visto a partir da Fig.(8.21.a) a geração com casamento de fase utilizando o gás He é restrita a energias menores que 150 eV para $\lambda_L = 800$ nm e a energias menores que 70 eV para $\lambda_L = 400$ nm. Esta observação está de acordo com a previsão apresentada na Fig.(8.14). Como descrito anteriormente, a observação mais interessante a partir destes resultados é a alta eficiência obtida na região de 60 eV pelo pulso centrado em 400 nm utilizando o gás He, como poder ser visto na Fig.(8.20). Esta região de energia tem sido utilizada em diversas aplicações o que torna este resultado ainda mais interessante (10-12). A princípio este resultado pode ser creditado a dois fatores que serão delineados a seguir:

- ***Maior eficiência do gás He:*** por apresentar a maior energia de ionização dentre os gases nobres, a utilização do gás He permite a utilização de uma maior intensidade do laser. Além disso, a energia de corte para casamento de fase é estendida para mais altas energias devido a possibilidade de utilizar-se uma maior intensidade do laser. Um segundo aspecto relacionado ao gás He é a sua menor reabsorção dos altos harmônicos gerados. Em termos de eficiência macroscópica do processo este fator é de extrema importância pois devido a alta absorção nestes comprimentos de ondas curtos, alguns poucos centímetros de interação com o gás pode ser suficiente para aniquilar quase que totalmente os harmônicos gerados.
- ***Maior probabilidade de recombinação para menores comprimentos de onda do laser:*** após o elétron se libertar do potencial coulombiano de ligação com o átomo no processo de ionização, dada sua natureza quântica, à medida que o elétron viaja pelo contínuo sua função de onda sofre uma difusão transversal de aproximadamente 1.5 Angstrom / fs (81). Desta forma, para menores comprimentos de onda (menores períodos) do pulso laser utilizado, a função de onda do elétron sofre uma menor difusão transversal, o que aumenta a

probabilidade de recombinação com o átomo de origem, aumentando a probabilidade de emissão do fóton de alta energia.

Os fatores delineados possuem grande contribuição para este alto fluxo observado na região espectral de 60eV utilizando pulsos centrados em 400nm e gás He. Porém, esta maior eficiência utilizando pulsos centrados em 400nm não pode ser estendida pra maiores energias devido à energia de corte para casamento de fase ser consideravelmente menor que para comprimentos de onda maiores. Porém, este resultado indica a possibilidade de que para sistemas Ti: safira amplificados com alta taxa de repetição (1-10kHz) possa ser obtido um alto fluxo de altos harmônicos na região espectral entre 50 e 70eV utilizando pulsos centrados em 400nm obtidos a partir da geração de segundo harmônico da frequência fundamental. Esta região energética tem sido intensamente utilizada em diversos estudos aplicando os altos harmônicos gerados utilizando a técnica de guiamento em capilares ocos (10-12).

8.4 Geração de altos harmônicos com casamento de fase em capilar dielétrico preenchido com gás argônio utilizando laser de excitação em 780nm: sistema de HHG implementado e primeiros resultados obtidos

Nesta seção será apresentado o sistema de geração, propagação e detecção de altos harmônicos na região do ultravioleta extremo desenvolvido e implementado neste trabalho. Tal sistema é baseado na técnica de conversão de frequência com casamento de fase em capilares preenchidos com gás nobre. Resultados iniciais foram obtidos, tendo sido observado o harmônico até a ordem 27 (28.9nm) da frequência fundamental do laser Ti: safira (780nm) utilizado em nossos experimentos. A implementação deste sistema é de grande importância tanto em termos do domínio da técnica de geração, melhor entendimento dos mecanismos envolvidos e devido aos vários estudos que já vem sendo realizados utilizando as propriedades únicas desta fonte de luz coerente na região do ultravioleta extremo e raio-x mole (14, 91, 92). Inicialmente será descrito o

sistema de geração de altos harmônicos implementado e em seguida serão apresentados os resultados iniciais obtidos juntamente com a análise e discussão dos mesmos.

8.4.1 Aparato experimental do sistema de geração de altos harmônicos.

Como descrito na seção 8.3.1, o sistema é principalmente composto de quatro partes principais:

- Suporte para alinhamento do capilar e injeção de gás em seu interior.
- Suporte para filtros metálicos nanométricos.
- Monocromador de vácuo.
- Dispositivo de detecção de alta sensibilidade compatível com monocromador de vácuo.

Uma descrição individual de cada uma destas partes que constitui o sistema desenvolvido será apresentada a seguir, sendo que por fim será apresentado o resultado da integração das mesmas para composição do sistema.

Suporte para alinhamento e injeção de gás no guia de onda oco (capilar):

Um sistema de suporte para o capilar foi projetado de forma que o mesmo pudesse ser acoplado com o sistema de alinhamento XY do capilar e através do mesmo o gás a ser utilizado pudesse ser injetado em seu interior. Um esquema ilustrativo e uma imagem do suporte desenvolvido são apresentadas na Fig.(8.22). Ao

contrário do sistema apresentado no capítulo 4 para geração dos pulsos no ultravioleta profundo, as conexões integradas ao sistema de alinhamento XY do capilar, são aqui utilizadas para geração de vácuo no exterior do mesmo (Fig.(8.22.b)).

Figura 8.22– a) Ilustração esquemática do suporte para alinhamento e injeção de gás no capilar; b) Imagem do suporte desenvolvido integrado com o sistema de alinhamento e geração de vácuo.

O guia de onda neste sistema é composto de três seções (três capilares) postas no interior do capilar auxiliar de forma que haja uma pequena separação entre suas extremidades. Uma separação em torno de 1 mm é suficiente para que o gás seja injetado no capilar e que o feixe emergente da primeira seção seja acoplado na segunda seção e da mesma forma da segunda para a terceira seções do guia de onda oco.

Suporte para filtros metálicos nanométricos:

Após a geração dos altos harmônicos no interior do capilar preenchido com gás o feixe laser de alta potência responsável pela geração deve ser bloqueado para que não haja dano do sistema de detecção. Como visto no capítulo 8 filtros metálicos de espessura nanométrica são utilizados para realização desta filtragem. O projeto do sistema de suporte destes filtros é de extrema importância dado o fato dos mesmos serem de extremamente fragilidade. Por exemplo os filtros de alumínio a serem utilizados no sistema implementado possuem 200 nm de espessura e podem se romper devido a exposição até mesmo a fluxos de ar extremamente fracos. Devido a esta fragilidade, foi necessário o desenvolvimento de um suporte que permitisse a inserção dos filtros metálicos na linha de propagação dos feixes laser e de altos harmônicos sem que os mesmos se rompessem durante a geração de vácuo no sistema. Com este objetivo foi desenvolvido o sistema apresentado na Fig.(8.23).

a)

b)

continua

continuação

c)

Filtro protegido
durante geração de
vácuo na linha de
propagação.

Filtro posicionado para
bloqueio
do feixe laser.

Figura 8.23 – a) Sistema para inserção dos filtros metálicos na linha de propagação dos altos harmônicos gerados no capilar preenchido com gás; b) Suporte interno para sustentação do filtro; c) Imagem do dispositivo aberto para visualização do posicionamento do filtro na situação em que o mesmo está protegido durante geração do vácuo e na posição em que está na linha de propagação para bloqueio do feixe laser e transmissão dos altos harmônicos.

Este dispositivo foi projetado de forma que o filtro metálico pudesse ser protegido durante a geração de vácuo na linha de propagação do feixe de altos harmônicos (Fig.(8.23.b)). Esta proteção é feita através do posicionamento lateral do suporte que sustenta o filtro metálico como pode ser visto na Fig.(8.23.c) Este suporte possui um orifício para sustentação do filtro e um segundo orifício através do qual o fluxo de ar é livremente transmitido durante geração de vácuo no sistema. Após a geração de vácuo no sistema, o filtro é reposicionado na linha de transmissão através de um sistema magnético. Este sistema magnético permite o posicionamento do filtro sem que haja contato com a parte interna do dispositivo já sob vácuo. Este dispositivo constitui uma parte essencial do sistema dada a necessidade de utilização de filtros metálicos com espessuras nanométricas para que os altos harmônicos sejam transmitidos.

Monocromador de vácuo:

Um monocromador de vácuo McPHERSON modelo 234/302 foi integrado ao sistema para detecção dos altos harmônicos resolvidos espectralmente. Este monocromador é baseado no design óptico denominado Seya-Namioka (93), no qual o comprimento de onda na fenda de saída é alterado pela simples rotação da grade de difração. Neste monocromador é utilizada uma grade de difração côncava, através da qual o feixe de luz proveniente da fenda de entrada é simultaneamente disperso espectralmente e focalizado na fenda de saída, o que aumenta a eficiência de transmissão do monocromador mantendo uma alta resolução. Para a grade de 1200 linhas / mm fornecida pelo fabricante a resolução nominal é igual a 0.1 nm. Este monocromador possui uma faixa de leitura nominal entre 30 nm e 550 nm. Este extremo inferior (30 nm) corresponde aproximadamente ao 27^o harmônico da frequência fundamental do laser Ti: safira (780 nm). Em termos de energia este extremo corresponde a uma energia igual a 41.32 eV.

