UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

RENATO JULIANO MARTINS

Controle coerente das bandas de emissão do ZnO
através de algoritmo genético

São Carlos

2012

RENATO JULIANO MARTINS

Controle coerente das bandas de emissão do ZnO
através de algoritmo genético

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

Área de Concentração: Física Básica
Orientador: Prof. Dr. Cleber Renato
Mendonça

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,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Juliano Martins, Renato

Controle Coerente das bandas de emissão do ZnO
através de algoritmo genético / Renato Juliano
Martins; orientador Cleber Renato Mendonça - versão
corrigida -- São Carlos, 2012.

87 p.

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

1. Óxido de zinco. 2. Pulsos Ultracurtos. 3.
Controle coerente. 4. Algoritmo genético. 5. Análise
das componentes principais. I. Renato Mendonça,
Cleber, orient. II. Título.

Dedico esta dissertação à minha mãe, com carinho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar à minha mãe por todo o carinho e ensinamentos que me fizeram chegar onde estou.

Ao meu orientador Cleber Renato Mendonça por toda a dedicação e apoio durante esses dois anos.

Ao Sampaio Pellegrini por todas as horas dispendidas à revisão ortográfica de minha dissertação.

Aos meus irmãos Jansen e Ariane e aos meus queridos avós por estarem sempre ao meu lado.

Agradeço aos meus amigos por me incentivarem e por compartilharem diversos momentos em minha vida.

Agradeço a Marissol por todo o carinho e compreensão dedicados a mim.

Agradeço aos colegas do grupo de fotônica pelas discussões sempre frutíferas.

Aos técnicos de laboratório de fotônica, André Romero e Marcão sempre dispostos a me ajudar.

Ao Instituto de Física de São Carlos.

A CAPES pelo apoio financeiro.

“O concreto é o abstrato tornado familiar pelo uso”.

Paul Langevin, 1934

RESUMO

Martins, R. J. **Controle coerente das bandas de emissão do ZnO através de algoritmo genético**. 2012 87 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

Neste trabalho, investigamos o controle coerente das bandas de emissão, excitadas via absorção multifotônica, em um cristal de óxido de Zinco (ZnO) através das formatação de pulsos laser ultracurtos (790 nm, 30 fs, 80 MHz e 5 nJ). O ZnO vem se mostrando um possível candidato a dispositivos fotônicos devido a sua grande energia de ligação de éxciton (60 meV). Inicialmente, implementamos a montagem experimental do sistema de formatação de pulsos, bem como de excitação e coleta da fluorescência do ZnO. O controle coerente foi feito através de um programa baseado em um algoritmo genético (GA), também desenvolvido no transcorrer deste trabalho. Através do algoritmo genético, observamos um ganho significativo da emissão do ZnO por meio de fases espectrais impostas ao pulso laser. Monitorando o traço de autocorrelação do pulso, inferimos que este se torna mais longo após a otimização das bandas de emissão via GA. Além disso, verificamos que as funções de fase que otimizam o processo são complexas e oscilatórias. Através da análise das componentes principais (PCA), fizemos uma análise do conjunto de dados providos pelo GA, onde observamos que este método pode ser usado como um filtro para os dados, suavizando as curvas e enfatizando os aspectos mais importantes das máscaras de fase obtidas pelo controle coerente. Por fim investigamos qual a importância das máscaras suavizadas para o entendimento físico do processo.

Palavras-chave: Óxido de zinco. Pulsos ultracurtos. Controle coerente. Algoritmo genético. Análise das componentes principais.

ABSTRACT

Martins, R. J. **Coherent control of the emission bands of ZnO using genetic algorithms**. 2012 87 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

In this work, we investigate the coherent control of the emission bands, excited via multiphoton absorption, in a zinc oxide crystal (ZnO) by pulse shaping ultrashort laser pulses (790 nm, 30 fs, 5 nJ and 80 MHz). ZnO has been preposed as a potential material for photonic devices due to its strong exciton binding energy(60 meV). Initially, we have implemented the pulse shaper experimental setup, as well as the fluorescence measurements of ZnO. The coherent control was carried out through genetic algorithm (GA) based software, also developed in the course of this work. Using the genetic algorithm, we have observed a significant increase in the ZnO emission when appropriated spectral phase masks are applied to the laser pulse. Autocorrelation measurements were used to infer the pulse duration, which get longer after optimization of the emission band via GA. Additionally, we have found that the phase masks that optimize the process are complex oscillatory functions. Through the Principal Component Analysis, we analyzed the data provided by the GA and observed that it can be used to filter the data, smoothing the curves and highlighting the most important aspects of phase masks obtained by the coherent control. Finally we investigate how important the smoothed masks are for the physical understanding of the process.

Keywords: Zinc Oxide. Ultrashort Pulses. Coherent control. Genetic algorithm. Principal Component Analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - (a) Geometria de geração de segundo harmônico (b) diagrama de energia para geração de segundo harmônico.	28
Figura 2.2 - Processo de absorção de dois fótons excitando o meio material do estado $ 0\rangle$ para o estado $ 1\rangle$	30
Figura 2.3 - Efeito do número de modos acoplados na duração e intensidade do pulso para $N = 10$ e 100 modos.	33
Figura 2.4 - Representação esquemática da variação do atraso de grupo devido a cada termo da expansão da série de Taylor na eq.(2.21). As linhas coloridas correspondem aos termos constante, linear e quadrático. . .	36
Figura 2.5 - Efeito no perfil temporal de um pulso ultracurto devido a cada um dos termos da expansão em série de Taylor do Atraso de Grupo. . .	37
Figura 2.6 - Sequência de prismas para compensação de distorção de fase.	38
Figura 3.1 - Mecanismo de funcionamento do algoritmo genético.	41
Figura 3.2 - Funcionamento dos operadores genéticos <i>crossover</i> e mutação.	43

Figura 3.3 - Curvas de evolução do algoritmo genético após 50 gerações com e sem mutação As curvas pontilhadas representam a média dos indivíduos, enquanto as linhas sólidas representam o melhor indivíduo da geração. As curvas pretas representam evolução com mutação, e as vermelhas sem mutação.	44
Figura 3.4 - Gráfico de 50 observações de duas variáveis x_1, x_2 . Observamos uma variância em ambos os eixos x e y	46
Figura 3.5 - Projeção das componentes principais relativas à Fig.3.4. Nota-se uma maior variância na primeira componente e uma menor na segunda.	46
Figura 3.6 - Medidas anatômicas de 28 estudantes, o gráfico representa as duas primeiras componentes. $\circ$ denota Homens, $\times$ denota mulheres.	47
Figura 4.1 - Montagem experimental da autocorrelação por segundo harmônico.	50
Figura 4.2 - Intensidade do segundo harmônico gerado em função da sobreposição dos pulsos ultracurtos.	51
Figura 4.3 - Esquerda - Autocorrelator Pulse-Scout, Direita - <i>Layout</i> de funcionamento.	52
Figura 4.4 - (a) Traço de autocorrelação do pulso (b) Espectro do laser de Ti:Safira.	52
Figura 4.5 - Diagrama esquemático do sistema de formatação com grade de difração. Cada comprimento de onda atinge um determinado pixel do SLM.	53
Figura 4.6 - Diagrama (esquerda) e foto (direita) do sistema de formatação utilizado.	54
Figura 5.1 - Bandas de emissão de um cristal de ZnO, a banda UV próxima é relativa à emissão de éxciton e a banda verde é relativa aos defeitos do cristal.	56
Figura 5.2 - (a) Absorção de dois fótons na banda de defeitos (b) absorção multifotônica na banda de éxciton. A amostra foi excitada com comprimentos de onda variando desde 760nm até 790nm.	57

Figura 5.3 - Curva de calibração do SLM. Cada ponto corresponde a uma medida realizada e a curva sólida vermelha representa o ajuste linear realizado.	59
Figura 5.4 - Tela principal do programa desenvolvido.	60
Figura 5.5 - Curvas de evolução para as 5 medidas realizadas. As curvas pretas representam o melhor indivíduo da evolução, enquanto as curvas vermelhas representam o melhor indivíduo de cada geração (que se torna o melhor da evolução em alguns pontos).	63
Figura 5.6 - Espectro de emissão das bandas de ZnO durante o GA. Medida realizada para o pulso FLAT (nenhuma fase imposta) e nas gerações 10, 20, 35 e 60 (última geração).	64
Figura 5.7 - Gráfico em cascata representando a evolução do espectro dos melhores indivíduos da evolução. Podemos notar um aumento das bandas de éxciton e defeitos, seguido do aumento das razões.	65
Figura 5.8 - Fases espectrais obtidas a partir da evolução do GA. As fases apresentadas representam a convergência final (última fase no GA). Podemos notar uma característica de funções pares nas curvas 1, 4, 5 e características de funções ímpares nas curvas 2 e 3.	66
Figura 5.9 - Traço de autocorrelação para as 5 gerações e pulso FLAT. Notamos um alargamento do pulso em relação ao pulso inicial. Isto ocorre, pois a fase espectral apresenta uma característica um tanto quanto complexa. Note que o menor tempo é de 132 fs, o que está bem acima do pulso FLAT (35 fs).	67
Figura 6.1 - Espaço das componentes principais da 1ª evolução do GA. Podemos observar um agrupamento no eixo da primeira componente o qual corresponde à convergência do GA. As porcentagens nos eixos das componentes principais representam a quantidade de informação que o PCA preservou do problema original (no presente caso - 39,64 %). O gráfico interno representa as porcentagens cumulativas de todos os autovalores.	70

Figura 6.2 - Gráficos das componentes principais para as evoluções 2,3,4,5. Podemos observar um agrupamento no lado positivo no eixo da primeira componente principal, o que representa as convergências finais do GA. 71

Figura 6.3 - Fase espectral após seleção das componentes principais. As linhas vermelhas pontilhadas representam a fase espectral e as linhas sólidas e pretas representam o espectro do laser. Observamos uma suavização das máscaras de fase após a aplicação do PCA. 72

Figura 6.4 - Gráficos da fase da 1ª evolução antes e após o PCA. Este gráfico ilustra a padronização das máscaras de fase em todas as gerações. . 74

LISTA DE TABELAS

- Tabela 4.1 - Fator de proporcionalidade entre a largura do traço de autocorrelação e a duração do pulso, para diversos perfis temporais. 51
- Tabela 5.1 - Parâmetros utilizados para realizar o algoritmo genético. Note que os valores de pixels foram estimados através da curva de calibração do SLM, enquanto o restante dos parâmetros através dos testes iniciais. 61
- Tabela 6.1 - Porcentagem cumulativa dos autovalores utilizados para “filtrar” o conjunto de dados. No presente caso, utilizamos três autovalores e observamos que essa escolha manteve, no mínimo, 60 % da variância dos dados iniciais em todas as gerações. 73

SUMÁRIO

1	Introdução	21
2	Óptica não linear e pulsos ultracurtos	25
2.1	Introdução à óptica não linear	25
2.2	Descrições de interações ópticas não lineares	26
2.2.1	Geração de segundo harmônico	27
2.2.2	Polarização de terceira ordem	28
2.2.3	Geração de terceiro harmônico	28
2.2.4	Processo de absorção de dois fótons	29
2.3	Pulsos ultracurtos	31
2.3.1	Mode-locking	31
2.3.2	Dispersão da velocidade de grupo	33
2.3.3	Compensação do atraso de grupo por par de prismas	37
2.3.4	Oscilador laser de Ti:Safira	38
3	Algoritmo genético e análise das componentes principais	39
3.1	Algoritmo Genético	39

3.1.1	Operadores genéticos	40
3.1.2	Evolução das gerações	41
3.2	Análise das componentes principais	44
3.2.1	Definição das componentes principais	45
3.2.2	Derivação das componentes principais	48
4	Autocorrelação e formatação de pulsos ultracurtos	49
4.1	Medição de pulsos ultracurtos por autocorrelação	49
4.2	Técnica de formatação de pulsos ultracurtos	52
5	Controle coerente da emissão do ZnO utilizando algoritmo genético	55
5.1	Bandas de emissão do ZnO	55
5.2	Algoritmo genético em conjunto com o SLM	58
5.2.1	Calibração do SLM	58
5.2.2	Algoritmo genético com o SLM	59
5.2.3	Controle coerente da fluorescência excitada via absorção multi-fotônica do ZnO	62
6	Análise dos resultados do controle coerente da emissão do ZnO utilizando PCA	69
6.1	Componentes principais das evoluções	69
7	Considerações finais e perspectivas futuras	77
	REFERÊNCIAS	79

CAPÍTULO

1

Introdução

A óptica é o ramo da Física que estuda o comportamento e as propriedades da luz e sua interação com a matéria. Usualmente, a óptica abrange uma vasta gama do espectro eletromagnético, desde o ultravioleta até o infravermelho. Com o avanço da óptica tornou-se possível a produção de lasers sintonizáveis na década de 60 (1) e, a partir de sua utilização, diversos experimentos foram desenvolvidos de forma a evoluir conceitos e técnicas em óptica. Técnicas como *Q-Switching* (2) e *mode-locking* (3, 4) (acoplamento de modos) foram de grande importância para a evolução dos lasers pulsados, pois através destas técnicas foi possível aumentar a potência de pico do laser em muitas ordens de grandeza. O método de *mode-locking*, que é comumente empregado na geração de pulsos ultracurtos, apresenta vantagens técnicas sobre o *Q-Switching* pois permite gerar pulsos tempo de duração muito mais curta que o tempo de viagem do feixe dentro da cavidade. Somando-se o efeito do acoplamento de modos a sistemas de compressão de pulsos(5), pode-se alcançar pulsos da ordem de poucos femtossegundos(6).

Após a criação do laser pulsado, experimentos envolvendo geração de segundo harmônico(7) foram realizados, emergindo daí um novo ramo da óptica: a óptica não linear. Esse novo ramo baseia-se no regime em que materiais podem se comportar de forma não linear em relação ao campo elétrico aplicado a eles. A partir disso, uma ampla variedade de efeitos foi observada, tais como: mistura de quatro ondas (8), autofocalização(9), geração de soma de frequência(10), retificação óptica (11), espalhamento Ramam estimulado (12) e amplificação paramétrica(13), entre outros. Devido à curta duração do pulso,

diversas técnicas foram empregadas para medir seu tempo de duração(14, 15). Essas técnicas auxiliaram no melhor entendimento do comportamento de um pulso ultracurto.

