UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Otimização de pulsos ultracurtos via absorção de dois fótons.

Daniel Luiz da Silva

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

Orientador: Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça

São Carlos
2005

**Aos meus pais por tudo e aos
meus irmãos por simplesmente
acreditarem.**

Agradecimentos

Agradeço a Deus pelo presente da vida, por ter me dado saúde para desfrutar plenamente desse presente e por poder fazer isto ao lado de pessoas tão especiais.

Ao professor Dr. Cleber Renato Mendonça pela orientação, apoio e amizade. Pelas conversas nos momentos de incerteza, por sua maneira simples e justa de lidar com as pessoas e por saber respeitar a todos. Enfim, agradeço pelo seu trabalho de orientação no sentido mais amplo da palavra.

Ao Dr. Lino Misoguti pela amizade, pelos ensinamentos do dia a dia de trabalho no laboratório, pelas sugestões durante o desenvolvimento desse trabalho e pela colaboração quanto à discussão dos resultados obtidos. Sua contribuição foi de suma importância para a realização desse trabalho.

Ao professor Dr. Sérgio Carlos Zílio pela amizade, sugestões e discussões durante o desenvolvimento desse trabalho.

À minha família por sempre me apoiar de forma incondicional. Ao meu pai Luiz pela luta para criar seus filhos e a minha mãe Vera (Lúcia) pela forma com que se doou a eles. Ao meu irmão Willian, minha irmã Danielli e meu cunhado Fábio, por acreditarem, muitas vezes até mesmo mais do que eu, em minha capacidade.

A minha avó Joana (minha velhinha), minhas tias e tios, primos e primas, pelo incentivo, apoio e carinho que recebo deste sempre.

Ao amigo Angelo, companheiro de república no primeiro ano, pela amizade, pelas conversas sérias ou descontraídas de final de dia daquele ano e por sua cumplicidade durante estes últimos anos. Agradeço também pelo carinho da sua família, pelo pãozinho caseiro (hummm!!!) enviado toda semana pelos seus pais, Sr. Aparecido (Cidão) e Sra Dirce, e a sua namorada Célia pela amizade.

Ao amigo Newton, companheiro de república no segundo ano, pela amizade, pelas palavras certas nos momentos difíceis, e por todo seu cuidado de um irmão mais velho para comigo. Agradeço também pelo carinho recebido de sua esposa Luana e seu pai Sr. Barbosa, pessoas finíssimas.

Ao amigo Marcos Roberto Cardoso (Simão), companheiro de sala no grupo Fotônica e também de turma de graduação, pela amizade, companheirismo e por sua paciência para comigo (desliga isso aí!!!). Agradeço também a sua namorada Carla pela amizade.

Aos colegas e amigos de grupo, Dr. Leonardo, Dr. Newton, Dr. Samuel, professor Dr. Ilde Guedes, Paulo Franzen, Ubaldo, Marcos, Jonathas, Paulo Henrique, Alessandra, Leandro, Fábio, Jairo, Danilo, Vinicius e Gilberto (Ferrugem), pela amizade e agradável convívio.

Aos colegas e amigos do instituto, Angelo, Mário, Valtinho, Edmir, Ana Paula, Bruna, Harrison, Guilherme, Daniel Vieira, Felipe Pavinatto, Valtencir (Xuxa), Leandrinho, Renato, Fabinho, Lucas, David, Júnior, Higor, Chicão, Valdir, Guilherme (Blane), Fernando (Pirata), Mariana e Daniel (Crusty), pela amizade e momentos de descontração.

Aos amigos Adriano, Welliton (Tom), Jairo, Felipe (Nhão), Jean, Adriano (Pitxú), André, Fernando Garcia, Diego, Márcio, Wellington (Ling), Fabinho, Rodrigo, Henrique, Guilherme (Gui), Luiz Fernando, Flávinho, Andreza, Ágata, Débora, Sabrina, Milena, Paulinha, William, Sônia, Eliane, Beth, Aline, Marisa e Renato, pela amizade de longa data e pela compreensão e paciência que tiveram comigo nesses últimos anos.

As famílias Demarchi, Bortolotti e Murbach que sempre me tiveram como mais um membro da família. Tenho-as como uma extensão da minha própria família.

Aos técnicos do grupo Fotônica, André e Ayrton, pela amizade e pelo apoio no laboratório.

Ao pessoal da seção de pós-graduação, Wladerez, Cris e Samira, pelo sempre simpático atendimento e pelos serviços prestados.

Às funcionárias da biblioteca do IFSC pelo atencioso e eficiente atendimento.

Aos professores Ricardo Rego Bordalo Correia e Paulo Barbeitas Miranda pelas correções, comentários e proveitosas sugestões que vieram a adicionar para a versão final dessa dissertação.

A todas as pessoas cujos nomes não constam nesta lista, mas que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho.

À FAPESP pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
INTRODUÇÃO.....	1
Capítulo 1 – Introdução à Óptica Não Linear.....	7
1.1 Introdução.....	7
1.2 Interação da luz com a matéria.....	7
1.3 Propagação da luz através de um meio óptico.....	10
1.4 O modelo de oscilador harmônico para processos ópticos lineares.....	12
1.5 Meio óptico não linear.....	16
1.6 O modelo de oscilador não-harmônico para processos ópticos não lineares.....	19
1.7 Não linearidades ópticas em materiais orgânicos.....	21
1.7.1 Absorção de dois fótons (A2F).....	24
1.7.2 Não linearidade refrativa.....	26
Capítulo 2 – Introdução aos pulsos ultracurtos.....	28
2.1 Introdução.....	28
2.2 Geração de pulsos ultracurtos.....	28
2.3 Dispersão da velocidade de grupo (GVD).....	32
2.4 Efeito Kerr óptico.....	34
2.4.1 Automodulação de fase.....	35

2.4.2 Autofocalização.....	38
Capítulo 3 – Montagem do sistema de pulsos ultracurtos.....	40
3.1 Introdução.....	40
3.2 Cavidade laser.....	40
3.3 Oscilador laser Ti:Safira.....	42
3.4 Meio ativo Ti:Safira.....	43
3.5 Sistema de compressão intracavidade.....	44
3.6 <i>Kerr lens mode-locking (KLM)</i>	46
3.7 Caracterização básica do sistema de pulsos ultracurtos.....	49
3.8 Implementação da técnica de formatação de pulsos.....	52
3.9 Programa de análise e interface.....	53
Capítulo 4 – Estudo da FE2F e sua aplicação na otimização de pulsos ultracurtos.....	59
4.1 Introdução.....	59
4.2 Fluorescência excitada via absorção de dois fótons (FE2F).....	60
4.3 Otimização do processo FE2F.....	63
4.4 Otimização de pulsos ultracurtos via FE2F.....	69
4.4.1 Introdução.....	69
4.4.2 Largura temporal e espectral de pulsos ultracurtos.....	69
4.4.3 Autocorrelação de pulsos ultracurtos.....	71
4.4.4 Montagem da técnica de autocorrelação.....	72
4.4.5 Resultados experimentais.....	74

Capítulo 5 – Otimização de pulsos ultracurtos via varredura-Z absorciva.....	85
5.1 Introdução.....	85
5.2 Montagem experimental da técnica de varredura-Z.....	86
5.3 Análise teórica da técnica de varredura-Z.....	91
5.3.1 Refração não linear.....	91
5.3.2 Absorção não linear.....	94
5.4 Resultados experimentais.....	97
 Capítulo 6 – Otimização de pulsos ultracurtos via efeito lente térmica...	104
6.1 Introdução.....	104
6.2 Efeito térmico.....	105
6.3 Montagem da técnica de varredura-Z eclipsante.....	107
6.4 Montagem experimental da técnica de otimização de pulsos ultracurtos via efeito lente térmica.....	109
6.5 Resultados experimentais.....	110
 Capítulo 7 – Conclusões e perspectivas.....	117
 Referências Bibliográficas.....	120

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Comportamento das partes real (curva superior) e imaginária (curva inferior) do índice de refração complexo n_c .

Figura 1.2: Esquema ilustrativo de uma estrutura conjugada.

Figura 1.3: Modificação da distribuição de cargas para uma estrutura conjugada.

Figura 1.4: Estrutura molecular dos compostos orgânicos utilizados.

Figura 1.5: Diagrama de níveis de energia para absorção de dois fótons. As linhas contínuas representam níveis reais do material, e a linha pontilhada representa um nível virtual.

Figura 2.1: Diagrama dos modos de uma cavidade livre (a), largura de ganho do meio ativo (b) e o espectro resultante devido à limitação imposta pela largura de ganho $\Delta\nu_g$ (c).

Figura 2.2: Distribuição das componentes espectrais de um pulso: (a) varredura de frequência positiva e (b) varredura de frequência negativa.

Figura 2.3: Novas frequências criadas no espectro do pulso durante sua propagação pelo meio com n_2 positivo.

Figura 2.4: Efeito de autofocalização em um meio com n_2 positivo.

Figura 3.1 (a): Cavidade convencional.

Figura 3.1 (b): Cavidade dobrada.

Figura 3.2: Estruturas de níveis e os espectros de absorção e emissão para o cristal de Ti:Safira.

Figura 3.3: Sistema de compressão de pulsos de quatro prismas.

Figura 3.4: Efeito absorvedor saturável rápido na cavidade laser utilizando uma fenda.

Figura 3.5: Oscilação dos modos transversais de operação do oscilador laser *Kerr lens mode-locking* (KLM) e o perfil transversal do feixe laser em cada regime de operação: (a) modo *mode-locking* e (b) modo *CW*.

Figura 3.6: Espectra da emissão do oscilador de Ti: Safira para operação em *CW* e *mode-locking* (ML).

Figura 3.7: Seqüência de pulsos produzidos pelo oscilador de Ti: Safira.

Figura 3.8: Diagrama do sistema de formatação de pulsos pelo uso de espelho deformável.

Figura 3.9: Representação esquemática de um processo de cruzamento de genes num AG usando codificação binária.

Figura 3.10: Representação esquemática de uma mutação em um único ponto para um AG usando codificação binária.

Figura 3.11: Fluxograma básico de um AG.

Figura 4.1: Espectro de absorção para uma solução de fluoresceína em metanol.

Figura 4.2: Espectro da FE2F em uma solução de fluoresceína em metanol.

Figura 4.3: Dependência da intensidade da FE2F com a potência do feixe de excitação. A linha sólida representa o ajuste obtido com uma função potência (inclinação 2,2).

Figura 4.4 (a): Espectro de absorção para uma solução de MEH-PPV em clorofórmio.

Figura 4.4 (b): Espectro de absorção para uma solução de fluoresceína em metanol.

Figura 4.5 (a): Processo de otimização da FE2F realizado para o MEH-PPV.

Figura 4.5 (b): Processo de otimização da FE2F realizado para a fluoresceína.

Figura 4.6 (a): Espectros da FE2F para o MEH-PPV.

Figura 4.6 (b): Espectros da FE2F para a fluoresceína.

Figura 4.7 (a): Espelho deformável desligado (plano).

Figura 4.7 (b): Espelho deformável na melhor configuração encontrada pelo AG.

Figura 4.8: Efeito do parâmetro número de pontos de cruzamento sobre o desempenho do AG.

Figura 4.9: Evolução do processo de otimização da FE2F do MEH-PPV a partir de população iniciais com diferentes quantidades de cromossomos: (a) 50, (b) 100, (c) 200 e (d) 400.

Figura 4.10: Montagem experimental utilizada na técnica de autocorrelação.

Figura 4.11: Espectro do pulso laser ultracurto.

Figura 4.12: Medida de autocorrelação do pulso com o feixe laser saindo direto da cavidade para o autocorrelacionador.

Figura 4.13: Sistema de compressão por prismas utilizado para compensar a varredura de frequência do pulso.

Figura 4.14: Medida de autocorrelação do pulso utilizando o sistema de compressão.

Figura 4.15: Medida de autocorrelação do pulso utilizando o sistema de formatação de pulsos com o espelho deformável desligado (a) e com o espelho deformável ligado na melhor configuração encontrada pelo AG (b).

Figura 4.16: Medida de autocorrelação do pulso utilizando o sistema de formatação de pulsos com a rede em sua posição otimizada. Com o espelho deformável desligado (a) e com o espelho deformável ligado na melhor configuração encontrada pelo AG (b).

Figura 4.17: Processo de otimização do pulso ultracurto via FE2F com 100 gerações.

Figura 4.18: Medida de autocorrelação do pulso antes e após o processo de otimização com 100 gerações. Com o espelho deformável desligado (a) e com o espelho deformável ligado na melhor configuração encontrada pelo AG (b).

Figura 5.1: Arranjo experimental da técnica de varredura-Z convencional.

Figura 5.2: Efeito lente na técnica de varredura-Z convencional para o caso com $n_2 > 0$. Quando a amostra está à esquerda do plano focal o feixe chega mais expandido na posição da íris (b). Quando ela está após o plano focal, o feixe é colimado na posição da íris (d). Assim a transmitância normalizada $T(z)$ em função da posição da amostra ao longo do eixo z fornece o que chamamos de assinatura-Z característica (f).

Figura 5.3: Técnica de varredura-Z absorciva em uma amostra com não linearidade refrativa positiva.

Figura 5.4: Assinaturas-Z absorcivas devido à não linearidades absorcivas ligadas à saturação da absorção (linha tracejada) e devido à absorção de vários fótons e absorção saturada reversa (linha contínua).

Figura 5.5: Processo de otimização do pulso ultracurto via varredura-Z absorciva realizado em MEH-PPV. Pulso com largura inicial de 30 fs.

Figura 5.6: Assinaturas-Z absorciva realizada com o espelho deformável desligado (a) e ligado na melhor configuração encontrada pelo AG (b).

Figura 5.7: Medidas de autocorrelação do pulso antes e após o processo de otimização via varredura-Z absorciva. Com o espelho deformável desligado (a) e com o espelho deformável ligado na melhor configuração encontrada pelo AG (b).

Figura 5.8: Processo de otimização do pulso ultracurto via varredura-Z absorciva realizado em MEH-PPV. Pulso com largura inicial de 45 fs.

Figura 5.9: Assinaturas-Z absorciva realizada com o espelho deformável desligado (a) e ligado na melhor configuração encontrada pelo AG (b).

Figura 5.10: Medidas de autocorrelação do pulso antes e após o processo de otimização via varredura-Z absorciva. Com o espelho deformável desligado (a) e com o espelho deformável ligado na melhor configuração encontrada pelo AG (b).

Figura 6.1: Feixe laser de intensidade I_0 incidindo sobre um meio de espessura L que absorve parte da luz.

Figura 6.2: Efeito de lente na técnica de varredura-Z eclipsante para o caso $n_2 > 0$. Quando a amostra está antes do foco o feixe aparece mais expandido na posição do disco (a). Quando está após o plano focal, o feixe é colimado na posição do disco (b). Assim, a transmitância normalizada $T(z)$ em função da posição da amostra ao longo do eixo z é invertida em relação ao da técnica de varredura-Z convencional (c).

Figura 6.3: Montagem experimental utilizada para realizar a otimização do pulso ultracurto via efeito lente térmica.

Figura 6.4: Espectro de absorção para uma solução de DO3 em *DMSO* (sulfóxido dimetil).

Figura 6.5: Processo de otimização do pulso ultracurto via efeito LT2F de uma amostra de DO3. Pulso com largura inicial de 50 fs.

Figura 6.6: Medidas de autocorrelação do pulso referentes ao primeiro processo de otimização via LT2F. Com o espelho deformável desligado (plano) (a) e com o espelho deformável ligado na melhor configuração encontrada pelo AG (b).

Figura 6.7: Processo de otimização do pulso ultracurto via efeito LT2F de uma amostra de DO3. Pulso com largura inicial de 30 fs.

Figura 6.8: Medidas de autocorrelação do pulso referentes ao segundo processo de otimização via LT2F. Com o espelho deformável desligado (plano) (a) e com o espelho deformável ligado na melhor configuração encontrada pelo AG (b).

Figura 6.9: Medidas de autocorrelação do pulso antes e após o processo de otimização via o efeito lente térmica utilizando uma amostra de MEH-PPV na configuração experimental de um único feixe. Com o espelho deformável desligado (a) e com o espelho deformável ligado na melhor configuração encontrada pelo AG (b).

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores típicos do índice de refração não linear.

Tabela 2: Parâmetros de ajuste do AG.

Tabela 3: Perfil de intensidade e constante numérica K para as principais formas padrão adotadas para pulsos ultracurtos.

Tabela 4: Relação entre a largura à meia altura da função da autocorrelação, τ_G , e a largura temporal do pulso, τ_p , para cada forma de pulso padrão.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo a montagem de um sistema de otimização de pulsos ultracurtos (oscilador laser *modelocked* de 15 fs), através de uma técnica de formação de pulsos via absorção de dois fótons em compostos orgânicos. Esta técnica utiliza uma estratégia evolucionária baseada em um algoritmo genético, onde se controla o formato do pulso pela deformação imposta a um espelho deformável, conjuntamente com o monitoramento de um sinal de realimentação. Desta forma, este sistema permite tanto a otimização do processo de absorção de dois fótons, quanto a otimização do próprio pulso do sistema laser. Após a montagem inicial do sistema de formação de pulsos, foram implementados três métodos de otimização via monitoramento do processo de absorção de dois fótons, sendo que dois deles foram desenvolvidos nesta dissertação.

Os métodos diferem entre si pelo emprego de distintos sinais de realimentação para o processo de otimização: (i) intensidade da fluorescência excitada por dois fótons; (ii) variação da transmitância não linear dos compostos orgânicos devido à absorção de dois fótons; e (iii) intensidade do efeito de lente térmica apresentada pelos compostos orgânicos após a absorção de dois fótons. Os três métodos de otimização apresentaram resultados similares e satisfatórios, aproximando a largura temporal do pulso ao final do processo de otimização da largura temporal dada pelo limite da transformada de Fourier, medidas através de técnicas de autocorrelação. Estes resultados apontam para a validade do uso dos métodos por nós desenvolvidos como alternativas para processos de otimização de pulsos ultracurtos.

ABSTRACT

In this work it is described the implementation of an ultrashort pulse optimization system (15 fs modelocked oscillator) that employs pulse shaping methods via two-photon absorption in organic materials. This technique uses an evolutionary strategy based on a Genetic Algorithm, where the pulse shape is controlled by a deformable mirror, while a feedback signal is monitored. In this way, this system allows both, the two-photon absorption process and pulse optimization. After the accomplishment of the pulse shaping system, we have implemented three distinct optimization methods via two-photon absorption monitoring, being two of them proposed in the present dissertation.

These three methods differs from each other by the use of different feedback signals for the optimization process: (i) intensity of the two-photon excited fluorescence; (ii) nonlinear transmittance change in organic compounds due to the two-photon absorption; and (iii) intensity of the thermal lens effect. All optimization methods presented similar and satisfactory results, leading the ultrashort pulse, in the end of the optimization process, close to the Fourier transformed limit. In such cases, the pulse duration were determined though the autocorrelation technique. These results indicates that the new methods proposed here can be used as an alternative for both, pulse optimization and control of two-photon absorption process, specially for nonfluorescent samples.

INTRODUÇÃO

A Óptica é a área da Física que compreende os conhecimentos e estudos sobre a interação da luz com a matéria. Até o fim do século XIX, acreditava-se que os diversos efeitos ópticos conhecidos, resultantes da interação da luz com a matéria, tais como, absorção, refração, dispersão, birrefringência e polarização, resultavam em um conjunto de características que dependiam única e exclusivamente das propriedades do material, não importando as características do campo óptico da luz incidente.

No início do século XX, a partir da investigação das propriedades físicas da matéria, começou-se a observar que as propriedades ópticas de determinados materiais podiam ser alteradas quando estes eram submetidos à presença de campos elétricos ou magnéticos intensos. Estes efeitos são resultantes da interação entre um campo intenso de baixa frequência aplicado e o campo eletromagnético da luz propagante pelo meio. Como exemplos desses efeitos podem citar o efeito eletro-óptico, no qual birrefringência é induzida no meio material quando submetido a um campo elétrico intenso, e o efeito magneto-ótico, no qual birrefringência é induzida através de um campo magnético intenso. O estudo desses efeitos antecedeu o início de um ramo da óptica hoje conhecido como óptica não linear.

O grande avanço para o surgimento da óptica não linear ocorreu em 1960, quando T. H. Maiman desenvolveu o laser [1]. O laser (palavra acrônimo de *Ligh Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) é uma fonte de luz coerente e de alta intensidade, obtida através da amplificação da luz que se propaga por uma cavidade óptica ressonante via o efeito de emissão estimulada da radiação. A luz laser pode possuir intensidade e comprimento de coerência muito maiores do que o fornecido por fontes térmicas. Com o uso do laser observou-se que determinados materiais, quando submetidos a campos eletromagnéticos intensos, possuem algumas de suas propriedades ópticas modificadas, tais

como, seu índice de refração e/ou seu coeficiente de absorção. Isto acontece como consequência da luz que provocou a mudança nas propriedades ópticas do material também ter suas características modificadas ao se propagar pelo meio.

A primeira aplicação do laser ao estudo de efeitos ópticos não lineares se deu já no ano seguinte ao seu desenvolvimento, em 1961. Na experiência, realizada por Franken *et al* [2], o feixe de luz vermelha gerado por um laser de rubi (694,2 nm) era incidido sobre um cristal de quartzo (SiO_2) orientado em relação ao feixe incidente. A análise espectral da luz emergente do cristal mostrou que além do feixe incidente, emergia também um feixe de intensidade muito menor cujo comprimento de onda (347,1 nm) era igual à metade do comprimento de onda excitação. O descobrimento deste efeito óptico não linear, chamado Geração de Segundo Harmônico, é considerado o marco inicial da óptica não linear. Ainda no mesmo ano Kaiser e Garret [3] publicaram resultados experimentais sobre o estudo de um outro processo óptico não linear, a absorção de dois fótons, que já havia sido discutido teoricamente em 1931 por Göppert-Mayer [4]. Incidindo o feixe de luz laser vermelha gerado por um laser de rubi pulsado (694,3 nm) sobre um cristal de fluoreto de cálcio dopado com íons de európio ($\text{CaF}_2 : \text{Eu}^{2+}$), transparente para o comprimento de onda do laser, observou-se a geração de luz fluorescente azul (425 nm).

Estes primeiros trabalhos despertaram a atenção de toda comunidade científica e nos anos seguintes, grande atenção foi dada a esta emergente área de pesquisa [5]. A intensa pesquisa realizada durante as primeiras décadas após a divulgação destes primeiros trabalhos resultou em uma rápida evolução da área e fez com que a óptica não linear se estabelecesse como área científica e tecnológica de relevante importância devido as suas inúmeras possibilidades em pesquisa básica e aplicada.

Ao longo das décadas que se seguiram, as pesquisas na área sofreram consideráveis modificações, passando da ênfase inicial onde se procurou entender os fundamentos e descobrir uma larga variedade de fenômenos ópticos não lineares, tais como mistura de quatro ondas de luz [6], autofocalização [7], transparência auto-induzida [8, 9], geração de soma de frequência [10], retificação óptica [11], espalhamento Raman estimulado [12] e amplificação paramétrica [13], para uma ênfase voltada para a aplicação dos conhecimentos adquiridos sobre fenômenos ópticos não lineares. Nessa nova fase, começou-se a investigar

materiais com propriedades ópticas não lineares desejáveis, e os conhecimentos adquiridos sobre processos paramétricos, geração de harmônicos e de soma de frequência foram utilizados para se desenvolver os osciladores ópticos paramétricos [14], obtendo-se fontes de radiação sintonizáveis, possibilitando assim que a região espectral da produção de luz coerente fosse expandida. Além disso, tivemos também o desenvolvimento das técnicas espectroscópicas não lineares [15].

Além do aspecto básico e aplicado das pesquisas em óptica não linear, mais recentemente a óptica não linear vem recebendo um papel de destaque como um dos fundamentos de uma área tecnológica multidisciplinar bastante promissora conhecida como Fotônica. Esta área vem recebendo a atenção de engenheiros e cientistas do mundo todo graças as suas potenciais aplicações em comunicações ópticas e processamento de imagens e informações. A Fotônica é o análogo da Eletrônica com a diferença que, fótons ao invés de elétrons são usados para adquirir, armazenar, transmitir e processar informações. Como se sabe, os dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos estão nos seus limites de capacidade em tempo de processamento de informações. A possibilidade de se desenvolver um método de chaveamento puramente óptico (*all optical switching*) [16] para tratar transmissão de dados em alta velocidade, permitiria a eliminação de conversões eletro-ópticas durante a transmissão, garantindo um ganho em velocidade durante a transmissão de dados.

Se observarmos a evolução dos sistemas laser desde seu desenvolvimento inicial, podemos verificar que este campo tecnológico se desenvolveu em paralelo, e tão rapidamente quanto a óptica não linear. Isto se deve principalmente a forte conexão e dependência entre esses dois campos. Apesar de o próprio laser ser o bloco de construção básico das técnicas existentes para a geração de pulsos curtos e ultracurtos (*mode-locking*, *Q-switching*) [17], o melhor entendimento dos efeitos ópticos não lineares envolvidos no processo teve um papel chave na geração desses pulsos. Apenas duas décadas após o primeiro laser ter sido desenvolvido, a duração do mais curto pulso produzido tem sido reduzida em seis ordens de magnitude, indo do regime de nanossegundos (10^{-9} s) para o regime de femtossegundos (10^{-15} s).

Recentemente, um grande número de novas aplicações em óptica não linear [18], metrologia [19-21] e controle de reações por meio de luz [22] tem surgido como

consequência do desenvolvimento de pulsos ultracurtos de luz laser. Estes pulsos apresentam uma banda espectral bastante larga e alta intensidade, o que permite uma variedade de aplicações tecnológicas, como por exemplo, a geração de um super-contínuo de luz branca [23], metrologia de tempo e frequência [19, 20], etc. Como consequência da larga banda espectral dos pulsos ultracurtos de luz laser, nos últimos anos surgiram técnicas de formatação do pulso que permitem, além da otimização do próprio pulso, o controle e manipulação da interação da luz com a matéria (controle coerente) [22, 24]. Esta nova linha de pesquisa sugere que importantes avanços no controle e entendimento da interação da luz com a matéria possam ser alcançados, viabilizando, por exemplo, a manipulação de processos não lineares. Em princípio, aliando-se o controle coerente a rotinas computacionais de otimização da resposta óptica é possível formatar o pulso adequadamente de forma a otimizar um dado processo ópticamente induzido. O controle quântico coerente refere-se a uma intervenção ativa na dinâmica de um dado sistema, a fim de maximizar a probabilidade que ele evolua para um estado alvo desejado. Assim, uma das principais motivações para o controle coerente de sistemas moleculares é viabilizar a acessibilidade a fenômenos e/ou produtos não usuais.