Dispositivo de detecção de alta sensibilidade compatível com monocromador de vácuo:

Uma câmera CCD (Andor Technology – Classic SX DV) constitui o dispositivo de detecção. Esta câmera possui uma altíssima eficiência quântica sendo utilizada em aplicações onde é necessária a detecção de fluxos de fótons extremamente baixos. Além disso, esta câmera é projetada para ser integrada em sistemas sob vácuo. A saída do monocromador descrito anteriormente, é especificamente adaptada para acoplamento com a câmera adquirida de forma que um sistema, como um todo, possa operar sob vácuo.

Na Fig.(8.24) é apresentado o sistema de geração, filtragem e detecção de altos harmônicos montado após a integração das partes principais, delineadas acima, juntamente com outros componentes auxiliares.

Figura 8.24 – Sistema de geração, propagação e filtragem de altos harmônicos: (1) Janela óptica de entrada em ângulo de Brewster, (2) sistema de alinhamento e injeção de gás no interior da fibra. Através deste sistema também é gerado vácuo nas extremidades do guia de onda. (3) Válvula para isolamento do sistema de filtragem e detecção do sistema de geração. (4) Dispositivo para filtragem do feixe laser intenso. (5) Monocromador de vácuo com grade côncava. (6) Câmera CCD Andor.

Além do vácuo auxiliar gerado nas extremidades do guia de onda conforme visto na Fig.(8.24), um vácuo mais intenso é gerado através de conexões tipo T posicionadas lateralmente ao dispositivo de filtragem dos altos harmônicos como pode ser visto na Fig.(8.24). Um detalhe importante é que este vácuo é feito simultaneamente nas duas extremidades pela mesma bomba. Esta configuração em forma de desvio (do inglês “bypass”) é necessária para o não rompimento dos filtros metálicos devido a geração de uma diferença de pressão entre a parte anterior e posterior da linha de propagação. Tal diferença de pressão ocorreria caso o vácuo fosse gerado somente anteriormente ou posteriormente ao dispositivo de filtragem. A válvula indicada pelo número (3) na

Fig.(8.24) é utilizada para isolamento do sistema de filtragem e detecção caso seja necessária substituição do guia de onda ou outro componente do sistema de geração. Sensores de pressão devem ser inseridos anteriormente e posteriormente a esta válvula para monitoramento individual da pressão.

Neste trabalho foi utilizado gás argônio como meio de interação. Devido ao monocromador possuir um limite superior de detecção igual a 43 eV, a utilização do gás argônio é a mais indicada como pode ser visto em diversos trabalhos utilizando a técnica de geração em capilar para geração de altos harmônicos nesta faixa espectral (16).

8.4.2 Resultados iniciais de geração de altos harmônicos no ultravioleta extremo

Nesta seção serão apresentados os primeiros resultados de geração de altos harmônicos obtidos utilizando o sistema laser amplificado Ti:safira descrito no capítulo 5. Durante estes experimentos foram utilizados pulsos com energias de 1 mJ e duração temporal igual a 43 fs centrados no comprimento de onda de 780 nm. Para o acoplamento do feixe foi utilizada uma lente convergente de foco igual a 50 cm tendo sido obtido um acoplamento em torno de 70% da potência total do feixe foi obtida. Como meio de interação não linear foi utilizado gás argônio, cuja energia potencial de ionização é igual a 15.76 eV.

Harmônicos de alta ordem com energias em torno de 40 eV foram obtidos utilizando o sistema implementado. Na Fig.(8.25.a) é apresentado o espectro obtido a uma pressão igual a 28 torr de gás argônio. Este valor corresponde a pressão de máxima eficiência para o harmônico mais intenso do espectro medido (21°) e foi obtido através da dependência da amplitude espectral dos harmônicos com a pressão do gás argônio no interior do capilar. Tal medida é apresentada na Fig.(8.25.b). Como pode ser observado na Fig.(8.25), o espectro medido é constituído de harmônicos ímpares entre a ordem 17 e 27 da frequência fundamental do laser utilizado ($\lambda = 780$ nm). A separação em energia entre os harmônicos gerados é igual a 3.18 eV, que corresponde ao dobro da energia de um fóton em 780 nm (~ 1.59 eV), estando de acordo com a

teoria a respeito da característica do espectro de altos harmônicos apresentada anteriormente.

a)

b)

Figura 8.25 – a) Espectro gerado na pressão igual a 28 torr, na qual foi observada maior eficiência de geração; b) Varredura de pressão da amplitude espectral dos altos harmônicos gerados por pulsos laser em 780 nm com duração de 43 fs guiados em capilar de 150 μm de diâmetro e 2 cm de comprimento preenchido com gás argônio.

O harmônico de ordem mais alta medido (27°) corresponde ao comprimento de onda de 28.9 nm e a uma energia de 42.9 eV. Harmônicos de ordem superior não foram observados devido ao limite de medição do espectrômetro de vácuo utilizado em nossos experimentos que é de aproximadamente 30 nm. Para a avaliação do fluxo após os filtros metálicos devem ser consideradas a eficiência da grade de difração e a eficiência da câmera CCD (fótons / contagens) na região espectral observada.

Para os parâmetros utilizados em nosso experimento, harmônicos de ordem até aproximadamente $n = 31$ (~ 50 eV) poderiam ser gerados sob condição de casamento de fase, (89), utilizando o gás argônio. Utilizando gases neônio ou hélio, a maior energia gerada sob condição de casamento de fase poderia ser estendida, respectivamente, a 90 e 130 eV. Porém, a observação de harmônicos com tais energias necessitaria de um espectrômetro com faixa de observação mais extensa que o utilizado em nossos experimentos, tal como o modelo utilizado nos experimentos descritos na seção 8.2. Na Fig.(8.26) é apresentada a amplitude do 21° harmônico em função da pressão do gás argônio no interior do guia de onda dielétrico oco.

Figura 8.26 – Amplitude do 21° harmônico (37.1 nm) em função da pressão do gás argônio. A eficiência máxima de conversão é obtida em torno de uma pressão de 28 torr (pressão de casamento de fase).

A amplitude do 21° harmônico apresenta um máximo em uma pressão igual a aproximadamente 28 torr. A pressão de máxima eficiência observada em nosso

experimento está em grande acordo com os valores da pressão de casamento de fase reportados na literatura, (16), para parâmetros semelhantes aos utilizados em nosso experimento (gás, diâmetro da fibra, comprimento de onda e duração temporal do pulso laser). A pressão de máxima eficiência observada corresponde a pressão de casamento de fase para o campo no comprimento de onda fundamental (780 nm) se propagando no modo EH_{11} do guia de onda oco dielétrico utilizado em nosso experimento (16). Como descrito no capítulo 5, nesta condição o novo campo gerado, neste caso o harmônico de alta ordem, possui um ótimo perfil espacial o que constitui uma das principais vantagens da técnica de conversão com casamento de fase em capilares preenchidos com gases. Além disso, a coerência espacial ao longo de todo o perfil transversal do feixe de altos harmônicos gerado através da técnica de conversão por guiamento em capilares foi demonstrada em vários estudos. Tal fonte de luz no ultravioleta extremo, com baixa divergência e coerência espacial, já tem sido aplicada ao desenvolvimento de técnicas holográficas para obtenção de imagens com resolução nanométrica (14).

Os resultados iniciais de geração de altos harmônicos na região do ultravioleta extremo utilizando pulsos de femtossegundos no infravermelho (780 nm), apresentados e discutidos nesta seção, demonstram o correto funcionamento do sistema desenvolvido e implementado durante este trabalho. Estes resultados iniciais constituem um grande avanço em direção ao domínio desta fonte única de luz coerente no ultravioleta extremo cujas aplicações, tanto em estudos de ciência aplicada e básica, são inúmeras (13, 14, 91, 92). Além disso, o domínio da técnica de geração de altos harmônicos com casamento de fase por propagação em capilar, inicialmente na região do ultravioleta extremo, fornecerá as bases teóricas e experimentais para a implementação futura da geração eficiente de comprimentos de onda ainda mais curtos. Um faixa espectral de grande interesse é a de raio-X mole em uma região espectral denominada “janela da água”, entre as bordas K de absorção dos elementos carbono e oxigênio entre 284 e 540 eV), de grande importância para microscopia biológica (94).

9 Considerações finais

O principal resultado do trabalho apresentado nesta tese, foi a implementação da técnica de conversão de frequência com casamento de fase em capilares preenchidos com gases nobres, a qual permitiu a geração de pulsos laser ultracurtos no ultravioleta profundo (100 a 300nm) e ultravioleta extremo (10 a 100nm). Nesta implementação foram desenvolvidos sistemas de conversão de frequência sob casamento de fase em gás argônio com base nos processos de mistura de quatro ondas e geração de altos harmônicos.

Pulsos de femtossegundos no ultravioleta profundo, centrados em 260nm e 195nm, foram gerados com base no processo de mistura de quatro ondas envolvendo a frequência fundamental do laser (780nm) e seu segundo harmônico (390nm). Mais especificamente, os comprimentos de onda obtidos, correspondem ao terceiro (260nm) e quarto harmônicos (195nm) da frequência fundamental do laser. Através do processo de geração de altos harmônicos foram obtidos harmônicos de alta ordem da frequência fundamental do laser tendo sido medidos harmônicos entre a ordem 17 (45.9nm) e 27 (28.9nm). Tal técnica permite que o processo de conversão de frequência ocorra sob a condição de casamento de fase em um comprimento de interação extenso, proporcionando um grande aumento na eficiência macroscópica de geração da nova frequência. O casamento de fase do processo de conversão é obtido através da sintonização da pressão do gás no interior do capilar. No caso desta técnica aplicada a geração de pulsos no ultravioleta profundo, largas bandas de casamento de fase podem ser obtidas, permitindo a obtenção de um compromisso entre duração temporal e energia por pulso, que não é possível de ser obtido através do uso de cristais não lineares.

