Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos

Jonathas de Paula Siqueira

***Implementação da técnica de varredura-Z com luz branca supercontínua
gerada em fibras fotônicas na determinação do espectro de não-linearidades.***

São Carlos

2008

Jonathas de Paula Siqueira

***Implementação da técnica de varredura-Z com luz branca supercontínua
gerada em fibras fotônicas na determinação do espectro de não-linearidades.***

Dissertação apresentada ao 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. Lino Misoguti

São Carlos

2008

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 IFSC/USP

Siqueira, Jonathas de Paula.

Implementação da técnica de varredura-Z com luz branca supercontínua gerada em fibras fotônicas na determinação do espectro de não-linearidades / Jonathas de Paula Siqueira; orientador Lino Misoguti.--São Carlos, 2008.

121 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Área de concentração: Física Básica) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. Varredura-Z. 2. Luz branca supercontínua. 3. Fibra fotônica. 4. Absorção saturada. I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Jonathas de Paula Siqueira

Dissertação apresentada ao Instituto de Física
de São Carlos da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em Ciências.
Área de Concentração: Física Básica

Aprovado em: 22/02/2008

Comissão Julgadora

Prof. Dr. Lino Misoguti

Instituição: IFSC/USP

Assinatura

Prof. Dr. Ricardo Elgul Samad

Instituição: IPEN

Assinatura

Prof. Dr. Tomaz Catunda

Instituição: IFSC/USP

Assinatura

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais que tanto se sacrificaram em função de minha educação e de minha querida irmã e ao Senhor que me deu forças para superar os momentos de adversidade.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Lino Misoguti pela orientação durante o mestrado, pelo apoio, compreensão e principalmente pela amizade.

Ao Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça pela orientação durante os três anos de iniciação científica e igualmente pelo apoio, compreensão e principalmente pela amizade.

Ao Prof. Dr. Sergio Carlos Zílio pela amizade e pelo exemplo de seriedade e profissionalismo.

Ao Prof. Dr. Antonio Carlos (Jabah) pelo incentivo no começo conturbado de minha graduação.

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

Às minhas avós Ana e Rosária, tios(as) e primos(as) pelo carinho com que sempre me recebiam no regresso à minha casa.

Ao amigo Ismael pelo companheirismo e amizade sincera, e à sua família.

Ao amigo Daniel Silva, companheiro de grupo e república, pela amizade e momentos de descontração.

Ao amigo Daniel (Krusty), companheiro da habilitação “Óptica e Fotônica”. Creio que aprendi, em boa parte devido ao seu jeito “desencanado”, a encarar os problemas com mais tranquilidade.

Ao amigo Guilherme (Blane), companheiro de graduação e alojamento.

Aos amigos e companheiros do grupo de fotônica: Newton Barbosa, Paulo Henrique, Joatan, Tche, Marcos, Daniel Correa, Ilde, Ismael Heisler, Samuel, Pablo, Ubaldo, Paulo Franzen, Erick, Ailton, Vinicius, Cleia, Marcelo, Rafael, Elias e Buiú.

Ao técnico André e à secretária Mariana pela ajuda técnica e burocrática, e principalmente pela amizade.

Aos amigos dos tempos de alojamento na graduação: Tutu, Zé, Alan, Pink, Larica, Aguai, Ronaldinho, Shakira, Shakirinha, Bigode, Feliz, Felix, Quibe, Camisa, Queijo e Roberto.

Aos amigos de graduação: Pirata, Poliana, Bruno (Manso), Lucimara, Mariana, Afonso, Alessandra, Gerson, Diogo (He-Man), Aline, Garçon, Silvia, Kelly (Moranguinho), Keila, Jeremias, Marcos Felipe, Adriano, Willian, Bruno (Rubinho) e Bernoldi.

Aos demais amigos estudantes do IFSC: Victória, Rodrigo, Baca, Walter Aragão, Alanis, Cris, Adalberto, Presto, Diogo, João Vitor, Gustavo, Bachur, Catarro, Carlos Brasil, Artur, Flash, Presidente, Nelson, Paulinho e Sombra.

À turma dos “Carvoeiros”: Marcos, Henrique (Malandar), Curumin, Fabio, Marcelo, Parma, Bruno (Ogro), Ângela, Thaís, Larissa e Daniela.

Aos amigos do Coral São Carlos pelos finais de tarde de domingo regadas a música e descontração.

Ao pessoal do Serviço de Graduação, Pós-Graduação e funcionárias da Biblioteca do IFSC pela atenção e eficiência no atendimento.

Aos funcionários da vigilância Seu Zé, Levino, Michel, Martinez, Romero, Sérgio e Abraão pela amizade e momentos de descontração.

Aos técnicos do laboratório de ensino Antenor e Marcão.

À Fapesp e CNPq pelo apoio financeiro

Epígrafe

“A verdadeira medida de um homem não é como ele se comporta em momentos de conforto e conveniência, mas como ele se mantém em tempos de controvérsia e desafio.”

Martin Luther King

RESUMO

Nesta dissertação, propomos um método que combina a técnica de varredura-Z e a luz branca supercontínua gerada em uma fibra fotônica para caracterizar o espectro de não-linearidades de amostras. O espectro não-linear fornece informações cruciais a respeito da característica, da origem e do potencial da não-linearidade para aplicação em dispositivos. Neste sentido, a luz branca supercontínua aliada à técnica de varredura-Z vem permitir uma rápida determinação de espectros numa banda larga.

Neste trabalho, a luz branca foi gerada numa fibra fotônica comercial bombeada por pulsos de femtossegundo de um oscilador laser de Ti:safira. Tanto os lasers de femtossegundo quanto as fibras fotônicas estão se tornando cada vez mais acessíveis. Ademais, a técnica de varredura-Z é um método bastante conhecido para a determinação de não-linearidades devido à sua simplicidade e precisão. Dessa forma, aliamos essas vantagens para fazer um aparato simples, compacto e de baixo custo. Em geral, a determinação do espectro de não-linearidades necessita de sistemas lasers complexos que possam sintonizar o comprimento de onda.

O método de varredura-Z de luz branca desenvolvido aqui foi usado para medir o espectro não-linear do corante *disperse red 13* (DR13) em metanol. Esse corante possui um efeito não-linear absorptivo (absorção saturada) bem caracterizado, sendo um bom material não apenas para calibração, mas também para testar nosso sistema experimental. Os resultados experimentais comprovaram a viabilidade do sistema para caracterização de amostras com efeitos não-lineares absorptivos intensos.

Palavras-chave: varredura-Z, luz branca supercontínua, fibra fotônica, absorção saturada.

ABSTRACT

In this dissertation, we proposed a method that combines the Z-scan technique and the white-light continuum generated by a photonic crystal fiber to characterize the nonlinear spectrum of materials. The nonlinear spectrum provides crucial information on the characteristic, the origin and the potential of the nonlinearity for devices application. In this sense, the white-light continuum allied to the Z-scan technique allows fast spectra determination in a broad spectral range.

In this work, the white light was generated in a commercial photonic crystal fiber pumped by femtosecond pulses from a Ti:sapphire laser oscillator. Both the femtosecond lasers and the photonic crystal fibers are becoming more accessible. In addition, the Z-scan technique is a well-known method for nonlinearities determination due to its simplicity and precision. In this way, we merged these advantages to make a simple, compact and low-cost apparatus for studying nonlinear samples. In general, the nonlinear spectrum determination requires complex laser systems which are able to tune the wavelength.

The white-light Z-scan method we developed here was used to measure the nonlinear spectrum of disperse red 13 (DR13) dye in methanol. This dye presents a well-characterized absorptive nonlinear effect (saturable absorption), being a good material not only to calibrate, but also to test our experimental setup. The experimental results confirmed the viability of the setup for characterizing samples with strong nonlinear absorption effect.

Keywords: Z-scan, white-light continuum, photonic-crystal fiber, saturated absorption.

Lista de Figuras

1. Comportamento das partes real e imaginária do índice de refração complexo de um material com ressonância em ω_0 p.26
2. Estrutura conjugada esquematicamente ilustradap. 33
3. Geração de segundo harmônico: um campo óptico de frequência ω dá origem a um campo na frequência 2ω devido a não-linearidade de segunda ordem presente no meio.....p.35
4. Ilustração da situação em que condição de casamento de fase para GSH não está sendo satisfeita pelos vetores de onda do SH e do fundamental..... p.36
5. Dispersão angular das frequências para as quais a condição de casamento de fase para máxima eficiência da GSH..... p. 37
6. Esquema ilustrativo de uma cavidade laser..... p.52
7. Modos longitudinais da cavidade que caem dentro da curva de ganho..... p.54
8. Ilustração da construção de um pulso pela soma de três modos e b) pulso gerado pela interferência respectivamente de 10 e 100 modos travados..... p.56
9. Maior divergência do feixe CW devido a lente Kerr induzida pela passagem do pulso (alta intensidade) no cristal Ti:safira.....p.57
10. Cavidade do oscilador laser Ti:safira *Kerr-Lens Mode-Locked* do kit KM-Labs..... p.58
11. Campo elétrico de um pulso na presença de “chirp” linear (fase espectral quadrática)..... p.61

12. Montagem experimental da autocorrelação por segundo harmônico.....	p.63
13. Pulsos com perfis temporais gaussianos idênticos, porém, fases temporais diferentes gerando o mesmo sinal de autocorrelação de intensidade.....	p.65
14. A função janela temporal seleciona as diferentes partes temporais que compõem a onda.....	p.66
15. Montagem para obtenção do espectro do segundo harmônico não colinear cruzado em função do atraso τ entre os pulsos: <i>Second Harmonic Generation-FROG (SHG-FROG)</i>	p.68
16. Aparência típica de um traço SHG – FROG de um pulso com perfil temporal Gaussiano.....	p.69
17. Montagem experimental para obtenção do traço FROG utilizando suporte oscilante para eliminação do problema de casamento de fase na GSH em toda banda do laser.....	p.73
18. Espectros do SH gerado por um pulso de femtossegundo centrado em 790 nm em diferentes ângulos de incidência no cristal parado (linhas fechadas) e espectro do SH gerado com cristal oscilante (círculos abertos).....	p.74
19. Espectros do SH gerado por um pulso de femtossegundo centrado em 790 nm em diferentes ângulos de incidência no cristal parado (círculos coloridos) e espectro do SH gerado com cristal oscilante (círculos semipreenchidos).....	p.75
20. Espectros medidos comparados com os recuperados a partir do traço SHG-FROG e fases espectrais do pulso também obtida a partir do traço SHG-FROG.....	p.76
21. Comparação entre traços FROG medidos e calculados. O eixo horizontal se refere ao atraso e o vertical aos comprimentos de onda, sendo a intensidade é indicada	

pelo diagrama de cores (preto: menos intenso e branco: mais intenso).....	p.77
22. Seção transversal da estrutura mais comum entre as fibras fotônicas: estrutura hexagonal.....	p.82
23. Fibra fotônica (ThorLABS) projetada especificadamente para geração de supercontínuo com bombeio em 790 nm.....	p.83
24. Curvas de atenuação e dispersão para a fibra fotônica utilizada em nosso trabalho para a geração da WLC.....	p.84
25. Modificação da frequência instantânea, $\delta\omega(t)$, de um pulso gaussiano durante sua propagação em um meio com n_2 positivo.....	p.86
26. Montagem experimental para geração da WLC na fibra fotônica: a) Aparato total incluindo laser de bombeio e espectrômetros para monitoramento do espectro da WLC, b) suporte de posicionamento xyz para entrada da fibra fotônica.....	p.89
27. Espectros do bombeio, em escala linear (esquerda), e do supercontínuo, em unidades de decibéis (direita), obtido através da fibra fotônica.....	p.91
28. a) Espectros do bombeio em escala linear e b) espectros da WLC e bombeio em unidades de decibéis.....	p.92
29. Aparato experimental da técnica de varredura-Z.....	p.96
30. Efeito da autofocalização sofrido por um feixe gaussiano devido a lente induzida na presença de um índice de refração não-linear positivo.....	p.97
31. Efeito lente na técnica de varredura-Z normal no caso $n_2 > 0$	p.98

32. Técnica de varredura-Z absorptiva: retirada da íris elimina a sensibilidade da técnica a efeitos refrativos permitindo a caracterização da absorção não-linear.....	p.101
33. Representação esquemática da dinâmica populacional entre diferentes estados de um material.....	p.102
34. Montagem experimental de uma medida de varredura-Z para investigação da absorção não-linear.....	p.105
35. Comportamento da transmitância normalizada em uma medida de varredura-Z para investigação da absorção não-linear.....	p.106
36. Montagem experimental para medida de varredura-Z absorptiva com WLC gerada em fibra fotônica.....	p.108
37. a) Estrutura molecular do azocorante DR-13 b) Absorção no visível do DR-13 dissolvido em metanol ($8,5 \times 10^{16}$ moléculas / cm^3).....	p.109
38. – Espectro da WLC incidente (azul) e transmitida (vermelho), longe do foco, por uma cubeta com a solução do DR13.....	p.110
39. Espectro da WLC transmitido pela cubeta com a solução do DR13 em função sua posição em relação foco ($z = 0$). b) Transmitância normalizada em função do comprimento de onda e da posição z em relação ao foco ($z = 0$).....	p.111
40. Transmitância normalizada da amostra no foco em função do comprimento de onda incidente.....	p.112
41. Ajuste teórico da curva de transmitância normalizada em 510 nm obtida em uma varredura-Z absorptiva utilizando a WLC gerada em fibra fotônica. O ajuste é feito através da solução do sistema de equações de taxa para um sistema de três níveis com $\sigma_{12}(\lambda) = 0$	p.113

Sumário

Introdução.....	p.15
Capítulo 1 – Introdução à óptica não-linear.....	p.19
1.1 Introdução.....	p.19
1.2 Interação da luz com a matéria e propagação da luz em um meio dielétrico linear.....	p.20
1.3 Meio óptico não-linear.....	p.26
1.4 Origem das não-linearidades ópticas em compostos orgânicos.....	p.31
1.5 Processos não-lineares.....	p.34
1.5.1 Absorção saturada.....	p.34
1.5.2 Geração de segundo harmônico.....	p.35
Capítulo 2 – Propagação não-linear de pulsos em fibras ópticas.....	p.39
2.1 Introdução.....	p.39
2.2 Comprimento de interação não-linear: fibras ópticas monomodo <i>versus</i> materiais <i>bulk</i>	p.40
2.3 Propagação não-linear de pulsos em fibras ópticas.....	p.41
2.3.1 Origem da não-linearidade da fibra óptica.....	p.41
2.3.2 Equação de propagação.....	p.42
Capítulo 3 – Geração e caracterização de pulsos ultracurtos.....	p.51
3.1 Introdução.....	p.51
3.2 Geração de pulsos ultracurtos.....	p.52
3.2.1 Modos longitudinais da cavidade laser.....	p.52

3.2.2 Travamento de modos por efeito lente Kerr.....	p.53
3.2.3 Efeitos da dispersão em pulsos ultracurtos.....	p.58
3.2.4 Caracterização de pulsos ultra-curtos.....	p.62
3.2.5 Montagem experimental	p.72
3.2.6 Resultados: técnica <i>SHG-FROG</i>	p.76
Capítulo 4 – Fibras fotônicas e geração de WLC.....	p.81
4.1 Fibras fotônicas.....	p.81
4.2 Geração do WLC em fibras fotônicas.....	p.84
4.2.1 Automodulação de fase.....	p.85
4.2.2 Mistura de quatro ondas.....	p.87
4.3 Aparato experimental para geração da WLC em fibras fotônicas.....	p.88
4.4 Resultados: geração da WLC em fibras fotônicas.....	p.90
Capítulo 5 – Técnica de varredura-Z com luz branca supercontínua gerada em fibra fotônica.....	p.95
5.1 Técnica de varredura-Z.....	p.96
5.2 Técnica de varredura-Z absorviva.....	p.101
5.2.1 Absorção saturada: aspectos teóricos.....	p.101
5.2.2 Técnica de varredura-Z absorviva: montagem experimental.....	p.105
5.3 Técnica de varredura-Z com luz branca supercontínua gerada em fibra fotônica.....	p.107
5.3.1 Montagem experimental.....	p.108
5.3.2 Resultados e discussões.....	p.109
Conclusões e perspectivas.....	p.116
Referências.....	p.118

Introdução

A óptica não-linear é a área da física que estuda a interação da matéria com campos ópticos de altas intensidades, ou seja, campos ópticos com amplitudes comparáveis aos campos atômicos [1,2]. Mais especificamente, são estudados fenômenos em que a luz modifica as propriedades ópticas do material. A pesquisa realizada nesta área encontra grande aplicabilidade na fotônica, que tem como principal objetivo o domínio de fenômenos ópticos que permitam a manipulação dos fótons, tal como ocorre na eletrônica.

Existem vários efeitos ópticos não-lineares com potencial para aplicação em tais dispositivos. Já existem dispositivos ópticos, como conversores de frequências de luz laser e moduladores, cujo funcionamento é baseado em fenômenos ópticos não-lineares, que tem aplicações em larga escala [3]. No entanto, existem outros fenômenos ópticos não-lineares importantes que ainda são apenas estudados sob o ponto de vista de conhecimento básico ou que ainda são aplicados em baixa escala [3]. Em ambos os casos se buscam novos materiais com efeitos não-lineares maiores ou mais rápidos [4], por exemplo, que possam melhorar o desempenho de um dado dispositivo [4]. Neste sentido, o conhecimento do maior número de propriedades dos efeitos não-lineares de uma amostra é fundamental para se saber da viabilidade de sua aplicação em um dispositivo óptico. Dessa forma, novas técnicas de determinação de propriedades ópticas não-lineares de forma mais rápida, simples ou com maior precisão são sempre exploradas [4].

Uma das mais importantes propriedades ópticas, a saber, é o espectro óptico não-linear, ou seja, o comportamento da não-linearidade em função do comprimento

de onda [5,6], seja em termos da magnitude ou no tempo de resposta [5,6]. Usualmente, para realizar essa determinação, utilizam-se sistemas lasers sintonizáveis como os amplificadores ópticos paramétricos (*Optical Parametric Amplifier* - OPA) [7,8] que produzem pulsos curtos com alta intensidade de pico e sintonizáveis em uma larga região espectral [7,8], permitindo assim a determinação do espectro de não-linearidades de diferentes materiais.

