

# Fenômenos ultrarápidos: geração de pulsos laser ultracurtos e aplicações

Carlos H. de Brito Cruz

Hugo L. Fragnito

Notas de aula para a III Escola J. A. Swieca de Óptica  
não Linear e Quântica, realizada em Recife de 17 a 21 de  
Fevereiro de 1992.

3  
notas de física ifgw

1992

# Fenômenos ultrarápidos: geração de pulsos laser ultracurtos e aplicações\*

Carlos H. de Brito Cruz e Hugo L. Fragnito  
Instituto de Física Gleb Wataghin  
Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP  
13081, Campinas, SP  
e-mail: brito@bruc.ansp.br

## Sumário

Estas são notas de aula preparadas para um curso de quatro horas apresentado na III Escola Jorge André Swieca de Óptica Quântica e Não Linear. Apresentamos uma revisão sobre os principais tópicos no estudo de fenômenos ultrarápidos. A primeira parte descreve as técnicas para geração de pulsos laser ultracurtos, com ênfase nos processos físicos fundamentais utilizados nêstes sistemas. Na segunda parte apresentamos algumas aplicações de pulsos laser ultracurtos ao estudo de processos eletrônicos em matéria condensada: eco de fótons em GaAs e corantes orgânicos, medidas de relaxação eletrônica em semicondutores e geração de pulsos elétricos subpicossegundo.



---

\*Notas de aula preparadas para a III Escola J. André Swieca de Óptica Quântica e Não Linear, realizada em Recife, Pe, Fevereiro de 1992.

# Conteúdo

|           |                                                                                |           |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b>  | <b>Introdução</b>                                                              | <b>1</b>  |
| <b>I</b>  | <b>Geração de pulsos ultracurtos</b>                                           | <b>5</b>  |
| <b>2</b>  | <b>Lasers de pulsos ultracurtos</b>                                            | <b>5</b>  |
| 2.1       | Acoplamento de modos . . . . .                                                 | 6         |
| <b>3</b>  | <b>Absorvedor saturável</b>                                                    | <b>7</b>  |
| 3.1       | Absorvedor saturável rápido . . . . .                                          | 9         |
| 3.2       | Absorvedor saturável lento . . . . .                                           | 9         |
| <b>4</b>  | <b>Automodulação de fase</b>                                                   | <b>10</b> |
| <b>5</b>  | <b>Medição de pulsos ultracurtos</b>                                           | <b>12</b> |
| <b>6</b>  | <b>Efeitos da dispersão de velocidade de grupo em pulsos ultracurtos</b>       | <b>15</b> |
| 6.1       | Distorções de fase . . . . .                                                   | 15        |
| 6.2       | Propagação de pulsos Gaussianos . . . . .                                      | 17        |
| 6.2.1     | Duração do pulso de saída . . . . .                                            | 17        |
| 6.2.2     | Varredura de frequência no pulso . . . . .                                     | 18        |
| 6.3       | Propagação de pulsos com varredura de frequência . . . . .                     | 19        |
| 6.4       | Compensação da varredura linear . . . . .                                      | 20        |
| 6.4.1     | Compensação de varredura de frequência com par de grades de difração . . . . . | 20        |
| 6.4.2     | Compensação da varredura de frequência com par de prismas . . . . .            | 21        |
| 6.5       | Distorção de fase cúbica . . . . .                                             | 24        |
| <b>7</b>  | <b>O laser de corante do tipo 'colliding pulse mode locking' (CPM)</b>         | <b>26</b> |
| <b>8</b>  | <b>O laser de corante com bombeio síncrono</b>                                 | <b>30</b> |
| <b>9</b>  | <b>Amplificadores de pulsos de femtossegundos</b>                              | <b>31</b> |
| 9.1       | Problemas dos amplificadores de femtossegundos . . . . .                       | 32        |
| 9.2       | Amplificadores a corantes bombeados por laser de vapor de cobre . . . . .      | 33        |
| 9.3       | Outros amplificadores com corantes como meio com ganho . . . . .               | 35        |
| <b>II</b> | <b>Aplicações de pulsos ultracurtos</b>                                        | <b>37</b> |

|                                                                                                                                                |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>10 Técnicas para a observação de fenômenos ultrarápidos</b>                                                                                 | <b>37</b> |
| 10.1 Um exemplo da técnica de excitação e prova: observação do espalhamento de elétrons em liga de $\text{Al}_{0.48}\text{Ga}_{0.52}\text{As}$ | 39        |
| <b>11 Processos de espalhamento de portadores em semicondutores polares</b>                                                                    | <b>40</b> |
| 11.1 Espalhamento por fônons longitudinais ópticos                                                                                             | 41        |
| 11.2 Espalhamento entre vales                                                                                                                  | 44        |
| 11.3 Espalhamento portador-portador                                                                                                            | 45        |
| <b>12 Geração e detecção de pulsos elétricos subpicossegundo</b>                                                                               | <b>45</b> |
| <b>13 Interação coerente da luz com a matéria no regime de femtossegundos</b>                                                                  | <b>48</b> |
| 13.1 Decaimento livre da polarização                                                                                                           | 50        |
| 13.2 Grade de população coerente transiente                                                                                                    | 51        |
| 13.3 Espectroscopia resolvida no tempo                                                                                                         | 53        |
| 13.4 Eco de fótons                                                                                                                             | 55        |
| 13.5 Experimentos de transientes ópticos coerentes na matéria condensada                                                                       | 59        |
| 13.5.1 Eco de fótons em semicondutores                                                                                                         | 60        |
| 13.5.2 Eco em corantes em solução. Batimentos Quânticos                                                                                        | 60        |
| 13.5.3 Excitação impulsiva em moléculas orgânicas: Pacotes de onda vibracionais                                                                | 62        |
| <b>14 Conclusão</b>                                                                                                                            | <b>67</b> |

## Lista de Figuras

|    |                                                                                                                                                                                       |    |
|----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1  | Evolução na geração de pulsos ultracurtos. . . . .                                                                                                                                    | 5  |
| 2  | Sistema de dois níveis para modelar um absorvedor saturável. . . . .                                                                                                                  | 8  |
| 3  | Representação esquemática da forma do pulso de saída num absorvedor saturável rápido (a) e lento (b). . . . .                                                                         | 10 |
| 4  | Sistema para medição da autocorrelação de segunda ordem para determinação da duração de pulsos ultracurtos. . . . .                                                                   | 13 |
| 5  | Traço de autocorrelação de um pulso com duração de 55 fs. . . . .                                                                                                                     | 14 |
| 6  | Dispersão do atraso de grupo para quartzo, vidro BK-7 e ar em função do comprimento de onda. . . . .                                                                                  | 16 |
| 7  | Duração do pulso de saída em função da duração do pulso de entrada para propagação de um pulso gaussiano através de 10 mm de quartzo. . . . .                                         | 18 |
| 8  | Duração medida e calculada para pulso com 'chirp' propagando-se através de um comprimento variável de vidro SF10. . . . .                                                             | 20 |
| 9  | Par de grades de difração em configuração de dupla passagem. . . . .                                                                                                                  | 21 |
| 10 | Coefficiente de dispersão de atraso de grupo para um par de grades de difração. . . . .                                                                                               | 22 |
| 11 | Sequência de quatro prismas para compensação de distorção de fase. . . . .                                                                                                            | 23 |
| 12 | Valor calculado para o coeficiente de DAG para par de prismas (quartzo, separação de 100 cm, ângulo de ápice de 60°). . . . .                                                         | 23 |
| 13 | Esquema experimental para a medição da varredura de frequência de pulsos ultracurtos. . . . .                                                                                         | 25 |
| 14 | Evolução temporal de seis componentes espectrais de um pulso comprimido ótimamente com o uso de um par de grades de difração, mostrando a varredura de frequência parabólica. . . . . | 25 |
| 15 | Evolução temporal de seis componentes espectrais de um pulso com compressão ótima, feito usando-se par de grades de difração e sequência de prismas. . . . .                          | 27 |
| 16 | Autocorrelação interferométrica de pulso com duração à meia altura de 6 femtossegundos. . . . .                                                                                       | 27 |
| 17 | Esquema do laser CPM. . . . .                                                                                                                                                         | 28 |
| 18 | Formação do pulso curto no laser CPM. . . . .                                                                                                                                         | 29 |
| 19 | Amplificador de 6 passagens bombeado por laser de vapor de cobre. . . . .                                                                                                             | 34 |
| 20 | Amplificador sintonizável. . . . .                                                                                                                                                    | 35 |
| 21 | Esquema para medida de processos ultrarápidos com a técnica de 'excitação e prova'. . . . .                                                                                           | 37 |
| 22 | Resultado de medida em $\text{Al}_{0.48}\text{Ga}_{0.52}\text{As}$ com a técnica de excitação e prova. . . . .                                                                        | 38 |
| 23 | Esquema da estrutura de bandas do $\text{Al}_{0.48}\text{Ga}_{0.52}\text{As}$ . . . . .                                                                                               | 41 |

|    |                                                                                                                     |    |
|----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 24 | Principais processos de espalhamento de portadores fotoinjectados por um pulso ultracurto. . . . .                  | 42 |
| 25 | Taxas de absorção e emissão de fônons calculadas para GaAs. . . . .                                                 | 43 |
| 26 | Dispositivo para geração de pulsos elétricos subpicossegundo. . . . .                                               | 46 |
| 27 | Pulso elétrico com tempo de subida subpicossegundo. . . . .                                                         | 46 |
| 28 | Esquema para medida eletroóptica de forma de onda em circuito com substrato de GaAs e cristal eletroóptico. . . . . | 47 |
| 29 | Decaimento livre da polarização. . . . .                                                                            | 51 |
| 30 | Autodifração na grade de população transiente. . . . .                                                              | 53 |
| 31 | Arranjo experimental da espectroscopia resolvida no tempo. . . . .                                                  | 54 |
| 32 | Espectro resolvido no tempo para um sistema de dois níveis excitado com um pulso delta. . . . .                     | 56 |
| 33 | Eco de fótons gerado por pulsos delta. . . . .                                                                      | 58 |
| 34 | Arranjo experimental para observar eco de fótons. . . . .                                                           | 58 |
| 35 | Eco de fótons em GaAs. . . . .                                                                                      | 61 |
| 36 | Batimentos Quânticos no sinal de eco de fótons para um sistema de tres níveis. . . . .                              | 61 |
| 37 | Logaritmo da energia do eco em função do atraso $\tau$ . . . . .                                                    | 62 |
| 38 | Pacotes de onda vibracionais . . . . .                                                                              | 63 |
| 39 | Comparação dos espectros do corante Azul de Nilo e o de um pulso de 6 fs . . . . .                                  | 65 |
| 40 | Pacotes de onda no corante Azul de Nilo . . . . .                                                                   | 66 |

## Lista de Tabelas

|   |                                                                                                                                     |    |
|---|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1 | Fator de proporcionalidade entre a largura do traço de autocorrelação e a duração do pulso, para diversos perfis temporais. . . . . | 14 |
| 2 | Valores típicos para $\frac{d^2 \Phi(\omega)}{d\omega^2}$ em 620 nm. . . . .                                                        | 24 |
| 3 | Valores típicos de $\frac{d^3 \Phi(\omega)}{d\omega^3}$ em 620 nm. . . . .                                                          | 26 |
| 4 | Parâmetros dos portadores no GaAs. . . . .                                                                                          | 43 |

# 1 Introdução

A partir do desenvolvimento de lasers capazes de gerar pulsos luminosos com duração menor do que 1 picossegundo tornou-se possível estudar fenômenos que acontecem na escala de tempo dos femtossegundos (1 femtossegundo=0.001 picossegundo). Hoje em dia já é possível gerar pulso de luz com duração de 6 fs[1]. Uma das principais aplicações tem sido o estudo de fenômenos de relaxação ultra-rápidos em materiais[2,3,4,5]. Pulsos laser ultracurtos tem sido usados também para se produzir, por exemplo, pulsos elétricos com duração de 0.3 picossegundos através do uso de dispositivos optoeletrônicos. Hoje em dia já é possível medir-se transitórios elétricos em dispositivos construídos com GaAs ou Si com resolução temporal melhor do que 0.5 ps[6,7]. Fenômenos de relaxação de elétrons quentes na banda de condução de materiais como GaAs ou ligas ternárias de AlGaAs já foram estudados até escalas de tempo desde 100 femtossegundos[8] até menos de 10 femtossegundos[5,9]. Estudos baseados em fenômenos de óptica não linear como eco de fótons usando pulsos ultracurtos tem permitido desvendar processos eletrônicos em materiais tão distintos como GaAs e moléculas orgânicas de um corante. As informações obtidas através destes estudos tornarão possível, por exemplo, o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos a semicondutor com altas velocidades de chaveamento.

Nestas notas de aula apresentaremos alguns dos principais sistemas para geração de pulsos laser ultracurtos dedicados ao estudo de fenômenos ultra-rápidos, com uma discussão dos princípios físicos nos quais estes se baseiam. A seguir descreveremos algumas das aplicações recentes de pulsos laser ultracurtos em estudos de óptica não linear, incluindo a observação de *eco de fótons* ('photon echoes') em GaAs e a indução de vibrações em moléculas orgânicas grandes.

A lista abaixo contém uma bibliografia básica para o estudo de Fenômenos Ultrarápidos:

- ① Ultrashort light pulses, (Springer Verlag, Berlin 1988), ed. W.Kaiser.
- ② Ultrafast Phenomena vols. I a VII, (Springer Verlag, Berlin ).
3. IEEE J. Quantum Electronics, Vol. QE-19, No. 4 (Special Issue on Picosecond Phenomena), 1983.
- ④ IEEE J. Quantum Electronics, Vol. QE-24, No 1 ( Special issue on Ultrafast Phenomena), 1988.
5. Picosecond Optoelectronic Devices, ed. Chi E. Lee (Academic Press, Orlando 1984).
6. Picosecond Electronics and Optoelectronics, ed. T.C.L. Gerhard Sollner e D.M. Bloom (Optical Society of America, Washington, 1989).

7. R.L. Fork, B.I. Greene and C.V. Shank, 'Generation of optical pulses shorter than 0.1 psec by colliding pulse mode locking', *Appl. Phys. Lett.* 38, 671-672 (1981).
8. J.A. Valdmanis, R.L. Fork and J.P. Gordon, 'Generation of optical pulses as short as 27 femtoseconds directly from a laser balancing self phase modulation, group velocity dispersion, saturable absorption and saturable gain', *Opt. Lett.* 10, 131 (1985).
9. D.J. Bradley and G.H.C. New, 'Ultrashort pulse measurements', *Proc. IEEE* 62, 314 (1974).
- ⑩ G.H.C. New, 'Pulse evolution in mode locked quasi continuous lasers', *IEEE J. Quantum Electron.* QE-10, 736-746 (1974).