Pulsos centrados em 260nm com ótimo perfil espacial, energias por pulso da ordem de microjoules e durações temporais mínimas até 18 femtossegundos foram obtidos, os quais terão grande aplicabilidade em estudos de espectroscopia não linear e resolvida no tempo. Durante os experimentos, verificamos que a pressão do gás argônio na qual a geração deste comprimento de onda ocorreu de forma eficiente, ou

seja, sob condição de casamento de fase, apresentou um valor muito próximo ao valor calculado segundo a teoria de conversão por propagação em capilares preenchidos com gases. Esta concordância foi verificada para os dois diâmetros de capilares utilizados (125 μ m e 150 μ m), demonstrando a correta implementação do sistema. Devido ao processo ter ocorrido sob condição de casamento de fase, energias de até 10 μ J foram obtidas para o pulso gerado em 260nm. Além disso, os pulsos obtidos neste comprimento de onda apresentaram largas bandas espectrais devido a larga banda de casamento de fase propiciada pela técnica implementada. Para verificação da potencialidade de geração de pulsos ultracurtos em 260nm foi realizada a compressão e caracterização dos mesmos. Para tal foram implementados um compressor de par de prismas e um sistema de caracterização baseado na técnica FROG por autodifração. Desta forma, os pulsos gerados em 260 nm puderam ser caracterizados temporalmente e comprimidos até durações próximas das durações limitadas por transformada associadas aos respectivos espectros. Pulsos, com durações mínimas de até 18fs foram obtidos, com potencial para obtenção de durações de até 10fs. Durante os experimentos de geração do pulso em 260nm foi observada também a geração de pulsos em 195nm (quarto harmônico). Devido a isotropia do meio não linear (gás), que não permite a geração de harmônicos de ordem par, e devido aos campos presentes (260nm, 390nm e 780nm) concluímos que esta geração foi devida a um processo de mistura de quatro ondas do tipo: $3\omega + 2\omega - \omega = 4\omega$.

Através da integração de um sistema de modulação da fase espectral de pulsos em 780nm, com o sistema de geração de pulsos no ultravioleta profundo implementado, foram obtidos resultados iniciais interessantes durante a investigação do processo de transferência de fase espectral modulada do pulso em 780nm (idler) para o pulso gerado em 260nm (signal). Tais resultados foram obtidos utilizando uma fase degrau de amplitude π , tendo sido observado a geração de uma depleção no espectro dos pulsos em 260nm, que pode ser explicado com base em processos de interferência entre campos gerados em uma dada frequência do pulso em 260nm por diferentes frequências do pulso em 780nm com fases opostas. Além disso, através de simulações numéricas verificamos que a depleção gerada no espectro do pulso em 260nm é acompanhada da transferência da fase degrau de amplitude π . Também verificamos o

degrau na fase espectral do pulso em 260nm está localizado no comprimento de onda no qual a depleção observada é máxima. Acreditamos que esta integração permitirá a realização de experimentos de controle coerente e a obtenção de pulsos limitados por transformada na região do ultravioleta profundo, o que será de grande importância para estudos de espectroscopia resolvida no tempo nesta região espectral.

Durante estágio realizado no instituto JILA da Universidade do Colorado - EUA, foi possível a participação em experimentos de geração de altos harmônicos baseada na técnica de conversão com casamento de fase em capilares preenchidos com gases nobres. A realização deste estágio científico teve como objetivo a obtenção de conhecimento experimental e teórico necessário para o desenvolvimento do sistema de geração de altos harmônicos implementado no trabalho apresentado nesta tese. Nestes experimentos, foi investigado o aumento da eficiência de conversão utilizando comprimentos de onda fundamentais curtos. Neste estudo foi observado um aumento maior que uma ordem de grandeza da eficiência de geração na região do ultravioleta extremo em torno de 60eV com gás He, utilizando pulsos centrados em 400 nm em comparação com o fluxo gerado na mesma região utilizando pulsos em 800 nm. Tal resultado será de grande importância para a utilização de um maior fluxo de altos harmônicos nos estudos já sendo realizados utilizando na região energética em torno de 60eV.

Através da experiência adquirida durante este estágio científico, um sistema de geração, propagação e detecção de altos harmônicos foi desenvolvido e implementado. Harmônicos entre a ordem 17 e 27 da frequência fundamental do laser (780nm) foram observados utilizando gás argônio como meio de interação. O harmônico de ordem mais alta observado, $n = 27$, corresponde ao comprimento de onda de 28.9nm e energia igual a 43eV devido a limitação da faixa de observação do espectrômetro utilizado em nosso aparato experimental. A dependência da amplitude espectral dos harmônicos com a pressão do gás argônio no interior do capilar foi medida, tendo sido observado claramente uma máxima eficiência de geração em uma pressão aproximadamente igual a 28torr, o que está em grande acordo com a pressão de casamento de fase reportados na literatura para os parâmetros utilizados (16). Esta concordância demonstra que a geração de altos harmônicos no sistema implementado

neste trabalho ocorre sob a condição de casamento de fase, o que é essencial para a obtenção de fluxos aplicáveis para futuros estudos utilizando esta fonte de luz. A implementação deste sistema, abriu o caminho para a disponibilidade no presente grupo de pesquisa, desta fonte de luz coerente no ultravioleta extremo, cujas propriedades únicas tem sido amplamente exploradas por vários grupos de pesquisa ao redor do mundo em uma variedade de estudos fundamentais e aplicados.

Desta forma, o trabalho apresentado nesta tese permitirá a realização futura de estudos espectroscópicos e de controle coerente utilizando pulsos laser de femtossegundo no ultravioleta profundo (195nm e 260nm), gerados através da técnica de conversão de frequência em capilar preenchido com gás nobre implementada. Além disso, o sistema de geração de altos harmônicos implementado neste trabalho torna disponível, ao presente grupo de pesquisa, uma fonte de luz coerente em energias em torno de 40eV (31nm), cujas propriedades únicas podem ser aplicadas a realização de diversos estudos fundamentais e aplicados. Este sistema corresponde ao primeiro sistema de geração de altos harmônicos com base na técnica de conversão com casamento de fase em capilar implementado no Brasil, o que será de importância crucial para o desenvolvimento do campo de pesquisa da attociência, ainda incipiente no país.

REFERÊNCIAS

- 1 MAIMAN, T. H. Stimulated Optical Radiation in Ruby. *Nature*, v. 187, n.4736, p. 493-494, 1960.
- 2 FRANKEN, P. A.; WEINREICH, G.; PETERS, C. W.; HILL, A. E. Generation of optical harmonics. *Physical Review Letters*, v. 7, n. 4, p. 118-119, 1961.
- 3 BACKUS, S.; DURFEE III, C. G.; MURNANE, M. M.; KAPTEYN, H.C. High power ultrafast lasers. *Review of Scientific Instruments*, v. 69, n. 3, p. 1207-1223, 1998.
- 4 ARMSTRONG, J. A.; BLOEMBERGEN, N.; DUCUING, J.; PERSHAN, P. S. Interactions between light waves in a nonlinear dielectric. *Physical Review*, v. 127, n. 6, p. 1918-1939, 1962.
- 5 GIULIO, C.; SANDRO DE, S. Ultrafast optical parametric amplifiers. *Review of Scientific Instruments*, v. 74, n.1, p. 1-18, 2003.
- 6 BACKUS, S.; PEATROSS, J.; ZEEK, Z.; RUNDQUIST, A.; TAFT, G.; MURNANE, M. M.; KAPTEYN, H. C. 16-fs, 1- μ J ultraviolet pulses generated by third-harmonic conversion in air. *Optics Letters*, v. 21, n.9, p. 665-667, 1996.
- 7 DURFEE, C. G.; BACKUS, S.; MURNANE, M. M.; KAPTEYN, H. C. Ultrabroadband phase-matched optical parametric generation in the ultraviolet by use of guided waves. *Optics Letters*, v. 22, n.20, p. 1565-1567, 1997.
- 8 KOBAYASHI, T.; KIDA, Y. Ultrafast spectroscopy with sub-10 fs deep-ultraviolet pulses. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 14, n.18, p. 6200-6210, 2012.
- 9 MCPHERSON, A.; GIBSON, G.; JARA, H.; JOHANN, U.; LUK, T. S.; MCINTYRE, I. A.; BOYER, K.; RHODES, C. K. Studies of multiphoton production of vacuum ultraviolet-radiation in the rare-gases. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, v. 4, n.4, p. 595-601, 1987.
- 10 HAIGHT, R.; SEIDLER, P. F. High resolution atomic core level spectroscopy with laser harmonics. *Applied Physics Letters*, v. 65, n.5, p. 517-519, 1994.