O emprego de pulsos ultracurtos de luz laser no estudo de fenômenos ópticos não lineares tem encontrado como motivação o fato de tornar possível a investigação e resolução temporal de fenômenos ópticos ultra-rápidos, com a vantagem adicional de oferecerem elevadas intensidades de pico. Tendo como motivação as vantagens da utilização de pulsos ultracurtos para o estudo das propriedades ópticas não lineares de materiais e a compreensão dos mecanismos responsáveis pelas não linearidades, ou de maneira geral, da interação da luz com a matéria, neste trabalho descrevemos a montagem e caracterização de um sistema de pulsos ultracurtos de 15 femtossegundos (oscilador laser *mode-locking*), e sua utilização em métodos de otimização de pulsos ultracurtos via absorção de dois fótons em compostos orgânicos. Este processo não linear vem sendo intensivamente estudado nos últimos anos e, graças a evolução dos sistemas lasers e a manipulação da estrutura molecular de materiais orgânicos (engenharia molecular), tem encontrado aplicação na produção de novas tecnologias, tais como, memória óptica via absorção de dois fótons [25], formação de imagens via fluorescência excitada por dois fótons [26], terapia fotodinâmica para tratamento de câncer [27], e outras.

Utilizando a técnica de formatação de pulsos ultracurtos via espelho deformável [28], implementamos três métodos diferentes de otimização do pulso via o monitoramento do processo de absorção de dois fótons. Os métodos diferem-se devido ao uso de distintos sinais de realimentação (*feedback*) para o processo de otimização. No primeiro método, otimização via fluorescência excitada por dois fótons (FE2F), o sinal de realimentação para o processo é a intensidade da fluorescência emitida pelos compostos orgânicos fluorescentes após a absorção de dois fótons. No segundo método, otimização via a técnica de varredura-Z (*Z-scan*) absorciva, o sinal de realimentação para o processo é a transmitância não linear do composto orgânico. No terceiro método, otimização via efeito lente térmica, a intensidade do efeito de lente térmica apresentada pelos compostos orgânicos, após a absorção de dois fótons, é usada como sinal de realimentação para o processo. A otimização do pulso é obtida usando uma estratégia evolucionária onde um programa de computador, baseado em um algoritmo genético (AG), é usado para controlar o formato do pulso pela deformação arbitrária imposta ao espelho deformável e monitoramento do sinal de realimentação. O programa de algoritmo genético tem se mostrado bastante poderoso para o uso em problemas de várias variáveis, como o aqui em questão.

O presente trabalho é apresentado como segue: no Capítulo 1 fazemos uma breve introdução dos fundamentos da óptica não linear e das propriedades não lineares de materiais orgânicos. Também estaremos abordando, o processo de absorção de dois fótons e comentando brevemente as origens da não linearidade refrativa em materiais orgânicos, visto a importância do entendimento desses para a realização e compreensão do trabalho. No Capítulo 2 fazemos uma breve descrição dos aspectos teóricos do sistema laser *mode-locking*, onde abordamos a geração dos pulsos ultracurtos, e descrevemos alguns efeitos ópticos não lineares como, por exemplo, o efeito Kerr óptico, fundamentais para entender o funcionamento do sistema laser de femtossegundos por nós utilizado. Também fazemos uma breve abordagem sobre o efeito de dispersão da velocidade de grupo sofrida pelo pulso ultracurto ao se propagar pela cavidade laser, efeito este que é crítico para o sucesso da geração de pulsos ultracurtos.

No Capítulo 3, descrevemos alguns detalhes da montagem do sistema laser e comentamos alguns aspectos importantes do sistema, tais como: suas características de

operação, seu meio ativo e o sistema de compressão intracavidade. Apresentamos ainda neste capítulo os resultados obtidos durante o trabalho de caracterização do sistema, a fim de testar sua confiabilidade. Encerramos o capítulo apresentando a técnica de formatação de pulsos implantada em nosso laboratório. Fazemos também uma breve descrição do funcionamento do espelho deformável e dos aspectos teóricos do programa de algoritmo genético (AG), utilizado para a otimização dos pulsos ultracurtos via absorção de dois fótons.

No Capítulo 4, comentamos brevemente o trabalho realizado para a otimização do desempenho do programa de AG e os testes realizados para nos certificarmos da confiabilidade do nosso sistema experimental. Descrevemos o processo de otimização da fluorescência excitada via absorção de dois fótons (FE2F) e apresentamos os resultados obtidos para os compostos orgânicos MEH-PPV e fluoresceína. Continuando o capítulo, descrevemos o processo de otimização de pulsos ultracurtos onde usamos como sinal de realimentação a intensidade da FE2F, e apresentamos os resultados obtidos com o método. Para estimar a largura temporal do pulso utilizamos a técnica da autocorrelação, cujos fundamentos teóricos também são apresentados neste capítulo. Uma introdução aos fundamentos teóricos da técnica de varredura-Z (*Z-scan*) é realizada no Capítulo 5. Apresentamos neste capítulo os resultados obtidos para a otimização dos pulsos ultracurtos via a técnica de varredura-Z absorciva, onde o sinal de realimentação para o processo é a transmitância não linear da amostra. No Capítulo 6 apresentamos um método, por nós proposto, para otimização de pulsos ultracurtos, onde usamos como sinal de realimentação a intensidade do efeito de lente térmica induzida por dois fótons (LT2F). A principal vantagem deste método é que as amostras não necessitam ser fluorescentes ou geradoras de harmônicos para que possam ser empregadas em sistemas de controle coerente. Finalmente, no Capítulo 7 são apresentadas as conclusões e considerações finais sobre o trabalho realizado e os resultados obtidos. Também são propostas sugestões para a realização de trabalhos futuros.

CAPÍTULO 1 – Introdução à Óptica Não Linear

1.1 Introdução

Óptica não linear é o ramo da Óptica responsável pelo estudo de fenômenos físicos que ocorrem como uma consequência da modificação das propriedades ópticas de um meio, quando este interage com luz de alta intensidade. Tipicamente, somente luz laser é suficientemente intensa para modificar as propriedades ópticas de um meio material.

Neste capítulo estaremos desenvolvendo uma descrição semi-quantitativa da interação de luz com a matéria, baseada nos resultados obtidos através das equações de Maxwell para descrever as propriedades da luz e nas equações constitutivas que descrevem sua interação com a matéria. Esta descrição será usada como base para o entendimento dos processos ópticos lineares e não lineares mais importantes dentro do contexto do trabalho realizado.

1.2 Interação da luz com a matéria

Materiais moleculares, tais como, cristais orgânicos, corantes orgânicos ou sólidos poliméricos, são geralmente não condutores e não magnéticos, e seus elétrons estão fortemente ligados aos núcleos. Nestes materiais, a interação da luz com a matéria é tratada como um dielétrico sujeito a um campo elétrico. Esta aproximação é muitas vezes denominada como aproximação de dipolo uma vez que a distribuição de carga induzida na molécula pelo campo em muito se aproxima daquela de um dipolo induzido. O campo elétrico aplicado polariza as moléculas no meio, deslocando-as de suas posições de equilíbrio e induzindo um momento de dipolo μ_{ind} dado por [29]:

$$\mu_{ind} = -e \cdot r \quad (1.1)$$

onde e é a carga eletrônica do elétron e r o deslocamento induzido pelo campo. A polarização volumétrica total P , resultante desse dipolo induzido, pode ser escrita como [29]:

$$P = -N \cdot e \cdot r \quad (1.2)$$

onde N é a densidade eletrônica do meio.

O campo elétrico dentro do meio material é reduzido pela polarização que se opõe ao campo externamente aplicado por um fator de $1/\varepsilon$, onde ε é a constante dielétrica do meio. Se a intensidade do campo elétrico aplicado é relativamente baixa, muito menor que a intensidade do campo inter-atômico existente entre o elétron e o núcleo, a polarização induzida no meio possui uma dependência linear com o campo elétrico aplicado. Esta dependência pode ser expressa em termos da susceptibilidade linear $\chi^{(1)}$ como [29, 30]

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

onde a constante de proporcionalidade está relacionada à constante dielétrica por [29, 30]

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

estando ambas as equações no Sistema de Unidades *esu*.

A susceptibilidade é um tensor de segunda ordem que relaciona, dependendo da simetria, todas as componentes do vetor polarização a todas as componentes do vetor campo elétrico. Ela contém todas as informações sobre o meio necessárias para relacionar a polarização em uma direção particular às várias componentes cartesianas de um vetor campo elétrico em uma direção arbitrária.

As propriedades ondulatórias da luz são descritas por um campo eletromagnético oscilante. A natureza oscilatória das componentes do campo elétrico pode ser descrita no domínio temporal como um campo elétrico propagante, $\vec{E}(r, t)$, que varia no espaço e no tempo. Conseqüentemente, a resposta do material, expressa pela sua polarização $\vec{P}$ e sua susceptibilidade linear $\chi^{(1)}$, é também dependente do tempo e do espaço. Alternativamente, a natureza oscilatória das componentes do campo elétrico pode também ser descrita no domínio da frequência, onde o campo elétrico $\vec{E}(\omega, k)$ é descrito por sua frequência de oscilação ω e seu vetor de onda k . Ambas as representações são convenientes para entendermos vários aspectos do comportamento óptico.

A permissividade elétrica $\varepsilon(\omega)$ para um meio óptico linear em frequências ópticas está relacionada à susceptibilidade óptica linear $\chi^{(1)}(\omega)$ por uma equação análoga à eq. (1.4) e, portanto, descreve a resposta óptica linear de um meio. Fenômenos como absorção e refração da luz são explicados por esta relação. A resposta óptica de um meio é representada equivalentemente por seu índice de refração complexo n_c . Para um meio isotrópico temos [29]:

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

O índice de refração de um meio, e portanto também as permissividades elétricas, são quantidades complexas devido às ressonâncias em moléculas e sólidos, que estão associadas com movimentos eletrônicos e nucleares. Próximo a uma ressonância correspondendo a uma absorção eletrônica, por exemplo, o índice de refração complexo é dado por [29, 30]:

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

A parte real de n_c , conhecida como o índice de refração (n), descreve o comportamento refrativo do meio, enquanto a parte imaginária, conhecida como o

coeficiente de absorção (k), descreve a absorção da luz no meio dielétrico. Como podemos observar através da eq. (1.6), o comportamento refrativo e absorcivo de um meio óptico linear possuem uma dependência com a frequência da luz, sendo porém independente da intensidade do campo elétrico E da luz incidente.

1.3 Propagação de luz através de um meio óptico

Na seção anterior discutimos a resposta de um meio material a um campo elétrico oscilatório a partir da aproximação de dipolo. No entanto, as características de propagação da luz também precisam ser descritas para se alcançar o entendimento completo da interação de luz com a matéria. Assumindo que o meio é isolante, não magnético e que a interação com o meio possa ser tratada como um dipolo elétrico (aproximação de dipolo), a equação de onda que segue das equações de Maxwell pode ser usada para descrever as características de propagação da luz. A equação de onda descrevendo a propagação da luz é dada por [29, 30]:

$$\nabla^2 \vec{E} = \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad (1.7)$$

onde c é a velocidade da luz. A equação relaciona as variações temporais e espaciais do campo elétrico da luz através da resposta do meio material. Tal resposta é especificada pela permissividade elétrica ε e tem fundamental importância para o entendimento da interação do campo elétrico da luz com o meio. Podemos ilustrar, conceitualmente, a utilidade da equação de onda para entender as características de propagação da luz através de um meio óptico, usando um exemplo em que a luz se propaga como uma onda plana na direção z . Neste caso, a eq. (1.7) simplifica-se para [29]:

$$\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial z^2} = \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad (1.8)$$

Uma solução para a equação acima seria uma onda viajante na direção z , com o campo elétrico $\vec{E}(z, t)$ dado por [29],

$$E(z, t) = \frac{1}{2} (E_0 e^{i(\omega t - kz)} + c.c.) \quad (1.9)$$

ou equivalentemente,

$$E(z, t) = E_0 \cos(\omega t - kz) \quad (1.10)$$

onde

$$k^2 = \frac{\varepsilon \omega^2}{c^2} \quad (1.11)$$

e E_0 define a amplitude do campo elétrico da onda. O termo k é a constante de propagação no meio material e caracteriza a fase da onda com respeito ao ponto de referência ($z = 0$, por exemplo). A constante de propagação também pode ser escrita como:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda_0} n \quad (1.12)$$

A velocidade de fase v de uma onda em um meio é dada por ω/k . Usando a relação $\varepsilon = n^2$, a partir da eq. (1.11) obtemos,

$$k = \frac{n\omega}{c} \quad (1.13)$$

o que permite definir a velocidade de fase de uma onda como:

$$v = \frac{c}{n} \quad (1.14)$$

Dessa forma, a velocidade de propagação de uma onda através de um meio, exceto em casos particulares, é menor do que no vácuo. Como discutido acima, o índice de refração de um meio óptico linear, n , possui uma dependência com a frequência da luz incidente, eq. (1.6), sendo porém independente da intensidade do campo elétrico E da luz. Conseqüentemente, fica evidente através das eqs. (1.13) e (1.14), que a constante de propagação k e a velocidade de propagação v são também independentes da intensidade do campo elétrico E da luz.

1.4 O modelo de oscilador harmônico para processos ópticos lineares

Uma forma bastante instrutiva de visualizar as propriedades ópticas do meio é obtida através do modelo clássico de Lorentz [29, 31], onde os átomos ou moléculas do meio são considerados como osciladores harmônicos submetidos a um campo elétrico, sendo portanto forçados. Para simplificar a discussão, supomos que as interações são isotrópicas e a notação vetorial não será usada. A força F_E exercida sobre um elétron de carga e pelo campo elétrico E é então dada por:

$$F_E = -eE \quad (1.15)$$

A ligação, aproximada por um potencial harmônico (aproximação sistema massa-mola), exercerá uma força restauradora nos elétrons dada por:

$$F_R = -m\omega_0^2 x \quad (1.16)$$

onde m é a massa do elétron, x o deslocamento da posição de equilíbrio, e ω_0 é a frequência natural do oscilador. Usando a segunda lei de Newton, podemos escrever a equação de movimento para este sistema como:

$$-eE - m\omega_0^2 x = m \frac{d^2 x}{dt^2} \quad (1.17)$$

Adicionando um termo de amortecimento ao oscilador, $F_{AMORT} = -2\Gamma m dx/dt$, devido à emissão de radiação pelo elétron acelerado, obtemos uma equação de movimento da forma:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + 2\Gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = -\frac{e}{m} E \quad (1.18)$$

onde Γ é a constante de amortecimento. Considerando a ação do campo elétrico oscilante de uma onda plana, $E = E_0 \cdot e^{i\omega t}$, sobre o oscilador harmônico amortecido, a solução da equação de movimento, ignorando os termos transientes, fornece a seguinte expressão para o deslocamento da forma $x = x_0 \cdot e^{i\omega t}$:

$$x = -\frac{e}{m} E_0 \frac{e^{i\omega t}}{(\omega_0^2 - \omega^2 + 2i\Gamma\omega)} + c.c. \quad (1.19)$$

Uma análise desta expressão indica um comportamento senoidal no tempo para o deslocamento, e ainda um crescimento no deslocamento à medida que a frequência do campo aproxima-se da frequência natural do oscilador. Usando as equações para o deslocamento e a polarização induzida no meio, eqs. (1.19) e (1.2), obtemos a seguinte expressão para a polarização:

$$P = +\frac{Ne^2}{m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2 + 2i\Gamma\omega)} E_0 e^{i\omega t} + c.c. \quad (1.20)$$

Desta expressão, vemos que a polarização induzida é proporcional à amplitude do campo elétrico e tem a mesma dependência em frequência. A partir dessa equação, podemos visualizar os fenômenos ópticos lineares exibidos pelo meio.

Conforme a onda eletromagnética propaga-se através do meio, os elétrons próximos ao núcleo, aqui aproximados como osciladores harmônicos, são polarizados e estes dipolos oscilantes agem como novas fontes de radiação. A frequência da onda irradiada é idêntica à da onda incidente, porém sua fase fica atrasada da onda incidente por um tempo determinado pelo amortecimento e pela frequência natural do oscilador. Se a onda encontrar N osciladores ao passar pelo meio, ela acumulará um atraso de fase proporcional a N e sofrerá um atraso relativo a uma onda paralela que viaja uma distância idêntica no vácuo. Como discutimos anteriormente, a razão entre c , a velocidade da luz no vácuo, e a velocidade aparente num meio, ou velocidade de fase v , é o índice de refração do material.

O uso das relações entre o índice de refração, a permissividade elétrica, a susceptibilidade óptica linear e a polarização nos levam a:

$$n_c^2 = \varepsilon = 1 + 4\pi\chi^{(1)} = 1 + \frac{Ne^2}{m} \frac{4\pi}{(\omega_0^2 - \omega^2 + 2i\Gamma\omega)} \quad (1.21)$$

Quando N é pequeno, o valor absoluto do segundo termo da direita é muito menor do que um. Assim, as partes real e imaginária do índice de refração, eq. (1.6), podem ser aproximadas para:

$$\text{Re}[n_c] = 1 - \frac{Ne^2}{m} \frac{2\pi(\omega^2 - \omega_0^2)}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (2\Gamma\omega)^2} \quad (1.22)$$

e

$$\text{Im}[n_c] = -\frac{Ne^2}{m} \frac{4\pi\Gamma\omega}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (2\Gamma\omega)^2} \quad (1.23)$$

O comportamento dessas expressões é mostrado esquematicamente na Fig. 1.1, onde as partes real e imaginária do índice de refração complexo n_c , que descrevem respectivamente os efeitos de refração e absorção da luz, são apresentadas como função da frequência na

região da transição óptica ω_0 . Podemos observar pela figura que o coeficiente de absorção, dado pela parte imaginária de n_c , é maior na frequência de ressonância ω_0 . Já o índice de refração, dado pela parte real de n_c , é maior do que 1 para baixas frequências e aumenta à medida que ω aproxima-se de ω_0 . Este é o caso da dispersão normal, que é exibida por muitos materiais transparentes na região do espectro visível, uma vez que a ressonância encontra-se na região do ultravioleta. Nas proximidades da ressonância, a dispersão torna-se anômala, pois o índice de refração diminui com o aumento da frequência.

Figura 1.1: Comportamento das partes real (curva superior) e imaginária (curva inferior) do índice de refração complexo n_c .

Este tratamento simples ilustra algumas importantes propriedades ópticas lineares exibidas por materiais orgânicos. O entendimento e controle das propriedades ópticas lineares são extremamente importantes para a observação e utilização prática das propriedades ópticas não lineares.

1.5 Meio óptico não linear

Quando um meio é sujeito a um campo elétrico intenso, como o de um pulso de luz laser, a resposta da polarização do meio não é adequadamente descrita pela eq. (1.3). Supondo que o campo da luz não é pequeno quando comparado com o campo atômico, podemos expressar a polarização através de uma expansão em série de potências do campo $\vec{E}$ [29, 31, 32]:

$$\vec{P} = \chi^{(1)} \cdot \vec{E} + \chi^{(2)} : \vec{E}\vec{E} + \chi^{(3)} : \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots \quad (1.24)$$

Nesta expressão, as quantidades $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ são conhecidas como susceptibilidades ópticas não lineares de segunda e terceira ordem, respectivamente. A susceptibilidade $\chi^{(2)}$ é um tensor de terceira ordem que relaciona a polarização ao quadrado do campo elétrico $\vec{E}$, e sua magnitude descreve a intensidade dos processos ópticos não lineares de segunda ordem. Similarmente, a susceptibilidade $\chi^{(3)}$ é um tensor de quarta ordem que relaciona a polarização ao cubo do campo elétrico $\vec{E}$ e sua magnitude descreve a intensidade dos processos ópticos não lineares de terceira ordem, e assim por diante para os termos de ordens mais altas.

Para se chegar as eq. (1.3) e (1.24), assumimos que a polarização apresentada pelo meio material no tempo t depende apenas do valor instantâneo da intensidade do campo elétrico aplicado, o que significa supor que o meio responde instantaneamente ao campo elétrico aplicado. Além disso, a suposição de que o meio material responde instantaneamente ao campo elétrico também implica que, através das relações de Kramers-Kronig, o meio material não apresenta perda e dispersão [32]. Em geral, as susceptibilidades não lineares dependem das frequências dos campos elétricos, mas em razão da suposição de considerarmos as respostas do meio instantâneas, nós as consideraremos constantes.

Devido aos processos de ordens mais altas serem difíceis de se observar na maioria dos meios materiais, limitaremos nossas discussões aos efeitos de segunda e terceira ordem, que são os abordados neste trabalho. Dessa forma, podemos reescrever a eq. (1.24) como:

$$\vec{P} = \chi_{eff} \vec{E} \quad (1.25)$$

que é análoga à eq. (1.3). Porém, χ_{eff} é dependente da intensidade do campo elétrico $\vec{E}$, e isto traz consequências importantes para as ondas ópticas. Trocando $\chi^{(1)}$ por χ_{eff} nas eqs. (1.5), (1.13) e (1.14), observamos que o índice de refração complexo n_c , a fase da onda kz e sua velocidade de propagação v , tornam-se dependentes da intensidade do campo elétrico $\vec{E}$ da luz.

Efeitos ópticos não lineares são “não lineares” no sentido que ocorrem quando a resposta do meio ao campo elétrico da luz aplicada depende de uma maneira não linear com a intensidade do campo. A manifestação do comportamento não linear pode ser claramente observada substituindo a eq. (1.10) na equação da expansão em série de potências do campo $\vec{E}$ que descreve a polarização, eq. (1.24). Isto nos fornece:

$$P = \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - kz) + \chi^{(2)} E_0^2 \cos^2(\omega t - kz) + \chi^{(3)} E_0^3 \cos^3(\omega t - kz) \quad (1.26)$$

Usando identidades trigonométricas adequadas para $\cos^2(\theta)$ e $\cos^3(\theta)$ podemos reescrever esta equação como:

$$\begin{aligned} P = & \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - kz) + \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_0^2 [1 + \cos(2\omega t - 2kz)] \\ & + \chi^{(3)} E_0^3 \left[\frac{3}{4} \cos(\omega t - kz) + \frac{1}{4} \cos(3\omega t - 3kz) \right] \end{aligned} \quad (1.27)$$

A eq. (1.27) claramente mostra a presença de novas componentes de frequências devido à polarização não linear. O termo de primeira ordem provoca uma resposta do meio material na frequência ω , que é a polarização linear. O termo de segunda ordem dá origem a uma contribuição independente da frequência e outra na frequência 2ω . O primeiro sugere que uma polarização constante (DC) deve aparecer num material não linear de

segunda ordem quando ele é apropriadamente irradiado. Este fenômeno é denominado retificação óptica. O outro termo corresponde à geração de segundo harmônico. O termo de terceira ordem provoca respostas do meio material nas frequências 3ω e ω . O termo na frequência 3ω correspondente a um processo de geração do terceiro harmônico do campo aplicado, que no âmbito da mecânica quântica pode ser entendido como a destruição de três fótons de frequência ω e a conseqüente criação de um outro com frequência 3ω . O termo na frequência ω , relativo ao processo de terceira ordem na eq. (1.26), descreve uma contribuição não linear para a polarização na mesma frequência do campo incidente. Este termo introduz uma contribuição não linear ao índice de refração experimentado por uma onda na frequência ω ao propagar-se pelo meio [29, 31, 32].

Num meio não linear, a equação de onda, eq. (1.8), deve ser modificada para incluir a influência do meio nas variações temporais e espaciais do campo elétrico. Assim, esta equação torna-se:

$$\nabla^2 \vec{E}(\omega) = + \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(\omega)}{\partial t^2} + \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}_{NL}}{\partial t^2} \quad (1.28)$$

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

Como pudemos observar nas discussões anteriores, os termos pares e ímpares na expansão da polarização conduzem a tipos fundamentalmente diferentes de respostas não lineares. Neste ponto, gostaríamos de mencionar que as contribuições de termos não lineares de segunda e terceira ordem da polarização dependem das propriedades de simetria do meio. Uma contribuição de $\chi^{(2)}$ só pode ocorrer em meios não-centrosimétricos, enquanto que contribuições de $\chi^{(3)}$ podem ocorrer em meios sem nenhuma simetria especial [31].

1.6 O modelo de oscilador não-harmônico para processos ópticos não lineares

Num nível mais fundamental, a resposta óptica não linear de um meio pode ser relacionada ao desvio do deslocamento eletrônico dos átomos e moléculas de suas posições de equilíbrio de um comportamento harmônico [29, 31, 32]. De maneira bastante similar ao procedimento usado para a determinação das propriedades ópticas lineares a partir do modelo de um oscilador harmônico, as propriedades ópticas não lineares de um meio não linear também podem ser visualizadas introduzindo-se na eq. (1.18) termos não harmônicos como ax^2 , para efeitos de segunda ordem, e bx^3 , para efeitos de terceira ordem, a fim de se levar em consideração agora a não harmonicidade eletrônica do meio.

Na discussão que se segue, consideraremos apenas o termo não harmônico de mais baixa ordem, ax^2 . Dessa forma, estaremos trabalhando na situação em que somente os processos não lineares de segunda ordem estão presentes. A equação de movimento para esta situação é dada por:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + 2\Gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x + ax^2 = -\frac{e}{m} E \quad (1.29)$$

A adição desse termo não harmônico impede a solução direta dessa equação tal como ocorreu para a eq. (1.18). Para resolvê-la, supomos que a contribuição não harmônica para a polarização é pequena comparada ao termo harmônico, e então aproximamos a solução por uma série de potências no deslocamento x . Considerando apenas os dois primeiros termos da série podemos escrever:

$$x = x_1 + x_2 \quad (1.30)$$

A solução para o termo x_1 é idêntica à obtida na eq. (1.18) para o caso linear. A solução para o termo x_2 é obtida aproximando ax^2 na eq. (1.29) por ax_1^2 , o que lineariza a

equação e permite agora que se encontre uma solução direta em termos de uma componente em frequência 2ω e outra em frequência zero. Esta solução é da forma:

$$x_2 = x_2(2\omega) + x_2(0) + c.c. \quad (1.31)$$

onde

$$x_2(2\omega) = -a \left(\frac{e}{m} \right)^2 E_0^2 \frac{e^{i2\omega t}}{(\omega_0^2 - \omega^2 + 2i\Gamma\omega)(\omega_0^2 - 4\omega^2 + 4i\Gamma\omega)} + c.c. \quad (1.32)$$

e

$$x_2(0) = -2a \left(\frac{e}{m} \right)^2 \frac{E_0}{\omega_0^2} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2 + 2i\Gamma\omega)} + c.c. \quad (1.33)$$

O primeiro termo na eq. (1.31) mostra a resposta do oscilador em frequência 2ω , levando ao fenômeno de geração de segundo harmônico. O segundo termo mostra a resposta do oscilador em frequência nula, levando ao processo de retificação óptica. Substituindo estes resultados na equação eq. (1.2), obtemos as expressões para as polarizações e susceptibilidades não lineares naquelas frequências e que descrevem a resposta do meio ao campo:

$$P_{NL} = -Ne[x_2(2\omega) + x_2(0)] \quad (1.34)$$

$$\chi^{(2)}(2\omega) = -\frac{Nex_2(2\omega)}{E^2} \quad (1.35)$$

$$\chi^{(2)}(0) = -\frac{Nex_2(0)}{E^2} \quad (1.36)$$

Se generalizarmos a análise, e consideramos que o campo possui componentes em frequências arbitrárias ω_1 e ω_2 , aparecerão na eq. (1.31) termos do tipo $x_2(\omega_1 + \omega_2)$ e $x_2(\omega_1 - \omega_2)$, que através das equações de Maxwell são fontes para novos campos eletromagnéticos naquelas frequências. Adicionando o próximo termo não harmônico na eq. (1.29), e procedendo de maneira similar, obtemos soluções contendo termos com até três componentes de frequência, que levam a uma variedade de processos de terceira ordem, como por exemplo, geração de terceiro harmônico e mistura de quatro ondas.