Entre as mais diversas aplicações de pulsos ultracurtos, um importante ramo surgiu devido à larga banda espectral que estes apresentam. Este ramo é conhecido como controle coerente e caracteriza-se, principalmente, pela técnica de formatação de pulsos(16). Em suma, o objetivo do controle coerente é otimizar a transição de um sistema para um estado quântico final, explorando a interferência entre diversos pares de fótons em um processo de absorção de dois fótons, por exemplo. Ideias iniciais exploraram o controle da fase de campos produzidos por laser para manipular as fases quânticas(17). Atualmente, o método mais utilizado emprega pulsos laser de femtossegundos formatados(18). Através do uso de técnicas de formatação de pulsos, tornou-se possível controlar a interação luz-matéria, conforme descrito pela primeira vez em 1993(19). Ao longo da última década, diversos trabalhos têm mostrado a importância do controle coerente(18) em aplicações como, por exemplo, o controle de absorção de dois fótons para compostos orgânicos(20). Além disso, diferentes algoritmos têm sido empregados como métodos de convergência em controle coerente e têm se mostrado bastante eficazes. Neste âmbito, podemos destacar o algoritmo genético(21, 22), que se baseia na teoria da evolução de Darwin. Este algoritmo utiliza como ferramenta os operadores genéticos, que atuam de forma a modificar parâmetros para convergência, como será explicado posteriormente.

Do ponto de vista de materiais ópticos com potenciais aplicações tecnológicas, o semicondutor óxido de Zinco (ZnO) tem sido estudado intensamente pela comunidade científica devido à sua larga energia de ligação de éxciton (60 meV), o que o torna um possível candidato a dispositivos laser baseado na recombinação do éxciton, mesmo acima da temperatura ambiente. Além disso, o ZnO caracteriza-se por ser um material de baixo custo e de fácil obtenção.

No presente trabalho, utilizando o controle coerente em conjunto com o algoritmo genético, demonstramos a manipulação da fluorescência induzida por absorção não linear em um cristal de ZnO, em especial a razão entre suas duas bandas de emissão: (i) banda de defeitos - centrada em 550 nm, e (ii) banda de éxcitons - centrada em 400 nm. Utilizando um método matemático conhecido como “Análise das Componentes Principais” (do inglês *Principal Component Analysis* - PCA), analisamos os dados obtidos através da evolução do algoritmo genético, mediante a aplicação de distintas máscaras de fase espectrais ao pulso ultracurto, ou seja, diferentes formatos impostos às fases das componentes espectrais do pulso. O método de PCA foi formulado por Pearson *et. al.*(23) e revelou-se bastante adequado para a análise de variância, conforme descrito por Fisher e MacKenzie *et. al.* (24), e tem sido aplicado em muitos campos das ciências(25, 26). No caso específico de controle coerente via formatação de pulsos ultracurtos, este método (PCA) nunca havia

sido utilizado para interpretar os resultados, e mostrou-se uma ferramenta importante para conectar as máscaras de fase com aspectos físicos do processo óptico.

Esta dissertação está organizada como segue : No capítulo 2 descrevemos alguns aspectos básicos de Óptica Não Linear e pulsos ultracurtos. Em seguida, no capítulo 3, descrevemos o método de algoritmo genético e PCA, ilustrando suas principais formulações e teoria. A montagem experimental para realizar o controle coerente é descrito no capítulo 4. No capítulo 5 mostramos os resultados obtidos com o algoritmo genético e sistema de formatação de pulsos a respeito do controle da fluorescência do ZnO. No capítulo 6 fazemos a análise, usando PCA, dos resultados obtidos e investigamos sua relação com a convergência das evoluções. Finalmente, no capítulo 7 apresentamos as conclusões finais e perspectivas futuras.

CAPÍTULO

2

Óptica não linear e pulsos ultracurtos

Nesse capítulo explanaremos alguns dos principais fundamentos teóricos e experimentais pertinentes à óptica não linear e pulsos ultracurtos, os quais são necessários para a melhor compreensão deste trabalho, enfatizando aqueles que são de maior interesse para a explicação dos resultados obtidos. Faremos uma introdução sobre a óptica não linear e destacaremos também o processo de geração de pulsos ultracurtos e suas principais propriedades.

2.1 Introdução à óptica não linear

Óptica não linear é o estudo dos fenômenos que ocorrem como consequência da modificação das propriedades de um determinado material na presença de luz com alta intensidade. Tipicamente, apenas luz proveniente do laser é suficientemente intensa para modificar as propriedades de um material de maneira não linear. De fato, o início do campo de óptica não linear se deu com a descoberta da geração de segundo harmônico por Franken *et. al.* em 1961 (7). Um fenômeno óptico não linear é considerado “não

linear” no sentido em que a resposta de um material, dado um campo aplicado, depende de forma não linear da intensidade do campo óptico.

Para descrever mais precisamente o que queremos dizer com não linearidade óptica, vamos considerar a polarização $P(t)$ de um material transparente, o qual é dependente do campo $E(t)$ aplicado. No caso da óptica linear convencional, a polarização depende linearmente do campo, e pode ser descrita pela equação:

$$P(t) = \chi^{(1)} E(t) \quad (2.1)$$

onde a constante de proporcionalidade $\chi^{(1)}$ é conhecida como susceptibilidade linear. A não linearidade óptica pode ser descrita generalizando-se a eq.(2.1) em termos da polarização $P(t)$, e reescrevendo esta como uma série de potências em $E(t)$:

$$\begin{aligned} P(t) &= \chi^{(1)} E(t) + \chi^{(2)} E^2(t) + \chi^{(3)} E^3(t) + \dots \\ &\equiv P^{(1)}(t) + P^{(2)}(t) + P^{(3)}(t) + \dots \end{aligned} \quad (2.2)$$

Na qual as quantidades $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ são conhecidas como susceptibilidades ópticas de segunda e terceira ordem, respectivamente (27). Por simplicidade, consideraremos os campos $P(t)$ e $E(t)$ como sendo quantidades escalares nas eqs.(2.1) e (2.2).

2.2 Descrições de interações ópticas não lineares

Nesta seção, apresentamos, brevemente, algumas descrições de interações ópticas focadas no tema deste trabalho. Para um estudo mais aprofundado o autor Boyd(27) descreve muitos outros processos não lineares.

2.2.1 Geração de segundo harmônico

Como exemplo da interação óptica não linear, vamos considerar o processo de geração de segundo harmônico, o qual está ilustrado na fig. 2.1.

Vamos considerar aqui um campo elétrico oscilante no tempo, ou seja:

$$E(t) = Ee^{-i\omega t} + c.c. \quad (2.3)$$

O campo está incidindo sobre um cristal no qual a susceptibilidade de segunda ordem $\chi^{(2)}$ é não nula. A polarização não linear é, então, dada de acordo com a eq.(2.2) com $P^{(2)}(t) = \chi^{(2)}E^2(t)$ ou:

$$P^{(2)}(t) = 2\chi^{(2)}EE^* + (\chi^{(2)}E^2e^{-2i\omega t} + c.c.) \quad (2.4)$$

Note que a polarização de segunda ordem consiste em dois termos: (i) contribuição quando $\omega = 0$ e (ii) contribuição na frequência 2ω . Ao levarmos em conta a equação de onda, o último termo da eq.(2.4) gerará um campo elétrico com frequência dobrada em relação ao campo inicial, enquanto o primeiro termo leva a um processo conhecido como retificação óptica(11). Para propósitos experimentais, o processo de geração de segundo harmônico pode ser tão eficiente que, praticamente 80% da potência da radiação incidente com frequência ω pode ser convertida em radiação com frequência 2ω .

A geração de segundo harmônico pode também ser entendida considerando-se a interação em termos da troca de fótons entre as variadas frequências do campo. Ao analisarmos a Fig. 2.1 na parte (b), dois fótons de frequência ω são destruídos e um processo quântico simultâneo de criação de um fóton de frequência 2ω ocorre. A linha sólida na figura representa o estado atômico fundamental, e as linhas pontilhadas representam um estado conhecido como nível virtual. Esses níveis não correspondem aos autovalores do átomo livre, mas podem ser representados pelo autoestado de energia do átomo somado com um ou mais fótons do campo de radiação.

Figura 2.1 – (a) Geometria de geração de segundo harmônico (b) diagrama de energia para geração de segundo harmônico.

2.2.2 Polarização de terceira ordem

Consideremos agora a contribuição não linear de terceira ordem

$$P^{(3)}(t) = \chi^{(3)} E^3(t) \quad (2.5)$$

No caso mais geral, no qual o campo $E(t)$ é constituído de múltiplas frequências, a expressão para $P^{(3)}$ se torna muito complexa. Portanto, vamos considerar o caso mais simples em que o campo elétrico é monocromático:

$$E(t) = \mathcal{E} \cos(\omega t) \quad (2.6)$$

Utilizando a identidade trigonométrica $\cos^3(\omega t) = \frac{1}{4} \cos(3\omega t) + \frac{3}{4} \cos(\omega t)$, a polarização de terceira ordem torna-se:

$$P^{(3)}(t) = \frac{1}{4} \chi^{(3)} \mathcal{E}^3 \cos(3\omega t) + \frac{3}{4} \chi^{(3)} \mathcal{E}^3 \cos(\omega t) \quad (2.7)$$

2.2.3 Geração de terceiro harmônico

O primeiro termo da eq.(2.7) representa uma resposta do material que devolve uma radiação com frequência três vezes maior que a radiação incidente. Este termo representa a geração de terceiro harmônico. De forma análoga à geração de segundo harmônico, três

fótons de frequência ω são destruídos para a criação de um fóton de frequência 3ω . O segundo termo da eq.(2.7) está relacionado a processos envolvendo fótons de frequência ω como, por exemplo, absorção de 2 fótons (28).

2.2.4 Processo de absorção de dois fótons

Apresentamos aqui uma breve descrição do processo de absorção de dois fótons (A2F), um fenômeno de grande importância para o campo de óptica não linear. Neste processo, dois fótons com energia ω são absorvidos pelo material, excitando-o para um nível de energia mais alto. As energias somadas correspondem à energia de transição do material do nível fundamental para o estado excitado. Este processo exige uma alta densidade de fótons por unidade de tempo, sendo descrito por um termo de absorção não linear β associado com o termo de absorção linear α_0 . A absorção do material será então(27, 29, 30):

$$\alpha = \alpha_0 + \beta I \quad (2.8)$$

a eq.(2.8) está relacionada com o termo de polarização de terceira ordem induzida no material $P^{(3)}$ e, conseqüentemente, a $\chi^{(3)}$. A relação entre o coeficiente de absorção de dois fótons β e a parte imaginária de $\chi^{(3)}$ é dada por(27, 29, 30):

$$\text{Im}[\chi^{(3)}] = \frac{n_0^2 \epsilon_0 c^2}{\omega} \beta \quad (2.9)$$

Se generalizarmos a ideia da seção de choque linear e definirmos uma seção de choque de absorção de dois fótons σ_2 , podemos relacionar o coeficiente de absorção de dois fótons através da equação(27, 30):

$$\beta = \frac{\sigma_2 N_0}{\hbar \omega} \quad (2.10)$$

onde N_0 é a densidade volumétrica de entes físicos excitados, podendo ser moléculas, íons ou mesmo elétrons e $\hbar$ é a constante de Planck dividido por 2π . Um esquema análogo ao processo de geração de segundo harmônico (Fig. 2.1) pode ser utilizado para ilustrar o processo, mas, ao considerarmos a absorção de dois fótons, devemos levar em conta o tempo de interação da luz com o material. Na Fig 2.2 apresentamos uma ilustração do processo.

Figura 2.2 – Processo de absorção de dois fótons excitando o meio material do estado $|0\rangle$ para o estado $|1\rangle$.

No diagrama apresentado na Fig. 2.2, os estados fundamental e excitado estão representados por linhas sólidas, enquanto o estado virtual está representado por uma linha pontilhada. Se um campo de frequência ω é aplicado no material, a absorção dos dois fótons não é instantânea, ou seja, de acordo com o princípio da incerteza de Heisenberg(31) os fótons podem estar separados por um tempo t' dado por $t' \approx \frac{\hbar}{2\Delta E}$, sendo ΔE a diferença de energia entre o nível virtual e o próximo nível de energia real do material(27). Portanto, o processo de absorção de dois fótons não é um processo que ocorre instantaneamente, mas em um tempo permitido pelo princípio da incerteza. Fisicamente, este é o tempo do intervalo de resposta do momento de dipolo eletrônico induzido pela ação da luz laser. Dado que as frequências de transição típicas do estado fundamental para o estado excitado superam a frequência do laser no visível e infravermelho próximo, e a diferença de energia $\Delta E = \hbar |\omega_1 - \omega_0| \approx 10^{-18} J$, observa-se que $\hbar/2\Delta E \approx \frac{6,63 \times 10^{34}}{2 \times 10^{-18}}$ é tipicamente da ordem de femtossegundos.

Outra característica do processo de absorção de dois fótons que pode ser observada através do princípio da incerteza é o aumento do intervalo de tempo entre as duas absorções (aumento da probabilidade de ocorrência da absorção de dois fótons). A proximidade em energia entre o nível virtual e o primeiro nível excitado faz com que o denominador ΔE seja menor, aumentando assim o intervalo de tempo permitido entre as absorções. Portanto, a medida que a energia de uns dos fótons se aproxima de um estado real, há um aumento na seção de choque de dois fótons. Esse efeito é também conhecido como engrandecimento ressonante da absorção não linear.