- 11 SANDHU, A. S.; GAGNON, E.; SANTRA, R.; SHARMA, V.; LI, W.; HO, P.; RANITOVIC, P.; COCKE, C. L.; MURNANE, M. M.; KAPTEYN, H. C. Observing the Creation of Electronic Feshbach Resonances in Soft X-ray-Induced O₂ dissociation. *Science*, v. 322, n.5904, p. 1081-1085, 2008.
- 12 SIEMENS, M. E.; LI, Q.; YANG, R.; NELSON, K. A.; ANDERSON, E. H.; MURNANE, M. M.; KAPTEYN, H. C. Quasi-ballistic thermal transport from nanoscale interfaces observed using ultrafast coherent soft X-ray beams. *Nature Materials*, v. 9, n.1, p. 26-30.
- 13 LA-O-VORAKIAT, C.; SIEMENS, M.; MURNANE, M. M.; KAPTEYN, H. C.; MATHIAS, S.; AESCHLIMANN, M.; GRYCHTOL, P.; ADAM, R.; SCHNEIDER, C. M.; SHAW, J. M.; NEMBACH, H.; SILVA, T. J. Ultrafast demagnetization dynamics at the M edges of magnetic elements observed using a tabletop high-harmonic soft X-ray source. *Physical Review Letters*, v. 103, n.25, p. 257402, 2009.
- 14 SANDBERG, R. L.; RAYMONDSON, D. A.; LA-O-VORAKIAT, C.; PAUL, A.; RAINES, K. S.; MIAO, J.; MURNANE, M. M.; KAPTEYN, H. C.; SCHLOTTER, W. F. Tabletop soft-x-ray Fourier transform holography with 50 nm resolution. *Optics Letters*, v. 34, n.11, p. 1618-1620, 2009.
- 15 POPMINTCHEV, T.; CHEN, M. C.; ARPIN, P.; MURNANE, M. M.; KAPTEYN, H. C. The attosecond nonlinear optics of bright coherent X-ray generation. *Nature Photonics*, v. 4, n.12, p. 822-832, 2010.
- 16 RUNDQUIST, A.; DURFEE, C. G.; CHANG, Z.; HERNE, C.; BACKUS, S.; MURNANE, M. M.; KAPTEYN, H. C. Phase-matched generation of coherent soft X-rays. *Science*, v. 280, n.5368, p. 1412-1415, 1998.
- 17 CORKUM, P. B.; KRAUSZ, F. Attosecond science. *Nature Physics*, v. 3, n.6, p. 381-387, 2007.
- 18 JACKSON, J. D. *Classical electrodynamics*. 3rd ed. New York: Wiley, 1998. 808p.
- 19 FOWLES, G. R., *Introduction to Modern Optics*. 4 ed, New York: Dover Publications, 1989.
- 20 BOYD, R. W., *Nonlinear Optics*. 2 ed: Academic Press, p. 576, 2003.
- 21 BRABEC, T.; KRAUSZ, F. Intense few-cycle laser fields: Frontiers of nonlinear optics. *Reviews of Modern Physics*, v. 72, n.2, p. 545-591, 2000.

-
- 22 TREBINO, R., *Frequency-resolved optical gating: the measurement of ultrashort laser pulses*. v. 1: Springer, p. 456, 2000.
- 23 REINTJES, J. F., *Nonlinear optical parametric processes in liquids and gases*: Academic Press, p.466, 1984.
- 24 GIORDMAINE, J. A. Mixing of Light Beams in Crystals. *Physical Review Letters*, v. 8, n.1, p. 19-20, 1962.
- 25 CERULLO, G.; DE SILVESTRI, S. Ultrafast optical parametric amplifiers. *Review of Scientific Instruments*, v. 74, n.1, p. 1-18, 2003.
- 26 PASISKEVICIUS, V.; LAURELL, F.; EBRAHIM-ZADEH, M.; SOROKINA, I. T., *Optical Parametric Generators and AmplifiersMid-Infrared Coherent Sources and Applications*. 2008, Springer Netherlands. p. 393-418.
- 27 SERES, J.; MÜLLER, A.; SERES, E.; O'KEEFFE, K.; LENNER, M.; HERZOG, R. F.; KAPLAN, D.; SPIELMANN, C.; KRAUSZ, F. Sub-10-fs, terawatt-scale Ti:sapphire laser system. *Optics Letters*, v. 28, n.19, p. 1832-1834, 2003.
- 28 WARD, J. F.; NEW, G. H. C. Optical Third harmonic generation in gases by a focused laser beam. *Physical Review*, v. 185, n.1, p. 57-72, 1969.
- 29 YOUNG, J. F.; BJORKLUND, G. C.; KUNG, A. H.; MILES, R. B.; HARRIS, S. E. Third-harmonic generation in phase-matched Rb vapor. *Physical Review Letters*, v. 27, n.23, p. 1551-1553, 1971.
- 30 POPMINTCHEV, T.; et al. Bright coherent ultrahigh harmonics in the keV X-ray regime from mid-Infrared femtosecond lasers. *Science*, v. 336, n.6086, p. 1287-1291, 2012.
- 31 MARCATILI, E. J. Hollow metallic and dielectric waveguides for long distance optical transmission and lasers. *Bell System Technical Journal*, v. 43, n. 4, p. 1783-1809, 1964.
- 32 LEONARD, P. J. Refractive indices, verdet constants, and polarizabilities of the inert gases. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, v. 14, n. 1, p. 21-37, 1974.

- 33 BACKUS, S.; BARTELS, R.; THOMPSON, S.; DOLLINGER, R.; KAPTEYN, H. C.; MURNANE, M. M. High-efficiency, single-stage 7-kHz high-average-power ultrafast laser system. *Optics Letters*, v. 26, n. 7, p. 465-467, 2001.
- 34 SIEGMAN, A. E., *Lasers*, Sausalito: University Science Book, 1986.
- 35 CRUZ, C. H. B.; FRAGNITO, H. L. *Fenômenos ultrarápidos: geração de pulsos laser ultracurtos e suas aplicações*. Unicamp: Instituto de Física, 2000.
- 36 MOULTON, P. F. Spectroscopic and laser characteristics of Ti:Al₂O₃. *Journal of the Optical Society of America B*, v. 3, n.1, p. 125-133, 1986.
- 37 SIQUEIRA, J. D. P. Implementação da técnica de varredura-Z com luz branca supercontínua gerada em fibras fotônicas na determinação do espectro de não linearidades. 2008. 121 p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
- 38 PASCHOTTA, R. *Field guide to laser pulse generation*. Bellingham: SPIE, 2008. (Spie Field Guides, v. FG14). ISBN: **9780819472489**
- 39 STRICKLAND, D.; MOUROU, G. Compression of amplified chirped optical pulses. *Optics Communications*, v. 56, n.3, p. 219-221, 1985.
- 40 KIRIYAMA, H.; et al. High temporal and spatial quality petawatt-class Ti:sapphire chirped-pulse amplification laser system. *Optics Letters*, v. 35, n.10, p. 1497-1499, 2011.
- 41 MARTINEZ, O. Design of high-power ultrashort pulse amplifiers by expansion and recompression. *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, v. 23, n.8, p. 1385-1387, 1987.
- 42 GAUDIOSI, D. M. *High power ultrafast laser design and high-order harmonic generation in capillary discharge plasmas*. 2007, 175 p. Tese (Doutorado) - Joint Institute for Laboratory Astrophysics (JILA), University of Colorado, Boulder, 2007.
- 43 TREACY, E. Optical pulse compression with diffraction gratings. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, v. 5, n. 9, p. 454-458, 1969.

-
- 44 MARTINEZ, O. E. Grating and prism compressors in the case of finite beam size. *Journal of the Optical Society of America B*, v. 3, n.7, p. 929-934, 1986.
- 45 WEINER, A. M. Ultrafast optical pulse shaping: A tutorial review. *Optics Communications*, v. 284, n.15, p. 3669-3692, 2011.
- 46 LOZOVY, V. V.; PASTIRK, I.; DANTUS, M. Multiphoton intrapulse interference. IV. ultrashort laser pulse spectral phase characterization and compensation. *Optics Letters*, v. 29, n. 7, p. 775-777, 2004.
- 47 BRORSON, S. D.; HAUS, H. A. Diffraction gratings and geometrical optics. *Journal of the Optical Society of America B*, v. 5, n. 2, p. 247-248, 1988.
- 48 DELONG, K. W.; TREBINO, R.; HUNTER, J.; WHITE, W. E. Frequency-resolved optical gating with the use of second-harmonic generation. *Journal of the Optical Society of America B*, v. 11, n. 11, p. 2206-2215, 1994.
- 49 RAJA, M. Y. A.; ALLEN, D.; SISK, W. Room temperature inverse Faraday effect in terbium gallium garnet. *Applied Physics Letters*, v. 67, n.15, p. 2123-2125, 1995.
- 50 KOBAYASHI, T.; KIDA, Y. Ultrafast spectroscopy with sub-10 fs deep-ultraviolet pulses. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 14, n. 18, p. 6200-6210, 2012.
- 51 ANDERSON, N. A.; DURFEE III, C. G.; MURNANE, M. M.; KAPTEYN, H. C.; SENSION, R. J. The internal conversions of trans- and cis-1,3,5-hexatriene in cyclohexane solution studied with sub-50 fs UV pulses. *Chemical Physics Letters*, v. 323, n. 3-4, p. 365-371, 2000.
- 52 BOWMAN, R. M.; GERDY, J. J.; ROBERTS, G.; ZEWEIL, A. H. Femtosecond real-time probing of reactions. 6. A joint experimental and theoretical study of bismuth dimer dissociation. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 95, n.12, p. 4635-4647, 1991.
- 53 PULLEN, S.; WALKER II, L. A.; DONOVAN, B.; SENSION, R. J. Femtosecond transient absorption study of the ring-opening reaction of 1,3-cyclohexadiene. *Chemical Physics Letters*, v. 242, n. 4-5, p. 415-420, 1995.
- 54 BOYD, R. W., *Nonlinear Optics*. 2 ed: Academic Press, p. 576, 2003