1.7 Não linearidades ópticas em materiais orgânicos

Os materiais orgânicos representam uma importante classe de materiais ópticos não lineares devido a oferecerem oportunidades únicas para pesquisa básica assim como aplicada [29]. Por se tratarem de materiais moleculares, são formados por unidades moleculares ligadas quimicamente e que podem interagir fracamente entre si no volume (*bulk*) através de interações do tipo Van der Waals. A resposta óptica não linear dos materiais orgânicos à presença do campo elétrico intenso da luz laser deve-se principalmente à forte deformação das nuvens de elétrons de cada molécula do material, o que caracteriza a não linearidade óptica desse tipo de material ser principalmente de origem molecular. Este comportamento é diferente daquele dos materiais inorgânicos, cujas propriedades ópticas não lineares estão associadas às interações fortes entre seus constituintes.

Os compostos orgânicos podem exibir principalmente dois tipos diferentes de ligações entre seus constituintes: a tipo σ e a tipo π [29]. Uma ligação do tipo σ é formada por uma sobreposição de dois orbitais atômicos σ . É altamente direcionada e normalmente está ao longo do eixo inter-molecular. Uma ligação simples formada por um átomo de carbono é sempre do tipo σ . Já as ligações do tipo π são formadas por uma sobreposição lateral dos orbitais transversais $2p$ nos dois átomos quimicamente envolvidos. Devido a cada átomo de carbono poder fazer um máximo de quatro ligações envolvendo um orbital $2s$ e três orbitais $2p$, ele pode formar ligações múltiplas em que uma ligação é do tipo σ e as ligações remanescentes são do tipo π .

Uma classe distinta de materiais orgânicos é aquela que apresenta estrutura conjugada, ou seja, que envolve ligações simples e múltiplas alternadas entre átomos de carbono adjacentes, Fig. 1.2 [29]. As estruturas conjugadas permitem que os elétrons π se desloquem ao longo do comprimento da estrutura material. Essa deslocalização faz com que a distribuição de elétrons seja altamente deformável na presença de campos elétricos intensos, o que torna possível induzir nesse tipo de material polarizações ou não linearidades ópticas mesmo quando o campo elétrico interagente está fora da região de ressonância do material, isto é, nas regiões de transparência óptica, sendo esta não linearidade oriunda principalmente dos elétrons π deslocalizados.

Figura 1.2: Esquema ilustrativo de uma estrutura conjugada.

As estruturas conjugadas apresentam modificações de suas distribuições de cargas quando são excitadas por luz. Isto ocorre porque o primeiro estado excitado apresenta uma transferência dos elétrons π para os átomos adjacentes, a qual proporciona uma separação de cargas ao longo da cadeia molecular. Essa mudança da distribuição da densidade de elétrons π , na maioria dos casos de sistemas orgânicos é responsável pelas propriedades ópticas não lineares. Na Fig. 1.3 é apresentado um esquema de uma estrutura conjugada interagindo com a luz e formando uma nova distribuição de cargas ao longo da sua cadeia [33].

Figura 1.3: Modificação da distribuição de cargas para uma estrutura conjugada.

Neste trabalho, estaremos estudando a otimização de pulsos ultracurtos via absorção de dois fótons em três compostos orgânicos diferentes: a fluoresceína, o *Disperse Red 3* (DO3) e o MEH-PPV.

A fluoresceína é um corante orgânico altamente fluorescente que apresenta um pico de absorção em torno de 470-490 nm, e emissão em torno de 520-530 nm. O composto apresenta uma absorção de dois fótons seguida pela emissão de luz cujo espectro é idêntico ao observado para uma excitação ressonante do material. O estudo de suas propriedades fluorescentes tem levado ao uso do corante em uma variedade de aplicações industriais, científicas e médicas. A fluoresceína tem sido, por exemplo, o fluoróforo mais comumente usado em microscopia por fluorescência multi-fotônica, além de encontrar aplicação como meio de ganho em sistemas lasers de corante.

O corante *Disperse Red 3* (DO3) é um composto azoaromático com um grupo azo ($-N=N-$) em sua estrutura, que permite um processo de fotoisomerização *cis-trans* que tem sido explorado para a confecção de dispositivos para armazenamento óptico [34] e grades de relevo [35]. No nosso caso, estamos apenas interessados no processo de absorção de dois fótons e subsequente relaxação não fluorescente [36]. Por outro lado, o *poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-p-phenylene vinylene]* (MEH-PPV) é um polímero conjugado que tem atraído considerável atenção por causa de suas propriedades elétricas e ópticas [29, 37]. Polímeros baseados em PPV são muito promissores para aplicações em fotônica devido à combinação de suas excelentes propriedades para formação de filmes com sua interessante capacidade de emitir luz. Trabalhos recentes têm mostrado que este composto apresenta uma absorção de dois fótons seguida por emissão de luz, que é o processo que nos estaremos considerando para a otimização do pulso ultracurto [38, 39]. Todos os três compostos orgânicos, fluoresceína, MEH-PPV e o DO3, apresentam seções de choque de absorção de dois fótons bastante altas e são completamente transparentes para os comprimentos de onda da banda do laser usado para excitação (700-800 nm), como será visto no capítulo 3. A Fig. 1.4 apresenta as estruturas moleculares dos compostos estudados.

Figura 1.4: Estrutura molecular dos compostos orgânicos utilizados.

1.7.1 Absorção de dois fótons (A2F)

Nesta seção apresentamos uma breve análise do processo de absorção de dois fótons (A2F), uma vez que o entendimento desse processo não linear é de suma importância para o trabalho aqui apresentado.

Neste processo, dois fótons são simultaneamente absorvidos, excitando um sistema material. As energias combinadas desses fótons dão a diferença entre os estados envolvidos na transição. Com isto, a absorção do material passa a ser descrita com a contribuição de um novo termo de absorção, que só aparecem quando a densidade de fótons por unidade de tempo é extremamente alta. Ou seja, além do coeficiente de absorção linear, α_0 , surge o coeficiente de absorção de dois fótons conhecido como β ou α_2 . A absorção total do material passa então a ser escrita da seguinte forma [31, 32, 40]:

$$\alpha = \alpha_0 + \beta I \quad (1.37)$$

A relação entre o coeficiente de absorção de dois fótons β e a parte imaginária de $\chi^{(3)}$ tem a forma [31, 32, 40]:

$$\text{Im}[\chi^{(3)}] = \frac{n_0^2 \epsilon_0 c^2}{\omega} \beta \quad (1.38)$$

Da mesma forma que o coeficiente de absorção linear ou de um fóton, existe uma quantidade definida como seção de choque de absorção de dois fótons, σ_2 , relacionada com o coeficiente de absorção de dois fótons. A relação é dada pela equação [32, 40]:

$$\beta = \frac{\sigma_2 N_0}{\hbar \omega} \quad (1.39)$$

onde N_0 é a quantidade de moléculas, íons ou elétrons que podem ser excitados via absorção de dois fótons para um estado de maior energia. Um diagrama de níveis de energia pode ser usado para ilustrar o processo de absorção simultânea de dois fótons [41], Fig. 1.5.

Figura 1.5: Diagrama de níveis de energia para absorção de dois fótons. As linhas contínuas representam níveis reais do material, e a linha pontilhada representa um nível virtual.

Neste diagrama, os estados reais $|0\rangle$ e $|1\rangle$ são representados por linhas sólidas e a linha tracejada representa o estado intermediário virtual $|\nu\rangle$ que surge da interação do campo eletromagnético com o material. O eixo do tempo ilustra a possibilidade de os dois fótons absorvidos no processo estarem defasados entre si por um certo intervalo de tempo. Esse atraso é permitida pelo princípio da incerteza de Heisenberg [42] e está relacionada com a quantidade dada por $\hbar/\Delta E$, sendo ΔE a diferença de energia entre o nível virtual e o mais próximo nível de energia real do material [32]. Em outras palavras, o efeito de absorção de dois fótons não precisa ser verdadeiramente instantâneo, desde que ocorra dentro do tempo permitido pelo princípio da incerteza. Outra característica vinda do princípio da incerteza e da flutuação do nível virtual em energia é o aumento do intervalo de tempo entre as duas absorções. A proximidade em energia entre o nível virtual e o primeiro nível excitado real faz com que o denominador ΔE seja menor, aumentando assim o intervalo de tempo permitido entre as absorções.

A seção de choque de absorção de dois fótons é muitas ordens de grandeza menor do que a seção de choque do processo de absorção de um fóton. Assim, o processo de absorção de dois fótons torna-se importante à medida que a intensidade de luz incidente no material aumenta, como podemos observar pela eq. (1.37).

1.7.2 Não linearidade refrativa

Existem vários mecanismos físicos que podem produzir uma variação induzida no índice de refração de um meio material. A presença ou competição de dois ou mais mecanismos dificulta a interpretação das não linearidades ópticas, já que muitas técnicas experimentais não permitem a discriminação entre efeitos de diferentes origens.

Fisicamente, os processos são separados de acordo com o tempo de resposta da não-linearidade. O tempo de resposta de processos eletrônicos e vibracionais são tipicamente 10^{-15} e 10^{-13} s, respectivamente, e têm origem de frequência de transições ópticas envolvendo elétrons ligados e vibrações de rede. Há também efeitos eletrônicos lentos oriundos de populações eletrônicas. O tempo de resposta da eletrostricção é tipicamente igual ao tempo necessário para uma deformação acústica deslocar-se ao longo do diâmetro

do feixe óptico incidente, ou seja, $\sim 10^{-8}$ s. A difusão térmica é mais longa, $\sim 10^{-3}$ s, e depende das propriedades térmicas do material. Quando se deseja medir o tempo de resposta dos efeitos experimentalmente, utilizam-se lasers com pulsos de duração igual ou inferior ao fenômeno que está se medindo e fotodetectores apropriados.

A Tabela 1 apresenta alguns dos mecanismos responsáveis pelo índice de refração não linear, juntamente com os valores típicos de n_2 , $\chi^{(3)}$ e a escala temporal característica da resposta não linear [43].

Tabela 1: Valores típicos do índice de refração não linear.

<i>Mecanismo</i>	$n_2(\text{cm}^2/\text{W})$	$\chi^{(3)}(\text{esu})$	<i>Tempo de resposta (s)</i>
<i>Polarização eletrônica</i>	10^{-16}	10^{-14}	10^{-15}
<i>Orientação eletrônica</i>	10^{-14}	10^{-12}	10^{-12}
<i>Eletrostricção</i>	10^{-14}	10^{-12}	10^{-9}
<i>Absorção atômica saturada</i>	10^{-10}	10^{-8}	10^{-8}
<i>Efeitos térmicos</i>	10^{-6}	10^{-4}	10^{-3}

Este trabalho não tem como objetivo o estudo de não linearidades refrativas, portanto, não estaremos abordando detalhadamente cada um dos mecanismos físicos que podem produzir ou contribuir com uma variação no índice de refração de um meio material. No entanto, o intuito dessa seção é ilustrar a amplitude e o tempo de resposta de cada um dos mecanismos, uma vez que a influência do efeito térmico sobre o índice de refração de um meio estará sendo por nos utilizada para a realização de um método de otimização de pulsos ultracurtos alternativo, onde o efeito lente térmica induzido via absorção de dois fótons (LT2F) será utilizado como sinal de realimentação para otimização do pulso pelo algoritmo genético. Por esta razão, estaremos abordando detalhadamente o efeito térmico no capítulo 6 dessa dissertação.

CAPÍTULO 2 – Introdução aos pulsos ultracurtos

2.1 Introdução

O emprego de pulsos ultracurtos de luz laser no estudo de fenômenos ópticos não lineares tem encontrado dois aspectos principais como motivação. O primeiro deles é o fato do uso de pulsos ultracurtos permitir que tenhamos a resolução temporal necessária para estudar processos ultra-rápidos. Além disso, alguns processos ópticos não lineares lentos podem ser as conseqüências de processos ópticos não lineares ultra-rápidos, neste caso, o uso de pulsos ultracurtos permite entender a origem dos processos lentos através das informações obtidas sobre os processos ultra-rápidos. O segundo aspecto está relacionado com a obtenção de elevadas intensidades de pico, ainda que tenhamos energia relativamente baixa.

O principal objetivo deste capítulo é fazer uma breve descrição sobre a geração de pulsos ultracurtos. Abordaremos aspectos ópticos lineares e não lineares fundamentais para a geração dos pulsos e, particularmente, estaremos abordando a geração de pulsos ultracurtos via travamento de modos passivo num oscilador laser Ti:Safira.

2.2 Geração de pulsos ultracurtos

O travamento de modos (*mode-locking*) numa cavidade laser é a principal técnica usada na geração de pulsos de luz ultracurtos. As duas maneiras mais utilizadas para se fazer o travamento de modos numa cavidade laser, e assim gerar os pulsos ultracurtos são: o travamento de modos ativo e o travamento de modos passivo. No primeiro caso, a radiação na cavidade laser é modulada por um sinal proveniente de uma fonte externa, síncrono com a circulação do pulso dentro da cavidade. No segundo caso, a própria

radiação modula sua amplitude através da ação de algum efeito óptico não linear próprio da cavidade, de forma que as perdas se tornam menores para valores mais altos de intensidade da radiação na cavidade. Nesse caso, a modulação é automaticamente sincronizada na frequência de uma volta na cavidade sem a necessidade de um sinal proveniente de uma fonte externa.

Para se compreender a técnica de travamento de modos devemos identificar quais os possíveis modos longitudinais do campo eletromagnético numa cavidade laser livre de comprimento L . Os modos longitudinais podem ser expressos como:

$$E_n(t) = E_0^n \cdot \exp[i \cdot (2\pi\nu_n t + \phi_n)] \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.1)$$

onde n é o índice relativo ao n -ésimo modo da cavidade, ν_n e ϕ_n são respectivamente a frequência e fase do campo eletromagnético do n -ésimo modo.

Sendo E_n um modo longitudinal da cavidade laser de comprimento L , teremos valores discretos para as frequências dadas por:

$$\nu_n = n \cdot \frac{c}{2L} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.2)$$

sendo

$$\nu_n - \nu_{n-1} = \frac{c}{2L} \equiv \nu_c \quad (2.3)$$

onde ν_c é a diferença de frequência entre modos consecutivos da cavidade e que corresponde a taxa de repetição do laser.

O campo elétrico resultante na saída do laser pode ser expresso pela soma de todos os modos presentes na cavidade laser. No entanto, em uma situação real onde temos presente na cavidade todos os elementos ópticos que a constitui (espelhos, prismas e o cristal), teremos uma limitação quanto ao número de modos que realmente pode oscilar na cavidade. Em geral, a principal limitação de modos é a largura espectral do meio ativo.

Assim, teremos na cavidade apenas os modos cujas frequências estão no domínio da largura espectral de ganho do meio ativo $\Delta\nu_g$, como ilustra a Fig. 2.1.

Figura 2.1: Diagrama dos modos de uma cavidade livre (a), largura de ganho do meio ativo (b) e o espectro resultante devido à limitação imposta pela largura de ganho $\Delta\nu_g$ (c).

Dessa forma, podemos estimar o número N de modos permitidos na cavidade laser:

$$N \approx \Delta\nu_g / \nu_c \quad (2.4)$$

Em um laser de femtossegundos, por exemplo, N é da ordem de $10^5 - 10^6$.

Quando utilizamos a técnica de travamento de modos, fazemos com que as amplitudes e as fases dos vários modos que podem oscilar na cavidade mantenham uma relação fixa entre si. Sob estas condições resulta a geração de um trem de pulsos na saída do laser.

Considerando que as fases dos modos sejam constantes e identicamente nulas, $\phi_n = 0$, e também que as amplitudes para os N modos sejam constantes e iguais a E_0 , tem-se um campo eletromagnético resultante na saída do laser dado por:

$$E(t) = E_0 \cdot \sum_{n=-N/2}^{+N/2} \exp[i \cdot (\omega_L + n\omega_0)t] \quad (2.5)$$

onde $\omega_0 = \pi c/L$ e ω_L é a frequência central do domínio espectral de ganho do meio ativo. Considerando $N \rightarrow \infty$ uma vez que para um laser de femtossegundos N é da ordem de $10^5 - 10^6$, teremos uma expressão simples para o campo resultante na saída do laser:

$$E(t) = E_0 \exp(i\omega_L t) \sum_{n=-N/2}^{N/2} \exp[i \cdot (n\omega_0)t] \quad (2.6)$$

donde pode-se obter que

$$E(t) = E_0 \exp(i\omega_L t) \cdot \left[\frac{\text{sen}(N\omega_0 t/2)}{\text{sen}(\omega_0 t/2)} \right] \quad (2.7)$$

A intensidade de um campo eletromagnético é proporcional ao quadrado de seu módulo, $|E(t)|^2$, portanto temos:

$$I(t) \propto \left[\frac{\text{sen}(N\omega_0 t/2)}{\text{sen}(\omega_0 t/2)} \right]^2 \quad (2.8)$$

O feixe emitido pelo laser, portanto, é formado por um trem de pulsos com período $T_{\text{trem}} = 2\pi/\omega_0 = 2L/c$, sendo cada um deles composto por N pulsos com largura temporal de aproximadamente $\tau_{\text{pulso}} = T_{\text{trem}}/N$. Utilizando-se as eq. (2.3) e (2.4), obtém-se uma expressão para a largura temporal do pulso:

$$\tau_{pulso} \approx \frac{1}{\Delta\nu_g} \quad (2.9)$$

Portanto, a largura temporal do pulso τ_{pulso} é proporcional ao inverso da largura espectral do meio ativo, o que equivale a dizer que quanto maior o número de modos travados na cavidade menor será a largura temporal do pulso.

2.3 Dispersão da velocidade de grupo (*GVD*)

Uma das principais características de um pulso é a sua velocidade de grupo, a qual indica a velocidade da modulação da onda portadora do pulso. O atraso sofrido pelas diferentes componentes espectrais do pulso ao propagar-se por um meio dispersivo altera a velocidade de grupo do pulso, alteração esta descrita pela quantidade denominada dispersão da velocidade de grupo (*GVD – group velocity dispersion*). A *GVD* é a taxa pela qual a velocidade de grupo muda em função da frequência. O controle da *GVD* dentro da cavidade é de fundamental importância na geração de pulsos ultracurtos [44]. Um pulso ultracurto possui banda espectral larga e portanto, ao atravessar um meio dispersivo, as diferentes componentes espectrais do pulso sofrem atrasos diferentes. Esse atraso entre as componentes espectrais faz com que a envoltória temporal do pulso se altere.

A *GVD* pode ser positiva ou negativa: quando $GVD > 0$ as componentes de maiores frequências serão atrasadas temporalmente em relação às de menores frequências, Fig. 2.2(a); quando $GVD < 0$ as componentes de maiores frequências serão adiantadas temporalmente em relação às de menores frequências, Fig. 2.2(b).

Figura 2.2: Distribuição das componentes espectrais de um pulso: (a) varredura de frequência positiva e (b) varredura de frequência negativa.

A distribuição das diferentes componentes de frequência dentro da envoltória temporal do pulso pode ser descrita por uma quantidade denominada varredura de frequência C (*chirp*). Pulsos com varredura de frequência ($C \neq 0$) possuem uma largura temporal maior que o limite determinado pela transformada de Fourier ($C = 0$). No entanto, a varredura de frequência não está associada a nenhum aumento de largura espectral do pulso, mas somente a uma redistribuição ao longo do tempo das frequências que compõem o espectro do pulso inicial.

Num meio com dispersão normal, GVD positiva, o pulso adquire uma varredura de frequência positiva ($C > 0$), de modo que as componentes de maior frequência estão atrasadas temporalmente em relação às componentes de menor frequência. Num meio com dispersão anômala, GVD negativa, o pulso adquire uma varredura de frequência negativa ($C < 0$), de modo que agora as componentes de maior frequência estão adiantadas temporalmente em relação às componentes de menor frequência.

2.4 Efeito Kerr Óptico

Pode-se mostrar que em cristais com estrutura centro-simétrica que exibem simetria de inversão, como o Ti:Safira, $\chi^{(2)}$ é nula. Conseqüentemente, eles não podem produzir processos de segunda ordem [31, 32]. A polarização induzida pelo campo intenso de uma fonte laser nestes cristais pode, portanto, ser escrita como:

$$\vec{P} = \chi^{(1)} \cdot \vec{E} + \chi^{(3)} : \vec{E}\vec{E}\vec{E} \quad (2.10)$$

No caso mais geral onde o campo aplicado no cristal é composto de várias componentes de frequência diferentes, como é o caso para um pulso óptico ultracurto, é extremamente complicado estudar analiticamente o comportamento não linear de um meio material. No entanto, para fins ilustrativos, podemos considerar o caso simples em que o campo aplicado é monocromático e dado por:

$$E(t) = E_0 \cdot \cos(\omega t) \quad (2.11)$$

Para um cristal centro-simétrico como o Ti:Safira, a expressão para a polarização gerada pelo campo monocromático aplicado pode ser encontrada substituindo-se a eq. (2.11) na eq. (2.10), obtendo-se:

$$P = \chi^{(1)} E_0 \cdot \cos(\omega t) + \chi^{(3)} E_0^3 \cdot \left[\frac{1}{4} \cos(3\omega t) + \frac{3}{4} \cos(\omega t) \right] \quad (2.12)$$

Como já comentamos no capítulo 1, o termo de terceira ordem gera uma resposta de polarização na frequência ω que age como uma contribuição não linear para a polarização na mesma frequência do campo aplicado. Este termo conduz a uma contribuição não linear ao índice de refração, experimentado pela onda do campo aplicado de frequência ω . O índice de refração na presença deste tipo de não linearidade pode ser representado por [32]:

$$n = n_0 + n_2 \cdot I \quad (2.13)$$

onde n_0 é o índice de refração linear do meio material, n_2 é o seu índice de refração não linear e $I = (n_0 c / 8\pi) E_0^2$ é a intensidade do campo elétrico aplicado. Pode-se demonstrar que o índice de refração não linear desse tipo de meio material está relacionado à parte real de $\chi^{(3)}$ e pode ser definido, no Sistema de Unidades *esu*, como [32]:

$$n_2 = \frac{12\pi^2}{cn_0^2} \text{Re}[\chi^{(3)}] \quad (2.14)$$

Os meios materiais que possuem esse comportamento são denominados como meios tipo Kerr, pois esse efeito é chamado efeito Kerr óptico [32]. O efeito Kerr corresponde a um efeito onde o índice de refração depende da intensidade de um campo, sendo potencialmente importante para chaveamento puramente óptico em alta velocidade.

O efeito Kerr óptico é responsável por dois fenômenos importantes para a geração de pulsos ultracurtos de luz laser a partir do cristal de Ti:Safira: o efeito da automodulação de fase, que leva à geração de novas frequências no espectro do pulso, e o efeito da autofocalização, que ao ser usado em conjunto com uma fenda intracavidade, faz com que o cristal atue como um absorvedor saturável instantâneo, tornando possível a geração dos pulsos.

2.4.1 Automodulação de fase

Uma consequência do efeito Kerr óptico em meios materiais é o efeito conhecido como automodulação de fase (*SPM – self-phase modulation*) [31, 32]. A automodulação de fase é a mudança na fase de uma onda ao se propagar por um meio material devido a não linearidade de seu índice de refração. No caso específico de um meio tipo Kerr, sabemos que esta não linearidade deve-se ao fato do índice de refração depender da intensidade do campo aplicado, eq. (2.13).

Podemos compreender melhor a automodulação de fase analisando a situação em que um pulso com perfil de intensidade dependente no tempo $I(t)$, propaga-se através de um meio tipo Kerr de comprimento L . Neste caso, assumindo que o meio possa responder instantaneamente à intensidade do pulso, além da onda do pulso acumular uma fase linear ϕ_0 devido ao índice de refração linear n_0 , a onda também acumula uma fase não linear ϕ_{NL} que é proporcional a intensidade do pulso [31, 32]:

$$\phi_{NL}(t) = -\frac{2\pi}{\lambda} \cdot n_2 \cdot L \cdot I(t) \quad (2.15)$$

Pela eq. (2.15) podemos notar que devido a não linearidade do meio e ao perfil de intensidade dependente no tempo do pulso, a fase não linear também terá uma dependência temporal, caracterizando o processo de automodulação de fase da onda. Portanto, a automodulação de fase é um efeito de auto-ação resultante da interação da luz com a matéria, onde um campo intenso altera uma propriedade óptica da matéria, no caso, seu índice de refração, e a matéria por sua vez altera uma propriedade do campo, no caso, a fase de sua onda.

Como um resultado da variação da fase da onda com o tempo, o pulso transmitido terá seu espectro modificado, sendo tipicamente mais largo do que o pulso incidente. A modificação ocorre devido a variação da frequência instantânea $\omega(t)$ do pulso, que denotamos por $\delta\omega(t)$ e é dada por [31, 32]:

$$\delta\omega(t) = \frac{d}{dt}\phi_{NL}(t) = -\frac{2\pi}{\lambda} n_2 \cdot L \cdot \frac{d}{dt}I(t) \quad (2.16)$$

Interpretando fisicamente a eq. (2.16), conclui-se que novas frequências são criadas no espectro do pulso durante sua propagação pelo meio. Além disso, o pulso resultante possui uma varredura de frequência (*chirp*) análoga aquela discutida no caso da dispersão normal, ou seja, positiva ($C > 0$). Para fins ilustrativos, a variação da frequência instantânea $\omega(t)$

de um pulso com perfil temporal de intensidade gaussiano, ao se propagar por um meio com n_2 positivo, que é a situação normal em meios transparentes, é ilustrada na Fig. 2.3:

Figura 2.3: Novas frequências criadas no espectro do pulso durante sua propagação pelo meio com n_2 positivo.