2.3 Pulsos ultracurtos

A partir do desenvolvimento de lasers capazes de gerar pulsos luminosos com duração inferior a 1 picossegundo, tornou-se possível estudar fenômenos que ocorrem na escala de tempo dos femtossegundos. Através dos anos, os pulsos evoluíram da escala de picossegundos para pulsos da ordem de poucos femtossegundos(5). Atualmente, consegue-se gerar pulsos ultracurtos com duração da ordem de attossegundos(32). Lasers com pulsos menores que 10 femtossegundos são disponíveis comercialmente e tem estimulado uma ampla variedade de aplicações como, por exemplo, o estudo de relaxação ultrarápido em materiais(33, 34, 35, 36). Através dos pulsos ultracurtos consegue-se medir transientes elétricos em dispositivos semicondutores com resolução temporal menor que 0.5 ps(37, 38). Estudos baseados em fenômenos de óptica não linear, como eco de fótons utilizando pulsos ultracurtos, têm permitido desvendar processos eletrônicos em materiais como GaAs e moléculas orgânicas. As informações obtidas através desses estudos tornarão possível, por exemplo, o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos com altas velocidades de chaveamento.

Nesta seção introduziremos alguns conceitos fundamentais relacionados à geração de pulsos ultracurtos. Falaremos sobre os fundamentos teóricos do *mode-locking*, que é a técnica necessária para geração de pulsos ultracurtos. Apresentaremos, também, algumas de suas propriedades, tais como a fase espectral, a duração do pulso e a dispersão. Faremos também uma análise das diversas ordens de dispersão causadas pela propagação do pulso em um meio material.

2.3.1 Mode-locking

Para uma discussão qualitativa do mode-locking, é necessário que tenhamos conhecimento sobre a largura de banda do laser, que é determinada, principalmente, pelo meio ativo. Tomamos como largura de banda o intervalo de frequências no qual o laser pode operar. Por exemplo, um laser de hélio-neônio (HeNe) tem uma largura de banda de aproximadamente 1.5 GHz (que representa 0,002 nm no comprimento de onda central de 632.8 nm), enquanto um laser Ti:Safira possui uma largura de banda de 128 THz (um intervalo de comprimento de onda de 300 nm em torno de 800 nm). A base para a geração de pulsos

ultracurtos está no controle de modos de uma cavidade ressonante(39, 40). Consideremos uma cavidade ressonante com comprimento L que comporte n modos longitudinais de oscilação do campo eletromagnético. Podemos escrever as frequências permitidas pela cavidade como:

$$\nu_n = n \frac{c}{2L} \quad (2.11)$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo e n é um número inteiro. A quantidade de modos existentes no laser depende do tipo de cavidade, dos eventuais elementos de limitação de modos existentes e da largura de banda do meio laser utilizado. Podemos calcular o campo elétrico final como uma soma do campo correspondente a todos os modos oscilantes na cavidade, portanto:

$$E(t) = \sum_n E_n(t) \exp[i(2\pi\nu_n t + \phi_n(t))] \quad (2.12)$$

sendo a soma estendida a todos os n modos permitidos pela cavidade. Quando não há nenhum controle sobre os modos da cavidade, o laser pode se apresentar instável devido à interferência entre as diversas frequências e a mecanismos de salto de modos, já que, tanto $E_n(t)$ como $\phi_n(t)$ podem variar livremente. Para o mecanismo de mode-locking, devemos impor uma situação na qual as fases dos N modos $\phi_n(t)$ se mantenham constantes (identicamente nulas por simplicidade). Supondo ainda que $E_n(t)$ se mantenha constante e igual a E_0 , podemos escrever:

$$E_n = E_0 \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (2.13)$$

$$\phi_n(t) = 0 \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (2.14)$$

Ao levarmos em conta as condições das eqs.(2.13) e (2.14), podemos calcular a soma na eq.(2.12) e reescrevê-la como:

$$E(t) = E_0 \exp(iN\omega_c t) \left[\frac{\sin\left(\frac{N\omega_c t}{2}\right)}{\sin\left(\frac{\omega_c t}{2}\right)} \right] \quad (2.15)$$

sendo $\omega_c = c/2L$ a frequência característica da cavidade e N é o número de modos permitidos pela cavidade. Como a intensidade é proporcional a $|E(t)|^2 = EE^*$, segue diretamente que a intensidade será:

$$I(t) = I_0 \left[\frac{\sin\left(\frac{N\omega_c t}{2}\right)}{\sin\left(\frac{\omega_c t}{2}\right)} \right]^2 \quad (2.16)$$

que corresponde a um pulso com duração T_p dada aproximadamente por:

$$T_p = \frac{T_c}{N} \quad (2.17)$$

sendo $T_c = 1/\nu_c$. Desta forma, ao acoplarmos os N modos da cavidade, temos a formação de um trem de pulsos, cada qual com duração $1/N$ do tempo de separação entre os pulsos. Portanto, quanto maior o número de modos permitidos pela cavidade ressonante, menor será o tempo de duração do pulso passível de ser obtido.

Na fig.2.3, o efeito do número de modos acoplados é ilustrado. Para $N = 10$, observa-se um pulso relativamente longo, acompanhado de oscilações durante o intervalo inter-pulsos. Quando se aumenta o número de modos acoplados para $N = 100$, o pulso torna-se bastante curto e a intensidade cresce.

(a) $N=10$ modos (b) $N=100$ modos

Figura 2.3 – Efeito do número de modos acoplados na duração e intensidade do pulso para $N = 10$ e 100 modos.

Devemos nos ater ao fato de que o maior valor possível para N é limitado pela largura da banda do meio laser, que exprime a faixa de frequências na qual é possível haver ganho, e, portanto, oscilação laser na cavidade.

2.3.2 Dispersão da velocidade de grupo

Ao se propagar em um meio, devido à larga banda espectral que um pulso ultracurto possui, cada frequência irá se propagar com velocidade diferente. O pulso, portanto, irá acumular uma diferença de fase que contém os efeitos da dispersão do meio. Esses efeitos podem mudar drasticamente a forma do pulso de saída do laser, aumentando o tempo de pulso em muitas ordens de grandeza (41).

Consideremos um pulso descrito por:

$$E(t) = E_0(t) \exp[i(\omega_0 t - \phi(t))] \quad (2.18)$$

Ao fazermos a transformada de Fourier deste pulso, obtemos:

$$\tilde{E}(\omega) = \tilde{E}_0(\omega) \exp(i\Phi(\omega)) \quad (2.19)$$

Aqui, o termo $\Phi(\omega)$ representa o desvio de fase intrínseco. Por exemplo, para uma propagação em um comprimento z em um meio com um índice de refração $n(\omega)$, o desvio de fase acumulado será $\Phi(\omega) = \frac{\omega}{c}n(\omega)z$. As diferentes distorções de fase dependem do material no qual o pulso está se propagando. Conhecida a característica do tipo de distorção causado por um sistema óptico, é possível usar algum tipo de compensação que restaure a característica original do pulso. Para analisar o efeito de fase acumulada no perfil do pulso, é conveniente usar uma expansão em série de Taylor da fase, em torno da frequência central ω_0 :

$$\begin{aligned} \Phi(\omega) = & \Phi(\omega_0) + \left. \frac{d\Phi(\omega)}{d\omega} \right|_{\omega=\omega_0} (\omega - \omega_0) + \left. \frac{d^2\Phi(\omega)}{d\omega^2} \right|_{\omega=\omega_0} \frac{(\omega - \omega_0)^2}{2} + \\ & + \left. \frac{d^3\Phi(\omega)}{d\omega^3} \right|_{\omega=\omega_0} \frac{(\omega - \omega_0)^3}{6} + \left. \frac{d^4\Phi(\omega)}{d\omega^4} \right|_{\omega=\omega_0} \frac{(\omega - \omega_0)^4}{24} + \dots \end{aligned} \quad (2.20)$$

Para uma análise completa da distorção de fase, devemos olhar cada componente da expansão separadamente, uma vez que cada termo contribui de forma diferente para a distorção. O primeiro termo da expansão corresponde a um desvio de fase fixo, *i.e.*, não há distorção no pulso. O segundo termo da expansão corresponde a um atraso da propagação. Estes dois primeiros termos não causam nenhuma distorção no pulso, mas se levarmos em conta os termos seguintes, estes contribuem significativamente para a distorção do pulso. Ao invés de olharmos para o atraso de fase, é mais fácil de compreender o papel de cada termo separadamente se olharmos para o atraso de grupo ($\tau_g = \frac{d\Phi(\omega)}{d\omega}$) (41).

$$\begin{aligned} \tau_g = & \left. \frac{d\Phi(\omega)}{d\omega} \right|_{\omega=\omega_0} + (\omega - \omega_0) \left. \frac{d^2\Phi(\omega)}{d\omega^2} \right|_{\omega=\omega_0} + \\ & + \frac{(\omega - \omega_0)^2}{2} \left. \frac{d^3\Phi(\omega)}{d\omega^3} \right|_{\omega=\omega_0} + \frac{(\omega - \omega_0)^3}{6} \left. \frac{d^4\Phi(\omega)}{d\omega^4} \right|_{\omega=\omega_0} + \dots \end{aligned} \quad (2.21)$$

A primeira contribuição vem do segundo termo na eq.(2.21), que depende da derivada segunda da fase com respeito à frequência e corresponde a uma dispersão do atraso de grupo (DAG) em torno do valor central ω_0 . Esta distorção faz com que o atraso de grupo tenha uma “varredura” linear com a frequência.

Para valores positivos de $\left. \frac{d^2\Phi(\omega)}{d\omega^2} \right|_{\omega=\omega_0}$, as frequências menores do espectro do pulso sofrem um atraso menor do que as frequências maiores. Consequentemente, as frequências menores tendem para a frente do pulso, enquanto as maiores tendem para a cauda. Quando o valor de $\left. \frac{d^2\Phi(\omega)}{d\omega^2} \right|_{\omega=\omega_0}$ é negativo, acontece o oposto.

A propagação do pulso através de meios materiais usualmente causa um *chirp* linear positivo. Para descrever qualitativamente a distorção de fase de segunda ordem, vamos considerar um pulso com perfil gaussiano no tempo dado por (41):

$$E(t) = E_0 \exp \left[-2 \ln 2 \left(\frac{t}{T_p} \right)^2 \right] \exp(i\omega_0 t) \quad (2.22)$$

Para calcularmos a distorção de fase quadrática, devemos fazer a transformada de Fourier do pulso dado pela eq.(2.22) e adicionar o atraso de fase quadrático $(\omega - \omega_0)^2 \frac{d^2\Phi(\omega)}{d\omega^2} \Big|_{\omega=\omega_0}$. Após calcularmos a transformada inversa, o resultado é (42)

$$E_{out}(t) = E_0 \frac{1}{\left[1 + \frac{\left(\frac{d^2\Phi(\omega_0)}{d\omega^2} \right)^2}{4b^2} \right]^{1/4}} \exp \left\{ -\frac{t^2}{4b \left[1 + \frac{\left(\frac{d^2\Phi(\omega_0)}{d\omega^2} \right)^2}{4b^2} \right]} \exp[i(\omega_0 t - \phi(t))] \right\} \quad (2.23)$$

com

$$b = \frac{T_p^2}{8 \ln 2} \quad (2.24)$$

$$\phi(t) = -\frac{\left(\frac{d^2\Phi(\omega_0)}{d\omega^2} \right) t^2}{2 \left(\frac{d^2\Phi(\omega_0)}{d\omega^2} \right)^2 + 8b^2} - \frac{1}{2} \arctan \frac{\left(\frac{d^2\Phi(\omega_0)}{d\omega^2} \right)}{2b} \quad (2.25)$$

A eq.(2.23) descreve um pulso de perfil gaussiano com duração dada por

$$T_{out} = T_p \left[1 + \frac{\left(\frac{d^2\Phi(\omega_0)}{d\omega^2} \right)^2}{4b^2} \right] \quad (2.26)$$

A eq.(2.26) mostra como o efeito da dispersão quadrática afeta a duração do pulso de saída(41). Por exemplo, para um pulso propagando em 10mm de quartzo, se a duração de entrada é maior do que 50 fs, não há efeito notável: o pulso de saída tem duração idêntica ao de entrada. Quando o pulso de entrada é menor do que 50 fs, observa-se que há um alargamento que se torna mais intenso à medida que diminui a duração do pulso de entrada. Isto ocorre porque, para pulsos mais longos, a largura espectral correspondente é pequena e a dispersão pouco notável. À medida que a duração do pulso de entrada diminui, a largura espectral se torna maior e o efeito da dispersão fica mais evidente. Observamos que a situação exemplificada é representativa de condições experimentais e ilustra a importância de se estar atento para os efeitos de dispersão nos pulsos que se

propagam através de lentes e divisores de feixe, especialmente quando a duração dos pulsos for menor que 30 fs.

O próximo termo na eq.(2.21) tem um formato parabólico em ω como mostrado no Fig.2.4. Dessa forma, para valores positivos de $\frac{d^3\Phi(\omega_0)}{d\omega^3}$, tanto as frequências mais baixas quanto as frequências mais altas serão mais atrasadas do que a frequência central ω_0 . Com isso, o perfil do pulso no domínio temporal terá uma cauda oscilatória devido ao batimento entre as frequências mais altas e mais baixas do espectro.

Figura 2.4 – Representação esquemática da variação do atraso de grupo devido a cada termo da expansão da série de Taylor na eq.(2.21). As linhas coloridas correspondem aos termos constante, linear e quadrático.

Podemos observar o efeito no perfil temporal do pulso de cada um dos termos da expansão da série de Taylor do Atraso de Grupo (eq.(2.21)); o efeito dos termos de dispersão de ordem 0, 1, 2 e 3 está mostrado na Fig. 2.5.

Distorções de fase de mais altas ordens levam a pulsos altamente complexos, que fogem ao contexto deste trabalho. Essas distorções podem surgir de várias maneiras como, por exemplo, na propagação da luz por fibras ópticas através de longas distâncias.

Figura 2.5 – Efeito no perfil temporal de um pulso ultracurto devido a cada um dos termos da expansão em série de Taylor do Atraso de Grupo.

2.3.3 Compensação do atraso de grupo por par de prismas

O par de prismas, descrito por R. L. Fork e O. Martinez *et. al.* (43, 44), tornou-se um dos mais importantes elementos para controle de dispersão. A sua principal vantagem é que a perda por inserção é muito reduzida, pois os prismas trabalham no ângulo de Brewster ou muito próximos dele. A Fig. 2.6 mostra a configuração típica. A quantidade de DAG que pode ser introduzida pode ser ajustada de duas maneiras: alterando-se a separação entre os prismas ou transladando-se um dos prismas na direção perpendicular à sua base. O valor do coeficiente da DAG, para o par de prismas pode ser calculado através da óptica geométrica (43, 44, 45).