- 55 FORK, R. L.; MARTINEZ, O. E.; GORDON, J. P. Negative dispersion using pairs of prisms. *Optics Letters*, v. 9, n.5, p. 150-152, 1984.
- 56 DURFEE III, C. G.; BACKUS, S.; MURNANE, M. M.; KAPTEYN, H. C. Ultrabroadband phase-matched optical parametric generation in the ultraviolet by use of guided waves. *Optics Letters*, v. 22, n.20, p. 1565-1567, 1997.
- 57 DURFEE III, C. G.; BACKUS, S.; KAPTEYN, H. C.; MURNANE, M. M. Intense 8-fs pulse generation in the deep ultraviolet. *Optics Letters*, v. 24, n.10, p. 697-699, 1999.
- 58 WEINER, A. M. Femtosecond pulse shaping using spatial light modulators. *Review of Scientific Instruments*, v. 71, n.5, p. 1929-1960, 2000.
- 59 MESHULACH, D.; SILBERBERG, Y. Coherent quantum control of two-photon transitions by a femtosecond laser pulse. *Nature*, v. 396, n.6708, p. 239-242, 1998.
- 60 WINTERFELDT, C.; SPIELMANN, C.; GERBER, G. Colloquium: Optimal control of high-harmonic generation. *Reviews of Modern Physics*, v. 80, n.1, p. 117-140, 2008.
- 61 SILBERBERG, Y. Quantum coherent control for nonlinear spectroscopy and microscopy. *Annual Review of Physical Chemistry*, v. 60, n.1, p. 277-292, 2009.
- 62 HEREK, J. L.; WOHLLEBEN, W.; COGDELL, R. J.; ZEIDLER, D.; MOTZKUS, M. Quantum control of energy flow in light harvesting. *Nature*, v. 417, n.6888, p. 533-535, 2002.
- 63 HEBERLE, A. P.; BAUMBERG, J. J.; KOHLER, K. Ultrafast coherent control and destruction of excitons in quantum wells. *Physical Review Letters*, v. 75, n.13, p. 2598-2601, 1995.
- 64 MENDONÇA, C. R.; NEVES, U. M.; GUEDES, I.; ZILIO, S. C.; MISOGUTI, L. Coherent control of optically induced birefringence in azoaromatic molecules. *Physical Review A*, v. 74, n.2, p. 025401, 2006.
- 65 MESHULACH, D.; SILBERBERG, Y. Coherent quantum control of multiphoton transitions by shaped ultrashort optical pulses. *Physical Review A*, v. 60, n.2, p. 1287-1292, 1999.

-
- 66 CHEN, X.; BRADFORTH, S. E. The ultrafast dynamics of photodetachment. *Annual Review of Physical Chemistry*, v. 59, n.1, p. 203-231, 2008.
- 67 HORIO, T.; SHEN, H.; ADACHI, S.; SUZUKI, T. Photoelectron spectra of solvated electrons in bulk water, methanol, and ethanol. *Chemical Physics Letters*, v. 535, n.0, p. 12-16, 2012.
- 68 WARREN, W. S.; RABITZ, H.; DAHLEH, M. Coherent control of quantum dynamics: The dream is alive. *Science*, v. 259, n.5101, p. 1581-1589, 1993.
- 69 HACKER, M.; FEURER, T.; SAUERBREY, R.; LUCZA, T.; SZABO, G. Programmable femtosecond laser pulses in the ultraviolet. *Journal of the Optical Society of America B*, v. 18, n.6, p. 866-871, 2001.
- 70 SCHRIEVER, C.; LOCHBRUNNER, S.; OPTIZ, M.; RIEDLE, E. 19 fs shaped ultraviolet pulses. *Optics Letters*, v. 31, n.4, p. 543-545, 2006.
- 71 SHIMIZU, S. et al. Indirect phase control of sub-20-fs deep uv pulses. In: CONFERENCE ON LASERS AND ELECTRO OPTICS, 2005. Baltimore. *Proceedings...* Washington: Optical Society of America, 2005. p. CMBB2.
- 72 SHIMIZU, S.; NABEKAWA, Y.; OBARA, M.; MIDORIKAWA, K. Spectral phase transfer for indirect phase control of sub-20-fs deep UV pulses. *Optics Express*, v. 13, n.17, p. 6345-6353, 2005.
- 73 FERRAY, M.; ET AL. Multiple-harmonic conversion of 1064 nm radiation in rare gases. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v. 21, n.3, p. L31, 1988.
- 74 GOULIELMAKIS, E.; UIBERACKER, M.; KIENBERGER, R.; BALTUSKA, A.; YAKOVLEV, V.; SCRINZI, A.; WESTERWALBESLOH, T.; KLEINEBERG, U.; HEINZMANN, U.; DRESCHER, M.; KRAUSZ, F. Direct measurement of light waves. *Science*, v. 305, n.5688, p. 1267-1269, 2004.
- 75 AGOSTINI, P.; FABRE, F.; MAINFRAY, G.; PETITE, G.; RAHMAN, N. K. Free-free transitions following six-photon ionization of xenon atoms. *Physical Review Letters*, v. 42, n.17, p. 1127, 1979.
- 76 POPMINTCHEV, T., *Tunable ultrafast coherent light in the soft and hard x-ray regions of the spectrum: phase matching of extreme high-order harmonic generation*. 2007. 232 p. Tese (Doutorado) - Joint Institute for Laboratory Astrophysics (JILA), University of Colorado, Boulder, 2007.

- 77 KRAUSE, J. L.; SCHAFER, K. J.; KULANDER, K. C. High-order harmonic generation from atoms and ions in the high intensity regime. *Physical Review Letters*, v. 68, n.24, p. 3535, 1992.
- 78 CORKUM, P. B. Plasma perspective on strong field multiphoton ionization. *Physical Review Letters*, v. 71, n.13, p. 1994, 1993.
- 79 POPMINTCHEV, T.; CHEN, M. C.; ARPIN, P.; MURNANE, M. M.; KAPTEYN, H. C. The attosecond nonlinear optics of bright coherent X-ray generation. *Nature Photonics*, v. 4, n.12, p. 822-832.
- 80 SANSONE, G.; POLETO, L.; NISOLI, M. High-energy attosecond light sources. *Nature Photonics*, v. 5, n.11, p. 655-663, 2011.
- 81 LEWENSTEIN, M.; BALCOU, P.; IVANOV, M. Y.; L'HUILLIER, A.; CORKUM, P. B. Theory of high-harmonic generation by low-frequency laser fields. *Physical Review A*, v. 49, n.3, p. 2117, 1994.
- 82 KELDysh, L. V. Ionization in the field of a strong electromagnetic wave. *The Journal of Experimental and Theoretical Physics - soviet physics*, v. 20, p. 1307-1314, 1965.
- 83 AMMOSOV, M. V.; DELONE, N. B.; KRAINOV, V. P. Tunnel ionization of complex atoms and of atomic ions in an alternating electromagnetic field. *The Journal of Experimental and Theoretical Physics - soviet physics*, v. 64, n. 6, p. 1191-1194, 1986.
- 84 KULANDER, K. C.; SCHAFER, K. J.; KRAUSE, J. L. Dynamics of short-pulse excitation, ionization and harmonic conversion. In: PIRAUX, B.; L'HUILLIER, A.; RZAZEWSKI, K. (Ed.). *Super-intense laser-atom physics*. Dordrecht: Reidel Publishing Company, 1993. p. 95-110. (NATO Advanced Study Institutes Series, v. B316).
- 85 CHRISTOV, I. P.; MURNANE, M. M.; KAPTEYN, H. C. High-harmonic generation of attosecond pulses in the "single-cycle" regime. *Physical Review Letters*, v. 78, n. 7, p. 1251, 1997.
- 86 DOUMY, G.; WHEELER, J.; ROEDIG, C.; CHIRLA, R.; AGOSTINI, P.; DIMAURO, L. F. Attosecond synchronization of high-order harmonics from midinfrared drivers. *Physical Review Letters*, v. 102, n.9, p. 093002, 2009.
- 87 FROLOV, M. V.; MANAKOV, N. L.; STARACE, A. F. Wavelength scaling of high-harmonic yield: threshold phenomena and bound state symmetry dependence. *Physical Review Letters*, v. 100, n.17, p. 173001, 2008.