As Teses listadas a seguir contém estudos e descrições detalhadas de experimentos em geração e aplicações de pulsos ultracurtos e podem ser obtidas da Biblioteca do Instituto de Física Gleb Wataghin da UNICAMP:

1. 'Chaves elétricas a semicondutor controladas por pulsos laser com duração de picossegundos', Tese de Mestrado de Marcia Tereza Portella, IFGW, UNICAMP (1984)
2. 'Chaveamento de pulsos laser de CO<sub>2</sub> por semicondutores excitados Ópticamente', Tese de Mestrado de Valéria Loureiro da Silva, IFGW, UNICAMP (1986).
3. 'Geração de pulsos laser com duração de femtossegundos', Tese de Mestrado de Glória Regina Jacobovitz, IFGW, UNICAMP (1985).
4. 'Geração de pulsos ultracurtos por autoinjeção no laser de Nd-YAG', Tese de Mestrado de Irval Cardoso de Faria, IFGW, UNICAMP (1986).
5. 'Chaves optoeletrônicas de alta tensão a semicondutor' Tese de Mestrado de Sérgio Szpigiel, IFGW, UNICAMP (1988).
6. 'Estudo de fenômenos ultrarápidos', Tese de Doutorado de Rubens da Silva Miranda, IFGW, UNICAMP (1989).
7. 'Aplicações de fibras ópticas na geração de pulsos ópticos ultracurtos', Tese de doutoramento de Valéria Loureiro da Silva, IFGW, UNICAMP (1990).
8. 'Comutação óptica ultrarápida com vidros dopados com semicondutores', Tese de Mestrado de Sérgio Tsuda, IFGW, UNICAMP (1991).

9. 'Geração e aplicação de transientes elétricos de subpicossegundos', Tese de Doutorado de Franklin Massami Matinaga, IFGW, UNICAMP (1991).
10. 'Geração de pulsos ultracurtos e estudo de relaxações rápidas em vidros dopados com  $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$ ', Tese de Doutorado de Miriam R.X. Barros, IFGW, UNICAMP (1991).

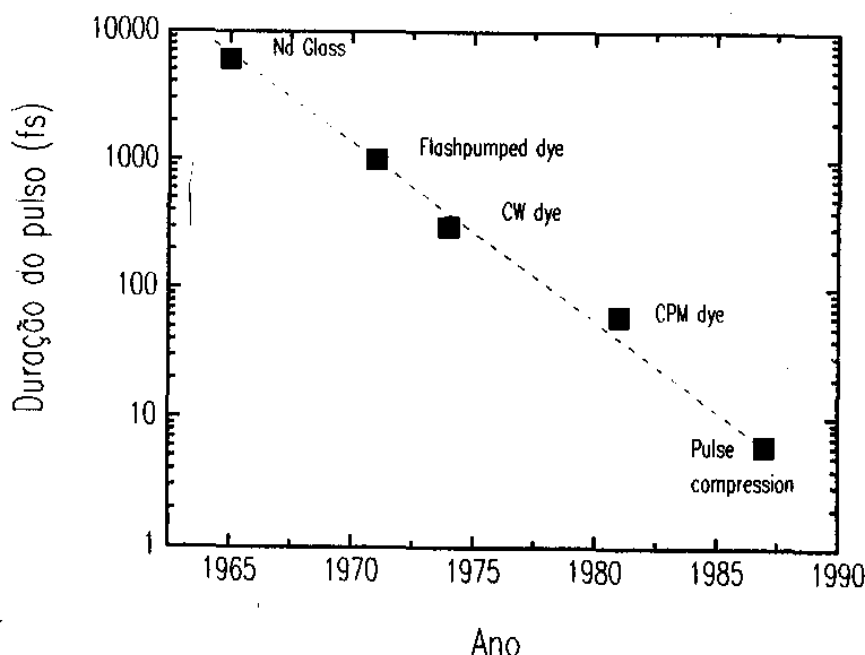


Figura 1: Evolução na geração de pulsos ultracurtos.

## Parte I

# Geração de pulsos ultracurtos

## 2 Lasers de pulsos ultracurtos

Pulsos laser com duração de até 6 femtossegundos podem ser gerados hoje em dia. Uma duração de 6 fs para um pulso com comprimento de onda central de 620 nm (região amarelo-vermelha do espectro) significa que a onda eletromagnética portadora realiza apenas 3 ciclos dentro da duração do pulso. A Figura 1 mostra a evolução da geração de pulsos ultracurtos ao longo dos últimos anos, listando alguns dos principais avanços realizados. Os principais lasers usados hoje em dia em sistemas de pulso ultracurtos são o laser 'colliding pulse mode locking' (CPM) que é capaz de gerar pulsos com 30 fs mas é limitado quanto à sintonia, oscilando sempre com comprimento de onda central de 625 nm, e o laser de corante com bombeamento síncrono que pode gerar pulsos com pouco menos que 1 ps mas tem boa capacidade de sintonia.

Alguns fenômenos físicos são recorrentes na área de geração e aplicação de pulsos laser ultracurtos, constituindo a base da maioria dos sistemas em uso. Estes são:

- i. Acoplamento de modos ('mode locking');
- ii. Dispersão de velocidade de grupo;

- iii. Automodulação de fase;
- iv. Absorvedor (ou ganho) saturável.

Apresentaremos a seguir uma discussão sobre estes quatro fenômenos. Em seguida descreveremos o funcionamento do laser CPM que é a ferramenta básica de trabalho para espectroscopia em regime de femtossegundos e que faz uso de todos estes processos para a formação dos pulsos ultracurtos.

## 2.1 Acoplamento de modos

O fundamento da geração de pulsos ultracurtos com lasers está no controle dos modos de oscilação de uma cavidade ressonante[10,11]. Num laser com cavidade ressonante de comprimento  $L$ , é possível a oscilação de modos longitudinais do campo eletromagnético, cujas frequências são dadas por:

$$\nu_n = n \frac{c}{2L} \quad (1)$$

onde  $c$  é a velocidade da luz e  $n$  é um número inteiro. Quanto e quais destes modos longitudinais realmente oscilam quando o laser está em operação depende do particular tipo de cavidade, dos eventuais elementos de limitação de modos existentes e da largura de faixa do ganho do meio laser utilizado. O campo na saída do laser é dado pela soma dos campos existentes em cada uma das frequências permitidas pelo ressonador,

$$E(t) = \sum_{-\infty}^{\infty} E_n(t) \exp[i(2\pi\nu_n t + \phi(t))] \quad (2)$$

sendo que a soma se estende sobre as frequências  $\nu_n$  permitidas pela banda passante da cavidade. Quando não há nenhum tipo de controle sobre os modos permitidos, usualmente o laser apresenta uma saída instável devido à interferência entre os modos oscilantes e a mecanismos de salto de modos, já que tanto  $E_n(t)$  como  $\phi(t)$  podem variar livremente em função de perturbações externas.

Para a geração de pulsos ultracurtos é necessário o estabelecimento de uma situação de acoplamento de modos (mode-locking) onde as fases relativas e as amplitudes dos vários modos oscilantes são mantidas constantes no tempo. Suponha a situação ilustrativa onde as fases de todos os  $N$  modos permitidos,  $\phi(t)$ , sejam constantes e identicamente nulas, enquanto que as amplitudes  $E_n(t)$  sejam constantes e iguais a  $E_0$ . Neste caso o campo resultante na saída pode ser calculado pela soma mostrada na Equação 2 como sendo

$$E(t) = E_0 \exp(iN\omega_c t) \left[ \frac{\sin\left(\frac{N\omega_c t}{2}\right)}{\sin\left(\frac{\omega_c t}{2}\right)} \right] \quad (3)$$

onde  $\omega_c$  é a frequência característica da cavidade,  $c/2L$ . A intensidade correspondente é proporcional a  $|E(t)|^2$  e será

$$I(t) = I_0 \left[ \frac{\sin\left(\frac{N\omega_c t}{2}\right)}{\sin\left(\frac{\omega_c t}{2}\right)} \right]^2 \quad (4)$$

o que corresponde a um pulso com duração  $T_p$  dada aproximadamente por

$$T_p = \frac{T_c}{N} \quad (5)$$

Desta forma, o acoplamento de  $N$  modos longitudinais leva à formação de um trem de pulsos com duração individual  $1/N$  da separação entre os pulsos. A separação entre pulsos é dada pelo tempo de circulação do pulso na cavidade,  $T_c = 1/\nu_c = 2L/c$ . O aumento do número de modos acoplados  $N$  leva portanto a uma redução na duração do pulso obtido. O maior valor possível para  $N$  é limitado pela largura de banda do meio laser, que exprime a faixa de frequências na qual é possível haver ganho, e portanto oscilação, na cavidade. Se a largura de banda do meio laser for dada por  $\Delta\omega_l$ , o número de modos permitido será dado por  $N \sim \Delta\omega_l/\omega_c$  e portanto a mínima duração de pulso para este particular laser com largura de ganho  $\Delta\omega_l$  será  $[T_p]_{\min} = 1/\Delta\nu_l$  que nada mais é do que uma expressão de uma propriedade geral da Transformada de Fourier. Para o caso geral, a relação válida é

$$[T_p] \times \Delta\omega \geq 2\pi K \quad (6)$$

onde  $K$  é uma constante próxima a 1, cujo valor exato depende da forma exata do pulso. No caso em que o acoplamento entre os modos for perfeito vale a igualdade na Equação 6 e obtém-se o pulso com duração mínima para a largura espectral disponível. Observa-se portanto que para a geração dos pulsos com menor duração é necessário escolher meios ativos com a maior largura de faixa,  $\Delta\omega$ , disponível. Esta é a razão porque num laser para geração de pulsos ultracurtos evita-se ao máximo a introdução na cavidade de elementos limitadores da largura de faixa, tais como 'etalons', prismas e grades de difração.

A realização do acoplamento do maior número possível de modos é feita geralmente através do uso de duas técnicas alternativas, o *acoplamento de modos ativo*[12,10] e o *acoplamento de modos passivo*[13,14,15]. No caso ativo é usado um modulador inserido na cavidade laser e atuado por um circuito externo conveniente. No caso passivo é inserido na cavidade laser um elemento óptico não linear, tipicamente um absorvedor saturável.

### 3 Absorvedor saturável

Um absorvedor saturável é um meio absorvente que tem seu coeficiente de absorção reduzido à medida que a intensidade de luz incidente aumenta[16,17,18,19]. A redução

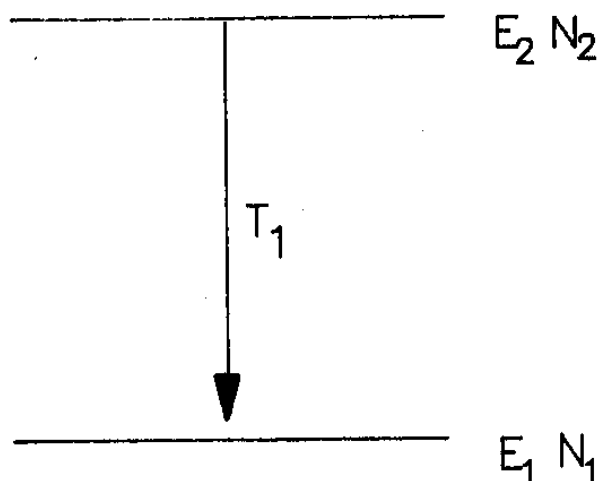


Figura 2: Sistema de dois níveis para modelar um absorvedor saturável.

na absorção é diretamente relacionada com o estabelecimento de uma alteração não desprezível nas populações dos níveis de energia envolvidos na transição. O fenômeno da absorção saturável é básico em óptica não linear e encontra enorme aplicação em geração e compressão de pulsos ultracurtos.

Considere o caso de um sistema de dois níveis como o esquematizado na Figura 2. As populações nos níveis de energia  $E_1$  e  $E_2$  são  $N_1$  e  $N_2$  respectivamente, e o tempo de decaimento do nível  $|2\rangle$  para  $|1\rangle$  é  $T_1$ . Se a seção de choque de absorção for  $\sigma_{12}$ , sob incidência de intensidade  $I(t)$  de radiação com frequência  $\nu_1$  ressonante com a diferença de energia as populações nos dois níveis variarão de acordo com as equações de taxa

$$\frac{dN_1}{dt} = -\frac{I\sigma_{12}}{h\nu_{12}}(N_1 - N_2) + \frac{N_2}{T_1} \quad (7)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = \frac{I\sigma_{12}}{h\nu_{12}}(N_1 - N_2) - \frac{N_2}{T_1} \quad (8)$$

A intensidade de radiação segue

$$\frac{dI}{dt} = -cI\sigma_{12}(N_1 - N_2) \quad (9)$$

Escrevendo em termos da diferença de populações  $N_{12} = N_1 - N_2$  e da população

total  $N_T = N_1 + N_2$  resultam as duas equações diferenciais acopladas

$$\frac{dN_{12}}{dt} = -\frac{2I\sigma_{12}}{h\nu_{12}}N_{12} + \frac{N_T - N_{12}}{T_1} \quad (10)$$

$$\frac{dI}{dt} = -cI\sigma_{12}N_{12} \quad (11)$$

Observe que esta aproximação de equações de taxa só tem validade no limite onde o tempo de memória de fase  $T_2$  do meio (veja secção 13) seja muito mais curto do que os tempos característicos envolvidos, particularmente a duração do pulso incidente  $T_p$ . Dois casos limite existem, dependendo da relação entre  $T_p$  e  $T_1$ : se  $T_p \gg T_1$  temos o que se chama um absorvedor saturável rápido, pois as populações respondem quase que instantaneamente às variações no pulso de entrada; se  $T_p \ll T_1$  temos um absorvedor lento, onde as populações respondem à integral da intensidade incidente, portanto à fluência  $J_p$ .

### 3.1 Absorvedor saturável rápido

Neste caso, onde  $T_1 \ll T_p$ , podemos resolver a Equação (11) no limite de estado estacionário ( $\frac{d}{dt} = 0$ ), para obter a diferença de populações:

$$N_{12} = \frac{N_T}{1 + \frac{2I\sigma_{12}T_1}{h\nu}} \quad (12)$$

Da Equação 11 obtemos então o coeficiente de absorção  $\alpha_{sat}$  como:

$$\alpha_{sat} = \frac{\alpha_0}{1 + \frac{I(t)}{I_s}} \quad (13)$$

onde  $\alpha_0 = N_T\sigma_{12}$  é o coeficiente de absorção não saturado (ou de pequeno sinal), e  $I_s = \frac{h\nu}{2\sigma_{12}T_1}$  é a intensidade de saturação do absorvedor. Para intensidade incidente igual à intensidade de saturação,  $I = I_s$ , o coeficiente de absorção se reduz à metade do valor não saturado,  $\alpha(I = I_s) = \alpha_0/2$ .