A parte (a) da Fig. 2.3 ilustra a dependência temporal da intensidade do pulso incidente, enquanto a parte (b) mostra a mudança da frequência instantânea do pulso transmitido. Podemos observar pela figura que em processos de automodulação de fase com n_2 positivo, na frente do pulso onde $dI(t)/dt$ é positiva, a frequência instantânea $\omega(t)$ é desviada para frequências mais baixas, enquanto que na cauda do pulso, onde $dI(t)/dt$ é negativa, a frequência instantânea $\omega(t)$ é desviada para frequências mais altas. Portanto, a automodulação de fase leva à geração de novas frequências no espectro do pulso.

O fato do desvio de frequência trocar de sentido ao longo do pulso, devido a variação do sinal de $dI(t)/dt$, tem sérias implicações sobre a largura temporal do pulso. Por exemplo, em meios onde a dispersão é normal, as frequências menores se propagam mais depressa do que as frequências maiores. Portanto, quando se leva em conta o efeito da dispersão juntamente com o da automodulação de fase, o pulso sofre um alargamento à

medida que se propaga pois sua frente, onde a automodulação de fase gera as frequências menores, tende a se afastar da cauda, onde a automodulação de fase gera as frequências maiores. Entretanto, quando a dispersão for anômala, isto é, as frequências menores se propagarem mais devagar do que as frequências altas a situação se inverte e a combinação da automodulação de fase com a dispersão pode resultar numa compressão do pulso propagante, com a eventual formação de uma onda do tipo sólito.

A dispersão normal sofrida pelo pulso ao se propagar pela cavidade do nosso sistema laser, somada ao efeito de automodulação de fase que ocorre no meio ativo Ti:Safira, n_2 positivo, contribui na geração de uma varredura de frequência positiva no pulso ultracurto, $C > 0$. Para se ter na saída do sistema laser pulsos ultracurtos, devemos controlar da melhor maneira possível o alargamento sofrido pelo pulso ao se propagar pela cavidade laser, o que equivale a dizer que devemos minimizar a varredura de frequência gerada no pulso ao se propagar pela cavidade. Como veremos no capítulo 3, este controle é realizado através de um sistema de compressão intracavidade.

2.4.2 Autofocalização

Outra consequência do efeito Kerr óptico em meios materiais é o efeito conhecido como autofocalização [31, 32]. Este efeito ocorre quando um feixe de luz com uma distribuição transversal de intensidade não uniforme, $I(r)$, se propaga através de um meio tipo Kerr. Neste caso, teremos o índice de refração do meio dado por:

$$n(r) = n_0 + n_2 \cdot I(r) \quad (2.17)$$

onde r é a coordenada radial do plano transversal à direção de propagação do feixe. Da eq. (2.17) podemos notar que o índice de refração de um meio tipo Kerr, nesse caso, será uma função da coordenada radial r . Nestas condições, o meio passará a agir como uma lente convergente ou divergente, dependendo do sinal do índice de refração não linear n_2 . Se o índice de refração não linear n_2 for positivo, o meio se comportará como uma lente convergente, caso n_2 seja negativo, o meio se comportará como uma lente divergente. A Fig. 2.4 ilustra o efeito de autofocalização para um meio em que n_2 é positivo:

Figura 2.4: Efeito de autofocalização em um meio com n_2 positivo.

Como veremos no capítulo 3, através do efeito de autofocalização apresentado pelo cristal Ti:Safira, o próprio cristal é capaz de atuar como o modulador de ganho/perda do oscilador laser para manter o sistema no regime de operação *mode-locking*. Por possuir esta característica, o sistema laser é denominado do tipo *Kerr lens mode-locking (KLM)*.

CAPÍTULO 3 – Montagem do sistema de pulsos ultracurtos

3.1 Introdução

Neste capítulo, descrevemos alguns detalhes da montagem do oscilador laser Ti:Safira e comentamos alguns aspectos importantes do sistema, tais como: seus modos de operação, as características de seu meio ativo e o sistema de compressão intracavidade. Descrevemos também o trabalho realizado para a caracterização básica do sistema a fim de determinar parâmetros importantes, tais como, taxa de repetição e a energia do pulso. Esta caracterização também se faz necessária para conferir se o sistema opera conforme o esperado, ou seja, de acordo com as especificações do fabricante. Encerramos o capítulo apresentando a técnica de formatação de pulsos implantada em nosso laboratório e fazendo uma breve descrição do funcionamento do espelho deformável, e dos aspectos teóricos do programa de algoritmo genético (AG), utilizado para a otimização dos pulsos ultracurtos via absorção de dois fótons.

3.2 Cavidade laser

O kit laser Ti:Safira, como o próprio nome sugere, constitui-se de vários elementos discretos que ao serem montados numa mesa óptica, na disposição recomendada pelo fabricante, pode operar como um oscilador laser *mode-locking*. Este kit pode ser montado em duas configurações diferentes, formando uma cavidade convencional, Fig. 3.1 (a), ou uma cavidade dobrada, Fig. 3.1 (b). As configurações ópticas da cavidade são praticamente idênticas, exceto pela adição de um espelho de dobramento na configuração da cavidade dobrada. Este espelho, se respeitada a condição de um ângulo de incidência menor que aproximadamente vinte graus (20°), para que se evite limitar a largura de banda do pulso,

terá um efeito mínimo sobre a operação do laser. Optamos pela montagem na configuração de cavidade dobrada a fim de obter um maior aproveitamento da mesa óptica do nosso laboratório.

Figura 3.1 (a): Cavidade convencional.

Figura 3.1 (b): Cavidade dobrada.

O sistema de pulsos ultracurtos por nós utilizado produz pulsos de ~ 15 fs, centrado na frequência de 800 nm, e opera numa taxa de repetição de aproximadamente 80 MHz, com

energia de ~ 5 nJ por pulso. Este sistema é constituído por um oscilador laser de Ti:Safira (oscilador laser *mode-locking* – kit Kapteyn & Murnane) e seu laser de bombeio (Verdi 5 W – Coherent – 532 nm).

O oscilador laser de Ti:Safira pode operar tanto na condição *CW* (*continuous wave*) quanto na condição *mode-locking* (travamento de modos). A mudança do modo de operação *CW* para o *mode-locking* é realizada aplicando-se uma perturbação no oscilador. Este oscilador gera, na condição *CW*, luz laser em 800 nm, fornecendo uma potência média de aproximadamente 300 mW. Na condição de *mode-locking* (passivo), o sistema emite trens de pulsos de femtossegundos, sintonizável em torno de 800 nm. Ainda, neste modo de operação o laser oferece cerca de 50% de potência de saída a mais do que na condição *CW*.

Durante o alinhamento do sistema laser, alguns detalhes importantes devem ser observados a fim de não apenas colocá-lo em funcionamento, mas também obter uma condição estável, extraíndo o melhor rendimento do sistema. Em geral, procuramos ajustar o sistema para fornecer pulsos com a banda espectral o mais larga possível e ao mesmo tempo fornecer altas potências de saída. O sistema quando bem ajustado pode gerar pulsos ultracurtos com uma largura espectral à meia altura (*full width at half maximum* – *FWHM*) de aproximadamente 50-60 nm.

O laser de bombeio utilizado pelo sistema de geração de pulsos ultracurtos, Verdi – Coherent, fornece uma potência média de até 5 W ao oscilador laser em comprimento de onda de 532 nm. Na condição normal de operação o bombeio é feito com 4 W.

3.3 Oscilador laser de Ti:Safira

Existem alguns elementos básicos essenciais a um laser de femtossegundos [45]:

- meio ativo com grande largura de banda;
- modulador de fase;
- processo de ganho/perda controlado pela intensidade ou energia do pulso;
- elemento dispersivo.

Os itens listados acima se referem mais a funções que devem ser realizadas na cavidade do que propriamente aos elementos físicos que devem existir na cavidade laser. No caso do oscilador laser de Ti:Safira, em particular, o próprio cristal é responsável por três das quatro funções citadas acima. Além de ser um meio ativo com grande largura de banda, ele acumula as funções de modulador de fase e modulador de ganho/perda. Para se ter na saída do laser pulsos em femtossegundos, é necessário ainda compensar a dispersão de velocidade de grupo (*GVD*) sofrida pelo pulso durante sua viagem através da cavidade. Veremos então que a cavidade laser conta com um mecanismo de compressão (elemento dispersivo) do pulso para anular toda a dispersão por ele sofrida dentro da cavidade. Em particular, o sucesso do oscilador laser *Kerr lens mode-locking* em grande parte se deve ao significativo efeito Kerr óptico apresentado pelo meio ativo quando incidido por radiações de alta intensidade.

3.4 Meio ativo Ti:Safira

Nos últimos anos, grandes esforços foram realizados na área de física de lasers, muitos deles relacionados ao meio ativo do laser. Tem-se tentado desenvolver sólidos que possam servir como meio ativo para lasers, substituindo assim os tradicionais lasers de gases e corantes, com o propósito de aumentar a densidade de potência gerada e minimizar o esforço necessário para operá-los.

Um dos maiores avanços nesta área, e em particular no campo de geração de pulsos ultracurtos, tem sido o desenvolvimento de cristais de óxido de alumínio (Al_2O_3 ou Safira) dopado com titânio (Ti) como um meio ativo ($\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$, Ti:Safira). O titânio é apenas fracamente solúvel em óxido de alumínio. Porém, avanços nas técnicas de crescimento de cristais permitem hoje dopar até 0,1% da massa do cristal de óxido de alumínio Al_2O_3 com íons de titânio Ti^{3+} . Neste processo, os íons de Ti^{3+} substituem alguns íons de Al^{3+} na estrutura do cristal e então dizemos que o íon do átomo de titânio é o dopante do cristal safira. Esse aumento de dopagem do cristal permitiu que a espessura do meio ativo numa cavidade laser fosse sensivelmente diminuída. Dessa forma, graças à diminuição da dispersão introduzida pelo meio ativo, foi possível a obtenção de pulsos ultracurtos da ordem de 20 fs.

A Fig. 3.2 apresenta a estrutura de níveis e os espectros de absorção e emissão do íon de Ti^{3+} [46]. Podemos observar que o cristal possui uma largura de banda à meia altura de cerca de 200 nm, o que explica a grande sintonizabilidade deste laser (sintonizável entre 650 nm e 1100 nm). A estrutura eletrônica do íon Ti^{3+} tem uma camada fechada mais um elétron livre na camada 3d, cujos níveis têm suas degenerescências levantadas pelo campo cristalino do hospedeiro Al_2O_3 . A absorção de luz visível promove elétrons de um estado $^2\text{T}_2$, onde além do estado fundamental existem dois estados separados por energias de 38cm^{-1} e 107cm^{-1} , para um estado excitado ^2E que é duplamente degenerado, com uma energia que é da ordem de 19000cm^{-1} .

Figura 3.2: Estruturas de níveis e os espectros de absorção e emissão para o cristal de Ti:Safira.

3.5 Sistema de compressão intracavidade

Para se ter na saída do sistema laser pulsos em femtossegundos, é necessário compensar a dispersão de velocidade de grupo (*GVD*) sofrida pelo pulso durante sua viagem pela cavidade, o que equivale a dizer que é necessário compensar a varredura de frequência gerada durante sua viagem na cavidade. Para compensar uma varredura de frequência positiva é necessário que haja um elemento dispersivo que introduza varredura

de frequência negativa. Para que ocorra esta compensação, costuma-se inserir na cavidade laser um sistema de compressão [44, 45].

Os sistemas de compressão mais utilizados são compostos por redes de difração ou por prismas. Um sistema de compressão por redes é constituído por pelo menos duas redes e em geral não é utilizado como um dispositivo intracavidade devido as numerosas difrações, o que acabaria por ocasionar elevada perda de intensidade dentro da cavidade. Por outro lado, um sistema de compressão por prismas é originalmente projetado como um dispositivo intracavidade de forma que a perda de intensidade devido a sua presença é muito baixa. A baixa perda de intensidade é possível devido aos prismas que compõem o sistema de compressão estarem dispostos de modo que o feixe laser, cuja luz é linearmente polarizada no plano de incidência dos prismas, incide sobre suas faces na condição de Brewster, o que torna as perdas por reflexão quase nula, limitando assim perdas adicionais na cavidade [30].

Um par de prismas colocados em uma geometria de refração subtrativa com uma distância de separação suficientemente longa, induz uma dispersão da velocidade de grupo negativa no pulso de luz. Ao mesmo tempo, as várias componentes de frequência do pulso ultracurto são separadas espacialmente e isto é facilmente corrigido usando um segundo par de prismas simétricos, que recolima o feixe laser. Um sistema de compressão de quatro prismas, Fig. 3.3, não introduz muita perda e, portanto, pode ser usado inofensivamente em uma cavidade laser.

Figura 3.3: Sistema de compressão de pulsos de quatro prismas.

No caso do nosso sistema, utilizamos logo após o primeiro par de prismas um espelho 100% refletor onde as várias componentes do pulso retrorefletem e retornam ao mesmo par de prismas, como pode ser visto na Fig. 3.1-b. Este sistema equivale, para efeitos ópticos, a um sistema de quatro prismas, tendo a vantagem de ocupar um menor espaço físico.

3.6 *Kerr lens mode-locking (KLM)*

Para realizar a mudança do modo de operação *CW* para o modo *mode-locking* (travamento de modos), aplicamos uma perturbação no oscilador laser. No caso do nosso sistema esta perturbação é um ligeiro deslocamento em um dos prismas do sistema de compressão intracavidade. Esta perturbação e “trava” as fases, antes aleatórias, de um significativo número de modos ressonantes da cavidade, fazendo com que esses modos interfiram construtivamente, gerando um pulso de alta intensidade. Para estabilização do modo de operação *mode-locking*, este pulso curto circulante na cavidade laser deve experimentar um ganho mais alto do que modo *CW*, formado pelos modos da cavidade que permaneceram com fases aleatórias. Em lasers de estado sólido, este ganho mais alto pode resultar da autofocalização que acontece no meio ativo devido ao efeito Kerr.

O *mode-locking* do oscilador laser de Ti:safira é realizado através da ação de uma lente Kerr não linear instantânea intrínseca do meio ativo. O mecanismo, conhecido como *Kerr lens mode-locking (KLM)* [47], está diretamente relacionado ao efeito de autofocalização do cristal Ti:safira, e pode ser realizado pela introdução de uma fenda intracavidade no sistema laser ou mesmo sem o uso de nenhum elemento intracavidade adicional.

Utilizando uma fenda intracavidade, através do efeito de autofocalização do cristal, induzimos um efeito absorvedor saturável rápido na cavidade laser, de modo que o conjunto cristal-fenda passe a atuar como o modulador de ganho/perda [44] do oscilador laser, Fig. 3.4.

Figura 3.4: Efeito absorvedor saturável rápido na cavidade laser utilizando uma fenda.

Para uma cavidade alinhada adequadamente, uma menor atenuação (perda) é obtida para o modo pulsado de alta intensidade devido ao significativo efeito de autofocalização gerado no cristal. O modo *CW* de baixa intensidade compete com o modo pulsado, mas por experimentar uma maior atenuação, ele é reprimido sob condições normais de operação. Conseqüentemente, após várias voltas na cavidade, o ganho do modo pulsado se torna maior que a perda intracavidade e obtém-se um trem de pulsos na saída do sistema laser. A fenda neste caso atua como um filtro entre ambos os modos de operação, fazendo com que as flutuações que tiverem maior intensidade sejam menos absorvidas que as de menor intensidade e favorecendo, dessa forma, a operação em modo pulsado (*mode-locking*). Este método é conhecido como *hard aperture KLM*.

Outro método de realizar o *KLM* seria sem o uso de nenhum elemento intracavidade adicional, sendo este o método utilizado no nosso sistema laser. Neste caso, a discriminação entre os modos oscilantes na cavidade laser (*CW* e pulsado) resulta em razão do próprio feixe laser de bombeio excitando o meio ativo, formar uma fenda intrínseca que modula o ganho dos modos (modulação de ganho espacial). Neste método, o modo de operação laser que possuir a maior sobreposição com a região excitada do meio ativo, experimenta um maior ganho por viagem de ida e volta pela cavidade. Este método é conhecido como *soft aperture KLM*.

A partir de um alinhamento adequado da cavidade laser, o pulso ultracurto circulante na cavidade laser experimenta um maior ganho por viagem de ida e volta pela cavidade do que realiza o sinal *CW*, favorecendo dessa forma o modo de operação *mode-locking*. Em tal condição, a redução da área do perfil transversal do modo pulsado, devido ao efeito da

autofocalização, aperfeiçoa a sobreposição espacial com o feixe laser de bombeio (focalizado fortemente), causando um aumento do ganho efetivo, Fig. 3.5(a). Enquanto isso, o modo *CW* de baixa intensidade que compete com o modo pulsado, por não possuir intensidade suficiente para induzir uma não linearidade Kerr efetiva no meio ativo, tem parte de seu perfil transversal propagado por uma região não excitada do cristal, Fig. 3.5(b). Dessa forma, o sinal *CW* experimenta um menor ganho por viagem de ida e volta pela cavidade e novamente é reprimido.

A partir de um alinhamento adequado da cavidade laser, o pulso curto circulante na cavidade laser experimenta um maior ganho por viagem de ida e volta pela cavidade do que realiza o sinal *CW*, favorecendo dessa forma o modo de operação *mode-locking*. Em tal condição, a redução da área do perfil transversal do modo pulsado, devido ao efeito da autofocalização, aperfeiçoa a sobreposição espacial com o feixe de bombeio (focalizado fortemente), causando um aumento do ganho efetivo, Fig. 3.5 (a). Enquanto isso, o modo *CW* de baixa intensidade que compete com o modo pulsado, por não possuir intensidade suficiente para induzir uma não linearidade Kerr efetiva no meio ativo, tem parte de seu perfil transversal propagado por uma região não excitada do cristal, Fig. 3.5 (b). Dessa forma, o sinal *CW* experimenta um menor ganho por viagem de ida e volta pela cavidade e novamente é reprimido [48].

Figura 3.5: Oscilação dos modos transversais de operação do oscilador laser *Kerr lens mode-locking* (KLM) e o perfil transversal do feixe laser em cada regime de operação: (a) modo *mode-locking* e (b) modo *CW*.

Neste método de *KLM*, um arranjo assimétrico dos espelhos curvos é crítico para a produção de um modo *mode-locking* TEM_{00} estável e de alta potência. Em geral, o ganho diferencial experimentado pelo pulso curto é pequeno, exceto no limite de instabilidade geométrica da cavidade ressonante. Sob tais circunstâncias, o *mode-locking* se torna muito mais estável e fácil de iniciar.

Para iniciar o *mode-locking*, nós primeiro alinhamos a cavidade laser para se obter potência máxima no modo *CW* de operação, com o feixe do laser passando próximo aos ápices dos prismas do sistema de compressão intracavidade. Então, movemos os espelhos curvos até impormos a condição de operação *CW* em que o perfil transversal do feixe laser seja verticalmente alongado, Fig. 3.5(b), que então levaria ao *mode-locking* estável e eficiente após um ligeiro movimento de um dos prismas do sistema de compressão. Devido a autofocalização, o perfil transversal do feixe laser em regime de operação *mode-locking* é circular e mais intenso do que o associado ao modo *CW*, já que possui maior intensidade do que o último, Fig. 3.5.

Nesta configuração, a cavidade favorece fortemente o modo *mode-locking* de operação, como evidenciado pela potência produzida que é aproximadamente 50% maior no modo *mode-locking* do que no modo *CW*.

3.7 Caracterização básica do sistema de pulsos ultracurtos

A caracterização básica do sistema laser consiste em primeiramente determinar a potência média fornecida e o espectro de emissão em cada uma de suas duas condições de trabalho, *CW* e *mode-locking*. Como já dito, tanto a potência média fornecida quanto o espectro de emissão podem ser modificados conforme o alinhamento da cavidade sendo que, em princípio, eles são ajustados conforme a necessidade dos experimentos. Por exemplo, para um dado alinhamento da cavidade, observamos a emissão laser do sistema com potência média de ~250 mW na condição *CW* e de ~450 mW na condição *mode-locking*. Na Fig. 3.6 mostramos os espectros de emissão do sistema tanto na condição *CW* quanto na *mode-locking* (ML).

Figura 3.6: Espectra da emissão do oscilador de Ti: Safira para operação em *CW* e *mode-locking* (*ML*).

Observa-se pela Fig. 3.6 uma largura espectral de aproximadamente 55 nm ($\Delta\lambda \sim 55$ nm) na condição *mode-locking*. Se fizermos uma aproximação, considerando o perfil temporal desse pulso como sendo gaussiano, obteremos uma largura temporal correspondente ao limite da transformada de Fourier, que é dado por $\Delta\tau_0 = 0.44\lambda^2/c\Delta\lambda$ para um pulso gaussiano, de ~ 16.6 fs.

Em seguida, verificamos a taxa de repetição do sistema laser. Para esta medida utilizamos um fotodetector rápido e um osciloscópio digital de 100 MHz. Na Fig. 3.7 mostramos uma sequência de pulsos produzidos pelo sistema laser e detectados pelo fotodetector rápido:

Figura 3.7: Sequência de pulsos produzidos pelo oscilador de Ti: Safira.

Pela Fig. 3.7 podemos calcular a taxa de repetição do sistema, que é numericamente igual ao inverso da distância temporal entre os picos dos pulsos. O valor encontrado foi de aproximadamente 86 MHz. A largura do pico observada na Fig. 3.7 é determinada pela resposta do fotodetector rápido *PIN* (~ 1 ns).

O cálculo da energia por pulso é realizado dividindo-se a potência média obtida na condição de *mode-locking* pela taxa de repetição do sistema. Para a condição de alinhamento descrita acima, a energia por pulso medida em nosso sistema foi de 5 nJ. Todas as características aferidas estão em acordo com o desejável para o sistema montado e indicam o sucesso da etapa de montagem do laser de 15 fs.

Para finalizar a fase de caracterização do sistema laser, devemos medir a largura temporal dos pulsos gerados através da técnica da autocorrelação. Os fundamentos dessa técnica, assim como os resultados obtidos ao estimar a largura temporal dos pulsos gerados pelo sistema, serão apresentados no capítulo 4.

3.8 Implementação da técnica de formatação de pulsos

A técnica de formatação de pulsos que empregamos utiliza-se de um espelho deformável fabricado por OKO Technologies [28] para agir sobre o pulso. O espelho deformável consiste de uma fina película refletora de ouro (11 mm x 39 mm) sobre um substrato de nitreto de silício (SiN) com espessura de 600 nm, suspensa sobre um conjunto de 19 eletrodos atuadores (8 mm x 2 mm) igualmente espaçados. O potencial elétrico aplicado sobre cada um dos atuadores cria uma atração eletrostática entre a membrana e o eletrodo, deformando localmente a superfície refletora do espelho. A deformação local do espelho permite que se atrase ou adiante a fase das várias componentes espectrais do pulso ultracurto. A deflexão máxima do espelho é de 4 μm com resposta de 1 ms.

Para a implementação da técnica de formatação de pulsos, primeiramente foi desenvolvido um programa para o controle da deformação a ser imposta ao espelho, trabalho este realizado com a colaboração do estudante de iniciação científica Leandro Augusto Lopes Azeka. Em seguida, as fontes para alimentação das placas de controle de ganho (+15V e -15V) e a fonte de alta tensão regulável (0-256 V), responsáveis pela deformação do espelho, foram confeccionadas em nosso laboratório.

Usando um computador pode-se controlar o formato do pulso pela deformação arbitrária imposta ao espelho e o monitoramento de um apropriado processo óptico não linear. A montagem do sistema de formatação de pulsos é ilustrada na Fig. 3.8:

Figura 3.8: Diagrama do sistema de formatação de pulsos pelo uso de espelho deformável.

Ao incidirem sobre a rede de difração, os pulsos ultracurtos têm suas componentes espectrais separadas espacialmente e refletidas em direção ao espelho curvo. O espelho curvo, com distância focal de 24 cm, então focaliza o feixe aberto sobre a superfície refletora do espelho deformável de modo que o espectro seja distribuído sobre toda a superfície. Através dessa montagem podemos então formatar os pulsos, atrasando ou adiantando suas várias componentes espectrais.

Na montagem do sistema, o espelho deformável é fixado no plano de transformada de Fourier do conjunto rede de difração mais telescópio a fim de que o pulso, ao passar pelo sistema, não sofra nenhuma dispersão [28, 49]. A rede de difração utilizada na montagem possui 600 linhas/mm. O sistema de formatação foi montado sobre nossa mesa óptica na região próxima a saída da cavidade do oscilador laser de Ti:safira, onde é mantido fechado em uma caixa de dimensões 20 cm por 30 cm.

3.9 Programa de análise e interface

Para a implementação da técnica de formatação de pulsos, e futuramente para a otimização de processos ópticos não lineares via controle coerente [24], utilizamos um programa de algoritmo genético (AG) [50, 51] escrito na linguagem *LabVIEW* devido a sua versatilidade quanto a interface com o experimento. A seguir, descreveremos as linhas gerais de operação desse programa.

A idéia principal do AG é a evolução biológica, onde segundo a teoria de Darwin somente os indivíduos mais aptos em uma população conseguem sobreviver as adversidades do meio ambiente. Neste algoritmo, trabalha-se com uma população de soluções em potencial, onde somente os indivíduos mais aptos a solucionar um determinado problema sobrevivem dando origem à próxima geração.

Dado sua influência científica, o AG tem seus fundamentos computacionais muito parecidos com o processo evolutivo. Neste algoritmo estão presentes os conceitos de cromossomos e genes, o cruzamento de informações entre cromossomos, mutação dos cromossomos, seleção dos melhores indivíduos (cromossomos) de uma população, gerações, etc. O crescimento da utilização deste algoritmo se deve ao fato de ser um

algoritmo que encontra soluções para problemas de otimização que envolva múltiplas variáveis, em um período de tempo razoável.

No AG uma solução em potencial é chamada de cromossomo e é representada por uma série de parâmetros. Esses parâmetros são chamados de genes do cromossomo e podem ser estruturados por uma série de valores na forma binária ou por uma outra forma numérica conveniente. No nosso AG, os cromossomos representam as diferentes deformações impostas ao espelho deformável, enquanto que os genes do cromossomo são os valores do potencial elétrico aplicado a cada um eletrodos atuadores do espelho, sendo nosso cromossomo composto dessa forma por 19 genes. Cada cromossomo é identificado pela sua aptidão, ou seja, o quanto este cromossomo se aproxima da solução de um determinado problema proposto. O parâmetro de aptidão é dado por um valor numérico gerado por uma função objetivo, e no nosso caso estará sempre associado com a intensidade de um processo óptico não linear. Desta forma, a partir da função objetivo que identifica a solução de um determinado problema proposto, para diferentes cromossomos teremos associados diferentes parâmetros de aptidão que nos revelará o quanto cada cromossomo (deformação) é adequado para ser tomado como solução daquele problema.