-
- 88 SHINER, A. D. et al. Wavelength scaling of high harmonic generation efficiency. *Physical Review Letters*, v. 103, n. 7, p. 073902-1-073902-4, 2009.
- 89 POPMINTCHEV, T.; CHEN, M.-C.; COHEN, O.; GRISHAM, M. E.; ROCCA, J. J.; MURNANE, M. M.; KAPTEYN, H. C. Extended phase matching of high harmonics driven by mid-infrared light. *Optics Letters*, v. 33, n.18, p. 2128-2130, 2008.
- 90 DURFEE, C. G.; RUNDQUIST, A. R.; BACKUS, S.; HERNE, C.; MURNANE, M. M.; KAPTEYN, H. C. Phase matching of high-order harmonics in hollow waveguides. *Physical Review Letters*, v. 83, n.11, p. 2187, 1999.
- 91 SIEMENS, M. E.; LI, Q.; YANG, R.; NELSON, K. A.; ANDERSON, E. H.; MURNANE, M. M.; KAPTEYN, H. C. Quasi-ballistic thermal transport from nanoscale interfaces observed using ultrafast coherent soft X-ray beams. *Nature Materials*, v. 9, n.1, p. 26-30, 2009.
- 92 GOULIELMAKIS, E.; LOH, Z.-H.; WIRTH, A.; SANTRA, R.; ROHRINGER, N.; YAKOVLEV, V. S.; ZHEREBTSOV, S.; PFEIFER, T.; AZZEER, A. M.; KLING, M. F.; LEONE, S. R.; KRAUSZ, F. Real-time observation of valence electron motion. *Nature*, v. 466, n.7307, p. 739-743, 2010.
- 93 NAMIOKA, T. Theory of the Concave Grating. III. Seya-Namioka Monochromator. *Journal of the Optical Society of America*, v. 49, n.10, p. 951-959, 1959.
- 94 CHEN, M. C.; ARPIN, P.; POPMINTCHEV, T.; GERRITY, M.; ZHANG, B.; SEABERG, M.; POPMINTCHEV, D.; MURNANE, M. M.; KAPTEYN, H. C. Bright, coherent, ultrafast soft x-ray harmonics spanning the water window from a tabletop light source. *Physical Review Letters*, v. 105, n.17, p. 173901, 2010.
- 95 RABALAIS, J. W., *Principles of ultraviolet photoelectron spectroscopy*, New York: Wiley, 1977.
- 96 PASTIRK, I.; DELA CRUZ, J.; WALOWICZ, K.; LOZOVY, V.; DANTUS, M. Selective two-photon microscopy with shaped femtosecond pulses. *Optics Express*, v. 11, n.14, p. 1695-1701, 2003.
- 97 J. C. DIELS, W. R., *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*. 1 ed, San Diego: Academic Press, p. 680, 1996.

- 98 HACKER, M.; NETZ, R.; ROTH, M.; STOBRAWA, G.; FEURER, T.; SAUERBREY, R. Frequency doubling of phase-modulated, ultrashort laser pulses. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, v. 73, n.3, p. 273-277, 2001.
- 99 BUTKOV, E., *Mathematical Physics*, Minnesota: Addison-Wesley Inc., 1968.
- 100 BARTELS, R.; BACKUS, S.; ZEEK, E.; MISOGUTI, L.; VDOVIN, G.; CHRISTOV, I. P.; MURNANE, M. M.; KAPTEYN, H. C. Shaped-pulse optimization of coherent emission of high-harmonic soft X-rays. *Nature*, v. 406, n.6792, p. 164-166, 2000.
- 101 SANDBERG, R. L.; PAUL, A.; RAYMONDSON, D. A.; HADRICHS, S.; GAUDIOSI, D. M.; HOLTSNIDER, J.; TOBEY, R. A. I.; COHEN, O.; MURNANE, M. M.; KAPTEYN, H. C.; SONG, C.; MIAO, J.; LIU, Y.; SALMASSI, F. Lensless diffractive imaging using tabletop coherent high-harmonic soft-x-ray beams. *Physical Review Letters*, v. 99, n.9, p. 098103, 2007.

Apêndice A – Sintonização do espectro de segundo harmônico através da modulação da fase espectral de pulsos de femtossegundo

Nesta seção serão apresentados resultados obtidos de um estudo realizado durante a implementação do sistema de modulação da fase espectral, em que investigamos o processo de geração de segundo harmônico (SH) em um cristal não linear utilizando pulsos com fase espectral modulada. O objetivo central deste estudo foi a obtenção de um espectro de SH estreito e sintonizável, através de uma modulação específica da fase espectral de um pulso fundamental com banda larga. A proposta de geração de um campo de SH cujo espectro seja constituído por uma linha estreita e sintonizável é de grande interesse para aplicações tais como excitação sintonizável por um fóton na região do ultravioleta (95) e microscopia seletiva por excitação via absorção de dois fótons (96). Tal proposta se baseia na possibilidade de se produzir um resultado específico para uma dada interação não linear controlando as interferências destrutivas e construtivas entre as frequências do pulso fundamental através da aplicação da modulação controlada de sua fase espectral. Neste trabalho foi proposta a aplicação de uma fase espectral composta por uma soma de funções senoidais com diferentes períodos. Esta proposta se baseia no fato desta soma resultar em uma situação em que a interferência entre os campos que dão origem a amplitude macroscópica de uma dada frequência de SH, somente ser construtiva em uma estreita faixa espectral. A descrição analítica apresentada na seção seguinte tornará mais claro o mecanismo físico no qual se baseia tal proposta.

A.1 - Espectro de segundo harmônico gerado por pulsos ultra-curtos com fase espectral descrita por adição de funções senoidais: descrição analítica

A descrição analítica completa da geração de segundo harmônico em um cristal não-linear envolve a solução das equações diferenciais acopladas descrevendo a

mistura de três ondas dos espectros envolvidos no processo (97). Na condição em que a geração ocorre em um cristal cuja espessura permita casamento de fase em toda banda espectral e em um regime de baixa depleção do campo fundamental podemos utilizar a seguinte expressão para o campo de segundo harmônico no espaço de frequência:

$$E(\omega_2) \propto \int E(\omega_1)E(\omega_2 - \omega_1)\exp[i\phi(\omega_1)]\exp[i\phi(\omega_1)]d\omega_1 \quad (\text{A.1})$$

em que ω_1 e ω_2 são respectivamente frequências relativas à frequência central do campo fundamental e do segundo harmônico. Tal expressão é semelhante à Eq.(6.1) considerando $\omega_1 = \omega + \Omega$ e $\omega_2 = 2\omega$.

Inicialmente, deduziremos a expressão analítica para o espectro de segundo harmônico gerado por um campo fundamental com fase espectral dada por uma única função do tipo cosseno. Tal desenvolvimento foi feito por Hacker e colaboradores (98). Consideremos um campo fundamental com uma fase espectral dada por uma função cosseno com frequência espectral Δt e amplitude ϕ descrito pela seguinte expressão:

$$E(\omega_1) \propto \exp\left[-\left(\frac{\omega_1}{\Delta\omega_1}\right)^2\right]\exp[i\phi\sin(\omega_1\Delta t + \psi)] \quad (\text{A.2})$$

em que ω_1 é a frequência relativa à frequência central, ϕ é amplitude da modulação e ψ um termo de fase constante.

Para o cálculo do campo de segundo harmônico através da Eq.(A.1) utilizaremos a seguinte expansão (99):

$$\exp[ix \sin \theta] = \sum_{-\infty}^{+\infty} J_n(x) \exp(in\theta) \quad (\text{A.3})$$

em que $J_n(x)$ é a função de Bessel de primeira espécie de ordem n .

Utilizando tal expansão $E(\omega_1)$ pode ser escrito como:

$$E(\omega_1) \propto \exp \left[- \left(\frac{\omega_1}{\Delta\omega_1} \right)^2 \right] \sum_{-\infty}^{+\infty} J_n(\phi) \exp[in\phi \sin(\omega_1 \Delta t + \psi)] \quad (\text{A.4})$$

Substituindo a Eq.(A.4) na Eq.(A.1) é obtida a seguinte expressão:

$$E(\omega_2) \propto \exp \left[- \frac{1}{2} \left(\frac{\omega_2}{\Delta\omega_1} \right)^2 \right] \sum_{-\infty}^{+\infty} a_n \quad (\text{A.5})$$

em que

$$a_n = J_n \left[2\phi \sin \left(\frac{1}{2} \Delta t \cdot \omega_2 + \psi \right) \right] \cdot \exp \left[\frac{1}{2} n\pi - \frac{1}{8} (n\Delta t \cdot \Delta\omega_1)^2 \right] \quad (\text{A.6})$$

Na expressão para $E(\omega_2)$ dada pela Eq.(A.5), somente termos de baixa ordem serão considerados dado o decréscimo exponencial de a_n com $|n|$. Na condição em que $\Delta t \cdot \Delta\omega_1$ é suficientemente largo podemos considerar somente o termo de ordem $n = 0$. Desta forma $E(\omega_2)$ pode ser escrito da seguinte forma:

$$E(\omega_2) \propto \exp \left[- \frac{1}{2} \left(\frac{\omega_2}{\Delta\omega_1} \right)^2 \right] J_0 \left[2\phi \sin \left(\frac{1}{2} \Delta t \cdot \omega_2 + \psi \right) \right] \quad (\text{A.7})$$

A expressão obtida para o espectro de segundo harmônico apresenta um termo periódico de modulação com a mesma frequência (Δt) de modulação da função seno aplicada à fase espectral do campo fundamental. Tal modulação pode ser entendida fisicamente através da análise do formato temporal do campo elétrico na frequência fundamental ω_1 gerado pela aplicação deste tipo de fase espectral. Um fator de extrema importância que pode ser observado através da Eq.(A.7) é que através da escolha apropriada de ϕ uma modulação com contraste total pode ser obtida, ou seja, é possível obter vales em que a amplitude espectral é nula. Mais especificamente, pode-se observar através da Eq.(A.7) que a máxima modulação ocorre quando 2ϕ assume o valor 2,45 que corresponde ao primeiro zero da função de Bessel J_0 . Tal possibilidade é essencial para a proposta de geração de um espectro de segundo harmônico estreito como será visto mais adiante. Na Fig.(A.1) é apresentado o espectro de segundo harmônico calculado a partir da Eq.(A.7) para uma fase senoidal com amplitude $\phi = 1,225$ rad e frequência espectral $\Delta t = 110$ femtossegundos aplicada a um campo

fundamental centrado em 800 nm (375 THz) com largura espectral de 42 nm (19,7 THz).