Segundo a Equação 13 o coeficiente de absorção variará ao longo do perfil do pulso incidente, sendo menor na região do pico, onde a intensidade é maior, e maior na cauda e na frente do pulso, onde a intensidade é menor. Assim, um pulso propagante por este meio terá seu pico realçado em relação à frente e cauda, resultando numa redução da duração do pulso. A Figura 3.a ilustra de forma esquemática o efeito do absorvedor rápido no perfil do pulso, em comparação com o caso do absorvedor lento que discutiremos a seguir.

### 3.2 Absorvedor saturável lento

Esta aproximação pode ser usada quando  $T_1 \gg T_p$ , o que é geralmente verdade quando  $T_p < 1ps$ . A diferença de populações pode ser obtida a partir da Equação 11

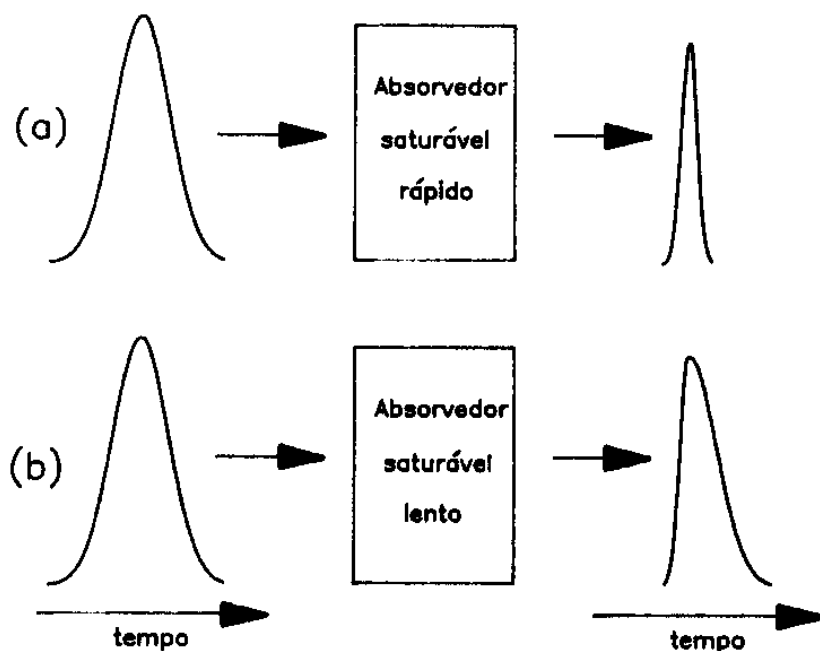


Figura 3: Representação esquemática da forma do pulso de saída num absorvedor saturável rápido (a) e lento (b).

como sendo:

$$N_{12}(t) = N_1 \exp \left[ -\frac{\int_0^t I(t') dt'}{J_s} \right] \quad (14)$$

onde  $J_s$  é a fluência de saturação do absorvedor,  $J_s = \frac{h\nu_{12}}{\sigma_{12}}$ . Ao longo do perfil do pulso incidente,  $I(t)$ , a diferença de populações  $N_{12}(t)$  vai decrescer à medida que mais luz for sendo absorvida. O decréscimo em  $N_{12}(t)$  causa uma redução no coeficiente de absorção à medida que o pulso evolui. Assim, a frente do pulso acaba sendo mais absorvida do que a cauda, distorcendo o perfil do pulso, mas mesmo assim causando uma redução em sua duração. A situação é ilustrada esquematicamente na Figura 3.b.

## 4 Automodulação de fase

A automodulação de fase é um fenômeno que ocorre quando um pulso intenso altera o índice de refração do meio no qual está se propagando [20,21]. Este efeito tornou-se quase que corriqueiro com o advento de pulsos ultracurtos, onde a intensidade de pico atinge valores extremamente altos mesmo que a energia total do pulso seja pequena. Por exemplo, um pulso com duração de 100 fs e energia de 1 nJ tem potência de pico de 10 kW e quando focalizado para um raio de 10  $\mu\text{m}$  implica em intensidade de 3.2 GW/cm<sup>2</sup> !

A base da automodulação de fase é o fato de que mesmo em materiais transparentes, o índice de refração é dependente da intensidade da luz propagante segundo

$$n = n_0 + n_2 I \quad (15)$$

onde  $n_0$  é o índice de refração para pequena intensidade e  $n_2$  é o índice de refração não linear. Para meios transparentes o valor de  $n_2$  é muito pequeno, por exemplo para o quartzo é da ordem de  $3.2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ , de modo que somente para intensidades muito altas é que seu efeito se manifesta. Ao se propagar através de um meio com este tipo de não linearidade um pulso intenso vai sofrer uma defasagem dada por

$$\phi(t) = \omega_0 t - kz = \omega_0 t - \frac{\omega_0}{c} n z \quad (16)$$

onde  $k$  é o vetor de onda e  $z$  o comprimento de propagação. Com  $n$  dado pela Equação 15 a defasagem fica sendo

$$\phi(t) = \omega_0 t - \frac{\omega_0}{c} n_0 z - \frac{\omega_0}{c} n_2 z I(t) \quad (17)$$

Para uma onda com fase dependente do tempo a frequência instantânea pode ser obtida por  $\omega(t) = \frac{d\phi(t)}{dt}$  resultando em

$$\omega(t) = \omega_0 - \frac{\omega_0}{c} n_2 z \frac{dI(t)}{dt}. \quad (18)$$

Desta forma, após a propagação o sinal sofre um desvio de frequência que é dependente do tempo e que implica que novas frequências foram criadas no espectro do sinal incidente. Isto representa um alargamento espectral. Além disto o pulso resultante tem uma varredura de frequência análoga àquela discutida no caso da dispersão, com a diferença importante que no presente caso novas frequências foram criadas no pulso durante a propagação, ao passo que no caso puramente dispersivo o conteúdo espectral permanece inalterado. A geração de novas frequências é uma consequência direta da existência de uma não linearidade no meio. O desvio máximo de frequência pode ser estimado a partir da Equação 18 para um pulso com duração  $T_p$  e fluência  $J_p$  como

$$(\delta\omega)_{\max} = \frac{\omega_0}{c} n_2 z \frac{J_p}{2T_p^2} \quad (19)$$

de onde se observa que o alargamento realizado cresce quadraticamente com a duração do pulso propagante.

Outro resultado importante relativo à equação 18 é que o desvio de frequência troca de sinal ao longo do pulso. Para  $n_2$  positivo, que é a situação normal em meios transparentes, na frente do pulso onde  $dI(t)/dt$  é positiva, o desvio é para baixo, puxando a frequência instantânea para o vermelho enquanto que na cauda do pulso onde  $dI(t)/dt$  é negativa o desvio é para cima, puxando a frequência para o azul. Esta é

uma consideração muito importante pois tem sérias implicações em sistemas de compressão de pulsos. Por exemplo, em meios onde a dispersão é normal, as frequências menores se propagam mais depressa do que as frequências maiores, e portanto quando se leva em conta o efeito da dispersão juntamente com o da automodulação de fase resulta que o pulso vai se alargando à medida que se propaga pois a frente, onde a automodulação de fase gera as frequências menores tende a se afastar da cauda onde a automodulação de fase gera as frequências maiores. Entretanto quando a dispersão for anômala, i.e. as frequências menores se propagarem mais devagar do que as frequências altas a situação se inverte e a combinação da automodulação de fase com a dispersão pode resultar numa compressão do pulso propagante, com a eventual formação de uma onda do tipo 'soliton'. Na região espectral do visível os meios transparentes apresentam sempre dispersão normal, de modo que o resultado tende sempre a ser alargamento do pulso. No infravermelho, especialmente acima de  $1.3\ \mu\text{m}$  o quartzo apresenta dispersão anômala e torna-se possível a formação de 'solitons'. O recurso à propagação em fibras ópticas onde o comprimento de propagação  $z$  pode ser de quilômetros aumenta enormemente a efetividade do fenômeno.

## 5 Medição de pulsos ultracurtos

A medição da duração de pulsos luminosos com duração menor do que 1 ps não é um problema trivial. Não há detetores capazes de acompanhar em tempo real este tipo de sinal, nem tampouco osciloscópios com a largura de faixa adequada. Os sistemas mais rápidos usando detetores ópticos e osciloscópios apresentam tempo de subida de 10 a 20 ps. "Streak cameras" são equipamentos muito custosos e com resolução temporal limitada a 0.8 ps atualmente. Por isso as medições de pulso de sub-picossegundo são frequentemente feitas de forma indireta, usando-se técnica de autocorrelação[22].

A técnica mais largamente utilizada é a de autocorrelação por geração de segundo harmônico[23,24,25]. Neste tipo de medida é determinada a função de autocorrelação de segunda ordem do pulso luminoso. Esta função de autocorrelação contém a informação sobre a duração do pulso, que pode ser deduzida através da análise do sinal medido. O esquema básico para a realização de uma medida de autocorrelação está mostrado na Figura 4.

Nesta montagem o pulso a ser medido é dividido em dois, e cada uma das metades percorre um braço diferente do autocorrelador. A seguir os pulsos são sobrepostos novamente e incidem sobre um cristal gerador de segundo harmônico, que emite uma quantidade de luz proporcional ao produto das intensidades dos dois pulsos incidentes. Deslocando-se o espelho de um dos braços do autocorrelator varia-se o atraso relativo entre os dois pulsos, e assim muda a quantidade de luz gerada no cristal de segundo harmônico. Quando os dois pulsos estão exatamente superpostos temporalmente (atraso zero) a quantidade de luz de segundo harmônico gerada é máxima, decaindo

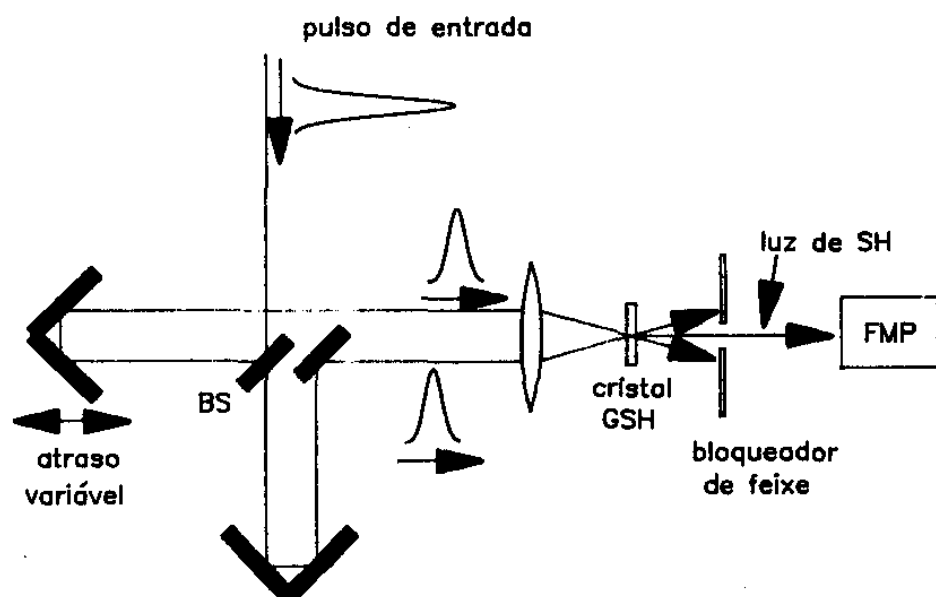


Figura 4: Sistema para medição da autocorrelação de segunda ordem para determinação da duração de pulsos ultracurtos.

quando um dos pulsos se adianta ou atrasa com respeito ao outro. O sinal registrado é proporcional a função de autocorrelação de segunda ordem,

$$G^{(2)}(\tau_d) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(t)I(t + \tau_d)dt \quad (20)$$

O registro do sinal gerado à medida que se desloca o espelho no braço móvel, produz uma figura com um pico central. A largura deste pico é proporcional à duração do pulso, sendo a constante de proporcionalidade dependente da forma exata do pulso. Um traço típico de autocorrelação, obtido para pulsos de um laser de corante é o da Figura 5 e mostra um pulso com duração de 50 fs.. A medida exige sempre uma hipótese inicial sobre a forma do perfil do pulso, e neste caso foi assumido um perfil do tipo secante hiperbólica ao quadrado. A hipótese sobre a forma do pulso é feita geralmente baseada em modelos teóricos para a geração do sinal em questão. A Tabela 1 lista os fatores de proporcionalidade para pulsos com diversos perfis temporais.

Há outras técnicas que permitem obter a função de autocorrelação de segunda ordem, como por exemplo as de fluorescência a dois fótons e fotocondutividade a dois fótons porém tem aplicação mais limitada devido a dificuldades experimentais.

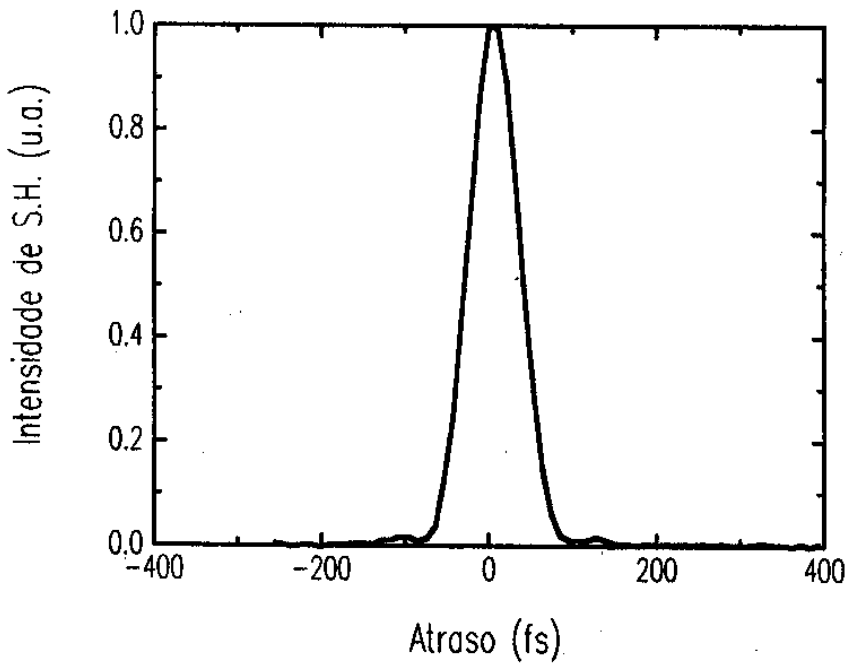


Figura 5: Traço de autocorrelação de um pulso com duração de 50 fs.

Tabela 1: Fator de proporcionalidade entre a largura do traço de autocorrelação e a duração do pulso, para diversos perfis temporais.