Figura 2.6 – Sequência de prismas para compensação de distorção de fase.

2.3.4 Oscilador laser de Ti:Safira

Sistemas lasers de estado sólido vêm sendo bastante estudados há mais de vinte anos. Dentre os meios ativos utilizados para sua confecção, o cristal de Ti:Safira ganhou grande destaque devido a várias vantagens tecnológicas. A safira é transparente desde o ultravioleta até o infravermelho, além de ser um ótimo hospedeiro. Com o Ti como impureza, o cristal de Ti:Safira apresenta excelentes propriedades mecânicas, térmicas e ópticas que permitem projetar lasers de altas potências médias.

Atualmente, é comum gerar, com osciladores de Ti:Safira, pulsos com durações temporais de 10 fs e taxa de repetição da ordem de MHz, com energia do pulso na escala de nJ, com excelente estabilidade. Com isso, é possível atingir uma potência de pico da ordem de megawatts.

CAPÍTULO

3

Algoritmo genético e análise das componentes principais

3.1 Algoritmo Genético

Algoritmo genético (GA do inglês “*Genetic Algorithm*”) é um algoritmo de otimização inspirado na seleção natural. O método pode de ser aplicado a uma ampla variedade de problemas, e apresenta a vantagem de ser de fácil compreensão e não requer um código de programação muito complexo. A base de estudo para o GA foi estabelecida na década de 60 por Holland *et. al.* (46). Autores mais recentes mostraram o poder do GA para resolver problemas envolvendo uma série de parâmetros desconhecidos em determinado modelo físico(47).

Em geral, o algoritmo genético deve consistir dos seguintes itens:

- Uma população com várias possíveis soluções tentativas para o problema.
- Um meio de calcular o quão boas são as soluções tentativa.
- Um método para misturar as melhores soluções para formar novas soluções tentativa.

- A aplicação de um método que utiliza de parâmetros que não existiam previamente (mutação) para aumentar a diversidade das soluções.

Os itens apresentados nos mostram o quão simples é utilizar o Algoritmo Genético para resolver um problema específico. Não há nenhuma matemática tortuosa ou algoritmos impossíveis de serem construídos. Entre as mais diversas aplicações do GA, podemos encontrar trabalhos que vão desde o processamento de imagens (48) até a criação de sistemas de inteligência artificial (49, 50, 51).

O principal aspecto do algoritmo é o trabalho com população, ou seja, não há somente uma solução para o problema, mas um conjunto de soluções que evoluem juntas para uma convergência final. Não basta que apenas um indivíduo seja a solução, mas que um conjunto de indivíduos convirja ao mesmo tempo. Geralmente estes indivíduos partem de uma população randômica espalhada pelo espaço de busca e, a partir de operadores conhecidos como “operadores genéticos”, a população se modifica até atingir o ponto ideal.

3.1.1 Operadores genéticos

Antes de detalharmos os papéis individuais dos operadores é necessário a introdução de alguns conceitos básicos utilizados no algoritmo genético: genes, cromossomos e população. Os genes podem ser representados por números binários, decimais ou até mesmo por letras, sendo que sua representação deve ser feita de acordo com o problema abordado. Um conjunto de genes forma um cromossomo. Um conjunto de cromossomos forma uma população ou geração.

Os operadores genéticos são separados em três tipos básicos:

- “Seleção” - Realiza um papel similar à seleção natural na natureza, a partir de um parâmetro definido como “parâmetro de *fitness*”. Este operador seleciona os melhores indivíduos e descarta os piores, sendo responsável pela convergência do problema.
- “Crossover” - Permite encontrar novas soluções através da troca de informações, em uma maneira similar a que ocorre na natureza com a reprodução. O *crossover* é normalmente usado da seguinte forma: primeiramente seleciona-se um ponto no qual as informações serão trocadas entre dois indivíduos e, a partir da troca, gera-se dois novos indivíduos .

- “Muta” - Operador que seleciona randomicamente um gene dentro do cromossomo e altera, tambm randomicamente, seu valor para um outro valor arbitrrio. Este operador garante a variabilidade gentica e muitas vezes o maior responsvel para a evolu de uma determinada gera. Entretanto, este deve ser usado com muita cautela, pois ao aumentar significativamente o valor de muta, a popula no consegue atingir uma estabilidade e nunca haver convergncia.

Os operadores genticos realizam um papel fundamental no algoritmo gentico, pois eles so o mecanismo de funcionamento do GA atravs do *loop* de intera.

3.1.2 Evolu das geras

Em geral, como dito anteriormente, o algoritmo gentico tem a vantagem de ser relativamente fcil de trabalhar. Na Fig.3.1 ilustramos o funcionamento do algoritmo gentico.

Figura 3.1 – Mecanismo de funcionamento do algoritmo gentico.

A ideia fundamental do GA partir de uma popula inicial, que pode variar conforme o problema abordado. Esta popula passa por um critrio de sele onde apenas os melhores iro sobreviver. Esta primeira gera chamada de cromossomos

pais e serão responsáveis por guardar a “carga genética” até o fim da evolução. Estes cromossomos pais passam por um processo de geração de novos cromossomos, os quais são denominados “cromossomos filhos” que, após passarem pelo processo de seleção, se tornarão os cromossomos pais. Este processo continuará até que algum critério de parada seja estabelecido, sendo ele número de gerações, parâmetro final de convergência ou mesmo algum outro algoritmo que controle a parada.

Para ilustrar o funcionamento do algoritmo genético, vamos tomar como exemplo(52) um caso bastante simples. Suponhamos que queremos encontrar o máximo da função:

$$f(x) = x^2 \quad (3.1)$$

num intervalo de $x \in [0, 4095]$. Muito embora seja claro que o máximo ocorrerá quando $x_{max} = 4095$ e $f(x_{max}) = 16769025$, ainda assim aplicaremos o GA para resolver esse problema somente como uma exemplificação de seu funcionamento.

Pela particularidade do problema, o GA será feito de acordo com os seguintes passos:

1. Formação de uma população com cada indivíduo (cromossomo) contendo doze dígitos binários (*e.g.* 100111010011, 010110111001, ...).
2. Decodificação de cada conjunto binário em um número (*i.e.* 000000000111 implica em $x = 7$, 000000000000=0, 111111111111=4095).
3. Teste dos números como solução do problema $f(x) = x^2$ e associação de um parâmetro de *fitness* para cada indivíduo igual ao valor de $f(x)$.
4. Seleciona os melhores indivíduos (melhores valores de fitness) da população para seguir adiante para a próxima geração.
5. Seleciona um par de cromossomos pais randomicamente para a realização do *crossover*.
6. Aplica a mutação.
7. Seleciona os melhores somando os cromossomos pais e cromossomos filhos.
8. Retorna ao passo 2 e repete até que 50 gerações se passem.

Na Fig.3.2 apresentamos um esquema geral do funcionamento dos operadores genéticos. No processo descrito pelo *crossover*, um ponto aleatório é escolhido. Este ponto, denominado ponto de *crossover*, é onde os genes irão se dividir para a formação de um par de novos indivíduos. Após a geração destes novos indivíduos, o processo de mutação ocorre e alguns genes são modificados.

Figura 3.2 – Funcionamento dos operados genéticos *crossover* e *mutação*.

Na Fig.3.3 apresentamos as curvas de evolução para o problema descrito, onde separamos a solução em 2 tipos: (i) evolução utilizando 16% de mutação (linha preta sólida) e (ii) evolução sem mutação (linha vermelha sólida). Nota-se o quanto importante é a mutação no GA: esta operação leva à convergência para um valor maior, por introduzir variações genéticas que não estavam presentes anteriormente. Outro ponto notável da Fig.3.3 é a média dos indivíduos (curvas pontilhadas), que evoluem ao mesmo tempo em que o problema converge para um ponto final (no presente caso um máximo da função). Ou seja, não basta que somente um indivíduo tenha um resultado favorável para a convergência, mas sim a população como um todo deve evoluir para que a solução final seja encontrada.

Figura 3.3 – Curvas de evolução do algoritmo genético após 50 gerações com e sem mutação. As curvas pontilhadas representam a média dos indivíduos, enquanto as linhas sólidas representam o melhor indivíduo da geração. As curvas pretas representam evolução com mutação, e as vermelhas sem mutação.

3.2 Análise das componentes principais

A ideia central da análise das componentes principais (PCA do inglês *Principal Component Analysis*) é reduzir a dimensionalidade de um conjunto de dados que consiste em um grande número de variáveis inter-relacionadas, ao mesmo tempo que mantém ao máximo possível a variância do conjunto de dados. Isto é realizado pela transformação dos dados em um novo conjunto de variáveis, as componentes principais (PCs), as quais não serão correlacionadas e estarão ordenadas de tal forma que as *primeiras* carregarão a maior parte da variação presente de *todas* as variáveis do problema original.

Nesta seção faremos uma introdução que nos dará uma base para o entendimento do PCA.

3.2.1 Definição das componentes principais

Supondo que $\mathbf{x}$ seja um vetor de p variáveis aleatórias e que as variâncias e as covariâncias das p variáveis aleatórias sejam de interesse. A menos que p seja suficientemente pequeno, ou possua uma estrutura muito simples, olhar para todas as p variâncias ou para todas as $\frac{1}{2}p(p-1)$ correlações não é de fato simples: quando começamos a utilizar muitas variáveis, o problema torna-se muito complicado. Contudo, se, ao invés de procurarmos por todas as covariâncias ou correlações, olharmos apenas para poucas ($\ll p$) covariâncias que consigam agregar o máximo de informação das variáveis originais, o problema se simplifica.

Devemos ter em mente que o PCA não ignora as covariâncias ou correlações, mas concentra-se nas variâncias. O primeiro passo é olhar para uma função linear $\boldsymbol{\alpha}'_1 \mathbf{x}$ dos elementos de $\mathbf{x}$ contendo maior variância, onde $\boldsymbol{\alpha}_1$ é um vetor de p constantes $\alpha_{11}, \alpha_{12}, \dots, \alpha_{1p}$ e $'$ representa o vetor transposto, de tal forma que:

$$\boldsymbol{\alpha}'_1 \mathbf{x} = \alpha_{11}x_1 + \alpha_{12}x_2 + \dots + \alpha_{1p}x_p = \sum_{j=1}^p \alpha_{1j}x_j \quad (3.2)$$

O próximo passo é olhar para a função linear $\boldsymbol{\alpha}'_2 \mathbf{x}$ que não apresenta correlação com $\boldsymbol{\alpha}'_1 \mathbf{x}$ e possui maior variância e assim por diante, de tal modo que, para a k -ésima função linear $\boldsymbol{\alpha}'_k \mathbf{x}$ seja construída de tal modo a possuir maior variância e mínima correlação com os elementos $\boldsymbol{\alpha}'_1 \mathbf{x}, \boldsymbol{\alpha}'_2 \mathbf{x}, \dots, \boldsymbol{\alpha}'_{k-1} \mathbf{x}$. A k -ésima variável derivada, $\boldsymbol{\alpha}'_k \mathbf{x}$ é a k -ésima componente principal. Podemos encontrar p PCs, mas é esperado que apenas as m primeiras componentes PCs, onde $m \ll p$, irão manter a maior variância. Vamos considerar o caso mais simples, no qual contamos com apenas duas variáveis ($p = 2$). A vantagem é que podemos representar 2 dimensões em um gráfico.

Na Fig.3.4 graficamos 50 pontos de duas variáveis, x_1, x_2 , altamente correlacionadas. Pela Fig.3.4 observamos que há variância nas duas dimensões. Ao transformarmos as variáveis para as componentes principais z_1, z_2 , obtemos o gráfico apresentado na Fig.3.5.

É claro que na Fig.3.5 ocorre uma maior variância na direção z_1 do que na direção z_2 , ao contrário do que ocorre no gráfico original, onde a variância em ambas as direções(x_1, x_2) é praticamente a mesma. De uma forma mais geral, se um conjunto de $p > 2$ variáveis possuir uma correlação significativa entre elas, as primeiras componentes principais irão guardar a maior variância das variáveis originais. Entretanto, as últimas componentes indicam as direções em que a variância se torna menor, isto é, as componen-

tes identificam uma relação quase constante entre as variáveis.

Figura 3.4 – Gráfico de 50 observações de duas variáveis x_1 , x_2 . Observamos uma variância em ambos os eixos x e y .

Figura 3.5 – Projeção das componentes principais relativas à Fig.3.4. Nota-se uma maior variância na primeira componente e uma menor na segunda.

Como um exemplo mais claro do funcionamento do PCA, a Fig.3.6 apresenta um

gráfico das duas componentes principais em um problema envolvendo 7 variáveis (resultado adaptado da Ref.(53)). Os dados apresentados consistem em sete medidas anatômicas de vinte e oito estudantes, onze mulheres e dezessete homens. O mais importante, aqui, é que as duas primeiras componentes representam 80% da variância total do conjunto de dados, de tal forma que a representação em um espaço bidimensional é uma representação razoavelmente fiel de um espaço de 7 dimensões. fica claro, ainda, do gráfico da Fig.3.6 que o PCA realiza um bom trabalho separando os estudantes por gênero.

Figura 3.6 – Medidas anatômicas de 28 estudantes, o gráfico representa as duas primeiras componentes. $\circ$ denota Homens, $\times$ denota mulheres.

Tendo definido as componentes principais, é necessário saber como encontrá-las. Vamos considerar que o vetor de variáveis aleatórias $\mathbf{x}$ possua uma matrix de covariância conhecida Σ , cujos elementos (i, j) representam a covariância entre o i -ésimo e o j -ésimo elemento de $\mathbf{x}$, quando $i \neq j$, e a variância do j -ésimo elemento quando $i = j$. A k -ésima componente principal é dada por $z_k = \alpha'_k \mathbf{x}$. Na próxima seção encontraremos as componentes principais e mostraremos que o espaço das PCs é representado pelos autovetores e autovalores de matrix de covariância Σ .

