INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

Tese de Doutorado

**Controle das características geométricas de nanopartículas de
prata através da conformação temporal de pulsos ultracurtos
utilizando algoritmos genéticos**

Thiago Da Silva Cordeiro

Texto referente à Tese,
apresentado como parte dos
requisitos do programa de
pós-graduação do IPEN, para
o Grau de Doutor em
Ciências na área de
Tecnologia Nuclear –
Materiais.

**Orientador: Dr. Ricardo
Elgul Samad**

São Paulo
2013

Agradecimentos

Agradeço,

Ao *Prof. Dr. Ricardo Elgul Samad*, pela orientação intelectual e científica, pela amizade, por acreditar em mim, por me ensinar como funciona a vida científica, por me ensinar como pesquisar sendo independente, o que me trouxe a autoconfiança necessária para a realização desse trabalho.

Ao *Prof. Dr. Nilson Dias Vieira Júnior*, pela amizade e pelas conversas científicas desde o início de minha vida acadêmica.

Ao *Prof. Dr. Wagner De Rossi* e ao *Dr. Leandro Mاتيolli* pela amizade e construção do canal microfluídico e a bomba de líquidos utilizada neste trabalho.

Ao *Instituto de Física da Universidade de São Paulo* pela minha formação como Bacharel.

À *CAPES — Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior* — pela bolsa de Doutorado a mim concedida.

À *FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo)*, à *Finep* e ao *CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico)* - pelo apoio financeiro na forma de projetos que viabilizaram o presente trabalho.

Ao *IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares* - pela oportunidade da realização deste trabalho de Doutorado e por toda a infraestrutura disponibilizada.

À *Profa. Dra. Sonia Licia Baldochi* pelo apoio administrativo e científico de grande importância para o trabalho.

Ao *Dr. Anderson Zanardi de Freitas*, por seu constante trabalho no Laboratório de Lasers Compactos de Altíssima Potência e inúmeras trocas de ideias e ajudas no desenvolvimento de meu Algoritmo Genético.

Ao *Dr. Luiz Vicente Gomes Tarelho* pela presença constante em todos os importantes momentos da minha formação como físico e por sua orientação nos tempos de minha iniciação científica.

Aos *Drs. Niklaus Ursus Wetter* pelas discussões no decorrer deste trabalho e pelas observações sempre pertinentes.

Ao corpo técnico do Centro de Lasers e Aplicações: *Tort* pela ajuda com a parte eletrônica e com minhas dúvidas de Labview; *Marcão* e *Paulinho*, pela confecção de peças.

À *Dra. Denise Maria Zezell*, e ao *Dr. Eduardo Landulfo* pelas discussões importantes para minha formação.

À *Elsa* e a *Sueli* pela amizade e carinho ao longo desses anos que estou no CLA e por toda sua eficiência em resolver todos os problemas administrativos que apareceram.

Aos alunos Evanildo Santos, Horácio Marconi, Jair Moraes, Jonas Jakutis, Fabíola Camargo, Marcus Raele, Marcello Magri, Leandro Mاتيولli, Tiago Martini, Daniel Toffoli, Flávia Rodrigues, Fernando Silva, Gerson Nakamura e Douglas Ramos, Carolina Benetti, Letícia B. Sicchieri, Renata F. da Costa, Fábio Lopes, Patrícia Ferrini, Gláucia Bueno Benedetti e Ricardo Almeida de Matos pela amizade, discussões e trocas de ideias ao longo de todos esses anos.

A todos os demais bolsistas e funcionários do Centro de Lasers e Aplicações do IPEN.

Aos meus pais, Elias Cordeiro e Cândida Ap. da Silva Cordeiro, e minha irmã Ludmilla da Silva Cordeiro, pelo apoio incondicional e por acreditarem no meu futuro como pesquisador.

Ao meu primo Gredston Eduardo Cordeiro por acreditar em mim muito antes do início de minha graduação e por estar sempre presente na minha vida como um irmão.

Aos meus primos Ranieri Gomes, Aline Gomes e Rafael Gomes pelo apoio sempre próximo. Meus tios Cristina e Oswaldo pelo carinho e apoio.

Aos meus tios e tias: Joel Cordeiro, Marta Cordeiro, Eliana Cordeiro, Douglas Cordeiro por toda formação pessoal que me proporcionaram e por acreditarem que eu chegaria até aqui.

Ao meu amigo Sérgio Iamada sempre presente em minha vida pessoal e profissional, como um irmão.

Agradeço à minha namorada Maria Beatriz Dompieri Nahkur e seus pais, Eduardo Alberto Nahkur e Valquíria Dompieri Nahkur pelo carinho e apoio.

Agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram para que este trabalho fosse idealizado, realizado e defendido.

Sumário

Agradecimentos	1
Sumário	3
Índice de Figuras	5
Índice de Tabelas	10
Resumo	11
Abstract.....	13
1. Introdução.....	15
2. Objetivos	17
3. Fundamentação Teórica	19
3.1 Nanopartículas	19
3.2 Lasers de Pulsos Ultracurtos	25
3.2.1 Geração e propagação de pulsos ultracurtos	26
3.2.1.1 Oscilador principal	26
3.2.1.2 Propagação de pulsos ultracurtos em meios materiais dispersivos	29
3.3 Conformação espectral de pulsos curtos (Pulse Shaping)	36
3.3.1 Modulador espacial de luz.....	37
3.3.2 Filtro Dispersivo Acústico-óptico Programável.....	39
3.3.3 O Efeito Acústico Óptico	41
3.3.4 Dazzler	42
3.4 Caracterização temporal de pulsos ultracurtos	45
3.4.1 Autocorrelação de 2ª ordem	46
3.4.2 FROG (Frequency-Resolved Optical Gating).....	49
3.5 Processos de Otimização	51
3.5.1 Algoritmos Genéticos.....	55
3.5.1.1 Estrutura de um Algoritmo Genético	57
3.6 Microfluídica	62
4. Desenvolvimento Experimental	65
4.1 Algoritmo Genético implementado no software Mathematica	65
4.2 Sistema Laser	67
4.3 Alinhamento do Sistema	69
4.4 Montagem e método de encurtamento dos pulsos utilizando-se a conformação temporal e o algoritmo genético desenvolvido em Labview	69
4.5 Controle do tamanho de nanopartículas com pulsos ultracurtos	73
4.6 Síntese de nanopartículas através de irradiação por pulsos ultracurtos em um circuito microfluídico utilizando algoritmo genético.	76
5. Resultados	85
5.1 Caracterização do Dazzler	85

5.2	Algoritmo Genético no software Mathematica.....	93
5.2.1.1	Dependência com o número de genes por cromossomo.....	96
5.2.1.2	Influência da população.....	97
5.2.1.3	Porcentagem de indivíduos mantidos no processo.....	98
5.3	Controle da duração de pulsos ultracurtos com Algoritmo Genético.....	99
5.3.1	Dependência com o número de cromossomos.....	102
5.3.2	Dependência com a mutação.....	103
5.3.3	Encurtamento temporal dos pulsos laser com o algoritmo genético.....	105
5.4	Modificação de nanopartículas por pulsos ultracurtos.....	110
5.4.1	Microscopias eletrônicas.....	112
5.5	Minimização do tamanho das nanopartículas utilizando o Algoritmo Genético	115
6.	Conclusões.....	122
7.	Bibliografia.....	124

Índice de Figuras

Figura 1 - Exemplo de espectro de absorção de nanopartículas de prata. Trata-se de uma curva experimental correspondente ao efeito descrito pela equação 3.....	24
Figura 2 - Módulos básicos de um sistema CPA. O pulso gerado no oscilador principal, com energia ϵ_0 e largura temporal τ_p , é alargado temporalmente por um fator até 10^4 , em seguida é amplificado por 10^{12} vezes, e então é comprimido para aproximadamente a largura temporal inicial.....	26
Figura 3 - Representação de um laser operando em travamento de modos (Mode-Locking).	27
Figura 4 - Simulação numérica da propagação, na direção z , de um pulso gaussiano através de um meio dispersivo não-absorvente. O pulso é alargado ao longo do tempo, e sua energia permanece constante.....	33
Figura 5 - Campo elétrico de um pulso gaussiano cuja fase possui uma dependência ..	34
Figura 6 - Diversas ordens de componentes de fase temporais sendo adicionadas a pulsos gaussianos. As figuras A, B e C representam, respectivamente, a segunda, terceira e quarta ordens de dispersão introduzidas no pulso inicial.	35
Figura 7 – Compressor de ordem zero: duas grades e duas lentes separadas pelo comprimento focal f das lentes. O espectro pode ser modulado se no plano de simetria (plano de Fourier das lentes) for colocada uma máscara que funcionará como um filtro modulador, baseado em um cristal líquido (SLM). Se o modulador não introduz fases nem modula as amplitudes espectrais, o pulso de saída tem as mesmas propriedades do pulso de entrada. Figura extraída do texto do livro “ <i>Springer Handbook of Lasers and Optics</i> ” ^[124]	38
Figura 8 – Ilustração de um modelamento de perfil temporal de um pulso laser ultracurto por LC-SLM, onde são introduzidas dispersões diferentes para os diferentes comprimentos de onda individuais presentes no pulso inicial. Figura extraída do texto do livro “ <i>Springer Handbook of Lasers and Optics</i> ” ^[124]	38
Figura 9 – Esquema de um Filtro Dispersivo Acústico Óptico Programável (AOPFD). A onda acústica, a onda incidente e a onda difratada são colineares. Ilustração baseada na mostrada no artigo de Frédéric Verluise e colaboradores ^[134]	40
Figura 10 – Dispositivo comercial Dazzler. Figura extraída do manual do equipamento.	43
Figura 11 – Visão de topo do Dazzler mostrando alguns de seu cristal de Dióxido De Telúrio e o ângulo entre seus feixes difratado e direto. Também observa-se na figura, que tanto o feixe óptico de entrada quanto o feixe direto têm mesmo estado de polarização. Figura extraída e traduzida a partir da figura presente no manual do Dazzler.....	44
Figura 12 - Autocorrelador de intensidade de segunda ordem.	47

Figura 13 – Esquema óptico de um autocorrelador de pulso único. O feixe incidente é dividido em dois feixes por um espelho divisor. O feixe original e sua réplica atrasada são encaminhados para um cristal dobrador. O cruzamento espacial-temporal dos dois pulsos estendidos espacialmente é medido e gravado com uma câmera.....	48
Figura 14 – Sobreposição dos pulsos num autocorrelador de pulso único. Ao longo da linha a os pulsos chegam simultaneamente; ao longo da linha b o pulso 1 chega antes do pulso 2 e ao longo da linha c o pulso 2 é o primeiro a chegar. O percurso de b para c representa a variável independente da função de autocorrelação.....	49
Figura 15 – Esquema utilizado na técnica FROG.	50
Figura 16 – Exemplo de Espectrograma.	50
Figura 17 – Representação do processo de otimização	53
Figura 18 – Modelamento de pulso com algoritmo genético.	56
Figura 19 – Processo de cruzamento. Os cromossomos 1 e 2 são pareados para cruzamento, resultando em dois novos cromossomos 3 e 4 que misturam genes dos cromossomos iniciais.....	60
Figura 20 – Diagrama de blocos um algoritmo genético.....	61
Figura 21 - Esquema do sistema de alta potência.....	67
Figura 22 - Representação do sistema completo, com os feixes de bombeamento (verde) e o feixe infravermelho esquematizados.	68
Figura 23 – Função lógica para a geração da população inicial do algoritmo concebido com o auxílio do software LabView.....	70
Figura 24 – Esquema de Encurtamento dos pulsos amplificados.	71
Figura 25 – Tela de configurações do Dazzler à esquerda sendo controlada pelo algoritmo genético na tela da direita.....	72
Figura 26 – Irradiação da solução de nanopartículas.	74
Figura 27 – Esquema do microcanal ilustrando os canais de entrada, o reservatório onde são realizadas as irradiações e as medições e o canal de descarte das amostras já irradiadas e medidas.	77
Figura 28 – Esquema de composição, em camadas, do dispositivo microfluídico utilizado nos experimentos. Sequência de camadas de vidro e polímero para a vedação do circuito microfluídico.	78
Figura 29 – Bomba de seringa utilizada nos experimentos utilizando nanopartículas...	79
Figura 30 – Arranjo experimental utilizando para medições de nanopartículas com a utilização de algoritmo genético e canal microfluídico.....	79
Figura 31 – Módulo de medição das absorções das nanopartículas de prata.	81

Figura 32 – Esquema ilustrando a dinâmica do experimento para controle das características de nanopartículas de prata. O circuito microfluídico contendo nanopartículas é irradiado na posição 1 e tem seu espectro de absorção medido na posição 2.	82
Figura 33 – Diodo montado em conjunto com uma fonte de luz branca.	84
Figura 34 – Fonte de luz composta pela fonte de luz Ocean Optics e LED, aumentando o sinal na região coincidente com o pico de absorção das nanopartículas de prata.	84
Figura 35 – a) Espectro do Oscilador Principal Mira e suas componentes de fase; b) seu perfil temporal e componentes de fase.	86
Figura 36 – Traço de FROG medido na saída do oscilador principal.	87
Figura 37 – Visualização da tela do software de controle do Dazzler, onde foi introduzida uma componente de fase de segunda ordem, com o objetivo de diminuir a duração temporal do pulso que sai do oscilador principal.	88
Figura 38 - a) Espectro e fase do pulso encurtado temporalmente pela introdução de fase de segunda ordem com o auxílio do Dazzler; b) seu perfil temporal com 38 fs FWHM e componentes de fase.	90
Figura 39 – Traço de FROG para o pulso encurtado pelo Dazzler.	91
Figura 40 – Tela do software do Dazzler durante a implementação de dois pulsos separados por 120 fs. Em “a)” observa-se a resposta de amplitude do filtro utilizado pelo Dazzler; em “b)” observa-se a onda acústica teórica no interior do cristal e em “c)”, a onda acústica que realmente foi implementada e que, portanto, difere um pouco da teórica principalmente devido a 3 fatores: correções de amplitude espectral para a resposta analógica do sinal RF; correções temporais opcionais para o padrão de difração acústico; dispersão óptica da birrefringência principal para uma correspondência não linear entre as frequências ópticas e acústicas.	92
Figura 41 – Tela do software do FROG mostrando as intensidades temporal e espectral do sinal gerado pelo Dazzler. Observam-se: a) 2 pulsos separados por 120 fs e a fase correspondente; b) O sinal correspondente de intensidade e fase no domínio espectral.	93
Figura 42 – Espectro e duração temporal do pulso modificado pelo Dazzler, correspondentes a dois pulsos separados por 120 fs no domínio temporal.	93
Figura 43 – Pontos aleatórios (verdes) que se pretendia convergir para os pontos de uma função pré-determinada (azuis).	94
Figura 44 – Exemplo de convergência do algoritmo genético concebido no software Matemática.	96
Figura 45 – Influência do número de genes, presentes no cromossomo, para a convergência do algoritmo genético.	96
Figura 46 – Influência do número de indivíduos presentes na população inicial do algoritmo.	97

Figura 47 – Influência da porcentagem de indivíduos mantidos da primeira geração do algoritmo genético. Dados mostram a necessidade de se manter a taxa de sobrevivência em torno de 40% a 50% dos indivíduos para a primeira geração.	98
Figura 48 – Traço de secante hiperbólica ao quadrado ajustado pelo algoritmo genético aos dados obtidos do osciloscópio, com base nas medidas feitas pelo autocorrelador de tiro único. Em preto os dados do osciloscópio e em vermelho o ajuste realizado sobre esse conjunto de dados. Esse perfil foi escolhido por, como descrito anteriormente, se tratar do perfil temporal dos pulsos provenientes desse tipo de laser.	100
Figura 49 – Processo de otimização aplicado na minimização da duração temporal dos pulsos amplificados. Os pulsos foram encurtados para uma duração de aproximadamente 40 fs na saída do amplificador.	101
Figura 50 – Número de gerações necessárias para encurtar os pulsos para duração aproximada de 36 fs como função do número de cromossomos presentes no início de cada geração do algoritmo genético.	103
Figura 51 – Média de tempo para convergência do algoritmo como função da mudança do δ . São os valores obtidos no processo de minimização da duração temporal dos pulsos laser na saída do amplificador.	104
Figura 52 – a) espectro dos pulsos na saída do oscilador principal; b) pulso limitado por transformada de Fourier calculado a partir do espectro mostrado em a).....	105
Figura 53 – a) espectro dos pulsos na saída do amplificador; b) pulso limitado por transformada de Fourier calculado a partir do espectro mostrado em a).....	105
Figura 54 – Traço de autocorrelação: a) medida experimental; b) ajuste; c) resíduos; d) medida experimental e ajuste sobrepostos.....	106
Figura 55 – interface do Dazzler mostrando a melhor condição encontrada pelo algoritmo genético para encurtar os pulsos laser já amplificados, ou seja, após a saída do Odin. Deve-se observar as 4 caixas em verde, onde constam os valores de atraso, segunda, terceira e quarta ordens obtidas.	107
Figura 56 –Espectro do amplificador e suas componentes de fase. Medição realizada depois da otimização realizada pelo algoritmo genético.	109
Figura 57 – Traço de FROG medido. Medição realizada depois da otimização realizada pelo algoritmo genético.	110
Figura 58 – Espectro de absorção para as diferentes durações temporais dos pulsos curtos utilizados.	111
Figura 59 – a) Posição do máximo de Absorbância para diferentes durações dos pulsos laser utilizados nas medidas; b) Largura do espectro de absorção para as diferentes durações dos pulsos laser utilizados nas medidas.	112
Figura 60 – a) Microscopia eletrônica de transmissão para o caso da solução de nanopartículas não irradiada pelo laser. b) distribuição dos diâmetros das nanopartículas na solução não irradiada.	113

Figura 61 – a)MET (Microscopia Eletrônica de Transmissão) da solução de nanopartículas após 10 minutos de irradiação utilizando pulsos laser de 246 fs centrados em 800 nm. b) distribuição de diâmetro das nanopartículas irradiadas por pulsos de 246 fs. 114

Figura 62 – a) MET para solução de nanopartículas após 10 minutos de irradiação utilizando-se pulsos laser com 39 fs centrados em 800nm. b) distribuição dos diâmetros das nanopartículas irradiadas por pulsos de 39 fs..... 115

Figura 63 – Espectro de absorção típico obtido durante as medições, mostrando ruído na região de interesse para a medida da posição do pico de absorção. Esse comportamento motivou a elaboração de um novo módulo do algoritmo genético para determinar o centro de massa desse espectro..... 117

Figura 64 – Evolução da posição do centro do pico do espectro de absorção da solução de nanopartículas em função do número da geração. 119

Figura 65 – Microscopias correspondentes ao experimento de diminuição do tamanho das nanopartículas utilizando-se Dazzler e algoritmo genético..... 120

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Exemplos de nanomateriais, suas dimensões e características. Tabela construída com base em uma tabela presente no livro “The Chemistry of Nanomaterials ^[35] ”	19
Tabela 2– Produto Tempo-Largura de Banda para vários pulsos, calculados para as larguras temporal e espectral relacionadas por transformada de Fourier. São dados também os produtos em função do comprimento de onda central dos pulsos, λ_0 , e de suas larguras (FWHM) em comprimento de onda, λ_p	29
Tabela 3 - Largura espectral e duração temporal do oscilador principal medidos pelo FROG.	87
Tabela 4 - Pannel de resultados do Frog mostrando a duração temporal dos pulsos. ...	108

Resumo

Este trabalho utilizou pulsos laser ultracurtos para modificar, de forma controlada, as características dimensionais de nanopartículas de prata em solução aquosa. Para atingir este objetivo foram empregados algoritmos genéticos e circuitos microfluídicos.

Utilizou-se um conformador temporal de pulsos ultracurtos para criar diversos perfis temporais de pulsos que irradiaram soluções de nanopartículas de prata. Estes perfis temporais foram ajustados em tempo real, visando otimizar o resultado do experimento, quantificada pela diminuição do diâmetro médio das nanopartículas nas soluções irradiadas.

Uma vez que cada experimento de minimização do diâmetro das nanopartículas exigiu centenas de medidas, sua realização foi possível em decorrência da utilização de um circuito microfluídico construído especialmente para este trabalho. Neste circuito é possível utilizar pequenas quantidades de amostra, levando a curtos tempos de irradiação e medição, além da evidente economia de amostras.

Para a realização deste trabalho foi elaborado e testado um algoritmo genético interfaceado a diversos equipamentos, incluindo um filtro acústico dispersivo programável que modifica as características temporais dos pulsos ultracurtos, através da introdução de componentes de fases espectrais nestes pulsos.

Utilizando o algoritmo genético e o filtro acústico dispersivo programável foram realizados experimentos de encurtamento da duração temporal dos pulsos ultracurtos provenientes do sistema laser, resultando na obtenção de pulsos com durações próximas às limitadas por transformada de Fourier. Além disso, foram realizados experimentos para a otimização do processo evolutivo do algoritmo genético escrito em Labview.

Os experimentos de irradiação de soluções de nanopartículas de prata mostraram que, ao conformar a duração dos pulsos utilizados nas irradiações, pôde-se controlar as dimensões destas nanopartículas, diminuindo seu tamanho médio por um fator 2. Esses experimentos caracterizam a irradiação de nanopartículas por lasers de pulsos ultracurtos como uma importante técnica de controle de características de nanopartículas.

Abstract

This work used ultrashort laser pulses to modify, in a controlled way, the dimensional characteristics of silver nanoparticles in aqueous solution. To reach this goal, genetic algorithm and microfluidic circuits were used.

A pulse shaper was used to create different temporal profiles for the ultrashort pulses used to irradiate the silver nanoparticle solutions. These temporal profiles were conformed in real time, aiming to optimize the experiment result, quantified by the decrease of the average diameter of the nanoparticles in the irradiated solutions.

Since each nanoparticle diameter minimization experiment demanded hundreds of measurements, its achievement was possible by the use of a microfluidic circuit specially built for this work. This circuit enables the use of small sample quantities, leading to short irradiation and measurement intervals, besides evident sample savings.

To make this work possible, a genetic algorithm was created and tested. This genetic algorithm was interfaced to several equipments, including an acoustooptic programmable dispersive filter that modifies the ultrashort pulses temporal characteristics by the introduction of spectral phases in the pulses.

The genetic algorithm and the acoustooptic programmable dispersive filter were used in conjunction in experiments to temporally shorten the ultrashort pulses from the laser system, generating pulses durations close to the Fourier transform limited ones. Besides, experiments were performed with the Labview coded genetic algorithm to optimize its evolutionary process.

The silver nanoparticles irradiation experiments showed that the ultrashort pulses temporal conformation allowed the control of these particles dimensions, decreasing its

mean size by a factor of 2. These experiments characterize the nanoparticles irradiation by ultrashort pulses as an important technique to control the nanoparticles characteristics.

1. Introdução

O termo nanotecnologia é empregado para descrever a criação, a manipulação, as características e a utilização de materiais e estruturas que têm pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica, onde $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$. A especificidade das propriedades desses materiais possibilitou o surgimento de uma nova ciência, sendo que o controle de suas características e suas propriedades tem sido importante para o surgimento de novas tecnologias nos últimos anos, como por exemplo, a miniaturização de dispositivos eletrônicos.

O controle de características em escalas nanométrica têm sido possível, em grande parte, devido aos massivos investimentos realizados em novas estratégias de síntese de nanomateriais, assim como o desenvolvimento de novas técnicas de sua manipulação e caracterização. Microscopia eletrônica, técnicas espectroscópicas e microscopia de varredura por sonda (scanning probe microscopy), são algumas das técnicas utilizadas para a caracterização de nanomateriais. Um ramo importante da área de nanotecnologia é o de síntese e caracterização de nanopartículas.

A síntese e o controle das características geométricas de nanopartículas são importantes, pois nos últimos anos nanopartículas têm sido empregadas em diversas aplicações, dentre elas, tratamento de cânceres^[1], ação bactericida^[2, 3] e inibição na replicação de vírus^[4]. Nesse contexto, a produção de nanopartículas controlando sua geometria tem fundamental importância para aplicações científicas e industriais, nas quais são utilizadas. Para o controle dessas características é necessário ter controle sobre os processos que geram as nanopartículas^[5].

Pode-se sintetizar nanopartículas utilizando métodos químicos seguidos por irradiação com comprimentos de onda nas regiões do azul e do ultravioleta. Também

pode-se reduzir o tamanho das nanopartículas da solução resultante desse processo, irradiando-as com um laser de alta intensidade^[6].