Figura A. 1 – a) Fase espectral senoidal com amplitude $\phi = 1,225$ rad e frequência espectral $\Delta t = 110$ femtossegundos aplicada ao campo fundamental; b) Espectro de segundo harmônico calculado a partir da Eq.(A.7).

Pode-se observar que o espectro de segundo harmônico possui uma modulação com contraste total quando a amplitude $\phi = 1,225$ rad é aplicada. Tal situação é reproduzida experimentalmente aplicando-se uma fase senoidal com o mesmo valor de amplitude ϕ utilizando o aparato para modulação da fase espectral apresentado nas seções anteriores. Na Fig.(A.2) é apresentado o espectro de segundo harmônico gerado aplicando-se uma fase senoidal com amplitude $\phi = 1,225$ e frequência espectral $\Delta t = 175$ femtossegundos, aplicada a um campo centrado em 790 nm.

Figura A. 2 – a) Fase espectral senoidal com amplitude $\phi = 1,225$ rad e frequência espectral $\Delta t = 175$ femtossegundos aplicada ao campo fundamental; b) Espectro de segundo harmônico gerado por campo com fase espectral constante e fase senoidal.

Como pode ser visto uma modulação com contraste praticamente total é obtida no espectro de segundo harmônico gerado. Observamos que a frequência de modulação do espectro de segundo harmônico apresentou mesmo valor da frequência de modulação da fase espectral senoidal (Δt) aplicada ao pulso na frequência fundamental, como previsto pela Eq.(A.7). Segundo esta equação os picos de intensidade no espectro de segundo harmônico modulado deveriam coincidir com os valores para o segundo harmônico gerado pelo pulso com fase espectral constante como pode ser visto na Fig.(A.1). No entanto, uma pequena diferença pode ser observada no resultado experimental apresentado na Fig.(A.2.b). Esta diferença observada tem origens técnicas associadas ao sistema de modulação da fase espectral e será discutida mais adiante. Como visto até agora, a aplicação de uma fase espectral descrita por uma função seno com amplitude $\phi = 1,225$ rad e frequência espectral Δt dá origem a um espectro de segundo harmônico periodicamente modulado. Tal modulação é constituída de máximos com amplitudes iguais ao do segundo harmônico gerado por pulso com fase não modulada e mínimos com amplitudes nulas. A proposta para obtenção de um espectro de segundo harmônico constituído por uma “linha” estreita e sintonizável se baseia na ideia de aplicação de uma fase espectral em que somente um destes máximos de intensidade sejam gerados. Para isto, foi proposta a aplicação de uma fase espectral descrita pela soma de funções seno com diferentes frequências espectrais de forma que somente um desses máximos fosse selecionados. Na situação em que a fase espectral é descrita pela adição de senos, o campo $E(\omega_1)$ assume a forma descrita pela seguinte expressão:

$$E(\omega_1) \propto \exp \left[- \left(\frac{\omega_1}{\Delta\omega_1} \right)^2 \right] \exp \left[i \sum_{n_j} \phi \sin [n_j (\omega_1 \Delta t + \psi)] \right] \quad (\text{A.9})$$

Aplicando o mesmo procedimento matemático utilizado para dedução da Eq.(A.7), pode-se mostrar que a Eq.(A.9) pode ser escrita da seguinte forma:

$$E(\omega_2) \propto \exp \left[- \frac{1}{2} \left(\frac{\omega_2}{\Delta\omega_1} \right)^2 \right] \prod_{n_j} J_0 \left\{ 2\phi \sin \left[n_j \left(\frac{1}{2} \Delta t \cdot \omega_2 + \psi \right) \right] \right\} \quad (\text{A.10})$$

Nesta expressão, cada função de Bessel origina uma modulação espectral no campo de segundo harmônico com uma frequência espectral $n_j \Delta t$. Sendo assim, um único máximo de largura estreita e bem definido pode ser obtido através do produto de funções de Bessel com diferentes frequências. A ideia deste método se baseia no fato de somente haver geração de segundo harmônico na região onde os máximos das diferentes funções de Bessel coincidam, enquanto fora desta região ocorra a sobreposição entre máximos e mínimos gerando amplitudes nulas. Para visualização do método foi calculado o espectro do segundo harmônico gerado a partir da soma de quatro funções seno tais que $\Delta t = 20$ fs e $n_j = 1, 2, 4$ e 8 , conforme ilustrado na Fig.(A.3).

Figura A. 3 – a) Funções seno adicionadas para geração de fase espectral total em que $\Delta t = 20$ fs e $n_j = 1, 2, 4$ e 8 ; b) Fase espectral resultante e espectro do campo fundamental.

Utilizando a Eq.(A.10) para o cálculo do segundo harmônico gerado é obtido o espectro apresentado na Fig.(A.10.b).

Figura A. 4 – a) Funções de Bessel geradas segundo a eq.(10) em que $\Delta t = 20$ fs e $n_j = 1, 2, 4$ e 8 ; b) Segundo harmônico resultante.

Como pode ser visto, o espectro de segundo harmônico gerado desta forma é constituído de um único máximo com largura espectral muito mais estreita que a largura espectral gerada pelo pulso com fase espectral constante. Um fato importante é que a largura espectral do espectro gerado utilizando este método é determinada pela função de Bessel associada à função seno de maior frequência (maior n_j). Na Fig.(A.5) é apresentado o cálculo do campo de segundo harmônico gerado variando o termo de fase ψ .

Figura A. 5 – Segundo harmônico gerado variando o termo de fase ψ entre -0.3π e 0.3π .

Podemos ver através da Fig.(A.5) que conforme a Eq.(A.10) o espectro de segundo harmônico estreito obtido também pode ser sintonizado variando o termo de fase ψ .

A.2 – Aparato experimental

Para a realização do estudo da sintonização do espectro de segundo harmônico através do método proposto na seção anterior, foi utilizado um oscilador Ti: safira tal como descrito no capítulo 4. Para modulação da fase espectral dos pulsos de femtossegundos centrados em 800 nm foi utilizado o sistema descrito no capítulo 6 na configuração reflexiva, tal como o sistema utilizado na investigação da transrência de fase espectral para pulsos no ultravioleta (Fig.(7.2)). Como cristal dobrador de frequência foi utilizado um cristal BBO com corte para geração de segundo harmônico tipo 1 com espessura igual a 10 μm . A utilização de um cristal com tal espessura foi necessária para obtenção de casamento de fase em toda a banda espectral do pulso laser utilizado.

A.3 – Resultados e discussões

Com base nas previsões teóricas apresentadas na seção A.1, foram realizados experimentos para obtenção de um espectro de segundo harmônico estreito e sintonizável utilizando este método. Diferentes frequências espectrais Δt e combinações n_j foram investigadas. Na Fig.(A.6) é apresentado o resultado obtido utilizando $\Delta t = 72.5$ fs, $n_j = 3, 5$ e 7 e $\phi = 1,225$. Porém, para os parâmetros da fase espectral utilizada nesta medida, duas características discordantes do resultado esperado segundo a Eq.(A.10) foram observadas: a queda da amplitude do pico gerado

em relação à amplitude do espectro de SH não modulado e frequências do SH fora da região do pico de intensidade com amplitudes não nulas.

Figura A. 6– Segundo harmônico gerado para os parâmetros: $\Delta t = 72.5$ fs, $n_j = 3, 5$ e 7 e $\phi = 1,225$.

Para investigar a origem destas duas características foram medidos os espectros de SH gerados aplicando fases espectrais dadas individualmente pelas funções seno que foram adicionadas para geração do espectro mostrado na Fig.(A.6). Os espectros gerados são mostrados a seguir.

continua

continuação

Figura A. 7 – Espectros de SH gerados pela aplicação individual das funções seno à fase espectral: a) $n_j = 3$; b) 5 e c) 7.

Através da análise comparativa dos espectros obtidos, pode ser observado que há uma queda da amplitude dos máximos do espectro de SH com o aumento da frequência espectral $n_j \Delta t$. Tal fato explica a considerável queda observada na amplitude do SH gerado pela adição das fases senoidais em relação ao espectro de SH não modulado. Também foi observado que os mínimos gerados pela aplicação da fase seno com $\phi = 1,225$ deixam de apresentar amplitudes nulas e que estas amplitudes

crecem com o aumento de n_j . Sendo assim, as amplitudes não nulas ao redor do pico de SH gerado pela soma das fases senoidais (Fig.(A.7)), pode ser explicada pelo fato do método proposto ser baseado na superposição de máximos e mínimos gerados pelas diferentes funções seno que compõem a fase espectral. Devido a presença de funções seno que não geram mínimos com amplitudes nulas, não ocorrerá uma aniquilação total das amplitudes das frequências fora da região do máximo de amplitude previsto pela Eq.(A.10)).

Para uma melhor avaliação deste efeito, foi realizada a medida do contraste da modulação do espectro de SH gerado em função da frequência espectral $n_j\Delta t$ da fase senoidal aplicada, utilizando uma amplitude $\phi = 1,225$. Para isto foi feita a medida do espectro de SH em função da frequência espectral $n_j\Delta t$ conforme o gráfico de intensidade apresentado a seguir.