3.2.2 Derivação das componentes principais

Para derivarmos matematicamente a forma das componentes, vamos considerar primeiro $\alpha'_1 \mathbf{x}$; o vetor α'_1 que maximize $\text{var}[\alpha'_1 \mathbf{x}] = \alpha'_1 \Sigma \alpha_1$. Para tal, devemos impor uma restrição de que $\alpha'_1 \alpha_1 = 1$, isto é, a soma dos quadrados dos elementos de α_1 deve ser igual a 1. Em resumo, nosso problema é maximizar $\alpha'_1 \Sigma \alpha_1$ sujeito à condição de que $\alpha'_1 \alpha_1 = 1$. O método mais conveniente para resolver tal problema é utilizar a técnica dos multiplicadores de Lagrange para maximizar:

$$\alpha'_1 \Sigma \alpha_1 - \lambda(\alpha'_1 \alpha_1 - 1) \quad (3.3)$$

onde λ é o multiplicador de Lagrange. Ao derivarmos a função em relação a α'_1 , temos:

$$\Sigma \alpha_1 - \lambda \alpha_1 = \mathbf{0}. \quad (3.4)$$

A eq.(3.4) é uma equação de autovalores. Assim, λ é um autovalor de Σ . Para decidirmos quais dos p autovetores nos dão $\alpha'_1 \mathbf{x}$ com maior variância, devemos notar que a quantidade a ser maximizada é:

$$\alpha'_1 \Sigma \alpha_1 = \alpha'_1 \lambda_1 \alpha_1 = \lambda_1 \alpha'_1 \alpha_1 = \lambda_1, \quad (3.5)$$

que é justamente o autovalor correspondente ao autovetor α_1 . Podemos generalizar a eq.3.5 para os outros componentes $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots, \lambda_p$, embora a prova desta generalização foge ao contexto deste trabalho e pode ser encontrada na literatura (53). A matemática apresentada para o cálculo das componentes principais é o método usual para se calcular os PCs. Todavia, métodos alternativos, que não envolvem derivadas, podem ser encontrados nas Refs.(54, 55).

CAPÍTULO

4

Autocorrelação e formatação de pulsos ultracurtos

No presente capítulo trataremos das técnicas experimentais mais fundamentais deste trabalho, especialmente a técnica de autocorrelação e a técnica de formatação de pulsos utilizada para efetuar o controle coerente das bandas de emissão do ZnO.

4.1 Medição de pulsos ultracurtos por autocorrelação

Várias formas diretas e indiretas de medição de pulsos ultracurtos surgiram logo após o advento dos lasers pulsados (58). Apresentaremos, nesta seção, a técnica de medição temporal que foi utilizada neste trabalho.

A caracterização temporal de um evento só é possível através da utilização de outro evento, com duração menor ou igual. No caso dos pulsos ultracurtos, um dos eventos mais curtos gerados pelo homem, a única alternativa é usar o próprio pulso para medi-lo. Esta técnica de medida é chamada de autocorrelação. Na técnica de autocorrelação, o pulso a

ser medido é duplicado em um divisor de feixe, tal como em um interferômetro, sendo as duas réplicas, então, sobrepostas no interior de um cristal gerador de segundo harmônico, obtendo-se um sinal que resulta da interação dos dois pulsos. A Fig.4.1 ilustra a técnica de autocorrelação por segundo harmônico(15, 56, 57), também chamada autocorrelação de intensidade. A intensidade do segundo harmônico gerado pela interação dos dois pulsos em um cristal não linear é proporcional ao produto das intensidades dos dois pulsos incidentes, permitindo calcular a função do atraso τ de um pulso em relação ao outro. Este atraso é gerado por um estágio de translação acoplado a um dos braços do autocorrelator, conforme ilustra a Fig.4.1.

Figura 4.1 – Montagem experimental da autocorrelação por segundo harmônico.

Quando os dois pulsos não estão sobrepostos temporalmente, não ocorre a geração do segundo harmônico no cristal na direção resultante $k^\perp = k_1^\perp + k_2^\perp$, onde $k_1^\perp$ e $k_2^\perp$ são os vetores de onda dos dois pulsos. Com a alteração do atraso relativo, os pulsos se sobrepõem temporalmente, verificando-se, então, a geração do segundo harmônico. Com o aumento da sobreposição temporal entre os dois pulsos, a intensidade do sinal do segundo harmônico cruzado também aumenta (Fig.4.2) sendo proporcional à função de correlação de segunda ordem:

$$G^{(2)}(\tau_d) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(t)I(t + \tau_d)dt \quad (4.1)$$

Pode-se demonstrar que a largura do sinal gerado em função do atraso está diretamente relacionada com a largura temporal do pulso desconhecido. Assumindo um perfil temporal Gaussiano para o pulso, a largura da autocorrelação de intensidade é maior que a largura do perfil de intensidade do pulso por um fator $\sqrt{2}$. Este fator multiplicativo, que depende do formato assumido para o pulso, é chamado fator de deconvolução. Uma vez conhecido - ou assumindo - esse fator, a duração temporal do pulso pode ser determinada

utilizando a autocorrelação de intensidade. A Tabela 4.1 lista os fatores de deconvolução para pulsos com distintos perfis temporais:

Figura 4.2 – Intensidade do segundo harmônico gerado em função da sobreposição dos pulsos ultracurtos.

Tabela 4.1 – Fator de proporcionalidade entre a largura do traço de autocorrelação e a duração do pulso, para diversos perfis temporais.

$I(t)$	T_p/T_{ac}
1 $(0 < t < T_p)$	1.000
$\exp(-4 \ln 2 t^2/T_p^2)$	0.707
$\text{sech}^2(1.76/T_p)$	0.648
$\exp[-(\ln 2)t/T_p], t > 0$	0.500
$\exp[-(\ln 2) t /T_p]$	0.413

A fase de um pulso ultracurto, porém, não pode ser medida utilizando-se a técnica usual de autocorrelação de intensidade(58). Desta maneira, torna-se necessário outro processo para caracterizar totalmente o pulso ultracurto, ou seja, determinar suas intensidades e fases espectral e temporal.

No presente trabalho utilizamos um dispositivo comercial para medir o traço de autocorrelação: o *Pulse-Scout*. Baseado no interferômetro de Michelson, esse dispositivo pode medir pulsos com duração temporal variando desde 20 fs até 3.5 ps. Como pode ser observado na Fig.4.3, o método para medir o tempo de pulso utilizando o *Pulse-Scout* é a autocorrelação de intensidade sendo, portanto, análoga a montagem básica mostrada na Fig.4.1.

Ao utilizar o *Pulse-Scout*, elaboramos uma interface codificada em **LabView** de modo a adquirir os traços de autocorrelação, que serão posteriormente analisados.

Figura 4.3 – Esquerda - Autocorrelator Pulse-Scout, Direita - *Layout* de funcionamento.

4.2 Técnica de formatação de pulsos ultracurtos

Neste trabalho, utilizamos um oscilador laser de Ti:Safira que opera no regime de modelocking (Kapteyn-Murnane) e utiliza como bombeio o laser Verdi (5W - Coherent) que opera em 532 nm. Este sistema laser fornece pulsos ultracurtos sintonizáveis em torno de 790 nm, operando a uma taxa de repetição de aproximadamente 80 MHz e fornecendo uma potência média em torno de 400 mW e, ainda, pulsos com energia da ordem de 5 nJ. Este laser é capaz de gerar pulsos com uma largura do perfil de intensidade espectral à meia altura (Full Width at Half Maximum- FWHM) de aproximadamente 50 nm (largura da banda espectral). Considerando esta largura espectral, podemos obter pulsos com duração mínima da ordem de 17 fs, de acordo com o limite imposto pela Transformada de Fourier. Na Fig.4.4, apresentamos o traço de de autocorrelação do pulso laser e o espectro correspondente. Através desse traço de autocorrelação (Fig.4.4a), e considerando um pulso com perfil temporal Gaussiano, determina-se um pulso de 35 fs.

Figura 4.4 – (a) Traço de autocorrelação do pulso (b) Espectro do laser de Ti:Safira.

O princípio de funcionamento de um sistema de formatação é apresentado no dia-

grama da Fig.4.5. As componentes espectrais do laser de pulsos ultracurtos distribuem-se espacialmente ao incidir na grade de difração. O espelho curvo colima o feixe, que é direcionado para o modulador. Como o tamanho de um pixel individual do SLM é de $100\ \mu\text{m}$ e a grade possui 1200 linhas/mm, o número de modos que passa através de um único pixel é da ordem de 10000. Cada um desses grupos de comprimento de onda incide em um determinado pixel do modulador de cristal líquido (SLM - *Spatial Light Modulator*), como indicado no diagrama. Como o sistema é fixo, não há variação entre grupos de comprimento de onda e pixels. Logo, podemos controlar individualmente cada uma das componentes espectrais, impondo uma dada modulação a um determinado pixel.

Na montagem experimental, mostrada na Fig.4.6 (lado direito), utilizamos um grade de difração de 1200 linhas/mm, um semi-espelho para direcionar o pulso, e um espelho cilíndrico dielétrico (distância focal $f = 30\ \text{cm}$), montados numa configuração conhecida como "compressor do pulso com dispersão zero", além do SLM.

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

O alinhamento do sistema de formatação é bastante crítico, e deve ser feito com bastante cuidado para evitar distorções espaciais e temporais no pulso ultracurto. Primeiramente, o feixe de entrada do laser deve estar colimado e paralelo ao plano da mesa óptica, e a altura deve ser mantida no feixe de saída. Na sequência do alinhamento, deve-se posicionar a grade de difração de tal maneira que o centro do feixe laser, agora distribuído espacialmente, retrase seu caminho (Fig.4.5). O feixe então deve ser direcionado até o espelho curvo, que faz com que o feixe saia colimado e paralelo ao feixe de entrada, em direção ao semi-espelho dielétrico, colocado a uma distância $f/2$. O feixe é então direcionado para o segundo semi-espelho dielétrico, fazendo o caminho inverso ao

realizado na entrada. Até este ponto, todo o alinhamento é realizado sem o SLM. O pulso ultracurto é então aferido na saída, sendo que a grade de difração é colocada sobre um estágio de translação, responsável pelo ajuste fino até que a largura temporal do pulso seja minimizada. Para que esta técnica funcione como o desejado, é necessário que, na ausência do SLM, o pulso de saída seja idêntico ao de entrada. Portanto, a configuração apresentada deve ser totalmente livre de dispersão. Caso contrário, o pulso poderá acumular distorções muito maiores do que qualquer fase que iremos impor. Para garantirmos que o pulso esteja sem dispersão, utilizamos o autocorrelator e ajustamos o estágio de translação para o menor tempo de duração possível.

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

Realizada esta primeira parte do alinhamento, coloca-se no centro desse sistema o SLM com 640 elementos, o qual é capaz de alterar a fase espectral do pulso. Cada um dos elementos (pixels) do SLM é ligado a eletrodos independentes. Estes eletrodos aplicam uma tensão (0-10 V) que é capaz de mudar a orientação do cristal líquido. Essa mudança de orientação causa uma mudança no índice de refração local ao qual um determinado comprimento de onda está sujeito, alterando seu caminho óptico. A comunicação entre o SLM e o computador é feita por meio de um cabo USB de tal forma que podemos controlar a voltagem aplicada através de um parâmetro denominado *Counts* que variam de 0 (0 V) a 4095 (10 V). Logo, podemos atrasar ou adiantar um dado comprimento de onda em relação a outro, e assim criar pulsos com perfis temporais distintos.

CAPÍTULO

5

Controle coerente da emissão do ZnO utilizando algoritmo genético

A partir da introdução dos aspectos teóricos e experimentais mais importantes, podemos prosseguir com a formulação do trabalho que realizamos. Neste capítulo, apresentamos o resultados obtidos a respeito do controle coerente da emissão do ZnO, bem como o desenvolvimento do algoritmo genético associado ao formatador de pulsos e a respectiva calibração do SLM.

5.1 Bandas de emissão do ZnO

No presente trabalho otimizamos, através do método do controle coerente, a razão entre as bandas de emissão do ZnO, que podemos separar em duas: (i) banda de éxciton e (ii) banda de defeitos, ambas ilustradas na Fig.5.1. Para realizar o experimento, utilizamos um mono-cristal de ZnO, obtido comercialmente, com espessura de 100 μm .

Figura 5.1 – Bandas de emissão de um cristal de ZnO, a banda UV próxima é relativa à emissão de éxciton e a banda verde é relativa aos defeitos do cristal.

O éxciton é um estado de energia ligado entre um elétron no fundo da banda de condução e um buraco na banda de valência. Trata-se de uma quase-partícula, que pode ser descrita utilizando-se um formalismo matemático análogo ao do átomo de hidrogênio(59), uma vez que a natureza deste processo se dá por uma atração Coulombiana entre o elétron e o buraco. Em particular, a formação de éxciton em um cristal de ZnO ocorre em um processo de três etapas(60): primeiramente um elétron é excitado para a banda de condução por absorção multifotônica, em seguida ocorre um processo termodinâmico de resfriamento do par elétron-buraco, o que permite a formação de éxciton e, logo depois, a relaxação do par elétron-buraco. Após a formação, há uma recombinação do par elétron-buraco e a emissão de um fóton. Esta dinâmica de emissão possui um tempo de vida da ordem de poucos nanossegundos(61).

A emissão da banda de defeitos do ZnO tem sua origem ainda não bem entendida e tem sido objeto de muitas interpretações como: vacâncias de oxigênio(62, 63, 64, 65, 66), intersítios do zinco(67), transições dos intersítios do Zn para vacâncias do ZnO(68), antissítios Zn_o (69) e impurezas extrínsecas (70, 71). Muito embora, possa ser encontrado na literatura, que a emissão verde de defeitos do ZnO possa ser atribuída à elétrons na banda de condução para um nível aceitador profundo devido a vacâncias de zinco(72).

Propriedades ópticas não-lineares do ZnO já foram temas de estudo de muitos trabalhos recentes, (61, 73, 74, 75, 76, 77, 78) nos quais observou-se absorções multifotônicas

de altas ordens. Desta forma, para caracterizar o tipo de processo envolvido no presente trabalho, ou seja, quando se usa pulsos laser de femtossegundos operando fora da região de absorção linear do ZnO (em torno de 800 nm), medimos a intensidade de emissão de cada uma das bandas em função da potência média do pulso para diversos comprimentos de ondas. Para efetuar a medida, utilizamos uma objetiva de 10x para focalizar o feixe na amostra e coletamos a emissão do cristal através de uma fibra óptica colocada perpendicularmente ao cristal. A luz captada pela fibra foi acoplada a um espectrômetro (USB2000 - *Ocean Optics*), e, com o auxílio de filtros de luz, variamos a intensidade do laser de excitação.