Dentre as diversas maneiras de sintetizar nanopartículas^[7-9], existem as técnicas de redução química e redução fotoquímica utilizando polímeros, como por exemplo o Ágar-ágar^[10, 11]. Este é um hidrocolóide encontrado em algas marinhas vermelhas, ou agarófitas, e é constituído por uma mistura heterogênea de polissacarídeos, ou seja, cadeias de carboidratos que se formam a partir de uma grande quantidade de monossacarídeos. Trata-se portanto, de um polímero natural com diversas aplicações, podendo ser utilizado para a estabilização das nanopartículas metálicas. Também pode-se produzir nanopartículas metálicas^[12] utilizando-se de processos litográficos^[13-18], além de outros métodos^[8, 19-22].

Nos últimos anos têm-se desenvolvido uma nova área do conhecimento chamada Microfluídica^[23], que pode ser entendida como a ciência e tecnologia de sistemas que manipulam ou processam pequenas quantidades de fluidos. Com o avanço desta ciência, cresceu o interesse por dispositivos que combinam o conceito de microfluídica com aplicações tecnológicas^[24], principalmente em decorrência de fatores como novos métodos de fabricação^[25], desenvolvimentos na área de biotecnologia^[26] devido à capacidade de manipulação de quantidades de fluidos muito pequenas, construção de dispositivos baratos^[27] para tarefas analíticas, análises com alta resolução e, ainda, desenvolvimento de microdispositivos para estudos fundamentais em processos biológicos, físicos e químicos.

Dispositivos laser têm sido utilizados para as mais diversas aplicações. Lasers podem ser construídos de modo a gerarem pulsos, que podem ser utilizados para modificar materiais através da interação da luz com a matéria, e a forma temporal desses

pulsos pode ser controlada de modo a interferir nas características finais do material irradiado.

Uma nova classe de experimentos está surgindo^[28-32], nos quais, técnicas de modelamento de pulso são combinadas com algum sinal experimental, que serve para dar o parâmetro inicial para medida subsequente, formando um sistema de ciclo de retroalimentação de informações. Essas técnicas têm atraído grande interesse na comunidade científica, pois processos primários induzidos pela luz podem ser estudados e, eventualmente, controlados via modelamento adaptativo de pulsos de femtossegundos. Isto decorre do fato de que tais pulsos têm grandes larguras espectrais e podem ser modificados pela introdução de componentes de fases de diversas ordens em dispersão. As áreas das aplicações dessas técnicas envolvem física^[33], química^[32], biologia e engenharia. Essas informações são refinadas com o auxílio dos chamados *algoritmos genéticos*.

No início, cientistas da área da computação desenvolveram sistemas que imitavam um ou mais atributos da vida. A ideia de utilizar uma população de soluções para resolver problemas de otimização de engenharia prática foi considerada várias vezes durante as décadas de 1950 e 1960^[34]. Desde então, cientistas das mais diversas áreas têm utilizado os algoritmos genéticos para as mais diversas aplicações.

2. Objetivos

Neste trabalho objetivou-se a elaboração de uma nova técnica de controle de características dimensionais de nanopartículas de prata, utilizando-se técnicas de modelamento temporal de pulsos ultracurtos, combinadas com algoritmos evolucionários.

Desse modo, o trabalho aqui proposto une essas diversas áreas descritas, ou seja, a área de síntese de materiais nanométricos (seção 3.1), modelamento de pulsos (seção 3.3), algoritmos genéticos (seção 3.5) e microfluídica (seção 3.6). Trata-se portanto de um trabalho interdisciplinar.

3. Fundamentação Teórica

Neste trabalho utilizou-se um laser de pulsos ultracurtos para modificar de forma controlada as dimensões de nanopartículas de prata. Este capítulo descreve os fundamentos para o desenvolvimento do trabalho.

3.1 Nanopartículas

Nanopartículas são partículas com pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica. Nanopartículas de prata estão presentes em soluções coloidais sintetizadas artificialmente, na forma de agregados ou partículas individuais com poucos nanômetros. Há diversos tipos de materiais nanométricos e a Tabela 1 mostra exemplos de nanomateriais.

Tabela 1 – Exemplos de nanomateriais, suas dimensões e características. Tabela construída com base em uma tabela presente no livro “The Chemistry of Nanomaterials^[35]”

Dimensão aproximada	Materiais	Características
Diâmetro entre 1 e 10 nm	Metais, semicondutores, materiais Magnéticos.	Nanocristais e agregados (quantum dots)
Diâmetro entre 1 e 100 nm	Óxidos cerâmicos.	Outras nanopartículas
Diâmetro entre 1 e 100 nm	Metais, semicondutores, óxidos, sulfetos e nitretos.	Nanofios
Diâmetro entre 1 e 100 nm	Carbono.	Nanotubos
Poros com diâmetro entre 0,5 e 10 nm	Sólidos nanoporosos.	Zeólitos (grupos de minerais que possuem estrutura porosa), Fosfatos.
Vários nm ² até μm ²	Metais, semicondutores, materiais magnéticos.	Conjuntos bidimensionais de nanopartículas
Espessura entre 1 e 1000 nm	Uma variedade de materiais	Superfícies e filmes finos
Vários nanômetros nas 3 dimensões	Metais, semicondutores, materiais magnéticos.	Estruturas tridimensionais

Agregados de nanopartículas de metais nobres e semicondutores apresentam propriedades químicas, eletrônicas e ópticas, dependentes de seus tamanhos^[36], e são interessantes para muitas aplicações, como por exemplo, sensores nanométricos^[37-41], nano dispositivos óptico-eletrônicos^[42], dentre outras^[11, 43-48].

É possível determinar as propriedades dessas nanoestruturas^[21, 49-53] durante sua síntese, controlando previamente as condições de preparo do coloide de metal ou semicondutor utilizado como precursor, assim como, a funcionalização das partículas com moléculas redutoras ou fotoativas.

As nanopartículas de metais nobres apresentam atividade fotoquímica aumentada devido à grande razão entre sua área superficial e seu volume, além de suas propriedades eletrônicas^[54, 55]. A atividade fotoquímica de agregados nanométricos de metais pode ser ilustrada pela excitação direta ou indireta das nanopartículas metálicas. No caso da excitação direta, esta induz a mudanças morfológicas nos agregados de nanopartículas, como por exemplo, a ejeção de elétrons, a fragmentação e a fusão de nanopartículas ou agregados de nanopartículas^[35].

Metais na forma coloidal, como no caso das nanopartículas utilizadas neste trabalho, exibem fotoluminescência maior do que no caso de materiais *bulk*, ou seja, não coloidais^[56, 57].

Quando um feixe laser incide sobre nanopartículas em solução, ocorre o acúmulo de cargas na superfície das nanopartículas, uma vez que o campo eletromagnético do laser provoca a ejeção de elétrons destas^[7]. Isto faz com que as nanopartículas se tornem carregadas, com cargas positivas em sua superfície, uma vez que os elétrons são ejetados pelo laser, resultando na ruptura desta superfície devido a uma explosão Coulombiana^[58] causada pelo excesso de cargas. Como consequência desse processo, o tamanho médio

das nanopartículas presentes na solução diminui. Este processo é chamado de fotólise laser ^[59].

As características de nanopartículas metálicas, principalmente de ouro e prata, têm motivado a busca por novas técnicas de suas sínteses, menos danosas ao meio ambiente, como por exemplo, utilizando-se polímeros naturais. Esse é o caso da seiva da planta *Euphorbia milii*, a qual nosso grupo já demonstrou ser um polímero natural capaz de auxiliar na síntese destas nanopartículas ^[60]. Nesse trabalho, as condições ótimas de energia de pulso e tempo de irradiação foram determinadas para controlar o tamanho e a quantidade de nanopartículas, que tiveram seus tamanhos reduzidos para aproximadamente 1nm quando irradiadas durante 5 minutos por pulsos ultracurtos com 300 μJ de energia.

Quando nanopartículas metálicas são irradiadas por luz, o campo elétrico oscilante faz com que elétrons na banda de condução oscilem coerentemente. Quando a nuvem eletrônica é deslocada relativamente ao núcleo da esfera de metal, uma força restauradora surge da atração Coulombiana entre os elétrons e o núcleo. Isto resulta em uma oscilação relativa entre a nuvem eletrônica e a nanopartícula. Esta oscilação coletiva dos elétrons é mais especificamente chamada de ressonância de Plásmon de dipolo. Nanopartículas de metais nobres apresentam ressonâncias de plásmons de superfície localizadas ^[60] (LSPR – Localized Surface Plasmon Ressonances). Estas LSPRs são definidas pelas características das nanopartículas, ou seja, seu tamanho, geometria e material que as constituem. A frequência de oscilação é determinada por quatro fatores principais ^[12]: a massa efetiva dos elétrons, sua densidade, a geometria e a dimensão da distribuição de cargas. Para nanopartículas metálicas, a frequência de plásmon é influenciada por outros elétrons nos orbitais da camada d ^[12], o que dificulta a determinação teórica destas frequências por cálculos de estrutura eletrônica.

Na literatura^[12], encontra-se o tratamento para o caso em que se considera a interação entre a luz e as nanopartículas, onde estas têm dimensões muito menores do que o comprimento de onda de excitação. Esta aproximação considera que o campo elétrico é constante na partícula, e que a interação entre a luz e partícula pode ser considerada como quase-eletrostática.

Como descrito pela teoria de Mie, a banda de plásmon de nanopartículas metálicas envolve oscilações dipolares dos elétrons livres na banda de condução, que ocupam estados de energia imediatamente acima do nível de Fermi^[61-64]. A teoria de Mie oferece a solução para as equações de Maxwell que descrevem o espectro de extinção, constituído pela soma das contribuições de espalhamento e absorção de partículas esféricas de tamanho arbitrário^[12, 65, 66].

Dentro deste modelo, considera-se que a nanopartícula é esférica, e utiliza-se a equação de Laplace para calcular o campo elétrico externo à esfera. Para isso são adotadas duas condições de contorno, ou seja, que o potencial elétrico é contínuo na superfície da esfera e que a componente normal do campo de deslocamento D também é contínua. O campo elétrico resultante no exterior da partícula é dado por:

$$\vec{E}_{\text{fora}} = E_0 \cdot \hat{x} - \alpha \cdot E_0 \cdot \left[\frac{\hat{x}}{r^3} - \frac{3 \cdot x}{r^5} \left(x \cdot \hat{x} + y \cdot \hat{y} + z \cdot \hat{z} \right) \right] \quad 1$$

onde E_0 é o campo elétrico da onda eletromagnética incidente e α é a polarizabilidade

da esfera, x, y e z são as coordenadas cartesianas e $\hat{x}$, $\hat{y}$ e $\hat{z}$ são seus versores.

A solução da equação de Laplace mostra que a polarizabilidade de uma esfera metálica com raio a dada por ^[12]:

$$\alpha = a^3 \cdot \left(\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{\varepsilon_i + 2 \cdot \varepsilon_0} \right) \quad 2$$

onde ε_i é a constante dielétrica do metal do qual a esfera é feita, que é dependente do comprimento de onda, ε_0 é a constante dielétrica do meio onde se encontra a partícula metálica e não depende do comprimento de onda, de acordo com as condições da teoria.

Por fim, pode-se observar que o campo estático de dipolo calculado contribui para a extinção (absorção mais espalhamento) e para o espalhamento Rayleigh do campo eletromagnético incidente sobre a esfera metálica, com eficiências de espalhamento $Q_{\text{espalhamento}}$ e de extinção $Q_{\text{extinção}}$ dadas, respectivamente, por:

$$Q_{\text{extinção}} = 4 \cdot \left(\frac{2 \cdot \pi \cdot a \cdot (\varepsilon_0)^{\frac{1}{2}}}{\lambda} \right) \cdot \text{Im} \left(\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{\varepsilon_i + 2 \cdot \varepsilon_0} \right) \quad 3$$

e

$$Q_{\text{espalhamento}} = \frac{8}{3} \cdot \left(\frac{2 \cdot \pi \cdot a \cdot (\varepsilon_0)^{\frac{1}{2}}}{\lambda} \right)^4 \cdot \left| \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{\varepsilon_i + 2 \cdot \varepsilon_0} \right|^2 \quad 4$$

Define-se a eficiência de extinção como sendo a razão entre a seção de choque de extinção, dada pela equação 3, e a seção de choque geométrica, dada por $\pi \cdot a^2$ como se pode observar nas equações 3 e 4, o espalhamento e a extinção também são fortemente dependentes do comprimento de onda e do raio da esfera metálica, o que explica a mudança dos espectros de absorção das partículas quando estas têm uma distribuição de tamanhos diferentes. Portanto, soluções de nanopartículas de tamanhos diferentes, produzem diferentes espectros de absorção. Um espectro experimental típico

de absorção de uma solução de nanopartículas metálicas pode ser visualizado na Figura 1 e é governado pela equação 3. Neste espectro percebe-se claramente a existência de um pico de absorção que decorre do raio média das partículas da solução, e cuja largura reflita a homogeneidade dos raios das nanopartículas. Portanto, ao medir-se um espectro de absorção como função dos comprimentos de onda, tem-se a informação do tamanho médio das nanopartículas metálicas presentes na solução medida, dado pelo valor de α na equação 3.

Figura 1 - Exemplo de espectro de absorção de nanopartículas de prata. Trata-se de uma curva experimental correspondente ao efeito descrito pela equação 3.

Dessa forma o espectro de absorção dessas nanopartículas é uma importante fonte de informações sobre a constituição das amostras, ou seja, das geometrias e tamanhos das nanopartículas presentes nas soluções. Portanto, a mudança no comprimento de onda do pico do espectro de absorção e a forma de sua distribuição podem ser utilizadas para obter informações qualitativas e quantitativas sobre a forma e o tamanho de nanopartículas metálicas. Portanto, quando o tamanho das partículas de prata cresce, o espectro de Absorção^[67, 68] é deslocado para comprimentos de onda maiores.

Nanopartículas de prata e de ouro exibem uma foto-atividade significativa, ou seja, exibem espectros de absorção com bandas de plásmons bem definidas quando

irradiadas por luz ultravioleta e visível. Quando irradiadas por laser, as nanopartículas sofrem modificações morfológicas, podendo ocorrer a foto-fragmentação ou a foto-fusão das nanopartículas, aumentando ou diminuindo o tamanho das nanopartículas.

3.2 Lasers de Pulsos Ultracurtos

Desde a invenção dos lasers no início da década de 1960^[69], estes têm sofrido uma série de avanços. Desde então, o encurtamento dos pulsos tem sido objetivo de estudos na área, possibilitando-se pulsos de potências pico cada vez maiores e durações temporais cada vez menores. Nesse contexto, pode-se citar a técnica de Q-Switching^[70], de 1962, a técnica de Mode-Locking^[71], em 1964.

Após o surgimento de problemas relacionados à óptica não linear, como a autofocalização^[72, 73], ou efeito Kerr^[72, 74], foi introduzida, em 1985, a técnica denominada CPA^[5, 75] (“Chirped Pulse Amplification”), que finalmente pôs fim ao patamar de GW para o limite de potência de pico para os lasers. Por serem mais baratos que os grandes sistemas implantados em laboratórios em alguns poucos países do mundo^[76-81], esses sistemas puderam ser instalados em institutos de pesquisas e universidades ao redor do mundo e tornaram possíveis pesquisas de fronteira em física de altas intensidades^[78, 82-84], biologia^[85-87], medicina^[88-91], química^[92-96], processamento de materiais^[97-99], experimentos envolvendo durações da ordem de attossegundos^[82, 100-109], a escala de tempo do movimento de elétrons nos átomos, estudo das propriedades fundamentais da interação do laser com a matéria em regimes ultra-relativísticos^[82, 106-112].

As características comuns aos sistemas CPA são um oscilador principal, que gera pulsos de baixa energia (nJ) com grande largura de banda, em taxas de repetição de dezenas de MHz; um sistema de alargamento temporal dos pulsos, um amplificador da

energia dos pulsos, e um sistema de compressão temporal dos pulsos amplificados para durações temporais próximas à do pulso inicial, como esquematizado na Figura 2. O alargamento temporal é necessário para que, ao longo da amplificação, os pulsos não danifiquem os componentes do amplificador. A grande largura de banda dos pulsos é fundamental para que isso seja possível, como está detalhado nas seções seguintes.

Os sistemas CPA possibilitam a geração de pulsos com dezenas de femtossegundos de duração e energia de centenas de μJ de forma corriqueira, permitindo seu uso numa ampla gama de aplicações

Figura 2 - Módulos básicos de um sistema CPA. O pulso gerado no oscilador principal, com energia ϵ_0 e largura temporal τ_p , é alargado temporalmente por um fator até 10^4 , em seguida é amplificado por 10^{12} vezes, e então é comprimido para aproximadamente a largura temporal inicial.

3.2.1 Geração e propagação de pulsos ultracurtos

3.2.1.1 Oscilador principal

O oscilador principal de um sistema CPA é um laser de estado sólido operando em regime de travamento de modos passivo do tipo KLM (*Kerr Lens Mode Locking* - Travamento de Modos por lente Kerr^[113-121]), que produz pulsos de menos de 10 femtossegundos a centenas de femtossegundos, com perfis temporais de intensidade do tipo $\text{sech}^2(1.76 t/\tau_p)^{[122, 123]}$, onde τ_p é a sua largura temporal à meia altura (FWHM). O travamento de modos (Mode-Locking) é uma técnica de encurtamento de pulsos através do travamento dos modos longitudinais do ressonador laser^[124].

O travamento de modos pode ser entendido pela inclusão, no ressonador óptico, de uma janela temporal que se encontra aberta apenas durante a duração de um pulso, e cuja abertura é sincronizada ao tempo de vôo do ressonador, como exemplificado na Figura 3.

O pulso se propaga entre os dois espelhos e uma réplica sua sai da cavidade pelo espelho de saída, como mostrado na Figura 3. Os pulsos que deixam o ressonador estão separados por uma distância $2L$ no domínio espacial e por $2L/c = T_{RT}$ no domínio temporal, e são ditos estar em travamento de modos^[53].

Figura 3 - Representação de um laser operando em travamento de modos (Mode-Locking).

Para se fazer o travamento de modos da cavidade são utilizados métodos que podem ser divididos em mode-locking ativo^[125] e mode-locking passivo.

No caso do travamento de modos passivo, a modulação temporal é obtida por um efeito de auto-modulação da radiação laser, pela interação da luz com um meio não-linear na cavidade laser. Tipicamente, esses dispositivos são absorvedores saturáveis^[113] que apresentam perdas menores para intensidades incidentes maiores.

Pode-se demonstrar^[113] que os ressonadores operando em regime passivo produzem os pulsos mais curtos possíveis de serem obtidos em travamento de modos, e neste caso o perfil temporal da intensidade dos pulsos, $I(t)$, na aproximação da variação lenta da envoltória (*SVEA – Slowly Varying Envelope Approximation*), é descrito por:

$$I(t) = I_0 \operatorname{sech}^2 \left(1,76 \frac{t}{\tau_p} \right) \quad 5$$

onde I_0 é a intensidade de pico do pulso, e τ_p é a sua largura temporal à meia altura (FWHM – *Full Width at Half Maximum*). A intensidade de um pulso é dada pelo módulo ao quadrado da sua amplitude de campo elétrico, e os campos elétricos de um pulso nos domínios temporal, $E(t)$, e de frequências, $E(\omega)$, relacionam-se via Transformada de Fourier^[126] segundo:

$$E(\omega) = \mathcal{F}[E(t)] = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} E(t) e^{-i\omega t} dt$$

$$E(t) = \mathcal{F}[E(\omega)] = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad 6$$

onde ω é a frequência angular de oscilação do campo eletromagnético, e $\nu = \omega/(2\pi)$ é sua frequência. A transformada de Fourier do campo elétrico do pulso definido na expressão (5) é uma função do tipo co-secante hiperbólica da frequência multiplicada pela frequência. A intensidade deste pulso no domínio de frequências possui largura ν_p (FWHM), e se as fases relativas entre as frequências que compõem o pulso forem nulas, o pulso terá sua largura temporal mínima e é dito *limitado por transformada*, valendo a relação:

$$\nu_p \cdot \tau_p = 0,315 \quad 7$$

conhecida como *Produto Tempo-Largura de Banda (Time-Bandwidth Product - TBP)*. Se $TBP > 0,315$, as componentes de frequência não estão em fase e o pulso pode ser

encurtado temporalmente. Na Tabela 2 encontram-se valores do Produto Tempo-Largura de Banda para alguns perfis temporais de pulsos.

Pulso	$I(t)$	$\nu_p \cdot \tau_p$	$\lambda_p \cdot \tau_p$ (λ_p em nm, τ_p em fs)	$\lambda_p \cdot \tau_p$ (830nm, τ_p em fs)
Quadrado	$1 \ (0 \leq t \leq \tau_p)$	0,886	$2,92 \cdot 10^{-3} \cdot \lambda_0^2$	2012
Gaussiano	$\exp\left\{-4 \ln(2) \left(\frac{t}{\tau_p}\right)^2\right\}$	0,441	$1,45 \cdot 10^{-3} \cdot \lambda_0^2$	998
Secante Hiperbólica	$\operatorname{sech}^2\left(1,76 \frac{t}{\tau_p}\right)$	0,315	$1,04 \cdot 10^{-3} \cdot \lambda_0^2$	716
Exponencial	$\exp\left\{-\ln(2) \frac{t}{\tau_p}\right\}$	0,11	$0,36 \cdot 10^{-3} \cdot \lambda_0^2$	248

Tabela 2– Produto Tempo-Largura de Banda para vários pulsos, calculados para as larguras temporal e espectral relacionadas por transformada de Fourier. São dados também os produtos em função do comprimento de onda central dos pulsos, λ_0 , e de suas larguras (FWHM) em comprimento de onda, λ_p .

Como visto anteriormente nas equações 6 e 7, a condição fundamental para que o meio de ganho sustente pulsos ultracurtos em regime de travamento de modos é a disponibilidade de uma larga banda de emissão.

3.2.1.2 Propagação de pulsos ultracurtos em meios materiais dispersivos

Quando um pulso ultracurto se propaga por um meio transparente qualquer — que pode ser o ar ou um componente óptico —, esse passa a ter uma componente de fase que depende da frequência e alarga temporalmente o pulso^[127]. Isto é devido à largura espectral do pulso e à dispersão relacionada à velocidade de grupo^[128]. Pode-se então, calcular a fase que é introduzida em um pulso ao atravessar um meio transparente, partindo-se de um pulso cujo campo elétrico tem perfil temporal gaussiano, sem perda de

generalidade para outros perfis temporais. A utilização do perfil temporal gaussiano nos cálculos deve-se à simplicidade destes em relação a cálculos para outros perfis temporais.

Sendo ω_0 a frequência central do pulso¹ e $\Phi = \omega_0 t$ sua fase, pode-se descrever o campo elétrico do pulso no domínio temporal como^[129]:

$$E(t) = \exp\{-(\Gamma t^2 + i\omega_0 t)\} = \exp\{-(\Gamma t^2 + i\Phi)\} \quad 8$$

onde Γ é seu fator de forma, que é inversamente proporcional à sua duração.

A frequência instantânea do pulso é dada pela derivada temporal da fase Φ :

$$\omega(t) = \frac{d\Phi}{dt} = \omega_0 \quad 9$$

Pode-se calcular a distribuição do campo elétrico no domínio espectral, $E(\omega)$, pela transformada de Fourier da equação (8):

$$E(\omega) = A \exp\left\{-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{4\Gamma}\right\} \quad 10$$

Ao se propagar por um meio transparente qualquer, após uma distância z , o espectro do pulso é modificado por uma fase dependente da frequência que nele é introduzida pelo meio, e o campo final é dado pelo produto do campo inicial pela exponencial da fase:

$$E(\omega, z) = E(\omega) \exp\{-ik(\omega)z\} \quad 11$$

onde $k(\omega)$ é o vetor de onda na frequência ω :

¹ ω_0 é a frequência da onda portadora dentro da aproximação da variação lenta da envoltória.

$$k(\omega) = \frac{2\pi n(\omega)}{\lambda} = \frac{n(\omega)\omega}{c} \quad 12$$

onde $n(\omega)$ é o índice de refração dependente da frequência.