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

## 6 Efeitos da dispersão de velocidade de grupo em pulsos ultracurtos

Consideremos um pulso descrito por

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

cuja transformada de Fourier é dada por

$$\tilde{E}(\omega) = \tilde{E}_0(\omega) \exp[i\Phi_0(\omega)].$$

Na propagação por um meio dispersivo, o pulso vai acumular uma diferença de fase, que é dependente da frequência, dada por  $\Phi(\omega)$ . Esta defasagem contém os efeitos da dispersão do meio. Por exemplo, no caso de propagação por um comprimento  $z$  de quartzo, com índice de refração do material dado por  $n_q(\omega)$ , o desvio de fase acumulado será simplesmente  $\Phi(\omega) = \frac{\omega}{c} \times n_q(\omega)z$ . De acordo com a particular dependência de  $\Phi(\omega)$  com a frequência angular  $\omega$ , diferentes tipos de distorção de fase, e consequente distorção de pulso podem ocorrer. Frequentemente estas distorções prejudicam as características do pulso propagante, mas com conhecimento do tipo de distorção causado por um dado sistema óptico é possível usar algum tipo de compensação que atenua as distorções acumuladas anteriormente, restaurando as características do pulso original.

### 6.1 Distorções de fase

Para analisar o efeito da fase acumulada no perfil do pulso propagante, é conveniente usar uma expansão em série de Taylor da fase, em torno da frequência central  $\omega_0$ :

$$\begin{aligned} \Phi(\omega) = & \Phi(\omega_0) + \frac{d\Phi}{d\omega}(\omega_0) \times (\omega - \omega_0) + \\ & \frac{1}{2} \frac{d^2\Phi}{d\omega^2}(\omega_0) \times (\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{6} \frac{d^3\Phi}{d\omega^3}(\omega_0) \times (\omega - \omega_0)^3 + \\ & \frac{1}{24} \frac{d^4\Phi}{d\omega^4}(\omega_0) \times (\omega - \omega_0)^4 + \dots \end{aligned} \quad (21)$$

Cada um dos termos causa um efeito diferente no perfil do pulso propagante. Os primeiros dois termos da expansão correspondem, respectivamente, a um desvio de fase fixo e a um atraso de propagação. É fácil mostrar que uma relação linear entre o atraso de fase e a frequência angular não causa nenhum tipo de distorção no pulso, somente um deslocamento da origem do tempo. Os termos seguintes, de mais alta ordem são os que contribuem para a distorção. É mais fácil entender o papel de cada um se analisarmos a correspondente expansão de Taylor para o Atraso de

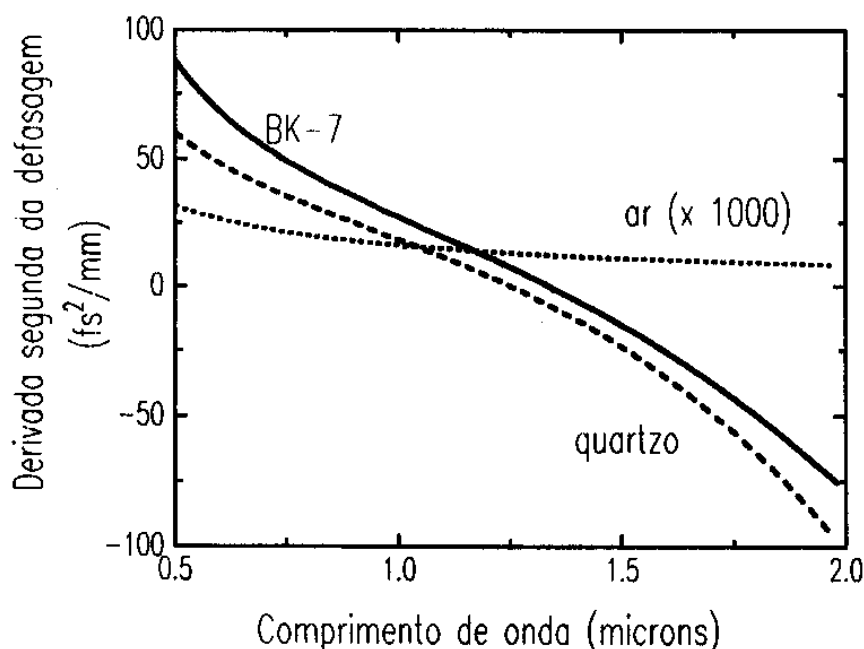


Figura 6: Dispersão do atraso de grupo para quartzo, vidro BK-7 e ar em função do comprimento de onda.

Grupo,  $\tau_g = \frac{d\Phi(\omega)}{d\omega}$ :

$$\begin{aligned} \tau_g(\omega) = & \frac{d\Phi}{d\omega}(\omega_0) + \frac{d^2\Phi}{d\omega^2}(\omega_0) \times (\omega - \omega_0) + \\ & \frac{1}{2} \frac{d^3\Phi(\omega)}{d\omega^3}(\omega_0) \times (\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{6} \frac{d^4\Phi(\omega)}{d\omega^4}(\omega_0) \times (\omega - \omega_0)^3 + \\ & + \dots \end{aligned} \quad (22)$$

A primeira contribuição vem do segundo termo na Equação 22. Ele depende da segunda derivada da fase com respeito à frequência, e corresponde a uma **dispersão do atraso de grupo**, (DAG), em torno de um valor central. Esta distorção faz com que o atraso de grupo tenha uma 'varredura' linear com a frequência. Quando o valor de  $\frac{d^2\Phi}{d\omega^2}(\omega_0)$  é positivo as frequências menores do espectro do pulso sofrem um atraso menor do que as frequências maiores. Correspondentemente, no domínio do tempo, as frequências menores são adiantadas com respeito às maiores, de modo que o pulso emerge com uma varredura de frequência ('chirp') ao longo de seu perfil temporal. Para valores positivos de  $\frac{d^2\Phi}{d\omega^2}(\omega_0)$  as frequências mais baixas tendem para a frente do pulso e as frequências maiores tendem para a cauda. A simetria do pulso não é quebrada entretanto, sendo que um pulso inicialmente simétrico permanece simétrico.

Na Figura 6 comparamos o valor da DAG para quartzo, vidro BK-7 e ar. Pode-se ver que em 620 nm 3m de propagação em ar equivalem, em termos de dispersão de

atraso de grupo, a 1 mm de vidro BK-7.

Da Equação 22 vemos que a próxima contribuição à distorção de fase tem um formato parabólico com  $\omega$ . Neste caso, para um valor positivo de  $\frac{d^2\Phi}{d\omega^2}(\omega_0)$ , tanto as frequências mais baixas como as mais altas, serão mais atrasadas do que a frequência central,  $\omega_0$ . Isto vai causar que, no domínio do tempo, o perfil do pulso tenha uma cauda oscilatória devido ao batimento entre as frequências mais altas e mais baixas do espectro.

## 6.2 Propagação de pulsos Gaussianos

Para o caso de pulsos cujo perfil temporal é gaussiano, é possível calcular em forma analítica o perfil do pulso de saída, levando em conta o efeito da dispersão de segunda ordem,  $\frac{d^2\Phi}{d\omega^2}(\omega_0)$ . Consideremos o pulso dado por:

$$E(t) = E_0 \exp[-(2 \ln 2) \left(\frac{t}{T_p}\right)^2] \times \exp(i\omega_0 t). \quad (23)$$

Após propagação por um sistema com distorção de fase quadrática dada por  $\left[\frac{d^2\Phi}{d\omega^2}(\omega_0)\right]_s$ , o perfil do pulso de saída pode ser calculado simplesmente fazendo-se a transformada de Fourier do pulso inicial (Equação 23), adicionando-se o atraso de fase quadrático:

$$\Phi_q(\omega) = \left(\frac{d^2\Phi(\omega_0)}{d\omega^2}\right)_s \times (\omega - \omega_0)^2$$

e realizando-se a transformada Fourier inversa. O resultado é [26]

$$E_{out}(t) = E_0 \frac{1}{\left[1 + \frac{\left(\frac{d^2\Phi(\omega_0)}{d\omega^2}\right)_s^2}{4b^2}\right]^{\frac{1}{4}}} \times \exp\left\{-\frac{t^2}{4b\left[1 + \frac{\left(\frac{d^2\Phi(\omega_0)}{d\omega^2}\right)_s^2}{4b^2}\right]}\right\} \times \exp\{i[\omega_0 t - \phi(t)]\} \quad (24)$$

com:

$$b = \frac{T_p^2}{8 \ln 2} \quad (25)$$

$$\phi(t) = -\frac{\left(\frac{d^2\Phi(\omega_0)}{d\omega^2}\right)_s t^2}{2\left(\frac{d^2\Phi(\omega_0)}{d\omega^2}\right)_s^2 + 8b^2} - \frac{1}{2} \arctan \frac{\left(\frac{d^2\Phi(\omega_0)}{d\omega^2}\right)_s}{2b} \quad (26)$$

### 6.2.1 Duração do pulso de saída

A Equação 24 descreve um pulso que ainda tem um perfil gaussiano, mas cuja duração é agora

$$T_{out} = T_p \times \left[1 + \frac{\left(\frac{d^2\Phi(\omega_0)}{d\omega^2}\right)_s^2}{4b^2}\right]^{\frac{1}{2}} \quad (27)$$

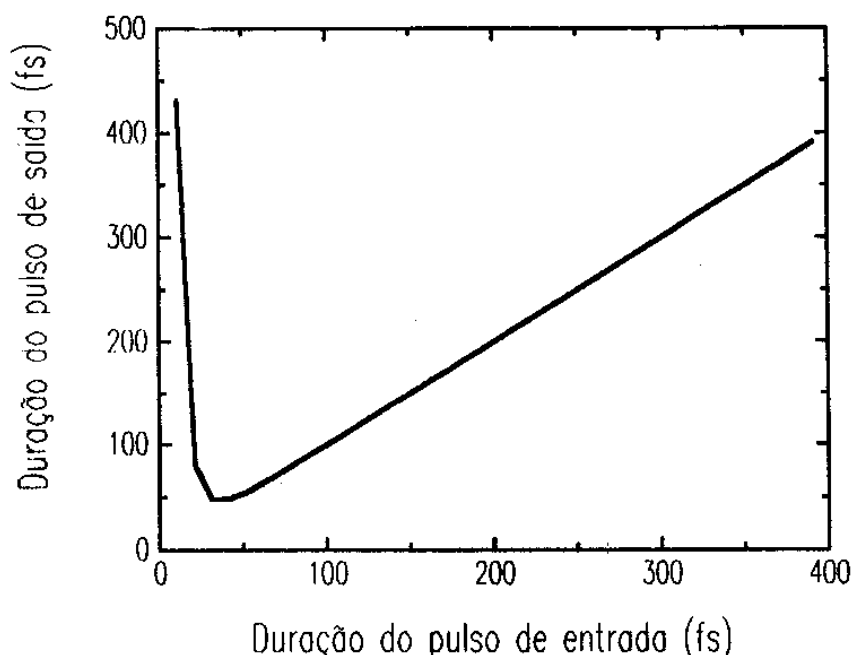


Figura 7: Duração do pulso de saída em função da duração do pulso de entrada para propagação de um pulso gaussiano através de 10 mm de quartzo.

A Figura 7 mostra como o efeito da dispersão quadrática depende da duração do pulso de entrada. No caso ilustrado, onde se propaga o pulso por 10 mm de quartzo, enquanto a duração de entrada é maior do que 50 fs não há efeito notável, o pulso de saída tendo a mesma duração do de entrada. Quando o pulso de entrada for menor do que 50 fs observa-se que há um alargamento notável, e que se torna mais intenso à medida que a duração de entrada cai. Isto ocorre porque para pulso mais longos, a largura espectral correspondente é pequena e a dispersão pouco notável. À medida que a duração do pulso de entrada cai, a largura espectral se torna maior e o efeito da dispersão fica mais evidente. Observe que a situação exemplificada na Figura 7 é representativa de condições experimentais e ilustra a importância de se estar atento para os efeitos de dispersão nos pulsos que se propagam através de lentes e 'beam splitters' numa montagem experimental típica, especialmente quando a duração dos pulsos for menor do que 30 fs.

### 6.2.2 Varredura de frequência no pulso

O pulso descrito pela Equação 24 tem também uma fase dependente do tempo, dada pela Equação 26. Esta fase dependente do tempo descreve uma varredura de frequência ao longo do perfil temporal do pulso. Para obter o valor da frequência

instatânea diferencia-se a fase (no domínio do tempo) para obter:

$$\omega(t) = \frac{d[\omega_0 t - \phi(t)]}{dt}$$

$$\omega(t) = \omega_0 + \frac{2 \frac{d^2 \Phi(\omega_0)}{d\omega^2}}{2 \frac{d^2 \Phi(\omega_0)}{d\omega^2} + 8b^2} \times t. \quad (28)$$

(29)

A Equação 29 indica que a frequência instantânea do pulso de saída (que é dado pela Equação 24) aumenta linearmente no tempo, no que é chamado de uma **varredura positiva**. Note que esta varredura de frequência não está associada a nenhum aumento do conteúdo espectral, mas apenas e tão somente com um redistribuição ao longo do tempo das frequências que compõem o espectro do pulso inicial. (Há outras situações que causam varredura de frequência e que causam um aumento do conteúdo espectral, como aquela discutida na secção 4.)

### 6.3 Propagação de pulsos com varredura de frequência

É importante conhecer os efeitos da dispersão em pulsos com varredura de frequência pois pode-se construir situações onde a dispersão na propagação compense a varredura de frequência do pulso, reduzindo sua duração. Para um pulso gaussiano que tem uma varredura linear:

$$E(t) = E_0 \exp[-(2 \ln 2) \left(\frac{t}{T_p}\right)^2] \times \exp[i(\omega_0 t + \frac{\delta\omega}{2T_p} t^2)] \quad (30)$$

o pulso de saída pode ser calculado analiticamente da mesma forma que fizemos na secção 6.2.2. Neste caso uma expressão mais geral para a duração do pulso de saída é encontrada, que é:

$$T_{out} = T_p \times \left[ \left(1 - \left(\frac{d^2 \Phi(\omega_0)}{d\omega^2}\right)_s \frac{\delta\omega}{T_p}\right)^2 + \frac{\left(\frac{d^2 \Phi(\omega_0)}{d\omega^2}\right)_s^2}{4b^2} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (31)$$

Esta Equação mostra que, de acordo com o sinal da dispersão de atraso de grupo,  $\frac{d^2 \Phi(\omega)}{d\omega^2}$ , e do coeficiente de varredura de frequência,  $\delta\omega$ , o pulso pode resultar mais longo ou mais curto após a propagação. Quando a varredura de frequência é positiva,  $\delta\omega > 0$ , como no pulso descrito na Equação 24, a propagação através de um meio com DAG positiva vai aumentar a duração. Por outro lado, se o pulso tiver varredura de frequência negativa, sua duração será reduzida até um valor mínimo, e a partir daí, prosseguindo a propagação, passará a aumentar novamente com a inversão do sinal da varredura de frequência. No ponto de duração mínima a varredura de frequência é nula e o pulso é limitado por transformada. A Figura 8 mostra o resultado de uma medida da duração de um pulso à medida que se propaga por uma extensão variável de vidro SF-10. Um mínimo é claramente notável, e esta técnica de medida pode ser usada para determinar qual era a varredura de frequência do pulso original.