Na Fig.5.2 mostramos a dependência da intensidade de emissão para das bandas de defeitos (a) e de éxciton (b) em função da potência média de excitação. Para a banda de defeitos (Fig.5.2a), em todas as curvas (760nm,770nm,780nm,790nm), observamos uma inclinação de aproximadamente dois, evidenciando uma absorção de dois fótons. Observamos que a banda de éxciton(Fig.5.2b) apresenta uma inclinação de aproximadamente quatro, indicando um processo de absorção de 4 fótons, o que está em acordo com os valores encontrados na literatura(75). Para uma descrição completa das propriedades ópticas do ZnO (entre outras propriedades físicas, tais como propriedades mecânicas e térmicas) q.v. Özgür *et. al.* (79), que apresenta uma revisão detalhada do material.

Figura 5.2 – (a) Absorção de dois fótons na banda de defeitos (b) absorção multifotônica na banda de éxciton. A amostra foi excitada com comprimentos de onda variando desde 760nm até 790nm.

5.2 Algoritmo genético em conjunto com o SLM

5.2.1 Calibração do SLM

De maneira bastante geral, o algoritmo genético desenvolvido neste trabalho tem por finalidade manipular a fase relativa das componentes espectrais do pulso através do SLM, conforme mencionado anteriormente. Portanto, os pixels do SLM estão na raiz do algoritmo genético. O SLM que utilizamos neste trabalho tem 640 elementos de cristal líquido (pixels). Para que a correta manipulação da fase a ser imposta ao pulso ultracurto possa ser realizada, é necessário que façamos, primeiramente, uma calibração espectral do SLM no sistema experimental, ou seja, devemos saber qual a faixa do espectro dos pulsos atinge cada pixel do SLM.

A calibração do SLM foi realizada com o auxílio de um polarizador a 45° , colocado imediatamente em frente ao SLM. Ao passar pelo polarizador, teremos um campo que pode ser decomposto em polarização vertical e horizontal incidindo no SLM. Porém, o SLM modula apenas as componentes do campo com polarização horizontal. Desta forma, se aplicamos uma fase de $\pi/2$ a todos os pixels do SLM, o que corresponde a uma fase total de π uma vez que a luz passa duas vezes por cada pixel, a polarização do campo óptico será alterada para -45° , ou seja, o SLM funcionará como uma lâmina de meia onda. Portanto, no caminho de volta, a luz não será transmitida pelo polarizador (orientado a $+45^\circ$). Sendo assim, a ideia geral do método de calibração é impor uma fase total de π (ida e volta) em todos os pixels exceto em um, onde não será aplicada nenhuma fase (zero). Deste modo, ao medirmos o espectro do feixe de retorno após o polarizador, com o auxílio de um espectrômetro (USB2000 - *Ocean Optics*), observaremos um pico apenas no comprimento de onda correspondente àquele pixel onde não impomos nenhuma fase. Com a ajuda de um programa, por nós elaborado, esse pixel com fase nula é varrido, de tal forma a observarmos o deslocamento da posição do pico no espectro. Com esses dados, podemos fazer um gráfico do comprimento de onda em função do pixel utilizado. Desta forma, conseguimos determinar quais comprimentos de ondas do pulso laser estão passando por cada pixel do SLM. Na Fig.5.3 apresentamos o resultado obtido a partir do experimento de calibração. Podemos observar uma relação linear entre o comprimento de onda da componente espectral do pulso e o pixel do SLM. Estes dados foram ajustados por uma linha reta (linha sólida na Fig.5.3), a qual permite calibrar os experimentos, ou seja, calibrar espectralmente as máscaras de fases que serão impostos ao pulso pelo

algoritmo genético.

Figura 5.3 – Curva de calibração do SLM. Cada ponto corresponde a uma medida realizada e a curva sólida vermelha representa o ajuste linear realizado.

Além da calibração espacial (pixel *versus* comprimento de onda), é necessário também conhecer a quantidade de modulação da fase imposta a cada pixel do SLM em função do parâmetro de *Counts* do modulador. Esta medida, porém, já foi realizada anteriormente em nosso laboratório (80) e, portanto, usamos seus valores já tabelados. Para a configuração reflexiva do SLM, os valores de 500 a 750 correspondem à modulação de fase, variando de 0 a 2π , respectivamente.

5.2.2 Algoritmo genético com o SLM

O programa para realizar o algoritmo genético foi desenvolvido utilizando-se a linguagem **LabView**. Toda a parte que envolve cálculo matemático do algoritmo foi desenvolvida em **Fortran**, criando-se uma biblioteca dinâmica à qual o **LabView** tem acesso. Esta biblioteca dinâmica contém o código referente às operações necessárias para realizar o GA, tais como: criação de população inicial, critério de seleção e geração dos cromossomos filhos mediante crossover e mutação. Na Fig.5.4 apresentamos a tela principal do programa do GA desenvolvido neste trabalho. Além desta tela, podemos observar mui-

tos outros parâmetros em tempo real durante a execução do programa, como pode ser observado pelas diversas abas(Fig.5.4).

Figura 5.4 – Tela principal do programa desenvolvido.

Através deste programa podemos controlar os parâmetros necessários para realizar o GA, ou seja:

- **População Inicial** - Controla o número de cromossomos iniciais. Nem todos estes cromossomos irão sobreviver para a primeira geração Inicial.
- **População por geração** - É o número de cromossomos pais que darão origem aos cromossomos filhos.
- **Número de filhos** - Número de cromossomos filhos que irão passar por um processo de seleção para fazer parte dos cromossomos pais através do *Loop* de interação.
- **Número de genes** - Representam o bloco de pixels que iremos utilizar. Podemos utilizar cada pixel individualmente, mas a utilização de blocos de pixels tem se mostrado mais eficiente na convergência do processo.
- **Número de gerações** - Critério de parada do algoritmo. Quando a evolução atingir a geração especificada, o algoritmo se encerra. O valor desse parâmetro deve ser seguro o suficiente para garantir que o processo já tenha atingido o valor ideal para convergência.

- **Range dos valores do SLM** - Valores em tensão que podemos aplicar aos pixels individuais do SLM, de modo a produzir uma fase que varie de 0 a 2π .
- **Range dos pixels do SLM** - Faixa do SLM que será utilizada. Este valor é determinado através da curva de calibração do SLM (5.3).
- **Porcentagem de mutação** - Corresponde à quantidade de mutação que podemos introduzir aos pixels individuais após a geração dos cromossomos filhos.
- **Porcentagem de crossover** - Corresponde à probabilidade de dois indivíduos gerarem um novo.
- **Tempo do SLM** - Permite o controle do tempo de espera entre a troca de máscara de fase no SLM. Este tempo, de fato, está ligado ao tempo de orientação das moléculas de cristal líquido no SLM. De acordo com o manual do dispositivo, deve-se esperar um tempo de pelo menos 50 ms.

Após o desenvolvimento do programa, este passou por uma fase inicial de testes para determinar sua eficiência e confiabilidade. Os testes foram realizado através da otimização da fluorescência excitada via absorção de dois fótons em uma solução de Rodamina, um composto orgânico altamente fluorescente geralmente usado como meio ativo para laser. A partir desses testes, determinamos os parâmetros básicos gerais a serem usados no GA, conforme listado na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Parâmetros utilizados para realizar o algoritmo genético. Note que os valores de pixels foram estimados através da curva de calibração do SLM, enquanto o restante dos parâmetros através dos testes iniciais.

Parâmetros	Valor
Pixels[min,max]	[200,455]
Número de genes	35
Porcentagem de crossover	100 %
Porcentagem de mutação	5%
População inicial	200
População por geração	50
Número de gerações	60

5.2.3 Controle coerente da fluorescência excitada via absorção multi-fotônica do ZnO

Como o GA é um processo aleatório, devemos colher uma amostra suficiente de medidas para que possamos fazer uma análise dos resultados obtidos. Sendo assim, a otimização da fluorescência relativa emitida pelo ZnO foi repetida cinco vezes, mantendo sempre os mesmos parâmetros, tanto para o laser quanto para o GA. A fluorescência do cristal de ZnO foi excitada através da focalização do laser de Ti:Safira (790 nm) na amostra, utilizando uma lente de distância focal $f = 5\text{cm}$. Uma fibra óptica foi posicionada perpendicularmente à direção de excitação para coletar a fluorescência emitida. Esta fibra foi acoplada ao espectrômetro, permitindo assim a determinação do espectro de emissão (similar ao apresentado na Fig.5.1). Basicamente, o programa que implementamos analisa o espectro de emissão para cada máscara de fase imposta ao pulso ultracurto pelo sistema de formatação. Como parâmetro de *fitness* para o GA, não utilizamos explicitamente a razão entre as bandas de emissão do material. Em particular, utilizamos um parâmetro de *fitness* com dois termos e atribuímos um *peso* a cada um deles:

1. Parâmetro que leva em conta somente a banda de éxciton.
2. Parâmetro da razão entre as bandas de emissão do ZnO.

Para o primeiro parâmetro, utilizamos uma função exponencial negativa $e^{-\lambda B_e}$, onde λ representa o quão rápido o termo se torna constante e B_e é a amplitude de pico da banda de éxciton. Para o segundo termo, utilizamos a razão entre o máximo da banda de éxciton pelo máximo da banda de defeitos, ou seja, a razão entre a fluorescência em 400 nm pela fluorescência em 550 nm.

A escolha de utilizar dois termos para o parâmetro de *fitness* deve-se ao fato de que ao início da evolução do algoritmo genético, a banda de éxciton possui um amplitude de pico da ordem da banda de defeitos. Desta forma, o algoritmo não consegue evoluir a razão entre as bandas, pois o programa *entende* o valor como sendo ideal.

Sendo assim, o objetivo do controle coerente que efetuamos era aumentar a emissão do éxciton em relação à emissão dos estados de defeitos. O parâmetro de *fitness* do programa implementado leva em conta ainda que o sinal de emissão do éxciton possa ser inicialmente nulo. Neste caso, o GA inicialmente buscará um formato de pulso onde tanto a banda de éxciton quando de defeitos sejam mensuráveis e, a partir daí, fará a otimização da razão como descrito anteriormente.

Na Fig.5.5 apresentamos cinco curvas de convergência do GA (curva de evolução), para a otimização do parâmetro de *fitness* anteriormente descrito. As linhas em vermelho representam o melhor indivíduo (melhor máscara de fase) da geração apresentada, o que nem sempre corresponde ao melhor indivíduo da evolução (linha preta na Fig.5.5).

Figura 5.5 – Curvas de evolução para as 5 medidas realizadas. As curvas pretas representam o melhor indivíduo da evolução, enquanto as curvas vermelhas representam o melhor indivíduo de cada geração (que se torna o melhor da evolução em alguns pontos).

Além das curvas de evolução, medimos também os espectros de emissão do ZnO para cada geração, os quais estão apresentados na Fig.5.6 para as gerações 10, 20, 35 e 60. As linhas marcadas como FLAT (pretas) representam o espectro de emissão antes do GA, ou seja, não há nenhuma fase imposta sobre o pulso laser. Podemos observar que houve um aumento significativo no sinal da fluorescência em todas as evoluções, as quais convergiram basicamente para os mesmos valores finais.

Para ilustrar mais propriamente a convergência do GA, na Fig.5.7 mostramos um gráfico em cascata dos espectros de emissão obtidos para os melhores indivíduos da evolução. Este gráfico ilustra a dinâmica de evolução do GA, onde podemos observar um aumento da emissão dos picos de defeitos e éxciton e, em seguida, um pequeno aumento na razão entre os picos, onde o pico de defeitos sofre um decrescimento em relação ao pico de éxciton que sofre um aumento. Esta dinâmica de evolução é um reflexo do parâmetro de *fitness*, que visa maximizar a razão do pico de éxciton em relação ao de defeitos a partir do ponto que a magnitude do sinal de éxciton já seja apreciável.

Figura 5.6 – Espectro de emissão das bandas de ZnO durante o GA. Medida realizada para o pulso FLAT (nenhuma fase imposta) e nas gerações 10, 20, 35 e 60 (última geração).

Figura 5.7 – Gráfico em cascata representando a evolução do espectro dos melhores indivíduos da evolução. Podemos notar um aumento das bandas de éxciton e defeitos, seguido do aumento das razões.

Além do espectro de emissão obtido via controle coerente através do GA, é interessante também analisar as máscaras de fase responsáveis pela convergência, uma vez que elas devem trazer interessantes informações a respeito do problema em questão. Na Fig.5.8 apresentamos as fases espectrais (máscaras de fase) resultantes da convergência do GA, sobrepostas ao espectro do laser. Estas máscaras de fase se referem àquelas obtidas ao fim do GA, ou seja, aquelas que otimizam a razão entre as duas bandas de emissão do ZnO. Como podemos observar pela Fig.5.8, as máscaras de fase encontradas pelo GA são relativamente complexas, exibindo um padrão oscilatório. Além disso, as máscaras de fase obtidas se assemelham muito a funções pares, em relação ao centro do pulso, para as evoluções 1, 4 e 5. Por outro lado, para as evoluções 2 e 3 as máscaras de fase se assemelham a funções ímpares. Voltaremos a discutir sobre as máscaras de fase no capítulo 6, onde empregaremos o método de PCA para ajudar na interpretação dos resultados.

Figura 5.8 – Fases espectrais obtidas a partir da evolução do GA. As fases apresentadas representam a convergência final (última fase no GA). Podemos notar uma característica de funções pares nas curvas 1, 4, 5 e características de funções ímpares nas curvas 2 e 3.

Finalmente, para auxiliar na interpretação dos resultados obtidos para a otimização da emissão do ZnO através do GA, realizamos medidas de autocorrelação do pulso inicial e após a convergência. Para levar em conta a dispersão introduzida pela lente utilizada para excitar a amostra na medida de autocorrelação, inserimos na entrada do autocorrelator 30 mm de vidro BK7 (espessura e material da lente).