O desenvolvimento deste vetor de onda em série de Taylor ao redor da frequência central do pulso fornece:

$$k(\omega) = k(\omega_0) + k'(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2} k''(\omega - \omega_0)^2 + \dots \quad 13$$

sendo

$$k' = \left. \frac{dk(\omega)}{d\omega} \right|_{\omega_0}$$

$$k'' = \left. \frac{d^2 k(\omega)}{d\omega^2} \right|_{\omega_0} \quad 14$$

Substituindo o desenvolvimento em Taylor na equação 11, o pulso passa a ser descrito por um campo que agora depende não só da frequência, como também da distância z percorrida no meio:

$$E(\omega, z) = \exp \left\{ -ik(\omega_0)z - ik'z(\omega - \omega_0) - (\omega - \omega_0)^2 \left[\frac{ik''z}{2} + \frac{1}{4\Gamma} \right] \right\} \quad 15$$

Após obter o campo propagado através do meio, precisa-se calcular sua largura temporal, para se determinar o alargamento temporal introduzido pelo meio. Obtém-se então a descrição no domínio temporal do campo propagado, $E(t, z)$, através do cálculo da Transformada de Fourier Inversa do campo no domínio espectral (equação 15):

$$E(t, z) = \sqrt{\gamma(z)} \exp \left\{ i \omega_0 \left(t - \frac{z}{v_\phi(\omega_0)} \right) \right\} \exp \left\{ -\gamma(z) \left(t - \frac{z}{v_g(\omega_0)} \right)^2 \right\} \quad 16$$

onde v_ϕ e v_g são as velocidades de fase e de grupo em ω_0 , respectivamente, definidas por:

$$v_\phi(\omega_0) = \frac{\omega}{k} \Big|_{\omega_0}, \quad v_g(\omega_0) = \frac{d\omega}{dk} \Big|_{\omega_0} \quad 17$$

e $\gamma(z)$ é o fator de forma do pulso propagado, dado por:

$$\frac{1}{\gamma(\tilde{\omega})} = \frac{1}{\Gamma} + i2k''\tilde{\omega} \Rightarrow \gamma(\tilde{\omega}) = \frac{\Gamma}{1 + \kappa^2 \tilde{\omega}^2} - i \frac{\kappa \tilde{\omega}}{1 + \kappa^2 \tilde{\omega}^2}, \quad \kappa = 2\Gamma k'' \quad 18$$

Pode-se observar na equação 16, que ao se propagar por uma distância z , a fase da frequência central é atrasada por z/v_ϕ . Também se vê, na segunda exponencial da equação 16, que após uma distância z o pulso mantém a envoltória gaussiana e esta adquire um atraso temporal z/v_g . A parte real desta exponencial possui um fator de forma dado pela parte real de $\gamma(z)$:

$$\text{Re}[\gamma(\tilde{\omega})] = \frac{\Gamma}{1 + \kappa^2 \tilde{\omega}^2} \quad 19$$

que é sempre igual ou menor que Γ , mostrando que o pulso alarga-se temporalmente ao longo da sua propagação, como esboçado na Figura 4. A parte imaginária é a fase introduzida pelo meio dispersivo, e sua derivada temporal fornece a frequência instantânea do pulso:

$$\omega(t) = \frac{\partial \Phi}{\partial t} = \omega_0 + \frac{\kappa \tilde{\omega}}{1 + \kappa^2 \tilde{\omega}^2} 2 \left(t - \frac{\tilde{\omega}}{v_g(\omega_0)} \right) \quad 20$$

A equação 20 mostra que quando é introduzida na fase uma dependência quadrática no tempo, a frequência instantânea do pulso passa a apresentar uma variação linear no tempo. Se κ é maior que zero, isto é, se a dispersão é positiva, esta variação desloca as frequências de sua borda dianteira (*leading edge*) para o vermelho e as frequências de sua borda traseira (*trailing edge*) para o azul, como esquematizado na Figura 5, e diz-se que o pulso possui “*chirp*” positivo, ou seja, uma variação da sua frequência instantânea, que cresce com o tempo. A maior parte dos meios transparentes introduz dispersão positiva, criando no pulso o efeito mostrado na Figura 5.

Figura 4 - Simulação numérica da propagação, na direção z , de um pulso gaussiano através de um meio dispersivo não-absorvente. O pulso é alargado ao longo do tempo, e sua energia permanece constante.

Figura 5 - Campo elétrico de um pulso gaussiano cuja fase possui uma dependência quadrática no tempo.

Ao passar por meios que introduzem um perfil quadrático de fase espectral, o pulso continua tendo perfil temporal simétrico, o que não ocorre para os casos em que o perfil de fase espectral depende dos termos de terceira ordem^[124]. Nesses casos, o perfil temporal do pulso final será assimétrico. A Figura 6 mostra os efeitos da introdução de componentes de fase em frequência introduzidas sobre um pulso ultracurto de grande largura de banda. São mostrados nas Figura 6A, Figura 6B e Figura 6C, os perfis temporais para os casos de segunda, terceira e quarta ordens de dispersão introduzidas, respectivamente. Em verde é mostrado o pulso inicial e em azul o pulso final após receber componentes de fase.

Figura 6 - Diversas ordens de componentes de fase temporais sendo adicionadas a pulsos gaussianos. As figuras A, B e C representam, respectivamente, a segunda, terceira e quarta ordens de dispersão introduzidas no pulso inicial.

3.3 Conformação espectral de pulsos curtos (Pulse Shaping)

A conformação temporal de pulsos ultracurtos é o controle do perfil temporal de um pulso através da modulação da amplitude e da fase espectral deste pulso. As técnicas de modelamento de pulso^[130, 131] (pulse shaping) controlado por computador dão grande flexibilidade ao controle da dispersão e a possibilidade de criar pulsos laser de formas temporais complexas, com respeito à fase, amplitude e estados de polarização.

Esse controle se dá pela introdução, no pulso inicial, de componentes de fase em frequência. Essas componentes podem ser de primeira ordem (atraso), segunda ordem (atraso de grupo), e ordens superiores, ou seja, terceira ordem, quarta ordem, e assim por diante. A introdução de componentes de fase é realizada no domínio espectral, já que os pulsos utilizados têm grandes larguras de banda e curtíssima duração temporal, inviabilizando o controle direto de suas características no domínio temporal. O controle das características temporais é possível via indireta, por mudanças no domínio espectral, porque tanto o perfil espectral do pulso, quanto seu perfil no domínio temporal são relacionados por Transformadas de Fourier.

Devido à sua curta duração, pulsos laser ultracurtos não podem ser diretamente modelados no domínio temporal. Assim, a ideia do modelamento de pulso, é modular o campo elétrico incidente $\tilde{E}_{in}^+(\omega)$ por uma máscara linear, a função de transferência óptica $\tilde{M}(\omega)$, que contém as modulações de amplitude e fase em função da frequência. Assim, podemos escrever o campo elétrico final $\tilde{E}_{out}^+(\omega)$ como:

$$\tilde{E}_{out}^+(\omega) = \tilde{M}(\omega) \tilde{E}_{in}^+(\omega) = \tilde{R}(\omega) e^{-i\phi_d} \tilde{E}_{in}^+(\omega)$$

21

A máscara, $\tilde{M}(\omega)$, é dada pela convolução da modulação de amplitude espectral $\tilde{R}(\omega)$ e a função de transferência de fase espectral $i\phi_d$.

Um conformador de pulso pode ser utilizado para a introdução ou compensação de fases em um sistema CPA, portanto, em pulsos de grande largura espectral. Ele pode ser utilizado para compensar fases residuais introduzidas entre um sistema alongador-compressor, por exemplo, para o encurtamento temporal do pulso, até uma duração próxima de um pulso limitado por Transformada De Fourier. A equação 22 mostra as componentes de fase de um sistema CPA, onde a fase introduzida por um alongador deve ser positiva, enquanto que a fase introduzida por um compressor deve ser negativa, como é convencional.

$$\phi(\omega) = \phi(\omega)_{OP} + \phi(\omega)_{alongador} + \phi(\omega)_{Amplificador} + \phi(\omega)_{Compressor} \quad 22$$

As seções seguintes descrevem os métodos mais utilizados para a conformação temporal de pulsos ultracurtos.

3.3.1 Modulador espacial de luz

Um dos meios físicos mais utilizados para a criação de máscaras lineares para modelamento de pulso controlado por computador é um modulador espacial de luz, de cristal líquido, ou LC-SLM (Liquid Crystal – Spatial Light Modulator) colocado no plano de Fourier de um compressor de pulsos de ordem zero, ilustrado na Figura 7. A primeira grade de difração do compressor dispersa espacialmente as componentes de frequência do pulso, que são projetadas sobre o LC-SLM, que as modula individualmente. A segunda grade de difração recombina espacialmente os componentes espectrais modulados, realizando a transformada inversa do campo espectral para o domínio temporal. A

introdução de fases arbitrárias para cada frequência resulta no controle temporal do pulso. Um LC-SLM para modulação de fase, em primeira aproximação, não muda as amplitudes espectrais e, portanto, a intensidade integrada do pulso permanece constante para diferentes formas de pulso (Figura 8). Um LC-SLM junto a um polarizador pode ser usado como modulador de amplitude. Entretanto, isso também interfere na modulação de fase dependendo do nível de modulação de amplitude.

Figura 7 – Compressor de ordem zero: duas grades e duas lentes separadas pelo comprimento focal f das lentes. O espectro pode ser modulado se no plano de simetria (plano de Fourier das lentes) for colocada uma máscara que funcionará como um filtro modulador, baseado em um cristal líquido (SLM). Se o modulador não introduz fases nem modula as amplitudes espectrais, o pulso de saída tem as mesmas propriedades do pulso de entrada. Figura extraída do texto do livro “*Springer Handbook of Lasers and Optics*”^[124].

Figura 8 – Ilustração de um modelamento de perfil temporal de um pulso laser ultracurto por LC-SLM, onde são introduzidas dispersões diferentes para os diferentes comprimentos de onda individuais presentes no pulso inicial. Figura extraída do texto do livro “*Springer Handbook of Lasers and Optics*”^[124].

3.3.2 Filtro Dispersivo Acústico-óptico Programável

Foi demonstrado^[132] que se pode implementar um filtro acústico óptico dispersivo sintonizável (AOPDF – *Acustooptic Programmable Dispersive Filter*), para o controle da forma espectral de pulsos ultracurtos em uma região de comprimentos de onda que abrange desde 8 nm até 1530 nm.

Nesse tipo de implementação, o controle espectral é realizado no interior de um cristal acustóptico através da interação longitudinal entre uma onda acústica e um pulso óptico incidente^[133]. Essa interação é quase colinear com o eixo óptico do cristal, para maximizar o comprimento de interação, uma vez que a frequência acústica é uma função que varia com o tempo e permite o controle sobre o atraso de grupo do pulso óptico difratado (Figura 9).

Esses dispositivos acústicos ópticos são construídos utilizando-se um cristal acustóptico e um transdutor piezoelétrico excitado por um sinal temporal de rádio frequência. O transdutor emite uma onda acústica que se propaga com velocidade V ao longo do eixo z do cristal. Essa onda acústica reproduz espacialmente e temporalmente a forma do sinal de rádio frequência^[134].

Como a velocidade da onda acústica é muito inferior à velocidade da luz no cristal, e como são utilizados lasers com pulsos de femtossegundos de duração, o pulso óptico incidente no cristal propaga-se através de uma grade de difração estática, resultante das ondas de pressão acústicas no meio dielétrico.

Dois modos ópticos — cujas polarizações ortogonais formam uma base linearmente independente — podem ser acoplados eficientemente por uma interação acústica-óptica apenas quando houver casamento de fase entre esses dois modos ópticos e a onda acústica. Como em uma determinada posição z ao longo do eixo longitudinal do

cristal existe apenas uma frequência espacial na grade acústica, apenas uma frequência óptica é difratada nesta posição.

Figura 9 – Esquema de um Filtro Dispersivo Acústico Óptico Programável (AOPDF). A onda acústica, a onda incidente e a onda difratada são colineares. Ilustração baseada na mostrada no artigo de Frédéric Verluise e colaboradores ^[134].

O pulso incidente tem um espectro que se estende desde ω_a até ω_b e está inicialmente no modo 1 (polarização linear na direção x – Figura 9). Cada frequência entre ω_a e ω_b viaja uma certa distância até encontrar a condição de casamento de fase com a frequência da grade acústica. Nesse ponto específico de cada frequência, $z(\omega)$, parte da energia nesta frequência é difratada do modo 1 para o modo 2 (polarização linear na direção y), e segue se propagando com esta polarização.

Os pulsos propagantes no modo 2 são então encaminhados para os experimentos, uma vez que são os pulsos modificados com as componentes de fase introduzidas pelo AOPDF que têm as características temporais que se quer utilizar.

3.3.3 O Efeito Acústico Óptico

O efeito acústico óptico é um caso especial da foto-elasticidade^[135], que é a mudança da permissividade ε do material devido a uma tensão mecânica a . A foto-elasticidade é a variação dos coeficientes B_i da indicatriz óptica, causada pela componente a_j da tensão mecânica:

$$\Delta B_i = p_{ij} \cdot a_j \quad 23$$

onde p_{ij} é o tensor fotoelástico, com componentes $i,j=1,2,3,4,5,6$.

Como o índice de refração de meios não magnéticos é dado por $n = \sqrt{\varepsilon}$, mudando-se a permissividade do material por uma tensão a , pode-se alterar o índice de refração utilizando-se tensões mecânicas no material.

No caso do efeito acústico óptico, as tensões a_j são o resultado de uma onda acústica que se propaga dentro de um meio transparente, e é esse efeito que permite modular o índice de refração. Para uma onda acústica plana se propagando ao longo do eixo z do cristal, a mudança no índice de refração pode ser expressa como:

$$n(z,t) = n + \Delta n \cdot \cos(\omega t - kz) \quad 24$$

onde Δn é a variação do índice de refração gerada pela onda acústica, e é dada por:

$$\Delta n = -\frac{1}{2} n^3 p_{ij} a_j \quad 25$$

A modulação do índice de refração gerada pela tensão criada pelo atuador eletromecânico (transdutor piezoelétrico) emula uma grade de difração, que se move com a velocidade do som no meio. Uma onda óptica que se propaga pelo meio transparente é difratada devido a esse índice de refração, e o padrão de difração corresponde a:

$$\Lambda \sin(\theta_m) = m\lambda \quad 26$$

onde Λ é o comprimento de onda da perturbação acústica.

No momento da propagação de uma onda acústica pelo cristal birrefringente, esta configura-se como uma onda mecânica de pressão e rarefação, além de ter uma componente de vibração relacionada à tensão de cisalhamento. A tensão de cisalhamento relaciona-se com uma força aplicada paralelamente a uma superfície com o objetivo de causar o deslizamento relativo entre planos cristalinos paralelos. Quando ocorre uma onda de cisalhamento no cristal, modificam-se os índices de refração relativos às direções cristalinas, fazendo com que a polarização do pulso óptico seja rotacionada, devido à fase acumulada entre as projeções do campo elétrico no plano de incidência. Essa mudança nos índices de refração é descrita em termos do tensor de tensão e do tensor fotoelástico do material em questão.

3.3.4 Dazzler

O Dazzler, mostrado na Figura 10, é um modulador acústico-óptico programável (AOPDF) comercial, fabricado pela Fastlite^[136], com interface computacional para introdução de funções de fase. Ele introduz diferentes dispersões para as diferentes componentes espectrais presentes no pulso. Por consequência, consegue-se controlar a duração temporal do pulso e a distribuição temporal de energia que este apresenta.

Esse sistema é composto por um cristal acústico-óptico de Dióxido de Telúrio (TeO_2) excitado por um transdutor piezoelétrico que é controlado por um gerador de perfis espectrais de envoltória através de rádio frequência. O gerador é comandado por um software, que permite o controle dos sinais de rádio frequência que serão encaminhados ao cristal, produzindo formas específicas de pulsos. O cristal de TeO_2 é o meio no qual ocorre a interação acustóptica que difrata o feixe incidente para o feixe controlado com fase arbitrária, como mostrado pela Figura 11.

Figura 10 – Dispositivo comercial Dazzler. Figura extraída do manual do equipamento.

O cristal de TeO_2 (Dióxido de Telúrio) é um material birrefringente com simetria tetragonal, possuindo um eixo ordinário e outro extraordinário^[137]. Como nesse tipo de cristal a luz obedece à lei de Snell apenas no eixo ordinário, ocorre um acúmulo de fase entre os feixes que se propagam nesses dois caminhos ópticos. Este acúmulo de fase se deve ao fato de o cristal ser anisotrópico, ou seja, não tem índices de refração iguais em todas as direções de propagação, para polarizações diferentes. Os índices de refração desse material são iguais em dois de seus eixos ($n_x=n_y=n_o$), e diferentes no eixo de

propagação z ($n_z=n_e$), motivo pelo qual é definido como uniaxial^[135]. Desse modo, a luz se propaga com velocidades diferentes nesses dois eixos ópticos, resultando no acúmulo de fase que modifica o estado de polarização do feixe que emerge do eixo extraordinário.

O feixe incidente no Dazzler tem polarização horizontal, mesmo caso do feixe direto após a saída do Dazzler. Já o feixe difratado para a polarização vertical, que é modulado pela onda acústica, faz um ângulo de $2,6^\circ$ em relação ao feixe não difratado (Figura 11). A eficiência do Dazzler observada esteve sempre acima de 90%, ou seja, o feixe conformado pelo Dazzler que foi amplificado sempre teve potências superiores a 90% em relação ao feixe na saída do oscilador principal.

Figura 11 – Visão de topo do Dazzler mostrando alguns de seu cristal de Dióxido De Telúrio e o ângulo entre seus feixes difratado e direto. Também observa-se na figura, que tanto o feixe óptico de entrada quanto o feixe direto têm mesmo estado de polarização. Figura extraída e traduzida a partir da figura presente no manual do Dazzler.

Quando um pulso de grande largura de banda é encaminhado ao cristal de TeO₂^[138], a fase e a amplitude da frequência acústica são transferidas para a fase e a amplitude do feixe óptico difratado. Isso permite total controle da fase e da amplitude do pulso difratado, pelo controle da fase acústica e do espectro de energia. Esse processo

resulta em dois feixes na saída do Dazzler: o feixe difratado, o qual é modulado em amplitude e fase, e o feixe direto não difratado, no qual não há controle de fase. Os dois feixes são angularmente separados através de um pré-determinado desenho da face de saída do cristal.

Ao se introduzir um conformador no sistema, como no caso do Dazzler, adiciona-se um novo termo à equação 22, o que se permite a construção de formas espectrais, e, portanto temporais, complexas. Poder-se-ia, portanto, introduzir o Dazzler antes ou depois do amplificador de um sistema CPA, já que o efeito na adição de componentes de fase seria o mesmo. Porém, para evitar danificar o cristal acústico, opta-se por sua introdução após a saída dos osciladores principais de sistemas CPA.

3.4 Caracterização temporal de pulsos ultracurtos

Para se medir temporalmente um evento físico qualquer, é necessária a utilização de um fenômeno mais rápido que ele. Os detectores mais rápidos de estado sólido utilizam transporte de elétrons através de semicondutores, e conseguem medir durações da ordem de poucos picossegundos. Quando se têm necessidade da medição de durações temporais de pulsos ultracurtos inferiores a picossegundos, utiliza-se o próprio pulso para medir sua duração. Para isso, utiliza-se uma réplica do pulso com a qual esse interage, que é a ideia fundamental das técnicas de *autocorrelação*^[139], que fornece as informações sobre a duração temporal dos pulsos medidos.

As técnicas mais simples de autocorrelação, baseadas em efeitos não-lineares de segunda ordem, demandam algum conhecimento prévio sobre a forma do pulso, e além de não disponibilizarem informação sobre a fase do pulso, recuperam-no com uma ambiguidade temporal.

Uma caracterização completa da amplitude e fase do pulso necessita do uso de métodos baseados em medidas espectrais, tais como porta óptica resolvida em frequência (Frequency-Resolved Optical Gating-FROG)^[139, 140] e a interferometria de fase espectral para reconstrução direta do campo elétrico (SPIDER-Spectral Phase Interferometry for Direct Electric-field Reconstruction)^[141].

3.4.1 Autocorrelação de 2ª ordem

Na técnica de autocorrelação de intensidade de segunda ordem, um pulso curto é separado em duas réplicas que se sobrepõem espacialmente e temporalmente em um cristal não-linear fino, cuja resposta de geração de 2º harmônico depende do atraso relativo entre os pulsos.

Esta técnica consiste basicamente em medir a intensidade de autocorrelação^[142] S_{intAC} , que é a integral no tempo da intensidade de um pulso convoluída com a intensidade do mesmo pulso deslocada no tempo, como função da variável τ (equação 27).

$$S_{\text{intAC}}(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} I(t)I(t+\tau)dt = \int_{-\infty}^{\infty} I(t)I(t-\tau)dt = S_{\text{intAC}}(-\tau) \quad 27$$

O esquema de um autocorrelador de intensidade de 2º harmônico é mostrado na Figura 12. Pode-se observar uma linha de atraso variável que introduz um atraso τ relativo entre duas réplicas do pulso, criadas por um divisor de feixe.

Figura 12 - Autocorrelador de intensidade de segunda ordem.

É medida uma curva pelo detector, na qual a variável independente é o atraso τ e a largura é τ_{AC} . A forma da curva de autocorrelação depende da forma do pulso, e para cada forma de pulso há uma relação entre as larguras das duas funções. No caso de pulsos do tipo sech^2 ($1,76 \tau_p$), onde τ_p é a largura temporal dos pulsos a meia altura, que são gerados em regime de travamento de modos passivo, a função de autocorrelação f_{AC} é dada por:

$$f_{AC} = 3a \text{csch}^2 \left(2,72 \frac{t'}{\tau_{AC}} \right) \left[2,72 \frac{t'}{\tau_{AC}} \coth \left(2,72 \frac{t'}{\tau_{AC}} \right) - 1 \right] \quad 28$$

e a razão entre a largura do traço de autocorrelação e a duração do pulso é:

$$\tau_{AC} = 1,54 \tau_p$$

O esquema de autocorrelação apresentado é adequado quando os pulsos a serem medidos são provenientes de um trem de pulsos periódico, de forma que o sinal detectado para cada atraso τ é uma média de vários pulsos. Quando os pulsos não são periódicos, e no caso extremo há apenas um pulso a ser medido, este esquema de autocorrelação não é adequado para sua caracterização temporal, e neste caso deve ser utilizado um autocorrelador de pulso único. Sendo assim, a autocorrelação de intensidade não necessariamente precisa ser realizada pelo movimento de um braço do interferômetro como mostrado na Figura 12. A linha de atraso serve para garantir que os pulsos, provenientes do feixe dividido pelo divisor de feixe, coincidam temporalmente no interior do cristal espesso.

No chamado autocorrelador de pulso único^[143, 144] (Figura 13), o pulso e sua réplica interagem dentro de um cristal dobrador de frequência espesso.

Figura 13 – Esquema óptico de um autocorrelador de pulso único. O feixe incidente é dividido em dois feixes por um espelho divisor. O feixe original e sua réplica atrasada são encaminhados para um cristal dobrador. O cruzamento espacial-temporal dos dois pulsos estendidos espacialmente é medido e gravado com uma câmera.

Apenas dentro de uma pequena região do cristal os pulsos sobrepõem-se espacialmente e temporalmente, como esquematizado na Figura 14, onde os pulsos 1 e 2 são as réplicas do pulso a ser medido. É posicionada uma CCD para captar a propagação do segundo harmônico e registrar o traço de autocorrelação de um único pulso, permitindo sua discriminação espacial.

Figura 14 – Sobreposição dos pulsos num autocorrelador de pulso único. Ao longo da linha **a** os pulsos chegam simultaneamente; ao longo da linha **b** o pulso 1 chega antes do pulso 2 e ao longo da linha **c** o pulso 2 é o primeiro a chegar. O percurso de **b** para **c** representa a variável independente da função de autocorrelação.

Esses dispositivos são apropriados para pulsos ultracurtos de alta intensidade, e consequentemente são importantes ferramentas para ajustar amplificadores de pulsos em baixas taxas de repetição. Também existem arranjos sensíveis a fase^[144, 145].

3.4.2 FROG (Frequency-Resolved Optical Gating)

A técnica denominada FROG^[139] (*Frequency-Resolved Optical Gating*), leva à determinação inequívoca da intensidade e fase instantâneas (dependentes do tempo) de um pulso ultracurto^[146]. Inicialmente, o aparato experimental FROG consistia em um sistema baseado em um autocorrelador (Figura 15), porém, utilizando os efeitos Kerr

eletrônicos de autodifração ou autopolarização em um vidro, para o chaveamento óptico^[147].

Figura 15 – Esquema utilizado na técnica FROG.

A fatia temporal do pulso (difratada ou com polarização girada) é resolvida espectralmente por meio de uma grade de difração, e o traço resultante de intensidade em função do atraso e do comprimento de onda, denominado espectrograma, é analisado para recuperar as informações espectrais do pulso. Um exemplo de espectrograma pode ser visualizado na Figura 16.