Recentemente, com o desenvolvimento e popularização dos lasers de Ti:safira [9,10] que produzem pulsos de algumas dezenas de femtossegundos (fs) e sistemas de amplificação para estes lasers [11,12,13], houve um grande avanço na geração e aplicação de luz branca supercontínua (*White Light Continuum* - WLC) [14]. Paralelamente, houve o desenvolvimento de fibras ópticas especiais, conhecidas como fibras fotônicas [15,16], que permitem a geração dessa WLC com grande facilidade [17]. Essa fonte de luz de banda espectral extremamente larga, coerente e de alta intensidade a partir de lasers de Ti:safira, tem um grande potencial de aplicação em diferentes áreas, como por exemplo, na óptica não-linear [14].

Motivado pela possibilidade da geração de WLC usando um simples oscilador laser de Ti:safira e de uma fibra fotônica, realizamos a implementação de uma técnica experimental de varredura-Z com luz branca. Essa escolha foi motivada pela simplicidade e baixo custo dessa combinação. Os osciladores laser que produzem pulsos de algumas dezenas de femtossegundos estão se tornando muito comuns em vários laboratórios e as fibras fotônicas já são comercialmente disponíveis. A técnica de varredura-Z é bastante conhecida e utilizada na determinação de não-linearidades devido à sua simplicidade e precisão [18]. Além disso, a WLC permite, em princípio, determinar o espectro não-linear de maneira mais rápida devido à sua

larga banda espectral, sem a necessidade de um sistema laser de alto custo e complexidade como são os sintonizáveis [19].

Para testar nosso sistema, foi investigado o espectro da não-linearidade absorptiva ressonante em uma solução de corante *disperse red 13* (DR13). Essa amostra possui forte efeito não-linear de absorção saturada já conhecida na literatura [20]. Dessa forma, usamos esse corante para verificar e calibrar o sistema experimental. Os resultados experimentais comprovaram a viabilidade do sistema para caracterização de amostras com efeitos não-lineares absorptivos intensos.

Acreditamos que o desenvolvimento dessa técnica ainda está só no começo e tem um potencial de evoluir para medir outros processos não-lineares (ressonantes ou não ressonantes) importantes, tais como a refração não-linear ou absorção de dois fótons [19] permitindo uma caracterização mais ampla de materiais.

Essa dissertação está organizada da seguinte maneira: no Capítulo 1, são apresentadas os conceitos básicos de óptica não-linear, assim como a origem das não-linearidades em materiais orgânicos. Neste capítulo também são descritos os efeitos de geração de segundo harmônico e absorção saturada, cujo entendimento foi necessário para a realização e compreensão deste trabalho. No Capítulo 2 são apresentados os conceitos básicos sobre a propagação não-linear em fibras ópticas, sendo inicialmente apresentadas as vantagens da fibra óptica sobre materiais *bulk* na atuação como meio não-linear. Em seguida é apresentado o tratamento teórico para obtenção da equação de propagação de pulsos ópticos em meios dispersivos não-lineares, que é de fundamental importância na descrição dos efeitos não-lineares manifestados em fibras ópticas.

No Capítulo 3 descrevemos os princípios por trás da geração de pulsos ultracurtos pela técnica de travamento de modos via efeito lente Kerr (*Kerr-Lens*

Mode-Locking) e os efeitos da dispersão durante a propagação destes em um meio dielétrico. Em seguida são descritos aspectos teóricos e experimentais da técnica de caracterização de pulsos ultracurtos: *Frequency Resolved Optical Gating* (FROG), e apresentados os resultados referentes à caracterização dos pulsos laser de femtossegundo gerados pelo oscilador laser de Ti:safira que foi utilizado em nosso trabalho. No Capítulo 4, são descritas inicialmente as principais características das fibras fotônicas assim como alguns dados técnicos da fibra utilizada em nosso trabalho. Uma breve descrição sobre os dois principais efeitos não-lineares envolvidos na geração da WLC em fibras fotônicas é apresentada. Por fim a montagem experimental utilizada na geração da WLC é descrita. No Capítulo 5, são inicialmente apresentados os aspectos teóricos e experimentais referentes a técnica de varredura-Z tradicional e varredura-Z absorptiva, tendo sido esta a utilizada neste trabalho. Uma análise mais detalhada acerca da origem do efeito de absorção saturada e um modelo utilizado em seu tratamento são apresentados. Em seguida, apresentamos a descrição experimental da implementação da técnica de varredura-Z absorptiva utilizando a WLC gerada em fibra fotônica. Por fim, são apresentados os resultados referentes à investigação do processo de absorção saturada no azocorante DR13. O principal objetivo desta investigação foi avaliar a viabilidade da técnica de varredura-Z absorptiva utilizando a WLC gerada em fibra fotônica como ferramenta para caracterização não-linear de materiais. Finalizando este trabalho, são apresentadas as conclusões e considerações finais sobre o trabalho realizado e os resultados obtidos, assim como sugestões para realização de trabalhos futuros.

Capítulo 1 – Introdução à óptica não-linear

1.1 Introdução

A pesquisa no campo hoje denominado óptica não-linear teve um grande avanço com o experimento da geração de segundo harmônico realizado por Franken *et al* [21]. Neste experimento foi observada a geração de uma luz ultravioleta (347,1 nm) durante a propagação de um laser de rubi (694,2 nm) em um cristal de quartzo. O fenômeno da geração de segundo harmônico se enquadra na classe dos de geração coerente de novas frequências, o qual compõe apenas uma parte dos inúmeros fenômenos ópticos investigados pela óptica não-linear [4]. Esta trata, de modo geral, da interação não-linear da luz com a matéria, e em um caso particular, da modificação das propriedades ópticas de um dado material induzidas opticamente, ou seja, pela própria luz que se propaga no material.

Neste capítulo abordaremos em primeiro lugar alguns conceitos sobre a interação da luz com a matéria, e em seguida alguns processos ópticos lineares e não-lineares, pertinentes ao conteúdo do trabalho apresentado. Uma abordagem mais profunda sobre os conceitos da óptica não-linear é encontrada em textos tradicionais sobre o assunto [2].

1.2 Interação da luz com a matéria e propagação da luz em um meio dielétrico linear

Em meios tais que os elétrons estão fortemente ligados aos núcleos atômicos, trata-se a interação da luz com a matéria como um dielétrico submetido a um campo elétrico oscilante. Meios moleculares, em geral apresentam esta característica. Denomina-se esta aproximação, muitas vezes, de aproximação de dipolo pois a distribuição de carga induzida na molécula é aproximada por um dipolo induzido. Devido a ação do campo ocorre uma polarização das cargas nas moléculas do meio, que sendo deslocadas de suas posições de equilíbrio induzem um momento de dipolo μ_{ind} dado por [22]:

$$\mu_{ind} = -er \quad (1.1)$$

em que e é a carga eletrônica e r é o deslocamento induzido pelo campo. Uma polarização macroscópica, P , é gerada pela soma de todos os dipolos induzidos no volume ocupado pelo material, e pode ser descrita por [22]:

$$P = -Ner \quad (1.2)$$

onde N é a densidade eletrônica do meio.

A polarização é linear com o campo aplicado para baixas amplitudes do mesmo, podendo ser descrita em termos da susceptibilidade linear $\chi^{(1)}$ como [22]:

$$\vec{P} = \chi^{(1)} \vec{E} \quad (1.3)$$

onde a constante de proporcionalidade está relacionada à constante dielétrica ε por [22]:

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\chi^{(1)} \quad (1.4)$$

onde a constante dielétrica ε é a grandeza que fornece o fator $1+\varepsilon$ pelo qual o campo elétrico é diminuído no interior de um meio dielétrico.

As componentes do vetor polarização estão individualmente relacionadas a todas as componentes do vetor campo elétrico por meio da susceptibilidade linear $\chi^{(1)}$ que é um tensor de segunda ordem. Dessa forma, esta fornece as informações sobre o meio para descrevermos uma dada componente cartesiana da polarização em função de todas as componentes cartesianas do vetor campo elétrico.

A luz tem seu comportamento ondulatório descrito em termos de um campo eletromagnético oscilante. No domínio temporal, a natureza oscilatória das componentes do seu campo elétrico pode ser descrita em termos de um campo elétrico propagante, $\vec{E}(\vec{r}, t)$, que varia no espaço e no tempo. Consequentemente, a resposta do material, expressa pela sua polarização $\vec{P}$ também apresentará uma dependência temporal e espacial. Uma descrição alternativa para a natureza oscilatória do campo elétrico da luz pode ser feita no domínio de frequência, onde o campo $\vec{E}(\omega, \vec{k})$ é caracterizado por sua frequência de oscilação ω e seu vetor de onda $\vec{k}$. O aspecto do comportamento óptico que está sendo investigado determinará qual das duas descrições é mais conveniente.

A resposta óptica linear de um meio está relacionada aos fenômenos da refração e absorção. Estes são descritos em termos da permissividade elétrica $\varepsilon(\omega)$ que está relacionada com a susceptibilidade $\chi^{(1)}$ por uma equação análoga à eq.

(1.4). A mesma descrição pode ser feita para seu índice de refração. No caso de um meio isotrópico temos [22]:

$$n_c^2 = \varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi\chi^{(1)}(\omega) \quad (1.5)$$

O índice de refração e a permissividade elétrica são grandezas complexas devido às ressonâncias nos átomos ou moléculas associadas aos movimentos eletrônicos e nucleares. Próximo a uma ressonância correspondente a uma absorção eletrônica, por exemplo, o índice de refração complexo n_c toma a seguinte forma [22]:

$$n_c = n + ik \quad (1.6)$$

O fenômeno da refração está associada à parte real n enquanto a parte imaginária k descreve a absorção da luz no meio. Em um regime de baixas intensidades ópticas interagindo com o meio material, as propriedades deste meio tais como a absorção e a refração, em geral são independentes das intensidades incidentes.

O ponto de partida para a análise da propagação da luz em um meio, assim como para a de qualquer outro fenômeno óptico, são as equações de Maxwell:

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (1.7)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \frac{4\pi}{c} \vec{J} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (1.8)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 4\pi\rho_f \quad (1.9)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (1.10)$$

em que $\vec{E}$ e $\vec{H}$ são os vetores campo elétrico e magnético respectivamente, e $\vec{D}$ e $\vec{B}$ são as correspondentes densidades de fluxo elétrico e magnético. Estes últimos constituem a resposta do meio à propagação dos campos elétrico e magnético no mesmo, e se relacionam a eles através das relações constitutivas dadas por:

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P}, \quad (1.11)$$

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M}, \quad (1.12)$$

em que ϵ_0 e μ_0 são respectivamente a permissividade elétrica e permissividade magnética (ambas do vácuo) e $\vec{P}$ e $\vec{M}$ são as polarizações elétrica e magnética induzidas no meio. No caso de um meio dielétrico e não magnético, temos $\rho_f = 0$ e $\vec{M} = 0$.

Podemos obter a equação de onda que descreve a propagação de luz em um meio dielétrico a partir das equações de Maxwell calculando o rotacional da eq. (1.7) e utilizando as eqs. (1.8), (1.9) e (1.10) para escrevê-la em função de $\vec{E}$ e $\vec{P}$,

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \frac{4\pi}{c} \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} \quad (1.13)$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo que surge na eq. (1.13) devido a relação $c^2 = 1/\mu_0\epsilon_0$. Considerando um meio dielétrico isotrópico e utilizando a eq. (1.5) podemos reescrever a equação de onda da seguinte forma:

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (1.14)$$

Esta é a equação de ondas satisfeita pelo campo elétrico da radiação eletromagnética que se propaga num meio não condutor descrito pela permissividade elétrica ε . Através desta equação a resposta do material, especificada por $\chi^{(1)}$, estabelece a relação entre as variações temporais e espaciais do campo elétrico da luz.

A susceptibilidade $\chi^{(1)}$ tem papel fundamental no entendimento da interação do campo com a matéria. Um cálculo de $\chi^{(1)}$ em geral faz uso do modelo semi-clássico onde os átomos e moléculas são tratados como um sistema quântico de dois níveis, enquanto o campo eletromagnético é tratado classicamente [24]. Porém o modelo de Lorentz [22], que utiliza uma abordagem totalmente clássica desta interação nos fornecerá resultados mais satisfatórios em termos pedagógicos. Neste modelo os átomos ou moléculas são tratados como osciladores harmônicos amortecidos submetidos a um campo elétrico clássico de frequência ω . Este modelo é bastante difundido na literatura e sua aplicação nos leva ao seguinte expressão para o índice de refração:

$$n_c^2 = \varepsilon = 1 + 4\pi\chi^{(1)} = 1 + \frac{Ne^2}{m} \frac{4\pi}{\omega_0^2 - 2i\Gamma\omega - \omega^2} \quad (1.15)$$

onde e é a carga eletrônica, ω_0 é a frequência natural do oscilador, Γ é a constante de amortecimento associada à emissão de radiação pelo elétron acelerado, e N o número de osciladores por unidade de volume. O segundo termo da direita assume um valor muito menor que 1 para uma densidade de osciladores N muito pequena, o que nos permite fazer as seguintes aproximações para as partes real (n) e imaginária (k) da eq. (1.6):

$$n = 1 - \frac{Ne^2}{m} \frac{2\pi(\omega^2 - \omega_0^2)}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (2\Gamma i\omega)^2} \quad (1.16)$$

$$k = \frac{Ne^2}{m} \frac{4\pi\Gamma\omega}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (2\Gamma i\omega)^2} \quad (1.17)$$

A fig. 1 fornece uma ilustração esquemática do comportamento dessas expressões nas proximidades da frequência de ressonância ω_0 . A absorção, dada pela parte imaginária, apresenta um máximo na frequência de ressonância decrescendo a zero à medida que a frequência do campo se afasta de ω_0 . O índice de refração é maior do que 1 e aumenta à medida que ω aproxima-se de ω_0 . Nesta região de frequência temos o caso da dispersão normal que para a maioria dos materiais transparentes se encontra na parte visível do espectro. Nas proximidades da ressonância o índice de refração assume outro comportamento decaindo com o aumento da frequência ω . Essa faixa espectral é denominada região de dispersão anômala e em geral se encontra na região do ultravioleta, onde ocorrem as ressonâncias para a maior parte dos materiais transparentes. O fato de o índice de refração ser menor que 1 acima de ω_0 não viola a relatividade pois é a velocidade de fase ($v_f = \omega / k$) que assumi um valor maior que c e não a velocidade de grupo ($v_g = d\omega / dk$), que é a velocidade com que a energia é transmitida.

Figura 1 – Comportamento das partes real e imaginária do índice de refração complexo de um material com ressonância em ω_0 .

Os resultados provenientes deste modelo simples ilustram algumas propriedades ópticas lineares importantes apresentadas por meios ópticos, o que inclui certas classes de materiais orgânicos.

1.3 Meio óptico não-linear

Um meio material, quando sujeito a um campo óptico intenso, como no caso de um pulso laser, não tem mais a resposta da polarização adequadamente descrita pela eq. (1.3). A resposta de um material dielétrico à luz, expressa pela sua polarização $\vec{P}$, se torna não-linear com o campo $\vec{E}$, para intensos campos eletromagnéticos. Num regime de alta intensidade do campo óptico, porém ainda pequeno se comparado ao campo atômico, a polarização pode ser expressa como uma expansão em série de potências do campo $\vec{E}$ [23,25,26]:

$$P(\vec{r}, t) = \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} EE + \chi^{(3)} EEE + \dots \quad (1.18)$$

Nesta expressão $\chi^{(2)}, \chi^{(3)}, \dots, \chi^{(n)}$, são tensores que carregam a informação do grau de não-linearidade da resposta do meio ao campo externo, sendo caracterizados pelas propriedades de simetria do meio. As quantidades $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ são conhecidas como susceptibilidades de segunda e terceira ordem, respectivamente. Processos de segunda ordem (com o campo elétrico) são descritos pela magnitude do coeficiente $\chi^{(2)}$, que é um tensor de terceira ordem. O coeficiente $\chi^{(3)}$, que é um tensor de quarta ordem, descreve os processos de terceira ordem com o campo elétrico [6]. Os termos associados a processos de mais alta ordem dificilmente são observados para a maioria dos materiais [6] e portanto não serão considerados em nossas discussões.

Ao escrevermos as eq. (1.3) e (1.18), assumimos a resposta da polarização como sendo instantânea no campo elétrico, o que pelas relações de Kramers-Kronig implica em um meio material sem perda e dispersão [6]. Em função desta suposição de uma resposta instantânea, as susceptibilidades serão independentes da frequência do campo em nosso tratamento, o que em geral não ocorre. Uma forma conveniente de reescrevermos a polarização é:

$$\vec{P} = \chi_{eff} \vec{E} \quad (1.19)$$

que é análoga à eq. (1.3).

Porém, χ_{eff} não é uma constante multiplicativa e sim um termo dependente do valor do campo $\vec{E}$, o que altera de forma significativa a interação das ondas ópticas com o meio. Trocando $\chi^{(1)}$ por χ_{eff} na expressão deduzida para o índice de refração,

por exemplo a fase de uma onda plana se propagando na direção z , $(2\pi/\lambda)nz$, e sua velocidade, c/n , se tornam dependentes do valor do campo elétrico.

O comportamento não-linear manifestado pela resposta do meio ao campo, expresso pela polarização não-linear é claramente observado substituindo uma onda plana com frequência ω na sua expansão dada pela eq. (1.18):

$$P = \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - kz) + \chi^{(2)} E_0^2 \cos^2(\omega t - kz) + \chi^{(3)} E_0^3 \cos^3(\omega t - kz) + \dots \quad (1.20)$$

em que $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ é o vetor de propagação.