Na evolução genética, os melhores cromossomos de uma população têm uma tendência natural de transferir as suas qualidades para seus filhos, o que significa a possibilidade de gerar melhores indivíduos a cada nova geração da evolução. Num AG computacional, uma nova população de cromossomos deve ser criada a partir dos melhores cromossomos de população inicial, aos quais chamamos de população de pais. Os genes dos pais são misturados e recombinados, ou apenas modificados, para a produção de novos cromossomos, chamados de filhos, que constituíram a população da nova geração. Espera-se a partir desse processo favorecer (ou induzir) a geração de melhores cromossomos filhos a cada ciclo ou geração subsequente do processo evolutivo. Dessa forma, o mecanismo de sobrevivência do mais apto é emulado pelo programa.

Para a criação de uma nova população, os cromossomos da população de pais são aleatoriamente selecionados, mecanismo do tipo roleta russa, para a formação de casais que passaram por um processo de reprodução. A reprodução ocorre através da troca de genes entre cada casal de cromossomos pais, processo conhecido como cruzamento de genes, podendo ocorrer também através da modificação de um dos genes de um cromossomo pais

isolado, sendo este processo conhecido como mutação. Estes dois processos de reprodução, também chamados de operações genéticas, são fundamentais para o processo evolutivo e serão descritos em detalhes a seguir.

Cruzamento de genes

Dada a população de pais inicial, separam-se os cromossomos pais em pares (casais). Cada par será re combinado em um ou vários pontos, denominados pontos de cruzamento, formando dois novos cromossomos chamados de filhos. A este processo denominamos de cruzamento de genes. Como ilustração, na Fig. 3.9 mostramos um processo de cruzamento de genes por um único ponto de cruzamento. Todos os cromossomos re combinados formarão uma nova população.

Figura 3.9: Representação esquemática de um processo de cruzamento de genes num AG usando codificação binária.

Mutação

Dado um cromossomo, um de seus genes é escolhido aleatoriamente e o seu valor sofre mutação, ou seja, é modificado. O novo valor atribuído ao gene também é escolhido aleatoriamente pelo programa. O processo é ilustrado na Fig. 3.10:

Figura 3.10: Representação esquemática de uma mutação em um único ponto para um AG usando codificação binária.

A cada ciclo ou geração da evolução, os cromossomos pais de uma dada população são submetidos a uma destas duas operações para gerar os filhos da população da nova geração. Apesar da seleção de quais casais de pais sofrerão qual tipo de operação ser completamente aleatória, as proporções com que elas ocorrem a cada ciclo são bem determinadas, pois são parâmetros bem definidos do AG. A quantidade de cromossomos pais que são submetidos à operação de cruzamento de genes é identificada pelo parâmetro porcentagem de cruzamento e a quantidade de cromossomos pais que são submetidos à operação mutação é identificada pelo parâmetro porcentagem de mutação. Os parâmetros números de pontos de cruzamento, porcentagem de cruzamento e porcentagem de mutação são parâmetros importantes que determinam a rapidez com que o programa encontra a solução final. O valor de cada um desses parâmetros é escolhido de modo a otimizar o desempenho do AG.

Outro parâmetro importante para o bom desempenho do AG é denominado parâmetro de re-inserção. Para ajudar a garantir melhores cromossomos a cada ciclo ou geração, apenas uma porcentagem dos filhos gerados, aqueles com os maiores parâmetros de aptidão, serão aproveitados para compor a população da nova geração. A esta porcentagem denominamos parâmetro de re-inserção. Para completar a população da nova geração o programa seleciona os melhores cromossomos pais envolvidos naquele processo. Por exemplo, para processos com populações de 20 cromossomos e um parâmetro de re-inserção de 0,90, ao se gerar uma nova população, dos 20 cromossomos gerados apenas os 18 melhores serão aproveitados para a população da nova geração e os outros 2 cromossomos serão selecionados da população de cromossomos pais. No processo evolutivo os ciclos ou gerações são repetidos até que se atinja um determinado objetivo ou que um determinado número de ciclos ou gerações de evolução seja cumprido (ciclo computacional).

O processo de formatação dos pulsos usando o AG pode ser resumido de acordo com o fluxograma mostrado na Fig. 3.11:

Figura 3.11: Fluxograma básico de um AG.

O programa AG cria inicialmente, de forma aleatória, uma população inicial de cromossomos que são testados como possíveis soluções do problema proposto e em seguida são classificados a partir dos respectivos parâmetros de aptidão gerados pela função objetivo. A partir dessa classificação, um determinado número de cromossomos da população inicial é selecionado (seleção) para constituírem uma população de reprodutores (pais). A quantidade de cromossomos selecionados é também um parâmetro do AG e é denominada número de cromossomos pais. Os cromossomos da população de reprodutores são submetidos às operações genéticas do processo de reprodução, dando origem a uma sub-população (filhos). Estes cromossomos são então testados como possíveis soluções do problema e a partir de seus respectivos parâmetros de aptidão são também classificados. Se dentre os cromossomos filhos existir pelo menos um que seja mais apto, se comparado a todos os cromossomos pais, a solucionar o problema proposto, esta população de filhos substituirá a população de reprodutores na próxima geração, passando agora a ter o papel de população de reprodutores no novo ciclo ou geração do processo evolutivo. Ao contrário, se dentre os cromossomos filhos não existir pelo menos um que seja mais apto,

se comparado a todos os cromossomos pais, a solucionar o problema proposto, esta população de filhos é desprezada e o AG manterá a mesma população de reprodutores para a próxima geração do processo evolutivo. Nessa nova geração ou ciclo do processo, a população de reprodutores será novamente submetida às operações genéticas do processo de reprodução a fim de dar origem a uma nova e diferente sub-população (filhos), uma vez que as operações genéticas são totalmente aleatórias do ponto de vista da escolha dos casais para reprodução. Além dessa comparação entre a adaptabilidade da população de pais e filhos para solucionar o problema proposto, o uso do parâmetro de re-inserção ao se substituir, quando vantajosa, uma população de pais por sua população de filhos também ajuda a garantir melhores cromossomos a cada ciclo ou geração do processo evolutivo. Ao final de um processo evolutivo do AG, o cromossomo ao qual está associado o maior parâmetro de aptidão será tomado como a solução do problema proposto.

A investigação de algumas características e parâmetros do AG é relevante para se obter um melhor desempenho do algoritmo na busca da solução para um problema proposto. Algumas dessas características e parâmetros são citadas a seguir e devem ser melhor estudadas a fim de se otimizar o desempenho do AG.

- Tamanho da população (carga genética ou nº de cromossomos pais);
- Porcentagem e tipo de cruzamento (um ou múltiplos pontos);
- Porcentagem e tipo de mutação (um ou múltiplos pontos);
- Expressão do parâmetro de aptidão utilizando os parâmetros experimentais mais relevantes;
- Objetivo do parâmetro de aptidão, classificação;
- Porcentagem de re-inserção (porcentagem aproveitada da população de filhos);
- Número de ciclos ou geração do processo evolutivo, etc.

CAPÍTULO 4 – Estudo da FE2F e sua aplicação na otimização de pulsos ultracurtos

4.1 Introdução

A verificação da viabilidade do processo de absorção de dois fótons nos compostos orgânicos a serem estudados é de extrema importância para a realização do controle coerente deste processo. O princípio fundamental do controle quântico em processos de absorção de dois fótons, baseia-se no fato de que existe uma série de pares de fótons ($\omega_1 + \omega_2$) cuja soma de energias é igual a da ressonância de dois fótons [40]. Como um pulso de fs tem uma largura de banda $\Delta\omega$, distintos pares de fótons podem satisfazer a transição, ou seja, existem diferentes caminhos possíveis para induzir o processo não linear. Se a fase entre os pares de fótons dos diferentes caminhos puder ser escolhida adequadamente, processos de interferência construtiva ou destrutiva podem ocorrer, levando à maximização ou à minimização da probabilidade de transição de dois fótons. Assim, utilizando um laser de fs podemos, através de mecanismos de modulação e retroalimentação, encontrar uma configuração de pulso que maximiza o efeito não linear em questão.

Neste capítulo, apresentamos um estudo da otimização da fluorescência excitada via absorção de dois fótons (FE2F) e também os resultados obtidos para os compostos orgânicos fluoresceína e MEH-PPV. Em seguida, comentamos brevemente o trabalho realizado para a otimização do desempenho do programa de AG e os testes realizados para nos certificarmos da confiabilidade do nosso sistema experimental. Continuando o capítulo, descrevemos o processo de otimização do pulso ultracurto onde usamos como sinal de realimentação (*feedback*) a intensidade da FE2F e apresentamos os resultados obtidos com

o método. Para estimar a largura temporal do pulso, utilizamos a técnica de autocorrelação da intensidade da FE2F, cujos fundamentos teóricos também são apresentados.

4.2 Fluorescência excitada via absorção de dois fótons (FE2F)

Tendo montado e caracterizado o sistema laser de 15 fs, iniciamos o estudo do processo de absorção de dois fótons (A2F) em alguns compostos orgânicos. As primeiras medidas realizadas com relação ao processo de A2F foram feitas utilizando uma solução de fluoresceína em metanol com uma concentração de $0,36 \text{ mg/ml}$, acondicionada em uma cubeta de 2,0 mm de caminho óptico.

O espectro de absorção da fluoresceína, Fig. 4.1, foi obtido utilizando o espectrofotômetro Cary 17. Podemos observar que a amostra possui um pico de absorção em torno de 490 nm sendo, portanto, completamente transparente no infravermelho próximo (700-900 nm), região esta onde se encontra a banda espectral do pulso ultracurto utilizado nos experimentos de A2F.

Figura 4.1: Espectro de absorção para uma solução de fluoresceína em metanol.

Utilizando uma fibra óptica para a coleta da fluorescência e um espectrômetro IR (infravermelho), obtivemos o espectro da fluorescência emitida pela fluoresceína via absorção de dois fótons (FE2F), Fig. 4.2. Como esperado, este espectro é idêntico ao

observado na literatura para excitação com radiação de comprimento de onda em torno de 400 nm.

Figura 4.2: Espectro da FE2F em uma solução de fluoresceína em metanol.

Para assegurar que a fluorescência observada se trata de um processo de A2F, realizamos medidas da intensidade da luz emitida em função da potência do feixe de excitação, Fig. 4.3. Para a focalização do feixe de excitação foi utilizada uma lente de foco 12 cm, o que resulta em uma cintura de feixe no foco de aproximadamente 20 μm .

Figura 4.3: Dependência da intensidade da FE2F com a potência do feixe de excitação. A linha sólida representa o ajuste obtido com uma função potência (inclinação 2,2).

A linha sólida na Fig. 4.3 representa o ajuste obtido utilizando-se uma função potência para a qual o coeficiente encontrado foi 2,2, como dado pela inclinação da linha sólida de ajuste. O valor encontrado para o coeficiente da função potência está em boa concordância com o valor 2,0 esperado referente ao coeficiente da função quadrática que descrever a dependência da intensidade da fluorescência emitida com o quadrado da intensidade do feixe de excitação para um processo via absorção de 2 fótons ($I_{FLUORES} \propto I_{EXC}^2$), comprovando dessa forma a confiabilidade do nosso sistema experimental.

Para dar continuidade ao estudo do processo A2F realizado até aqui, começamos a investigar a otimização do processo FE2F em soluções de fluoresceína e MEH-PPV empregando a técnica de formatação de pulsos via espelho deformável.

4.3 Otimização do processo FE2F

Uma vez implementado o sistema de formatação de pulsos e o programa de análise e interface (AG), começamos a investigar a otimização do processo não linear de FE2F. A investigação do processo foi realizada utilizando duas amostras diferentes, acondicionadas em uma cubeta de 2 mm de caminho óptico: MEH-PPV ($c = 0,19 \text{ mg/ml}$) e fluoresceína ($c = 0,36 \text{ mg/ml}$), cujos espectros de absorção são apresentados na Fig. 4.4 (a) e (b):

Figura 4.4(a): Espectro de absorção para uma solução de MEH-PPV em clorofórmio.

Figura 4.4(b): Espectro de absorção para uma solução de fluoresceína em metanol.

Podemos observar que ambas as soluções possuem seus picos de absorção em torno de 490 nm e que são, portanto, completamente transparente na região da banda espectral do pulso ultracurto (700-900 nm) utilizado no experimento.

Durante algum tempo o trabalho com o AG foi direcionado no sentido de ajustar os parâmetros do programa para que este viesse a ter um bom desempenho. Nesta fase do trabalho, os parâmetros foram testados inúmeras vezes em nosso sistema experimental, de forma que obtivemos valores que vieram a melhorar o desempenho do programa. Com isso, o programa passou a obter melhores soluções para o nosso problema, no caso a otimização da FE2F, e ainda a gastar um menor tempo para convergir a uma solução adequada. Os parâmetros e seus respectivos valores “ideais” encontrados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros de ajuste do AG.

Nº de cromossomos pais	20
Parâmetro de re-inserção	0,90
Porcentagem de cruzamento	90%
Porcentagem de mutação	10%

A partir da determinação destes parâmetros continuamos a investigação da otimização do processo FE2F.

A Fig. 4.5 apresenta os gráficos dos processos de otimização da FE2F utilizando o AG para o MEH-PPV e a fluoresceína. Além dos parâmetros fixos adotamos para estes processos, uma população inicial de 200 pais (cromossomos) e 7 pontos de cruzamento foram utilizados.

Figura 4.5 (a): Processo de otimização da FE2F realizado para o MEH-PPV. **Figura 4.5 (b):** Processo de otimização da FE2F realizado para a fluoresceína.

O gráfico de um processo de otimização ilustra a evolução do parâmetro de aptidão conforme são criadas novas gerações pelo AG. No nosso caso, a otimização se faz pelo espectro da FE2F da solução. Em nossa metodologia, o parâmetro de aptidão corresponde à área do espectro da fluorescência emitida pela solução, adquirida através do espectrômetro (*Ocean Optics*). No gráfico, são apresentadas tanto a melhor solução da geração (■), quanto

a melhor solução de todo o processo (●) desde o início da execução do AG. Pode-se claramente observar nestes gráficos uma convergência para uma solução à medida que o processo evolui.

A Fig. 4.6 mostra o espectro da FE2F das duas soluções antes e após a otimização via formatação dos pulsos. Os espectros foram obtidos com espelho deformável desligado (plano) e com o espelho deformável ligado na melhor configuração encontrada pelo AG durante o processo de otimização.

Figura 4.6 (a): Espectros da FE2F para o MEH-PPV.

Figura 4.6 (b): Espectros da FE2F para a fluoresceína.

Podemos observar pela Fig. 4.6 alguns aspectos que comprovam a confiabilidade do nosso sistema experimental. Primeiramente observamos um ganho de aproximadamente 3,0 vezes na intensidade da FE2F das amostras. Outro ponto importante a ser observado é que o AG otimizou apenas a intensidade da fluorescência das soluções, como era desejado, de modo que a intensidade da banda espectral do pulso laser ultracurto não foi alterada.

A Fig. 4.7 ilustra a configuração das tensões aplicadas no espelho deformável nas duas condições referentes à Fig. 4.6 (a).

Figura 4.7(a): Espelho deformável desligado (plano).

Figura 4.7(b): Espelho deformável na melhor configuração encontrada pelo AG.

Pode-se observar pela Fig. 4.7 (b) que neste processo de otimização, a solução encontrada pelo AG para otimizar a FE2F da solução MEH-PPV foi atrasar as componentes espectrais do centro do pulso em relação as componentes espectrais do início e final da banda.

O número de pontos de cruzamento do AG indica o número de separações ou cortes que cada cromossomo sofrerá para que seja feita a recombinação ou troca de informações com outros cromossomos. Em geral, temos adotado 7 pontos de cruzamento para a execução do AG, uma vez que nesta condição bons resultados foram obtidos na otimização da FE2F nas amostras investigadas. A Fig. 4.8 mostra o efeito do número de pontos de cruzamento sobre o desempenho do AG, quando utilizamos a solução MEH-PPV. Nesta figura, o desempenho do AG está relacionado ao valor da taxa de crescimento, obtida pela razão entre o maior parâmetro de aptidão do processo (espelho deformável na melhor configuração encontrada pelo AG) e o parâmetro de aptidão do espelho deformável desligado (plano).

Figura 4.8: Efeito do parâmetro número de pontos de cruzamento sobre o desempenho do AG.

Podemos observar pela Fig. 4.8 que o desempenho do AG é sensível ao número de pontos de cruzamento, sendo que para o processo em que foram utilizados 7 pontos de cruzamento obteve-se o melhor desempenho. Por outro lado, para os processos onde foram utilizados outros valores se observou significativas perdas de desempenho do AG. De fato, esperávamos encontrar um valor ideal de trabalho para este parâmetro, uma vez que para processos onde o número de pontos de cruzamento é pequeno a evolução dos cromossomos durante os ciclos se torna lenta. Por outro lado, para processos onde o número de pontos de cruzamento é grande, a troca de informação entre os cromossomos é tão grande que o sistema não é capaz de evoluir ordenadamente.

Outra observação realizada quanto ao desempenho do programa AG foi com relação ao parâmetro população inicial. A população inicial é a quantidade de cromossomos gerada aleatoriamente pelo AG para começar o processo de otimização. Após a criação da população inicial, o AG testa cada um desses cromossomos na função objeto e obtém seus respectivos parâmetros de aptidão. Em seguida, o AG classifica todos os cromossomos e utiliza os 20 melhores (Nº de cromossomos pais) para gerar os cromossomos filhos que comporão a primeira geração. Portanto, quanto maior for a população inicial, maior será a

probabilidade do processo de otimização partir de cromossomos com parâmetro de aptidão mais elevados, ou seja, melhores cromossomos. Esta tendência em geral ocorre quando executamos o algoritmo e pode ser vista na Fig. 4.9:

Figura 4.9: Evolução do processo de otimização da FE2F do MEH-PPV a partir de população iniciais com diferentes quantidades de cromossomos: (a) 50, (b) 100, (c) 200 e (d) 400.

Observamos pela Fig. 4.9 que os processos com maior população inicial encontraram, logo no início, cromossomos com melhores parâmetros de aptidão. No entanto, observamos também que o tamanho da população inicial não pode ser considerado um parâmetro crítico com relação ao resultado final do processo de otimização, pois para as várias populações iniciais usadas obtivemos resultados semelhantes. Este resultado ilustra o quanto o programa AG é eficiente e coerente pois, mesmo partindo de diferentes grupos de cromossomos e até mesmo de grupos com diferentes quantidades de cromossomos, o programa AG, através dos processos aleatórios de cruzamento de genes e mutação a cada geração, converge por diferentes caminhos para aproximadamente o mesmo resultado.

4.4 Otimização de pulsos ultracurtos via FE2F

4.4.1 Introdução

A escala de tempo de femtossegundos (10^{-15} s) está além da capacidade de resolução temporal dos dispositivos eletrônicos hoje existentes, que chegam a resolver temporalmente eventos com duração na escala de nanossegundos (10^{-9} s), e que portanto, são inviáveis para a investigação de fenômenos ultra-rápidos [44, 45, 52]. Dessa maneira, quando desejamos medir eventos em escala ultra-rápida necessitamos usar métodos indiretos que permitam estimar a duração temporal de tais eventos.

A caracterização do pulso de um sistema laser se dá pela medida de algumas características desse pulso como, por exemplo, sua energia, sua largura espectral e temporal, e a forma do pulso. Para pulsos ultracurtos, algumas dessas características podem ser medidas de forma direta como, por exemplo, sua energia e largura espectral. Por outro lado, outras características como a largura temporal e sua forma necessitam de métodos indiretos para serem determinados. Em geral, quanto mais curta a duração do pulso mais difícil se torna determinar suas características e, portanto, sua caracterização completa.

4.4.2 Largura temporal e espectral de pulsos ultracurtos

Na escala temporal de femtossegundos, até mesmo conceitos simples como a duração de um pulso parece perder clareza em meio a inúmeras definições e principalmente a impossibilidade de se determinar a forma exata do pulso.

Utilizaremos aqui as definições de largura temporal e largura espectral de pulsos mais amplamente usadas para se caracterizar pulsos ultracurtos. Define-se a largura temporal de um pulso, τ_p , como a largura do perfil de intensidade do pulso à meia altura (*full width at half maximum – FWHM*) e sua largura espectral, $\Delta\lambda_p$, como a largura do perfil de intensidade espectral (espectro) do pulso à meia altura. Devido a impossibilidade de se determinar a forma exata de um pulso ultracurto, convencionalmente são adotadas formas padrão para se estimar sua largura [44, 45]. As mais comumente usadas são as formas gaussiana, secante hiperbólica e lorentziana.

As características espectrais e temporais de um pulso estão relacionadas uma a outra através da transformada de Fourier e, portanto, não podem variar independentemente uma da outra. A transformada de Fourier nos fornece uma relação matemática que quantifica a relação entre a largura temporal do pulso, τ_p , e sua largura espectral, $\Delta\lambda_p$. Esta relação é descrita pela inequação [44, 45]:

$$\tau_p \cdot \Delta\lambda_p \geq \frac{\lambda^2}{c} \cdot K \quad (4.1)$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo, λ o comprimento de onda em que o perfil de intensidade espectral está centrado e K uma constante numérica cujo valor depende da forma padrão adotada para o pulso real. O caso em que a inequação se torna uma igualdade reserva-se a pulsos sem varredura de frequência (*unchirped*, $C = 0$) e é definido como o limite da transformada de Fourier do pulso. Tais pulsos exibem as larguras temporais mais curtas possíveis para uma dada largura espectral medida experimentalmente, e uma dada forma padrão adotada para o pulso. Pulsos com varredura de frequência (*chirped*, $C \neq 0$), positiva ou negativa, possuem larguras temporais maiores do que a que corresponderia ao limite da transformada de Fourier para uma dada largura espectral. A eq. (4.1) também pode ser interpretada como uma consequência do princípio da incerteza, que expressa, neste caso, um limite para a simultânea resolução espectral e temporal do pulso.

A Tabela 3 apresenta o perfil de intensidade e o valor da constante numérica K para as principais formas padrão adotadas para pulsos ultracurtos [44, 45].

Tabela 3: Perfil de intensidade e constante numérica K para as principais formas padrão adotadas para pulsos ultracurtos.

<i>Forma do pulso</i>	<i>Perfil de intensidade $I_p(t)$</i>	<i>K</i>
Gaussiana	$\exp\left[-(4 \ln 2) \cdot (t/\tau_p)^2\right]$	0,441
Secante hiperbólica	$\sec h^2(1,763 t/\tau_p)$	0,315
Lorentziana	$\left[1 + (1,287 t/\tau_p)^2\right]^{-2}$	0,142

4.4.3 Autocorrelação de pulsos ultracurtos

O perfil temporal $I_p(t)$ de um pulso óptico pode ser facilmente determinado se tivermos disponível um outro pulso referência, com um perfil temporal $I_r(t)$ bem conhecido, e largura temporal menor do que a do pulso a ser investigado. A técnica utilizada para este fim é chamada correlação de intensidade [44, 45] e consiste basicamente em medir a intensidade de um determinado efeito óptico não linear gerado pela incidência de dois pulsos, a medida em que o atraso τ entre eles, o pulso a ser investigado e o referência, é variado. A partir desse tipo de medida obtemos a função da correlação de intensidade, eq. (4.2), que contém informação sobre a largura temporal do pulso investigado.

$$A_C(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_p(t) \cdot I_r(t - \tau) \cdot dt \quad (4.2)$$

No entanto, quando os pulsos sob investigação são ultracurtos, não temos disponíveis pulsos com largura temporal curta o suficiente para servir como referência, além de se ter a necessidade de conhecer a forma exata de tal pulso. Para sanar tal dificuldade, uma importante extensão dessa técnica, denominada autocorrelação de intensidade [44, 45], pode ser empregada. Neste caso, o próprio pulso sob investigação é utilizado como o pulso de referência. Assim, a medida nos fornece a função da autocorrelação de intensidade, dada pela eq. (4.3).

$$A_{AC}(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(t) \cdot I(t - \tau) \cdot dt \quad (4.3)$$

Devido à característica simétrica da função da autocorrelação de intensidade, esta técnica fornece pouca informação a respeito da forma do pulso, já que uma infinidade de formas de pulsos simétricos, e até mesmo assimétricos, pode ter funções da autocorrelação muito semelhantes.

A técnica de autocorrelação é usada para estimar a largura temporal do pulso uma vez que depois de obtida a função da autocorrelação e adotada uma forma padrão para o pulso, podemos utilizar de relações já conhecidas entre a largura à meia altura da função da autocorrelação, τ_G , e a largura temporal do pulso, τ_p .

A Tabela 4 apresenta as relações entre os parâmetros τ_G e τ_p para cada forma de pulso padrão [44, 45].

Tabela 4: Relação entre a largura à meia altura da função da autocorrelação, τ_G , e a largura temporal do pulso, τ_p , para cada forma de pulso padrão.

<i>Forma do pulso</i>	τ_G / τ_p
Gaussiana	1,414
Secante hiperbólica	1,543
Lorentziana	1,544

A facilidade de interpretação dos resultados obtidos e sua montagem experimental relativamente simples fazem com que a autocorrelação de intensidade seja uma das técnicas mais usadas para estimar a largura temporal de pulsos ultracurtos.

4.4.4 Montagem da técnica de autocorrelação

Para a implementação da técnica de autocorrelação, temos utilizado como sinal de referência à intensidade da FE2F de uma solução de MEH-PPV. A montagem experimental utilizada para esta medida, conhecida como autocorrelacionador, nos fornece um sinal de fundo (*background*) e está esquematizada na Fig. 4.10.

Figura 4.10: Montagem experimental utilizada na técnica de autocorrelação.

O laser é direcionado a um divisor de feixes que o divide em duas partes, cada uma delas com aproximadamente a metade da intensidade do feixe de entrada. Cada feixe percorre um dos braços do autocorrelacionador, sendo em seguida direcionados para uma lente convergente, que os focaliza sobre a amostra. Através de um alinhamento cuidadoso, os dois feixes são espacialmente sobrepostos na amostra, no nosso caso uma cubeta de 2,0 mm de caminho óptico contendo uma solução de MEH-PPV. Um dos braços do autocorrelacionador possui um sistema de atraso que permite controlar o atraso τ entre os pulsos dos dois feixes. Durante uma medida de autocorrelação, o sistema varia o atraso entre os pulsos 1 e 2 de modo que o pulso 2, antes atrasado em relação ao pulso 1 ($\tau > 0$), se aproxime do pulso 1 ($\tau \rightarrow 0$), se sobreponha a ele ($\tau = 0$), e no final esteja adiantado em relação ao pulso 1 ($\tau < 0$). Durante esta varredura, a fluorescência gerada é coletada por uma fibra óptica e sua intensidade medida por um fotodetector rápido *PIN*. Para eliminar ruídos na detecção da intensidade da fluorescência, o feixe pulsado é modulado por um

modulador numa frequência de ~ 190 Hz e o sinal é processado por um amplificador *lock-in* sensível a fase.