Figura 16 – Exemplo de Espectrograma.

Em 1993, Paye e colaboradores^[148] introduziram uma derivação desta técnica original, um caso particular da classe geral de técnicas FROG, que consiste na medida espectral de um sinal tradicional de autocorrelação por geração de segundo harmônico^[148]. Uma vantagem desta técnica (SHG-FROG) é a maior sensibilidade de amplitude, pois não utiliza não-linearidades de terceira ordem, e pode ser tão precisa e consistente quanto a técnica original^[149].

A técnica de medida FROG gera um *espectrograma* do pulso laser, também conhecido como *traço FROG*, e um algoritmo permite a inversão deste traço para se obter os perfis de intensidade e fase, tanto no domínio temporal quanto no espectral, do pulso que o gerou. O algoritmo de recuperação do pulso original pode ser tão rápido que a intensidade e fase do pulso ultracurto podem ser exibidas em tempo real, configurando um *osciloscópio de femtossegundos*^[150]. A informação completa sobre a forma do pulso provida pela técnica FROG permite uma comparação significativamente melhor dos dados experimentais com modelos teóricos do que as medidas de autocorrelação do pulso tradicionais^[151, 152]. Existem condições de autoconsistência interna na medida FROG que não estão presentes em outras técnicas de medida de pulsos, podendo-se assim identificar e corrigir erros sistemáticos facilmente. Estes sistemas são atualmente disponíveis comercialmente, inclusive sendo disponíveis programas para deconvolução e análise dos dados obtidos.

3.5 Processos de Otimização

A descrição de processos de otimização aqui apresentada segue o formalismo utilizado por Randy et al.^[153]

Otimização é o processo de fazer algo melhor, e consiste em tentar variações de um conceito inicial para obter novas informações sobre este estado inicial. Se o estado

inicial e suas variações puderem ser expressas de forma computacional, pode-se utilizar um algoritmo para a melhoria da eficiência do processo.

O processo de otimização envolve a busca da “melhor solução” (maior eficiência do processo, maior valor de uma grandeza, etc.) para um determinado problema, dentre suas soluções possíveis. Além disso, o próprio processo de otimização envolve a escolha de critérios para que a solução do problema seja considerada satisfatória. Estes critérios afetam diretamente as soluções que serão obtidas para um determinado problema e o processo de otimização envolvido na descrição de um fenômeno ou processo.

As informações de entrada do processo de otimização são chamadas de variáveis. O processo ou função que define como são utilizadas as variáveis e como serão otimizadas é chamado de função de custo, e o seu resultado ao ser aplicada às variáveis é conhecido como custo. Por exemplo, se o processo é um experimento, então as variáveis são condições iniciais do experimento, e o custo é uma quantificação do resultado experimental.

A otimização é, portanto, o processo de ajustar as características e/ou as entradas (variáveis) de um processo matemático, experimento ou dispositivo, para encontrar o mínimo ou máximo de uma saída ou resultado, como esquematizado na Figura 17.

Figura 17 – Representação do processo de otimização

O processo de otimização pode ser representado como um processo de minimização, uma vez que, pretende-se minimizar o custo de um determinado experimento.

Uma dificuldade no processo de otimização é determinar se o mínimo atingido é local (menor valor dentro de uma região limitada do espaço das soluções) ou global (menor valor dentre todas as soluções possíveis).

Algoritmos de otimização podem ser divididos em seis categorias diferentes, porém não mutuamente excludentes. Descreve-se brevemente cada uma delas a seguir.

A *Otimização por Tentativa e Erro* refere-se ao processo de ajustar variáveis que afetam a saída sem o conhecimento dos detalhes sobre o processo que produz o resultado.

A *Otimização Unidimensional* refere-se ao caso em que só há uma variável. Um problema que precisa de mais de uma variável para ser otimizado requer uma otimização multidimensional. A dificuldade e o tempo de execução de um processo de otimização crescem rapidamente com o aumento do número de dimensões. Muitas abordagens de

processos de otimização multidimensional generalizam o processo para uma abordagem de uma série de processos unidimensionais.

A **Otimização Dinâmica** refere-se ao caso em que a saída, ou custo, é uma função que varia com o tempo, enquanto que a estática significa que este custo independente do tempo. O problema de encontrar a rota mais rápida para se chegar de carro a um determinado local pode ser considerado um problema dinâmico, pois sua solução depende do momento em que será realizado o percurso, do clima nesse período, de acidentes e outros eventos imprevisíveis, e assim por diante.

Variáveis discretas têm apenas um número finito de valores possíveis, enquanto para o caso de variáveis contínuas, estas podem assumir qualquer valor. No caso de variáveis discretas, o problema de otimização pode ser solucionado por certa combinação das variáveis possíveis de serem utilizadas dentro do intervalo de variáveis inicialmente determinado.

No caso da **Otimização Com Restrições**, incorpora-se igualdades e desigualdades para as variáveis na função de custo. No caso da **Otimização Sem Restrições**, as variáveis podem assumir quaisquer valores. Quando uma otimização com restrições formula variáveis em termos de equações lineares e restrições lineares, esta é chamada otimização linear. Quando as equações de custo ou as restrições são não lineares, o problema se torna não-linear.

Pode-se realizar uma **otimização utilizando-se candidatos a mínimo**. Alguns algoritmos buscam minimizar o custo partindo de um conjunto de valores de variáveis pré-determinados. Esse tipo de algoritmo tende a convergir rapidamente para a solução. A mudança de um conjunto de variáveis para outro é baseado em alguma sequência de passos. Por outro lado, métodos aleatórios usam alguns cálculos probabilísticos para

encontrar o conjunto de variáveis. Eles tendem a ser mais lentos, porém têm mais sucesso em encontrar o mínimo global.

3.5.1 Algoritmos Genéticos

Esta seção baseia-se nos textos de Haupt^[153], Mitchell^[34] e Coley^[154].

Os *algoritmos genéticos*^[153] são algoritmos numéricos de otimização inspirados na seleção natural e seleção genética. Além de serem gerais, podem ser aplicados a um grande número de problemas com o intuito de otimizar processos e soluções para determinadas aplicações. As aplicações desses algoritmos vão desde processamento de imagens, tecnologia laser, medicina, física do estado sólido, aeronáutica, cristais líquidos, robótica, controle e desenho de sistemas de inteligência artificial como redes neurais artificiais, etc.

Os *algoritmos genéticos*^[153] podem trabalhar com variáveis discretas ou contínuas. Não requerem informações sobre derivadas e podem ser utilizados em extensas regiões da superfície de custo. Funcionam bem com um grande número de variáveis e podem ser utilizados com processamento paralelo. Além disso, podem ser utilizados para otimizar variáveis com superfícies de custo extremamente complexas, sendo definida a superfície de custo como o conjunto de todos os valores possíveis que podem ser obtidos. Retornam uma lista de variáveis otimizadas e não apenas uma única solução. Por fim, trabalham com dados gerados numericamente, dados experimentais e funções analíticas. Essas são algumas das vantagens desse tipo de solução que é de extrema utilidade no trabalho de otimização de aplicações utilizando lasers.

Um algoritmo genético típico tem algumas características comuns^[34]. Deve dispor de um número ou população de estimativas da solução do problema em questão. Também deve possuir uma quantificação de quão boa ou ruim é uma determinada solução

individual — dentre a população de soluções — para o problema. É interessante que tenha embutido um método de explorar misturas das melhores soluções, para formar uma nova, melhorando assim a média das soluções encontradas. Por fim, deve ter um operador criador de mutações, para evitar perdas permanentes de diversidade dentro das soluções.

Em um algoritmo como esses, esquematizado na Figura 18, um dado pulso laser é avaliado com o objetivo de produzir uma forma de pulso melhorada, refinada, a qual otimiza o sinal que servirá de parâmetro para a próxima iteração do ciclo. A avaliação do pulso se dá por sua utilização no experimento, uma vez que os pulsos que geram sinais com menores custos após suas passagens pela amostra são mais interessantes para serem perpetuados no ciclo de otimização. Assim, ao final do processo de otimização, pode-se com a ajuda de um FROG, recuperar-se as informações espectrais, temporais e de fase, dos pulsos com menores custos, portanto, otimizados.

Figura 18 – Modelamento de pulso com algoritmo genético.

3.5.1.1 Estrutura de um Algoritmo Genético

Um algoritmo genético^[154] é iniciado com uma população de membros aleatórios. Cada membro pode ser representado por um conjunto de características numéricas, seus *genes*, expressas em um vetor chamado *cromossomo*^[34], em analogia aos cromossomos biológicos. O cromossomo representa o conjunto de genes que serão utilizados no processo de otimização. Os indivíduos da população, assim como no caso biológico, devem ser cruzados, sofrer mutações e passar por um processo de seleção.

Cada uma dessas etapas pode ser feita de diferentes maneiras que influenciarão no processo de convergência do algoritmo, e a escolha de como cada etapa será realizada influencia na velocidade com a qual o algoritmo converge e, portanto, na sua eficiência. A seguir estão descritos mais detalhadamente o funcionamento do algoritmo genético e seus componentes.

Um algoritmo genético é iniciado com a definição de um cromossomo ou vetor de variáveis que devem ser otimizadas. Um cromossomo com N variáveis (*genes*) dadas por $p_1, p_2, p_3, \dots, p_N$, pode ser escrito como um vetor^[153]:

$$Cromossomo = [p_1, p_2, p_3, \dots, p_N]$$

30

O algoritmo genético age sobre uma população que pode ser representada por uma matriz, cujas linhas representam os cromossomos. Cada cromossomo é modificado independentemente pelas operações realizadas pelo algoritmo genético, o que permite uma maior liberdade para a alteração do código computacional, podendo este ser dividido em módulos que podem ser alterados sem o comprometimento de alterações anteriores. Além disso, essa compartimentação do software em módulos permite uma avaliação fracionada do algoritmo, ou seja, permite a melhora de cada módulo independentemente.

Da mesma forma que ocorre na natureza, pode-se definir um custo que deve ser minimizado pelo algoritmo genético^[154]. Nesse caso, o fator de sobrevivência existente na natureza pode ser utilizado para a **seleção** dos cromossomos de menor custo, que compõem a população presente no algoritmo. Aqueles que tiverem os maiores custos devem ser descartados, para que apenas os melhores cromossomos sejam mantidos pelo processo de otimização. A função de custo é uma construção matemática que classifica os cromossomos com base no resultado obtido de uma simulação ou experimento. Ela representa o processo natural que filtra os indivíduos menos adaptados ao ambiente em que estão inseridos. No caso matemático, os cromossomos que minimizam os custos de um determinado experimento serão preservados pela função de custo para as gerações subsequentes. Essa função de custo gera uma saída a partir de um cromossomo^[34], podendo ser uma função matemática, um experimento ou um fenômeno físico que deve ser minimizado pela modificação das variáveis de entrada.

Para a seleção dos cromossomos de menores custos, deve-se ordená-los, ou seja, ordenar os seus respectivos custos em ordem crescente, para que os de maiores custos sejam descartados. Pode-se então definir uma fração X_{taxa} da população N_{pop} que deverá ser mantida no processo de otimização. Desse modo, o número de cromossomos que serão utilizados a cada geração é dado por:

$$N_{mantido} = X_{taxa} \cdot N_{pop} \quad 31$$

Definir qual a taxa de sobrevivência do algoritmo é algo arbitrário, pois para X_{taxa} pequena, limita-se a disponibilidade de indivíduos para a próxima geração. Por outro lado, se for utilizada uma X_{taxa} grande, a possibilidade de propagação das informações de

cromossomos ruins para as próximas gerações cresce. Sendo assim, utiliza-se geralmente^[153] $X_{taxa} = 0,50$, ou 50%.

O processo de **cruzamento**^[153] dos cromossomos é utilizado para manter e refinar as melhores informações obtidas no processo de otimização. É através desse processo que as características dos indivíduos que produzem menores custos são combinadas e perpetuadas no processo de otimização. Nesse processo, dois cromossomos têm parte de seus genes trocados, ou seja, um cromossomo cede e recebe genes do outro cromossomo.

A escolha de quais devem ser os cromossomos a serem pareados e cruzados pode influenciar em sua eficiência e existem alguns métodos para fazê-lo. Esse processo é chamado de emparelhamento, ou seja, dados dois cromossomos quaisquer, cada um receberá uma parte dos genes do outro e cederá um número igual de seus genes para o outro.

Desse modo, pode-se entender o processo de cruzamento como o observado no caso natural, ou seja, dois indivíduos (cromossomos) têm suas informações (genes) transmitidas a seus descendentes. Parte dessa informação vem do primeiro cromossomo, e a outra parte do segundo cromossomo utilizado nesse cruzamento. A forma mais comum de cruzamento é a escolha de dois pais que geram dois filhos e o ponto de cruzamento entre os dois pais pode ser determinado de maneira aleatória, escolhendo-se um ponto entre o primeiro e o último gene dos cromossomos dos pais. Porém pode-se optar por mais de um ponto de cruzamento, o que pode influir na eficiência do algoritmo e sua convergência. Um esquema do processo de cruzamento é mostrado na Figura 19.

Processo de pareamento e cruzamento

Figura 19 – Processo de cruzamento. Os cromossomos 1 e 2 são pareados para cruzamento, resultando em dois novos cromossomos 3 e 4 que misturam genes dos cromossomos iniciais.

Outra forma de explorar a superfície de custos é fazer um processo chamado de *mutação*. Nesse caso, podem-se fazer mudanças aleatórias em uma determinada porcentagem dos genes dos cromossomos.

Aumentar a quantidade de genes que sofrem mutações é uma forma de aumentar a região de procura do algoritmo sobre a superfície de custo. Dessa forma, o algoritmo adquire uma maior probabilidade de realizar buscas fora da região corrente do espaço de variáveis, evitando a convergência para um mínimo local. Aumentar muito o número de mutações também pode acarretar perda de eficiência do algoritmo, uma vez que pode afastar a busca de uma região que pode conter um mínimo global.

As mutações não devem ocorrer no melhor cromossomo de cada geração, pois esse cromossomo faz parte do que se denomina “solução de elite” e deve ter suas características propagadas para as próximas gerações.

Após a geração de uma população, seu emparelhamento, seu cruzamento e a aplicação das mutações aleatórias em genes dessa população e a obtenção do custo para cada indivíduo, é necessário interar-se este processo minimizando o custo, ou seja, selecionar os melhores cromossomos e utilizá-los como a população inicial do algoritmo nas gerações subsequentes (Figura 20).

Figura 20 – Diagrama de blocos um algoritmo genético.

O número de gerações que o algoritmo deverá utilizar para convergir à solução dependerá dos critérios adotados para que esta solução se torne satisfatória, ou de um

número fixo de gerações pré-determinado. Após certa quantidade de iterações, ou seja, de gerações, os custos dos cromossomos devem-se aproximar um dos outros, momento em que pode-se definir uma condição de parada do algoritmo baseada na diminuição das variações dos custos.

Os critérios de parada podem ser construídos de diversas formas, que serão mais convenientes para uma ou outra implementação ou aplicação do algoritmo, e devem ser analisados caso a caso, não havendo uma fórmula simples para calculá-los ou defini-los.

O algoritmo genético deve ter a habilidade de fazer uma busca de espaços com muitas soluções otimizadas, e essa é uma das razões do crescimento do número de cientistas e engenheiros utilizando esses algoritmos.

3.6 Microfluídica

A microfluídica pode ser entendida^[23] como a ciência e tecnologia de sistemas que manipulam ou processam pequenas quantidades de fluidos. Essas quantidades abrangem o intervalo desde 10^{-6} litros até 10^{-18} litros. Trata-se de um campo dedicado à miniaturização de canais e a manipulação de fluidos^[155], com microcanais com dimensões de dezenas a centenas de micrometros. A microfluídica combina pequenos tamanhos e pequenas quantidades de fluidos que escoam em regimes de fluxo laminar.

Utilizando-se dispositivos microfluídicos, o tempo de análise é reduzido em razão da pequena quantidade de amostras utilizadas. Portanto, essas técnicas oferecem novas capacidades relacionadas ao controle de concentrações de moléculas no espaço e no tempo.

Microbiochips^[156], laboratórios em chips (*Lab-on-a-chip*)^[157, 158] e microsistemas totais de análises^[159] (μ -TAS) podem ser entendidos, equivalentemente, como circuitos integrados de silício na eletrônica, pois pode-se utilizar tais dispositivos

para a completa análise e manipulação de amostras químicas^[160] e biológicas automaticamente. Nesses dispositivos pode-se integrar sistemas com análises químicas, materiais biológicos e eletrônica, pois pode-se utilizar micro controladores e dispositivos como bombas de fluxo, motores e sensores para compor experimentos e outras aplicações.

Dispositivos físicos miniaturizados servem como ferramentas ou caixas de ferramentas^[161] e estão disponíveis comercialmente para as mais diversas aplicações^[162, 163] como os MEMS (Microelectromechanical Systems).

Esse tipo de tecnologia se caracteriza como uma metodologia, uma vez que pode-se criar novos dispositivos, inclusive comerciais, para utilizações específicas em laboratório, ou mesmo para o estudo e melhora nos métodos de sua própria elaboração. Portanto, podem ser entendidos como um conjunto de técnicas para miniaturizar^[164] diversos sistemas já existentes, além de possibilitar a criação de novos sistemas.

Os dispositivos microfluídicos podem ser utilizados como guias de onda^[165], sensores^[166, 167], atuadores, misturadores, ferramentas de análise bioquímica^[168] e muitas outras aplicações onde um sistema miniaturizado como esse possa ser utilizado. Podem ser um produto final ou um sistema componente de um dispositivo eletrônico mais complexo, já que podem ser utilizados em conjunto com as áreas de comunicação e computação para atuar no controle localizado de parâmetros físicos em uma escala micrométrica.

Para a confecção de dispositivos microfluídicos utiliza-se diversos tipos de materiais, como vidros por exemplo. Substratos de silício são utilizados para gravação de microdispositivos através da fotolitografia^[169], corrosão por ácido nítrico, e por ablação utilizando lasers^[170-173]. Materiais flexíveis como o PDMS^[46, 174] também têm sido largamente utilizados nos últimos anos em decorrência de suas propriedades mecânicas, transparência e biocompatibilidade^[123, 175, 176].

Têm-se desenvolvido novos métodos de fabricação de componentes microfluídicos e seus componentes fundamentais, como estruturas com função de válvulas^[177], canais, misturadores^[178, 179] e bombas^[180-182]. Esses são os principais componentes dos dispositivos microfluídicos dos chamados laboratórios em chips.

4. Desenvolvimento Experimental

A parte experimental deste trabalho foi desenvolvida no Centro de Lasers e Aplicações (CLA) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP), que conta com a toda a infraestrutura. Foram desenvolvidos softwares nas linguagens Mathematica e Labview para simulação e implementação do Algoritmo Genético em laboratório. Nas seções seguintes descreve-se a parte experimental em detalhes.

4.1 Algoritmo Genético implementado no software

Mathematica

Foi escrito um algoritmo genético durante os primeiros dois anos de Doutorado em duas linguagens computacionais distintas: Mathematica^[183] e Labview^[184]. Inicialmente, o algoritmo genético foi desenvolvido no software Mathematica para se aprender mais sobre as características desse tipo de implementação, e estudar o comportamento da convergência com a mudança de determinados parâmetros.

O algoritmo foi elaborado com diversos módulos, ou funções, para cada tarefa a ser realizada. Foram criadas uma função de geração de população inicial para criar aleatoriamente os cromossomos, compostos por seus respectivos conjuntos de genes. Foi desenvolvida uma função de pareamento e cruzamento com um único ponto de cruzamento, ou *crossover*, e outra de mutação dos cromossomos. Foi elaborada uma função de custo, cujos resultados e critérios serão descritos adiante, na seção de resultados. Por fim, foi desenvolvida uma função de seleção dos melhores indivíduos, ou seja, aqueles cromossomos que obtiveram os melhores resultados a cada geração.

Na implementação realizada no software Mathematica, a população foi representada como uma lista de cromossomos que são testados e alterados independentemente. Este tipo de implementação difere da utilizando matrizes porque,

nesse caso, as operações lógico-computacionais implementadas não são aplicadas a todos os cromossomos presentes em uma única matriz.

Outra característica importante para se estudar o comportamento do algoritmo genético é a influência das mutações. Isto envolve a magnitude da mutação, ou δ de mutação, ou seja, uma vez definido o gene que sofrerá mutação, deve-se definir a porcentagem de mudança no valor desse gene. Sendo V_i o valor do gene a sofrer o processo de mutação, o valor final V_f para o gene a ser utilizado é dado pela equação 32, onde V_i é o valor do gene antes da mutação:

$$V_f = p(1 + r\delta)V_i \quad 32$$

onde $0 < \delta < 1$ é a magnitude da mutação, ou seja, o valor da máxima mudança de V_i ; p é a probabilidade de alteração do sinal do valor do gene. r é um número aleatório tal que $-1 < r < 1$, ou seja, o gene pode ter seu valor aumentado ou diminuído por uma porcentagem δ ; no caso em que $r = 0$ a magnitude do gene não é alterada, porém seu sinal pode ser invertido pela probabilidade p .

A magnitude de mudança do valor de δ é importante por possibilitar a mudança da região do espaço amostral onde ocorrerá a busca pela solução do processo a ser otimizado. Se δ cresce, o indivíduo mutado passa a pertencer a uma região mais distante do espaço amostral, quando comparada à posição desse indivíduo antes de ocorrer o processo de mutação. Isso significa que se a melhor solução, ou seja, o mínimo global está distante da região onde se localiza o indivíduo, um maior valor de δ pode facilitar a convergência para a solução do problema, ocorrendo o inverso para o caso de o mínimo global estar próximo. Porém, como não se conhece o mínimo global *a priori*, torna-se

impossível saber qual o melhor δ de mutação a ser utilizado sem fazer testes de convergência do algoritmo.

4.2 Sistema Laser

Foi utilizado um sistema laser CPA de Altíssima Potência, composto por um oscilador principal de Ti:Safira (Mira-Seed, Coherent) com largura espectral de 40nm, um amplificador multipasso de Ti:Safira com amplificação de $\sim 10^6$ vezes (Odin, Quantronix^[185]).

Um esquema do sistema laser utilizado encontra-se na Figura 21.

Figura 21 - Esquema do sistema de alta potência.

Na Figura 22 é mostrada uma representação do sistema utilizado neste trabalho. Na saída do amplificador, os pulsos são centrados em 800 nm, têm aproximadamente 40 nm de largura de banda e 40 fs de duração. A potência média é de 650 mW e a taxa de repetição é de 1 kHz.

Figura 22 - Representação do sistema completo, com os feixes de bombeamento (verde) e o feixe infravermelho esquematizados. Para a conformação temporal dos pulsos foi utilizado um Dazzler (Fastlite^[136]).

Este dispositivo foi instalado na saída do oscilador principal. A escolha do local de instalação desse equipamento foi realizada para evitar danos, já que seu limiar de dano é de 100 MW/cm, como informado no manual do equipamento.

Após seu alinhamento e a instalação de seu software, o Dazzler foi ligado para a observação e compreensão de seu funcionamento. Utilizando-se de um polarizador, pode-se observar dois feixes que têm estados de polarização ortogonais. Estes são os feixes disperso e não disperso pelo Dazzler.

Conhecer a polarização do feixe modificado pelo Dazzler é importante, pois esse será injetado no amplificador de pulsos ultracurtos Odin, para utilização dos pulsos em aplicações. Para isso, é necessária a introdução de uma placa de meia onda para modificar o estado de polarização do feixe difratado pelo Dazzler, com o objetivo de tornar sua polarização horizontal. Após a introdução dessa lâmina, o feixe passa através de um isolador óptico e segue para o amplificador multipasso.

4.3 Alinhamento do Sistema

Foi realizado o completo alinhamento de todo o sistema (oscilador principal, laser de bombeamento e amplificador), para que este pudesse ser utilizado nos experimentos de encurtamento temporal dos pulsos na saída do Amplificador Odin e também no controle das características de tamanho e forma das nanopartículas.

Para caso do oscilador principal, o alinhamento possibilitou o aprendizado relativo ao alinhamento de uma cavidade auxiliar, a limpeza de seus componentes e a maximização da potência de saída. Para o caso do laser de bombeamento (Falcon, Quantronix^[185]), baseado em um cristal de Nd:YLF com dobramento de frequência, foi realizado um alinhamento completo de seus componentes, controlando-se a potência em função da corrente de bombeamento de suas lâmpadas. Esse controle foi realizado por várias vezes, após a introdução de cada um de seus constituintes (shutter, polarizador, Q-Switcher, lente cilíndrica, SGH) no interior de seu ressonador.