Através de identidades trigonométricas para $\cos^2 \theta$ e $\cos^3 \theta$, podemos reescrever polarização como:

$$\begin{aligned} P = & \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - kz) + \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_0^2 [1 + \cos(2\omega t - 2kz)] + \\ & \chi^{(3)} E_0^3 \left[\frac{3}{4} \cos(\omega t - kz) + \frac{1}{4} \cos(3\omega t - 3kz) \right] + \dots \end{aligned} \quad (1.21)$$

A eq. (1.21) nos mostra que a polarização não-linear age como fonte de novas componentes de frequência. Uma componente constante no tempo e outra na frequência 2ω da polarização surgem devido ao termo de segunda ordem. O termo constante corresponde ao fenômeno da retificação óptica, e o termo em 2ω ao processo de geração de segundo harmônico. O termo de terceira ordem dá origem a respostas nas frequências ω e 3ω . A componente em 3ω descreve o processo da geração de terceiro harmônico, que no âmbito da mecânica quântica pode ser entendido como a destruição de três fótons de frequência ω com a conseqüente criação de um fóton na frequência 3ω . A componente da polarização não-linear na

freqüência ω devido ao termo de terceira ordem dá origem a uma contribuição não-linear ao índice de refração que é sentida por uma onda de freqüência ω [1,2]. Podemos representar o índice de refração do material com este tipo de não-linearidade da seguinte forma [6]:

$$n = n_0 + n_2 I \quad (1.22)$$

onde n_0 é o índice de refração linear, I é a intensidade da onda incidente e n_2 é o índice de refração não-linear, dado por:

$$n_2 = \frac{12\pi^2}{n_0^2 c} \chi^{(3)} \quad (1.23)$$

Uma manifestação interessante do índice de refração dependente da intensidade é fenômeno denominado auto-modulação de fase. Este fenômeno pode dar origem ao alargamento espectral de um pulso óptico se propagando em um meio com não-linearidade associada a $\chi^{(3)}$ [1]. A auto-modulação de fase também é responsável pelo efeito chamado auto-focalização em que um feixe com perfil transversal de intensidade não-homogêneo se propagando em um meio deste tipo induz uma lente positiva (caso $n_2 > 0$) [1].

Os processos de mistura de quatro ondas, onde as freqüências ω_1 , ω_2 e ω_3 interagem para formar uma nova onda com freqüência ω_4 , são também consequência da não-linearidade de terceira ordem. Uma certa combinação de freqüências é possível desde que obedeça a conservação de momento. Este coeficiente é geralmente representado por $\chi^{(3)}(\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$ [25].

A polarização exerce um papel fundamental na descrição dos fenômenos ópticos não-lineares pelo fato de uma polarização variante no tempo agir como fonte

de novas componentes do campo eletromagnético. Isto pode ser visto reescrevendo-se a equação de onda através da inclusão da parte não-linear da polarização [6]:

$$\nabla^2 \bar{E} - \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \bar{E}}{\partial t^2} = \frac{4\pi}{c} \frac{\partial^2 \bar{P}_{NL}}{\partial t^2} \quad (1.24)$$

em que $\bar{P}_{NL}$ é a polarização não-linear, tendo a polarização linear já sido incluída em ε .

Os termos pares e ímpares na expansão da polarização dão origem a diferentes tipos de processos não-lineares, como pudemos observar no que foi exposto até o momento. É importante ressaltar que as contribuições dos termos de segunda e terceira ordem dependem de propriedades de simetria do meio. O termo $\chi^{(2)}$ só se manifesta em meios não-centrosimétricos, enquanto contribuições de $\chi^{(3)}$ independem do fato de o meio apresentar alguma simetria especial [25].

Analogamente ao caso do cálculo da susceptibilidade no regime de baixa intensidade dos campos, ou seja, no regime linear, as susceptibilidades não-lineares $\chi^{(n)}$ podem ser calculadas pelo modelo clássico de Lorentz. Este cálculo é feito através da adição de termos não harmônicos do tipo $a_n x^n$ para a força exercida pelo campo elétrico [24]:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + 2\Gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x + a_n x^n = -\frac{e}{m} E \quad (1.25)$$

A solução direta desta equação não é possível devido a adição de termos anarmônicos, sendo necessária a aproximação da solução por uma série de potências no deslocamento x . Procedendo desta forma podemos determinar, por

exemplo, a susceptibilidade de segunda ordem como sendo composta de dois termos:

$$\chi^{(2)}(2\omega) = Na_2 \frac{e^3}{m^2} \frac{1}{(\omega_0^2 - 2i\Gamma\omega - \omega^2)(\omega_0^2 - 4i\Gamma\omega - 4\omega^2)} + c.c. \quad (1.26)$$

e

$$\chi^{(2)}(0) = Na_2 \frac{e^3}{m^2} \frac{1}{\omega_0^2(\omega_0^2 - 2i\Gamma\omega - \omega^2)} + c.c. \quad (1.27)$$

A resposta do oscilador em 2ω , expressa por $\chi^{(2)}(2\omega)$, leva ao processo de geração de segundo harmônico, enquanto o termo de frequência nula, associado a $\chi^{(2)}(0)$, dá origem ao fenômeno da retificação óptica. Caso o campo não tenha uma frequência única, termos do tipo $\chi^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)$ e $\chi^{(2)}(\omega_1 - \omega_2)$ podem agir como fonte de campo nestas combinações de frequências ao serem incluídos na eq. (1.24) [6]. A adição do termo $a_3 x^3$ na equação diferencial do átomo clássico e a suposição de uma solução em série como no caso anterior nos leva a uma solução que possui três componentes de frequência. Uma gama de processos de terceira ordem surgem desta solução [1] sendo os mais importantes o índice de refração não-linear, a geração de terceiro harmônico e mistura de quatro ondas $\chi^{(3)}(\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$.

1.4 Origem das não-linearidades ópticas em compostos orgânicos

Os materiais orgânicos oferecem uma gama de oportunidades de pesquisa, tanto básica quanto aplicada, no campo da óptica não-linear devido à enorme variedade de materiais que podem ser sintetizados através dos métodos de engenharia molecular. As não-linearidades em materiais orgânicos são basicamente

de natureza molecular pelo fato destes serem compostos de unidades moleculares que interagem fracamente umas com as outras através da interação de Van der Waals [3]. Sendo assim, a resposta não-linear de sistemas orgânicos pode ser escrita como oriunda da deformação da nuvem eletrônica de cada molécula devido à presença do campo óptico intenso [3]. Em sistemas inorgânicos a não-linearidade é um efeito volumétrico, pois não é possível identificar unidades moleculares nestes sistemas.

A habilidade única do átomo de carbono de formar uma enorme variedade de ligações estáveis com outros átomos de carbono e diversos outros elementos é que dá origem a uma gama diversa de propriedades dos compostos orgânicos.

Estas ligações são fundamentalmente de dois tipos que diferem consideravelmente na localização da densidade de carga eletrônica, sendo estas denominadas ligações σ e π . Na do tipo σ , a ligação está espacialmente confinada ao longo do eixo internuclear por meio da sobreposição dos orbitais atômicos, enquanto que na do tipo π esta sobreposição de orbitais se dá lateralmente [27]. Sendo assim, em ligações múltiplas do átomo de carbono apenas uma ligação é do tipo σ (elétrons altamente confinados), enquanto as ligações restantes são do tipo π .

Os elétrons compartilhados entre os átomos de carbono em ligações do tipo π estão altamente deslocalizados, apresentando, portanto uma mobilidade consideravelmente maior que os envolvidos em ligações do tipo σ . Isto faz das estruturas conjugadas, que envolvem ligações simples e duplas alternadas, uma classe distinta de materiais orgânicos, pois seus elétrons π estão deslocalizados sobre um comprimento efetivo. Dessa forma, as estruturas conjugadas exibem grandes não-linearidades ópticas, mesmo sob condições não ressonantes, que se

devem principalmente aos elétrons π deslocalizados [27]. A fig. 2 apresenta um esquema ilustrativo de uma estrutura conjugada.

Figura 2 – Estrutura conjugada esquematicamente ilustrada

As distribuições de carga de uma estrutura conjugada são modificadas quando esta é excitada por luz. Esta redistribuição ocorre porque no primeiro estado excitado há uma transferência dos elétrons π para os átomos adjacentes que proporciona uma separação de cargas ao longo da cadeia molecular. Na maioria dos sistemas orgânicos, a redistribuição dos elétrons π é responsável pelas propriedades ópticas não-lineares [27,28].

Em nosso trabalho realizamos medidas envolvendo o processo de absorção saturada no composto orgânico *disperse red* 13 (DR-13) com intuito de implementar a técnica de varredura-Z com luz branca gerada em fibra fotônica.

O corante DR13 é um composto azoaromático, sendo este tipo de composto caracterizado pela presença de um grupo azo (-N=N-) em sua estrutura, que permite um processo de fotoisomerização *cis-trans* desta molécula que tem sido explorado para a confecção de dispositivos para armazenamento óptico [29] e grades de relevo [30]. No nosso caso, estamos interessados apenas no processo de absorção saturada [30].

1.5 Processos não-lineares

Nesta seção faremos uma breve discussão sobre os principais processos não-lineares envolvidos em nosso trabalho. Primeiramente será discutido o efeito da absorção saturada investigado no corante DR-13. Em seguida apresentaremos os principais processos não-lineares envolvidos na geração da WLC na fibra fotônica.

1.5.1 Absorção saturada

Em materiais onde ocorre absorção de estado excitado, como por exemplo materiais orgânicos [20,27,38], o efeito de absorção saturada (AS) ocorre quando a seção de choque de absorção do estado excitado (σ_e) é menor que a do estado fundamental (σ_g). Na presença de um campo óptico ressonante muito intenso, a população do primeiro estado excitado se torna considerável fazendo com que parte desta possa ser transferida para o segundo estado excitado mediante a absorção de fótons ressonantes com esta transição. Caso a seção de choque de absorção desta segunda transição, σ_e , seja menor que a do estado fundamental, σ_g , ocorrerá uma queda do coeficiente de absorção que acarretará no aumento da transmitância, o que caracteriza o fenômeno da absorção saturada. As equações de taxa que descrevem este sistema serão apresentadas no capítulo referente à técnica de varredura-Z no tratamento da absorção não-linear (seção 5.2.1).

1.5.2 Geração de segundo harmônico

A geração de segundo harmônico (GSH) é um processo onde uma onda óptica de frequência ω , ao se propagar em um meio não-linear, origina um campo óptico na frequência 2ω . Este é um processo associado à susceptibilidade de segunda ordem $\chi^{(2)}$, e portanto só é observado em meios que não apresentem simetria de inversão.

Figura 3 – Geração de segundo harmônico: um campo óptico de frequência ω origina um campo na frequência 2ω devido à não-linearidade de segunda ordem presente no meio.

Como vimos anteriormente nas eq.(1.21) e (1.22), um dos termos da expansão da polarização em potências do campo elétrico dado por uma onda plana com frequência ω , oscila na frequência 2ω . Este termo da polarização atua como fonte de um campo óptico na frequência 2ω ao ser substituído na equação de onda eq. (1.24). A intensidade do segundo harmônico (SH) gerado ao longo do comprimento l , em termos da potência óptica do campo incidente $I = n/2\sqrt{\varepsilon_0/\mu_0}|E_0|^2$, é dada por:

$$I(2\omega, l) = \frac{\omega^2 (\chi^{(2)})^2 l^2}{2n_{2\omega} n_{\omega}^2 c^3 \varepsilon_0} \left[\frac{\sin(\Delta k l / 2)}{\Delta k l / 2} \right]^2 I^2(\omega) \quad (1.28)$$

onde $\Delta k = k(2\omega) - 2k(\omega)$, e $n_{2\omega}$ e n_{ω} são os índices de refração para os campos do segundo harmônico e fundamental, respectivamente.

A eq. (1.28) nos mostra que o processo de GSH é sensível à fase expressa pelo termo Δk , o que implica em uma necessidade de casamento de fase entre o campo fundamental e o campo do SH. Basicamente isto significa que as contribuições ao campo do SH geradas em posições diferentes ao longo do cristal devem ser somadas coerentemente na face de saída. Sendo assim, é necessário que estas contribuições estejam em fase para que o processo seja eficiente, o que se dá através da condição $\Delta k = 0$. Esta condição geralmente é satisfeita quando os índices de refração $n_{2\omega}$ e n_{ω} sentidos pelo SH e pelo fundamental são iguais.

Figura 4 – Ilustração da situação em que condição de casamento de fase para GSH não está sendo satisfeita pelos vetores de onda do SH e do fundamental.

Em cristais que apresentam o processo de GSH, a ausência de simetria de inversão implica em uma dependência do índice de refração com o ângulo de propagação do campo em relação aos eixos principais. Sendo assim, a sensibilidade da GSH à fase acumulada ao longo do meio implicará em uma eficiência

dependente do ângulo de propagação dos campos fundamental e de SH em relação aos eixos principais do cristal.

Em geral, os cristais feitos para atuar como dobradores de frequência são cortados convenientemente para otimizar a geração de SH para um dado comprimento de onda. Porém, caso o campo fundamental possua uma banda larga, como no caso de pulsos ultracurtos, a dispersão do meio fará com que o ângulo de máxima eficiência para a GSH não seja constante em toda a banda espectral do bombeio. A fig. 5 ilustra dispersão angular da máxima eficiência da GSH em função do comprimento de onda [22]:

Figura 5 – Dispersão angular das frequências para as quais a condição de casamento de fase para máxima eficiência da GSH.

A dispersão angular das frequências geradas pelo processo de GSH constitui um efeito inconveniente na caracterização de pulsos ultracurtos através da técnica *Frequency Resolved Optical Gating (FROG)* por GSH [31]. Este efeito se torna considerável para pulsos ultracurtos devido a banda espectral extremamente larga dos mesmos, o que torna difícil o casamento de fase para o mesmo ângulo em todos os comprimentos de onda. Este efeito indesejado foi contornado conforme será apresentado na secção referente aos resultados da caracterização dos pulsos ultracurtos.

Capítulo 2 – Propagação não-linear de pulsos em fibras ópticas e geração de supercontínuo em fibras fotônicas

2.1 Introdução

O entendimento dos efeitos não-lineares em fibras ópticas só é possível considerando-se a teoria da propagação de ondas eletromagnéticas em meios dispersivos não-lineares. Nesta secção será obtida a equação básica que governa a propagação de pulsos ópticos em fibras monomodo. Este desenvolvimento será feito apenas a título de informação, por não ser o estudo da geração da luz branca em fibras fotônica o objetivo principal do trabalho apresentado.

A geração do supercontínuo em fibras fotônicas envolve a manifestação de vários processos não-lineares que dão origem a novas frequências, que por sua vez geram outras, e assim por diante, acarretando em um extremo alargamento espectral. Neste capítulo será apresentada uma breve discussão sobre os dois principais processos não-lineares responsáveis pela geração do supercontínuo em fibras fotônicas bombeadas por pulsos de femtossegundo.

O desenvolvimento teórico referente à propagação não-linear em fibras ópticas segue bem próximo do desenvolvimento apresentado no capítulo 2 do livro citado na referência [32].

2.2 Comprimento de interação não-linear: fibras ópticas monomodo *versus* materiais *bulk*

É de conhecimento geral [33] que a sílica apresenta não-linearidades ordens de magnitude inferiores à maioria das de outros materiais não-lineares comumente conhecidos. Apesar disso, efeitos não-lineares em fibras ópticas podem ser observados mesmo utilizando potências relativamente baixas. Duas características das fibras mono-modo que possibilitam a manifestação e observação destes efeitos, são a pequena área modal em que o campo é confinado (diâmetro modal $< 10 \mu\text{m}$), que é mantida em toda a extensão da fibra, e uma perda extremamente pequena no intervalo espectral de 1 a $1,6 \mu\text{m}$ [32].

Comumente, a eficiência de um processo não-linear é quantificada por uma grandeza dada pelo produto IL_{ef} onde I é a intensidade óptica, e L_{ef} é o comprimento efetivo de interação. Ao focalizarmos um feixe laser em um *spot* de raio w_0 teremos $I=P/(\pi w_0^2)$, sendo P a potência óptica. Pode-se aumentar a intensidade I acentuando a focalização da luz (menor w_0), porém isso acarretará em um menor L_{ef} , pois o comprimento focal diminui com o acentuo do foco [22]. Supondo um feixe com perfil transversal de intensidade gaussiano, onde $L_{ef} \cong \pi w_0^2/\lambda$, temos:

$$(IL_{ef})_{bulk} = \left(\frac{P}{\pi w_0^2} \right) \frac{n\pi w_0^2}{\lambda} = \frac{nP}{\lambda} \quad (2.1)$$

Pode-se ver da eq. (2.1) que o produto é independente de w_0 para um meio tipo *bulk*. O tamanho do *spot* w_0 em uma fibra mono-modo depende do raio a do núcleo e por ser um guia de onda, o mesmo *spot* pode ser mantido ao longo de toda sua extensão L , sendo o comprimento de interação, L_{ef} , limitado pelo coeficiente de perda α . Dada a atenuação exponencial da intensidade

$$I(z) = I_0 \exp(-\alpha z) \quad (2.2)$$

, onde $I = P/(\pi w_0^2)$ e P é a potência óptica acoplada à fibra, pode-se escrever o produto IL_{ef} como:

$$(IL_{ef})_{fibra} = \int_0^L I_0 \exp(-\alpha z) dz = \frac{P}{\pi w_0^2 \alpha} [1 - \exp(-\alpha L)] \quad (2.3)$$

Da comparação das eqs. (2.1) e (2.3), vemos que a eficiência relativa de processos não-lineares entre a fibra óptica mono modo e no material *bulk* (ou líquido), considerando $\alpha L \ll 1$, é dada pela razão:

$$\frac{(IL_{ef})_{fibra}}{(IL_{ef})_{bulk}} = \frac{\lambda}{\alpha \pi w_0^2 n} \quad (2.4)$$

Utilizando valores comuns para estes parâmetros tais como $\lambda = 530$ nm, $w_0 = 2$ μ m, e $\alpha = 2,5 \times 10^{-5}$ cm⁻¹ (10 dB/km), a eficiência dos processos não-lineares seria aumentada por um fator de aproximadamente 10^7 . Para comprimentos de onda mais longos (infravermelho próximo), pode-se obter uma eficiência relativa ainda maior.