Considerando que o processo de absorção de dois fótons seja instantâneo, a intensidade da fluorescência emitida via absorção de dois fótons no instante t é proporcional ao produto da intensidade dos dois pulsos incidentes na amostra. Dessa forma, quando eles estão sobrepostos temporalmente ($\tau = 0$), a intensidade da fluorescência é máxima, e quando um dos pulsos se adianta ou atrasa em relação ao outro ($\tau \neq 0$), a intensidade da fluorescência decai. Portanto, através do sinal medido obtêm-se a função da autocorrelação de intensidade, que é usada para estimar a largura temporal do pulso ultracurto.

4.4.5 Resultados experimentais

Para estimar a largura temporal dos pulsos do nosso sistema laser, temos suposto que o perfil do pulso seja gaussiano e, portanto, que a relação entre sua largura temporal e a largura à meia altura da função da autocorrelação seja dada por $\tau_p = \tau_G / 1,414$. Esta suposição é adotada para todas as medidas realizadas neste trabalho. Podemos estimar quão distante está o pulso de seu limite de transformada de Fourier através da eq. (4.4):

$$\tau_p = 0,441 \cdot \frac{\lambda^2}{c \cdot \Delta\lambda_p} \quad (4.4)$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo, $\Delta\lambda_p$ a altura espectral do pulso e λ o comprimento de onda em que o espectro está centrado.

Alinhamos a cavidade laser de modo a obter uma condição de *mode-locking* estável, que nos forneça ao mesmo tempo satisfatória potência de saída e pulsos com ampla largura espectral. A Fig. 4.11 apresenta o espectro dos pulsos gerados, cuja largura espectral é de aproximadamente 50 nm e está centrado em torno de 790 nm. O limite da transformada de Fourier para este pulso é 18 fs.

Figura 4.11: Espectro do pulso laser ultracurto.

Primeiramente, realizamos uma medida de autocorrelação do pulso com o feixe laser saindo direto da cavidade para o autocorrelacionador. O gráfico dessa medida, assim como o valor estimado para τ_G e τ_p , é apresentado na Fig. 4.12.

Figura 4.12: Medida de autocorrelação do pulso com o feixe laser saindo direto da cavidade para o autocorrelacionador.

O valor de 80 fs obtido para a largura temporal do pulso indica que ele possui uma varredura de frequência (*chirp*) que precisa ser compensada, para que possamos obter pulsos com largura temporal próxima a dada pelo limite da transformada. Para tentar compensar a varredura de frequência do pulso utilizamos um sistema de compressão por prismas [44, 45] como o ilustrado na Fig. 4.13.

Figura 4.13: Sistema de compressão por prismas utilizado para compensar a varredura de frequência do pulso.

Ajustando a distância entre os dois prismas do sistema e refazendo a medida de autocorrelação obtivemos o valor de 35 fs para a largura temporal do pulso, Fig. 4.14, o que indica que boa parte da varredura de frequência do pulso pode ser compensada utilizando apenas o sistema de compressão.

Figura 4.14: Medida de autocorrelação do pulso utilizando o sistema de compressão.

Depois de realizadas as medidas de autocorrelação com o feixe saindo diretamente da cavidade laser e também utilizando o sistema de compressão por prismas, montamos o aparato de modo que o feixe ao sair da cavidade fosse direcionado para o sistema de formatação de pulsos, antes de seguir para o autocorrelacionador.

A realização das medidas de autocorrelação nas duas primeiras condições descritas foi importante não apenas para se determinar a condição do pulso ao sair da cavidade, como também para se entender melhor o efeito da varredura de frequência sobre a largura temporal do pulso. A investigação do comportamento do pulso utilizando o sistema de formatação, em particular, foi de suma importância, haja vista que esta foi a montagem experimental por nós utilizada enquanto estivemos estudando o processo de otimização da FE2F. Como durante este período não pudemos estimar a largura temporal dos pulsos do nosso sistema, devido ao sistema de autocorrelação estar em fase de implementação, os resultados agora obtidos também serviram para entender melhor os resultados obtidos para a otimização da FE2F.

Como já mencionado, na montagem do sistema de formatação de pulsos o espelho deformável é fixado no plano de transformada de Fourier do conjunto rede de difração mais telescópio. Se este sistema estiver perfeitamente alinhado, espera-se que nenhuma

varredura de frequência seja adicionada aos pulsos do feixe ao percorrerem o sistema. Utilizando o sistema de formatação de pulsos, realizamos então duas medidas de autocorrelação do pulso: a primeira com o espelho deformável desligado (plano) e a segunda com o espelho deformável ligado na melhor configuração encontrada pelo algoritmo genético durante um processo de otimização da FE2F da solução de MEH-PPV com duração de 30 gerações. Os gráficos dessas duas medidas, assim como o valor estimado para τ_G e τ_p em cada caso, são apresentados na Fig. 4.15.

Figura 4.15: Medida de autocorrelação do pulso utilizando o sistema de formatação de pulsos com o espelho deformável desligado (a) e com o espelho deformável ligado na melhor configuração encontrada pelo AG (b).

Analisando os resultados obtidos utilizando o sistema de formatação de pulsos podemos chegar a importantes conclusões sobre nosso sistema experimental. Primeiramente, podemos observar que o pulso sofreu um acréscimo de varredura de frequência ao passar pelo sistema de formatação, aumentando sua largura temporal de 80 fs (Fig. 4.12) para 90 fs (Fig. 4.15 (a)). O acréscimo pode ter como origem duas causas distintas: o aumento da dispersão sofrida pelo pulso ao se propagar pelo ar até o autocorrelacionador devido ao aumento de caminho óptico, ou ainda, devido ao sistema de formatação de pulsos não estar alinhado em sua condição ideal (posicionamento dos componentes ópticos). Esses dois aspectos da montagem podem causar sobre o pulso efeitos dispersivos que se somam ou se subtraem. Desses dois aspectos, apenas o

alinhamento do sistema de formatação pode ser trabalhado de forma a minimizar sua contribuição para o acréscimo de varredura de frequência ao pulso, já que o efeito relacionado com a dispersão sofrida pelo pulso ao se propagar no ar é uma característica intrínseca do sistema experimental. Além disso, esses aspectos do sistema experimental devem ser levados em consideração na discussão dos resultados obtidos durante o período em que estivemos estudando o processo de otimização da FE2F. Esta discussão será realizada mais à frente nesta dissertação.

Outro ponto importante a ser observado na Fig. 4.15 é que, ao se otimizar a FE2F da solução de MEH-PPV através da manipulação das componentes espectrais do pulso, indiretamente compensamos boa parte da varredura de frequência que o pulso possuía, fazendo com que sua largura temporal diminuísse. Este resultado já era esperado, pois como sabemos o processo de absorção de dois fótons é proporcional à intensidade de pico do pulso [29], que aumenta à medida que a largura temporal do pulso diminui.

Apesar de termos conseguido diminuir para menos da metade a largura temporal do pulso quando utilizamos tanto o sistema de compressão (Fig. 4.14), quanto o sistema de formatação (Fig. 4.15), ainda estávamos distantes do limite da transformada (18 fs) para um pulso com largura espectral de ~ 50 nm. Para aproximar a largura temporal do pulso desse limite, corrigimos o alinhamento do sistema de formatação para que os pulsos não sofressem qualquer acréscimo de varredura ao passar por ele. Assim, através do processo de otimização da FE2F esperávamos ser capazes de anular ou pelo menos reduzir ainda mais a varredura de frequência do pulso, fazendo com que sua largura temporal se aproximasse do limite da transformada de Fourier.

Duas configurações foram testadas para se minimizar a largura temporal do pulso com o espelho deformável desligado (plano). Na primeira, o feixe laser ao sair da cavidade passava pelo sistema de compressão por prismas antes de seguir para o sistema de formatação de pulsos. Na segunda, alteramos a posição da rede de difração do sistema de formatação de pulsos a fim de que o sistema agora não só não introduzisse nenhuma varredura ao pulso, mas também que corrigisse boa parte da varredura de frequência que o pulso já possuía ou obtinha ao se propagar pelo ar, assumindo assim também a função do sistema de compressão por prismas.

Testando as duas configurações, obtivemos resultados similares para ambas, e o mais importante ainda, os resultados obtidos são ainda mais satisfatórios quanto a largura temporal do pulso após o processo de otimização. Apesar da equivalente eficiência das duas montagens experimentais, o fato de se ter uma significativa perda de intensidade do feixe devido ao uso do sistema de compressão por prismas (divergência do feixe e perdas por reflexão) nos levou a adotar a montagem em que se usa apenas o sistema de formatação de pulsos com a rede de difração em uma posição otimizada.

As medidas de autocorrelação do pulso realizadas com o espelho deformável desligado (plano) e com o espelho deformável ligado na melhor configuração encontrada pelo algoritmo genético, agora com a rede em sua posição otimizada, são apresentados na Fig. 4.16.

Figura 4.16: Medidas de autocorrelação do pulso utilizando o sistema de formatação de pulsos com a rede em sua posição otimizada. Com o espelho deformável desligado (a) e com o espelho deformável ligado na melhor configuração encontrada pelo AG (b).

Observamos pela Fig. 4.16 que esta condição se mostrou mais adequada ao nosso objetivo, ou seja, otimizar o pulso de modo que sua largura temporal se aproximasse do limite estipulado pela transformada de Fourier.

Conforme mencionado, os resultados obtidos para a largura temporal do pulso na condição em que estivemos estudando o processo de otimização da FE2F, Fig. 4.15, nos permite agora discutir os resultados obtidos durante este período. Durante o estudo, os

valores típicos da taxa de crescimento do processo de otimização da FE2F com 15 gerações giravam em torno de 3,00, conforme apresentamos na seção 4.3. Contudo, uma vez realizada a mudança descrita acima (reposicionamento da rede) os valores típicos da taxa de crescimento para processos com 30 gerações passaram a girar em torno de 1,30-1,50.

A taxa de crescimento corresponde à razão entre a intensidade da fluorescência no final e início do processo de otimização da FE2F ou do pulso ultracurto. Devido ao valor da taxa depender também da largura temporal inicial do pulso, altas taxas não significam, necessariamente, que a largura temporal do pulso no final do processo de otimização esteja próxima do seu limite da transformada de Fourier. A significativa mudança observada para o valor típico da taxa de crescimento do processo de otimização se deve ao fato de que durante o período em que estivemos estudando o processo de otimização da FE2F, o processo de otimização partia de uma condição inicial ruim, ou seja, pulsos bastante largos ($\tau_p \sim 90$ fs), e se alcançava condições finais muito melhores ($\tau_p \sim 40$ fs), porém ainda distantes do limite da transformada de Fourier, justificando assim as grandes taxas de crescimento do processo. Uma vez realizada a mudança no sistema de formatação, o processo de otimização é iniciado a partir de uma condição consideravelmente boa, ou seja, com pulsos relativamente estreitos ($\tau_p \sim 30$ fs). Dessa forma, mesmo alcançando soluções consideradas ótimas, pois estão muito próximas do limite da transformada de Fourier do pulso, estas não estão tão distantes de suas condições iniciais, justificando-se assim a pequena taxa de crescimento do processo nessa nova configuração.

Para entender melhor o comportamento do conjunto sistema de formatação mais algoritmo genético usando a FE2F como sinal de realimentação para os processos de otimização, realizamos processos com um número elevado de gerações, 100 gerações, partindo de pulsos relativamente longos, 50 fs. A Fig. 4.17 apresenta o gráfico de um processo de otimização do pulso via FE2F com 100 gerações utilizando o AG.

Figura 4.17: Processo de otimização do pulso ultracurto via FE2F com 100 gerações.

A Fig. 4.17 mostra claramente uma redução no aumento médio por geração do parâmetro de aptidão no decorrer do processo de otimização. O primeiro valor para o parâmetro de aptidão nesse gráfico (geração zero), correspondente ao melhor valor encontrado para o parâmetro (0,76) a partir das deformações aplicadas ao espelho referentes à população inicial. Para se avaliar a taxa de crescimento do parâmetro de aptidão, ou em outras palavras da intensidade da fluorescência, devemos calcular a razão entre o valor desse parâmetro ao final do processo e o valor obtido com o espelho deformável desligado (plano). Para o processo descrito pela Fig. 4.17, o valor do parâmetro de aptidão com o espelho deformável desligado era 0,30, e sendo o valor ao final do processo igual a 1,60, a taxa de crescimento da intensidade da fluorescência foi de 5,30. A Fig. 4.18 apresenta as medidas de autocorrelação do pulso antes e após o processo de otimização com 100 gerações.

Figura 4.18: Medidas de autocorrelação do pulso antes e após o processo de otimização com 100 gerações. Com o espelho deformável desligado (a) e com o espelho deformável ligado na melhor configuração encontrada pelo AG (b).

Observamos a partir da figura que o processo de otimização reduziu a largura temporal do pulso para cerca de 42% de sua largura inicial, o que corresponderia a uma taxa de crescimento de 2,40 para a intensidade de pico do pulso. Devido à dependência quadrática entre a intensidade da FE2F e a intensidade de pico do pulso ($I_{FE2F} \propto I_{Pulso}^2$), o valor esperado (teórico) para a taxa de crescimento da intensidade da FE2F neste processo de otimização seria 5,70, o que está em boa concordância com o valor obtido a partir do cálculo da razão entre o valor final e inicial do parâmetro de aptidão, 5,30. A discrepância entre estes valores pode ser justificada devido ao limite de precisão da técnica de autocorrelação, de fontes de erros intrínsecas do sistema de detecção ou ainda de flutuações do sinal de fluorescência durante o processo de otimização.

A partir da Fig. 4.18 podemos concluir também que através de processos de otimização longos, com 100 gerações por exemplo, é possível, mesmo partindo da condição inicial em que temos pulsos relativamente longos ($\tau_P \sim 50$ fs), obter pulsos otimizados com largura temporal próxima ao limite dado pela transformada de Fourier. No entanto, tão importante quanto à largura final do pulso após o processo de otimização, é o tempo gasto para a realização do processo. Apesar do processo de otimização com 100 gerações ter atingido um resultado satisfatório quanto à redução da largura temporal do pulso, de 50

para 21 fs, o processo levou cerca de 50 minutos para ser concluído, o que faz com que consideremos um processo com 100 gerações praticamente inviável para uso prático.

Analizando a Fig. 4.17, podemos observar que grande parte do aumento do parâmetro de aptidão durante o processo de otimização ocorre nas primeiras 30 gerações, sendo pequeno o aumento apresentado durante todo o restante do processo. Dessa forma, adotamos, para uso prático, a realização de processos de otimização do pulso via FE2F com 30 gerações, com o objetivo de obter a melhor relação custo-benefício entre o tempo gasto para a realização do processo (custo), que para 30 gerações é de apenas 20 minutos, e a largura temporal do pulso ultracurto ao final do processo (benefício). Em geral, processos de otimização com 30 gerações têm se mostrado suficientemente eficientes para aproximar a largura temporal do pulso do limite estipulado pela transformada de Fourier quando partimos da condição ótima do sistema de formatação (rede em sua posição otimizada), em que temos uma largura inicial para o pulso de 30 fs. Quando realizamos processos de otimização com 30 gerações para pulsos com largura inicial de 50 fs, o processo tem se mostrado capaz de reduzir para cerca de 30 fs a largura temporal do pulso ultracurto, demonstrando que seria necessário um maior número de gerações para que o processo pudesse alcançar soluções próximas ao limite da transformada, como visto na Fig. 4.18.

Portanto, através da técnica de autocorrelação pudemos verificar que, utilizando-se apenas do sistema de formatação, foi possível, usando a intensidade da FE2F emitida por compostos orgânicos como sinal de realimentação para o processo de otimização, formatar adequadamente o pulso levando sua largura temporal a um valor muito próximo ao do limite dado pela transformada de Fourier. Dessa forma, os resultados obtidos comprovam a eficiência do conjunto sistema de formatação mais algoritmo genético na tarefa proposta de otimizar pulsos ultracurtos e também comprovam ser apropriado o uso da intensidade da FE2F como sinal de realimentação para otimização de pulsos ultracurtos usando algoritmo genético.

CAPÍTULO 5 – Otimização de pulsos ultracurtos via varredura-Z absorciva

5.1 Introdução

Várias técnicas têm sido usadas para determinar o índice de refração não linear de um dado meio material. Algumas empregam métodos interferométricos como, por exemplo, interferometria não linear, mistura de quatro ondas degeneradas e mistura de duas ondas quase degeneradas. Apesar de tais técnicas apresentarem alta sensibilidade, elas requerem um aparato experimental complexo. Outras técnicas, como a rotação elíptica e medidas de distorção de feixe, requerem um aparato experimental simples, mas carecem de sensibilidade e exigem uma análise detalhada da propagação da onda. Em 1989 Sheik-Bahae e colaboradores [40, 53] desenvolveram uma técnica para determinar tanto o índice de refração não linear quanto o coeficiente de absorção não linear de um meio. Esta técnica, denominada de varredura-Z (*Z-scan*), se baseia nos princípios de distorção espacial do feixe ao atravessar um meio não-linear e oferece tanto sensibilidade quanto simplicidade experimental. Uma de suas principais características é permitir que se determine o índice de refração não linear através de uma relação simples entre a variação da transmitância observada durante a varredura da amostra na direção de propagação do feixe e a distorção de fase induzida, sem a necessidade de ajustes teóricos detalhados. Após o desenvolvimento da técnica de varredura-Z, houve uma série de propostas de variação de seu aparato experimental original, com o objetivo de obter uma maior sensibilidade e expandir sua aplicabilidade. Foram propostas técnicas de varredura-Z utilizando laser *CW* para estudar absorvedores saturáveis lentos [54], para obter maior sensibilidade [55], para

determinar a origem e o tempo de resposta dos efeitos não-lineares [56-60], etc. Assim, a técnica de varredura-Z original passou a ser conhecida como varredura-Z convencional.

Como mencionado anteriormente, a técnica de varredura-Z permite também que não linearidades absorcivas do meio material possam ser medidas, sendo que para isto é necessária apenas uma pequena modificação na montagem experimental. Desse modo, graças à simplicidade experimental e alta sensibilidade, essa técnica tornou-se a mais amplamente utilizada para a determinação do coeficiente de absorção de dois fótons em materiais.

Neste capítulo, descrevemos os fundamentos teóricos da técnica de varredura-Z refrativa e absorciva. A técnica absorciva será utilizada no método de otimização do pulso descrito deste capítulo, enquanto os fundamentos da técnica refrativa serão utilizados no método de otimização do pulso descrito no capítulo 6. Apresentamos neste capítulo os resultados obtidos para a otimização de pulsos ultracurtos via a técnica de varredura-Z absorciva, onde o sinal de realimentação (*feedback*) para o processo é a transmitância não linear da amostra, que permanece posicionada no centro da assinatura-Z absorciva durante o processo de otimização.

5.2 Montagem experimental da técnica de varredura-Z

Num experimento de varredura-Z refrativo, o que se mede é a potência transmitida através da abertura de uma íris, quando um feixe gaussiano focalizado atravessa uma amostra que se move ao longo do seu eixo de propagação. Para a eliminação de efeitos lineares, a potência transmitida pela amostra numa dada posição z é dividida pela potência transmitida quando a amostra está distante do foco, onde os efeitos não lineares não estão presentes. Tal quantidade é denominada transmitância normalizada e é expressa por $T(z) = P(z)/P(z_\infty)$. Assim, o resultado obtido na medida é um gráfico da transmitância normalizada em função da posição z da amostra, conhecido como assinatura-Z.

A Fig. 5.1 ilustra o aparato experimental da técnica de varredura-Z convencional.

Figura 5.1: Arranjo experimental da técnica de varredura-Z convencional.

Usando um feixe laser gaussiano com foco estreito, mede-se a transmitância de um meio não linear através da abertura de uma íris colocada no campo distante em frente ao fotodetector como função de sua posição z , que é medida com respeito ao plano focal da lente convergente. Durante toda a medida o fotodetector D_1 mede os efeitos lineares, não lineares e as flutuações de modo e intensidade do laser, enquanto o fotodetector D_2 mede apenas as flutuações de modo e intensidade do laser. Assim, a divisão do sinal dos dois fotodetectores, (D_1/D_2) , permite obter um sinal livre dos efeitos causados pela flutuação do laser.

Consideremos um meio tipo Kerr transparente, com índice de refração não linear $n_2 > 0$, que inicialmente está distante e à esquerda do plano focal da lente ($z < 0$). Nesta posição, como a intensidade do feixe sobre a amostra é baixa, o feixe sofre uma refração não linear desprezível, como mostra a Fig. 5.2 (a), e a transmitância normalizada mantém o

valor linear unitário ($T_N(z) = 1$). Quando a amostra se aproxima pela esquerda do plano focal, o aumento da intensidade do feixe provoca um aumento no efeito de automodulação de fase, e assim o efeito de lente induzida na amostra se torna importante. Uma lente convergente ($n_2 > 0$) colocada à esquerda do plano focal tende a aumentar a divergência do feixe no campo distante, fazendo com que a transmitância normalizada na abertura seja reduzida, como mostra a Fig. 5.2 (b). Quando a amostra encontra-se sobre o plano focal em $z = 0$, a mesma se comporta como uma lente fina no foco, o que resulta numa mudança mínima no padrão observado no campo distante, Fig. 5.2 (c). Quando a amostra se encontra próxima e à direita do plano focal ($z > 0$), o efeito lente colima o feixe e faz com que a transmitância normalizada na abertura da íris aumente, Fig. 5.2 (d). Ao final da varredura, a amostra é levada a uma região distante e à direita do plano focal, onde a intensidade do feixe sobre a amostra volta a ser baixa e então a transmitância normalizada retorna ao seu valor linear original ($T_N(z) = 1$), Fig. 5.2 (e). A Fig. 5.2 (f) ilustra uma típica assinatura-Z para um meio Kerr com $n_2 > 0$. Um mínimo de transmitância normalizada pré-focal (vale), seguido por um máximo de transmitância normalizada pós-focal (pico) é conhecido como assinatura-Z de uma não linearidade refrativa positiva.

Figura 5.2: Efeito lente na técnica de varredura-Z convencional para o caso com $n_2 > 0$. Quando a amostra está à esquerda do plano focal o feixe chega mais expandido na posição da íris (b). Quando ela está após o plano focal, o feixe é colimado na posição da íris (d). Assim a transmitância normalizada $T_N(z)$ em função da posição da amostra ao longo do eixo- z fornece o que chamamos de assinatura-Z característica (f).

Uma não linearidade negativa, $n_2 < 0$, induz um efeito lente divergente na amostra e o comportamento é completamente análogo ao anterior, fornecendo uma configuração pico-vale invertida. Esta característica é um dos grandes méritos da técnica de varredura-Z, pois permite obter o sinal da não linearidade de uma forma direta, através da observação da configuração pico-vale da assinatura Z.

Nos fenômenos anteriormente descritos, consideramos somente não linearidades refrativas, supondo que não linearidades absorcivas não estejam presentes. A sensibilidade da técnica à refração não linear deve-se inteiramente à íris colocada em frente ao fotodetector e sua remoção elimina o efeito. Contudo, com a remoção da abertura e o uso

de uma lente focalizando todo o feixe no fotodetector, a técnica de varredura-Z ainda será sensível à absorção não linear. Desta forma, o coeficiente da absorção não linear do material pode ser extraído em um experimento de varredura-Z sem abertura. Esta extensão da técnica de varredura-Z é normalmente conhecida como varredura-Z absorciva, Fig. 5.3.

Figura 5.3: Técnica de varredura-Z absorciva em uma amostra com não linearidade refrativa positiva.

A absorção não linear dos materiais pode estar relacionada a transições ressonantes de um ou vários fótons, a saturação da absorção de um fóton ou a absorção saturada reversa. As assinaturas-Z absorcivas, obtidas sem o uso da íris, apresentam simetria em relação ao plano focal ($z = 0$). Além disso, a partir da configuração da assinatura podem-se distinguir, diretamente, não linearidades absorcivas ligadas à saturação da absorção (aumento de transmitância na região central), de não linearidades absorcivas ligadas à absorção de vários fótons e absorção saturada reversa (decréscimo de transmitância na região central), conforme ilustra a Fig. 5.4. O coeficiente de absorção não linear β pode ser facilmente calculado a partir da variação da transmitância normalizada apresentada pela assinatura-Z absorciva.

Figura 5.4: Assinaturas-Z absorcivas devido à não linearidades absorcivas ligadas à saturação da absorção (linha tracejada) e devido à absorção de vários fótons e absorção saturada reversa (linha contínua).

5.3 Análise teórica da técnica de varredura-Z

5.3.1 Refração não linear

Nesta seção, descrevemos a análise quantitativa usada para determinar o valor de n_2 , a partir das medidas experimentais obtidas pela técnica de varredura-Z refrativa.

Entre os efeitos físicos provocados pela mudança do índice de refração do material com a intensidade do campo incidente, temos a automodulação de fase da onda que se propaga através da amostra. A variação de fase sofrida pela onda descreve como a não linearidade da polarização induzida na amostra acaba por alterar o campo incidente. Desse modo, o campo irá alterar sua propagação pela interação não linear com o material. Essa alteração na fase do campo é a entidade física que é obtida com a técnica de varredura-Z refrativa, sendo a variação da fase, ou fase não linear acumulada, dada por

$$\Delta\phi = -k_0 \cdot L \cdot \Delta n \quad (5.1)$$

onde k_0 é o módulo do vetor de onda da luz laser no vácuo ($k_0 = 2\pi/\lambda_0$), L é o comprimento da amostra e Δn é a mudança do índice de refração do material devido a intensidade do campo elétrico da luz incidente.

Considerando o caso de meios com não linearidades de terceira ordem, a variação do índice de refração é proporcional à intensidade do laser e assim teremos:

$$\Delta n(r) = n_2 \cdot I(r) \quad (5.2)$$

Definindo ΔZ_{pV} como a distância entre as posições de pico e vale na assinatura-Z refrativa e ΔT_{pV} como a variação da transmitância normalizada entre o pico (máximo) e o vale (mínimo) da assinatura, pode-se chegar a uma relação bem simples entre ΔT_{pV} e o valor de n_2 , que permite obter de forma rápida o valor do índice de refração não-linear para uma dada amostra [40, 53].