4.4 Montagem e método de encurtamento dos pulsos utilizando-se a conformação temporal e o algoritmo genético desenvolvido em Labview

Após a análise dos parâmetros que envolvem a convergência do algoritmo genético implementado no Mathematica, realizou-se a implementação do algoritmo genético em LabView, para que este pudesse ser interfaceado com os equipamentos necessários aos experimentos.

A Figura 23 mostra uma pequena parte do código do Algoritmo Genético em LabView. Essa função lógica tem por objetivo gerar a população inicial do algoritmo. A população produzida no final da primeira geração servirá como população inicial para a segunda geração, ou seja, os próximos “filhos” herdarão as características dos melhores

entes da população inicial, após esta passar pelos estágios de pareamento, cruzamento, mutação e seleção. Portanto, a “nova população” é composta pelos melhores “filhos” da geração anterior, os quais são cruzados e sofrem mutações.

Figura 23 – Função lógica para a geração da população inicial do algoritmo concebido com o auxílio do software LabView.

A primeira etapa do trabalho envolveu a montagem de um experimento para o encurtamento da duração temporal dos pulsos amplificados, que foram temporalmente conformados pelo Dazzler tinham suas durações temporais (custos) medidas com o auxílio de um autocorrelador de pulso único e um osciloscópio. O objetivo desse experimento foi testar o algoritmo genético, uma vez que este foi interfaceado com todos os equipamentos supracitados.

O experimento se inicia ao se encaminhar os pulsos provenientes do oscilador principal para o Dazzler, que conforma temporalmente os pulsos. Uma vez modificados pelo Dazzler, os pulsos são amplificados e, então, encaminhados para o autocorrelador de pulso único para serem medidos com o auxílio de um osciloscópio, como mostrado pelo

esquema da Figura 24. O osciloscópio alimenta o algoritmo genético, que trata os dados e envia novas características ao Dazzler, criando um ciclo de otimização automatizado.

Figura 24 – Esquema de Encurtamento dos pulsos amplificados.

As durações temporais dos pulsos são constantemente medidas pelo autocorrelador e lidas pelo algoritmo genético, uma vez que este se conecta ao osciloscópio através de uma interface Ethernet, que as avalia e utiliza no processo iterativo de otimização.

O algoritmo genético foi elaborado de maneira a possibilitar encurtar os pulsos amplificados.

No processo iterativo são implementadas configurações no Dazzler pelo algoritmo genético, que importa os dados do osciloscópio, faz um ajuste do perfil de secante hiperbólica ao quadrado aos dados e apresenta os resíduos correspondentes aos ajustes realizados. Desse modo, o algoritmo genético, controla a dispersão dos pulsos, mede suas durações e diminui os ruídos presentes nestas, armazenando assim, os valores das durações dos pulsos com maior confiabilidade, que serão utilizados no processo de convergência.

A Figura 25 mostra o algoritmo em seu processo iterativo. Na tela da esquerda, observa-se a tela do Dazzler, onde são implementadas suas configurações, como já descrito anteriormente. Essas características são controladas pelo algoritmo genético, que tem parte de sua interface de trabalho mostrada na tela da direita na mesma figura.

Figura 25 – Tela de configurações do Dazzler à esquerda sendo controlada pelo algoritmo genético na tela da direita.

Este arranjo experimental teve por propósito testar o algoritmo genético desenvolvido e sua integração para controle do Dazzler, e leitura de valores de custo resultantes de uma medida experimental.

O Dazzler possui dois modos de operação:

- 1) entra-se as máscaras de amplitude e fase manualmente na interface gráfica do programa;
- 2) as máscaras de fase e amplitude podem ser salvas em um arquivo que contém os valores de fase e amplitude, em função do comprimento de onda, a serem impostos sobre o espectro do pulso. Neste modo, o *software* do Dazzler monitora um diretório específico procurando estes arquivos, e quando os

encontra, implementa-os no pulso, e espera a escrita de novos arquivos para serem implementados sequencialmente.

O segundo modo de operação permite que se elabore um programa que calcule as amplitudes e fase espectrais a serem implementadas e as salve em disco. Assim, o algoritmo genético salva um arquivo com quatro características (genes) por indivíduo (cromossomos). Os quatro genes correspondem as quatros ordens em dispersão que devem ser implementadas pelo Dazzler, ao ler o arquivo, nos pulsos provenientes do oscilador principal. Os quatro genes são as fases lineares, quadrática, cúbica e de quarta ordem, respectivamente.

Os resultados obtidos utilizando-se esse método estão descritos na seção 5.3. É possível observar que tal método é eficaz no controle das características temporal dos pulsos.

Para determinar as características dos pulsos, ou seja, suas amplitudes e fases espectrais e temporais, foi utilizado um FROG que opera no intervalo de 700 nm a 1100 nm, modelo Grenouille 8-20-USB, fabricado pela empresa Swamp Optics^[186].

Dentre as variáveis que se pode otimizar, estão a quantidade de indivíduos na população inicial, o número de características de cada indivíduo (genes), a taxa de mutação e a magnitude da mudança introduzida pela mutação.

4.5 Controle do tamanho de nanopartículas com pulsos ultracurtos

Neste trabalho irradiamos soluções de nanopartículas metálicas com pulsos laser ultracurtos para modificar sua geometria (tamanho e forma). Soluções de nanopartículas utilizadas para as medições realizadas ao longo deste trabalho foram obtidas utilizando nitrato de prata, Agar e água Mili Q.

Utilizando-se de uma balança de precisão, foram pesados 29,95 mg de nitrato de prata e 250 mg de Agar. Essas duas amostras, que inicialmente encontram-se em forma de pó, foram misturadas utilizando-se 100 ml de água Mili Q. Uma vez dissolvidas as amostras em água, a solução resultante foi irradiada por 1 minuto utilizando-se uma fonte de luz halogênia, de Xenônio, com 4500 W de potência.

A Figura 26 mostra o arranjo experimental, no qual se utilizou o laser para a irradiação de cubetas contendo soluções de nanopartículas. É possível observar a coloração avermelhada da solução contendo nanopartículas de prata.

Figura 26 – Irradiação da solução de nanopartículas.

Foram utilizadas cubetas de 1cm de caminho óptico contendo 1,5 ml de soluções de nanopartículas de prata a serem irradiadas pelo feixe laser proveniente do amplificador Odin. Os pulsos foram focalizados nas soluções de nanopartículas por uma lente convergente de comprimento focal igual a 20 mm. A irradiação foi realizada por um tempo de 10 minutos por amostra, em um total de 8 amostras. Foram utilizados pulsos com durações de 40 fs, 70 fs, 90 fs, 128 fs, 150 fs, 180 fs, 200 fs e 246 fs. As cubetas

foram colocadas em um estágio de translação controlado por computador, para seu deslocamento, pois uma vez irradiadas, as amostras eram transladadas horizontalmente para a posição de medida, onde estavam alinhados uma fonte de luz halogênia com fibra óptica acoplada (Ocean Optics HL – 2000) e um espectrômetro (Newport OSM 400 UV / VIS) para a aquisição de seus espectros de absorção, a partir dos quais são obtidas as características geométricas das nanopartículas.

Após as irradiações foram obtidas micrografias por um microscópio eletrônico de transmissão LEO 906E (Zeiss^[187], Alemanha), sendo as imagens capturadas pela câmera Megaview III^[188] e processadas pelo software TEM^[189] (Universal TEM Imaging Platform, Olympus Soft Imaging Solutions GMBh, Alemanha).

Foi realizado um experimento que teve por objetivo estudar modificações de características dimensionais de nanopartículas presentes em uma solução que é irradiada por pulsos ultracurtos com diferentes durações temporais^[190]. Trata-se da sequência de um trabalho já realizado pelo nosso grupo, no qual as condições ótimas de energia de pulso e tempo de irradiação foram determinadas para controlar o tamanho, quantidade e distribuição de nanopartículas. A descrição dos resultados referentes a este experimento encontra-se na seção 5.4 deste texto.

As durações temporais dos pulsos foram determinadas pelo Dazzler, através do controle da dispersão de segunda ordem, modificando assim a distribuição temporal de energia incidente sobre as nanopartículas.

Os espectros de absorção medidos decorrem das fortes ressonâncias de plásmon de superfície presentes nas nanopartículas de prata ^[60, 67, 68], já descritas na seção 3.1.

4.6 Síntese de nanopartículas através de irradiação por pulsos ultracurtos em um circuito microfluídico utilizando algoritmo genético.

Este trabalho foi possível de ser realizado pela utilização de circuitos microfluídicos^[161-164]. Isso se deve às suas características de tamanho, que permitem a utilização de uma quantidade extremamente pequena de amostras a ser utilizada durante os experimentos e um número muito grande de medidas, que podem ser feitas em um intervalo de tempo muito inferior ao caso da utilização das técnicas comuns, que utilizam cubetas de cerca de 1 cm de caminho óptico e aproximadamente 1,5 ml de amostra por irradiação.

Para o controle da síntese de nanopartículas com algoritmo genético, foi desenvolvido e montado nos laboratórios do CLA um arranjo experimental com um circuito microfluídico. Optou-se por esta configuração uma vez que diminutos volumes de solução de nanopartículas de prata podem ser rapidamente irradiados pelos pulsos ultracurtos e ter seu espectro de absorção medido num tempo curto, e o volume total de solução de nanopartículas utilizado é pequeno. Estas características possibilitam a utilização de um algoritmo genético, que necessita de várias gerações com vários indivíduos (soluções de nanopartículas irradiadas por laser).

Assim, foi desenhado um circuito microfluídico, ilustrado na Figura 27. Este é composto por três canais acoplados a um reservatório de 3 mm de diâmetro e 100 μ m de profundidade. Destes canais, dois são de injeção de líquido e um de descarte, sendo suas larguras e profundidades iguais a 100 μ m. Optou-se por um circuito microfluídico com este desenho devido à facilidade de construção e simplicidade de utilização, já que dispunha-se de um translador controlado por computador para mover o circuito microfluídico entre as posições de medida e de irradiação da amostra. Sem o translador,

seria necessário construir um circuito microfluídico com dois reservatórios, um de irradiação e outro de medida. Com o translador pode-se utilizar apenas um reservatório, pois este (poço) pode ser utilizado para a irradiação e transladado para a posição de medida, onde está localizado o aparato construído para esta função.

Figura 27 – Esquema do microcanal ilustrando os canais de entrada, o reservatório onde são realizadas as irradiações e as medições e o canal de descarte das amostras já irradiadas e medidas.

O circuito microfluídico foi então usinado em um substrato de vidro BK7 por pulsos ultracurtos de um sistema CPA de Ti:Safira (oscilador principal Rainbow e amplificador Femtopower Compact Pro HR/HP) disponível em nosso laboratório, e uma central de processamento de materiais por pulsos ultracurtos com CAD/CAM desenvolvida no Centro de Lasers e Aplicações do IPEN.

Uma vez gravado o circuito microfluídico no vidro, montou-se uma sequência de camadas de vidro BK7 e PDMS que teve por objetivo fechar e vedar o circuito

microfluídico para que este pudesse ser utilizado nos experimentos (Figura 28). Suas conexões foram construídas utilizando-se pequenos tubos metálicos e mangueiras de silicone, para que a solução de nanopartículas fosse bombeada para o reservatório de irradiação e medição.

É importante observar a necessidade de manter os canais e reservatório sempre livres de impurezas para não ocorrer o entupimento do circuito microfluídico. Para isto, higieniza-se o circuito microfluídico após a realização de uma sequência de medidas, ou seja, um experimento com centenas de medições. Este trabalho foi realizado com auxílio de equipamentos de ultrassom, para evitar o acúmulo de “borra” de nanopartículas no interior do dispositivo.

Figura 28 – Esquema de composição, em camadas, do dispositivo microfluídico utilizado nos experimentos. Sequência de camadas de vidro e polímero para a vedação do circuito microfluídico.

Os fluxos através dos canais de injeção são controlados por um sistema de bombeamento hidráulico desenvolvido no nosso grupo. Este circuito hidráulico, mostrado na Figura 29, contém seringas cujos êmbolos são acionados por motores de passo, controlados por um microcontrolador, comandado por um software desenvolvido em LabView. Este software permite que se estabeleça o volume de solução bombeado por

cada seringa e seu fluxo. Em outras palavras, pode-se controlar o volume de líquido bombeado e a velocidade com a qual tal volume é bombeado, evitando-se a formação de bolhas no interior do dispositivo microfluídico.

Figura 29 – Bomba de seringa utilizada nos experimentos utilizando nanopartículas.

O arranjo hidráulico completo é mostrado na Figura 30.

Figura 30 – Arranjo experimental utilizado para medições de nanopartículas com a utilização de algoritmo genético e canal microfluídico.

Para a realização dos experimentos controlados pelo algoritmo genético, foi montado um arranjo experimental de irradiação e medição do espectro de absorção das nanopartículas irradiadas

Para a medida dos espectros de absorção das soluções de nanopartículas irradiadas foi montado um módulo de medida do espectro de absorção resultante das ressonâncias de plásmons. Este módulo, esquematizado na Figura 31, é composto por uma fonte de luz, estabilizada da Ocean Optics, modelo HL-2000, acoplada a uma fibra de 400 μm . Na saída da fibra acoplou-se um colimador e, em seguida, uma lente convergente plano-convexa de 25,4 mm de distância focal (Newport, KPX076), que focaliza o feixe, fazendo com que seu diâmetro sobre o reservatório seja igual ao deste. Este casamento de tamanhos é importante, pois se o diâmetro do feixe de luz branca for maior que o do reservatório, o sinal de absorção é mascarado pelo sinal de luz branca proveniente da região externa ao reservatório, que não tem solução de nanopartículas, com consequente aumento da razão ruído/sinal. Após esta primeira lente insere-se o microcanal para medida e, após o microcanal, repete-se a sequência com uma lente convergente de foco 38,10 mm (Newport, KPX079) para coleção da luz transmitida pela amostra, colimador e fibra de 400 μm . Esta última fibra leva o sinal de absorção até o espectrômetro (Thorlabs, CCS200) que, por sua vez, transmite o sinal ao computador.

Figura 31 – Módulo de medição das absorções das nanopartículas de prata.

Para a descrição da dinâmica do experimento, um esquema do sistema completo é mostrado na Figura 32.

É gerada uma população inicial de cromossomos aleatórios definindo os pulsos que a serem implementados pelo Dazzler. O algoritmo genético, então, envia o comando para a bomba hidráulica injetar a solução de nanopartículas no reservatório do circuito microfluídico, que já estava posicionado na região de irradiação, posição 1 na Figura 32. Este circuito é montado sobre um estágio de translação controlado pelo Algoritmo Genético.

Após a bomba injetar nanopartículas, o algoritmo genético comanda o Dazzler para implementar o pulso correspondente ao primeiro cromossomo. Os pulsos amplificados conformados pelo Dazzler são focalizados por uma lente de foco 125 mm

sobre o reservatório do circuito microfluídico na posição 1 da Figura 32 para irradiar a solução de nanopartículas. Neste momento inicia-se a irradiação das nanopartículas.

Figura 32 – Esquema ilustrando a dinâmica do experimento para controle das características de nanopartículas de prata. O circuito microfluídico contendo nanopartículas é irradiado na posição 1 e tem seu espectro de absorção medido na posição 2.

O Algoritmo Genético controla o tempo de irradiação, e ao findar este envia um sinal ao Dazzler para que não difracte nenhum pulso, e assim não há amplificação e a solução deixa de ser irradiada. Uma vez irradiadas as nanopartículas, o algoritmo genético comanda o translador a mover o circuito microfluídico para a posição de medida de absorção óptica (posição 2 da Figura 32), e então o algoritmo genético coleta o espectro de absorção da solução de nanopartículas de prata. Neste momento é calculado o custo. O custo é dado pelo centro de massa do espectro de absorção segundo a expressão:

$$Cm = \frac{\sum_i I_i \cdot \lambda_i}{\sum_i I_i}$$

onde I_i representa a intensidade e λ_i o comprimento de onda do i -ésimo ponto do espectro de absorção medido.

Depois de obtido o custo, a solução irradiada é expulsa do reservatório por um fluxo de água injetado pelo segundo microcanal, e uma nova solução não-irradiada de nanopartículas é injetada no reservatório, através do primeiro microcanal, para ser irradiada por um novo indivíduo (pulso curto conformado pela fase representada em um cromossomo). Este processo é repetido para todos os indivíduos de uma geração e os melhores cromossomos, que produzem os menores custos, são selecionados pelo Algoritmo Genético para a geração seguinte, e este processo se repete até que o custo atinja a condição de parada.

Após calcular o custo, o algoritmo genético comanda o motor de passo para mover o circuito microfluídico novamente para a posição de irradiação, repetindo-se este procedimento de irradiação e medição para todos os cromossomos da primeira geração.

Devido ao pico do espectros de absorção das nanopartículas localizar-se próximo a 400 nm, região de baixa irradiância da fonte de luz branca, observou-se uma grande razão ruído/sinal, que dificulta a determinação do centro do pico de absorção. Em função disso, foi montado um segundo sistema de iluminação para as medidas dos espectros de absorção das nanopartículas contendo um diodo com comprimento de onda central na região do azul, como esquematizado na Figura 33. Dessa forma, pôde-se aumentar a intensidade da luz na região espectral do azul para obter espectros de absorção com melhor razão sinal/ruído nesta região, que coincide com o pico de absorção das nanopartículas de Ag.

Figura 33 – Diodo montado em conjunto com uma fonte de luz branca.

Neste sistema foi utilizada uma fibra óptica em “Y”, na qual a luz do diodo e da fonte de luz branca são combinada em um único feixe, que ilumina o reservatório do circuito microfluídico com o espectro mostrado na Figura 34.

Figura 34 – Fonte de luz composta pela fonte de luz Ocean Optics e LED, aumentando o sinal na região coincidente com o pico de absorção das nanopartículas de prata.

5. Resultados

5.1 Caracterização do Dazzler

Foi realizada uma caracterização do sistema após a inserção do Dazzler. Além disso, testou-se a implementação de componentes de fase, para compensar as fases residuais presentes nos pulsos provenientes do sistema. Deste modo, buscou-se a minimização da largura temporal à meia altura dos pulsos. Em um segundo momento, testou-se a inserção de componentes de fase com o objetivo de criar dois pulsos separados por 120 fs. Esses testes e caracterizações iniciais foram importantes para se conhecer as características do Dazzler e sua operação, além de se obter informações prévias sobre as fases residuais presentes no sistema, em decorrência da propagação dos pulsos por meios que introduzem dispersão positiva, como o ar e componentes ópticos do próprio laser.

A Figura 35 apresenta o espectro e o perfil temporal do oscilador principal e suas componentes de fase medidas pelo FROG^[186], que são mostradas utilizando-se os gráficos fornecidos pelo software do equipamento^[191]. Já Figura 36 mostra o traço de FROG medido para o oscilador principal.

As medidas revelaram uma duração FWHM de 59,3 fs e uma largura espectral FWHM de 27,8 nm, como mostrado na Tabela 3. Esses valores implicam em um produto da duração pela largura de banda, TBP (Time-bandwidth product), igual a 0,764, portanto, muito superior ao valor de 0,315 definido para um pulso com perfil de secante hiperbólica limitado por transformada. Isso demonstra que o pulso encontra-se alongado temporalmente e, portanto, não é limitado por Transformada de Fourier. A Figura 35 a) mostra que o perfil de fase medido é quadrático, demonstrando que este pulso possui uma componente de fase que o alonga temporalmente.

Figura 35 – a) Espectro do Oscilador Principal Mira e suas componentes de fase; b) seu perfil temporal e componentes de fase.

Figura 36 – Traço de FROG medido na saída do oscilador principal.

Tabela 3 - Largura espectral e duração temporal do oscilador principal medidos pelo FROG.

Resultados do FROG	
Duração Temporal (FWHM)	59.3 fs
Largura Espectral (FWHM)	27.8 nm
Autocorrelação (FWHM)	81,7 fs
FWHM TBP	0.764
RMS TBP	0,833
Erro do FROG	0,01029
Chirp espacial	0.00044

Após a determinação da duração dos pulsos provenientes do oscilador principal, introduziu-se o Dazzler no caminho do feixe, com o objetivo de encurtar temporalmente os pulsos. Isto foi realizado pela introdução de componentes de fase de segunda ordem para minimizar a dispersão positiva introduzida nos pulsos por componentes ópticos do laser e pelo caminho óptico percorrido através do ar.

A Figura 37 “a” exibe a resposta de amplitude do filtro espectral criado pelo Dazzler no interior do cristal de TeO₂. A parte “b”) da figura mostra a onda acústica calculada, que deve estar no cristal acústico no momento em que o pulso ultracurto o atravessa, e a parte “c” apresenta a evolução temporal do sinal acústico enviado para o transdutor piezoelétrico para a implementação da onda acústica, considerando perdas ao longo da sua propagação no interior do cristal.

Figura 37 – Visualização da tela do software de controle do Dazzler, onde foi introduzida uma componente de fase de segunda ordem, com o objetivo de diminuir a duração temporal do pulso que sai do oscilador principal.

Após a introdução do Dazzler no caminho do feixe e a adição de componentes de fase de segunda ordem, observa-se na Figura 38 a diminuição da duração temporal do pulso para 38 fs (FWHM), com largura espectral de 26,4 nm (FWHM) e TBP igual a 0,469. Esse valor medido para o TBP é próximo do valor 0,315 esperado para um pulso com perfil de secante hiperbólica, o que demonstra que o pulso do oscilador principal foi encurtado para uma duração temporal próxima à limitada por transformada, mostrando

que o Dazzler compensa a dispersão introduzida no pulso em sua propagação através de meios transparentes. Esse encurtamento do pulso foi realizado pela introdução de componentes de fase até segunda ordem, e pode-se perceber que a fase entre as componentes espectrais do pulso não é linear, porém é bem menor (0,5 rad dentro da largura do pulso) que a fase residual do espectro do oscilador principal (2 rad dentro da largura do pulso), Figura 35 “a”. Também pode-se observar pela Figura 38, que é possível encurtar mais o pulso compensando fases de ordens superiores à quadrática. Também é mostrado o traço de FROG medido, na Figura 39.

Figura 38 - a) Espectro e fase do pulso encurtado temporalmente pela introdução de fase de segunda ordem com o auxílio do Dazzler; b) seu perfil temporal com 38 fs FWHM e componentes de fase.

Figura 39 – Traço de FROG para o pulso encurtado pelo Dazzler.

A Figura 40 mostra os parâmetros do Dazzler para a geração de dois pulsos separados por 120 fs. Pode-se observar em “a” que o filtro espectral implementado compreende um intervalo de comprimentos de onda entre aproximadamente 760 nm até aproximadamente 850 nm. Esse filtro atua, portanto, em todo o espectro do pulso do oscilador principal, pois este tem um espectro que compreende desde aproximadamente 765 nm até 845 nm (Figura 35).

Figura 40 – Tela do software do Dazzler durante a implementação de dois pulsos separados por 120 fs. Em “a)” observa-se a resposta de amplitude do filtro utilizado pelo Dazzler; em “b)” observa-se a onda acústica teórica no interior do cristal e em “c)”, a onda acústica que realmente foi implementada e que, portanto, difere um pouco da teórica principalmente devido de 3 fatores: correções de amplitude espectral para a resposta analógica do sinal RF; correções temporais opcionais para o padrão de difração acústico; dispersão óptica da birrefringência principal para uma correspondência não linear entre as frequências ópticas e acústicas.

A Figura 41 mostra a interface do FROG, onde observam-se os espectrogramas (medido e recuperado), os perfis recuperados de intensidade e fase temporais (parte “a”) , intensidade e fase espectrais (parte “b”), e a duração temporal e o perfil de fase medidos, mostrando que de fato o Dazzler gera dois pulsos separados por 120fs. O espectro do pulso e sua duração temporal são mostrados com detalhes na Figura 42.

Figura 41 – Tela do software do FROG mostrando as intensidades temporal e espectral do sinal gerado pelo Dazzler. Observam-se: a) 2 pulsos separados por 120 fs e a fase correspondente; b) O sinal correspondente de intensidade e fase no domínio espectral.

Figura 42 – Espectro e duração temporal do pulso modificado pelo Dazzler, correspondentes a dois pulsos separados por 120 fs no domínio temporal.