Sendo assim, as fibras ópticas monomodo se tornam um meio extremamente apropriado à observação de uma imensa variedade de efeitos não-lineares, dado este enorme aumento da eficiência dos processos não-lineares.

2.3 Propagação não-linear de pulsos em fibras ópticas

2.3.1 Origem da não-linearidade da fibra óptica

As fibras ópticas, por serem constituídas de um meio dielétrico (SiO₂), constituem um meio não-linear para propagação de pulsos ópticos intensos. Desta

forma, a polarização neste meio pode ser representada pela expansão em termos do campo elétrico como expresso na eq. (1.18). A contribuição dominante para a polarização $\vec{P}(\vec{r}, t)$ continua sendo a susceptibilidade de primeira ordem $\chi^{(1)}$. O termo de segunda ordem, $\chi^{(2)}$, é responsável pela manifestação de efeitos tais como geração de segundo harmônico (*Second Harmonic Generation* – SHG) e soma de frequências (*Sum Frequency Generation* - SFG) [1]. Porém, se o meio material apresenta simetria em um nível molecular (simetria de inversão), este termo é nulo, não sendo observados efeitos não-lineares de segunda ordem.

A sílica, da qual são constituídas as fibras ópticas, participa desta classe de materiais, onde $\chi^{(2)}$ é nulo, tendo, portanto seus efeitos não-lineares associados ao termo de terceira ordem, $\chi^{(3)}$. Como efeitos oriundos do termo de terceira ordem, podem ser citados efeitos associados à mudança do índice de refração, n , tais como *auto-modulação de fase* (*Self-Phase Modulation* – SPM) e *modulação cruzada de fase* (*Cross Phase Modulation* – XPM) [1], e efeitos associados à geração de novas frequências tais como *mistura de quatro ondas* (*Four Wave Mixing* - FWM) e *espalhamento Raman estimulado* (*Stimulated Raman Scattering* – SRS) [1].

2.3.2 Equação de propagação

O ponto de partida para a análise da propagação de pulsos ópticos em fibras, como para a de qualquer outro fenômeno óptico, são as equações de Maxwell apresentadas na pág. (24). Como a sílica é um meio dielétrico e não magnético, temos $\rho_f = 0$ e $\vec{M} = 0$. Dessa forma, a equação de onda que descreve a propagação da luz na fibra óptica é semelhante à eq. (1.13) em que c é a

velocidade da luz no vácuo, no sistema SI, que aparece devido a relação $c^2 = 1/\mu_0 \epsilon_0$.

Estando as frequências ópticas longe das ressonâncias do meio de propagação, pode-se utilizar a relação fenomenológica entre $\vec{P}$ e $\vec{E}$ dada pela eq. (1.3) no lugar de um tratamento quântico. A região de interesse para o estudo de efeitos não-lineares em fibras ópticas se encontra aproximadamente entre 0,5 e 2 μm , o que nos permite utilizá-la em nosso tratamento. Incluindo somente o termo $\chi^{(3)}$ (efeitos de terceira ordem), pois $\chi^{(2)}=0$ para a sílica na aproximação dipolar, a polarização possuirá duas partes:

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \vec{P}_L(\vec{r}, t) + \vec{P}_{NL}(\vec{r}, t) \quad (2.5)$$

As polarizações linear, $\vec{P}_L(\vec{r}, t)$, e não-linear, $\vec{P}_{NL}(\vec{r}, t)$, podem ser escritas em termos do campo elétrico através das seguintes relações:

$$\vec{P}_L(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \chi^{(1)}(t-t') \vec{E}(\vec{r}, t') dt' \quad (2.6)$$

$$\vec{P}_{NL}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \chi^{(3)}(t-t_1, t-t_2, t-t_3) \vec{E}(\vec{r}, t_1) \vec{E}(\vec{r}, t_2) \vec{E}(\vec{r}, t_3) dt_1 dt_2 dt_3 \quad (2.7)$$

sendo que a validade destas relações é garantida para aproximação dipolar e um meio cuja resposta é local [1].

Uma série de simplificações pode ser feita durante a dedução da equação de propagação para fibras ópticas. As principais serão listadas a seguir:

1 – Devido à pequena atenuação óptica das fibras na região de interesse do espectro, a parte imaginária de ε ($\bar{D} = \varepsilon \bar{E}$), é pequena se comparada com a parte real, o que nos permite escrever $\varepsilon(\omega) = n^2(\omega)$.

2 – Como $n(\omega)$ é independente de coordenadas espaciais, tanto no núcleo quanto na casca, podemos escrever a eq. (1.13) da seguinte forma no sistema de unidades SI.

$$\nabla^2 \bar{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \bar{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \bar{P}_L}{\partial t^2} + \mu_0 \frac{\partial^2 \bar{P}_{NL}}{\partial t^2} \quad (2.8)$$

3 - A polarização não-linear $\bar{P}_{NL}(\vec{r}, t)$ é tratada como uma pequena perturbação sobre a polarização linear $\bar{P}_L(\vec{r}, t)$.

4 – A polarização do campo óptico é mantida por toda a extensão da fibra, validando o tratamento escalar.

5 – O espectro do campo óptico é assumido como quase monocromático, ou seja, o espectro centrado em uma dada frequência ω_0 possui uma largura espectral $\Delta\omega$, tal que $\Delta\omega \ll \omega_0$. Tendo as frequências ópticas valores em torno de 10^{15} s^{-1} , esta suposição é válida para pulsos com durações maiores que aproximadamente 1 ps. Essa suposição é conhecida como aproximação de envelope variando lentamente no tempo (*Slowly Varying Envelope Approximation* - SVEA) e nos permite separar a parte do campo que varia rapidamente tal como mostrado na eq. (2.9).

$$\vec{E}(\vec{r}, t') = \frac{1}{2} \hat{x} [E(\vec{r}, t') \exp(-i\omega_0 t) + c.c.] \quad (2.9)$$

As polarizações também podem ser escritas desta forma:

$$\vec{P}_L(\vec{r}, t') = \frac{1}{2} \hat{x} [P_L(\vec{r}, t') \exp(-i\omega_0 t) + c.c.] \quad (2.10)$$

$$\vec{P}_{NL}(\vec{r}, t') = \frac{1}{2} \hat{x} [P_{NL}(\vec{r}, t') \exp(-i\omega_0 t) + c.c.] \quad (2.11)$$

6 – A resposta não-linear é assumida como sendo instantânea, e a dependência temporal de $\chi^{(3)}$ passa a ser dada pelo produto de três funções delta da forma $\delta(t-t_I)$.

Dessa forma, a eq. (2.7) se reduz a:

$$\vec{P}_{NL}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \chi^{(3)} : \times \vec{E}(\vec{r}, t) \vec{E}(\vec{r}, t) \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (2.12)$$

A suposição de uma resposta não-linear instantânea implica em não levar em conta a contribuição das vibrações moleculares para o termo $\chi^{(3)}$, contribuição esta que constitui o efeito Raman. A resposta deste efeito na sílica ocorre em uma escala temporal entre 60 e 70 fs [32], sendo, portanto, válida para pulsos com duração maiores que 1 ps.

7 – Utilizando a eq. (2.19), $\vec{P}_{NL}(\vec{r}, t)$ pode ser escrito da seguinte forma

$$P_{NL}(\vec{r}, t) \approx \varepsilon_0 \varepsilon_{NL} E(\vec{r}, t) \quad (2.13)$$

sendo a contribuição não-linear à constante dielétrica definida como

$$\varepsilon_{NL} = \frac{3}{4} \chi_{xxx}^{(3)} |E(\vec{r}, t)|^2 \quad (2.14)$$

É mais conveniente trabalhar no domínio da frequência para obter a equação de onda para amplitude escalar $E(\vec{r}, t)$. Para isso temos de fazer a suposição de que ε_{NL} é constante ao invés de carregar sua dependência com a intensidade do campo. Este tratamento é justificável pelas suposições 3 e 5.

8 – Durante a solução da equação de onda para $E(\vec{r}, t)$, é introduzida a constante de propagação $\beta(\omega)$, cuja forma exata raramente é conhecida, sendo útil sua expansão em série de Taylor em torno da frequência central (portadora) ω_0 como

$$\beta(\omega) = \beta_0 + (\omega - \omega_0)\beta_1 + (\omega - \omega_0)^2 \beta_2 + (\omega - \omega_0)^3 \beta_3 + \dots \quad (2.15)$$

em que

$$\beta_n = \left(\frac{d^n \beta}{d\omega^n} \right)_{\omega=\omega_0} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.16)$$

Para larguras espectrais tais que $\Delta\omega \ll \omega_0$, o termo cúbico e de ordens mais altas podem ser ignorados.

Com as simplificações e suposições até aqui levantadas, temos como resultado

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} \hat{x} [F(x, y) A(z, t) \exp[i(\beta_0 z - \omega_0 t)] + c.c.] \quad (2.17)$$

em que $F(x, y)$ é a distribuição transversal de intensidade do campo e $A(z, t)$ é o envelope variando lentamente no tempo. Este último obedece a equação

$$\frac{\partial A}{\partial z} + \beta_1 \frac{\partial A}{\partial t} + \beta_2 \frac{\partial^2 A}{\partial t^2} + \frac{\alpha}{2} A = i\gamma |A|^2 A \quad (2.18)$$

em que γ é o parâmetro não-linear. O mesmo é definido através da relação

$$\gamma = \frac{n_2 \omega_0}{c A_{ef}} \quad (2.19)$$

sendo n_2 o índice de refração não-linear expresso em unidades de m^2/W e o parâmetro A_{ef} a área efetiva do núcleo definido como

$$A_{ef} = \frac{\left(\int \int_{-\infty}^{+\infty} |F(x, y)|^2 dx dy \right)^2}{\int \int_{-\infty}^{+\infty} |F(x, y)|^4 dx dy} \quad (2.20)$$

se $F(x, y)$ for dado aproximadamente por uma distribuição gaussiana tem-se $A_{ef} = \pi w^2$, onde o parâmetro w depende dos parâmetros da fibra. Na obtenção da eq. (2.25) a amplitude do pulso $A(z, t)$ é normalizada de tal forma que $|A(z, t)|^2$ represente a intensidade óptica.

A eq. (2.25) descreve a propagação de pulsos com durações maiores que 1 ps (picossegundo) em fibras mono modo. Para pulsos ultracurtos, cujas larguras espectrais são maiores que 0,1 THz, a eq. (2.25) se torna limitada, principalmente

pela desconsideração da natureza retardada do efeito Raman. Traduzindo esta limitação matematicamente, a eq. (2.19) não pode mais ser utilizada na dedução da eq. (2.25).

A forma geral da polarização não-linear $\bar{P}_{NL}(\vec{r}, t)$ deve ser usada. Os efeitos não-lineares retardados podem ser inclusos assumindo a seguinte forma funcional para a susceptibilidade de terceira ordem:

$$\chi^{(3)}(t-t_1, t-t_2, t-t_3) = \chi^{(3)} R(t-t_1) \delta(t-t_2) \delta(t-t_3) \quad (2.21)$$

em que $R(t)$ é a função resposta não-linear que obedece uma propriedade semelhante à função delta, ou seja, $\int_{-\infty}^{+\infty} R(t) dt = 1$. Sendo assim, assumindo que o vetor campo elétrico e a polarização induzida apontam na mesma direção, $\bar{P}_{NL}(\vec{r}, t)$ fica sendo dada por:

$$\bar{P}_{NL}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \chi^{(3)} \bar{E}(\vec{r}, t) \int_{-\infty}^t R(t-t_1) |E(\vec{r}, t_1)|^2 dt_1 \quad (2.22)$$

Refazendo a dedução da equação que descreve a propagação do pulso a partir da eq. (2.15), obtem-se a seguinte expressão:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial A}{\partial z} + \frac{\alpha}{2} A + \beta_1 \frac{\partial A}{\partial t} + \beta_2 \frac{\partial^2 A}{\partial t^2} - \beta_3 \frac{\partial^3 A}{\partial t^3} \\ &= i\gamma \left(1 + \frac{i}{\omega_0} \frac{\partial}{\partial t} \right) \left(A(z, t) \int_{-\infty}^{+\infty} R(t') |A(z, t-t')|^2 dt' \right), \end{aligned} \quad (2.23)$$

em que o campo $\vec{E}(\vec{r}, t)$ se relaciona com a amplitude $A(z, t)$ da mesma forma expressa na eq. (2.17), e γ é o parâmetro não-linear já definido na eq. (2.19).

A eq. (2.30) continua válida mesmo quando a aproximação de envelope variando lentamente no tempo não é possível de ser feita, descrevendo a propagação de pulsos ultracurtos em fibras monomodo. A função resposta $R(t)$ leva em conta tanto contribuições eletrônicas quanto vibracionais (Raman). A função resposta $R(t)$ pode ser escrita como

$$R(t) = (1 - f_R)\delta(t) + f_R h_R(t) \quad (2.24)$$

considerando que a contribuição eletrônica é praticamente instantânea. O termo f_R representa a fração da contribuição da resposta retardada (Raman) para a polarização não-linear, e h_R é a função resposta Raman.

A eq. (2.30) é bastante utilizada em cálculos computacionais relacionados à propagação não-linear de pulsos, sendo inclusive utilizada para simulação do alargamento espectral envolvido na geração do supercontínuo, dada a inexistência de uma teoria analítica fechada para descrevê-lo. Porém, este tipo de estudo computacional não é nosso objetivo, e sim o estudo experimental da geração do supercontínuo com o intuito de utilizá-lo como fonte para caracterização óptica não-linear de materiais através da técnica de varredura-z como explicitado anteriormente.

Capítulo 3 – Geração e caracterização de pulsos ultracurtos

3.1 Introdução

Em óptica, um pulso ultracurto de luz é um pulso eletromagnético cuja duração é da ordem de femto- a picossegundo ($10^{-15} - 10^{-12}$ s). Nas últimas décadas, a tecnologia referente à geração destes pulsos sofreu um grande avanço, a ponto de terem sido obtidos pulsos com duração de três ou até dois ciclos ópticos (tempo de uma oscilação do campo elétrico) na região do infravermelho próximo [13, 14, 15]. Uma de suas principais características é a alta potência de pico, que geralmente dá origem a processos ópticos não-lineares que não são observados com fontes de luz ordinárias, ou seja, de baixa intensidade. Na primeira seção deste capítulo descreveremos o princípio básico da geração dos pulsos de femtossegundo nos lasers Ti:safira. Em nosso trabalho, estes foram utilizados como bombeio para geração do supercontínuo em fibra fotônica.

Os pulsos ópticos ultracurtos (femtosegundo) necessitam de um espectro largo de frequências para sua geração devido a dependência, imposta pela transformada de Fourier, entre duração temporal e largura espectral. Desta forma, o fenômeno da dispersão pode introduzir efeitos indesejáveis nos mesmos, efeitos sobre os quais uma breve descrição será dada em uma das seções deste capítulo, assim como os aspectos teóricos sobre a técnica de caracterização temporal e espectral de pulsos ultracurtos chamada FROG, que foi utilizada em nosso trabalho.

3.2 Geração de pulsos ultracurtos

Dentre as técnicas de geração de pulsos laser de curta duração temporal (picossegundo a femtossegundo), a que fornece os pulsos mais curtos (~15 femtossegundos) é a chamada travamento de modos via efeito lente tipo Kerr (*Kerr-Lens Mode-Locked*). Entre as técnicas do tipo travamento de modos, esta é classificada como passiva pelo fato de não haver um controle ativo (eletrônico) de alguma propriedade de um elemento inserido na cavidade, para dar início à operação no regime pulsado. No caso do *Kerr Lens Mode-Locking*, o próprio meio ativo (Ti:safira) age como o elemento que induz o modo de operação pulsado e elimina a operação CW (*Continuous Wave*).

3.2.1 Modos longitudinais da cavidade laser

As cavidades laser, por mais complexas que sejam, possuem em comum o fato de aprisionarem parte da luz emitida pelo meio ativo por meio da retrorreflexão em dois espelhos através dos quais a luz fica viajando ao longo de um trajeto determinado pela cavidade.

Figura 6 – Esquema ilustrativo de uma cavidade laser.

A emissão dos meios ativos em geral é composta não só por uma frequência, mas por um espectro de frequências. A cavidade formada pelos dois espelhos determina condições de contorno na superfície dos mesmos que não são satisfeitas por todas estas frequências [22]. As frequências cuja propagação é permitida ao longo da cavidade formada pelos espelhos devem obedecer a expressão dada por:

$$\nu_n = n \frac{c}{2l} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.1)$$

onde c é a velocidade da luz e l é o comprimento óptico da cavidade que deve levar em conta o índice de refração dos componentes ópticos presentes na cavidade.

Desta forma as frequências emitidas por um laser são limitadas àquelas que obedecem esta relação e constituem os modos longitudinais da cavidade laser.

3.2.2 Travamento de modos por efeito *Kerr - Lens*

A transformada de Fourier nos diz que a duração de um evento temporal é tanto menor quanto maior for o espectro de frequência que o compõe. A idéia básica da geração de pulsos ultracurtos pela técnica de travamento de modos é baseada neste conceito. Nos lasers de estado sólido a emissão do meio ativo é consideravelmente larga em frequência se comparada à separação entre as frequências permitidas na cavidade, ou seja, a separação em frequência entre os modos longitudinais da cavidade:

$$\Delta\nu = \frac{c}{2l} \quad (3.2)$$

A banda de emissão extremamente larga do cristal Ti:safira (~ 200 nm) faz com que os lasers nos quais este atua como meio ativo possuam um número muito grande de modos longitudinais [9,10].

Figura 7– Modos longitudinais da cavidade que cabem dentro da curva de ganho do laser.