Para aproximações em que a variação de fase $\Delta\phi$ é pequena ($\Delta\phi < 1$), assumindo que a íris e o fotodetector se situam no campo distante, $z_{iris} \gg z_0$, onde z_0 é o intervalo de Rayleigh, e que a abertura da íris seja pequena comparada ao diâmetro do feixe no campo distante ($r_{iris} \ll w(z_{iris})$), a transmitância normalizada se reduz a uma equação dada por [40, 53]:

$$T_N(x) = 1 - \frac{4\Delta\phi \cdot x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \quad (5.3)$$

onde $x = z/z_0$.

Podemos então determinar através da eq. (5.3) que a distância entre as posições de pico e vale em uma assinatura-Z é aproximadamente

$$\Delta Z_{pV} \cong 1,7 z_0 \quad (5.4)$$

A amplitude da variação de transmitância da assinatura é proporcional à distorção de fase $\Delta\phi$, e é dada por:

$$\Delta T_{PV} \cong 0,406 |\Delta\phi| \quad (5.5)$$

Sendo a alteração na fase do campo $\Delta\phi$ proporcional a n_2 , temos que a amplitude de variação da transmitância normalizada ΔT_{PV} é proporcional ao módulo de n_2 . Através de uma série de simulações numéricas, foi demonstrado que esta última relação pode ser estendida às condições em que a abertura da íris não é desprezível com relação ao raio do feixe no campo distante, e que $\Delta\phi \leq \pi$. Neste caso teremos

$$\Delta T_{PV} \cong 0,406(1-S)^{0,25} |\Delta\phi| \quad (5.6)$$

onde S é um parâmetro que identifica a abertura da íris, que para um feixe gaussiano é dado por:

$$S = 1 - \exp\left(-2r_{iris}^2 / w^2(z_{iris})\right) \quad (5.7)$$

Assim, podemos determinar n_2 através de uma medida de ΔT_{PV} , se soubermos alguns parâmetros experimentais. Com mais algum trabalho algébrico chegamos a seguinte expressão para n_2 ,

$$n_2 = \frac{\Delta T_{PV} \cdot \lambda}{2\pi \cdot 0,406 \cdot (1-S)^{0,25} \cdot I_0 \cdot L} \quad (5.8)$$

onde I_0 é a irradiância no foco.

A intensidade de pico I_0 de um pulso gaussiano, com potência média $\langle P \rangle$, é calculada a partir da equação:

$$I_0 = \frac{2\langle P \rangle}{w_0^2 \cdot f_{rep} \cdot \tau_p \cdot \pi^{3/2}} \quad (5.9)$$

sendo w_0 o raio do feixe no plano focal da lente convergente, f_{rep} é a frequência de repetição do laser e τ_p é a largura temporal do pulso.

O valor de w_0 pode ser obtido diretamente de uma varredura-Z, sabendo-se que para efeitos não lineares rápidos $\Delta Z_{PV} \cong 1,7z_0$ e que o comprimento z_0 está relacionado diretamente com a cintura do feixe no plano focal de acordo com a eq. (5.10).

$$z_0 = \frac{kw_0^2}{2} \quad (5.10)$$

O grande mérito da técnica de varredura-Z está em permitir que, através de um aparato experimental simples, se meça de maneira fácil e rápida distorções de fase, ou não linearidades, muito pequenas. No entanto, uma das carências da técnica é a impossibilidade de se distinguir o processo físico que deu origem à distorção de fase. O índice de refração não linear pode ser oriundo de uma série de processos físicos diferentes, cada qual com tempo de resposta característico.

5.3.2 Absorção não linear

Os efeitos de absorção não linear são obtidos com a focalização completa do feixe laser transmitido pela amostra no fotodetector. Assim sendo, todos os efeitos refrativos do feixe (autofocalização e autodesfocalização) são ignorados. Isso torna a análise do resultado mais simples, pois todas as variações não lineares da fase do campo óptico podem ser desprezadas, e o monitoramento do efeito passa a ser simplesmente relacionado com a variação não linear do número de fótons (variação da intensidade). Essa variação pode ser modelada através de equações de taxa que descrevem o processo de transferência de população entre os níveis de energia envolvidos no processo de absorção não linear. Se considerarmos o processo de absorção de dois fótons ilustrado na Fig. 1.4, o processo de transferência de população do estado fundamental $|0\rangle$ para o primeiro estado excitado $|1\rangle$

pode ser descrito por duas equações diferenciais acopladas, uma vez que existem apenas dois níveis reais envolvidos no processo:

$$\frac{dn_0(t)}{dt} = -n_0(t)W_{01} + \frac{n_1(t)}{\tau} \quad (5.11)$$

$$\frac{dn_1(t)}{dt} = +n_0(t)W_{01} - \frac{n_1(t)}{\tau} \quad (5.12)$$

nas quais n_0 e n_1 representam as frações de moléculas nos respectivos estados, e τ é o tempo de relaxação do primeiro nível excitado para o nível fundamental. Quando este tempo é muito maior que a largura temporal do pulso laser, o segundo termo pode ser desprezado, simplificando ainda mais as equações (5.11) e (5.12). Desprezando o termo de relaxação para o estado fundamental, suas soluções se tornam exponenciais de carga e descarga. A quantidade W_{01} descreve a taxa de transição por absorção de dois fótons do estado fundamental para o estado excitado e dada por:

$$W_{01} = \frac{\sigma_2 I^2}{(\hbar\omega)^2} \quad (5.13)$$

Com o mapeamento da população obtido com as equações (5.11) e (5.12), é possível descrever a variação da intensidade do feixe ao longo de uma amostra de espessura L , pois os coeficientes de absorção, tanto o linear quanto o não linear, dependem da fração de população que se encontra nos estados do material. Porém, uma vez que em processos de absorção de dois fótons a população transferida para o estado excitado é desprezível ($n_1(t) \approx 0$), não é necessário o uso de métodos de equação de taxa para determinar o coeficiente de absorção de dois fótons, sendo possível obter $T(z)$ analiticamente [40]. Em geral, métodos de equação de taxa são utilizados para analisar processos de absorção saturada e saturada reversa.

A variação de intensidade no material é dada pela lei de Beer, $dI/dz' = -\alpha(I)I$ [31, 32], sendo $\alpha(I)$ a expressão dada pela eq. (1.38) para o caso de uma absorção de dois

fótons, e z' a coordenada de propagação do feixe dentro do material. Essa expressão fica mais clara se for escrita da seguinte forma:

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha_0 I - \beta I^2 \quad (5.14)$$

sendo que, para um material fino e um feixe com intensidade $I(z, t, r)$, em que t e r descrevem respectivamente a distribuição temporal e espacial, e z a posição do material, a solução dessa equação será dada por [40]:

$$\frac{I_s(z, t, r)}{I(z, t, r)} = \frac{1}{I(z, t, r)} \left\{ \frac{\alpha_0 e^{-\alpha_0 L}}{\left[\frac{\alpha_0}{I(z, t, r)} + \beta(1 - e^{-\alpha_0 L}) \right]} \right\} \quad (5.15)$$

onde $I_s(z, t, r)$ é a intensidade que sai da amostra. No caso em que o material não apresenta absorção linear, $\alpha_0 \approx 0$, ou seja, é transparente para o campo óptico aplicado, a intensidade do feixe transmitida pela amostra depende apenas do efeito de absorção de dois fótons, e a eq. (5.15) se reduz a:

$$I_s(z, t, r) = \frac{I(z, t, r)}{1 + \beta L I(z, t, r)} \quad (5.16)$$

A transmitância da amostra em função da posição é obtida com a integração espacial e temporal da eq. (5.16), apresentada detalhadamente na referência [40] e que fornece:

$$T(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-\beta I(z, 0)L]^m}{(m+1)^{3/2}} \quad (5.17)$$

5.4 Resultados experimentais

Através do sistema de formatação de pulsos, otimizamos o pulso ultracurto usando o efeito A2F apresentado por uma solução de MEH-PPV ($c = 2,0 \text{ mg/ml}$), acondicionada em uma cubeta de 2,0 mm de caminho óptico, onde o sinal de realimentação para o processo é a transmitância não linear da amostra, que permanece posicionada no centro da assinatura-Z absorciva durante o processo de otimização. Os pulsos formatados possuem uma largura espectral de aproximadamente 50 nm, centrada em torno de 790 nm, como ilustrado na Fig. 4.11, e que implica em um limite da transformada de Fourier de 18 fs para a largura temporal do pulso.

A Fig. 5.5 apresenta um gráfico típico do processo de otimização da A2F, via varredura-Z absorciva, para o MEH-PPV utilizando o AG. O processo foi realizado com o sistema de formatação em sua condição ótima (rede em sua posição otimizada) tendo, portanto, uma largura inicial para o pulso de 30 fs (espelho plano).

Figura 5.5: Processo de otimização do pulso ultracurto via varredura-Z absorciva realizado em MEH-PPV. Pulso com largura inicial de 30 fs.

Depois de realizado o processo de otimização, conferimos o efeito do processo sobre a A2F apresentada pela amostra através de duas medidas de varredura-Z absorciva, uma com o espelho deformável desligado e a outra com o espelho deformável ligado na melhor

configuração encontrada pelo AG. Na Fig. 5.6 apresentamos as assinaturas-Z absorcivas realizadas antes e após um processo de otimização usando a amostra de MEH-PPV.

Figura 5.6: Assinaturas-Z absorciva realizada com o espelho deformável desligado (a) e ligado na melhor configuração encontrada pelo AG (b).

Redirecionando o feixe de pulsos ultracurtos para o autocorrelacionador, realizamos as medidas de autocorrelação com o espelho deformável nas condições desligado e ligado, obtendo assim a largura temporal do pulso ultracurto antes e após o processo de otimização, verificando através dessas medidas a otimização do pulso, Fig. 5.7.

Figura 5.7: Medidas de autocorrelação do pulso antes e após o processo de otimização via varredura-Z absorciva. Com o espelho deformável desligado (a) e com o espelho deformável ligado na melhor configuração encontrada pelo AG (b).

Podemos observar pela Fig. 5.6 que a variação da transmitância normalizada da assinatura-Z absorciva do MEH-PPV sofreu um aumento devido ao processo de otimização, passando de $\Delta T_N \sim 1,2\%$ para $\Delta T_N \sim 1,5\%$, correspondendo a um aumento percentual de 25% na eficiência do processo da A2F. Em contrapartida, a Fig. 5.7 indica uma diminuição na largura temporal do pulso de 29 fs para 19 fs ao final do processo de otimização, o que corresponde a uma diminuição percentual de 34% na largura temporal do pulso e que ocasionaria um aumento de 53% na intensidade de pico do pulso.

Acreditando-se que os valores obtidos para ΔT_N via técnica de varredura-Z absorciva sejam bem confiáveis, e sabendo que a relação entre ΔT_N e a intensidade de pico do pulso é linear, $\Delta T_N = \beta I_{Pulso}$, conclui-se que a taxa de compressão temporal realizada sobre o pulso através do processo de otimização via varredura-Z absorciva se refletiu apenas de forma parcial sobre a intensidade de pico do pulso, não sendo obtido dessa forma a mesma taxa para o crescimento da intensidade de pico do pulso. A taxa de crescimento inferior para a intensidade de pico do pulso pode ser justificada pelas asas presentes na medida de autocorrelação da largura inicial do pulso. Pode-se notar da Fig. 5.7 que a compressão do pulso obtida através do processo de otimização via varredura-Z absorciva se deve em grande parte à correção dessas asas que, como podemos concluir comparando as duas medidas de autocorrelação da Fig. 5.7, tinham razoável influência sobre a largura da função de autocorrelação e por conseguinte, sobre a largura temporal estimada para o pulso ultracurto inicial.

As asas presentes na função da autocorrelação se devem ao perfil temporal do pulso, que possui uma pequena parcela de suas componentes espectrais que se encontram demasiadamente atrasadas ou adiantadas em relação à região central de sua envoltória temporal, onde se encontra a maior parte de suas componentes espectrais.

Apesar da significativa influência desse aspecto sobre a largura temporal do pulso, do ponto de vista da intensidade de pico do pulso a eliminação dessas asas, via manipulação de fase das componentes espectrais que se encontram nas extremidades da envoltória temporal do pulso, não representa um aumento da mesma proporção sobre esse parâmetro do pulso. Isto se deve ao fato de que a parte do pulso correspondente as asas presentes na função da autocorrelação são responsáveis apenas por uma pequena porcentagem da energia total do

pulso. Deste modo, quando otimizamos o pulso, corrigimos a defasagem temporal dessas componentes que agora passam a contribuir de forma efetiva, porém modesta, para a intensidade de pico do pulso, já que são responsáveis por apenas uma pequena porcentagem da energia do pulso. Por fim, o resultado obtido revela que o método é eficaz para a tarefa proposta, tendo levado a largura temporal do pulso a um valor muito próximo do estipulado pelo limite da transformada de Fourier.

A fim de explorar mais a fundo a eficiência desse método de otimização, processos com diferentes condições iniciais para a largura do pulso e número de gerações foram realizados. Dentre as várias combinações exploradas, apresentamos aqui apenas os resultados obtidos para a condição em que a largura inicial do pulso era de 45 fs e o processo de otimização foi realizado com 30 gerações, com o intuito de podemos comparar a eficiência desse método com aquele que usa FE2F. A Fig. 5.8 apresenta um gráfico típico do processo de otimização via varredura-Z absorciva para esta condição.

Figura 5.8: Processo de otimização do pulso ultracurto via varredura-Z absorciva realizado em MEH-PPV. Pulso com largura inicial de 45 fs.

Comparando as Fig. 5.5 e Fig. 5.8, podemos observar uma dinâmica bem diferente para a evolução do parâmetro de realimentação. Enquanto que na Fig. 5.5 o aumento no parâmetro ocorre a cada três ou quatro gerações durante todo o processo, na Fig. 5.8 podemos observar que o parâmetro aumenta de maneira mais rápida no início, a cada uma

ou duas gerações durante as primeiras dez gerações, e a partir daí o regime do aumento passa a ser semelhante ao observado na Fig. 5.5. Essa diferença na evolução do parâmetro realimentação para os dois processos ilustra, indiretamente, a dificuldade encontrada pelo AG para formatar o pulso adequadamente de forma a melhorar o efeito da A2F ainda mais a cada geração, ou equivalentemente, diminuir a largura temporal do pulso ainda mais a cada geração. Em geral, quanto melhor a condição inicial do processo, mais lenta é a evolução do parâmetro realimentação e menor é a amplitude do aumento decorrente do processo.

A Fig. 5.9 apresenta as assinaturas-Z absorcivas realizadas antes e após o processo de otimização via varredura-Z absorciva usando a amostra de MEH-PPV, para o caso do pulso com 45 fs de condição inicial.

Figura 5.9: Assinaturas-Z absorciva realizada com o espelho deformável desligado (a) e ligado na melhor configuração encontrada pelo AG (b).

Medidas de autocorrelação foram realizadas obtendo-se uma estimativa da largura temporal do pulso ultracurto antes e após o processo de otimização, Fig. 5.10.

Figura 5.10: Medidas de autocorrelação do pulso antes e após o processo de otimização via varredura-Z absorciva. Com o espelho deformável desligado (a) e com o espelho deformável ligado na melhor configuração encontrada pelo AG (b).

A Fig. 5.9 indica que a variação da transmitância normalizada da assinatura-Z absorciva do MEH-PPV sofreu um aumento devido ao processo de otimização, passando de $\Delta T_N \sim 0,85\%$ para $\Delta T_N \sim 1,60\%$, correspondendo a um aumento percentual aproximado de 90% na eficiência do processo de A2F. Com relação à largura temporal do pulso, as medidas de autocorrelação, Fig. 5.10, indicaram que o processo de otimização via varredura-Z absorciva com 30 gerações foi capaz de diminuir a largura temporal do pulso de 45 fs para 25 fs ao final do processo, o que corresponde a uma diminuição percentual aproximada de 45% na largura temporal do pulso ultracurto e que ocasiona um aumento de 80% na intensidade de pico do pulso.

Neste caso, ao se realizar o processo de otimização, a taxa de compressão do pulso se reflete de forma aproximadamente integral sobre a intensidade de pico do pulso, sendo obtido uma taxa de crescimento para este parâmetro (1,80) similar à obtida para a taxa de compressão do pulso no processo de otimização (1,90). Podemos observar através da Fig. 5.10 que a autocorrelação inicial do pulso não apresenta asas como aquelas observadas na Fig. 5.7. Portanto, apesar da largura temporal inicial do pulso neste segundo processo de otimização ser maior do que a largura inicial para o primeiro processo, a distribuição das componentes espectrais do pulso dentro de sua envoltória temporal é mais homogênea e, portanto, a energia do pulso é distribuída de forma mais uniforme ao longo da envoltória

temporal do pulso. Com isso, quando otimizamos o pulso e corrigimos boa parte da sua varredura de frequência via manipulação de fase, a defasagem temporal que para este caso existia entre a grande maioria das componentes espectrais do pulso diminui, fazendo com que agora a intensidade de pico do pulso aumente significativamente, uma vez que é grande o aumento de componentes espectrais que passam agora a contribuir de forma efetiva para a intensidade de pico do pulso.

Novamente, podemos observar que quanto mais distante da condição ideal do sistema de formatação (rede em sua posição otimizada), mais distante se encontra a largura temporal do pulso ultracurto ao final de um processo de otimização com 30 gerações. Processos de otimização longos, como os realizados usando a FE2F como sinal de realimentação, têm demonstrado que o método de otimização via varredura-Z absorciva também é capaz de levar a largura temporal do pulso a um valor muito próximo do estipulado pelo limite da transformada de Fourier, mesmo quando impomos como condição inicial para o processo um pulso relativamente longo, com largura temporal de 40-60 fs.

Em resumo, nós temos observado que, através da montagem experimental da técnica de varredura-Z absorciva, podemos utilizar a transmitância não linear da amostra como sinal de realimentação para processos de otimização de pulsos ultracurtos usando algoritmo genético. Medidas de autocorrelação revelaram que este novo método pode levar à resultados similares aos obtidos com o método de otimização mais comumente usado (FE2F). Estes resultados comprovam que o método pode ser visto como uma alternativa para processos de otimização de pulsos ultracurtos, podendo, futuramente, ser empregado para o controle coerente de materiais não fluorescentes que apresentem A2F.

CAPÍTULO 6 – Otimização de pulsos ultracurtos via efeito lente térmica

6.1 Introdução

Técnicas de formatação de pulsos ultracurtos têm sido extensivamente usadas para produzir pulsos com largura temporal próxima ao limite determinado pela transformada de Fourier. Processos ópticos não lineares, tais como geração de segundo harmônico (GSH) e fluorescência excitada via absorção de dois fótons (FE2F) são usados em técnicas de formatação como sinal de realimentação em um algoritmo genético (*closed-loop learning algorithm*). Embora estes métodos estejam bem estabelecidos e trabalhem corretamente para o propósito de otimização do pulso, parece valer a pena buscar técnicas alternativas que possam trabalhar mesmo com amostras não fluorescentes ou que não gerem segundo harmônico, a fim de superar esta dependência.

Neste capítulo, propomos um método alternativo onde o efeito de lente térmica induzido por absorção de dois fótons (LT2F) é utilizado como sinal de realimentação (*feedback*) para a otimização do pulso via algoritmo genético, através do nosso sistema de formatação. Como já dito, a principal vantagem deste método de otimização é que as amostras não necessitam ser fluorescentes ou geradoras de harmônicos para poderem ser empregadas neste método de controle.

Antes de descrever este método de otimização, faremos uma breve introdução sobre o processo físico do efeito térmico, procurando através de uma análise simples relacionar a intensidade do efeito térmico gerado na amostra empregada com suas propriedades térmicas e com os parâmetros do pulso ultracurto de excitação. Após esta introdução, faremos uma descrição de uma extensão da técnica de varredura-Z convencional, a

varredura-Z eclipsante, cujos fundamentos serão utilizados em nosso método de otimização. Em seguida, apresentaremos a montagem experimental do método de otimização de pulsos ultracurtos via efeito lente térmica e os resultados obtidos utilizando este método alternativo por nós proposto.

6.2 Efeito térmico

Para deduzir uma expressão para o índice de refração não linear n_2 , eq. (5.9), temos considerado o caso de não linearidades de terceira ordem, onde a variação do índice de refração é proporcional à intensidade do laser, eq. (2.17). Dentre os processos físicos que contribuem para a variação do índice de refração e que dependem da intensidade do laser da mesma forma que uma não linearidade de terceira ordem, temos o efeito térmico.

O índice de refração não linear possui contribuição devido a efeitos térmicos quando a luz laser do feixe incidente é absorvida pelo material. Neste caso, parte da energia absorvida é convertida em calor e a amostra passa a ter uma distribuição de temperatura que depende não apenas de suas propriedades térmicas, mas do perfil de intensidade do feixe. Na situação em que o índice de refração não linear do material se deve exclusivamente a efeitos térmicos, ele passa a ser chamado índice de refração não linear térmico n_2^{th} . Quando o feixe tem um perfil gaussiano, o gradiente de temperatura ocorre na direção radial, produzindo uma lente térmica à qual se pode associar um índice de refração não linear térmico, n_2^{th} , da seguinte forma [31]:

$$n_2^{th} = \frac{dn}{dT} f(\rho, C_p, \alpha, r, \tau, t) \quad (6.1)$$

na qual $\tau^{-1} = t_e^{-1} + T_t^{-1}$ [61], sendo t_e o tempo de exposição da amostra ao laser, $T_t = w^2 \rho C_p / 4k_t$ o tempo de relaxação térmica, ρ a densidade de massa, C_p o calor específico à pressão constante, k_t a condutividade térmica, r a coordenada radial da amostra a partir do eixo focal, dn/dT o coeficiente térmico e T a temperatura. A função

f descreve o transporte de calor na amostra, que depende da energia absorvida em certo tempo e da sua dissipação para o resto do material [62].

A dependência da não linearidade com relação à coordenada temporal implica em duas dinâmicas diferentes para a lente térmica induzida. Ao tempo de exposição, t_e , está associada a formação do perfil térmico dos índices, e já o tempo T_r , descreve a relaxação da lente térmica, ou seja, a homogeneização da temperatura. A função f pode ser obtida por um tratamento detalhado onde levamos em consideração os efeitos de transporte de calor ao longo da amostra (equação da continuidade, de Navier-Stokes e de Fourier para a difusão térmica) [33, 62].

Através de uma análise simples, é possível demonstrar como a variação do índice de refração com a temperatura, Δn , depende de alguma forma dos parâmetros térmicos da amostra que definem a função f . Consideremos uma amostra com espessura L e coeficiente de absorção α sobre a qual incide um feixe de intensidade I_0 , como mostrado na Fig. 6.1.

Figura 6.1: Feixe laser de intensidade I_0 incidindo sobre uma amostra de espessura L que absorve parte da luz.

A intensidade de saída é representada por $I = I_0 \cdot e^{-\alpha L}$ de onde se obtém a potência de saída $P = P_0 \cdot e^{-\alpha L}$. A quantidade de energia absorvida, ΔU , está relacionada à potência que foi dissipada na amostra e é dada por:

$$\Delta U = (P_0 - P)\tau = I_0 \tau \pi w_p^2 (1 - e^{-\alpha L}) \quad (6.2)$$

onde w_p é o raio do feixe. Se αL for pequeno, esta quantidade pode ser aproximada por $I_0 \tau \pi w_p^2 \alpha L$. Considerando que a energia absorvida gera na amostra uma quantidade de calor $\Delta Q = m C_p \Delta T$, onde $m = \rho L \pi w_p^2$ e que $\Delta n = (dn/dT) \Delta T$, é possível descrever a variação do índice de refração com a temperatura como:

$$\Delta n = \frac{dn}{dT} \frac{\alpha}{\rho C_p} I_0 \tau = n_2^{th} I_0 \tau \quad (6.3)$$

Para o caso específico no qual a largura temporal do pulso é muitas ordens de grandeza menor que o tempo de relaxação térmica, τ será igual ao tempo do pulso, t_p . Como o pulso tem uma largura temporal finita, sua intensidade está distribuída no tempo de forma que ela não interaja com a amostra como um delta de intensidade, mas sim como uma distribuição média que pode ser escrita como $I_0 t_p = F/2$, onde $F = \int I(t) dt$ é a fluência do pulso. Assim a eq. (6.3) pode ser escrita como:

$$\langle \Delta n \rangle = \frac{1}{2} \frac{dn}{dT} \frac{\alpha}{\rho C_p} F = n_2^{th} F \quad (6.4)$$

onde $\langle \Delta n \rangle$ significa o valor médio de Δn . Através das eqs. (6.3) e (6.4) é obtido o valor n_2^{th} , ou a variação do índice de refração com a temperatura.

6.3 Montagem da técnica de varredura-Z eclipsante

Uma extensão da técnica de varredura-Z convencional, chamada varredura-Z eclipsante [58], utiliza um conjunto disco-lente ao invés de uma íris em frente ao fotodetector. A principal vantagem dessa técnica é a maior sensibilidade quanto à intensidade do efeito refrativo não linear apresentado por uma dada amostra, chegando a ser até vinte vezes mais sensível do que a técnica de varredura-Z convencional. Dessa forma, os princípios experimentais dessa técnica serão empregados para monitorar o efeito refrativo não linear, causado pelo efeito térmico gerado por A2F, que será usado como sinal de realimentação na otimização dos pulsos ultracurtos.

O que se mede nesta montagem é apenas a intensidade da auréola de luz que passa pelo disco e é convergido pela lente para o fotodetector *PIN*. Como é intuitivo imaginar, para um dado índice de refração não linear n_2 , a configuração da assinatura da varredura-Z eclipsante será invertida em relação ao da assinatura de varredura-Z convencional, Fig. 6.2.

Figura 6.2: Efeito de lente na técnica de varredura-Z eclipsante para o caso $n_2 > 0$. Quando a amostra está antes do foco o feixe aparece mais expandido na posição do disco (a). Quando está após o plano focal, o feixe é colimado na posição do disco (b). Assim, a transmitância normalizada $T(z)$ em função da posição da amostra ao longo do eixo z é invertida em relação ao da técnica de varredura-Z convencional (c).

A técnica de varredura-Z eclipsante possui como principal vantagem sobre a varredura-Z convencional sua alta sensibilidade. Devido ao disco usado cobrir quase a totalidade da região central do feixe de prova ($\sim 99\%$), o sistema se torna sensível apenas a variação da intensidade na região externa do feixe. Como a variação relativa de intensidade na região externa do feixe após a propagação por um meio não linear é muito maior que na região central, este fato garante uma maior sensibilidade da técnica quanto à intensidade do efeito não linear apresentado pela amostra.

6.4 Montagem experimental da técnica de otimização de pulsos ultracurtos via efeito lente térmica

Nesta técnica, a otimização do pulso ultracurto está relacionada à intensidade do efeito térmico gerado pelo pulso ao incidir na amostra. A montagem experimental usada na técnica é apresentada na Fig. 6.3.