Na Fig.5.9 apresentamos os traços de autocorrelação, determinados para os pulsos antes (FLAT) e ao final do GA para cada uma das cinco evoluções medidas. Note que o pulso inicial (FLAT) tem duração de 35 fs (considerando perfil sech^2). Esses resultados mostram ainda que, ao final das evoluções, o pulso se torna mais longo do que o pulso inicial, assumindo durações da ordem de 150 fs. Além dos traços de autocorrelação

apresentados(Fig.5.9), medimos também os traços para todas as gerações de cada evolução. Porém, estes resultados não foram mostrados, pois a grande maioria dos traços são redundantes com os já apresentados.

Figura 5.9 – Traço de autocorrelação para as 5 gerações e pulso FLAT. Notamos um alargamento do pulso em relação ao pulso inicial. Isto ocorre, pois a fase espectral apresenta uma característica um tanto quanto complexa. Note que o menor tempo é de 132 fs, o que está bem acima do pulso FLAT (35 fs).

CAPÍTULO

6

Análise dos resultados do controle coerente da emissão do ZnO utilizando PCA

Neste capítulo, utilizaremos o método de PCA para analisar os dados do controle coerente da emissão do ZnO obtidos a partir do GA. Começaremos a análise com as curvas de evolução, destacando os termos mais importantes. Em seguida, utilizaremos o PCA para fazer uma análise das máscaras de fase espectrais obtidas.

6.1 Componentes principais das evoluções

Conforme explicado anteriormente, o principal objetivo do PCA é reduzir a dimensionalidade de um determinado problema e projetá-lo em um espaço de dimensão menor. No caso estudado neste trabalho, o espaço utilizado consiste em uma matriz de $(36 \times n)$, onde n é o número de gerações onde há aumento do parâmetro de *fitness* (melhores indivíduos). O valor 36 refere-se ao número de componentes espectrais da fase (35 dimensões) acrescentando o parâmetro de *fitness* (1 dimensão). Portanto, iremos reduzir o espaço de 36 dimensões, projetando-o em um espaço bidimensional de acordo com o método de

PCA. A idéia da projeção é possibilitar uma melhor visualização da evolução obtida pelo GA em um espaço simplificado, conforme apresentado na Fig.6.1. Esta figura apresenta a primeira evolução do GA no espaço das componentes principais para todos os melhores indivíduos (29 indivíduos). Os números em vermelho nesta figura indicam o número da geração a qual cada dado corresponde. Podemos observar que há um agrupamento de indivíduos no eixo positivo da primeira componente principal. Este agrupamento representa a convergência do algoritmo genético, uma vez que somente os últimos indivíduos se agrupam naquela região, ficando os primeiros espaçados ao redor. A quantidade de informação que o PCA preservou, ao projetar o problema em um espaço bidimensional, é representada pelas porcentagens dadas nos eixos das componentes principais 1 e 2.

Figura 6.1 – Espaço das componentes principais da 1ª evolução do GA. Podemos observar um agrupamento no eixo da primeira componente o qual corresponde à convergência do GA. As porcentagens nos eixos das componentes principais representam a quantidade de informação que o PCA preservou do problema original (no presente caso - 39,64 %). O gráfico interno representa as porcentagens cumulativas de todos os autovalores.

O gráfico apresentado na inserção da Fig.6.1 é um demonstrativo dos autovalores em porcentagem. Este gráfico indica a quantidade de informações do problema original que foi preservada ao utilizar o PCA para todos os autovalores. Por exemplo, na primeira evolução, ao representar o problema em um gráfico bidimensional (PC1,PC2), preservamos 39.64 % do conjunto de dados iniciais. Portanto, quanto maior o número de componentes que mantivermos, mais informações preservaremos, de modo que, se mantivermos as 36 componentes principais, teremos 100 % da informação preservada. Na Fig.6.2 mostramos os gráficos das componentes principais para as outras quatro evolu-

ções obtidas. Novamente, observamos um agrupamento das gerações finais em torno do eixo positivo da primeira componente, ou seja, comprova-se mais uma vez que a projeção do conjunto de dados em um espaço bi-dimensional mostra um agrupamento no eixo da primeira componente. Observamos também que esse agrupamento ocorre somente para os indivíduos próximos da geração final. Como podemos observar(Fig.6.2), os primeiros indivíduos não se agrupam junto com os outros, uma vez que estes ainda não convergiram para a situação final.

Após essa análise inicial usando o PCA para projetar os dados nas suas componentes principais, passamos a uma segunda etapa cujo objetivo é fazer o caminho inverso, ou seja, após levarmos os conjuntos de dados para o espaço das componentes principais, mantemos um número de componentes (neste caso três) que preserve boa parte do problema ($> 50\%$), e fazemos a transformação que leva o conjunto de dados ao espaço original. Ao fazermos essa transformação, aplicamos uma espécie de “filtro”, que elimina ruídos e suaviza as máscaras de fase espectrais determinadas pelo GA, mantendo as informações mais importantes.

Figura 6.2 – Gráficos das componentes principais para as evoluções 2,3,4,5. Podemos observar um agrupamento no lado positivo no eixo da primeira componente principal, o que representa as convergências finais do GA.

Na Fig.6.3 mostramos as fases espectrais das cinco evoluções após mantermos três componentes principais e retornamos ao espaço original do conjunto de dados. A escolha

de manter três componentes principais é a garantia de sempre termos, no mínimo, 50 % da variância original do problema. Na Tabela 6.1 apresentamos os valores das porcentagens cumulativas relativas a cada uma das cinco evoluções do GA, mantendo três componentes principais. Como pode-se observar da Tabela 6.1, a escolha de três componentes principais garante que temos uma variância superior a 50 %. De fato, na maioria dos casos, a variância é maior que 60 %, atingindo um valor de 70 % para a evolução 4, por exemplo.

Figura 6.3 – Fase espectral após seleção das componentes principais. As linhas vermelhas pontilhadas representam a fase espectral e as linhas sólidas e pretas representam o espectro do laser. Observamos uma suavização das máscaras de fase após a aplicação do PCA.

Tabela 6.1 – Porcentagem cumulativa dos autovalores utilizados para “filtrar” o conjunto de dados. No presente caso, utilizamos três autovalores e observamos que essa escolha manteve, no mínimo, 60 % da variância dos dados iniciais em todas as gerações.

Evolução	Porcentagem acumulada
1	53
2	62
3	63
4	70
5	57

Na Fig.6.3, observamos que as fases espectrais do pulso após a filtragem via PCA foram suavizadas. Por exemplo no caso da Fig.6.3(a) observamos claramente uma função oscilante que parece ter amplitude modulada. Se compararmos as fases obtidas após o PCA (Fig.6.3) com as fases sem a aplicação do PCA (Fig.5.8), observamos que as características principais das fases espectrais são destacadas.

Outro aspecto interessante referente ao uso do PCA é que, ao fazer a transformação para o espaço original mantendo poucas componentes, este padroniza as máscaras de fase acentuando a semelhança entre elas, como mostrado na Fig.6.4, onde comparamos as máscaras de fase da 1ª evolução antes (a) e após (b) o PCA. Ao analisarmos este resultado, observamos que o pico central (em torno de 780nm) se mantém inalterado; isto ocorre porque o PCA mantém as informações mais importantes dos dados e, como podemos observar, o pico central é uma característica presente em praticamente todas as gerações.

De maneira geral, um dos aspectos mais interessantes das análises feitas com o método de PCA foi a suavização das máscaras de fase impostas ao pulso laser, destacando suas principais características (Fig.6.3). Este aspecto é bastante importante, uma vez que, quando se usa GA para realizar o controle coerente, em geral, as máscaras de fase obtidas são relativamente complexas, de tal forma que a interpretação da relação entre elas e as características físicas do material se torna bastante difícil. Além disso, cada vez que se executa o GA, por tratar-se de um processo estocástico, a semelhança entre os resultados de diferentes evoluções não são evidentes. Desta forma, o uso do PCA pode auxiliar bastante na interpretação de resultados de controle coerente, possibilitando encontrar quais os aspectos físicos que podem estar contribuindo para a otimização.

Figura 6.4 – Gráficos da fase da 1ª evolução antes e após o PCA. Este gráfico ilustra a padronização das máscaras de fase em todas as gerações.

A partir da filtragem das máscaras de fase com a ajuda do PCA, podemos tentar interpretá-las, uma vez que suas principais características foram acentuadas (Fig.6.3). Como dito anteriormente, as máscaras de fase aparentam ser funções oscilantes com amplitude modulada. Sendo assim, em uma primeira aproximação, podemos supor que a máscara de fase mostrada na Fig.6.3a, por exemplo, possa ser considerada uma função senoidal simples com um período $\Delta\lambda = 28$ nm. Quando a fase espectral de um pulso é modulada senoidalmente, no domínio do tempo ele apresentará um perfil com pulsos laterais (trem de pulsos), cuja separação é determinada pelo inverso da frequência da modulação espectral da fase⁽⁸¹⁾. De fato, as medidas de autocorrelação (Fig.5.9) mostram ombros/picos em torno de 500 fs, que podem indicar, portanto, um trem de pulsos com esta separação temporal. Considerando o período de 28 nm estimando para a máscara de fase, teríamos pulsos separados por 73 fs no tempo. Obviamente, esta estimativa não

corresponde ao que se observa no traço de autocorrelação (500 fs). Portanto, fica claro que as máscaras de fase determinadas pelo controle coerente não são funções trigonométricas simples. Como mencionado anteriormente, as fases espectrais encontradas pelo GA são, de fato, realmente complexas, o que implica em um perfil de intensidade também complexo.

Ainda observando o resultado de autocorrelação (Fig.5.9), podemos observar que o controle coerente levou a um acentuado alargamento temporal do pulso (de 38 fs para aproximadamente 100 fs). Nesta interpretação, vamos considerar que o ombro no traço de autocorrelação é apenas um efeito colateral do alargamento. Pulsos com 100 fs de duração estão em uma escala temporal mais próxima a escala dos modos vibracionais do cristal de ZnO (300 cm^{-1}) (79), facilitando a recombinação dos portadores e,consequentemente, aumentando a taxa de emissão, conforme observado em outros trabalhos(82). Contudo, o alargamento temporal do pulso leva a uma diminuição de sua intensidade, o que acarreta uma diminuição do processo de excitação, que ocorre via absorção multifotônica. Portanto, no mecanismo de otimização via controle coerente deve haver uma competição entre esses dois mecanismos.

Finalmente, gostaríamos de mencionar que o uso do PCA para analisar resultados de controle coerente via GA, apresentando neste trabalho, é inédito. Sendo assim, acreditamos que os resultados e técnicas aqui apresentadas poderão ser exploradas e aprofundadas em trabalhos futuros nesta área.

CAPÍTULO

7

Considerações finais e perspectivas futuras

Neste trabalho, investigamos o controle coerente das bandas de emissão de um cristal de ZnO através da técnica de formatação de pulsos. Inicialmente, montamos um sistema para a formatação de pulsos constituído por um dispositivo modulador de luz (SLM). Após a formatação do pulso, este era utilizado para excitar a amostra de ZnO e a emissão coletada através de uma fibra óptica acoplada a um espectrômetro. Através de um programa que usa um algoritmo genético, desenvolvido neste trabalho, investigamos a emissão do cristal (razão entre as bandas). Os resultados obtidos deste experimento foram submetidos a uma análise através do método das componentes principais.

O algoritmo genético mostrou-se bastante eficiente para a otimização do processo. Observamos um aumento da fluorescência emitida pelo ZnO em relação à fluorescência inicial, muito embora a razão entre as bandas não apresentasse um aumento significativo. Com o método de análise das componentes principais (PCA), investigamos o conjunto de dados provenientes do controle coerente via GA. Com o uso desta ferramenta, fomos capazes de filtrar os dados experimentais, suavizando as máscaras de fase espectrais determinadas pelo GA. Ainda, utilizando a técnica de PCA, exploramos suas funcionalidades e observamos que este padroniza o conjunto de dados mantendo-os semelhantes. A partir desta análise, pudemos observar que a fase final (após a convergência) apresenta características de funções oscilantes complexas. Além disso, coletamos também o traço de autocorrelação (técnica para medição de pulsos), e verificamos que o pulso que otimiza o processo não é o LT, mas sim um pulso tão complexo quanto às máscaras de fase impostas.

Como sugestão para trabalhos futuros, pretendemos investigar mais profundamente o uso da análise via PCA no estudo do controle coerente de processos não lineares utilizando GA, uma idéia ainda não explorada na literatura. Especificamente com relação ao controle das bandas de emissão do ZnO, pretendemos aplicar máscaras de fase com funções oscilantes de vários tipos, de tal forma a entender as razões pelas quais este tipo de função leva ao controle das bandas de emissão, como mostrado neste trabalho. Além disso, o uso de máscaras de fase com funções definidas permite a realização de um estudo teórico do processo de controle coerente, que leva em conta não apenas o formato do pulso mas também a estrutura de banda do ZnO.

REFERÊNCIAS

- 1 MAIMAN, T. H. Stimulated optical radiation in ruby. *Nature*, v. 187, n. 4736, p. 493–494, 1960.
- 2 MCCLUNG, F. J.; HELLWARTH, R. W. Giant optical pulsations from ruby. *Journal of Applied Physics*, v. 33, p. 828–829, mar. 1962.
- 3 MOCKER, H.; COLLINS, R. Mode competition and self-locking effects in Q-switched ruby laser (pulse-regenerative oscillator cavity length effect E). *Applied Physics Letters*, AIP, 7, n. 10, p. 270–&, 1965.
- 4 DEMARIA, A. et al. Picosecond laser pulses. *Proceedings of the IEEE*, v. 57, n. 1, p. 2 – 25, Jan 1969.
- 5 FORK, R. L. et al. Compression of optical pulses to six femtoseconds by using cubic phase compensation. *Optical Letters*, OSA, v. 12, n. 7, p. 483–485, Jul 1987.
- 6 BALTULSKA, A. et al. All-solid-state cavity-dumped sub-5-fs laser. *Applied Physics B: lasers and optics*, Springer, Berlin, v. 65, p. 175–188, 1997.
- 7 FRANKEN, P. A. et al. Generation of optical harmonics. *Physical Review Letters*, American Physical Society, v. 7, p. 118–119, Aug 1961.