O número de modos N em pode ser estimado pela razão entre a largura em frequência da curva de ganho do laser $\Delta\nu_g$ e a separação entre os modos da cavidade $\Delta\nu$

$$N \approx \frac{\Delta\nu_g}{\Delta\nu} \quad (3.2)$$

Para lasers de femtossegundo, N é da ordem de $10^5 - 10^6$. A amplitude do campo elétrico do n -ésimo modo do laser pode ser expressa em um dado ponto da cavidade como

$$E_n(t) = E_n \cdot \exp[i(2\pi\nu_n t + \phi_n)] \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.3)$$

onde ν_n e ϕ_n são respectivamente a frequência e fase do n -ésimo modo da cavidade. Supondo uma situação hipotética em que a curva de ganho do laser seja tal que seus modos tenham a mesma amplitude E_0 podemos escrever o campo elétrico resultante como

$$E(t) = E_0 \cdot \sum_{n=1}^N \exp[i(2\pi\nu_n t + \phi_n)] \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.4)$$

Os modos do laser em geral não apresentam uma relação fixa entre a fase ϕ_n e o índice n . Desta forma, devido a esta fase aleatória, o campo resultante dado pela eq. (3.4), terá um valor aproximadamente constante no tempo. A técnica de travamento de modos faz com que seja fixa a relação entre ϕ_n e n . Supondo que a fase ϕ_n seja “travada” no valor zero teremos a seguinte expressão para o campo resultante na saída do laser

$$E(t) = E_0 \cdot \sum_{n=1}^{N \rightarrow \infty} \exp[i(n\omega_c t)] \quad (3.5)$$

que no caso dos lasers de Ti:safira, onde N é muito grande ($N \approx 10^6$), pode ser reescrita como

$$E(t) = E_0 \cdot \exp[i(\omega_c t)] \left[\frac{\sin(N\omega_c t)}{\sin(\omega_c t)} \right] \quad (3.6)$$

Dada a dependência quadrática da intensidade com o campo elétrico sua dependência com o tempo será dada por

$$I(t) \propto \left[\frac{\sin(N\omega_c t/2)}{\sin(\omega_c t/2)} \right]^2 \quad (3.7)$$

A fig.8 apresenta uma visualização da construção do pulso através da superposição de apenas 3 modos em (a) e a simulação da intensidade resultante da soma de 10 e 100 modos com $\phi_n = 0$ em (b)

Figura 8 – a) Ilustração da construção de um pulso através da soma de três modos e b) pulso gerado pela interferência respectivamente de 10 e 100 modos travados.

Podemos observar da fig. 8 (b) que quanto maior o número de modos interferindo, menor é a duração temporal do pulso gerado. Desta forma, os lasers de Ti:safira são capazes de gerar pulsos da ordem de femtossegundo dada a sua imensa banda espectral.

Na prática este travamento dos modos é obtido através de uma perturbação em um elemento da cavidade, especificamente em um dos prismas, gerando um

pico de intensidade que se propaga pela mesma. Ao passar pelo cristal de Ti:safira, este induz uma lente (fig. 9), por meio do efeito Kerr, que torna a cavidade instável para a operação CW do laser e beneficia a operação no regime pulsado.

Figura 9 – Maior divergência do feixe CW devido a lente Kerr induzida pela passagem do pulso (alta intensidade) no cristal Ti:Safira.

O pulso gerado induz perdas periódicas para o feixe CW que não permite que o laser volte a operar no regime contínuo a não ser que haja outra perturbação na cavidade. A fig. 10 apresenta uma ilustração esquemática da cavidade do laser de Ti:safira usado em nosso experimento.

Figura 10 – Cavidade do oscilador laser Ti:safira Kerr-Lens Mode-Locked do kit KM-Labs.

O espectro extremamente largo dos pulsos gerados (≈ 100 nm) torna necessária a compensação da dispersão dos elementos ópticos da cavidade. Esta dispersão acarreta no alargamento temporal do pulso como será visto na próxima seção.

3.2.3 Efeitos da dispersão em pulsos ultracurtos

Um meio é denominado dispersivo quando sua constante dielétrica é uma função da frequência da onda eletromagnética, sendo consequentemente também o índice de refração. Isto gera várias implicações à propagação de um pulso óptico ultracurto em tal meio, dado seu largo espectro de frequências. Como a velocidade com que uma dada frequência viaja em um meio é proporcional ao índice de refração ($v = c / n$), teremos as diversas frequências do pulso ultracurto viajando com

diferentes velocidades, o que acarretará em um acúmulo de fases distintas entre suas componentes espectrais. Este acúmulo distinto de fases entre as frequências do pulso óptico pode modificar tanto sua largura quanto seu perfil temporal.

As diferentes fases acumuladas por suas frequências serão dadas por uma função $\phi(\omega)$. Esta fase adquirida por cada componente espectral, ω , computa os efeitos de dispersão do meio. Ao se propagar por um comprimento z de um meio com índice de refração $n(\omega)$, por exemplo, o desvio de fase acumulado será simplesmente

$$\phi(\omega) = kz = \omega \left[\frac{n(\omega)}{c} \right] z \quad (3.8)$$

O efeito da dispersão do meio pode ser tratado adicionando esta fase acumulada à amplitude do campo elétrico no domínio da frequência, ou seja, à sua transformada de Fourier. Na aproximação de envelope variando lentamente (SVEA) o campo elétrico pode ser escrito como

$$E(t) = E_0(t) \exp\{i[\omega_0 t - \phi(t)]\} \quad (3.9)$$

com sua transformada de Fourier sendo

$$\tilde{E}(\omega) = \tilde{E}_0(\omega) \exp[i\phi_0(\omega)] \quad (3.10)$$

Como resultado da propagação do pulso pelo meio dispersivo têm-se a adição de um termo de fase dependente da frequência, $\phi(\omega)$, decorrente dos diferentes acúmulos de fase sofridos.

$$\tilde{E}(\omega) = \tilde{E}_0(\omega) \exp\{i[\phi_0(\omega) + \phi(\omega)]\} \quad (3.11)$$

com

$$\phi(\omega) = k(\omega)z = \frac{\omega}{c} n(\omega)z \quad (3.12)$$

A análise do efeito da fase acumulada sobre o perfil do pulso propagante é convenientemente feita através da expansão em série de Taylor da fase espectral, em torno da frequência central ω_0 . Cada termo causa um efeito diferente no perfil do pulso propagante. Os primeiros termos correspondem respectivamente a uma fase absoluta e a um atraso fixo para todas frequências.

$$\begin{aligned} \phi(\omega) = & \phi(\omega_0) + \frac{d\phi(\omega_0)}{d\omega}(\omega - \omega_0) + \\ & \frac{1}{2} \frac{d^2\phi(\omega_0)}{d\omega^2}(\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{6} \frac{d^3\phi(\omega_0)}{d\omega^3}(\omega - \omega_0)^3 + \\ & \frac{1}{24} \frac{d^4\phi(\omega_0)}{d\omega^4}(\omega - \omega_0)^4 + \dots \end{aligned} \quad (3.13)$$

Os termos de segunda- e terceira-ordem são os mais influentes na propagação de pulsos ultracurtos e serão abordados. O termo de segunda-ordem desta expansão é geralmente denominado fase quadrática e dá origem ao chamado *chirp* linear. Este efeito corresponde a uma varredura linear das frequências ao longo do pulso, sendo esta negativa ou positiva, que também pode ser entendida como uma dependência linear com o tempo de sua frequência instantânea. Em termos qualitativos, um pulso com *chirp* linear positivo teria as frequências menores se

propagando em sua parte frontal e as menores em sua parte posterior. A fig. 11 ilustra um pulso com perfil temporal gaussiano na presença de *chirp* linear.

Figura 11 – Campo elétrico de um pulso na presença de *chirp* linear (fase espectral quadrática).

O termo de terceira-ordem, correspondente a uma fase cúbica na frequência, tem como consequência o fato das frequências centrais se localizarem na frente do pulso enquanto as maiores e menores se localizam em sua parte posterior. A combinação dos termos de segunda e terceira ordem pode originar alterações indesejáveis na forma temporal do pulso como, por exemplo, seu alargamento.

A duração temporal mínima que um pulso óptico com um dado espectro de frequências pode ter está diretamente relacionada, através da transformada de Fourier, à largura deste espectro, sendo inversamente proporcional a esta. Na situação em que o pulso possui a mínima duração permitida, diz-se que este é limitado por transformada. Como os pulsos ultracurtos possuem uma larga banda espectral, eles estão extremamente sujeitos a sofrerem distorções temporais devido aos efeitos de dispersão nos vários elementos ópticos que compõem um dado experimento.

Sendo assim, é de extrema importância o conhecimento da fase $\phi(\omega)$ acumulada pelas componentes espectrais caso seja necessário a montagem de um

aparato óptico de compressão temporal do pulso. Para que as distorções introduzidas devido a efeitos de dispersão sejam compensadas, e consequentemente o pulso seja comprimido, é necessário o conhecimento da distribuição de frequências ao longo do pulso através da fase $\phi(\omega)$.

3.2.4 Caracterização de pulsos ultracurtos

A caracterização temporal de um evento só é possível através da utilização de outro com duração menor ou igual ao que o evento sendo caracterizado. No caso dos pulsos ópticos ultracurtos, que são um dos eventos de menor duração gerados pelo homem, a única alternativa é usar os próprios pulsos. Técnicas de medida da duração temporal de pulsos ultra-curtos, tais como autocorrelação por geração de segundo harmônico, são há muito utilizadas [33].

Nesta técnica, o pulso a ser medido é duplicado em um divisor de feixe, tal como em um interferômetro, sendo as duas réplicas cruzadas no interior de um cristal não-linear que gera um sinal resultante da interação dos dois pulsos. A fig. 12 ilustra a técnica de autocorrelação por segundo harmônico, também chamada autocorrelação de intensidade. Nesta técnica, a intensidade do segundo harmônico gerado pela interação dos dois pulsos em um cristal não-linear é captada em 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.

Figura 12 – Montagem experimental da autocorrelação por segundo harmônico

A forma do sinal obtido depende do perfil temporal do pulso de entrada. No caso de pulsos com perfil temporal de intensidade gaussiano o sinal da autocorrelação de intensidade também terá uma dependência gaussiana com o atraso τ entre os pulsos. Porém, uma característica sempre presente no sinal de autocorrelação é que este é máximo para o atraso $\tau = 0$ entre os pulsos, ou seja, quando os dois estão totalmente sobrepostos no tempo ao incidirem no cristal não-linear, e nulo quando não há mais superposição temporal entre os pulsos.

Pode-se mostrar que a largura do sinal gerado em função do atraso τ está diretamente relacionada com a largura temporal do pulso desconhecido. Para perfis temporais gaussianos, a largura da autocorrelação de intensidade é maior que a largura da intensidade do pulso por um fator $\sqrt{2}$, e no caso de pulsos do tipo

secante hiperbólica ao quadrado $(\text{sech})^2$ este fator vale 1,54. Este fator multiplicativo, que depende do formato do pulso, é chamado fator de deconvolução. Conhecendo-se esse fator, ou o assumindo, a duração temporal do pulso pode ser medida utilizando a autocorrelação de intensidade.

Na aproximação de envelope variando lentamente no tempo, um pulso pode ser escrito na forma dada por

$$E(\vec{r}, t) = A(\vec{r}, t) \exp i\phi(t) + c.c. \quad (3.14)$$

em que $A(\vec{r}, t)$ é a envoltória do pulso e $\phi(t)$ a fase da exponencial complexa responsável pela parte oscilatória do campo. O conhecimento desta fase temporal é de extrema importância, pois a frequência instantânea do campo do pulso é obtida a partir de sua derivada ou, talvez ainda mais importante, a fase relativa entre as componentes espectrais do pulso é obtida a partir de sua transformada de Fourier como é mostrado pelas equações a seguir

$$\omega_{inst}(t) = \frac{d\phi(t)}{dt} \quad (3.15)$$

$$\phi(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(t) \exp(i\omega t) dt \quad (3.16)$$

Porém a fase do pulso não pode ser medida utilizando a técnica usual de autocorrelação de intensidade. A fig.13 ilustra a impossibilidade desta técnica em distinguir entre dois pulsos com perfis temporais gaussianos iguais porém com fases temporais diferentes [33].

Figura 13 – Pulsos com perfis temporais gaussianos idênticos, porém, fases temporais diferentes gerando o mesmo sinal de autocorrelação de intensidade.

Esta técnica, como todas as outras técnicas tradicionais de autocorrelação, somente é capaz de determinar a largura temporal do pulso, permanecendo indeterminada a sua fase espectral $\phi(\omega)$. Além de ser necessária para correção dos efeitos de dispersão, outra utilidade para esta informação é o estudo de como diferentes fases espectrais influenciam em processos induzidos em meios lineares ou não-lineares, pela interação do pulso com os átomos ou moléculas que os compõem.

A técnica FROG é uma técnica que trabalha em um domínio híbrido de frequência e tempo [33]. É bem conhecido no campo da acústica e matemática, que o espectrograma de uma onda a caracteriza completamente, pois sendo uma quantificação da onda tanto no domínio temporal quanto espectral,

simultaneamente, o mesmo carrega muito mais informação sobre a forma precisa da onda do que caracterizações feitas separadamente em ambos os domínios. Basicamente o espectrograma de uma onda consiste de seu espectro resolvido no tempo, que no caso de nosso interesse, corresponde a conhecer a distribuição temporal das frequências ao longo do pulso ultracurto.

Matematicamente, um espectrograma pode ser escrito da seguinte forma

$$\sum_g^E(\omega, \tau) \equiv \left| \int_{-\infty}^{+\infty} E(t)g(t-\tau)\exp(-i\omega t)dt \right|^2 \quad (3.17)$$

em que $g(t-\tau)$ é uma função janela temporal (ou função *gate*). A fig. 14 ilustra a superposição da função janela temporal com a onda. A função janela temporal seleciona os espectros de diferentes “porções” da onda, ao longo do tempo, para que seja construído o espectrograma.

Figura 14 – A função janela temporal seleciona as diferentes partes temporais que compõem a onda.

Para obtenção do espectrograma a função janela temporal $g(t-\tau)$ necessita ter duração menor ou igual à do pulso analisado. Porém, como no caso da caracterização de pulsos ultracurtos isto se torna inviável, eles próprios são usados

para amostrar sua informação espectral em função do tempo. Desta forma, a função $g(t-\tau)$ será uma função da própria amplitude do campo do pulso óptico ultracurto sendo analisado.

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

A função janela temporal neste caso é uma função do campo $E(t)$ do próprio pulso e depende do processo não-linear utilizado. A técnica FROG utilizada em nosso trabalho é a que se baseia no processo de geração de segundo harmônico. Na montagem da técnica FROG que utiliza este processo, o espectro do segundo harmônico resultante da interação entre as duas réplicas do pulso é medido em função do atraso introduzido, como mostra a fig. 15.

Figura 15 – Montagem para obtenção do espectro do segundo harmônico não colinear cruzado em função do atraso τ entre os pulsos: SHG FROG (*Second Harmonic Generation FROG*).

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

$$I_{sig}^{SHG}(\omega, \tau) = \left| E_{sig}^{SHG}(\omega, \tau) \right|^2 \propto \left| \int_{-\infty}^{+\infty} E(t) E(t - \tau) \exp(-i\omega t) dt \right|^2 \quad (3.18)$$

Pode-se ver que esta expressão é análoga à eq. (3.17), com a função $g(t - \tau)$ dada pela amplitude do campo do próprio pulso, $E(t - \tau)$, sendo portanto um espectrograma do pulso. No contexto desta técnica, este espectrograma obtido da medida é chamado traço FROG ou traço SHG-FROG. A fig. 16 ilustra um traço SHG-FROG de um pulso com perfil temporal gaussiano, onde o eixo horizontal representa o atraso τ , o eixo vertical as frequências e o diagrama de cores representa a intensidade do sinal medido.

Figura 16 – Aparência típica de um traço SHG -FROG de um pulso com perfil temporal gaussiano.

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

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

A priori, o análogo bidimensional do problema de recuperação da fase pareceria também ser insolúvel por ter uma dimensão acrescentada, o que contra a

intuição comum, não é o caso. O problema bidimensional essencialmente possui solução única e pode ser resolvido quando informações adicionais associadas à $E_{sig}^{SHG}(t, \tau)$ estão disponíveis. O caso bidimensional possui apenas ambigüidades triviais tais como uma fase absoluta ou uma translação no tempo. Estas não constituem ambigüidades necessárias de serem eliminadas para a caracterização prática que precisamos fazer do pulso tal como saber a distribuição das freqüências ao longo do mesmo.

O traço FROG medido no laboratório é igual ao módulo da intensidade $I_{sig}(\omega, \tau)$ e portanto não carrega diretamente a informação da fase. Para obtê-la são utilizados algoritmos em geral baseados em um típico algoritmo de transformada de Fourier iterativo, geralmente utilizado nos problemas de recuperação da fase. Nestes algoritmos duas informações são utilizadas como vínculos:

1 – O sinal $E_{sig}(t, \tau)$ deve obedecer uma forma matemática dada pelo efeito não-linear utilizado para gerar a função janela temporal.

2 – A transformada de Fourier deste sinal deve ser dada pelo traço FROG, $I_{sig}(\omega, \tau)$, medido no laboratório:

$$\tilde{E}_{sig}(\omega, \tau) = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} E_{sig}(t, \tau) \exp(-i\omega t) dt \right| = \left(\sqrt{I_{sig}(\omega, \tau)} \right)_{medido} \quad (3.19)$$

No caso do SHG–FROG, o vínculo matemático é dado na eq. (3.18) assim como outros vínculos que são utilizados dependendo do efeito não-linear que gera a janela temporal:

$$E_{SIG}(t, \tau) \begin{cases} E(t)E(t-\tau) - \text{SEGUNDO HARMÔNICO} \\ E^2(t)E^*(t-\tau) - \text{AUTODIFRAÇÃO} \\ E(t)|E(t-\tau)|^2 - \text{CHAVEAMENTO DA POLARIZAÇÃO} \\ E(t)^2 E(t-\tau) - \text{TERCEIRO HARMÔNICO} \end{cases} \quad (3.20)$$

O algoritmo de transformada de Fourier iterativo em que se baseiam os algoritmos para recuperação da fase segue os seguintes passos:

1. Supõe-se uma possível solução inicial $E(t)$ para o campo do pulso.

$$E(\vec{r}, t) = A(\vec{r}, t) \exp i\phi(t) + c.c. \quad (3.21)$$

2. A partir do vínculo matemático (efeito não-linear), $E_{sig}(t, \tau)$ é gerado a partir de $E(t)$.
3. Aplica-se a transformada de Fourier do eixo do tempo para o eixo da frequência, gerando assim $\tilde{E}_{sig}(\omega, \tau)$.
4. Substitui-se a amplitude (preservando a fase) de $\tilde{E}_{sig}(\omega, \tau)$ pela amplitude medida no laboratório, $\left(\sqrt{I_{sig}(\omega, \tau)}\right)_{medido}$, denominando a grandeza obtida de $\tilde{E}'_{sig}(\omega, \tau)$.

$$\tilde{E}'_{sig}(\omega, \tau) = \left(\sqrt{I_{sig}(\omega, \tau)}\right)_{medido} \frac{\tilde{E}_{sig}(\omega, \tau)}{|\tilde{E}_{sig}(\omega, \tau)|} \quad (3.22)$$

5. Aplica-se a $\tilde{E}'_{sig}(\omega, \tau)$ a transformada de Fourier inversa para retornar ao domínio do tempo obtendo-se $E'_{sig}(t, \tau)$.
6. É obtido o melhor $E(t)$ a partir de $E'_{sig}(t, \tau)$.