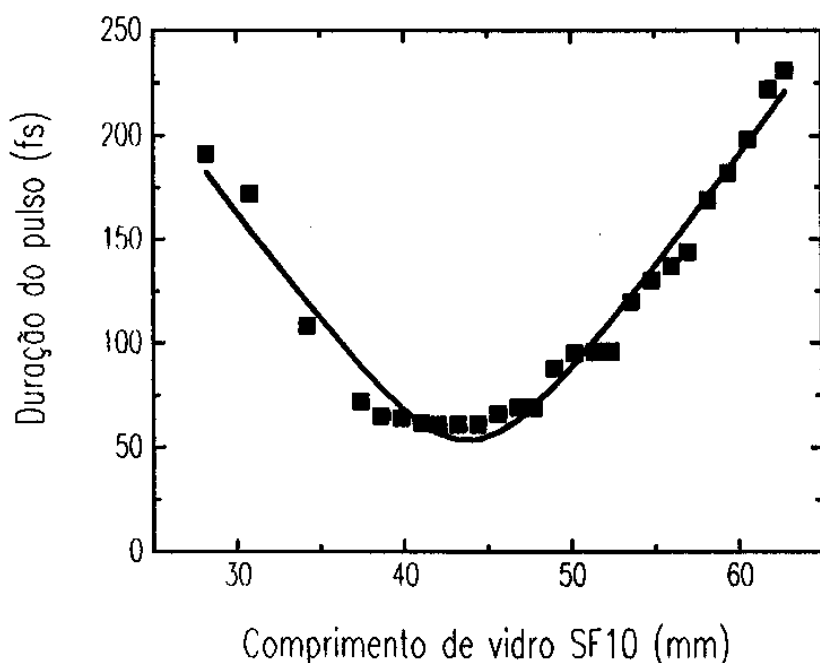


Figura 8: Duração medida e calculada para pulso com 'chirp' propagando-se através de um comprimento variável de vidro SF10.

## 6.4 Compensação da varredura linear

Na região espectral do visível, a compensação da dispersão devida a meios materiais requer sistemas com dispersão de atraso de grupo negativa. Entretanto, a maioria dos meios materiais produz DAG positiva nesta faixa espectral, de modo que é necessário recorrer ao uso da **dispersão geométrica**[27,28] para construir um sistema com DAG negativa. Os sistemas mais importantes para esta finalidade são:

- par de grades de difração;
- par de prismas.

### 6.4.1 Compensação de varredura de frequência com par de grades de difração

Para um par de grades de difração montados como mostrado na Figura 9 a DAG pode ser obtida a partir do trabalho de Treacy[28]. A expressão é

$$\left(\frac{d^2\Phi(\omega)}{d\omega^2}\right)_g = \frac{-4\pi^2 c l_g}{\omega^3 d^2 \left[1 - \left(\frac{2\pi c}{\omega d} - \sin \gamma\right)^2\right]} \quad (32)$$

onde  $c$  é a velocidade da luz,  $d$  é o espaçamento entre as linhas da grade,  $\gamma$  é o ângulo de incidência na primeira grade e  $l_g$  é a separação entre as grades. Quando se usam

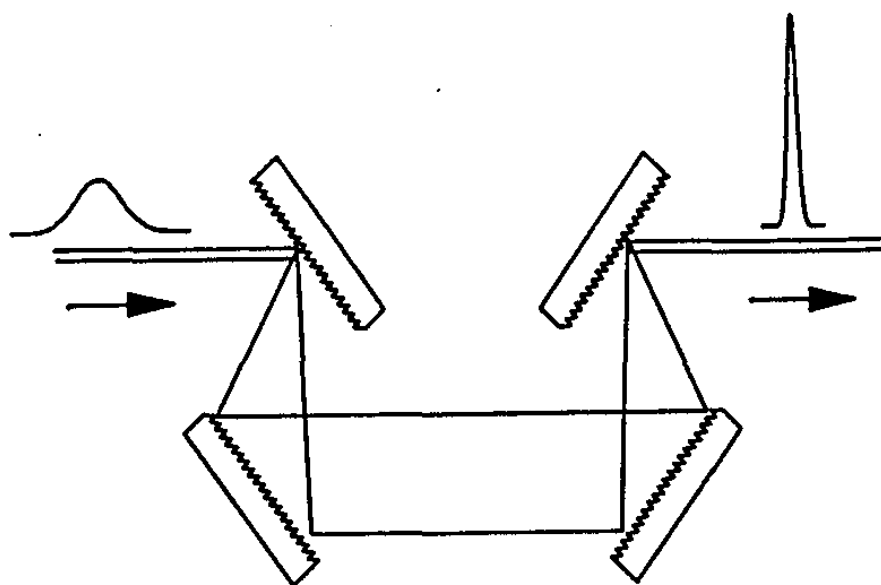


Figura 9: Par de grades de difração em configuração de dupla passagem.

grades com 600 linhas por milímetro e  $\gamma = 45^\circ$  no comprimento de onda de 620 nm a DAG resulta:

$$\left(\frac{d^2\Phi(\omega)}{d\omega^2}\right)_g = -1820 \times l_g$$

para um único par de grades, com  $l_g$  expresso em centímetros e a DAG em  $fs^2$ . Geralmente se usa dois pares de grades, ou um só par numa configuração de dupla passagem, como mostrado na Figura 9. Comparando-se com a Figura 6 observa-se que com a separação entre grades de 1 cm (simples passagem) pode-se compensar a dispersão causada por 3,8 cm de quartzo. A Figura 10 mostra a variação do coeficiente de DAG do par de grades,  $\left(\frac{d^2\Phi(\omega)}{d\omega^2}\right)_g$ , (para os dados listados acima) em função da frequência. A área sombreada indica a largura espectral de um pulso com duração de 6 fs centrado em 620 nm. Observa-se que há uma variação notável do coeficiente de DAG ao longo do espectro de tal pulso, indicando que termos de distorção de ordem superior podem se tornar importantes quando o pulso é muito curto. Pares de grades de difração são usados correntemente para a compressão de pulsos com duração de pico- e femtosegundos.

#### 6.4.2 Compensação da varredura de frequência com par de prismas

O par de prismas, desenvolvido por R.L. Fork e O. Martinez na AT&T Bell Labs[29,27] tornou-se um dos mais importantes elementos para controle de dispersão. A sua

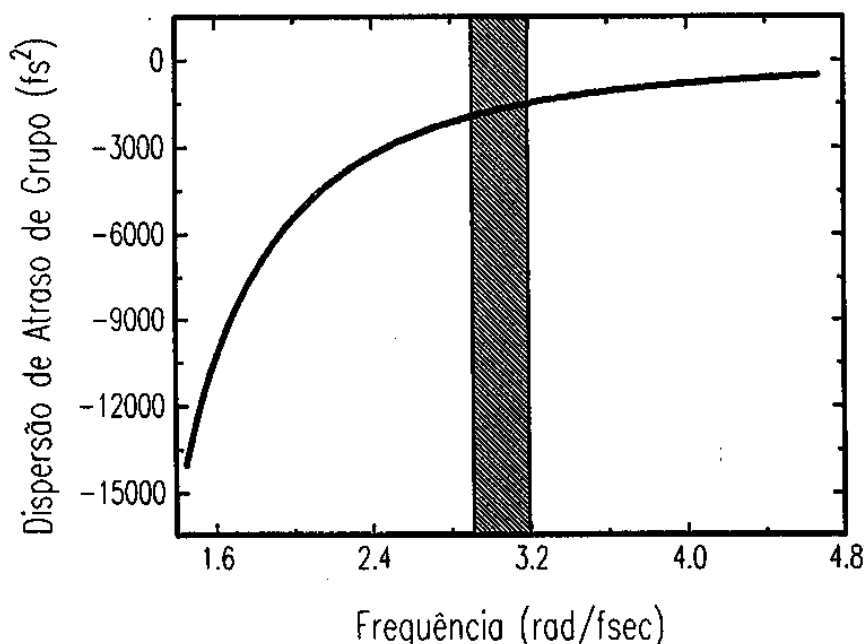


Figura 10: Coeficiente de dispersão de atraso de grupo para um par de grades de difração (dados no texto).

principal vantagem sobre o par de grades é que a perda por inserção é muito reduzida, pois os prismas trabalham no ângulo de Brewster ou muito próximos dele. Entretanto o par de prismas não é capaz de prover tanta compensação como o par de grades. A sua aplicação mais notável tem sido no laser tipo 'colliding pulse mode locked' (veja secção 7), onde com a introdução de dois pares de prismas pode-se obter os pulsos mais curtos gerados diretamente de um laser, com 27 fs [30]. A Figura 11 mostra a configuração típica. A quantidade de DAG que pode ser introduzida pode ser ajustada de duas maneiras: alterando-se a separação entre os prismas,  $l_p$  ou transladando-se um dos prismas na direção perpendicular à sua base. O valor do coeficiente de DAG,  $(\frac{d^2\Phi(\omega)}{d\omega^2})_p$ , para o par de prismas pode ser calculado usando-se óptica geométrica[29,27,31], e é mostrado na Figura 12 para prismas equiláteros de quartzo separados por 100 cm.

Deve ser notado aqui que a inclinação da curva na região correspondente a pulsos com menos de 10 fs em 620 nm é oposta àquela do caso das grades (Figura 10).

A Tabela 2 mostra o valor do coeficiente de DAG de segunda ordem para alguns sistemas importantes.

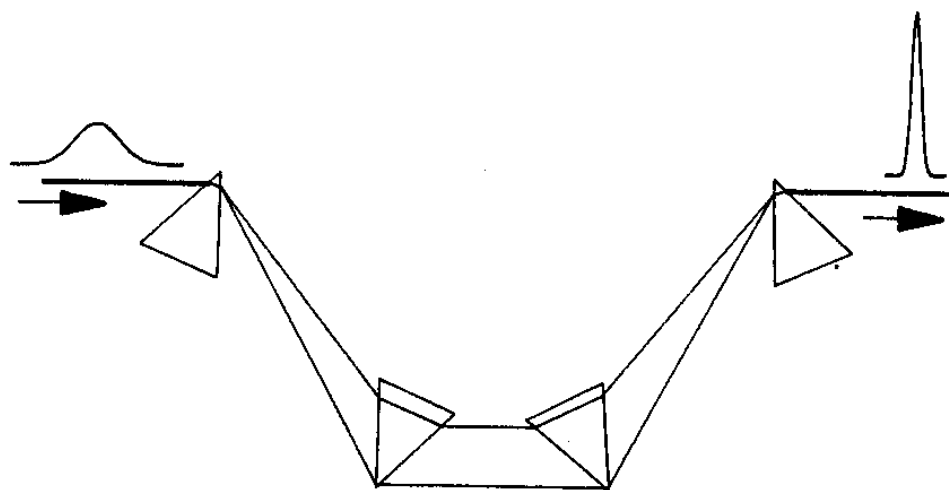


Figura 11: Sequência de quatro prismas para compensação de distorção de fase.

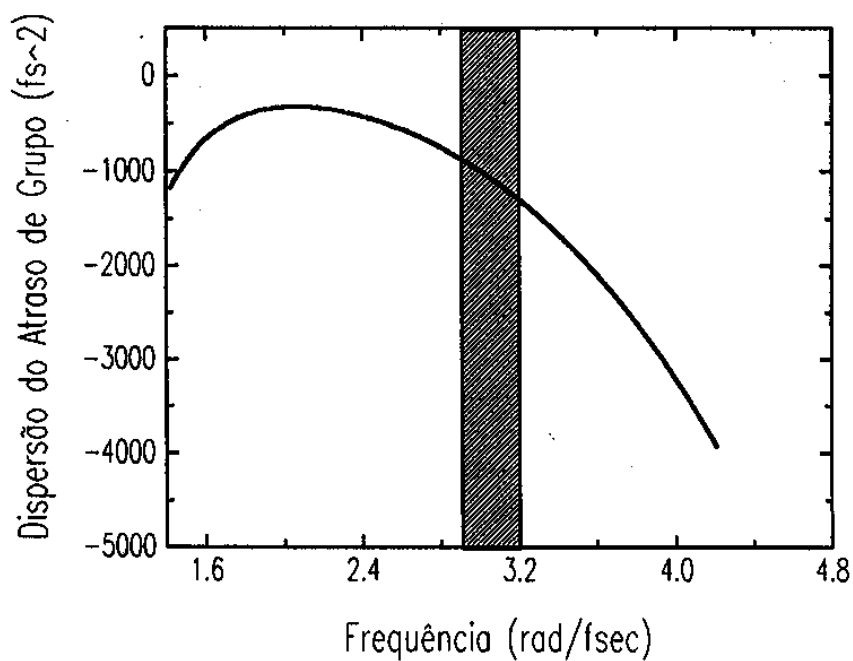


Figura 12: Valor calculado para o coeficiente de DAG para par de prismas (quartzo, separação de 100 cm, ângulo de ápice de  $60^\circ$ ).

Tabela 2: Valores típicos para  $\frac{d^2\Phi(\omega)}{d\omega^2}$  em 620 nm.

| sistema                               | $\frac{d^2\Phi(\omega)}{d\omega^2} (fs^2)$ |
|---------------------------------------|--------------------------------------------|
| quartzo                               | $540l_q(\text{cm})$                        |
| vidro BK-7                            | $690l_b(\text{cm})$                        |
| par duplo de grades (600 lpmm)        | $-3640l_g(\text{cm})$                      |
| par de prosmas (quartzo, $60^\circ$ ) | $650-32l_p(\text{cm})$                     |

## 6.5 Distorção de fase cúbica

O próximo termo importante na expansão da fase (Equação 21) é o termo associado a uma varredura de fase cúbica,  $\frac{d^3\Phi(\omega)}{d\omega^3}$ , implicando numa varredura parabólica do atraso de grupo, conforme descrito pela Equação 22. Para valores positivos de  $\frac{d^3\Phi(\omega)}{d\omega^3}$ , o atraso será maior para as frequências mais altas e mais baixas do pulso. Assim, a distorção associada não será mais simétrica, mas criará uma cauda oscilatória no pulso. Para o caso de  $\frac{d^3\Phi(\omega)}{d\omega^3}$  negativo, inversamente, o pulso ganhará uma frente oscilatória.