5.2 Algoritmo Genético no software Mathematica

O Algoritmo Genético desenvolvido em linguagem Mathematica, descrito na seção 4.1 foi utilizado para verificar a dependência do número de gerações, e do tempo total, necessários para a convergência do Algoritmo Genético em função de seus

parâmetros (número de indivíduos, de genes, cruzamento e mutações) em um ambiente puramente computacional. Estes resultados, mostrados nesta seção, serviram para a familiarização com o funcionamento de Algoritmos Genéticos, determinar os melhores métodos de se elaborar as funções de cruzamento, mutação e seleção, além de se conhecer os problemas de convergência e aumentar a eficiência do código.

Figura 43 – Pontos aleatórios (verdes) que se pretendia convergir para os pontos de uma função pré-determinada (azuis).

A Figura 43 mostra um conjunto de pontos gerados aleatoriamente (verdes), os quais se deseja convergir para uma curva de pontos construída a partir de uma função pré-determinada (pontos azuis). Especificamente, é mostrada a diferença relativa normalizada entre as ordenadas da função distribuição pré-definida e as ordenadas dos pontos aleatórios. Além disso, a Figura 43 mostra dois cromossomos. O primeiro cromossomo é o conjunto de 50 genes (pontos ou características) da curva azul, enquanto que o segundo

cromossomo, é o conjunto de 50 genes gerados aleatoriamente, mostrados como pontos em tom verde. Os genes foram criados com valores aleatórios entre -1 e 1.

Gerados alguns cromossomos com genes aleatórios pode-se realizar o cruzamento e as mutações nesses cromossomos. O cruzamento foi realizado em apenas uma posição de cada cromossomo. Desse modo, dois cromossomos cediam uma parte complementar de seus genes ao outro, trocando parte de suas informações. O ponto de cruzamento foi determinado aleatoriamente dentro do comprimento total de genes de cada cromossomo. Porém, para cada par de cromossomos cruzados, esse ponto de cruzamento foi mantido igual, para que ao final do processo de cruzamento, ambos preservassem a quantidade de genes. Como exemplo, no caso em que o ponto de cruzamento está entre os genes 25 e 26 de cada cromossomo, cada cromossomo preserva metade de suas informações, cedendo a outra metade ao outro cromossomo.

A mutação realizou-se pela geração de um número aleatório entre -0,25 e 0,25. Esse número foi somado numa posição aleatória do cromossomo, ou seja, foi sorteado um gene e este teve seu valor acrescido ou diminuído de 0,25.

A Figura 44-a mostra a convergência dos pontos gerados aleatoriamente (em verde) para os pontos da curva pré-determinada. Pode-se ver claramente que os pontos verdes convergiram para os pontos azuis, o que aconteceu em aproximadamente 240 gerações. Figura 44-b mostra a evolução do custo, dado pelo somatório dos quadrados das diferenças entre os pontos aleatórios e os da função conhecida, que é minimizado pelo GA. O critério de parada adotado foi suspender o processo de otimização quando custo ficasse abaixo de 0,05. Observa-se a minimização do custo com o passar das gerações, mostrando a convergência dos pontos, atestando a eficácia do GA para a solução do problema.

Figura 44 – Exemplo de convergência do algoritmo genético concebido no software Mathemática.

5.2.1.1 Dependência com o número de genes por cromossomo

Foi realizado um estudo dos fatores que influenciam na convergência do algoritmo genético.

Primeiro estudou-se a influência do número de genes por cromossomo na quantidade de gerações necessárias para a convergência do algoritmo genético (Figura 45).

Figura 45 – Influência do número de genes, presentes no cromossomo, para a convergência do algoritmo genético.

Essa convergência e as subsequentes foram realizadas a partir de uma condição de parada pré-definida, ou seja, custo inferior a 0,05. Observa-se um crescimento exponencial da quantidade de gerações necessárias para a convergência em função do aumento do número de genes.

5.2.1.2 Influência da população

A Figura 46 mostra a influência do número de indivíduos presentes na população inicial do algoritmo. Observa-se que, dentro das incertezas, o número de indivíduos presentes na população inicial não influencia a convergência do algoritmo genético.

Figura 46 – Influência do número de indivíduos presentes na população inicial do algoritmo.

5.2.1.3 Porcentagem de indivíduos mantidos no processo

A Figura 47 mostra a influência da porcentagem de indivíduos mantidos para a geração seguinte do algoritmo genético.

Esses dados evidenciam a importância de se perpetuar as informações dos indivíduos com os menores custos ao longo das gerações. Desse modo, os genes dos melhores indivíduos devem ser mantidos para a geração seguinte do algoritmo.

Para entender e exemplificar as porcentagens presentes na Figura 47, podemos começar com 10 indivíduos. Neste caso, serão gerados 100 após o cruzamento e a mutação. Pode-se manter os 5 melhores indivíduos da primeira geração, significa que a segunda geração terá 25 indivíduos após os processos de cruzamento e mutação, ou seja, 25% do número de indivíduos da primeira geração.

Figura 47 – Influência da porcentagem de indivíduos mantidos da primeira geração do algoritmo genético. Dados mostram a necessidade de se manter a taxa de sobrevivência em torno de 40% a 50% dos indivíduos para a primeira geração.

Observa-se também pela Figura 47, que a partir de 25% a 35% de permanência de indivíduos para a primeira geração, há uma estabilização do número de gerações necessárias até a convergência do algoritmo genético. Para taxas de sobrevivência superiores a 35%, não há uma diminuição do número de gerações despendidas para a convergência, porém há um aumento do tempo de processamento. Isso ocorre devido ao maior número de informações a serem processadas e utilizadas na próxima geração. Com base nesses dados, definiu-se uma taxa de sobrevivência de 25% dos indivíduos como a ótima para os experimentos de conformação temporal dos pulsos e de modificação de características de nanopartículas.

5.3 Controle da duração de pulsos ultracurtos com Algoritmo Genético

Nesta seção são mostrados os resultados obtidos com a montagem experimental descrita na seção 4.4, na qual o algoritmo genético foi utilizado para encurtar a duração dos pulsos laser ultracurtos amplificados. Estes pulsos saem do amplificador com aproximadamente 400 mW de potência média, sendo então atenuados para 200 mW por um filtro de densidade neutra de $OD = 0,3$. Foram realizadas medidas da dependência do número de gerações necessárias para minimizar a duração dos pulsos em função do número de cromossomos e da magnitude das mutações utilizadas.

Na Figura 48 observa-se um típico ajuste de função realizado sobre o traço de autocorrelação dos pulsos conformados pelo Dazzler. O sinal de autocorrelação medido pelo osciloscópio tem um ruído associado, e para minimizar sua influência no custo, que é a duração do pulso, foi ajustado um traço com a forma de uma de secante hiperbólica ao quadrado à curva de autocorrelação medida (método dos mínimos quadrados). Essa

função foi ajustada por ser semelhante à curva da autocorrelação esperada para os pulsos provenientes desse tipo laser.

Figura 48 – Traço de secante hiperbólica ao quadrado ajustado pelo algoritmo genético aos dados obtidos do osciloscópio, com base nas medidas feitas pelo autocorrelador de tiro único. Em preto os dados do osciloscópio e em vermelho o ajuste realizado sobre esse conjunto de dados. Esse perfil foi escolhido por, como descrito anteriormente, se tratar do perfil temporal dos pulsos provenientes desse tipo de laser.

Um típico resultado observado pelo algoritmo genético no processo de minimização da duração dos pulsos ultracurtos amplificados é mostrado na Figura 49. Após 10 gerações, os pulsos amplificados tem sua duração reduzida para aproximadamente 40 fs e permanece estável pelas 40 gerações seguintes. Neste caso, o critério de parada foi definido visualmente, pois observa-se que não há variações

significativas da duração dos pulsos. Embora esteja claro que isto ocorreu por volta da décima geração, optou-se por aguardar um número maior de gerações, no caso 50, para ter uma maior confiabilidade neste resultado. A duração medida na saída do oscilador principal foi de 59,3 fs (seção 5.1), ou seja, a duração dos pulsos amplificados é inferior à dos pulsos na saída do oscilador principal. O tempo total de experimento foi de aproximadamente 80 minutos. Isto valida a montagem experimental e utilização do algoritmo genético para o controle dos parâmetros dos pulsos amplificados.

Figura 49 – Processo de otimização aplicado na minimização da duração temporal dos pulsos amplificados. Os pulsos foram encurtados para uma duração de aproximadamente 40 fs na saída do amplificador.

5.3.1 Dependência com o número de cromossomos

Como já demonstrado na seção 5.2, torna-se importante otimizar os parâmetros do algoritmo genético para que este se torne eficiente. Sendo assim, mediu-se o número de gerações necessárias para convergências semelhantes às mostradas na Figura 49, em função do número de cromossomos, ou seja, de indivíduos presentes na em cada geração do algoritmo.

Esses resultados para os pulsos amplificados são mostrados na Figura 50. Observa-se que o número de gerações necessárias para que o algoritmo convirja para a solução diminui com o aumento do número de indivíduos no início de cada geração. Isso deve-se ao fato de a quantidade de informações presentes no início de cada geração crescer muito com o aumento do número de cromossomos, uma vez que, estes são compostos por genes.

Como o aumento na quantidade de cromossomos provoca um aumento na quantidade de informação presente em cada geração, e consequentemente a probabilidade de sucesso na obtenção da solução otimizada também aumenta, diminuindo a quantidade de gerações necessárias para a convergência. Porém, é importante observar que o tempo gasto por geração cresce, já que há mais indivíduos e, portanto, mais medidas a serem realizadas por geração. Outra característica interessante observada é a incerteza dos pontos experimentais, que também diminui com o aumento do número de cromossomos, pois a probabilidade de se encontrar a solução ótima em uma quantidade maior de indivíduos é maior. Portanto, o melhor valor a ser utilizado para o número de pais é entre 6 e 8.

Figura 50 – Número de gerações necessárias para encurtar os pulsos para duração aproximada de 36 fs como função do número de cromossomos presentes no início de cada geração do algoritmo genético.

5.3.2 Dependência com a mutação

Outra característica importante para se estudar o comportamento do algoritmo genético é a magnitude da mutação, ou δ de mutação (equação 32), que é a porcentagem máxima de alteração no valor do gene mutado. Essa magnitude é importante por possibilitar a mudança da região do espaço amostral onde ocorre a busca pela solução do processo a ser otimizado. Se o valor de δ cresce, o indivíduo mutado passa a pertencer a uma região mais distante do espaço amostral, quando comparada à posição desse indivíduo antes de ocorrer o processo de mutação. Isso significa que se a melhor solução, ou seja, o mínimo global está distante da região onde se localiza o indivíduo, um maior valor de δ pode facilitar a convergência para a solução do problema, ocorrendo o inverso para o caso de o mínimo global estar próximo. Porém, como não se conhece o mínimo global *a priori*, torna-se impossível saber qual o melhor δ de mutação a ser utilizado sem fazer testes de convergência do algoritmo.

Foram realizadas medidas experimentais para determinar a magnitude de δ utilizando o mesmo procedimento descrito anteriormente para a otimização do número de cromossomos. Nestas medidas utilizou-se 6 cromossomos, pois este é o valor ótimo observado na Figura 50.

Os resultados destes testes são apresentados na Figura 51, onde pode-se observar que o melhor valor para a variação introduzida pela mutação é $\delta=0,3$ (até 30% de modificação). Isto equivale a uma mudança de até 30% no valor dos genes alterados pelo algoritmo genético. Este valor de mutação faz com que um mínimo de gerações seja necessárias para a convergência, tornando o processo mais eficiente. A probabilidade de ocorrência da mutação foi de 10% e a mutação ocorre na matriz composta por todos os genes de todos os pais de uma geração. Os valores do tempo foram obtidos pela média do tempo total corrigido pelo tempo por geração. O tempo por geração é obtido pela multiplicação do número de gerações pela média de tempo medido até a convergência.

Figura 51 – Média de tempo para convergência do algoritmo como função da mudança do δ . São os valores obtidos no processo de minimização da duração temporal dos pulsos laser na saída do amplificador.

5.3.3 Encurtamento temporal dos pulsos laser com o algoritmo genético

Com base nos resultados obtidos, foi realizada uma otimização definitiva com o objetivo de obter um pulso com a mínima duração temporal experimental utilizando o algoritmo genético desenvolvido.

A Figura 52a mostra o espectro dos pulsos na saída do oscilador principal com 27,8 nm, e o pulso limitado por transformada de Fourier calculado a partir deste espectro, com 31 fs de duração. Após a amplificação, a largura de banda do pulso é reduzida para 25 nm e a duração do pulso limitado por transformada cresce para 38,5 fs, como mostrado na Figura 53.

Figura 52 – a) espectro dos pulsos na saída do oscilador principal; b) pulso limitado por transformada de Fourier calculado a partir do espectro mostrado em a).

Figura 53 – a) espectro dos pulsos na saída do amplificador; b) pulso limitado por transformada de Fourier calculado a partir do espectro mostrado em a).

Com base nesses dados utilizou-se o algoritmo para encurtar os pulsos amplificados para uma duração próxima à limitada por transformada (38,5 fs).

Como parâmetros de entrada para o algoritmo genético, foram utilizados 10% de taxa de mutação, ou seja, até 10% dos genes presentes em cada geração sofrerão mutação. Além disso, utilizou-se um $\delta=0,3$, por ser este o valor ponto de mínimo nas otimizações envolvendo δ . Para a população utilizaram-se 8 cromossomos, produzindo 64 indivíduos por geração, com 4 genes por indivíduo.

Após o processo iterativo de 44 gerações, mediu-se no Autocorrelador de pulso único uma duração temporal final de 37 fs (Figura 54), o que corresponde a uma diferença de 5% em relação ao valor calculado para o pulso limitado por transformada. O valor é menor do que o do pulso limitado por transformada calculado porque existem incertezas nas medidas experimentais temporais e espectrais.

Figura 54 – Traço de autocorrelação: a) medida experimental; b) ajuste; c) resíduos; d) medida experimental e ajuste sobrepostos.

A Figura 55 mostra a interface do software do Dazzler, onde se pode observar a melhor condição encontrada para o processo de encurtamento temporal dos pulsos. Esta condição de duração mínima corresponde a dispersões de 2^a, 3^a e 4^a ordem com valores de 6700 fs², 36812 fs³ e 90432 fs⁴, respectivamente.

Figura 55 – interface do Dazzler mostrando a melhor condição encontrada pelo algoritmo genético para encurtar os pulsos laser já amplificados, ou seja, após a saída do Odin. Deve-se observar as 4 caixas em verde, onde constam os valores de atraso, segunda, terceira e quarta ordens obtidas.

Uma vez otimizado um processo, é interessante obter-se mais informações quanto às características de amplitude e fase dos pulsos. Para isto, os pulsos finais foram medidos pelo FROG, que forneceu suas amplitudes e fases espectrais e temporais.

O valor da duração temporal determinado pela medida com o FROG foi de 34 fs, como mostrado na Tabela 4. Esse valor encontra-se próximo do valor calculado para o pulso limitado por Transformada de Fourier na saída do Amplificador, de 38 fs.

Tabela 4 - Paineis de resultados do Frog mostrando a duração temporal dos pulsos.

Resultados do FROG	
Duração Temporal (FWHM)	33,4 fs
Largura Espectral (FWHM)	25 nm
Autocorrelação (FWHM)	54,7 fs
FWHM TBP	0.385
RMS TBP	0,746
Erro do FROG	0,00747
Chirp espacial	- 0.00292

Observa-se na Figura 56b que o perfil de fase temporal é linear para os pulsos otimizados pelo algoritmo genético, comprovando sua eficácia no encurtamento dos pulsos. Na Figura 57 mostra-se o traço de FROG medido, correspondente aos dados obtidos na Tabela 4.

Figura 56 –Espectro do amplificador e suas componentes de fase. Medição realizada depois da otimização realizada pelo algoritmo genético.

Figura 57 – Traço de FROG medido. Medição realizada depois da otimização realizada pelo algoritmo genético.

5.4 Modificação de nanopartículas por pulsos ultracurtos

Aqui são apresentados os resultados referentes ao arranjo descrito na seção 4.5.

Em um trabalho prévio, nanopartículas foram criadas e tiveram seus tamanhos reduzidos para aproximadamente 1 nm quando irradiadas durante 5 minutos com 300 μJ de energia^[7]. Os pulsos ultracurtos tinham duração de 30 fs e foram gerados por um laser CPA de Ti:Safira centrado em 785 nm.

No trabalho atual, espectros de absorção de plásmons das amostras irradiadas por pulsos ultracurtos de diferentes durações são mostrados na Figura 58, onde utilizou-se um tempo de irradiação de 10 minutos. Esse tempo de irradiação foi adotado considerando-se resultados anteriores^[9] utilizando-se soluções de nanopartículas de prata, sintetizadas com a utilização do polímero Agar. As nanopartículas de prata tiveram seus tamanhos reduzidos, controlando-se a duração dos pulsos laser utilizados.

Figura 58 – Espectro de absorção para as diferentes durações temporais dos pulsos curtos utilizados.

Na Figura 59a são mostrados os valores medidos dos centros dos picos de absorção das amostras como função da duração temporal dos pulsos. É possível observar o decréscimo da posição dos picos quando a duração dos pulsos é encurtada, demonstrando que a irradiação de nanopartículas de prata por pulsos ultracurtos resulta na diminuição de seus tamanhos. Adicionalmente, quanto mais curtos forem os pulsos, menores são as nanopartículas resultantes.

Na Figura 59b são mostradas as larguras dos espectros de absorção em função das durações dos pulsos. Há um crescimento nas larguras dos espectros quando as durações dos pulsos se elevam, mostrando uma diminuição da distribuição de tamanhos das nanopartículas com o encurtamento dos pulsos.

Figura 59 – a) Posição do máximo de Absorbância para diferentes durações dos pulsos laser utilizados nas medidas; b) Largura do espectro de absorção para as diferentes durações dos pulsos laser utilizados nas medidas.

5.4.1 Microscopias eletrônicas

Procurou-se comprovar a diminuição das dimensões das nanopartículas, observada nos espectros de absorção de plásmons, utilizando-se microscopia eletrônica de transmissão.

As soluções de nanopartículas não irradiada e irradiadas por pulsos de diferentes durações foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão para confirmar os resultados obtidos nas medidas de espectroscopia de absorção.

A Figura 60a mostra a micrografia obtida para a solução de nanopartículas não irradiada por pulsos ultracurtos. A presença de nanopartículas esféricas é evidente, e a Figura 60b mostra a distribuição de diâmetros calculados a partir da micrografia. Os diâmetros são encontrados com o auxílio do software *Image J*^[192]. O software transforma matricialmente a figura, aumentando seu contraste, ou seja, modifica a matriz de escala

de cores, tornando as nanopartículas pretas na foto e o fundo branco. A partir da nova foto já filtrada, o software solicita o valor de escala e contabiliza os diâmetros de todas as nanopartículas presentes no intervalo solicitado, criando uma planilha de dados, que é introduzida no software Origin^[193], onde são plotados os histogramas, calculadas as médias e desvios padrões das nanopartículas. O diâmetro médio encontrado para nanopartículas foi de (17 ± 8) nm.

Figura 60 – a) Microscopia eletrônica de transmissão para o caso da solução de nanopartículas não irradiada pelo laser. b) distribuição dos diâmetros das nanopartículas na solução não irradiada.

As micrografias eletrônicas obtidas para as soluções de nanopartículas irradiadas por pulsos de 246 fs e 39 fs são mostradas nas Figura 61 e Figura 62, respectivamente, juntamente com os histogramas de suas distribuições de diâmetros.

Como pode ser visto na Figura 61, após a irradiação por pulsos de 246 fs durante 10 minutos, o diâmetro médio das nanopartículas foi de (14 ± 7) nm, portanto menor do que o valor encontrado para as nanopartículas não irradiadas pelo laser. Estes resultados também são confirmados na Figura 62, que mostra que as partículas irradiadas por pulsos de 39 fs tiveram seu diâmetro reduzido ainda mais, para (7 ± 4) nm, demonstrando que pulsos laser mais curtos são melhores para se obter nanopartículas menores. Isto confirma

que as nanopartículas são fragmentadas sob ação do laser, e este efeito é mais intenso quanto mais curtos forem os pulsos, além de provar a relação entre os diâmetros das nanopartículas, o estreitamento do espectro de absorção e o deslocamento do pico de absorção desse espectro. A largura do espectro relaciona-se à dispersão de tamanhos das nanopartículas. Além disso, os desvios padrões medidos nos histogramas também diminuem, mostrando que a distribuição de diâmetros das nanopartículas diminui, comprovando os resultados do estreitamento espectral.

Esta é a melhor condição encontrada para minimizar o tamanho das nanopartículas, demonstrando que a conformação espectral, e consequentemente temporal, dos pulsos é uma ótima técnica para controlar a geometria das nanopartículas.

Figura 61 – a) MET (Microscopia Eletrônica de Transmissão) da solução de nanopartículas após 10 minutos de irradiação utilizando pulsos laser de 246 fs centrados em 800 nm. **b)** distribuição de diâmetro das nanopartículas irradiadas por pulsos de 246 fs.

Figura 62 – a) MET para solução de nanopartículas após 10 minutos de irradiação utilizando-se pulsos laser com 39 fs centrados em 800nm. b) distribuição dos diâmetros das nanopartículas irradiadas por pulsos de 39 fs.

5.5 Minimização do tamanho das nanopartículas utilizando o Algoritmo Genético

Nesta seção são apresentados os resultados das irradiações de nanopartículas por pulsos ultracurtos conformados pelo algoritmo genético descritas na seção 4.6.

Nesta etapa do trabalho, buscou-se o controle das características de nanopartículas metálicas através da conformação espectral dos pulsos utilizados para irradiá-las via controle por algoritmo genético. Isto foi possível de ser realizado pela utilização de circuitos microfluídicos. Devido às suas dimensões, estes circuitos permitem a utilização de quantidades extremamente pequenas de amostras que, ao possibilitar que medidas ópticas sejam feitas em intervalos de tempo muito inferiores aos de técnicas tradicionais, resultam na realização de um grande número de medidas em tempos curtos.

Foram realizadas medições utilizando o circuito microfluídico para os processos de otimização utilizando soluções de nanopartículas de prata. Esse experimento teve por objetivo *minimizar* o tamanho das nanopartículas, utilizando-se de um algoritmo genético capaz de fazer centenas de medidas de absorção óptica em um tempo relativamente curto. Como visto nas medidas realizadas para controlar o tamanho das nanopartículas através da conformação temporal dos pulsos, há a necessidade de longos tempos de irradiação

devido ao grande volume (1,5 ml) de solução de nanopartículas. Naquele experimento foram despendidos 10 minutos para a irradiação de cada amostra, o que, num processo automatizado utilizando um algoritmo genético, seria inviável em função do grande número de medidas necessárias, que pode ser de várias centenas.

A grande vantagem da utilização de circuitos microfluídicos se deve ao volume extremamente reduzido de amostra necessário para a realização de uma sequência de irradiação e medida. Desse modo, os 10 minutos que seriam necessários para as medidas em cubetas com volumes macroscópicos são agora reduzidos para poucos segundos, tornando possível a realização de centenas de medidas em poucas horas.

Outra importante vantagem da utilização desta técnica se deve a necessidade de pequenas quantidades totais de amostra para a irradiação e medida. Para as 320 medidas realizadas ao longo das 20 gerações utilizadas em um processo de otimização, que tem por objetivo reduzir o tamanho das nanopartículas, seriam necessários, pelo método tradicional que utiliza cubetas de 1,5 ml, quase ½ litro de amostra de nanopartículas. Trata-se de um grande volume que tornaria inviável a realização do experimento.

Com a utilização do circuito microfluídico, foi utilizado um volume de amostra inferior a 1 ml ao longo de todo o experimento. Isso torna a nova técnica ideal para experimentos onde a amostra a ser irradiada é de difícil obtenção ou de alto custo, pois pode-se realizar diversas medições com pequenos volumes de amostras.

Nas execuções do algoritmo genético para minimização das dimensões das nanopartículas de prata, foram utilizados populações iniciais de 4 cromossomos sendo, portanto, gerados 16 indivíduos por geração após os processos de cruzamento e mutação. Assim, a cada geração, são demandadas 16 irradiações e 16 medidas de espectro de absorção das nanopartículas. Esta é a principal justificativa para a utilização do circuito microfluídico para a realização deste experimento, pois na hipótese da utilização de

cubetas contendo 1,5 ml de nanopartículas, seriam necessários 10 minutos de irradiação por amostra e 160 minutos por geração. Como no experimento em questão foram realizadas por 20 gerações, seriam necessário 3200 minutos (53 horas) apenas para a realização das irradiações, sem considerar os deslocamentos de amostras e medidas de espectros de absorção.