7. A partir do vínculo matemático (efeito não-linear) $E_{sig}^{SHG}(t, \tau)$ é gerado a partir de $E(t)$.
8. Aplica-se a transformada de Fourier do eixo do tempo para o eixo da frequência, gerando assim $\tilde{E}_{sig}(\omega, \tau)$.
9. Compara-se $|\tilde{E}_{sig}(\omega, \tau)|^2$ com $I_{sig}(\omega, \tau)$, geralmente pela diferença rms. Se o erro (denominado erro G) é suficientemente pequeno o *loop* é encerrado.
10. Caso contrário retorna-se ao passo 4.

Utilizando-se deste tipo de algoritmo, os códigos comerciais de recuperação bidimensional de fase são capazes de recuperar a intensidade e a fase do pulso através do traço FROG. Em nosso trabalho utilizamos o código comercial da empresa *Femtosec Technologies*. A descrição detalhada da montagem experimental utilizada para obtenção do traço SHG-FROG está descrita na seção seguinte.

3.2.5 Montagem experimental.

A montagem utilizada é semelhante a apresentada na fig. 15, porém dada a larga banda espectral do pulso laser fornecido pelo oscilador de Ti:safira não havia casamento de fase em toda a banda do laser para geração de segundo harmônico no cristal utilizado. Isto se deve à dependência do comprimento de onda para o qual a eficiência da geração de SH é máxima com o ângulo de incidência do feixe no cristal, como foi descrito na seção 1.5.2. Desta forma, o espectro do SH gerado em um dado ângulo de incidência do feixe daria origem a um traço FROG não correspondente ao pulso a ser caracterizado.

Este problema foi contornado pela utilização de um suporte oscilante (fig. 17) onde o cristal é preso de forma que o ângulo de incidência do feixe varie periodicamente, varrendo todos os ângulos de eficiência máxima de geração de SH dentro da banda do pulso.

Figura 17 – Montagem experimental para obtenção do traço FROG utilizando suporte oscilante para eliminação do problema de casamento de fase na GSH em toda banda do laser.

A frequência de oscilação do suporte do cristal foi definida de tal forma que o período de uma oscilação do cristal fosse menor que o tempo de integração na aquisição do espectro do SH gerado no mesmo. Sendo assim, o espectro adquirido é dado pela soma dos espectros gerados durante a oscilação do cristal tal como mostrado na medida apresentada na fig. 18, onde a largura de base do espectro do pulso foi de 110 nm.

Figura 18 – Espectros do SH gerado por um pulso de femtossegundo centrado em 790 nm, para diferentes ângulos de incidência no cristal parado (linhas fechadas) e espectro do SH gerado com cristal oscilante (círculos abertos).

Os espectros representados pelas linhas cheias foram obtidos para o cristal parado em diferentes ângulos em relação ao feixe, enquanto que o espectro representado pela curva com círculos abertos foi obtido com o cristal oscilando de forma a varrer todos estes ângulos de incidência em que há geração de SH.

Desta forma, foi eliminado o problema da ausência de casamento de fase (entre uma frequência e o SH por ela gerado) simultaneamente em todos os comprimentos de onda do espectro do pulso, o que acarretaria na geração de um traço FROG não correspondente ao pulso sendo caracterizado. Este método se mostrou satisfatório para pulsos com uma banda extremamente larga como pode ser visto na fig. 19.

Figura 19 – Espectros do SH gerado por um pulso de femtossegundo centrado em 790 nm, para diferentes ângulos de incidência no cristal parado (círculos coloridos) e espectro do SH gerado com cristal oscilante (círculos semi-preenchidos)

Nesta situação a largura de base do espectro do pulso incidente era de aproximadamente 170 nm. Desta forma foi possível gerar corretamente o traço FROG a ser utilizado na determinação da fase espectral do pulso.

3.2.6 Resultados: técnica SHG-FROG

Para a caracterização dos pulsos ultracurtos utilizamos a técnica SHG-FROG, como descrito na seção 3.2.5. Como já visto na descrição do algoritmo do programa de reconstrução da forma temporal do pulso, a convergência do algoritmo é garantida pela minimização do erro gerado pela comparação entre o traço FROG medido experimentalmente e o gerado a partir do pulso reconstruído. O programa utilizado para reconstrução do pulso fornece vários dados de saída, sendo dois deles o espectro e fase espectral do pulso, calculados a partir do traço FROG. Na fig. 20 são apresentados estes dois dados, obtidos na caracterização do pulso laser do oscilador Ti:safira. No mesmo gráfico também é apresentada a medida do espectro do pulso. A caracterização foi realizada para o pulso em duas condições diferentes, nas quais ele possuía espectros distintos.

Figura 20 – Espectros medidos comparados com os recuperados a partir do traço SHG – FROG e fases espectrais do pulso também obtida a partir do traço FROG para pulsos emitidos pelo oscilador em dois alinhamentos diferentes da cavidade.

Podemos observar que houve uma boa concordância entre os espectros recuperados e medidos o que indica a presença de poucos erros sistemáticos devido a alinhamentos na montagem para obtenção do traço FROG. Na fig. 21 é apresentada a comparação entre os traços FROG medidos e calculados referentes aos espectros a) e b) apresentados na fig.20. Houve uma boa concordância entre os mesmos o que indica a convergência no cálculo iterativo da fase espectral.

Figura 21 – Comparação entre traços FROG medidos e calculados, referentes aos pulsos cujos espectros foram apresentados na fig. 20-a) e b) respectivamente. O eixo horizontal se refere ao atraso e o vertical ao comprimento de onda do SH, sendo a intensidade indicada pelo diagrama de cores (branco: mais intenso e preto: menos intenso).

Através da medida da fase foi observado que o pulso apresenta uma fase espectral quadrática, o que é indicado pela forma parabólica da mesma. Como vimos na seção 3.2.4, este termo quadrático na fase espectral induz um alargamento temporal do pulso não permitindo que o mesmo tenha a largura temporal mínima permitida pelo limite de transformada. Para a largura de banda à meia altura do pulso nas condições acima (espectros fig. 20 - a, b) as larguras temporais limitadas por transformada (supondo um perfil temporal gaussiano) e as larguras medidas pela técnica FROG foram:

a) Largura espectral a meia altura: 59,5 nm

Largura temporal a meia altura:

- limitada por transformada: 16,6 fs
- obtida pela técnica FROG: 185 fs

b) Largura espectral a meia altura: 53,2 nm

Largura temporal a meia altura:

- limitada por transformada: 18,3 fs
- obtida pela técnica FROG: 162 fs

A partir dos valores acima podemos observar que as durações temporais medidas foram muito maiores que os valores mínimos permitidos pelas larguras espectrais (limite de transformada) apresentadas pelo pulso nas duas condições. Isto está de acordo com a forma da dependência apresentada pela fase espectral medida através da técnica FROG que indicou a presença de um termo quadrático na mesma.

Em geral esta fase quadrática é introduzida pela passagem do pulso nos vários componentes ópticos que constituem a montagem utilizada, sendo a sua quantificação importante para a correta montagem da óptica de compensação da dispersão, caso esta se faça necessária.

Sendo assim, concluímos aqui a discussão dos resultados referentes à caracterização de pulsos ultracurtos, na qual vimos que a montagem experimental apresentou resultados consistentes, dada a concordância entre os espectros e traços FROG medidos e os calculados pelo programa utilizado em nosso trabalho.

Capítulo 4 – Fibras fotônicas e geração de WLC

4.1 Fibras fotônicas

Desde a invenção da fibra fotônica por Philip St. J. Russell em 1990 [15], há um grande interesse no seu desenvolvimento e na exploração da grande variedade de possíveis aplicações. Dentre vários outros nomes, esta fibra também é denominada fibra micro-estruturada. Existem dois tipos de fibras fotônicas, sendo uma delas a que guia a luz pelo efeito tradicional da reflexão interna total modificada [15] (núcleo sólido) e outra que o faz por meio de um efeito de *gap* fotônico (núcleo oco) [15]. A fibra fotônica utilizada em nosso trabalho constitui-se do primeiro tipo, sendo assim, qualquer referência à fibra fotônica feita neste trabalho, diz respeito à esta fibra.

As fibras ópticas convencionais guiam a luz através do fenômeno da reflexão interna total entre o núcleo com maior índice de refração envolto em uma casca de menor índice de refração. Este efeito geralmente é obtido através de um núcleo de sílica dopada com germânio e uma casca de sílica pura ou dopada com fluoreto [32]. Porém, nas fibras fotônicas esta diferença de índices de refração é obtida através de um arranjo estruturado de buracos de ar muito próximos e finos que percorrem toda a sua extensão, como mostra a fig. 22.

Figura 22 – Seção transversal da estrutura mais comum entre as fibras fotônicas: hexagonal.

O núcleo é gerado pela ausência de um dos buracos de ar da estrutura. Desta forma é obtido um material híbrido (casca microestruturada) com propriedades “exóticas” que não podem ser obtidas em materiais sólidos, como diferença entre seu índice de refração e o do ar extremamente pequena ($n \approx 1$) e novas curvas de dispersão [15]. Essas propriedades são manipuladas pelo dimensionamento apropriado do diâmetro d dos furos e da separação Λ entre os mesmos.

Duas propriedades que podem ser obtidas em uma fibra fotônica através da manipulação destes dois parâmetros, que tornam a geração de supercontínuo uma de suas principais aplicações, são:

- 1- Menor área modal efetiva do que as fibras convencionais, o que permite um maior confinamento do campo propagante e, portanto uma maior intensidade favorecendo a ocorrência de efeitos não-lineares.
- 2- Curva de dispersão total (dispersão do guia de onda somada a dispersão do material) altamente manipulável, o que permite a obtenção de dispersão nula no comprimento de onda de interesse.

Estas duas características somadas tornam a fibra fotônica um meio de alta não-linearidade efetiva por ser possível manter uma altíssima intensidade (maior confinamento) em toda sua extensão devido à possibilidade de obter-se dispersão nula no comprimento de onda central do bombeio. Como a geração do supercontínuo envolve a ocorrência conjunta de diversos efeitos não-lineares, a fibra fotônica tornou-se um forte candidato como meio não-linear para sua manifestação, o que há vários anos vem sendo verificado [17]. Uma foto da seção transversal da fibra utilizada em nosso trabalho é apresentada na fig. 23.

Figura 23 – Fibra fotônica (ThorLABS) projetada especificadamente para geração de supercontínuo, com bombeio em 790 nm.

Outra característica interessante da fibra fotônica é a sua capacidade de não apresentar um comprimento de onda de corte para sua operação como fibra monomodo (*endlessly single mode*) [16], o que permite a obtenção de um feixe de luz branca no modo fundamental. Isto é de grande importância para as possíveis aplicações da WLC gerada na fibra fotônica.

Dois parâmetros extremamente importantes de uma fibra fotônica projetada para geração de WLC são seu parâmetro não-linear (eq. (2.26)) e sua curva de dispersão. A fibra fotônica utilizada em nosso trabalho foi adquirida da empresa

ThorLABS (NL-2.3-790-02) e apresenta um valor especificado para o parâmetro não-linear igual a $75 \text{ W}^{-1} \text{ km}^{-1}$. Suas curvas de dispersão e atenuação são apresentadas na fig. 24.

Figura 24 – Curvas de atenuação e dispersão para a fibra fotônica utilizada em nosso trabalho para a geração da WLC.

Podemos ver que a dispersão da fibra é nula em torno de 800 nm, que é o comprimento de onda central dos osciladores laser de Ti:safira.

4.2 Geração de WLC em fibras fotônicas

A geração de WLC em fibras fotônicas envolve a manifestação de diversos efeitos não-lineares cujas contribuições ao alargamento espectral do pulso dependem em grande parte do regime de bombeio (femtosegundo, picosegundo, nanosegundo), e do comprimento da fibra [17]. Dentre os principais efeitos

envolvidos estão a automodulação de fase e mistura de quatro ondas. Uma breve descrição sobre estes dois efeitos é dada nas subseções a seguir.

4.2.1 – Automodulação de fase

O efeito de automodulação de fase é uma consequência direta do efeito Kerr Óptico [1]. Devido ao índice de refração não-linear ($n_2 I$) presente em um meio do tipo Kerr, uma onda óptica ao se propagar no mesmo acumulará uma fase dependente de sua intensidade. Portanto a fase acumulada terá um perfil temporal (espacial) modulado pelo perfil temporal (espacial) de intensidade da onda, o que constitui o fenômeno da automodulação de fase.

Um pulso com intensidade $I(t)$ ao se propagar em um meio do tipo Kerr de comprimento L , acumulará uma fase dada por

$$\phi(t) = \frac{2\pi}{\lambda} [n_0 + n_2 I(t)] L \quad (4.1)$$

A dependência temporal da fase acumulada na passagem pelo meio origina novas frequências no espectro do pulso. Este acréscimo em seu espectro se deve a modificação da frequência instantânea $\omega(t)$ do pulso, que denominamos $\delta\omega(t)$ e é dado por

$$\delta\omega(t) = \frac{d\phi(t)}{dt} = \frac{2\pi}{\lambda} n_2 \cdot L \cdot \frac{d}{dt} I(t) \quad (4.2)$$

De acordo com a eq. (4.2), novas frequências são criadas no espectro do pulso à medida que este se propaga pelo meio. A fig. 25 ilustra a dependência de $\delta\omega(t)$ com o tempo para um pulso com perfil temporal gaussiano se propagando em um meio com n_2 positivo

Figura 25 – a) Perfil temporal de intensidade do pulso b) Modificação da frequência instantânea, $\delta\omega(t)$, de um pulso gaussiano durante sua propagação em um meio com n_2 positivo.

A partir da fig. 25-b podemos observar que a parte frontal do pulso (menores tempos) é deslocada para frequências mais altas enquanto a sua parte posterior (maiores tempos) deslocada para frequências mais baixas.

4.2.2 Mistura de quatro ondas

Em um meio que apresente não-linearidade de terceira ordem, a propagação de três campos com diferentes frequências ($\omega_1, \omega_2, \omega_3$) pode dar origem a um campo em uma nova frequência ω_4 . Isto pode ser visto substituindo na expressão da polarização não-linear (eq. (1.21)) um campo dado pela soma de três campos com diferentes frequências. Procedendo desta forma, obtêm-se polarizações que oscilam em frequências dadas pelas várias combinações possíveis entre as três frequências iniciais. Sendo assim, a susceptibilidade de terceira ordem $\chi^{(3)}$ é responsável pelo processo de mistura de quatro ondas [1].

Fisicamente pode-se entender este processo considerando as interações individuais dos campos no interior do meio dielétrico. O primeiro campo causa uma oscilação da polarização no dielétrico, que re-irradia na mesma frequência com algum atraso devido ao amortecimento intrínseco aos dipolos, o que constitui o espalhamento Rayleigh descrito pela óptica linear. Caso seja aplicado um segundo campo, este também irá interagir com os dipolos já oscilantes (devido ao primeiro campo) e a interferência entre os dois dará origem a harmônicos na polarização com frequências iguais a soma e diferença entre as duas.

Agora, um terceiro campo ao ser aplicado, analogamente a situação anterior, causará “batimentos” na polarização devido a interação simultânea entre este terceiro campo e os dois campos iniciais com os dipolos do meio dielétrico. Esta interação simultânea com os dipolos dá origem a um quarto campo nas possíveis frequências de batimento ($\pm\omega_1\pm\omega_2\pm\omega_3$) e cuja observação depende de condições de casamento de fase entre os campos incidentes por este ser um processo coerente. A geração desta quarta frequência constitui o fenômeno de mistura de quatro ondas

4.3 Aparato experimental para geração da WLC em fibras fotônicas

O acoplamento do bombeio à fibra fotônica foi feito através de uma objetiva de 60x e um estágio xyz para posicionamento correto da entrada da fibra em relação ao foco da objetiva. Uma objetiva de 40x foi utilizada na saída da fibra fotônica para colimar o supercontínuo gerado e espectrômetros foram usados para observação e aquisição dos espectros do bombeio e da WLC.

Figura 26 – Montagem experimental para geração da WLC na fibra fotônica: a) Aparato total incluindo laser de bombeio e espectrômetros para monitoramento do espectro da WLC, b) suporte de posicionamento xyz para acoplamento à fibra fotônica.

A eficiência na geração da WLC está diretamente ligada à potência acoplada à fibra fotônica. Desta forma um bom acoplamento é crucial em termos do alargamento espectral gerado. Uma grande dificuldade foi encontrada no acoplamento do laser de bombeio à fibra, pois o posicionamento de sua entrada foi feito por meio de micrômetros cuja resolução é de 10 μm , enquanto o núcleo da fibra tem diâmetro de aproximadamente 2 μm . Desta forma, o posicionamento da entrada da fibra constituiu um fator crítico para o acoplamento de potência à mesma, de forma que uma grande demanda de tempo era necessária na geração e estabilização da WLC na fibra fotônica. Um melhor acoplamento pode ser obtido

utilizando-se um sistema de posicionamento com melhor resolução tais como os de 50 nm destinados especificamente para esta função.