A importância deste termo é relativamente pequena, exceto no caso em que se compensa as distorções devidas ao termo imediatamente anterior (distorção quadrática). Este é exatamente o caso em sistemas de compressão de pulsos, onde usualmente um par de grades de difração é usado para compensar a varredura de frequência que o pulso adquire ao propagar-se por uma fibra óptica, sofrendo automodulação de fase (secção 4) e dispersão. Quando a duração do pulso comprimido é menor do que 10 fs, o controle desta varredura parabólica do atraso torna-se essencial para que se obtenha um pulso sem cauda ou frente muito distorcida. Por exemplo, para um par de grades de difração em configuração de dupla passagem, o valor de  $\frac{d^3\Phi(\omega)}{d\omega^3}$ , é  $3120 \times l_g f s^3$  (620 nm, 600 lpmm,  $l_g$  em cm). Da Equação 22 pode-se estimar que a dispersão do atraso de grupo associada a este termo cúbico será de aproximadamente 15 fs.

Esta dispersão pode ser medida com um técnica de soma de frequências não linear, onde um pulso com 40 fs é sobreposto com o pulso comprimido a ser caracterizado em um cristal não linear de KDP. O esquema é ilustrado na Figura 13. A Figura 14 mostra a evolução temporal medida para cada uma de seis componentes espectrais do pulso comprimido, no caso em que o compressor usa somente um par de grades de difração em dupla passagem. Pode-se ver claramente uma varredura parabólica no atraso relativo, com as componentes 'vermelhas' e 'azuis' mais atrasadas do que o centro.

A partir do atraso de fase introduzido pelas grades, pode-se calcular o valor de  $\left(\frac{d^3\Phi(\omega)}{d\omega^3}\right)_g$ . Seu valor é sempre positivo, como pode ser visto pela inclinação da curva de

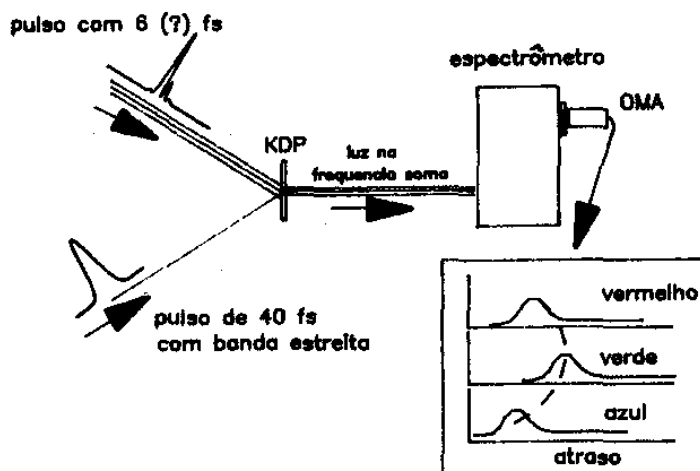


Figura 13: Esquema experimental para a medição da varredura de frequência de pulsos ultracurtos.

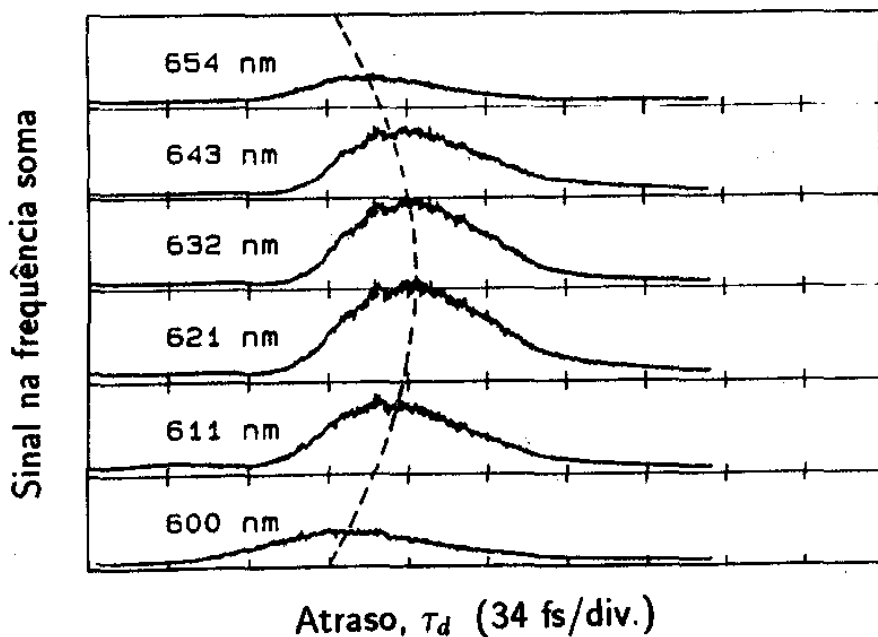


Figura 14: Evolução temporal de seis componentes espectrais de um pulso comprimido ótimamente com o uso de um par de grades de difração, mostrando a varredura de frequência parabólica.

$\frac{d^2\Phi(\omega)}{d\omega^2}$  na Figura 10. Para meios materiais  $\left(\frac{d^3\Phi(\omega)}{d\omega^3}\right)_m$  é também sempre positivo nesta região espectral (Figura 6). Portanto a contribuição do meio material e do par de grades de difração sempre se somam, piorando o efeito da distorção cúbica. Entretanto para o par de prismas pode-se mostrar que o termo cúbico,  $\left(\frac{d^3\Phi(\omega)}{d\omega^3}\right)_p$ , pode ser positivo ou negativo, dependendo da particular geometria utilizada na montagem. Por exemplo, pode-se ver que na Figura 12 a inclinação em 620 nm ( $\omega \sim 3\text{rad}/\text{fsec}$ ) é negativa, ao contrário do caso das grades. Desta forma, pode-se usar um conjunto de pares de prismas, pares de grades e material para compensar a varredura de frequência linear e parabólica (distorção de fase quadrática e cúbica, respectivamente). A Tabela 3 lista

Tabela 3: Valores típicos de  $\frac{d^3\Phi(\omega)}{d\omega^3}$  em 620 nm.

| sistema                        | $\frac{d^3\Phi(\omega)}{d\omega^3} (fs^3)$ |
|--------------------------------|--------------------------------------------|
| quartzo                        | 240 $l_q(\text{cm})$                       |
| vidro BK-7                     | 332 $l_b(\text{cm})$                       |
| par duplo de grades (600 lpmm) | 3120 $l_g(\text{cm})$                      |
| par de prismas (quartzo, 60°)  | 277-49 $l_p(\text{cm})$                    |

os valores do termo cúbico para alguns sistema importantes.

Usando os dados das Tabela 2 e 3, pode-se projetar um sistema de compensação que contribua um valor dado de  $\frac{d^2\Phi(\omega)}{d\omega^2}$ , e anule o valor de  $\frac{d^3\Phi(\omega)}{d\omega^3}$ , minimizando a distorção de fase e ao mesmo tempo compensando a varredura linear que possa existir. Com este tipo de sistema composto, pode-se obter os pulsos mais curtos jamais gerados, com duração de 6 fs [1,31]. A evolução temporal das componentes espectrais do pulso com compressão ótima é mostrado na Figura 15, que deve ser comparado com o resultado da Figura 14, onde se usa o par de grades somente. Pode-se ver que aqui as várias componentes espectrais se alinham perfeitamente, e resultam num pulso cujo traço de autocorrelação interferométrico é mostrado na Figura 16.

## 7 O laser de corante do tipo 'colliding pulse mode locking' (CPM)

A Figura 17 mostra o esquema completo de um laser de corante do tipo 'colliding pulse mode locking', CPM[32]. O laser é construído com uma cavidade ressonante em anel, composta pelos espelhos planos mais os pares de espelhos côncavos destinados a focalizar o feixe sobre o absorvedor saturável e o meio ativo.

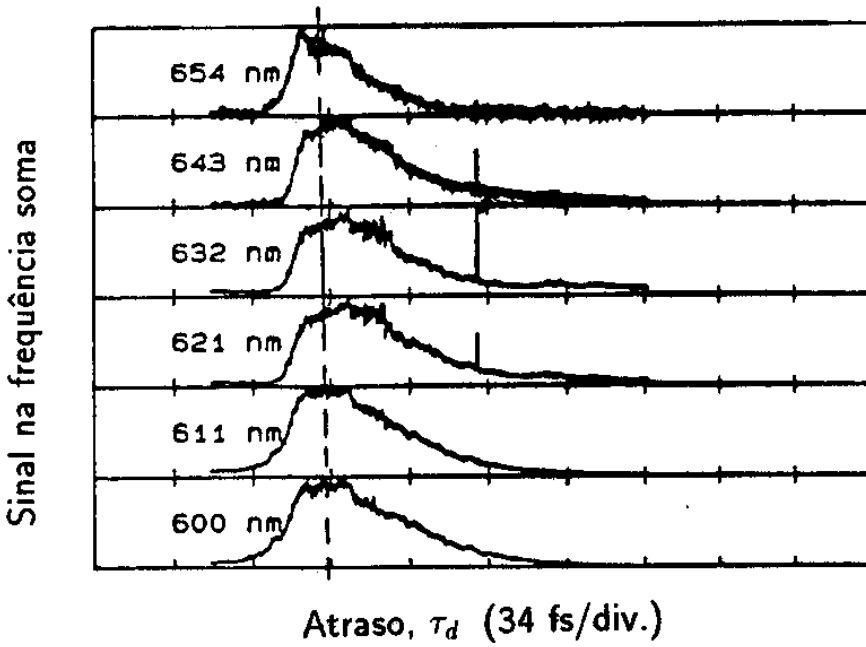


Figura 15: Evolução temporal de seis componentes espectrais de um pulso com compressão ótima, feito usando-se par de grades de difração e sequência de prismas.

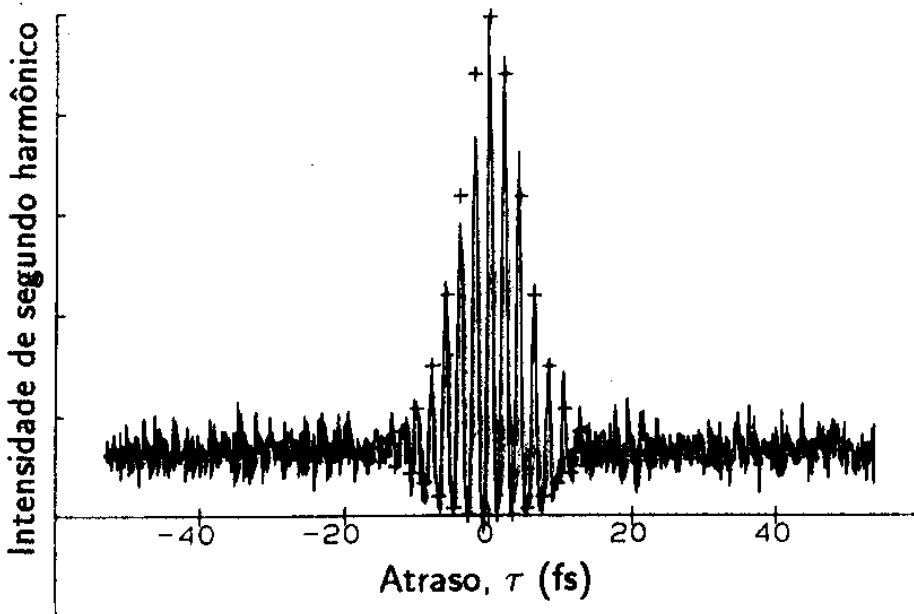


Figura 16: Autocorrelação interferométrica de pulso com duração à meia altura de 6 femtossegundos.

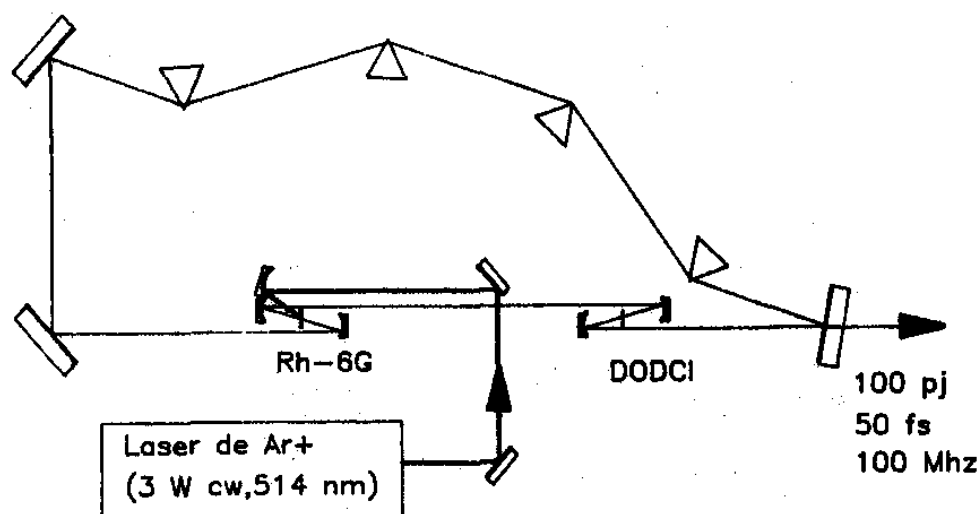


Figura 17: Esquema do laser CPM.

O meio ativo é normalmente o corante Rodamina 590, enquanto que o absorvedor saturável é o corante 3,3'-Iodato de Dietiloxadicarbocianina, DODCI. Outras combinações de meio ativo e absorvedor saturável já foram demonstradas, mas a Rodamina 590 com DODCI é a que fornece os pulsos mais curtos. A Rodamina é bombeada por um laser de Argônio contínuo, funcionando na linha verde de 514 nm ou em multilinhas, onde as principais linhas ativas são a de 514 nm e a de 488 nm. A potência de bombeio é normalmente próxima a 3 W.

O conjunto de quatro prismas intracavidade é utilizado para realizar a compensação da Dispersão de Atraso de Grupo, DAG, permitindo assim a otimização do funcionamento para a geração dos pulsos mais curtos possíveis. Seu funcionamento é baseado na adição de efeitos entre a dispersão geométrica e a dispersão material[29,27].

O laser CPM funciona com dois feixes de saída, com potência média da ordem de 10 mW em cada feixe. Os pulsos são emitidos a uma repetição de 100 MHz, dada pelo perímetro da cavidade, e a duração típica dos pulsos de saída é de 50 fs.