O circuito microfluídico precisou ser lavado frequentemente entre experimentos por um limpador ultrassônico para remover o acúmulo de impurezas, como as próprias nanopartículas, aderidas às superfícies do circuito e do PDMS que o sela.

Um espectro de absorção típico de uma solução de nanopartículas obtido durante o processo de otimização é mostrado na Figura 63, onde se observa a presença de ruído, principalmente na região do pico de absorção em torno de 415 nm. Este ruído, decorrente da pequena amplitude de sinal da lâmpada nessa região, motivou a elaboração de um novo módulo do algoritmo genético, que mediu essas absorções e então, calculou o centro de massa, ou primeiro momento, do espectro de absorção. Desse modo, o sinal que serviu de custo durante as medidas não é simplesmente a posição do pico de absorção, mas o centro de massa do espectro de absorção.

Figura 63 – Espectro de absorção típico obtido durante as medições, mostrando ruído na região de interesse para a medida da posição do pico de absorção. Esse comportamento motivou a elaboração de um novo módulo do algoritmo genético para determinar o centro de massa desse espectro.

A Figura 64 mostra a evolução do custo (posição do pico de absorção), que buscou-se minimizar, levando à diminuição do diâmetro médio das nanopartículas. O gráfico final obtido para a otimização mostra a diminuição da posição do pico de absorção. Neste gráfico é possível observar a diminuição do valor do centro de massa obtido pelo algoritmo genético ao longo de 20 gerações de otimização, sendo 16 medições por geração, num total de 320 medições realizadas em aproximadamente 1,5 horas, utilizando aproximadamente 0,23 ml de amostra de nanopartículas. Este volume total foi estimado considerando apenas o volume do reservatório do circuito microfluídico, cujo raio e profundidade são 1,5 mm e 100 μ m, respectivamente.

É possível observar um comportamento inesperado na Figura 64. O valor do custo, que neste caso é a posição do centro de massa do espectro de absorção, cresce inicialmente quando deveria decrescer desde a primeira geração. Esse comportamento se deve à razão sinal/ruído do espectro de absorção da amostra de nanopartículas. Isto em decorrência de alguns fatores, dentre eles a baixa intensidade da fonte de luz da Ocean Optics na região do pico de absorção das nanopartículas de prata, aumentando o ruído no espectro de absorção na região próxima a 400 nm. Além da lâmpada ter baixa intensidade nesta região do espectro, o canal microfluídico têm transparência reduzida, atenuando o espectro da lâmpada como um todo, quando este o atravessa.

Outro problema enfrentado durante as medições ocorre pelo acúmulo de nanopartículas de prata na superfície do PDMS que recobre o canal microfluídico. Estas nanopartículas se acumulam na forma de “borra”, dificultando a medição do espectro de absorção das nanopartículas com o passar das gerações. Desse modo, as nanopartículas aderidas ao PDMS acabam sendo irradiadas por várias gerações tendo seu espectro de absorção sobreposto ao das nanopartículas que são irradiadas pela primeira vez. O

resultado final é o aumento inicial do centro de massa em decorrência da incerteza da medida e depois a diminuição do centro de massa devido à sobreposição dos espectros de absorção das nanopartículas não irradiadas com o das irradiadas por várias gerações.

Figura 64 – Evolução da posição do centro do pico do espectro de absorção da solução de nanopartículas em função do número da geração.

A Figura 65 mostra microscopias eletrônicas correspondentes às soluções de nanopartículas de prata inicial, não irradiada por pulsos ultracurtos, e a solução com dimensões minimizadas pelo algoritmo genético. Comparando esta micrografias, confirma-se a diminuição do diâmetro médio das nanopartículas de prata presentes na solução após a irradiação por pulsos ultracurtos conformado pelo algoritmo genético.

Figura 65 – Microscopias correspondentes ao experimento de diminuição do tamanho das nanopartículas utilizando-se Dazzler e algoritmo genético.

Observa-se pela Figura 62 e pela Figura 65 “b”, que as nanopartículas irradiadas por pulsos de 39 fs têm diâmetro médio aproximadamente 30% menor que das nanopartículas minimizadas com a utilização do algoritmo genético. Porém, o desvio padrão do diâmetro médio das nanopartículas irradiadas pelos pulsos de 39 fs é bem maior do que no segundo caso, quando foi utilizado algoritmo genético. Além disso, as micrografias vistas na Figura 65 mostram uma quantidade reduzida de nanopartículas, e mesmo assim têm um desvio padrão proporcionalmente menor que no caso com muitas nanopartículas mostrado na Figura 62.

Une-se aos fatos citados, o comportamento mostrado na Figura 60, na Figura 61 e na Figura 62. Como já dito o desvio padrão diminui com o estreitamento do espectro de absorção das nanopartículas irradiadas, mostrando a uniformização de seus diâmetros em torno do valor médio. Portanto, pode-se dizer que os valores encontrados para o diâmetro médio das nanopartículas irradiadas pelos pulsos de 39 fs e no caso do algoritmo genético são aproximadamente iguais.

Os resultados obtidos e mostrados na Figura 64 e na Figura 65 deixam clara a viabilidade do método para o controle do tamanho de nanopartículas metálicas, mais especificamente de prata. Além disso, abre um precedente para novas aplicações de controle de características de amostras líquidas, que antes eram aferidas utilizando-se poucas medições em decorrência da grande quantidade de tempo e amostras necessárias para o processo de irradiação.

O algoritmo genético mostrou-se um método útil na diminuição do tamanho médio dessas nanopartículas e pode ser utilizado para o controle de suas formas, apenas pela mudança do parâmetro de controle do algoritmo ou custo.

6. Conclusões

Com base nos resultados obtidos neste trabalho podemos concluir que lasers de pulsos ultracurtos podem ser utilizados para o controle de características de nanopartículas metálicas, mais especificamente, para o controle das dimensões de nanopartículas de prata.

Para a realização dos experimentos foram desenvolvidos dois algoritmos evolucionários para o controle da duração dos pulsos ultracurtos e para o controle de dimensões de nanopartículas metálicas. Estes algoritmos foram inicialmente elaborados na linguagem Mathematica para se ter o conhecer dificuldades matemáticas e computacionais relativas ao seu desenvolvimento e implementação. Em um momento posterior, após simuladas algumas situações de convergência deste algoritmo, passamos à sua implementação no software LabView, que é ideal para o interfacemento com equipamentos do laboratório. Assim pudemos automatizar os processos de aquisição e interpretação dos dados, além de possibilitar a implementação de um sistema retroalimentado por valores medidos experimentalmente.

O algoritmo genético implementado em LabView possibilitou o controle e encurtamento da duração temporal dos pulsos amplificados. Os resultados experimentais dessa otimização estão condizentes com os valores dos pulsos limitados por transformada.

Também demonstramos ser possível modificar as dimensões de nanopartículas de prata por pulsos ultracurtos, e controlar estas modificações alterando o perfil temporal dos pulsos. Estes experimentos caracterizam a irradiação de nanopartículas por lasers de pulsos ultracurtos como uma importante técnica de controle de características de nanopartículas.

Desenvolvemos e gravamos com laser de pulsos ultracurtos um circuito microfluídico com características especialmente elaboradas para o experimento

envolvendo a minimização das dimensões de nanopartículas de prata por pulsos ultracurtos conformado pelo algoritmo genético.

Montou-se todo o arranjo experimental necessário para o controle de nanopartículas com pulsos ultracurtos. Esse arranjo envolveu a montagem do aparato óptico para o controle dos pulsos, o desenvolvimento do aparato para a irradiação de nanopartículas e determinação de seu espectro de absorção e o dispositivo para deslocamento entre estes equipamentos.

No caso do algoritmo genético elaborado para os experimentos com nanopartículas, utilizou-se o fato os efeitos macroscópicos e microscópicos estão ligados. Desse modo, pôde-se relacionar a absorção óptica da solução coloidal de nanopartículas de prata ao diâmetro médio das mesmas, medido com microscopias eletrônicas. Além disso, pôde-se observar que o pico de absorção das nanopartículas está fortemente relacionado ao diâmetro das nanopartículas, e a largura deste espectro está relacionada à sua distribuição de tamanhos.

É possível, portanto, utilizar-se o algoritmo genético para modificar as dimensões de nanopartículas de prata e a utilização de um dispositivo microfluídico foi imprescindível por permitir a realização de um número grande de medidas com uma pequena quantidade de amostras. Realizou-se diversas irradiações (320) em um curto intervalo de tempo (aproximadamente 1,5 hora).

7. Bibliografia

1. T. Tanaka, P. Decuzzi, M. Cristofanilli, J. H. Sakamoto, E. Tasciotti, F. M. Robertson, and M. Ferrari, "Nanotechnology for breast cancer therapy," *Biomedical Microdevices* **11**, 49-63 (2009).
2. C. N. Lok, C. M. Ho, R. Chen, Q. Y. He, W. Y. Yu, H. Z. Sun, P. K. H. Tam, J. F. Chiu, and C. M. Che, "Proteomic analysis of the mode of antibacterial action of silver nanoparticles," *Journal of Proteome Research* **5**, 916-924 (2006).
3. C. Marambio-Jones and E. M. V. Hoek, "A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment," *Journal of Nanoparticle Research* **12**, 1531-1551.
4. L. Lu, R. W. Y. Sun, R. Chen, C. K. Hui, C. M. Ho, J. M. Luk, G. K. K. Lau, and C. M. Che, "Silver nanoparticles inhibit hepatitis B virus replication," *Antiviral Therapy* **13**, 253-262 (2008).
5. D. Strickland and G. Mourou, "Compression of Amplified Chirped Optical Pulses," *Optics Communications* **56**, 219-221 (1985).
6. L. C. Courrol, F. R. d. O. Silva, and L. Gomes, "A simple method to synthesize silver nanoparticles by photo-reduction," *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **305**, 54-57 (2007).
7. R. A. de Matos, T. d. S. Cordeiro, R. E. Samad, N. D. Vieira, Jr., and L. C. Courrol, "Green synthesis of stable silver nanoparticles using *Euphorbia milii* latex," *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **389**, 134-137.
8. M. Sakamoto, M. Fujistuka, and T. Majima, "Light as a construction tool of metal nanoparticles: Synthesis and mechanism," *Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews* **10**, 33-56 (2009).
9. R. A. de Matos, T. d. S. Cordeiro, R. E. Samad, L. B. Sicchieri, N. D. Vieira Junior, and L. C. Courrol, "Synthesis of silver nanoparticles using agar-agar water solution and femtosecond pulse laser irradiation," *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **423**, 58-62.
10. K. K. R. Datta, B. Srinivasan, H. Balaram, and M. Eswaramoorthy, "Synthesis of agarose-metal/semiconductor nanoparticles having superior bacteriocidal activity and their simple conversion to metal-carbon composites," *Journal of Chemical Sciences* **120**, 579-586 (2008).
11. L. Steinmann, J. Porath, P. Hashemi, and A. Olin, "PREPARATION AND SOME PROPERTIES OF A POLYETHYLENEIMINE-AGAROSE METAL ADSORBENT," *Talanta* **41**, 1707-1713 (1994).
12. K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, "The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment," *Journal of Physical Chemistry B* **107**, 668-677 (2003).
13. J. C. Hulteen, D. A. Treichel, M. T. Smith, M. L. Duval, T. R. Jensen, and R. P. Van Duyne, "Nanosphere lithography: Size-tunable silver nanoparticle and surface cluster arrays," *Journal of Physical Chemistry B* **103**, 3854-3863 (1999).
14. T. R. Jensen, M. D. Malinsky, C. L. Haynes, and R. P. Van Duyne, "Nanosphere lithography: Tunable localized surface plasmon resonance spectra of silver nanoparticles," *Journal of Physical Chemistry B* **104**, 10549-10556 (2000).
15. C. L. Haynes and R. P. Van Duyne, "Nanosphere lithography: A versatile nanofabrication tool for studies of size-dependent nanoparticle optics," *Journal of Physical Chemistry B* **105**, 5599-5611 (2001).

16. M. D. Malinsky, K. L. Kelly, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne, "Nanosphere lithography: Effect of substrate on the localized surface plasmon resonance spectrum of silver nanoparticles," *Journal of Physical Chemistry B* **105**, 2343-2350 (2001).
17. R. P. Van Duyne, "Triangular silver nanoparticles fabricated by nanosphere lithography are ultrasensitive biosensors," *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **223**, U63-U63 (2002).
18. C. L. Haynes and R. P. Van Duyne, "Dichroic optical properties of extended nanostructures fabricated using angle-resolved nanosphere lithography," *Nano Letters* **3**, 939-943 (2003).
19. D. C. Schinca, L. B. Scaffardi, F. A. Videla, G. A. Torchia, P. Moreno, and L. Roso, "Silver-silver oxide core-shell nanoparticles by femtosecond laser ablation: core and shell sizing by extinction spectroscopy," *Journal of Physics D-Applied Physics* **42**, (2009).
20. A. Menendez-Manjon, J. Jakobi, K. Schwabe, J. K. Krauss, and S. Barcikowski, "Mobility of Nanoparticles Generated by Femtosecond Laser Ablation in Liquids and Its Application to Surface Patterning," *Journal of Laser Micro Nanoengineering* **4**, 95-99 (2009).
21. V. K. Sharma, R. A. Yngard, and Y. Lin, "Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities," *Advances in Colloid and Interface Science* **145**, 83-96 (2009).
22. A. R. Tao, S. Habas, and P. Yang, "Shape control of colloidal metal nanocrystals," *Small* **4**, 310-325 (2008).
23. P. S. Nelson, T. Yang, S. R. Kain, T. H. Smith, and B. Perry, "New nickel chelate resins|for purification of poly:amino acid tagged recombinant proteins and in methods for screening for protein function," WO9806739-A; EP935606-A; WO9806739-A1; EP935606-A1; US5962641-A; JP2001506968-W; EP935606-B1; DE69721289-E; ES2195168-T3; JP3946772-B2.
24. L. R. Huang, J. C. Quada, and J. W. Lown, "DESIGN, SYNTHESIS, AND SEQUENCE SELECTIVE DNA CLEAVAGE OF FUNCTIONAL MODELS OF BLEOMYCIN .1. HYBRIDS INCORPORATING A SIMPLE METAL-COMPLEXING MOIETY OF BLEOMYCIN AND LEXITROPSIN CARRIERS," *Bioconjugate Chemistry* **6**, 21-33 (1995).
25. J. P. Urbanski, W. Thies, C. Rhodes, S. Amarasinghe, and T. Thorsen, "Digital microfluidics using soft lithography," *Lab on a Chip* **6**, 96-104 (2006).
26. V. Srinivasan, V. K. Pamula, and R. B. Fair, "Droplet-based microfluidic lab-on-a-chip for glucose detection," *Analytica Chimica Acta* **507**, 145-150 (2004).
27. P. Neuzil, J. Pipper, and T. M. Hsieh, "Disposable real-time microPCR device: lab-on-a-chip at a low cost," *Molecular Biosystems* **2**, 292-298 (2006).
28. T. Baumert, T. Brixner, V. Seyfried, M. Strehle, and G. Gerber, "Femtosecond pulse shaping by an evolutionary algorithm with feedback," *Applied Physics B-Lasers and Optics* **65**, 779-782 (1997).
29. D. Meshulach, D. Yelin, and Y. Silberberg, "Adaptive ultrashort pulse compression and shaping," *Optics Communications* **138**, 345-348 (1997).
30. R. S. Judson and H. Rabitz, "TEACHING LASERS TO CONTROL MOLECULES," *Physical Review Letters* **68**, 1500-1503 (1992).
31. C. J. Bardeen, V. V. Yakovlev, K. R. Wilson, S. D. Carpenter, P. M. Weber, and W. S. Warren, "Feedback quantum control of molecular electronic population transfer," *Chemical Physics Letters* **280**, 151-158 (1997).

32. A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle, and G. Gerber, "Control of chemical reactions by feedback-optimized phase-shaped femtosecond laser pulses," *Science* **282**, 919-922 (1998).
33. T. Brixner, A. Oehrlein, M. Strehle, and G. Gerber, "Feedback-controlled femtosecond pulse shaping," *Applied Physics B-Lasers and Optics* **70**, S119-S124 (2000).
34. M. Mitchell, *An Introduction To Genetic Algorithms*, 5 th ed. (MIT Press, London, 1999).
35. A. M. C. N. R. Rao, A. K. Cheetham, *The Chemistry of Nanomaterials, Synthesis, Properties and Applications* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, 2004), Vol. 1, p. 761.
36. M. Torrell, R. C. Adochite, L. Cunha, N. P. Barradas, E. Alves, M. F. Beaufort, J. P. Riviere, A. Cavaleiro, S. Dosta, and F. Vaz, "Surface Plasmon Resonance Effect on the Optical Properties of TiO₂ Doped by Noble Metals Nanoparticles," *Journal of Nano Research* **18-19**, 177-185.
37. J. C. Riboh, A. J. Haes, A. D. McFarland, C. R. Yonzon, and R. P. Van Duyne, "A nanoscale optical biosensor: Real-time immunoassay in physiological buffer enabled by improved nanoparticle adhesion," *Journal of Physical Chemistry B* **107**, 1772-1780 (2003).
38. W. E. Ford and P. V. Kamat, "PHOTOCHEMISTRY OF 3,4,9,10-PERYLENETETRACARBOXYLIC DIANHYDRIDE DYES .3. SINGLET AND TRIPLET EXCITED-STATE PROPERTIES OF THE BIS(2,5-DI-TERT-BUTYLPHENYL)IMIDE DERIVATIVE," *Journal of Physical Chemistry* **91**, 6373-6380 (1987).
39. J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. C. Shah, J. Zhao, and R. P. Van Duyne, "Biosensing with plasmonic nanosensors," *Nature Materials* **7**, 442-453 (2008).
40. S. E. Skrabalak, L. Au, X. Lu, X. Li, and Y. Xia, "Gold nanocages for cancer detection and treatment," *Nanomedicine* **2**, 657-668 (2007).
41. C. W. Chen, T. Serizawa, and M. Akashi, "Synthesis and characterization of poly (N-isopropylacrylamide)-coated polystyrene microspheres with silver nanoparticles on their surfaces," *Langmuir* **15**, 7998-8006 (1999).
42. I. Matsui, "Nanoparticles for electronic device applications: A brief review," *Journal of Chemical Engineering of Japan* **38**, 535-546 (2005).
43. D. Erickson and D. Q. Li, "Integrated microfluidic devices," *Analytica Chimica Acta* **507**, 11-26 (2004).
44. A. Gunther, S. A. Khan, M. Thalmann, F. Trachsel, and K. F. Jensen, "Transport and reaction in microscale segmented gas-liquid flow," *Lab on a Chip* **4**, 278-286 (2004).
45. A. L. Oldenburg, V. Crecea, S. A. Rinne, R. Rezaeipoor, E. J. Chaney, and S. A. Boppart, "Spectral-domain magnetomotive OCT imaging of magnetic nanoparticle biodistribution - art. no. 684719," in *Coherence Domain Optical Methods and Optical Coherence Tomography in Biomedicine Xii*, J. A. Izatt, J. G. Fujimoto and V. V. Tuchin, eds. (2008), pp. 84719-84719.
46. G. M. Whitesides and A. D. Stroock, "Flexible methods for microfluidics," *Physics Today* **54**, 42-48 (2001).
47. D. Biswas, S. Datta, U. Ganguly, S. C. Pal, and R. Kumar, "EXPRESSION OF VIRULENCE AND ANTIBIOTIC-RESISTANCE IN AN ESCHERICHIA-COLI TRANSCONJUGANT CARRYING A LARGE PLASMID PCAT120 OF SHIGELLA-DYSENTERIAE TYPE-I AND ITS SPONTANEOUS FRAGMENTATIONS," *Folia Microbiologica* **36**, 127-135 (1991).

48. J. Porath, "Gel galactan prodn. substd. by adsorption conductive gps.|useful for isolation of proteins, for affinity chromatography etc," EP55235-A1; EP55235-B1; SE8008950-A; SE449225-B; DE3176157-G.
49. Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, and S. E. Skrabalak, "Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics?," *Angewandte Chemie-International Edition* **48**, 60-103 (2009).
50. C. M. Cobley, S. E. Skrabalak, D. J. Campbell, and Y. Xia, "Shape-Controlled Synthesis of Silver Nanoparticles for Plasmonic and Sensing Applications," *Plasmonics* **4**, 171-179 (2009).
51. D. S. Kilin, O. V. Prezhdo, and Y. Xia, "Shape-controlled synthesis of silver nanoparticles: Ab initio study of preferential surface coordination with citric acid," *Chemical Physics Letters* **458**, 113-116 (2008).
52. B. Wiley, Y. G. Sun, J. Y. Chen, H. Cang, Z. Y. Li, X. D. Li, and Y. N. Xia, "Shape-controlled synthesis of silver and gold nanostructures," *Mrs Bulletin* **30**, 356-361 (2005).
53. J. J. Zhu, S. W. Liu, O. Palchik, Y. Koltypin, and A. Gedanken, "Shape-controlled synthesis of silver nanoparticles by pulse sonoelectrochemical methods," *Langmuir* **16**, 6396-6399 (2000).
54. J. H. Hodak, A. Henglein, and G. V. Hartland, "Photophysics of nanometer sized metal particles: Electron-phonon coupling and coherent excitation of breathing vibrational modes," *Journal of Physical Chemistry B* **104**, 9954-9965 (2000).
55. A. Henglein, "Colloidal nano-particles of semiconductors and metals: Electronic structure and processes," *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics* **101**, 1562-1572 (1997).
56. M. B. Mohamed, V. Volkov, S. Link, and M. A. El-Sayed, "The 'lightning' gold nanorods: fluorescence enhancement of over a million compared to the gold metal," *Chemical Physics Letters* **317**, 517-523 (2000).
57. O. P. Varnavski, M. B. Mohamed, M. A. El-Sayed, and T. Goodson, "Relative enhancement of ultrafast emission in gold nanorods," *Journal of Physical Chemistry B* **107**, 3101-3104 (2003).
58. T. Hirakawa and P. V. Kamat, "Charge separation and catalytic activity of Ag@TiO₂ core-shell composite clusters under UV-irradiation," *Journal of the American Chemical Society* **127**, 3928-3934 (2005).
59. A. Pyatenko, K. Shimokawa, M. Yamaguchi, O. Nishimura, and M. Suzuki, "Synthesis of silver nanoparticles by laser ablation in pure water," *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **79**, 803-806 (2004).
60. A. J. Haes, S. L. Zou, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne, "A nanoscale optical biosensor: The long range distance dependence of the localized surface plasmon resonance of noble metal nanoparticles," *Journal of Physical Chemistry B* **108**, 109-116 (2004).
61. T. S. Ahmadi, S. L. Logunov, and M. A. ElSayed, "Picosecond dynamics of colloidal gold nanoparticles," *Journal of Physical Chemistry* **100**, 8053-8056 (1996).
62. S. L. Logunov, T. S. Ahmadi, M. A. ElSayed, J. T. Khoury, and R. L. Whetten, "Electron dynamics of passivated gold nanocrystals probed by subpicosecond transient absorption spectroscopy," *Journal of Physical Chemistry B* **101**, 3713-3719 (1997).
63. T. S. Ahmadi, S. L. Logunov, and M. A. ElSayed, "Size-dependent electron dynamics of gold nanoparticles," in *Nanostructured Materials: Clusters*,

- Composites, and Thin Films*, V. M. Shalaev and M. Moskovits, eds. (1997), pp. 125-140.
64. T. S. Ahmadi, S. L. Logunov, and M. A. ElSayed, "Size-dependent electron dynamics of gold nanoparticles probed by subpicosecond transient spectroscopy," *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **213**, 266-PHYS (1997).
 65. K. Riehemann, S. W. Schneider, T. A. Luger, B. Godin, M. Ferrari, and H. Fuchs, "Nanomedicine-Challenge and Perspectives," *Angewandte Chemie-International Edition* **48**, 872-897 (2009).
 66. G. Mie, "Articles on the optical characteristics of turbid tubes, especially colloidal metal solutions," *Annalen Der Physik* **25**, 377-445 (1908).
 67. A. Politano and G. Chiarello, "COLLECTIVE ELECTRONIC EXCITATIONS IN SYSTEMS EXHIBITING QUANTUM WELL STATES," *Surface Review and Letters* **16**, 171-190 (2009).
 68. S. Zhu and Y. Fu, "Hybridization of localized surface plasmon resonance-based Au-Ag nanoparticles," *Biomedical Microdevices* **11**, 579-583 (2009).
 69. T. H. Maiman, "Stimulated Optical Radiation in Ruby," *Nature* **187**, 493-494 (1960).
 70. F. J. McClung and R. W. Hellwarth, "Giant Optical Pulsations from Ruby," *Journal of Applied Physics* **33**, 828-& (1962).
 71. L. E. Hargrove, R. L. Fork, and M. A. Pollack, "Locking of He-Ne Laser Modes Induced by Synchronous Intracavity Modulation (Diffraction by Phonons in Crystals E)," *Applied Physics Letters* **5**, 4-& (1964).
 72. Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics* (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1984).
 73. T. Brabec, P. F. Curley, C. Spielmann, E. Wintner, and A. J. Schmidt, "Hard-Aperture Kerr-Lens Mode-Locking," *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics* **10**, 1029-1034 (1993).
 74. G. R. Fowles, *Introduction to Modern Optics*, 2nd ed. (Dover Publications, Inc., New York, 1989).
 75. G. A. Mourou and D. Umstadter, "Extreme light," *Scientific American* **286**, 80-86 (2002).
 76. M. D. Perry, D. Pennington, B. C. Stuart, G. Tietbohl, J. A. Britten, C. Brown, S. Herman, B. Golick, M. Kartz, J. Miller, H. T. Powell, M. Vergino, and V. Yanovsky, "Petawatt laser pulses," *Optics Letters* **24**, 160-162 (1999).
 77. "<http://www-lmj.cea.fr/html/cea.htm>", retrieved.
 78. <https://lasers.llnl.gov/>, "<https://lasers.llnl.gov/>."
 79. <http://www.scitech.ac.uk/About/find/RAL/introduction.aspx>.
 80. <http://www.mbi-berlin.de/>, retrieved.
 81. http://www.ile.osaka-u.ac.jp/index_e.html.
 82. V. V. Kulagin, M. S. Hur, and H. Suk, "Attosecond relativistic electron beam by using an ultrashort laser pulse and a thin plasma layer," *Journal of the Korean Physical Society* **50**, 1471-1476 (2007).
 83. E. S. Kim, "Beam dynamics in a linear accelerator for generations of short electron beams and femtosecond hard X-ray pulses," *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers* **46**, 7945-7951 (2007).
 84. <http://www.hiper-laser.org/>.