Figura 6.3: Montagem experimental utilizada para realizar a otimização do pulso ultracurto via efeito lente térmica.

Nesta técnica, o laser de Ti:Safira é usado como laser de excitação, enquanto um laser He-Ne contínuo ($\lambda=632,8$ nm) é usado como laser de prova. Os feixes de excitação e prova são focalizados em um mesmo ponto do plano focal da lente, impondo dessa forma uma sobreposição espacial dos feixes naquele ponto. O feixe de excitação, ao passar pela amostra, induz o efeito térmico que será sentido pelo feixe de prova como se este estivesse cruzando efetivamente uma lente, no caso, uma lente térmica. O feixe de prova após passar pela amostra incide sobre o conjunto disco-lente (lente eclipse), que irá convergir toda a auréola de luz que passa pelo conjunto para um fotodetector PIN. Para eliminar ruídos na detecção da intensidade de luz do feixe de prova que chega ao fotodetector, o feixe de

excitação pulsado é modulado por um modulador numa frequência de ~ 40 Hz e o sinal é processado por um amplificador *lock-in* sensível a fase desta modulação.

Ao contrário da montagem para a otimização da fluorescência, a amostra aqui não é colocada sobre o plano focal da lente, mas afastada a uma distância de aproximadamente $1,7z_0$ deste plano, onde z_0 é o parâmetro confocal do feixe de prova gaussiano. Nesta posição, como visto na descrição da técnica de varredura-Z eclipsante, haverá uma maior transmitância do feixe de prova através do conjunto disco-lente, melhorando assim a sensibilidade e conseqüentemente a eficiência do processo de otimização do pulso.

Sabemos que o efeito lente térmica é provocado pelos pulsos ultracurtos do laser de excitação e que a intensidade desse efeito depende da intensidade de pico desses pulsos. Dessa forma, esperamos que ao se otimizar o efeito lente térmica apresentado pela amostra, estaremos otimizando indiretamente o pulso ultracurto. Considerando que a lente formada na amostra seja negativa, $n_2^{th} < 0$, quanto mais intenso for o efeito térmico provocado pelos pulsos ao incidir na amostra, maior será a divergência sofrida pelo feixe de prova ao passar pela amostra, chegando portanto mais aberto ao conjunto disco-lente que por sua vez converge mais luz para o fotodetector. Dessa forma, sabemos que quanto maior o sinal no *lock-in*, mais intenso é o efeito térmico provocado pelos pulsos ultracurtos ao incidirem na amostra e portanto mais curta é a largura temporal do pulso.

6.5 Resultados experimentais

Através do sistema de formatação de pulsos, realizamos processos de otimização do pulso ultracurto usando o efeito LT2F de uma amostra não fluorescente de corante DO3 ($c = 0,25$ mg/ml) como o sinal de realimentação para o programa algoritmo genético. Novamente, os pulsos utilizados possuíam uma largura espectral de aproximadamente 50 nm, centrada em torno de 790 nm, como ilustrado na Fig. 4.11. O limite da transformada de Fourier para este pulso é 18 fs.

O espectro de absorção do DO3 é apresentado na Fig. 6.4. As setas na figura indicam o comprimento de onda dos feixes laser de prova (632,8 nm) e excitação (790 nm).

Figura 6.4: Espectro de absorção para uma solução de DO3 em *DMSO* (sulfóxido dimetil).

Para testar o método de otimização via efeito LT2F, realizamos dois processos de otimização partindo de condições iniciais diferentes para o pulso. No primeiro processo, o pulso ultracurto possui uma largura temporal inicial $\tau_p \sim 50$ fs, enquanto no segundo processo partimos da melhor condição inicial possível, $\tau_p \sim 30$ fs, obtida a partir do alinhamento do conjunto rede de difração e espelho curvo do sistema de formatação. Para ambos os processos adotamos 30 gerações para a evolução do AG.

A Fig. 6.5 apresenta o gráfico do primeiro processo de otimização ($\tau_p \sim 50$ fs como condição inicial) do pulso via efeito LT2F de uma amostra de DO3 utilizando o AG.

Figura 6.5: Processo de otimização do pulso ultracurto via efeito LT2F de uma amostra de DO3. Pulso com largura inicial de 50 fs.

Depois de realizado o processo de otimização, realizamos medidas de autocorrelação com o espelho deformável nas condições desligado (plano) e ligado na melhor configuração encontrada pelo AG para a otimização do efeito de lente térmica. Os gráficos dessas duas medidas, assim como o valor estimado para τ_G e τ_p em cada caso, são apresentados na Fig. 6.6.

Figura 6.6: Medidas de autocorrelação do pulso referentes ao primeiro processo de otimização via LT2F. Com o espelho deformável desligado (plano) (a) e com o espelho deformável ligado na melhor configuração encontrada pelo AG (b).

Podemos observar pela Fig. 6.6 que neste primeiro processo de otimização, para uma evolução de 30 gerações do AG, o método de otimização via LT2F foi capaz de reduzir de 50 para 30 fs a largura temporal do pulso ultracurto. Assim, da mesma forma que ocorreu para os métodos de otimização via FE2F e varredura-Z absorciva, os processos de otimização usando o efeito de LT2F como sinal de realimentação apontaram a necessidade de se realizar um maior número de gerações para se obter pulsos com larguras próximas do limite dado pela transformada de Fourier. É novamente importante lembrar que o primeiro valor (geração zero) para o parâmetro de aptidão no gráfico da Fig. 6.5, correspondente ao melhor valor encontrado para o parâmetro (2,95) a partir das deformações aplicadas ao espelho referentes à população inicial. Para se calcular a taxa de crescimento do parâmetro de aptidão ou, equivalentemente, a taxa de crescimento da intensidade do efeito LT2F, devemos calcular a razão entre o valor desse parâmetro ao final do processo de otimização e o valor obtido com o espelho deformável desligado (plano). Para o processo descrito pela Fig. 6.5, o valor do parâmetro de aptidão com o espelho deformável desligado era 2,50, e sendo o valor ao final do processo igual a 3,28, a taxa de crescimento do parâmetro foi de 1,31. No entanto, diferente do que foi realizado para os métodos de otimização via FE2F e varredura-Z absorciva, uma análise comparativa entre a taxa de crescimento do parâmetro de aptidão e a taxa de compressão temporal sofrida pelo pulso ou, equivalentemente, a taxa de crescimento da intensidade de pico do pulso, não pode ser realizada de maneira fácil e direta, não sendo por isso realizada para este método de otimização de pulsos ultracurtos. A princípio seria possível realizar esta análise se soubéssemos de maneira exata de que forma a distribuição transversal de intensidade do feixe laser ao incidir sobre o conjunto disco-lente está relacionada com a largura temporal do pulso ultracurto responsável pelo efeito LTEF sentido pelo feixe laser.

A Fig. 6.7 apresenta o gráfico do segundo processo de otimização ($\tau_p \sim 30$ fs como condição inicial) do pulso via efeito LT2F de uma amostra de DO3 utilizando o AG.

Figura 6.7: Processo de otimização do pulso ultracurto via efeito LT2F de uma amostra de DO3. Pulso com largura inicial de 30 fs.

Novamente, depois de realizado o processo de otimização, realizamos medidas de autocorrelação com o espelho deformável nas condições desligado (plano) e ligado na melhor configuração encontrada pelo AG para a otimização do efeito lente térmica. Os gráficos dessas duas medidas são apresentados na Fig. 6.8.

Figura 6.8: Medidas de autocorrelação do pulso referentes ao segundo processo de otimização via LT2F. Com o espelho deformável desligado (plano) (a) e com o espelho deformável ligado na melhor configuração encontrada pelo AG (b).

A partir da Fig. 6.8 podemos concluir que o processo de otimização com 30 gerações é suficientemente eficiente para aproximar a largura temporal do pulso ultracurto do limite estipulado pela transformada de Fourier (18fs) quando partimos da condição ideal para o alinhamento do sistema de formatação, que fornece pulsos com largura temporal de 30 fs com o espelho deformável desligado (plano).

Os resultados obtidos comprovam a eficiência da técnica, tendo sido alcançados resultados similares aos obtidos quando se otimizou o pulso ultracurto através do processo usual de otimização via FE2F. Dessa forma, a nova técnica apresentada aqui tem como principal objetivo ilustrar um método alternativo para se otimizar pulsos ultracurtos.

O efeito de LT2F também pode ser diretamente observado no feixe laser de excitação. Se o feixe de excitação, após passar pela amostra, for incidido sobre o conjunto disco-lente, teremos um sinal que, apesar de possuir sinal de fundo (*background*), poder ser usado como sinal de realimentação para o método de otimização via LT2F. Para testar a eficiência, e ilustrar a possibilidade de uso dessa configuração experimental alternativa para otimização de pulsos via LT2F, onde utilizamos um único feixe laser para excitar e provar o efeito térmico ao invés de dois feixes laser degenerados, realizamos processos de otimização com 30 gerações utilizando agora uma amostra fluorescente de MEH-PPV. A condição inicial imposta para a largura do pulso neste processo foi aquela obtida a partir do alinhamento ideal do conjunto rede de difração e espelho curvo do sistema de formatação, ou seja, cerca de 30 fs.

A Fig. 6.9 apresenta o gráfico das medidas de autocorrelação do pulso antes (espelho plano) e após o processo de otimização via o efeito LT2F, na configuração experimental com um único feixe.

Figura 6.9: Medidas de autocorrelação do pulso antes e após o processo de otimização via o efeito lente térmica utilizando uma amostra de MEH-PPV na configuração experimental de um único feixe. Com o espelho deformável desligado (a) e com o espelho deformável ligado na melhor configuração encontrada pelo AG (b).

A partir das medidas de autocorrelação do pulso antes e após o processo de otimização, Fig. 6.9, podemos observar que mesmo para a configuração com um único feixe laser, o método de otimização utilizando o efeito de LT2F como sinal de realimentação tem apresentado resultados tão satisfatórios quanto aqueles obtidos com a configuração que emprega dois feixes laser degenerados.

Em resumo, nós temos observado que o efeito LT2F pode ser usado como sinal de realimentação para otimização de pulsos ultracurtos usando algoritmo genético. O método foi demonstrado empregando amostras fluorescentes e não fluorescentes apresentando A2F. Medidas de autocorrelação revelaram que este novo método pode levar a resultados similares aos obtidos pelo método da FE2F, apesar de o sinal de realimentação não ser tão intenso quanto o último. No entanto, a LT2F pode ser o único sinal em alguns casos onde fluorescência não está presente, assim sendo um método alternativo para otimização de pulsos ultracurtos, e/ou controle coerente da interação da luz com a matéria.

Capítulo 7 – Conclusões e perspectivas

Neste trabalho realizamos a montagem e caracterização do sistema de pulsos ultracurtos de 15 fs (oscilador laser *mode-locking*), e a montagem de um sistema de otimização de pulsos ultracurtos através de uma técnica de formatação de pulsos via absorção de dois fótons em compostos orgânicos. Esta técnica de formatação foi implementada através de um espelho deformável e possibilita tanto a otimização do processo de absorção de dois fótons quanto à otimização do próprio pulso ultracurto do sistema laser. A técnica utiliza uma estratégia evolucionária, onde um programa de computador, baseado em um algoritmo genético (AG), é usado para controlar o formato do pulso ultracurto pela deformação arbitrária imposta ao espelho deformável e monitoramento de um sinal de realimentação.

Utilizando a técnica de formatação de pulsos ultracurtos via espelho deformável, implementamos três métodos diferentes de otimização dos pulsos ultracurtos gerados pelo sistema, tendo sido dois deles por nós proposto. Os métodos diferem entre si por empregar distintos sinais de realimentação, oriundos de diferentes formas de detecção do processo de absorção de dois fótons (A2F), para o processo de otimização. O primeiro dos métodos empregados, foi o tradicional e já bem estabelecido método de otimização via fluorescência excitada por dois fótons (FE2F), onde o sinal de realimentação para o processo é a intensidade da fluorescência emitida pelo composto orgânico fluorescente MEH-PPV, após a absorção de dois fótons. O segundo método empregado, método de otimização via varredura-Z absorciva, foi por nós proposto e utiliza como sinal de realimentação para o processo a transmitância não linear do composto orgânico MEH-PPV. O terceiro método, otimização via efeito lente térmica, também foi por nós proposto e utiliza a intensidade do efeito de lente térmica (LT2F) apresentada pelos compostos orgânicos DO3 e MEH-PPV,

após a absorção de dois fótons, como sinal de realimentação para o processo de otimização. A principal vantagem dos dois métodos de otimização de pulsos ultracurtos propostos é que as amostras não necessitam ser fluorescentes ou geradoras de harmônicos para poderem ser empregadas em métodos de controle. Para estimar a largura temporal do pulso foram realizadas medidas de autocorrelação via intensidade da fluorescência excitada por dois fótons.

Os três métodos de otimização têm apresentado resultados similares e satisfatórios. Observamos que a largura do pulso obtido ao final do processo de otimização depende da condição inicial do pulso ultracurto para os três métodos de otimização realizados. Em geral, em todos os métodos observamos que para condições iniciais em que os pulsos ultracurto se encontram relativamente longos (40-60 fs), processos de otimização com 30 gerações se mostraram incapazes de fornecer pulsos formatados com larguras temporais próximas as estipuladas pelo limite da transformada de Fourier. Todavia, esta tarefa era cumprida com sucesso quando os processos de otimização eram mais longos, com tipicamente 100 gerações. Já para uma condição inicial melhor, onde tínhamos um pulso inicial de 30 fs, processos de otimização com 30 gerações se mostraram suficientemente eficientes para aproximar a largura temporal do pulso ao final do processo de valores muito próximos do estipulado pelo limite da transformada, através dos diferentes métodos de otimização. Portanto, acreditamos que a velocidade de convergência do AG para uma solução ótima independa do tipo de sinal de realimentação que está sendo utilizado no processo de otimização, o que nos leva a apontar os processos de as operações genéticas do AG como os principais responsáveis pela dinâmica de evolução dentro da otimização. Estes resultados apontam para a validade dos métodos por nós desenvolvidos como métodos alternativos para processos de otimização de pulsos ultracurtos, podendo, futuramente, serem empregados em controle coerente de materiais não fluorescentes que apresentem absorção de dois fótons.

Além disso, como perspectiva para trabalhos subseqüentes estaremos estudando a dependência entre o processo de absorção de dois fótons e a fase das componentes espectrais do pulso ultracurto. Para isto, o pulso obtido a partir do processo de otimização estará sendo analisado através da técnica de FROG (*Frequency-Resolved Optical Gating*). Uma análise comparativa dos resultados obtidos de processos de otimização realizados em

diferentes materiais, juntamente com os dados obtidos pelas técnicas de varredura-Z e fluorescência excitada via absorção de dois fótons e cálculos teóricos obtidos por métodos de química quântica deverão permitir um entendimento em nível molecular do processo da absorção de dois fótons.

Referências Bibliográficas

- [1] T.H. Maiman, "Stimulated Optical Radiation in Ruby". *Nature* **187** (1960) 493-94.
- [2] P.A. Franken, G. Weinreich, C.W. Peters, A.E. Hill, "Generation of Optical Harmonics". *Physical Review Letters* **7** (1961) 118-&.
- [3] W. Kaiser, C.G.B. Garrett, "Two-Photon Excitation in $\text{CaF}_2\text{:Eu}^{2+}$ ". *Physical Review Letters* **7** (1961) 229-&.
- [4] M. Göppert-Mayer, "Über elementarakte mit zwei quantensprüngen". *Ann. Physik (Berlin)* **9** (1931) 273-94.
- [5] N. Bloembergen, "Encounters in nonlinear optics: selected papers of Nicolas Bloembergen", World Scientific, Singapore, 1996.
- [6] P.D. Maker, R.W. Terhune, "Study of Optical Effects Due to an Induced Polarization Third Order in Electric Field Strength". *Physical Review* **137** (1965) A801-&.
- [7] G.M. Zverev, Mikhailo.Tn, V.A. Pashkov, N.M. Soloveva, "Self-Focusing of Laser Beams in Ruby and Leucosapphire Crystals". *Jetp Letters-USSR* **5** (1967) 319-&.
- [8] S.L. McCall, E.L. Hahn, "Self-Induced Transparency by Pulsed Coherent Light". *Physical Review Letters* **18** (1967) 908-&.
- [9] S.L. McCall, E.L. Hahn, "Self-Induced Transparency". *Physical Review* **183** (1969) 457-&.
- [10] M. Bass, A.E. Hill, P.A. Franken, C.W. Peters, G. Weinreich, "Optical Mixing". *Physical Review Letters* **8** (1962) 18-&.
- [11] M. Bass, J.F. Ward, G. Weinreich, P.A. Franken, "Optical Rectification". *Physical Review Letters* **9** (1962) 446-&.
- [12] G. Eckhardt, S.E. Schwarz, F.J. McClung, R.W. Hellwarth, E.J. Woodbury, D. Weiner, "Stimulated Raman Scattering from Organic Liquids". *Physical Review Letters* **9** (1962) 455-&.
- [13] Giordmai.Ja, R.C. Miller, "Tunable Coherent Parametric Oscillation in Linbo3 at Optical Frequencies". *Physical Review Letters* **14** (1965) 973-&.
- [14] C.C. Wang, G.W. Racette, "Measurement of Parametric Gain Accompanying Optical Difference Frequency Generation". *Applied Physics Letters* **6** (1965) 169-&.
- [15] W. Demtröder, "Laser Spectroscopy: Basic Concepts and Instrumentation", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, 1996.
- [16] G.I. Stegeman, E.M. Wright, "All-Optical Wave-Guide Switching". *Optical and Quantum Electronics* **22** (1990) 95-122.
- [17] A.E. Siegman, "Lasers", University Science Books, Sausalito, California, 1986.
- [18] G.P. Agrawal, R.W. Boyd, "Comtemporary Nonlinear Optics", Academic Press Inc., New York, 1992.
- [19] S.A. Diddams, D.J. Jones, J. Ye, S.T. Cundiff, J.L. Hall, J.K. Ranka, R.S. Windeler, R. Holzwarth, T. Udem, T.W. Hansch, "Direct link between microwave and optical frequencies with a 300 THz femtosecond laser comb". *Physical Review Letters* **84** (2000) 5102-05.

- [20] D.J. Jones, S.A. Diddams, J.K. Ranka, A. Stentz, R.S. Windeler, J.L. Hall, S.T. Cundiff, "Carrier-envelope phase control of femtosecond mode-locked lasers and direct optical frequency synthesis". *Science* **288** (2000) 635-39.
- [21] R. Holzwarth, T. Udem, T.W. Hansch, J.C. Knight, W.J. Wadsworth, P.S.J. Russell, "Optical frequency synthesizer for precision spectroscopy". *Physical Review Letters* **85** (2000) 2264-67.
- [22] P. Gaspard, I. Burghardt, "Chemical Reactions and Their Control on the Femtosecond Time Scale XXth Solvay Conference on Chemistry". JOHN WILEY & SONS INC, New York, 1997, p. 491-581.
- [23] J.K. Ranka, R.S. Windeler, A.J. Stentz, "Visible continuum generation in air-silica microstructure optical fibers with anomalous dispersion at 800 nm". *Optics Letters* **25** (2000) 25-27.
- [24] W.S. Warren, H. Rabitz, M. Dahleh, "Coherent Control of Quantum Dynamics - The Dream Is Alive". *Science* **259** (1993) 1581-89.
- [25] X. Wang, L. J.Krebbs, M. Al-Muri, H.E. Pudavar, S. Ghosal, C. Liebow, A. Nagy, A.A. Schally, P.N. Prasad, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **96** (1999) 11081.
- [26] K.D. Belfield, X.B. Ren, E.W. Van Stryland, D.J. Hagan, V. Dubikovsky, E.J. Miesak, "Near-IR two-photon photoinitiated polymerization using a fluorone/amine initiating system". *Journal of the American Chemical Society* **122** (2000) 1217-18.
- [27] J.D. Bhawalkar, G.S. He, P.N. Prasad, "Nonlinear multiphoton processes in organic and polymeric materials". *Reports on Progress in Physics* **59** (1996) 1041-70.
- [28] E. Zeek, K. Maginnis, S. Backus, U. Russek, M. Murnane, G. Mourou, H. Kapteyn, G. Vdovin, "Pulse compression by use of deformable mirrors". *Optics Letters* **24** (1999) 493-95.
- [29] P.N. Prasad, D.J. Williams, "Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1990.
- [30] G.R. Fowles, "Introduction to modern optics", Dover Publication Inc., New York, 1989.
- [31] Y.R. Shen, "The principles of nonlinear optics", John Wiley & Sons Inc., New York, 1984.
- [32] R.W. Boyd, "Nonlinear Optics", Academic Press Inc., San Diego, 1992.
- [33] L.D. Boni, "Propriedades ópticas de tetrâmeros de anilina em solução", Dissertação de Mestrado apresentada ao IFSC, USP, São Carlos, 2000.
- [34] P. Rochon, J. Gosselin, A. Natansohn, S. Xie, "Optically Induced and Erased Birefringence and Dichroism in Azoaromatic Polymers". *Applied Physics Letters* **60** (1992) 4-5.
- [35] X.L. Jiang, L. Li, J. Kumar, D. Y. Kim, V. Shivshankar, S. K. Tripathy, "Polarization dependent recordings of surface relief gratings on azobenzene containing polymer films". *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 2618-20.
- [36] L. De Boni, J.J. Rodrigues, D.S. dos Santos, C. Silva, D.T. Balogh, O.N. Oliveira, S.C. Zilio, L. Misoguti, C.R. Mendonça, "Two-photon absorption in azoaromatic compounds". *Chemical Physics Letters* **361** (2002) 209-13.
- [37] Y. Pang, M. Samoc, P.N. Prasad, "3rd-Order Nonlinearity and 2-Photon-Induced Molecular-Dynamics - Femtosecond Time-Resolved Transient Absorption, Kerr Gate, and Degenerate 4-Wave-Mixing Studies in Poly(Para-Phenylene Vinylene) Sol-Gel Silica Film". *Journal of Chemical Physics* **94** (1991) 5282-90.

- [38] G.S. He, C.F. Zhao, J.D. Bhawalkar, P.N. Prasad, *Opt. Lett.* **67** (1995) 3703.
- [39] L. De Boni, A.A. Andrade, D.S. Correa, D.T. Balogh, S.C. Zilio, L. Misoguti, C.R. Mendonca, "Nonlinear absorption spectrum in MEH-PPV/chloroform solution: A competition between two-photon and saturated absorption processes". *Journal of Physical Chemistry B* **108** (2004) 5221-24.
- [40] M. Sheik-Bahae, A.A. Said, T.H. Wei, D.J. Hagan, E.W. Vanstryland, "Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam". *IEEE Journal of Quantum Electronics* **26** (1990) 760-69.
- [41] L.D. Boni, "Não linearidades ópticas em azocompostos", Tese de Doutorado apresentada ao IFSC, USP, São Carlos, 2004.
- [42] R. Eisberg, R. Resnick, "Física Quântica", Editora Campus, 1986.
- [43] S.L. Shapiro, "Ultrashort light Pulses: Picosecond Techniques and Applications. Topics in Applied Physics Vol.18", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 1977.
- [44] C. Rullière, "Femtosecond Laser Pulses - Principles and Experiments", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 1998.
- [45] J.-C. Diels, W. Rudolph, "Ultrashort laser pulse phenomena", Academic Press Inc., 1996.
- [46] C.A.C. Bosco, "Dinâmica ultra-rápida em CdS, compostos orgânicos, e filmes finos", Tese de Doutorado apresentada ao DF-UFPE, Recife, 2003.
- [47] D.E. Spence, P.N. Kean, W. Sibbett, "60-Fsec Pulse Generation from a Self-Mode-Locked Ti-Sapphire Laser". *Optics Letters* **16** (1991) 42-44.
- [48] U. Keller, "Recent developments in compact ultrafast lasers". *Nature* **424** (2003) 831-38.
- [49] O.E. Martinez, "Design of High-Power Ultrashort Pulse-Amplifiers by Expansion and Recompression". *IEEE Journal of Quantum Electronics* **23** (1987) 1385-87.
- [50] K.F. Man, K.S. Tang, S. Kwong, "Genetic Algorithms", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1999.
- [51] R.J. Levis, H.A. Rabitz, "Closing the loop on bond selective chemistry using tailored strong field laser pulses". *Journal of Physical Chemistry A* **106** (2002) 6427-44.
- [52] J. Wilson, J. Hawkes, "Optoelectronics: An introduction", Prentice Hall Inc., 1998.
- [53] M. Sheik-Bahae, A.A. Said, E.W. Vanstryland, "High-Sensitivity, Single-Beam N2 Measurements". *Optics Letters* **14** (1989) 955-57.
- [54] C.R. Mendonca, L. Misoguti, S.C. Zilio, "Z-scan measurements with Fourier analysis in ion-doped solids". *Applied Physics Letters* **71** (1997) 2094-96.
- [55] T. Xia, D.J. Hagan, M. Sheik-Bahae, E.W. Vanstryland, "Eclipsing Z-Scan Measurement of $\lambda/10(4)$ Wave-Front Distortion". *Optics Letters* **19** (1994) 317-19.
- [56] V.P. Kozich, A. Marcano, F.E. Hernandez, J.A. Castillo, "Dual-beam time-resolved Z-scan in liquids to study heating due to linear and nonlinear light absorption". *Applied Spectroscopy* **48** (1994) 1506-12.
- [57] H. Ma, A.S.L. Gomes, C.B. de Araujo, "Measurements of Nondegenerate Optical Nonlinearity Using a 2-Color Single Beam Method". *Applied Physics Letters* **59** (1991) 2666-68.

-
- [58] J. Castillo, V.P. Kozich, A. Marcano, "Thermal Lensing Resulting from One-Photon and 2-Photon Absorption Studied with a 2-Color Time-Resolved Z Scan". *Optics Letters* **19** (1994) 171-73.
 - [59] A. Marcano, D. Sena, F.E. Fernandez, "Two-color near-field eclipsing Z-scan technique for the determination of nonlinear refraction". *J. Optic. Soc. Am. B* **14** (1997) 3363-67.
 - [60] D.O. Caplan, G.S. Kanter, P. Kumar, "Characterization of dynamic optical nonlinearities by continuous time-resolved Z-scan". *Optics Letters* **21** (1996) 1342-44.
 - [61] J.G. Tian, C.P. Zhang, G.Y. Zhang, J.W. Li, "Position Dispersion and Optical Limiting Resulting from Thermally-Induced Nonlinearities in Chinese Tea Liquid". *Applied Optics* **32** (1993) 6628-32.
 - [62] F.F.Dall'Agnol, "Aplicação da técnica de varredura-Z para a determinação de parâmetros térmicos", Dissertação de Mestrado apresentada ao IFSC, USP, São Carlos, 1998.