O mecanismo de formação do pulso curto é baseado nos seguintes fenômenos:

- saturação combinada do ganho e da absorção[14,15];
- alargamento espectral devido à automodulação de fase no jato de corante absorvedor saturável[30,21];

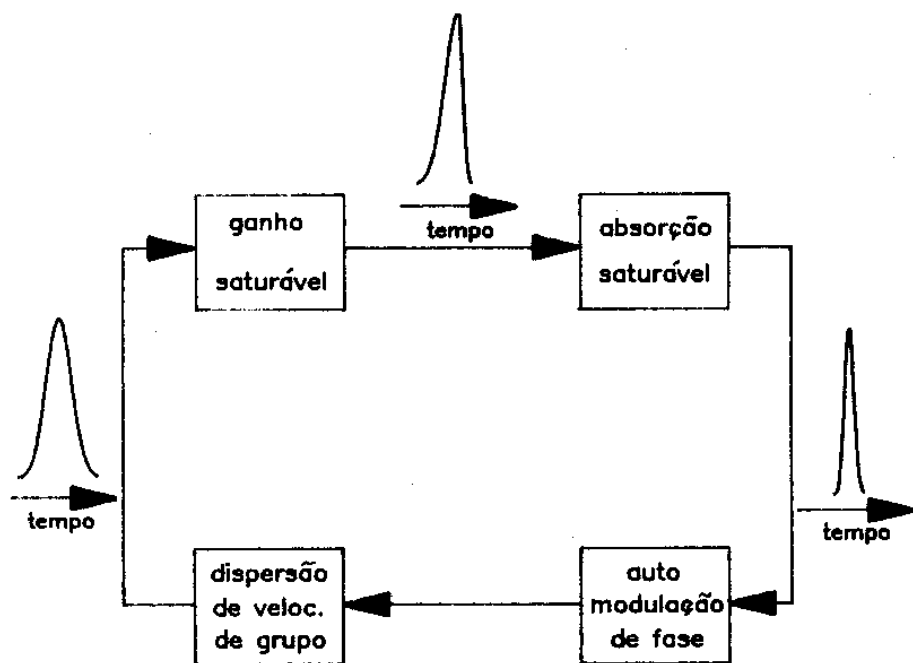


Figura 18: Formação do pulso curto no laser CPM.

- compensação da varredura de frequência por um valor ajustado de DAG[30,33,34].

A saturação combinada do ganho e absorção dá origem ao pulso curto[14]. A idéia básica é a esquematizada na Figura 18. Como foi visto na Secção 3, o absorvedor saturável tem a propriedade de comprimir um pulso curto. No caso em que a duração do pulso seja menor do que o tempo de relaxação do absorvedor, a compressão se dá porque o absorvedor corta a frente do pulso. Inversamente, num meio com ganho saturável, a saturação do ganho disponível tende a amplificar menos a cauda do pulso propagante do que sua frente. Desta forma, a combinação do ganho e absorção saturáveis tende a encurtar a duração do pulso. Este era o mecanismo pelo qual funcionava o laser CPM original, onde não havia qualquer tipo de controle de dispersão, e que tinha como limite de duração do pulso gerado algo em torno de 50 fs. Este é o mesmo tipo de mecanismo no qual se baseava o laser de corante com acoplamento passivo de modos[35,15], a vantagem do CPM sendo a maior estabilidade conseguida com o uso da cavidade em anel. Posteriormente verificou-se que à medida que o pulso laser se tornava mais curto do que 100 fs, a intensidade do feixe sobre o jato de absorvedor saturável, onde a focalização é mais forte, era suficiente para que acontecesse a automodulação de fase, com o conseqüente alargamento espectral e geração de uma varredura de frequência, conforme descrito na Secção 4. Embora o alargamento espectral seja muito pequeno em cada passagem do pulso pelo absorvedor, há um acúmulo por muitas voltas, já que o espelho de saída do laser tem transmitância de

apenas 3 %. Em adição a esta varredura de frequência gerada pela automodulação de fase, há uma componente gerada pela DAG dos elementos intracavidade, especialmente os espelhos dielétricos[33,26]. A escolha de espelhos dielétricos com pequena distorção de fase na reflexão é uma preocupação constante quando se usa lasers de pulsos ultracurtos. Para compensar esta distorção de fase e a varredura de frequência gerada pela automodulação de fase, usa-se o conjunto de quatro prismas. Através da translação de qualquer um dos prismas paralelamente à sua base, pode-se ajustar a DAG efetiva da cavidade em valores positivos, negativos ou nulos. O parâmetro básico é a separação entre os prismas.

Por sua facilidade em gerar pulsos abaixo de 100 fs, o laser CPM se converteu numa das ferramentas mais poderosas no estudo de fenômenos ultrarápidos. Entretanto, devido à sua limitação de sintonia de comprimento de onda que é praticamente nula, para uso em aplicações mais gerais torna-se necessário o uso de um amplificador de pulsos ultracurtos a partir do qual pode-se gerar luz sintonizável e com curta duração[36,37]. Este tópico será coberto na Secção 9, a seguir. Há relatos na literatura de lasers do tipo CPM operando com outras combinações de corantes, capazes de gerar comprimentos de onda de 490 nm a 850 nm, mas até o presente poucas aplicações tem sido realizadas com estes dispositivos[38]. O laser CPM tem sido extensivamente estudado teórica[34] e experimentalmente[33], mas mesmo assim certos detalhes de seu funcionamento ainda não foram completamente esclarecidos, tais como a existência de regiões de estabilidade bifurcadas, formação de pulsos duplos e efeitos de biestabilidade.

## 8 O laser de corante com bombeio síncrono

O principal competidor do laser CPM nas aplicações de pulsos ultracurtos tem sido o laser de corante bombeado síncronamente. Bombeamento síncrono é a situação em que o laser que bombeia o laser de corante funciona em regime de acoplamento de modos, excitando o meio ativo do corante através de um trem de pulsos ultracurtos[39,40,41]. Quando os comprimentos dos dois lasers são ajustados para serem exatamente iguais, o laser de bombeio vai excitar os modos longitudinais do laser de corante todos em fase, dando origem à formação de pulsos ultracurtos no laser de corante. A grande vantagem deste sistema é que o laser de corante pode ser sintonizado dentro de uma faixa razoável, e através da troca de corantes pode-se cobrir uma extensa região espectral.

Usualmente o laser de bombeio é um laser de Nd:YAG com acoplamento de modos ativo, emitindo pulsos com 80 ps e potência média de 8 a 10 W. Este laser emite no infravermelho, e para o bombeamento dos corantes que emitem na região visível torna-se necessário duplicar a frequência para atingir 532 nm[42]. Isto é feito com um cristal dobrador de frequência de KTP, que tem alta eficiência e resistência ao dano óptico.

O corante flui num jato em alta velocidade, e a cavidade do laser de corante inclui normalmente algum tipo de elemento sintonizador e um ajuste piezoelétrico de comprimento. O ajuste do comprimento é o ponto mais crítico do funcionamento do laser com bombeamento síncrono. Através de uso de um sistema de realimentação pode-se obter funcionamento estável com geração de pulsos com duração de 2 a 10 ps. Com sistemas de compressão de pulso baseados em propagação em fibras e grades de difração é possível obter pulsos menores do que 100 fs[42]. O uso de um sistema híbrido com inclusão de um absorvedor saturável permite gerar pulsos menores do que 100 fs e sintonizáveis numa faixa restrita. Sistemas deste tipo já existem comercialmente e tem sido responsáveis por uma grande expansão nas aplicações de pulsos laser ultracurtos em química e biologia.

## 9 Amplificadores de pulsos de femtossegundos

A grande maioria das aplicações dos lasers de femtossegundos são em espectroscopia não linear, onde a alta intensidade é no mínimo desejável, e quase sempre imprescindível. Um oscilador laser do tipo CPM (seção 7) produz tipicamente pulsos de 60 fseg a  $\lambda = 620$  nm com uma energia de uns 100 pJ, que é insuficiente para muitos experimentos. A limitação mais severa destes lasers é, porém, a falta de sintonia. Com a amplificação dos pulsos de femtossegundos não somente podemos atingir níveis de altíssima intensidade mas, também, mudar a frequência do laser em forma eficiente. De fato, o amplificador é o primeiro passo para se obter uma ferramenta para estudos espectroscópicos resolvidos no tempo muito perto da ideal. A ferramenta ideal para a espectroscopia resolvida no tempo deve constar de 1) um pulso de excitação o mais curto possível, intenso e sintonizável, e 2) um 'flash' (isto é, um pulso de luz de espectro 'branco') também ultracurto, utilizado para observar o espectro 'instantâneo' após a excitação. Se amplificamos um pulso de 60 fseg até conseguir alguns microjoules de energia, podemos gerar um continuum entre 190 e 1500 nm [36] e utiliza-lo como um flash de 70 fs. Parte deste espectro pode ser reamplificado e comprimido obtendo assim pulsos de excitação com duração menor que 10 fs, sintonizáveis entre os 190 e 1500 nm.

Uma característica importante dos amplificadores de femtossegundos é a taxa de repetição. Quanto mais alta é esta taxa, mais eficiente é processo de eliminação de ruído nos experimentos. As técnicas de recuperação de sinais, tais como a detecção em fase (Lock-in), funcionam melhor na faixa de 1 a 100 kHz, mas há poucos lasers que operam neste regime e tem energia suficiente para ser utilizados no bombeio de amplificadores. O laser de vapor de cobre (CVL, Copper Vapor Laser) é um dos poucos a satisfazer estes requisitos e permite obter pulsos amplificados de vários microjoules a 10-30 kHz. Os sistemas baseados no CVL e corantes como meios com ganho são os mais utilizados para espectroscopia resolvida no tempo. Na Parte

II discutiremos alguns exemplos de aplicações dos lasers de femtossegundo onde os pulsos foram amplificados utilizando este tipo de amplificador.

Nestas notas nos concentraremos nos amplificadores que utilizam corantes orgânicos em solução como meio com ganho e o CVL como bombeio. Para uma revisão mais geral, que inclui outros tipos de meios e lasers de bombeio veja-se a ref. [37].

## 9.1 Problemas dos amplificadores de femtossegundos

A amplificação de pulsos de femtossegundos não é trivial. As exigências impostas a um amplificador são basicamente que não introduza deformações dos pulsos (tanto temporal como espacial), e que seja estável e eficiente. Um número de problemas, listados a seguir, conspira para que estas exigências sejam difíceis de serem satisfeitas.

- *Amplificação de Emissão Espontânea (ASE)*: Um problema muito difícil de se lidar é a amplificação da emissão espontânea (ASE, 'Amplified Spontaneous Emission'), que introduz no pulso um pedestal muito longo (nanossegundos) contendo geralmente mais energia que a o pulso de femtossegundos que queríamos amplificar. O remédio é utilizar um absorvedor saturável rápido (seção 3) com tempo de recuperação rápido, que deixa passar apenas a parte mais intensa do pulso.
- *Dispersão de atraso de grupo (DAG)*: Como já discutimos na seção 6 a dispersão da atraso de grupo (DAG) produz o efeito indesejável de alargar os pulsos; a GVD introduzida pelo meio amplificador e pelas lentes pode ser compensada até certo ponto passando o pulso amplificado por uma linha de retardo dispersiva com dispersão negativa, tal como um conjunto de quatro prismas ou um par de grades de difração (seção 6).
- *Saturação do ganho*: A saturação do ganho introduz uma deformação temporal pois a parte da frente do pulso se amplia mais do que a parte posterior. Dado que o absorvedor saturável produz uma deformação temporal oposta, é possível em princípio ajustar os parâmetros para compensar os efeitos. Por outro lado, a saturação do ganho, se não for excessiva, permite extrair o máximo da energia e ajuda a fazer com que o pulso amplificado seja mais estável. O amplificador deve funcionar então perto, mais não muito acima, da saturação.
- *Flutuações*: As flutuações no bombeio podem ser variações na energia ou, pior ainda, na temporização (i.e., perda de sincronismo) em relação ao pulso de en-

trada, ambas se traduzem em flutuações do pulso amplificado.

- *Largura de banda de ganho insuficiente:* A largura de banda do ganho deve ser suficiente para amplificar todo o espectro do pulso, mas em geral o excesso reduz o ganho. Neste sentido os corantes orgânicos representam um dos melhores meios para amplificadores no visível e infravermelho próximo, mas novos materiais de estado sólido, tais como Ti-safira, são ainda melhores.

## 9.2 Amplificadores a corantes bombeados por laser de vapor de cobre

O laser de vapor de cobre (CVL) opera em duas linhas em 510 nm e 578 nm e gera pulsos de 7 a 30 nseg e 10 mJ a uma taxa de até 30 kHz. Para evitar a amplificação de dois pulsos adjacentes do CPM (separados tipicamente por 15 nseg) é necessário que a duração do pulso do CVL seja menor que 15 nseg; isto se consegue ajustando a pressão do tubo de descarga e utilizando uma cavidade instável. O tamanho do feixe do CVL é de uns 5 cm e deve ser focalizado numa região de umas poucas centenas de microns de diâmetro. Para isto o CVL deve ter uma coerência transversal razoável (neste sentido o CVL com cavidade instável é melhor). A focalização do laser de bombeio no meio ativo deve ser feita cuidadosamente para evitar deformações do feixe amplificado. Uma excessiva focalização pode produzir efeitos de lente térmica ('Thermal blooming'), que defocaliza e/ou desvia o feixe amplificado. As aberrações ópticas e o bombeio não uniforme produzem deformações nos frentes de onda do feixe que limitam a utilidade dos pulsos amplificados. Feixes com distorções não podem ser focalizados em regiões pequenas e atingir as altas intensidades necessárias para experimentos em óptica não linear.

Para evitar aquecimento e degradação do corante, este deve circular removendo todas as moléculas entre um pulso do CVL e o seguinte. Nos primeiros sistemas [43] se utilizava um jato de uns 2 mm de espessura com sulfo-rhodamina 640 (SR640) dissolvida em etileno glicol. Para manter uma boa qualidade óptica do jato o nozzle era de um desenho especial, fabricado em safira. Os sistemas mais modernos utilizam uma cela de quartzo com fluxo contínuo, de uns 5 mm de espessura e água com detergente como solvente [44]. As janelas de quartzo eliminam de uma vez as distorções da interface líquido-ar dos jatos, e podem ser revestidas com camadas anti-refletoras reduzindo as perdas por reflexões e a realimentação da ASE. A água tem propriedades térmicas superiores às do etileno glicol mas tende a favorecer a dimerização das moléculas do corante. Para contornar este problema se adiciona um detergente.