85. C. J. Bardeen, V. V. Yakovlev, J. A. Squier, K. R. Wilson, S. D. Carpenter, and P. M. Weber, "Effect of pulse shape on the efficiency of multiphoton processes: Implications for biological microscopy," *Journal of Biomedical Optics* **4**, 362-367 (1999).
86. T. Ye, G. Yurtsever, M. Fischer, J. D. Simon, and W. S. Warren, "Imaging melanin by two-photon absorption microscopy - art. no. 60891X," *Multiphoton Microscopy in the Biomedical Sciences VI* **6089**, X891-X891 (2006).
87. W. S. Warren, "Femtosecond pulse shaping for biological imaging," *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **227**, 168-PHYS (2004).
88. J. Serbin, T. Bauer, C. Fallnich, A. Kasenbacher, and W. H. Arnold, "Femtosecond lasers as novel tool in dental surgery," *Applied Surface Science* **197**, PII S0169-4332(0102)00402-00406 (2002).
89. F. Dausinger, "Femtosecond pulses for medicine and production technology - Overview of a German National Project," *Second International Symposium on Laser Precision Microfabrication* **4426**, 9-16 (2002).
90. H. Kuroda, R. A. Ganeev, T. Ozaki, T. Kanai, and A. Ishizawa, "New trend of development of X-ray lasers and possible applications in biomedical physics and chemistry," *Proceedings of the 14th World Congress of the International Society for Laser Surgery and Medicine* 131-136 (2001).
91. S. P. Leary, C. Y. Liu, and M. L. I. Apuzzo, "Toward the emergence of nanoneurosurgery: Part III - Nanomedicine: Targeted nanotherapy, nanosurgery, and progress toward the realization of nanoneurosurgery," *Neurosurgery* **58**, 1009-1025 (2006).
92. J. R. Gord, T. R. Meyer, and S. Roy, "Applications of Ultrafast Lasers for Optical Measurements in Combusting Flows," *Annual Review of Analytical Chemistry* **1**, 663-687 (2008).
93. V. V. Lozovoy, X. Zhu, T. C. Gunaratne, D. A. Harris, J. C. Shane, and M. Dantus, "Control of molecular fragmentation using shaped femtosecond pulses," *Journal of Physical Chemistry A* **112**, 3789-3812 (2008).
94. A. Materny, P. Cong, J. L. Herek, and A. H. Zewail, "Femtosecond control of an elementary unimolecular reaction from the transition-state region," *Femtochemistry* 356-359 (1996).
95. A. Materny, J. L. Herek, P. Cong, and A. H. Zewail, "FEMTOSECOND REAL-TIME PROBING OF REACTIONS .16. DISSOCIATION WITH INTENSE PULSES," *Journal of Physical Chemistry* **98**, 3352-3360 (1994).
96. J. Savolainen, N. Dijkhuizen, R. Fanciulli, P. A. Liddell, D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, J. Hauer, T. Buckup, M. Motzkus, and J. L. Herek, "Ultrafast energy transfer dynamics of a bioinspired dyad molecule," *Journal of Physical Chemistry B* **112**, 2678-2685 (2008).
97. N. Barsch, K. Korber, A. Ostendorf, and K. H. Tonshoff, "Ablation and cutting of planar silicon devices using femtosecond laser pulses," *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **77**, 237-242 (2003).
98. A. Ostendorf, T. Bauer, F. Korte, J. Howorth, C. Momma, N. Rizvi, F. Saviot, and F. Salin, "Development of an industrial femtosecondlaser micro-machining system," *Commercial and Biomedical Applications of Ultrafast and Free-Electron Lasers* **4633**, 128-135 (2002).
99. A. Ben-Yakar and R. L. Byer, "Femtosecond laser machining of fluidic microchannels for miniaturized bioanalytical systems," *Photon Processing in Microelectronics and Photonics* **4637**, 212-217 (2002).

100. H. Niikura and P. B. Corkum, "Attosecond and Angstrom science," *Advances in Atomic Molecular and Optical Physics*, Vol 54 **54**, 511-548 (2007).
101. Y. Nomura, R. Horlein, P. Tzallas, B. Dromey, S. Rykovanov, Z. Major, J. Osterhoff, S. Karsch, L. Veisz, M. Zepf, D. Charalambidis, F. Krausz, and G. D. Tsakiris, "Attosecond phase locking of harmonics emitted from laser-produced plasmas," *Nature Physics* **5**, 124-128 (2009).
102. A. S. Pirozhkov, S. V. Bulanov, T. Z. Esirkepov, M. Mori, A. Sagisaka, and H. Daido, "Attosecond pulse generation in the relativistic regime of the laser-foil interaction: The sliding mirror model," *Physics of Plasmas* **13**, (2006).
103. J. Levesque and P. B. Corkum, "Attosecond science and technology," *Canadian Journal of Physics* **84**, 1-18 (2006).
104. P. B. Corkum and F. Krausz, "Attosecond science," *Nature Physics* **3**, 381-387 (2007).
105. P. Agostini, M. V. Fedorov, and G. G. Paulus, "Special issue: Attosecond science and technology," *Laser Physics* **15**, (2005).
106. C. Varin and M. Piche, "Attosecond electron pulses from multiterawatt transverse magnetic laser beams - art. no. 634344," *Photonics North 2006, Pts 1 and 2* **6343**, 34344-34344 (2006).
107. M. Nisoli and G. Sansone, "New frontiers in attosecond science," *Progress in Quantum Electronics* **33**, 17-59 (2009).
108. N. M. Naumova, J. A. Nees, E. P. Power, and G. A. Mourou, "Attosecond phenomena in the relativistic lambda(3) regime," *Laser Physics* **15**, 832-837 (2005).
109. N. M. Naumova, J. A. Nees, and G. A. Mourou, "Relativistic attosecond physics," *Physics of Plasmas* **12**, (2005).
110. N. Naumova, I. Sokolov, J. Nees, A. Maksimchuk, V. Yanovsky, and G. Mourou, "Attosecond electron bunches," *Physical Review Letters* **93**, (2004).
111. N. Naumova, J. Nees, and G. Mourou, "Efficient attosecond phenomena in the relativistic lambda(3) regime," *Superstrong Fields in Plasmas* **827**, 65-73 (2006).
112. "http://www.extreme-light-infrastructure.eu/High-field_5_2.php."
113. E. P. Ippen, "Principles of Passive-Mode Locking," *Applied Physics B-Lasers and Optics* **58**, 159-170 (1994).
114. D. E. Spence, P. N. Kean, and W. Sibbett, "60-Fsec Pulse Generation from a Self-Mode-Locked Ti-Sapphire Laser," *Optics Letters* **16**, 42-44 (1991).
115. T. Brabec, C. Spielmann, P. F. Curley, and F. Krausz, "Kerr Lens Mode-Locking," *Optics Letters* **17**, 1292-1294 (1992).
116. D. R. Heatley, A. M. Dunlop, and W. J. Firth, "Kerr Lens Effects in a Ring Resonator with an Aperture - Mode-Locking and Unidirectional Operation," *Optics Letters* **18**, 170-172 (1993).
117. P. N. Butcher and D. Cotter, *The Elements of Nonlinear Optics*, Cambridge Studies in Modern Optics: 9 (Cambridge University Press, 1990).
118. J. Herrmann, "Theory of Kerr-Lens Mode-Locking - Role of Self-Focusing and Radially Varying Gain," *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics* **11**, 498-512 (1994).
119. D. K. Negus, L. Spinelli, N. Goldblatt, and G. Feugnet, "Sub-100 Femtosecond Pulse Generation by Kerr Lens Mode-Locking in Tial2o3," *Osa Proceedings on Advanced Solid-State Lasers /* **10**, 120-124 (1991).

120. K. H. Lin and W. F. Hsieh, "Analytical Design of Symmetrical Kerr-Lens Mode-Locking Laser Cavities," *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics* **11**, 737-741 (1994).
121. J. Herrmann, "Starting Dynamic, Self-Starting Condition and Mode-Locking Threshold in Passive, Coupled-Cavity or Kerr-Lens Mode-Locked Solid-State Lasers," *Optics Communications* **98**, 111-116 (1993).
122. G. Steinmeyer, D. H. Sutter, L. Gallmann, N. Matuschek, and U. Keller, "Frontiers in ultrashort pulse generation: Pushing the limits in linear and nonlinear optics," *Science* **286**, 1507-1512 (1999).
123. U. Keller, "Recent developments in compact ultrafast lasers," *Nature* **424**, 831-838 (2003).
124. F. Träger, ed., *Springer Handbook of Lasers and Optics* (Springer-Verlag, Berlin, 2007).
125. A. Sennaroglu, *Solid-State Lasers And Applications* (CRC Press, Boca Raton, 2007), pp. 279-281.
126. J. W. Goodman, *Introduction to Fourier Optics*, 2 ed. (The McGraw-Hill Inc, 1996), pp. 4-16.
127. C. Rullière, *Femtosecond Laser Pulses-Principles and Experiments* (Springer-Verlag, Berlin, 1998.), pp. 25-38.
128. M. Born and E. Wolf, "*Principles of Optics*", 7th ed. (Cambridge University Press, Cambridge, 1999).
129. R. E. Samad, "Desenvolvimento de um amplificador de pulsos ultracurtos de Cr:LiSAF para um sistema laser híbrido de alta potência," Doctorate (Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006).
130. F. G. Omenetto, J. W. Nicholson, B. P. Luce, D. Yarotski, and A. J. Taylor, "Shaping, propagation and characterization of ultrafast pulses in optical fibers," *Applied Physics B-Lasers and Optics* **70**, S143-S148 (2000).
131. A. M. Weiner, "Femtosecond pulse processing," *18th Congress of the International Commission for Optics: Optics for the Next Millennium, Technical Digest* **3749**, 194-195 (1999).
132. M. E. Fermann, V. Dasilva, D. A. Smith, Y. Silberberg, and A. M. Weiner, "SHAPING OF ULTRASHORT OPTICAL PULSES BY USING AN INTEGRATED ACOUSTOOPTIC TUNABLE FILTER," *Optics Letters* **18**, 1505-1507 (1993).
133. F. Verluise, V. Laude, Z. Cheng, C. Spielmann, and P. Tournois, "Amplitude and phase control of ultrashort pulses by use of an acousto-optic programmable dispersive filter: pulse compression and shaping," *Optics Letters* **25**, 575-577 (2000).
134. F. Verluise, V. Laude, J. P. Huignard, P. Tournois, and A. Migus, "Arbitrary dispersion control of ultrashort optical pulses with acoustic waves," *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics* **17**, 138-145 (2000).
135. A. Y. a. P. Yeh, *Optical Waves In Crystals* (John Wiley & Sons, New York, 1984), p. 300.
136. <http://www.fastlite.com/en/>, retrieved.
137. D. H. a. R. Resnik, *Física Parte II*, 2 ed. (Ao Livro Técnico S. A., Rio De Janeiro, 1972), Vol. 2, p. 727.
138. D. Kaplan and P. Tournois, "Theory and performance of the acousto optic programmable dispersive filter used for femtosecond laser pulse shaping," *Journal De Physique Iv* **12**, 69-75 (2002).

139. R. Trebino, M. Kimmel, E. Zeek, X. Gu, P. O'Shea, A. Shreenath, S. Akturk, Q. A. Cao, and Z. Y. Wang, "Frequency-resolved optical gating: The state of the art," *2002 Ieee/Leos Annual Meeting Conference Proceedings, Vols 1 and 2* 223-224 (2002).
140. D. J. Kane and R. Trebino, "Single-Shot Measurement of the Intensity and Phase of an Arbitrary Ultrashort Pulse by Using Frequency-Resolved Optical Gating," *Optics Letters* **18**, 823-825 (1993).
141. K. Naganuma, K. Mogi, and H. Yamada, "GENERAL-METHOD FOR ULTRASHORT LIGHT-PULSE CHIRP MEASUREMENT," *Ieee Journal of Quantum Electronics* **25**, 1225-1233 (1989).
142. T. Abe, G. Wang, and F. Kannari, "Femtosecond Pulse Shaping on Two-color Laser Superposition Pulse Using a MEMS Micromirror SLM," *2008 Conference on Lasers and Electro-Optics & Quantum Electronics and Laser Science Conference, Vols 1-9* 2832-2833 (2008).
143. F. Salin, P. Georges, G. Roger, and A. Brun, "SINGLE-SHOT MEASUREMENT OF A 52-FS PULSE," *Applied Optics* **26**, 4528-4531 (1987).
144. A. Brun, P. Georges, G. Lesaux, and F. Salin, "SINGLE-SHOT CHARACTERIZATION OF ULTRASHORT LIGHT-PULSES," *Journal of Physics D-Applied Physics* **24**, 1225-1233 (1991).
145. G. Szabo, Z. Bor, and A. Muller, "PHASE-SENSITIVE SINGLE-PULSE AUTOCORRELATOR FOR ULTRASHORT LASER-PULSES," *Optics Letters* **13**, 746-748 (1988).
146. R. Trebino, *Frequency-Resolved Optical Gating: The Measurement of Ultrashort Laser Pulses*, 1 st ed. (Springer, 2002), p. 456.
147. D. J. Kane and R. Trebino, "CHARACTERIZATION OF ARBITRARY FEMTOSECOND PULSES USING FREQUENCY-RESOLVED OPTICAL GATING," *Ieee Journal of Quantum Electronics* **29**, 571-579 (1993).
148. J. Paye, M. Ramaswamy, J. G. Fujimoto, and E. P. Ippen, "MEASUREMENT OF THE AMPLITUDE AND PHASE OF ULTRASHORT LIGHT-PULSES FROM SPECTRALLY RESOLVED AUTOCORRELATION," *Optics Letters* **18**, 1946-1948 (1993).
149. K. W. DeLong, R. Trebino, J. Hunter, and W. E. White, "FREQUENCY-RESOLVED OPTICAL GATING WITH THE USE OF 2ND-HARMONIC GENERATION," *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics* **11**, 2206-2215 (1994).
150. D. J. Kane, "Real-time measurement of ultrashort laser pulses using principal component generalized projections," *Ieee Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **4**, 278-284 (1998).
151. Z. E. Penman, T. Schittkowski, W. Sleat, D. T. Reid, and W. Sibbett, "Experimental comparison of conventional pulse characterisation techniques and second-harmonic-generation frequency-resolved optical gating," *Optics Communications* **155**, 297-300 (1998).
152. A. Baltuska, M. S. Pshenichnikov, and D. A. Wiersma, "Amplitude and phase characterization of 4.5-fs pulses by frequency-resolved optical gating," *Optics Letters* **23**, 1474-1476 (1998).
153. S. E. H. Randy L. Haupt, *Practical Genetic Algorithms* (John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2004).
154. D. A. Coley, *An Introduction to genetic Algorithms for Scientists and Engineers* (World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., New Jersey, Singapore, London, Hong Kong, 2003).

155. M. Shinyashiki, Y. Kumagai, S. Homma, Takeda, J. Nagafune, N. Takasawa, J. Suzuki, I. Matsuzaki, S. Satoh, M. Sagai, and N. Shimojo, "Selective inhibition of the mouse brain Mn-SOD by methylmercury," *Environmental Toxicology and Pharmacology* **2**, 359-366 (1996).
156. L. Malic, D. Brassard, T. Veres, and M. Tabrizian, "Integration and detection of biochemical assays in digital microfluidic LOC devices," *Lab on a Chip* **10**, 418-431 (2010).
157. D. Mark, S. Haeberle, G. Roth, F. von Stetten, and R. Zengerle, "Microfluidic lab-on-a-chip platforms: requirements, characteristics and applications," *Chemical Society Reviews* **39**, 1153-1182 (2010).
158. R. Gorkin, J. Park, J. Siegrist, M. Amasia, B. S. Lee, J.-M. Park, J. Kim, H. Kim, M. Madou, and Y.-K. Cho, "Centrifugal microfluidics for biomedical applications," *Lab on a Chip* **10**, 1758-1773 (2010).
159. C. D. Chin, T. Laksanasopin, Y. K. Cheung, D. Steinmiller, V. Linder, H. Parsa, J. Wang, H. Moore, R. Rouse, G. Umvilighozo, E. Karita, L. Mwambarangwe, S. L. Braunstein, J. van de Wijert, R. Sahabo, J. E. Justman, W. El-Sadr, and S. K. Sia, "Microfluidics-based diagnostics of infectious diseases in the developing world," *Nature Medicine* **17**, 1015-U1138 (2011).
160. J. H. Sung, C. Kam, and M. L. Shuler, "A microfluidic device for a pharmacokinetic-pharmacodynamic (PK-PD) model on a chip," *Lab on a Chip* **10**, 446-455 (2010).
161. N. a. W. Maluf, K. An, *An introduction to microelectromechanical Systems Engineering*, second edition ed. (Artech House, Inc., Boston, 2004).
162. "<http://www.dolomite-microfluidics.com/>", retrieved.
163. "http://syrris.com/flow-products/asia-flow-chemistry?gclid=COL4_5iY67UCFQvnpnAodJSkAaQ", retrieved.
164. M. L. Kovarik, D. M. Orloff, A. T. Melvin, N. C. Dobes, Y. L. Wang, A. J. Dickinson, P. C. Gach, P. K. Shah, and N. L. Allbritton, "Micro Total Analysis Systems: Fundamental Advances and Applications in the Laboratory, Clinic, and Field," *Analytical Chemistry* **85**, 451-472.
165. H. Sun, F. He, Z. Zhou, Y. Cheng, Z. Xu, K. Sugioka, and K. Midorikawa, "Fabrication of microfluidic optical waveguides on glass chips with femtosecond laser pulses," *Optics Letters* **32**, 1536-1538 (2007).
166. A. Crespi, Y. Gu, N. Bellini, K. C. Vishnubhatla, R. Ramponi, R. Osellame, and G. Cerullo, "Femtosecond laser fabrication of optical sensors integrated in a lab-on-a-chip," *Isot: 2009 International Symposium on Optomechatronic Technologies* 382-387 (2009).
167. A. Ymeti, J. S. Kanger, J. Greve, G. A. J. Besselink, P. V. Lambeck, R. Wijn, and R. G. Heideman, "Integration of microfluidics with a four-channel integrated optical Young interferometer immunosensor," *Biosensors & Bioelectronics* **20**, 1417-1421 (2005).
168. K. Sugioka, Y. Hanada, and K. Midorikawa, "3D integration of microcomponents in a single glass chip by femtosecond laser direct writing for biochemical analysis," *Applied Surface Science* **253**, 6595-6598 (2007).
169. P. C. H. Li, *Microfluidic Lab-on-a-Chip for Chemical and Biological Analysis and Discovery*, Chromatographic Science Series (Taylor & Francis Group, New York, 2005), Vol. 94.
170. T. Y. Choi, A. Chimmalgi, and C. P. Grigoropoulos, "Ultra-fast laser-induced processing of materials: fundamentals and applications in micromachining," *Photon Processing in Microelectronics and Photonics* **4637**, 204-211 (2002).

171. J. Sun, J. P. Longtin, and P. M. Norris, "Ultrafast laser micromachining of silica aerogels," *Journal of Non-Crystalline Solids* **281**, 39-47 (2001).
172. K. Sugioka, Y. Cheng, and K. Midorikawa, "Three-dimensional micromachining of glass using femtosecond laser for lab-on-a-chip device manufacture," *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **81**, 1-10 (2005).
173. P. R. Miller, R. Aggarwal, A. Doraiswamy, Y. J. Lin, Y. S. Lee, and R. J. Narayan, "Laser micromachining for biomedical applications," *Jom* **61**, 35-40 (2009).
174. J. M. K. Ng, I. Gitlin, A. D. Stroock, and G. M. Whitesides, "Components for integrated poly(dimethylsiloxane) microfluidic systems," *Electrophoresis* **23**, 3461-3473 (2002).
175. E. Leclerc, Y. Sakai, and T. Fujii, "Microfluidic PDMS (polydimethylsiloxane) bioreactor for large-scale culture of hepatocytes," *Biotechnology Progress* **20**, 750-755 (2004).
176. C. Holtze, A. C. Rowat, J. J. Agresti, J. B. Hutchison, F. E. Angile, C. H. J. Schmitz, S. Koster, H. Duan, K. J. Humphry, R. A. Scanga, J. S. Johnson, D. Pisignano, and D. A. Weitz, "Biocompatible surfactants for water-in-fluorocarbon emulsions," *Lab on a Chip* **8**, 1632-1639 (2008).
177. D. B. Weibel, M. Kruithof, S. Potenta, S. K. Sia, A. Lee, and G. M. Whitesides, "Torque-actuated valves for microfluidics," *Analytical Chemistry* **77**, 4726-4733 (2005).
178. J. M. Ottino and S. Wiggins, "Applied physics - Designing optimal micromixers," *Science* **305**, 485-486 (2004).
179. S. Hardt, K. S. Drese, V. Hessel, and F. Schonfeld, "Passive micromixers for applications in the microreactor and mu TAS fields," *Microfluidics and Nanofluidics* **1**, 108-118 (2005).
180. N. T. Nguyen, X. Y. Huang, and T. K. Chuan, "MEMS-micropumps: A review," *Journal of Fluids Engineering-Transactions of the Asme* **124**, 384-392 (2002).
181. P. Woias, "Micropumps - past, progress and future prospects," *Sensors and Actuators B-Chemical* **105**, 28-38 (2005).
182. A. Nisar, N. AftuIpurkar, B. Mahaisavariya, and A. Tuantranont, "MEMS-based micropumps in drug delivery and biomedical applications," *Sensors and Actuators B-Chemical* **130**, 917-942 (2008).
183. <http://www.wolfram.com/products/>, retrieved.
184. www.ni.com.
185. www.quantron.com, retrieved.
186. <http://www.swampoptics.com/>.
187. http://corporate.zeiss.com/gateway/en_de/home.html, retrieved.
188. <http://www.fei.com/upgrades/item.aspx?itemid=2147485776>, retrieved.
189. <http://www.olympus-sis.com/>, retrieved.
190. G. A. Mourou, C. P. J. Barty, and M. D. Perry, "Ultrahigh-intensity lasers: Physics of the extreme on a tabletop," *Physics Today* **51**, 22-28 (1998).
191. <http://www.femtsoft.biz/>, retrieved.
192. <http://rsbweb.nih.gov/ij/>, retrieved.
193. <http://www.originlab.com/>, retrieved.