A estabilidade do laser de bombeio (oscilador Ti:safira) constituiu outro fator limitante na obtenção de uma WLC estável em termos de potência total e formato do espectro. Em uma certa etapa do período de execução do projeto, o laser de bombeio (Nd: YVO₄) do oscilador de Ti:safira passou a ser utilizado em um novo sistema laser adquirido pelo laboratório, sendo substituído por um laser de Argônio. Além da menor absorção pelo Ti:safira das linhas emitidas pelo laser de Argônio, a alta instabilidade do mesmo (queda da potência e deslocamento do feixe) comprometeram o correto funcionamento do oscilador de Ti:safira. Visto que uma grande quantidade de tempo foi gasta na estabilização do laser de Argônio, e consequentemente do oscilador de Ti:safira, foi possível a caracterização da absorção não linear através da varredura-Z com a WLC gerada na fibra fotônica em apenas uma amostra (DR-13), como será visto nas seções referentes aos resultados da implementação da técnica proposta.

A seguir serão apresentados os resultados do estudo experimental da geração da WLC na fibra fotônica no período em que o laser de Nd: YOV₄ ainda era utilizado como bombeio do oscilador.

4.3 Resultados: geração da WLC em fibras fotônicas

Conforme vimos anteriormente, o núcleo da fibra utilizada na geração da WLC tem aproximadamente 2 μm , o que dificultou a otimização do acoplamento de potência óptica do laser de bombeio ao núcleo da mesma utilizando o posicionador disponível. Uma porcentagem de acoplamento em torno de 30 % foi obtida, o que é

um fator limitante, pois o alargamento espectral é proporcional à potência óptica acoplada à fibra fotônica [17].

Um aspecto interessante que observamos durante os experimentos de geração do supercontínuo, foi o fato de um maior alargamento espectral e um espectro contínuo (sem buracos) serem obtidos na condição em que o pulso apresentava um espectro bem estreito se comparado à largura espectral usual dos pulsos *mode-locked* gerados pelo oscilador Ti:Safira.

Figura 27 – Espectros do bombeio, em escala linear (esquerda), e do supercontínuo, em unidades de decibéis (direita), obtido através da fibra fotônica.

Nestes dois resultados apresentados, a maior eficiência na geração da WLC, em termos de alargamento espectral, foi obtida para o bombeio centrado em 850 nm, o qual acreditamos ser o comprimento de onda de dispersão nula da fibra ao contrário do especificado pelo fabricante (790 nm). Esta afirmação é baseada no

fato de um alargamento mais eficiente ser obtido quando o comprimento de onda central do laser de bombeio coincide com o zero de dispersão da fibra fotônica, conforme já foi mostrado em diversos trabalhos referentes à geração de supercontínuo em fibras fotônicas [1].

Nos resultados apresentados na fig. 27 a largura espectral à meia altura é de 5 e 6 nm respectivamente, sendo que o valor usual desta largura pode chegar até 60 nm para o laser centrado em 790 nm. Para outros comprimentos de onda centrais esta largura é sempre inferior. Este estreitamento foi obtido utilizando a fenda para sintonização do espectro do laser de bombeio indicada na fig. 10, cuja largura e posição são controladas por meio de motores de passo. Através do controle da posição desta, fomos capazes de sintonizar o comprimento de onda central do laser, de modo a otimizar a geração da WLC, e através do controle de sua largura estudamos o comportamento do WLC em função da largura espectral do bombeio.

Na fig. 28 apresentamos um espectro do supercontínuo obtido na condição em que o pulso não tinha o seu espectro limitado pela fenda, tendo sua largura à meia altura um valor em torno de 20 nm.

Figura 28 – a) Espectros do bombeio em escala linear e b) espectros da WLC e bombeio em unidades de decibéis.

Os resultados apresentados na fig. 28 mostram que para o pulso com a largura espectral não limitada pela fenda, a WLC gerada apresenta uma estrutura totalmente diferente do caso em que o espectro do pulso era de apenas alguns nanômetros (5 a 6 nm). Nesta condição, como vimos pela fig. 27, foram obtidos espectros contínuos, sem a estrutura de picos vista na fig. 28.

Acreditamos que isto possa ser devido ao fato de nas duas condições (espectro do bombeio curto ou largo) o efeito não-linear predominante no alargamento ser diferente, o que acarretaria em diferentes formas do espectro da WLC gerada.

Capítulo 5 – Técnica de varredura-Z com luz branca supercontínua gerada em fibra fotônica

A técnica de varredura-Z surgiu originalmente em 1989 quando Sheik Bahae e colaboradores [18,36] desenvolveram uma técnica para determinação do índice de refração não-linear n_2 de um meio. Esta técnica se baseia no efeito de autofocalização (ou autodesfocalização) de um feixe laser ao passar por um meio que apresente o fenômeno da refração não-linear. A sensibilidade aliada a simplicidade experimental são duas características importantes desta técnica. Porém, seu principal aspecto consiste da possibilidade de determinar-se o índice de refração não-linear através de uma relação simples entre a variação da transmitância observada durante varredura da amostra ao longo da direção de propagação do feixe, e a distorção de fase nele induzida por n_2 , sem a necessidade de ajustes teóricos detalhados.

A técnica de varredura-Z também permite a determinação da não-linearidade absorptiva através de uma pequena modificação do aparato experimental original. Através desta modificação pode-se determinar o coeficiente de absorção não-linear por meio de uma relação simples entre a variação da transmitância observada durante a varredura da amostra ao longo da direção de propagação do feixe e alguns parâmetros conhecidos da amostra, além das características temporais e espaciais do feixe, sem necessidade de ajustes teóricos detalhados.

Neste capítulo inicialmente serão apresentados os aspectos teóricos e experimentais da técnica de varredura-Z refrativa e absorptiva assim como os detalhes experimentais da implementação da técnica de varredura-Z absorptiva utilizando a WLC gerada em fibra fotônica. Finalizando este capítulo, serão

apresentados os resultados obtidos na investigação do processo de absorção saturada no azocorante DR-13 utilizando a técnica implementada e, através destes resultados, a análise sobre a viabilidade da mesma como nova ferramenta para caracterização não-linear de materiais.

5.1 Técnica de varredura-Z

Um experimento de varredura-Z tradicional consiste em medir-se a potência transmitida pela abertura de uma íris quando um feixe com perfil transversal gaussiano atravessa uma amostra enquanto esta é transladada ao longo de seu eixo de propagação conforme mostra a fig. 29.

Figura 29 – Aparato experimental da técnica de varredura-Z

A eliminação de efeitos lineares no resultado da medida é feita através do cálculo da razão entre potência transmitida na posição z e potência transmitida quando a amostra se encontra longe do foco, onde não há a manifestação dos efeitos não-lineares. Esta razão é denominada transmitância normalizada e é expressa por $T(z) = P(z)/P(z_{\infty})$. Desta forma, o resultado obtido em uma medida é um

gráfico da transmitância normalizada em função da posição da amostra, conhecido como assinatura *Z-scan* (varredura-Z).

A íris é colocada no campo distante com intuito de detectar-se qualquer mudança no perfil do feixe devido à refração não-linear da amostra. O mecanismo através do qual esta mudança é detectada pode ser entendido considerando-se um meio do tipo Kerr com índice de refração não-linear $n_2 > 0$, que inicialmente está distante e a esquerda do plano focal da lente ($z < 0$) onde não há refração não-linear e portanto $T(z) = 1$. A dependência do índice de refração não-linear com a intensidade ($n = n_0 + n_2 I$) faz com que o feixe gaussiano induza um índice de refração no meio com perfil transversal semelhante ao seu perfil de intensidade, o que funciona como uma lente que focaliza o feixe. Este fenômeno é conhecido como autofocalização.

Figura 30 – Efeito da autofocalização sofrido por um feixe gaussiano devido à lente induzida na presença de um índice de refração não-linear positivo.

Desta forma, quando a amostra se aproxima pela esquerda do plano focal o aumento da intensidade do feixe acentua o efeito de autofocalização e o efeito da lente induzida na amostra se torna importante. A indução de uma lente positiva ($n_2 > 0$) a medida que a amostra se aproxima do plano focal faz com que o feixe seja

focalizado antes deste, fazendo com que a transmitância normalizada na abertura da íris diminua, como mostrado na fig. 31-b. Sob o plano focal ($z = 0$) a amostra age como uma lente muito fina no foco, não alterando a transmitância na íris. Ao passar do plano focal da lente ($z > 0$) o efeito de autofocalização tende a diminuir a divergência do feixe, aumentando assim a transmitância normalizada (fig. 31-c). À medida que se afasta mais do plano focal o efeito de autofocalização diminui em função da queda da intensidade do feixe e a transmitância normalizada tende ao seu valor na ausência da refração não-linear $T(z) = 1$.

Figura 31 – Efeito lente na técnica de varredura-Z normal no caso $n_2 > 0$.

Para o cálculo do valor de n_2 , utiliza-se a fase não-linear adquirida pelo feixe quando a amostra se encontra no foco. Um feixe com comprimento de onda λ e intensidade I_0 no foco, que percorre uma distância L em um meio que apresenta refração não-linear, adquire além do termo de fase comum, uma fase não-linear dada pela expressão:

$$\Delta\phi_0 = kn_2 I_0 L \quad (5.1)$$

com

$$I_0 = \frac{2P}{\pi w_0^2} \quad (5.2)$$

Onde $k = 2\pi / \lambda$, P é a potência do feixe e w_0 sua cintura no plano focal. Para não-linearidades de terceira ordem, as posições de máximo (pico) e mínimo (vale) da transmitância são simétricas em relação ao foco para valores pequenos de $|\Delta\phi_0|$, e a distância entre pico e vale, denominada Δz_{PV} , é dada aproximadamente por [18]:

$$\Delta z_{PV} = 1,7 z_0 \quad (5.3)$$

onde z_0 se relaciona com w_0 através da relação

$$z_0 = \frac{\pi w_0^2}{2} \quad (5.4)$$

Com o valor de Δz_{PV} obtido através da medida de varredura-Z, calcula-se o valor de w_0 e posteriormente de I_0 .

Através da curva de transmitância normalizada pode-se medir facilmente a diferença entre a transmitância normalizada máxima (pico) e mínima (vale), ΔT_{PV} , estando esta grandeza relacionada com a fase não-linear $|\Delta\phi_0|$ adquirida no foco, através da relação dada por [18]:

$$\Delta T_{PV} = 0,406(1 - S)^{0,25} |\Delta\phi_0| \quad \text{para} \quad |\Delta\phi_0| \leq \pi \quad (5.5)$$

onde S é denominada abertura da íris, sendo dada pela razão entre a potência transmitida pela íris e a potência incidente na mesma quando $T(z) = I$.

Sendo assim, a partir de I_0 e do valor medido para ΔT_{PV} , utilizamos as eq. (5.1) e eq. (5.5) para determinarmos o valor de n_2 , sendo este dado por [36]:

$$n_2 = \frac{\Delta T_{PV} \cdot \lambda}{2\pi \cdot 0,406(1-S)^{0,25} \cdot I_0 \cdot L} \quad (5.6)$$

Esta equação é válida para o caso em que a potência do laser é constante no tempo. Para o caso de um laser pulsado com perfil temporal gaussiano, supondo que a mudança do índice de refração seja instantânea, teremos n_2 dado por

$$n_2 = \frac{\Delta T_{PV} \cdot \lambda \cdot \sqrt{2}}{2\pi \cdot 0,406(1-S)^{0,25} \cdot I_0 \cdot L} \quad (5.7)$$

Desta forma, o valor de n_2 pode ser obtido de uma maneira relativamente simples dada a simplicidade do aparato experimental envolvido, e pelo fato de não haver a necessidade de ajustes teóricos detalhados, o que constitui o grande mérito da técnica de varredura-Z.

5.2 Técnica de varredura-Z absorptiva

A sensibilidade da técnica de varredura-Z à refração não-linear deve-se inteiramente à presença da íris, de tal forma que sua remoção faz com que o efeito não possa ser observado. Contudo, com a remoção da íris e a focalização de toda a potência no detector, a técnica de varredura-Z será sensível à absorção não-linear. Desta forma, esta pode ser caracterizada em um experimento de varredura-Z sem a íris. Esta extensão da técnica de varredura-Z normal é conhecida como varredura-Z absorptiva.

Figura 32 – Técnica de varredura-Z absorptiva: retirada da íris elimina a sensibilidade da técnica a efeitos refrativos permitindo a caracterização da absorção não-linear.

5.2.1 Absorção saturada: aspectos teóricos

O fenômeno da absorção saturada descrita anteriormente na seção 1.5.1 é constituída por um efeito não-linear relacionado a população de estados excitados e pode ser monitorada através de equações de taxa que descrevem todas as transições envolvidas. A evolução temporal da população de um estado excitado pode ser descrita pela equação de taxa, [37], dada por:

$$\frac{dn_e(t)}{dt} = \frac{-n_e(t)}{\tau} + (1 - n_e(t)) \frac{\sigma(\omega)I}{\hbar\omega} \quad (5.8)$$

onde $\sigma(\omega)$ é a seção de choque para a absorção de um fóton, $\hbar\omega$ é a energia do fóton, e τ é o tempo de relaxação do estado excitado. A grandeza $\sigma(\omega)I/\hbar\omega$ descreve a taxa de transição via absorção de um fóton do estado fundamental para o estado excitado. A solução dessa equação é dada por

$$n_e(t) = \frac{\sigma(\omega)}{\hbar\omega} e^{-t/\tau} \int_{-\infty}^{t'} I(t') e^{t'/\tau'} dt' \quad (5.9)$$

onde $I(t)$ é a intensidade da luz em função do tempo e $\tau' = \tau/(1 + I/I_{sat})$, com $I_{sat} = \hbar\omega/\sigma\tau$ sendo a intensidade de saturação do meio, a qual ocorre conforme o estado de menor energia é despopulado [25,26]. A evolução temporal das populações de cada estado fornece um coeficiente de absorção dinâmico do material. Supondo que um material que apresente dois estados excitados possa ser representado por um sistema de três níveis como mostrado na fig. 33.

Figura 33 – Representação esquemática da dinâmica populacional entre diferentes estados de um material.

Num material representado por este sistema de três níveis o coeficiente de absorção pode ser escrito como

$$\alpha = N_0(n_0\sigma_{01} + n_1\sigma_{12}) \quad (5.10)$$

onde N_0 é o número de moléculas por unidade de volume e σ_{01} e σ_{12} são as seções de choque de absorção de um fóton referentes respectivamente à transição do estado fundamental para o primeiro excitado, e deste para o segundo excitado. Desta forma, a intensidade de saída I_s para um feixe laser que incide com intensidade I_s em uma amostra de comprimento L , pode ser descrita pela Lei de Beer, $dI/dz' = -\alpha(I)I$, com $\alpha(I)$ sendo equivalente a $\alpha(t)$. Sendo assim, a intensidade transmitida, I_s , pode ser escrita como

$$I_s(t) = I_0 \exp \{ (-N_0 L [n_0(t)\sigma_{01} + n_1(t)\sigma_{12}]) \} \quad (5.11)$$

Como dissemos anteriormente, o efeito da absorção saturada está relacionado à dinâmica populacional de estados excitados, e pode ser descrito através de equações de taxa acopladas que descrevem a evolução temporal das populações dos estados envolvidos. Para o caso de um material representado por um sistemas de três níveis como o mostrado na fig. 33 este sistema de equações é:

$$\frac{dn_0(t)}{dt} = -n_0(t)W_{01} + \frac{n_1(t)}{\tau_{10}} \quad (5.12)$$

$$\frac{dn_1(t)}{dt} = n_0(t)W_{01} - \frac{n_1(t)}{\tau_{10}} - n_1(t)W_{12} + \frac{n_2(t)}{\tau_{21}} \quad (5.13)$$

$$\frac{dn_2(t)}{dt} = n_1(t)W_{12} - \frac{n_2(t)}{\tau_{21}} \quad (5.14)$$

onde n_i são as frações de moléculas no estado i , o termo W_{ij} constitui a taxa de transição do estado S_i para S_j e τ_{ij} representa o tempo de vida do estado i . A taxa de transição W_{ij} depende da seção de choque de absorção de um fóton entre os dois estados e é dada por

$$W_{ij} = \sigma_{ij} I / \hbar \omega \quad (5.15)$$

Através da solução numérica do sistema de equações de taxa acopladas é possível descrever o efeito da absorção saturada alterando os valores das seções de choque e dos tempos de vida.

A absorção saturada, no caso de um sistema de três níveis, ocorre devido à seção de choque de absorção de um fóton do estado fundamental, σ_{01} , ser maior que a do estado excitado σ_{12} . A grande transferência de população do estado fundamental para o primeiro estado excitado, devido a interação do meio com um campo óptico intenso, faz com que fração da população total no primeiro estado excitado, n_1 , se torne comparável à fração no estado fundamental n_0 . Desta forma, começa a ocorrer transferência de população do estado S_1 para S_2 , o que acarreta na diminuição do coeficiente de absorção, dado o menor valor da seção de choque para esta transição em relação a do estado S_0 para S_1 .

Através da solução numérica das equações de taxa juntamente com a determinação experimental da mudança da absorção, quando a amostra é submetida a uma alta intensidade óptica através da varredura-Z absorptiva, o valor da seção de choque de absorção de um fóton de estado excitado, σ_{12} , pode ser determinado.

5.2.2 Técnica de varredura-Z absorptiva: montagem experimental

A caracterização não-linear de uma amostra, em um largo intervalo espectral, por meio da técnica de varredura-Z absorptiva geralmente é feita através da sintonização do comprimento de onda do feixe laser de pulsos ultracurtos em um amplificador óptico paramétrico (*Optical Parametric Amplifier* -OPA) [7,8]. Por meio de vários processos paramétricos de conversão de frequências o comprimento de onda do laser usado na caracterização não-linear pode ser sintonizado em um largo intervalo espectral.

Figura 34 – Montagem experimental de uma medida de varredura-Z para investigação da absorção não-linear.