Figura A.8 – Medida do espectro de SH em função espectral $n_j\Delta t$ para determinação do contraste da modulação espectral.

O contraste da modulação do espectro de SH foi calculado a partir do resultado apresentado na Fig.(A.8) utilizando a seguinte definição:

$$\eta = \frac{I_{\text{máximo}} - I_{\text{mínimo}}}{I_{\text{máximo}} + I_{\text{mínimo}}} \quad (\text{A.11})$$

Utilizando a definição descrita pela Eq.(A.11) calculamos o contraste da modulação selecionando um máximo e um mínimo localizados na parte central do espectro de SH, estando o resultado obtido apresentado a seguir.

Figura A.9 – Contraste da modulação do espectro de SH em função da frequência espectral $\eta_j \Delta t$.

Pode ser observado através da Fig.(A.9) que ocorre um acentuado decréscimo do contraste da modulação do espectro de SH para altas frequências espectrais. Esta perda de contraste está associada a uma limitação técnica do aparato de modulação da fase espectral dada pelo número finito de pixels (640) do LC - SLM. Devido ao número finito de pixels para aplicação da fase espectral desejada, funções de alta frequência não serão reproduzidas com fidelidade. Desta forma pode-se concluir que a perda de contraste está associada à resolução finita do aparato de modulação da fase espectral. Sendo assim, existe uma limitação para a menor largura espectral que pode ser obtida pela aplicação do método de adição de funções senoidais sem que haja grande perda de amplitude e geração de frequências laterais com amplitudes não nulas. Este limite está associado à resolução do sistema de modulação da fase espectral.

Tendo sido observada a existência desta limitação, foram realizadas medidas utilizando a adição de funções seno com frequências espectrais tais que não houve um

decréscimo considerável do contraste da modulação espectral conforme mostrado na Fig.(A.8). Na Fig.(A.9) é apresentada a fase espectral resultante da soma de 5 funções seno tais que $\Delta t = 22$ fs, $n_j = 1, 1.25, 1.5, 1.75$ e 2 , e o espectro de SH gerado para termo de fase $\psi = 0$.

Figura A.10 – a) Fase espectral resultante da aplicação de $n_j = 1, 1.25, 1.5, 1.75$ e 2 e $\Delta t = 22$ fs; b) Espectro de SH gerado.

Aplicando a soma de funções seno com frequências baixas e próximas também foi obtido um espectro de SH estreito (FWHM ~ 1 nm) porém com uma queda menos acentuada da amplitude do máximo em relação ao espectro de SH não modulado. Também foi observada uma queda na amplitude das frequências fora da região de

interferência construtiva. Para verificar a possibilidade de sintonização, conforme previsto teoricamente, foram medidos diferentes espectros variando o termo de fase ψ tendo sido obtidos os resultados apresentados na Fig.(A.11).

Figura A.11 – Sintonização do espectro de SH através da variação do termo de fase ψ .

Como pode ser visto através dos resultados apresentados acima, através da variação do termo ψ , foi obtida a sintonização do espectro estreito de SH gerado pela aplicação do método da fase espectral composta pela soma e senos. Pode ser observado que as amplitudes das frequências localizadas fora da região do pico de intensidade não são totalmente nulas. Porém, tais amplitudes foram fortemente suprimidas o que indica a ocorrência do processo de interferência destrutiva para estas frequências no qual se baseia o método proposto como discutido anteriormente.

Acreditamos que os resultados até aqui apresentados corroboram a aplicabilidade do método proposto para geração de um espectro de SH harmônico

estreito e sintonizável através utilizando a modulação da fase espectral de um pulso de femtossegundos. Tal verificação experimental é importante tanto do ponto de vista de física básica como para aplicação deste método em experimentos de microscopia seletiva por absorção de dois fótons e para excitação na região do ultravioleta profundo em experimentos tais que uma fonte sintonizável seja necessária.

Apêndice B – Implementação de sistema de controle de formato de pulsos de femtossegundo para experimentos de geração de altos harmônicos

Um sistema de controle de formato de pulsos de femtossegundo compatível com pulsos de alta energia foi implementado durante estágio no grupo de pesquisa da Prof. Margaret Murnane do instituto JILA (Universidade do Colorado). Tal sistema será utilizado em experimentos de controle coerente do processo de geração de altos harmônicos. Um exemplo de estudo a ser realizado será a geração seletiva de harmônicos onde um harmônico específico é otimizado para obtenção de um espectro quase “monocromático” (100). Esta seletividade na geração dos altos harmônicos terá grande implicação nos experimentos de imageamento por difração em nanoestruturas (100, 101). Nesta técnica de imageamento por difração, a imagem de uma nanoestrutura é reconstruída através do padrão de difração de um feixe de altos harmônicos, cujo comprimento de onda é compatível com as dimensões da nanoestrutura.

O sistema implementado é baseado em um modulador espacial de luz de cristal líquido de dupla máscara de fase (*Jenoptik - 640*), que permite a modulação em fase e amplitude. O mecanismo de modulação de fase foi descrito no capítulo 6. A modulação de amplitude é feita através da utilização de dois polarizadores cruzados posicionados na entrada e na saída do LC-SLM. Através da indução de um estado de polarização elíptico a transmissão pelo segundo polarizador pode ser controlada. Uma configuração 4f tal como a descrita no capítulo 6 foi utilizada. A Fig.(B.1) apresenta uma imagem do sistema implementado. Os componentes utilizados neste sistema de modulação tiveram suas dimensões determinadas de forma que o sistema fosse compatível com as dimensões do feixe amplificado. Devido a alta energia dos pulsos fornecidos pelo sistema amplificado que podem chegar até 20 mJ (duplo estágio de amplificação), o feixe de saída do laser é expandido para um diâmetro de aproximadamente 2 cm antes da recompressão temporal.

Figura B.1 – Sistema de formatação de pulsos de femtossegundo na configuração 4f implementado para realização de experimentos de controle coerente do processo de geração de altos harmônicos utilizando pulsos amplificados de alta energia da ordem de 10 mJ.

O sistema implementado é composto dos seguintes componentes:

- 2 grades de difração com *coating* de ouro com 600 linhas / mm de larga área.
- 2 espelhos cilíndricos com *coating* de prata com distância focal igual a 45 cm.
- 2 espelhos dielétricos planos banda larga centrados em 800 nm.
- Modulador espacial de luz de cristal líquido (Jenoptik – 640) com 640 pixels e modulação em fase e amplitude.

A densidade das grades de difração (linhas / mm), a distância focal dos espelhos cilíndricos e as dimensões horizontais dos espelhos cilíndricos e planos, foram escolhidos de forma que a dispersão espacial das componentes espectrais do pulso sobre a máscara de fase do LC-SLM fosse tal que todos os 640 pixels fossem iluminados. Desta forma uma alta resolução na aplicação da máscara de fase e/ou amplitude pode ser obtida. A escolha também foi feita de forma que houvesse uma perda mínima do conteúdo espectral por limitação da dimensão horizontal da entrada

do LC-SLM. Na Fig.B.2 são apresentados os espectros incidentes e transmitidos pelo sistema onde pode ser vista uma pequena perda do conteúdo espectral.

Figura B.2 – Espectros incidente e transmitido do feixe do sistema amplificado através do sistema de formatação.

O pulso correspondente ao espectro transmitido mostrado na figura acima pelo sistema foi caracterizado através da técnica SHG-FROG. O traço FROG e a curva de autocorrelação obtidos são apresentados na Fig. B.3.

Figura B.3 - Caracterização pulso após passagem pelo sistema de formatação: a) Traço SHG-FROG e b) Curva de autocorrelação.

A duração temporal do pulso obtida a partir da curva de autocorrelação foi de 29 fs considerando um perfil temporal gaussiano, o que indica que a distorção de fase introduzida pelo sistema foi extremamente pequena dado o fato da duração inicial do pulso ser em torno de 25 fs como visto no capítulo 8. O controle da máscara de fase aplicada ao LC-SLM foi implementado em linguagem LabView 8.5. Para verificação do correto funcionamento dos programas de controle uma fase senoidal foi aplicada ao pulso de femtossegundos, dado o prévio conhecimento do resultado a ser obtido utilizando este tipo de fase espectral. Na Fig.(B.4) são apresentados o traço FROG e a curva de autocorrelação obtida.

Figura B.4 - Caracterização pulso com fase senoidal com amplitude 1.22 radianos e frequência espectral igual a 150 fs : a) Traço SHG-FROG e b) Curva de autocorrelação.

Aplicando uma fase espectral tipo senoidal com amplitude 1.22 radianos e frequência espectral igual a 150 fs foi obtido um trem de pulsos separados por aproximadamente 150 fs como pode ser visto através da Fig.(B.4.b). Este resultado está de acordo com o que seria esperado para a aplicação de uma fase senoidal com os parâmetros impostos, conforme visto no capítulo 6, indicando o correto implementação do controle da fase aplicada pelo LC-SLM. Por fim, a transmitância do sistema foi caracterizada tendo sido obtido um valor de 62%, que é extremamente

satisfatório. Os resultados da caracterização do sistema de formatação implementado, apresentados acima, indicaram sua correta implementação, o que será de grande importância para a realização de experimentos de controle coerente do processo de geração de altos harmônicos nos quais o mesmo será utilizado.