8 MAKER, P. D.; TERHUNE, R. W. Study of optical effects due to an induced polarization third order in the electric field strength. *Physical Review*, American Physical Society, v. 137, p. A801–A818, Feb 1965.

9 ZVEREV, G. M. et al. Self-focusing of laser beams in ruby and leucosapphire crystals. *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, v. 5, p. 319, jun. 1967.

10 BASS, M. et al. Optical mixing. *Physical Review Letters*, American Physical Society, v. 8, n. 1, p. 18–18, Jan 1962.

11 BASS, M. et al. Optical rectification. *Physical Review Letters*, American Physical Society, v. 9, n. 11, p. 446–448, Dec 1962.

12 ECKHARDT, G. et al. Stimulated raman scattering from organic liquids. *Physical Review Letters*, American Physical Society, v. 9, n. 11, p. 455–457, Dec 1962.

13 GIORDMAINE, J. A.; MILLER, R. C. Tunable coherent parametric oscillation in linbo_3 at optical frequencies. *Physical Review Letters*, American Physical Society, v. 14, p. 973–976, Jun 1965.

14 WEBER, H. P. Method for pulsewidth measurement of ultrashort light pulses generated by phase-locked lasers using nonlinear optics. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 38, n. 5, p. 2231–2234, 1967.

15 ARMSTRONG, J. A. Measurement of picosecond laser pulse widths. *Applied Physics Letters*, AIP, v. 10, n. 1, p. 16–18, 1967.

16 M., A.; WEINER. Ultrafast optical pulse shaping: a tutorial review. *Optics Communications*, v. 284, n. 15, p. 3669 – 3692, 2011.

17 SHAPIRO, M.; BRUMER, P. Laser control of product quantum state populations in unimolecular reactions. *Journal of chemical physics*, AIP, v. 84, n. 7, p. 4103–4104, APR 1 1986.

18 SILBERBERG, Y. Quantum coherent control for nonlinear spectroscopy and microscopy. *Annual Review of Physical Chemistry*, v. 60, n. 1, p. 277–292, 2009.

- 19 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.
- 20 SILVA, D. L.; MISOGUTI, L.; MENDONÇA, C. R. Control of two-photon absorption in organic compounds by pulse shaping: spectral dependence. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 113, n. 19, p. 5594–5597, 2009.
- 21 TKACZYK, E. R. et al. Control of the blue fluorescent protein with advanced evolutionary pulse shaping. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, v. 376, n. 4, p. 733 – 737, 2008.
- 22 WEINACHT, T.; BUCKSBAUM, P. Using feedback for coherent control of quantum systems. *Journal of Optics B - quantum and semiclassical optics*, v. 4, n. 3, p. R35–R52, JUN 2002.
- 23 PEARSON, K. On lines and planes of closest fit to systems of points in space. *Philosophical Magazine*, v. 2, n. 6, p. 559–572, 1901.
- 24 FISHER, R. A.; MACKENZIE, W. A. Studies in crop variation. ii. the manurial response of different potato varieties. *The Journal of Agricultural Science*, v. 13, n. 03, p. 311–320, 1923.
- 25 DAVIS, J. C. *Statistics and data analysis in geology*. New York, NY, USA: John Wiley & Sons, Inc., 1973. ISBN 0471198951.
- 26 MALINOWSKI, E. R. *Factor analysis in chemistry*. 2nd ed. New York: John H. Wiley & Sons, 1991.
- 27 BOYD, R. W. *Nonlinear Optics*. 3rd ed. New York: Academic Press, 2008. Hardcover. ISBN 0123694701.
- 28 Göppert-Mayer, M. Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen. *Annalen der Physik*, v. 401, p. 273–294, 1931.
- 29 SHEN, Y. *The principles of nonlinear optics*. New York: Wiley-Interscience, 2003. (Wiley classics library). ISBN 9780471430803.

- 30 SHEIK-BAHAE, M. et al. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, v. 26, n. 4, p. 760, 1990.
- 31 HEISENBERG, W. K. *The physical principles of the quantum theory*. New York, NY: Dover, 1930.
- 32 SONG, Y. et al. Timing jitter optimization of mode-locked Yb-fiber lasers toward the attosecond regime. *Optics Express*, v. 19, n. 15, p. 14518–14525, 2011.
- 33 CRUZ, C. B. et al. Spectral hole burning in large molecules probed with 10 fs optical pulses. *Chemical Physics Letters*, v. 132, n. 4-5, p. 341 – 344, 1986.
- 34 MATHIES, R. A. et al. Direct observation of the femtosecond excited-state *cis-trans* isomerization in bacteriorhodopsin. *Science*, v. 240, n. 4853, p. 777–779, 1988.
- 35 BECKER, P. C. et al. Optical stark effect in organic dyes probed with optical pulses of 6-fs duration. *Physical Review Letters*, American Physical Society, v. 60, n. 24, p. 2462–2464, Jun 1988.
- 36 BECKER, P. C. et al. Femtosecond photon echoes from band-to-band transitions in gaas. *Physical Review Letters*, American Physical Society, v. 61, n. 14, p. 1647–1649, Oct 1988.
- 37 VALDMANIS, J. *Subpicosecond electro-optic sampling*. Rochester: University of Rochester. College of Engineering and Applied Science. Institute of Optics, 1983.
- 38 Knox, W. H. et al. Femtosecond excitonic optoelectronics. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, v. 25, n. 12, p. 2586–2595, dez. 1989.
- 39 YARIV, A. *Quantum electronics*. New York: Wiley, 1989. ISBN 9780471609971.
- 40 SIEGMAN, A. *Lasers*. California: University Science Books, 1986. ISBN 9780935702118.
- 41 CRUZ, C.; FRAGNITO, H. *Fenômenos ultrarápidos: geração de pulsos laser ultra-*

curtos e aplicações. Campinas: Instituto de Física Gleb Wataghin, 1992.

42 SILVESTRI, S. D.; LAPORTA, P.; SVELTO, O. The role of cavity dispersion in cw mode-locked dye lasers. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, v. 20, n. 5, p. 533–539, 1984.

43 MARTINEZ, O. E.; GORDON, J. P.; FORK, R. L. Negative group-velocity dispersion using refraction. *Journal of Optical Society of America A*, OSA, v. 1, n. 10, p. 1003–1006, Oct 1984.

44 FORK, R. L.; MARTINEZ, O. E.; GORDON, J. P. Negative dispersion using pairs of prisms. *Optical Letters*, OSA, v. 9, n. 5, p. 150–152, May 1984.

45 CRUZ, C. H. B. et al. Phase correction of femtosecond optical pulses using a combination of prisms and gratings. *Optical Letters*, OSA, v. 13, n. 2, p. 123–125, Feb 1988.

46 HOLLAND, J. *Adaptation in natural and artificial systems*: an introductory analysis with applications to biology, control, and artificial intelligence. Michigan: University of Michigan Press, 1975. ISBN 9780472084609.

47 JONG, K. A. D. Genetic algorithms are not function optimizers. In: WORKSHOP ON FOUNDATIONS OF GENETIC ALGORITHMS, 2., 1992, Colorado, USA. *Anais...* Colorado, USA: Morgan Kaufmann, 1992. p. 5–17.

48 KAWAGUCHI, T.; BABA, T.; NAGATA, R. 3-d object recognition using a genetic algorithm-based search scheme. *IEEE Transactions on Information and Systems*, E80D, n. 11, p. 1064–1073, Nov 1997.

49 ZALZALA, A.; FLEMING, P. *Genetic algorithms in engineering systems*. [S.l.]: Institution of Electrical Engineers, 1997. (IEE control engineering series). ISBN 9780852969021.

50 KITANO, H. Designing neural networks using genetic algorithms with graph generation system. *Complex Systems Journal*, v. 4, n. 4, p. 461–476, 1990.

51 CHALMERS, D. J. The evolution of learning: an experiment in genetic connectio-

nism. In: CONNECTIONIST MODELS SUMMER SCHOOL 1990. *Anais...* [S.l.]: Morgan Kaufmann, 1990. p. 81–90.

52 COLEY, D. *An introduction to genetic algorithms for scientists and engineers*. New Jersey: World Scientific, 1999. ISBN 9789810236021.

53 JOLLIFFE, I. *Principal component analysis*. New York: Springer-Verlag, 2002. (Springer series in statistics). ISBN 9780387954424.

54 FLURY, B. *A first course in multivariate statistics*. New York: Springer, 1997. (Springer texts in statistics). ISBN 9780387982069.

55 DIAMANTARAS, K.; KUNG, S.; KUNG, S. *Principal component neural networks: theory and applications*. New York: Wiley, 1996. (Adaptive and learning systems for signal processing, communications, and control). ISBN 9780471054368.

56 IPPEN, E.; SHANK, C. Techniques for measurement. In: SHAPIRO, S. (Ed.). *Ultrashort light pulses*. Berlin: Springer, 1984, (Topics in Applied Physics, v. 18). p. 83–122. ISBN 978-3-540-13493-0.

57 SALA, K.; KENNEY-WALLACE, G.; HALL, G. Cw autocorrelation measurements of picosecond laser pulses. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, v. 16, p. 990–996, sep 1980.

58 TREBINO, R. *Frequency-resolved optical gating: the measurement of ultrashort laser pulses*. Norwell, Massachusetts: Kluwer Academic, 2000. ISBN 9781402070662.

59 SINGH, J. *Electronic and optoelectronic properties of semiconductor structures*. Cambridge: Cambridge University Press, 2003. ISBN 9780521823791.

60 HENDRY, E.; KOEBERG, M.; BONN, M. Exciton and electron-hole plasma formation dynamics in ZnO. *Physical Review B*, v. 76, n. 4, Jul 2007.

61 VIVAS, M. et al. Nonlinear spectra of zno: reverse saturable, two- and three-photon absorption. *Optics Express*, OSA, v. 18, n. 9, p. 9628–9633, Apr 2010.

- 62 CIZEK, J. et al. Defect studies of zno single crystals electrochemically doped with hydrogen. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 103, n. 5, p. 053508, 2008.
- 63 KROGER, F. A.; VINK, H. J. The origin of the fluorescence in self-activated zns, cds, and zno. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 22, n. 2, p. 250–252, 1954.
- 64 KASAI, P. H. Electron spin resonance studies of donors and acceptors in zno. *Physics Review*, American Physical Society, v. 130, n. 3, p. 989–995, May 1963.
- 65 VANHEUSDEN, K. et al. Green photoluminescence efficiency and free-carrier density in zno phosphor powders prepared by spray pyrolysis. *Journal of Luminescence*, v. 75, n. 1, p. 11 – 16, 1997.
- 66 EGELHAAF, H.-J.; OELKRUG, D. Luminescence and nonradiative deactivation of excited states involving oxygen defect centers in polycrystalline zno. *Journal of Crystal Growth*, v. 161, n. 1-4, p. 190 – 194, 1996.
- 67 LIU, M.; KITAI, A.; MASCHER, P. Point defects and luminescence centres in zinc oxide and zinc oxide doped with manganese. *Journal of Luminescence*, v. 54, n. 1, p. 35 – 42, 1992.
- 68 BYLANDER, E. G. Surface effects on the low-energy cathodoluminescence of zinc oxide. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 49, n. 3, p. 1188–1195, 1978.
- 69 REYNOLDS, D. et al. Similarities in the bandedge and deep-centre photoluminescence mechanisms of zno and gan. *Solid State Communications*, v. 101, n. 9, p. 643 – 646, 1997.
- 70 DINGLE, R. Luminescent transitions associated with divalent copper impurities and the green emission from semiconducting zinc oxide. *Physical Review Letters*, American Physical Society, v. 23, n. 11, p. 579–581, Sep 1969.
- 71 LEHMANN, W. Zinc oxide and zinc-cadmium oxide phosphors. *Journal of The Electrochemical Society*, ECS, v. 115, n. 5, p. 538–540, 1968.
- 72 KOHAN, A. et al. First-principles study of native point defects in zno. *Physical Review*

B, American Physical Society, v. 61, n. 22, p. 15019–15027, 2000.

73 DONG, Z.-W. et al. Multi-photon excitation uv emission by femtosecond pulses and nonlinearity in zno single crystal. *Journal of Physics: condensed matter*, v. 19, n. 21, p. 216202, 2007.

74 ZHANG, C. F. et al. Multiphoton route to zno nanowire lasers. *Optical Letters*, OSA, v. 31, n. 22, p. 3345–3347, Nov 2006.

75 DAI, D. C. et al. Efficient multiphoton-absorption-induced luminescence in single-crystalline zno at room temperature. *Optical Letters*, OSA, v. 30, n. 24, p. 3377–3379, Dec 2005.

76 HE, J. et al. Three-photon absorption in zno and zns crystals. *Optics Express*, OSA, v. 13, n. 23, p. 9235–9247, Nov 2005.

77 DAI, D. et al. Observation of both second harmonic and multiphoton absorption induced luminescence in zno. *IEEE Photonics Technology Letters.*, IEEE, v. 18, n. 14, p. 1533–1535, Jul 2006.

78 WANG, X. et al. Upconversion luminescence and optical power limiting effect based on two- and three-photon absorption processes of zno crystal. *Optics Communications*, v. 280, n. 1, p. 197 – 201, 2007.

79 Özgür, . et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, v. 98, n. 4, p. 041301, ago. 2005.

80 FERREIRA, P. H. D. *Produção de Nanopartículas de Au induzida por pulsos laser de femtossegundos formatados*. 2011. 132 p. Tese (Doutorado em física) — Instituto de Física de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

81 ZÍLIO, S. *Óptica moderna: fundamentos e aplicações*. São Carlos, SP: Instituto de Física de São Carlos, 2009. ISBN 9788588533417.

82 HERTEL, I.; LAARMANN, T.; SCHULZ, C. Ultrafast excitation, ionization, and fragmentation of c60. In: BEDERSON, B.; WALTHER, H. (Ed.). *Advances In Atomic*,

Molecular, and Optical Physics. London: Academic Press, 2005, (Advances In Atomic, Molecular, and Optical Physics, v. 50). p. 219 – 286.