A potência transmitida pela amostra é monitorada à medida que esta é transladada ao longo do eixo z , passando pela posição $z = 0$ onde o feixe laser é focalizado. Da mesma forma que na varredura-Z original, a grandeza importante a ser medida é a transmitância normalizada $T(z) = P(z)/P(z_\infty)$. Caso o material manifeste o efeito da absorção não-linear, onde o coeficiente de absorção é acrescido de um termo dependente da intensidade incidente ($\alpha = \alpha_0 + \alpha_2(I)$), haverá uma variação da potência transmitida com a posição z e a transmitância normalizada é alterada à medida que a amostra passa pelo foco, tal como ilustrado na fig. 35.

Figura 35 – Comportamento da transmitância normalizada em uma medida de varredura-Z para investigação da absorção não-linear.

A manifestação da absorção não-linear ocorre através da mudança na transmitância normalizada à medida que a amostra se aproxima do foco. Um aumento da transmitância na região focal caracteriza o fenômeno da absorção saturada, enquanto um decréscimo está associado a absorção saturada reversa.

Através das curvas de transmitância normalizada, obtidas através da varredura-Z absorptiva, ambos fenômenos podem ser quantificados pelo ajuste teóricos das mesmas. Tais ajustes são feitos utilizando a eq. (5.11), que descreve a intensidade transmitida pela amostra na presença de absorção de estado excitado, em conjunto com a solução numérica do sistema de equações de taxa (eq. (5.12) e (5.14)). Este tratamento tem sido muito utilizado tendo apresentado resultados satisfatórios que podem ser encontrados na literatura [20].

5.3 Técnica de varredura-Z com luz branca supercontínua gerada em fibra fotônica

A determinação do espectro da não-linearidade através da técnica de varredura-Z absorptiva utilizando um OPA, como descrito na seção anterior, se dá através da realização de uma série de medidas, para que seja coberto um intervalo espectral considerável a ponto de se poder inferir algo sobre o comportamento espectral desta não-linearidade.

A implementação proposta em nosso trabalho consiste da utilização da WLC gerada em uma fibra fotônica como a fonte laser na caracterização não-linear de materiais orgânicos. A motivação para realização deste estudo se deu pelos resultados satisfatórios obtidos com a utilização da WLC gerada em água na técnica de varredura-Z [38]. As principais vantagens da utilização da WLC frente a técnica convencional são a determinação do espectro da não-linearidade em uma única medida, e maior resolução espectral, pois no OPA o comprimento de onda é geralmente sintonizado de 10 em 10 nm para que a medida seja feita em um intervalo considerável.

5.3.1 Montagem experimental

O aparato experimental da técnica implementada é análogo ao da técnica de varredura-Z absorptiva convencional (fig. 34), com a substituição do OPA pela fibra fotônica bombeada diretamente pelo laser de Ti:safira. A não necessidade de um estágio de amplificação constitui uma vantagem em relação a técnica convencional (OPA), e à com WLC gerada em água.

Figura 36 – Montagem experimental para medida de varredura – Z absorptiva com WLC gerada em fibra fotônica.

O espectro do feixe transmitido pela amostra após o bombeio com a WLC gerada na fibra fotônica é medido por um espectrômetro (*Ocean Optics USB 2000*) em função da posição z da amostra em relação ao foco. Em nosso experimento foi utilizada uma lente com distância focal de 10 cm para focalização do feixe da WLC na amostra, tendo sido este previamente colimado por uma objetiva (40 x) na saída da fibra fotônica.

A amostra é movida através de um estágio de translação acoplado a um motor de passo controlado via hardware por uma interface computacional feita em LabVIEW 7.5. Cada passo do motor corresponde a um deslocamento de 0,27 mm sendo o percurso total de aproximadamente 70 passos (18.9 mm).

5.3.2 Resultados e discussões

Para verificar a viabilidade da técnica, o fenômeno da absorção saturada foi investigado no azocorante DR13 cuja estrutura química é apresentada na fig. 37 juntamente com seu espectro de absorção.

Figura 37 – a) Estrutura molecular do azocorante DR-13, b) Absorção no visível do DR13 dissolvido em metanol ($8,5 \cdot 10^{16}$ moléculas / cm^3) .

A forte absorção apresentada no visível entre 400 e 600 nm com um máximo em 500 nm é devida a transição $\pi - \pi^*$ [30].

Para investigação da absorção saturada no regime ressonante é necessário que a WLC cubra a maior parte possível do espectro de absorção linear da amostra tal como o espectro apresentado da WLC na fig.38.

Figura 38 – Espectro da WLC incidente (azul) e transmitida (vermelho), longe do foco, por uma cubeta com a solução do DR13.

A WLC apresentada na fig.38 foi utilizada na medida de varredura-Z realizada numa solução do azocorante DR13 dissolvido em metanol ($8,5 \cdot 10^{16}$ moléculas / cm^3) cujo resultado direto é apresentado na fig.39 juntamente com a transmitância normalizada em função do comprimento de onda. Como explicado na seção anterior, o espectro da WLC transmitida pela solução de DR13 foi adquirido em função da posição z da amostra em relação ao foco ($z = 0$).

Figura 39 – a) Espectro da WLC transmitido pela cubeta com a solução do DR13 em função sua posição em relação foco ($z = 0$). b) Transmitância normalizada em função do comprimento de onda e da posição z em relação ao foco ($z = 0$).

A potência transmitida pela amostra aumenta conforme esta se aproxima do foco, onde atinge um valor máximo, decaindo posteriormente ao se afastar do mesmo. Este comportamento, como vimos em seções anteriores, caracteriza a presença do fenômeno da absorção saturada.

Durante a realização das medidas foi necessária a redução da potência da WLC incidente na amostra devido a presença de um forte efeito de auto-desfocalização, o que fazia com que parte do feixe não fosse captado pelo espectrômetro, distorcendo o resultado da medida. Foi possível reduzir a potência da WLC incidente na amostra até um nível em que a auto-desfocalização não distorcesse o resultado da medida e ainda fosse possível a observação do efeito de absorção saturada.

Uma grandeza importante para a análise tanto qualitativa quanto quantitativa do resultado de uma medida de varredura-Z do tipo absorptiva, é a curva da transmitância normalizada da amostra na posição focal em função do comprimento

de onda. Através desta curva têm-se uma visualização direta da variação máxima da transmitância em função do comprimento de onda incidente, ou seja, do comportamento espectral da absorção não-linear. Através da medida apresentada na fig. 39, onde observou-se a presença da absorção saturada, foi obtida a curva da transmitância normalizada apresentada na fig. 40.

Figura 40 – Transmitância normalizada da amostra no foco em função do comprimento de onda incidente.

A curva da transmitância normalizada da solução de DR13 segue o mesmo comportamento do seu espectro de absorção, como pode ser visto pela fig. 40 onde também foi graficada a absorbância da amostra no intervalo espectral considerado.

Sabe-se de trabalhos presentes na literatura, [20,30], que a seção de choque de absorção do primeiro estado excitado do DR-13, $\sigma_{12}(\lambda)$, é praticamente nula neste intervalo espectral, portanto a absorção total do material depende apenas da fração de população no estado fundamental, n_0 . Sendo assim, sendo assim o efeito da

variação da transmitância segue o perfil do espectro da absorção linear devido a transição $\pi \rightarrow \pi^*$. Na fig. 41 é apresentado o ajuste teórico da curva de transmitância normalizada para um comprimento de onda selecionado na medida apresentada na fig. 38 utilizando o modelo baseado na solução das equações de taxa, como descrito na seção 5.2.1. Este ajuste foi feito considerando $\sigma_{12}(\lambda) = 0$ nas equações de taxa (eq. 5.12 e 5.13). O programa para o ajuste da curva foi feito na linguagem *LabVIEW* 7.5.

Figura 41– Ajuste teórico da curva de transmitância normalizada em 510 nm obtida em uma varredura-Z absorptiva utilizando a WLC gerada em fibra fotônica. O ajuste é feito através da solução do sistema de equações de taxa para um sistema de três níveis com $\sigma_{12}(\lambda) \approx 0$.

Uma boa concordância entre o ajuste teórico e a curva experimental foi observada como mostra a fig. 41, indicando a confiabilidade da aplicação do modelo baseado no sistema de equações de taxa na descrição do efeito da absorção saturada

Devido a própria natureza da WLC, os parâmetros necessários para determinação de exata de sua intensidade em função do comprimento de onda, são de difícil determinação. Por exemplo, na maioria das vezes não se sabe exatamente a duração nem o *chirp* do pulso de WLC, pois são difíceis de serem medidos. No entanto, mesmo sem o conhecimento desses parâmetros podemos usar a técnica de varredura-Z com WLC sem problemas caso seja usada uma amostra de calibração, cujos parâmetros não-lineares são bem conhecidos. Ou seja, podemos obter as propriedades não-lineares de amostras desconhecidas por comparação, aproveitando apenas da larga banda espectral da WLC que nos permite determinar de maneira precisa a forma do espectro da não-linearidade.

A determinação da magnitude da não-linearidade fica prejudicada, mas não sua distribuição espectral. No entanto, fizemos um teste para averiguar a ordem de grandeza da potência da luz branca utilizada. Usando os parâmetros conhecidos do DR13 encontrada na literatura [20, 30] fizemos uma estimativa da intensidade típica para o feixe de luz branca que efetivamente interagiu com a nossa amostra. Do ajuste teórico da curva de transmitância normalizada utilizando o modelo de equações de taxa (fig. 41) obtivemos uma potência média da WLC igual a 0,7 mW. Este valor é bastante razoável com relação à nossa expectativa de potência da WLC que efetivamente interagiu com a amostra, uma vez que apenas parte do espectro do feixe de WLC foi absorvida pela amostra. Baseado no espectro de absorção da solução de DR13 e do espectro total da WLC (largura: ~ 1000 nm), nossa estimativa é que aproximadamente 10 % da luz incidente foi absorvida pela amostra. Considerando que a parcela da potência da WLC que utilizamos durante as medidas foi de 6-7 mW, ou seja, 10 % desta seria da ordem de 0,7 mW. Desta forma, a

potência média obtida da simulação está de acordo com os valores de potência da WLC incidentes na amostra utilizados durante as medidas.

Conclusões e perspectivas

Nesta dissertação foi apresentado um novo sistema experimental para a determinação do espectro de absorção não-linear de forma rápida usando luz branca supercontínua (WLC) gerada numa fibra fotônica. Usamos uma fibra fotônica comercial, bombeada por um oscilador laser de Ti:safira para geração da luz branca, e usamos a técnica de varredura-Z de modo a ter um sistema simples e compacto. Apesar de o tempo ter sido exíguo para um estudo mais amplo e de mais amostras não-lineares, visto que muito tempo foi gasto no ajuste e estabilização do laser de bombeio da fibra, obtivemos resultados promissores que indicam a viabilidade do sistema.

Como principais observações deste estudo, podemos destacar:

- (1) A implementação e caracterização de um sistema usando oscilador laser de Ti:safira, fibra fotônica e técnica de varredura-Z foi obtida.
- (2) A geração de WLC na fibra fotônica é bastante robusta, mas depende fortemente da condição de estabilidade do laser de bombeio, ou seja, do oscilador laser de Ti:safira.
- (3) Foi possível obter um espectro de luz branca no intervalo de 400 nm a 1000 nm.
- (4) A técnica de varredura-Z usando WLC é adequada para obtenção do espectro de não-linearidades absorcivas ressonantes intensas, de forma rápida e precisa.
- (5) A determinação do espectro de absorção não-linear de uma amostra de DR13 foi feita com sucesso. Um modelo usando um

diagrama de três níveis pode ser usado para explicar os resultados experimentais.

Esse estudo permite que trabalhos futuros possam ser feitos para melhorar o sistema experimental. A estabilidade da luz branca é crucial para que a determinação do espectro não-linear seja mais confiável. Nesse sentido devemos melhorar a estabilidade do sistema de acoplamento de luz nas fibras e usar barreiras para diminuir a corrente de ar nos caminhos de propagação da luz, por exemplo.

Com a melhoria da estabilidade da luz branca espera-se que possam ser medidas além de não-linearidades absorptivas mais fracas, mas também, outras não-linearidades ressonantes ou não ressonantes, tais como, não-linearidades refrativas e absorção de dois fótons.

Referências

- [1] BOYD, R. W. **Nonlinear Optics**. San Diego: Academic Press Inc., 1992.
- [2] BALDWIN, G.C. **An Introduction to Nonlinear Optics**. Boston: Plenum Press Inc., 1969.
- [3] Zyss, J. **Molecular Nonlinear Optics: Material, Physics and Devices**. New York: Academic Press Inc., 1994.
- [4] Sutherland, R.L. **Handbook of Nonlinear Optics**. Basel: Marcel Dekker Inc., 2003.
- [5] Mukamel, S. **Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy**. Oxford: Oxford University Press., 1999.
- [6] SHEN, Y. R. **Principles of Nonlinear Optics**. New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 1984.
- [7] Cerullo, G; De Silvestri; S **Ultrafast optical parametric amplifiers**. Review of Scientific Instruments, v.74, n.1, 2003
- [8] Ross, I. N. et al. **The prospects for ultrashort pulse duration and ultrahigh intensity using optical parametric chirped pulse amplifiers**. Optics Communications, v.144, n.1-3, p.125-133, 1997.
- [9] SPENCE, DE; KEAN, PN; SIBBETT, W. **60-fsec pulse generation from a self-mode-locked Ti:Sapphire laser**, Optics Letters, v.16, n.4, p.42-44, 1991.
- [10] Asaki. M.T. et al. **Generation of 11-fs pulses from a self-mode-locked Ti:sapphire laser**. Optics Letters, v.18, n.12, p.977-979, 1993.
- [11] Zhou, J. et al. **Generation of 21-fs millijoule-energy pulses by use of Ti:sapphire**, Optics Letters, v.19, n.2, p.126-128, 1994.
- [12] Backus, S. et al. **Ti:sapphire amplifier producing millijoule-level, 21-fs pulses at 1 kHz**. Optics Letters, v.20, n.19, p.2000-2002, 1995

- [13] Backus, S. et al, **High power ultrafast lasers**. Review of Scientific Instruments, v.69, n.3, 1998.
- [14] Alfano, R.R., The supercontinuum laser source: Fundamentals and updated references. New York: Springer, 2006.
- [15] RUSSEL, P. ST. J. Photonic crystal fibers. **Science**, v.299, n.5605, p.358-360, 2003.
- [16] BIRKS, T. A.; KNIGHT, J. C.; RUSSEL, P. ST. J. Endlessly Single-Mode Photonic Crystal Fiber. **Optics Letters**, v.22, n.13, p.961–963, 1997
- [17] DUDLEY, J. M.; GENTY, G.; COEN, S. Supercontinuum Generation in Photonic Crystal Fiber. **Review Modern Physics**, v.78, n.4, p.1135-85, 2006.
- [18] SHEIK-BAHAE, M. et al. Sensitivity Measurement of Optical Nonlinearities Using Single Beam. **IEEE J. Quantum Electron**, v.26, n.4, p.760-769, 1990.
- [19] Oliveira, S.I. et al. **Two-photon absorption cross-section spectrum of a π -conjugated polymer obtained using the white-light continuum Z-scan technique**. Applied Physics Letters, v.88, n.2, 021911, 2006.
- [20] DE BONI, L. **Não-linearidades ópticas em azocompostos**. 2004. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo – Instituto de Física de São Carlos, 2004.
- [21] FRANKEN, P. A. et al. Generation of optical harmonics. **Physical Review Letters**, v.7, n.4, p.118-9, 1961.
- [22] FOWLES, G. R. **Introduction to Modern Optics** . New York: Dover Publications Inc., 1989.
- [23] PRASAD, P. N.; WILLIAMS, D. J. **Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers**. New York: Wiley-Interscience Inc., 1991.

- [24] YARIV, A. **Quantum Electronics**. New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 1986.
- [25] BOYD, R. W. **Nonlinear Optics**. San Diego: Academic Press Inc., 1992.
- [26] BALDWIN, G.C. **An Introduction to Nonlinear Optics**. Boston: Plenum Press Inc., 1969.
- [27] Nalwa, H.S.; Miyata, S., **Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers**. Boca Raton: CRC Press, 1997.
- [28] DE BONI, L. **Propriedades Ópticas de Tetrâmeros de Anilina em Solução**. 2000. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo – Instituto de Física de São Carlos, 2000.
- [29] JIANG, X.L. et al.. **Applied Physics Letters**, v.68, n.19, p.3629-31, 1996.
- [30] MENDONÇA, C.R. et al. Dynamic Nonlinear Optical Properties in DR13 – Chloroform Solution. **Synthetic Metals**, v.121, n.1 p.1489-1490, 2001.
- [31] TREBINO, R. **Frequency Resolved Optical Gating: The Measurement of Ultrashort Laser Pulses**. Boston: Kluwer Academic, 2000
- [32] AGRAWAL, G.P. **Nonlinear Fiber Optics**. San Diego: Academic Press Inc., 2001.
- [33] Kim, K.S. et al. **Measurement of the nonlinear index of silica-core and dispersion-shifted fibers**. Optics Letters, n.19, v.4, p.257-259, 1994.
- [34] HAURI, C. et al. Generation of intense few-cycle laser pulses through filamentation – parameter dependence. **Optics Express**, v.13, n.19 p.7541-7547, 2005.
- [35] KÄRTNER, F.X. **Few-cycle Laser Pulse Generation and its Applications**. New York: Springer, 2004.

- [36] SHEIK-BAHAE, M.; SAID, A. A.; VAN STRYLAND, E. W. High Sensitivity Single Beam n_2 Measurements. **Optics Letters**, v.14, n.17, p. 955-957, 1989.
- [37] PANG, Y.; SAMOC, M.; PRASAD, P. N. Third-Order Nonlinearity and Two-Photon-Induced Molecular Dynamics: Femtosecond Time-Resolved Transient Absorption, Kerr Gate, and Degenerate Four-Wave Mixing Studies in Poly (p-phenylene vinylene)/Sol-Gel Silica Film. **The Journal of Chemical Physics**, v.94, n.8 p.5282-5890, 1991
- [38] DE BONI, L. et al. Nonlinear Absorption Spectrum of Ytterbium Bis-Phthalocyanine Solution Measured by White-Light Continuum Z-scan Technique. **Chemical Physics Letters**, v.419, n.5, p.417– 420, 2006.