A Figura 19 mostra uma configuração típica. O pulso do CPM, de uns 60 fs e 100 pJ, passa quatro vezes pela região de ganho amplificando-se por um fator 5-10



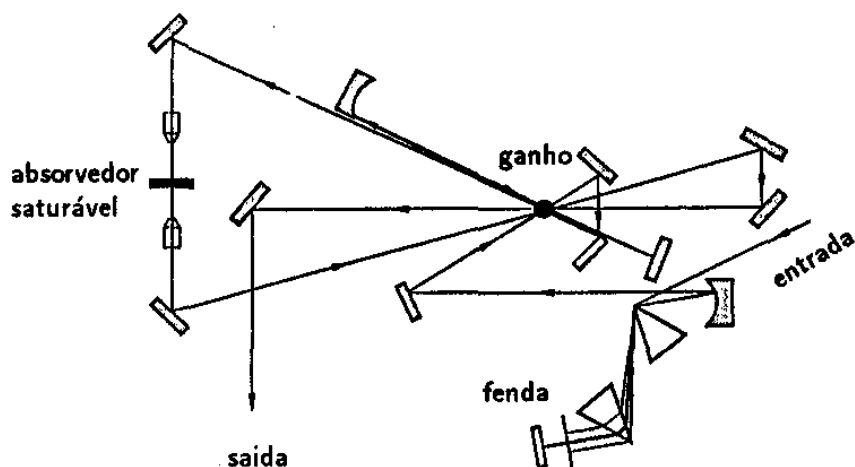


Figura 20: Amplificador sintonizável com filtro de prismas. Os prismas compensam também a dispersão de atraso de grupo. (Ref.[45])

### 9.3 Outros amplificadores com corantes como meio com ganho

Os primeiros amplificadores utilizavam o laser de Nd:YAG 'Q-Switched' dobrado em frequência ( $\lambda = 530 \text{ nm}$ ) como laser de bombeio, com uma taxa de repetição de apenas 10 Hz [46]. Estes sistemas permitiam obter pulsos com energia de alguns milijoules e são por isto ainda utilizados em certas aplicações, principalmente na geração de plasmas super quentes em metais. No outro extremo, um sistema que opera no regime dos MHz mas com baixa energia no pulso amplificado (10 nJ máximo) é o amplificador que utiliza o laser de Ar com 'Cavity Dumping' como bombeio [47]. A qualidade óptica do feixe é excelente, mais os 10 nJ do pulso amplificado é insuficiente para a maioria das aplicações, razão pela qual este sistema quase não se utiliza hoje em dia. De fato, o nosso CPM na UNICAMP produz pulsos nesta faixa de energia a uma taxa de alguns MHz *sem amplificação*: nós utilizamos um 'cavity dumper' diretamente no laser CPM[48].

O laser de Nd:YAG com mode-locking e Q-Switching simultâneo emite um trem de pulsos de uns 100 ps a 500 Hz. Um laser deste tipo, dobrado em frequência, tem sido utilizado para bombear amplificadores de lasers CPM [49]. Com pulsos de bombeio de 100 ps o amplificador é mais eficiente que com o CVL, mas é mais difícil de sincronizar com o CPM.

Os lasers de corante com bombeio síncrono 8 por laser de Nd:YAG dobrado podem ser amplificados também síncronamente utilizando a seguinte técnica. Uma fração do

laser de Nd:YAG é amplificada regenerativamente numa outra cavidade laser contendo uma barra de Nd:YAG bombeada por lâmpada e duas celas de Pockels usadas para injetar e extrair o pulso. A saída deste amplificador regenerativo consiste de pulsos de 100 pseg, 1 mJ a uma taxa de repetição de 1 kHz. Quando dobrados em frequência estes pulsos podem bombear corantes para amplificar os pulsos do laser de corante síncrono. Pulsos de 85 fs, 5  $\mu$ J,  $\lambda = 620$  nm, 1 kHz, e feixes com qualidade óptica perto do limite de difração foram demonstrados com este sistema [50]. A taxa de repetição é limitada pelo aquecimento das celas de Pockels e o longo tempo de armazenamento do Nd:YAG.

O laser de Nd bombeado por laser de diodo, com Q-switching e dobrado em frequência pode operar até 10 kHz. Este laser tem algumas vantagens sobre o CVL: mais estável, menor custo, menor manutenção e vida mais longa. A energia por pulso é baixa porém. Na ref. [51], utilizando um laser deste tipo, com 5  $\mu$ J por pulso no verde e a 800 Hz, pulsos de 300 fs foram amplificados até 40 nJ. Atualmente é possível obter comercialmente lasers deste tipo com mais de 200  $\mu$  no verde. A menor energia destes lasers em comparação com a do CVL pode ser parcialmente compensada pela melhor qualidade óptica do feixe, que permite focalizar melhor. Assim este laser pode bombear eficientemente os amplificadores confocais [52], como tem sido demonstrado recentemente em [53].

Finalmente, outro laser que tem sido utilizado para bombear amplificadores a corantes é o laser de Excimer. O laser de XeCl produz pulsos de milijoules, uns poucos nanossegundos, e  $\lambda = 308$  nm. Por enquanto tem sido utilizado para amplificar pulsos do CPM até 0.5 mJ a uma taxa de repetição de 20 Hz [54], mas este laser pode operar até 1 kHz. Uma característica importante deste laser é o seu comprimento de onda, que permite bombear diferentes corantes com ganho na região do espectro desde o verde até o ultravioleta, que não pode ser alcançada em forma direta com os lasers de vapor de cobre, neodímio dobrado ou argônio. Nesta região do espectro existem muitos problemas em biológica e fotoquímica que estão esperando a evolução das técnicas de geração e amplificação de pulsos de femtossegundos para serem atacados.

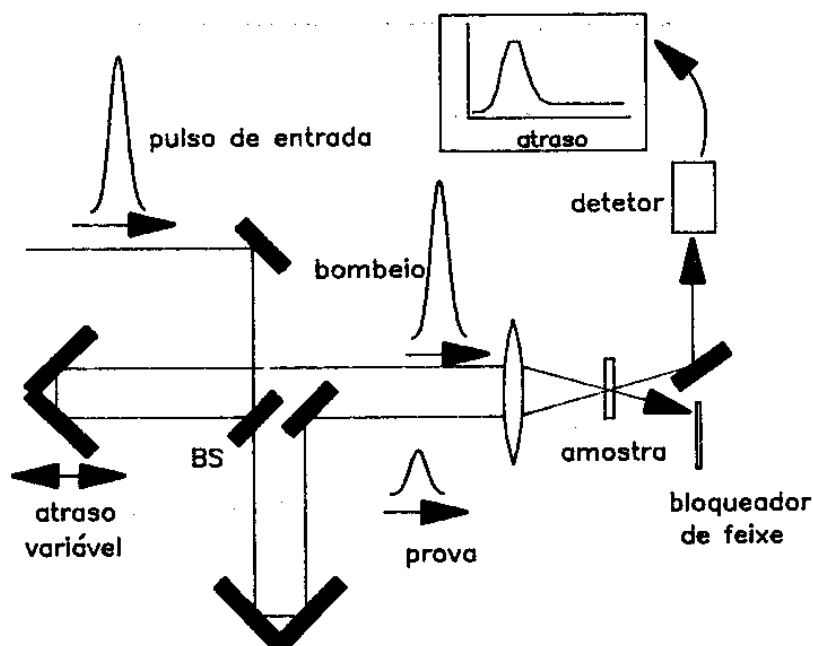


Figura 21: Esquema para medição de processos ultrarápidos com a técnica de 'excitação e prova'.

## Parte II

# Aplicações de pulsos ultracurtos

## 10 Técnicas para a observação de fenômenos ultrarápidos

Para o estudo de fenômenos ultrarápidos em materiais é necessário sempre usar medidas da variação de propriedades ópticas, já que as ferramentas de diagnóstico são sempre pulsos luminosos. Normalmente se monitora a variação da transmitância ou da reflectância da amostra em função do tempo e, através do uso de um modelo relaciona-se a propriedade óptica medida a algum fenômeno físico mais básico. Para a obtenção de resolução temporal compatível com os pulsos ultracurtos disponíveis, usa-se técnicas de amostragem para a medição da propriedade óptica em questão.

Um pulso ultracurto incide sobre a amostra que se deseja estudar e induz uma modificação em alguma propriedade óptica, por exemplo a transmitância (Figura 21). Um segundo pulso, atrasado no tempo com respeito ao primeiro é então lançado sobre a amostra e a fração de luz deste pulso transmitida é medida. Variando-se lentamente o atraso relativo entre os dois pulsos pode-se então mapear no tempo a

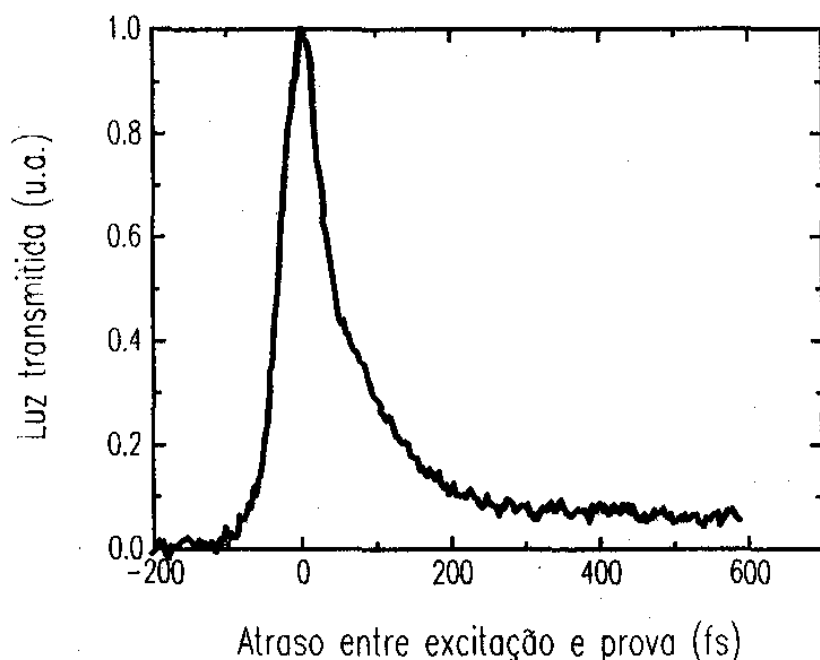


Figura 22: Resultado de uma medida com a técnica de excitação e prova. O traço mostra a variação com o atraso relativo entre os pulsos da transmitância de um filme de  $\text{Al}_{0.48}\text{Ga}_{0.52}\text{As}$ .

variação da transmitância da amostra. Esta técnica é também conhecida como de excitação e prova ('pump and probe') pois um pulso inicial excita a amostra e o pulso secundário prova a transmitância. O atraso entre os dois pulsos é produzido fazendo-se que percorram caminhos ópticos diferentes antes de chegarem à amostra. Uma diferença de caminho de 0.3 mm corresponde a um atraso temporal de 1 ps e diferenças de caminho de 0.0001 mm podem ser obtidas com bons sistemas de posicionamento, permitindo o controle do atraso relativo com precisão da ordem de 0.33 fs. É claro que o limite de resolução temporal da medida vai ser determinado essencialmente pela duração dos pulsos luminosos usados. Esta técnica tem sido usada extensivamente para o estudo de processos ultrarápidos em semicondutores[8,55,56], relaxação de anisotropia em moléculas orgânicas[57] e em semicondutores[58,59,60] e reações químicas[61].

Para medidas com resolução espectral além da resolução temporal, usa-se a mesma técnica, com a diferença que em vez de se usar pulsos idênticos como 'excitação' e 'prova', usa-se como pulso de prova um pulso ultracurto com espectro alargado, chamado um '**contínuo com duração de femtosegundos**' (femtosecond continuum, ver Secção 13.3). Usando-se as técnicas de amplificação (secção 9), mais automodulação de fase numa fibra óptica (secção 4) mais um sistema de compressão com grades e prismas (secção 6) pode-se obter um 'contínuo' de prova com duração de

apenas 6 fs[1] varrendo a região espectral de 500 nm até 770 nm. Com este tipo de sistema pode-se fazer medidas muito mais completas do que no sistema com pulsos de excitação e prova iguais, pois aqui pode-se acompanhar no tempo a evolução de todo o perfil de absorção da amostra. Alguns exemplos de aplicação da técnica de excitação e prova usando 'contínuo de femtossegundos' como pulso de prova são:

- observação de 'hole burning' espectral em moléculas orgânicas (azul de nilo, cresil violeta). Através destas medidas pode-se determinar qual é a natureza do alargamento da linha de absorção e o correspondente tempo de defasamento[2].
- observação de 'hole burning' espectral em semicondutores. Dos resultados obtém-se dados sobre os processos de espalhamento que afetam os portadores fotogerados[62];
- estudo de dinâmica de excitons em semicondutores[63,64,65,66];
- observação do efeito Stark AC em moléculas orgânicas de corantes[4];
- estudo de moléculas complexas, onde ocorrem deformações e alterações da configuração eletrônica devido à excitação: um exemplo é a bacteriorodopsina, onde foi possível observar os passos iniciais do processo de fotoisomerização[3].

Em todas as medidas usando a técnica de excitação e prova é necessário estar atento à contribuição ao sinal medido denominada **artefato coerente**. Esta ocorre devido a um acoplamento coerente entre os feixes de excitação e de prova, causando um espalhamento de uma fração da energia do feixe de excitação na direção do de prova[23,56,67,60]. Esta contribuição está relacionada com as propriedades de memória de fase do material, e não necessariamente com os tempos de vida das populações (veja Secção 13.2).

### 10.1 Um exemplo da técnica de excitação e prova: observação do espalhamento de elétrons em liga de $\text{Al}_{0.48}\text{Ga}_{0.52}\text{As}$

Na Figura 22 mostra-se um resultado típico de uma medida deste tipo. O sinal indica a variação da transmitância de uma amostra de  $\text{Al}_{0.48}\text{Ga}_{0.52}\text{As}$ <sup>1</sup>. O pulso de bombeio injeta elétrons na banda de condução. O pico do pulso de injeção corresponde ao atraso zero. Observa-se que durante o início da injeção há um aumento da transmitância da amostra, seguida de uma relaxação. Para atrasos longos (1 ps depois da injeção) observa-se que a transmitância da amostra permanece levemente maior do que o normal. Efetivamente a amostra só vai retornar ao seu estado normal após um atraso bem maior do que o mostrado na Figura 22, pois a recombinação dos elétrons injetados ocorre numa escala de tempo de 50 a 100 ps. Através da análise dos dados

---

<sup>1</sup>Medida realizada por Leandro H. de Andrade, no Laboratório de Fenômenos Ultrarápidos do IFGW, UNICAMP.

mostrados na Figura 22 pode-se aprender importantes fatos relacionados relaxação de elétrons injetados em um semicondutor.

Para o caso ilustrado na Figura 22, mostramos na Figura 23 um esquema da estrutura de bandas do  $\text{Al}_{0.48}\text{Ga}_{0.52}\text{As}$ . Ali estão designados os principais caminhos de relaxação dos portadores injetados na banda de condução. A característica peculiar do  $\text{Al}_{0.48}\text{Ga}_{0.52}\text{As}$  é que trata-se de um semicondutor de 'gap' indireto. Os portadores são inicialmente injetados no vale principal, pois durante a absorção há conservação do momento. Uma vez no vale principal,  $\Gamma$ , estes portadores causam uma redução no valor do coeficiente de absorção. Isto porque num semicondutor a intensidade da absorção é diretamente ligada ao número de estados disponíveis para injeção de portadores. Com a injeção, alguns estados são ocupados reduzindo a absorção. O novo coeficiente de absorção pode ser escrito como:

$$\alpha = \alpha_0 [1 - f_e(E, \tau_d) - f_h(E, \tau_d)] \quad (33)$$

onde  $f_e(E, \tau_d)$  e  $f_h(E, \tau_d)$  indicam a fração de estados de elétrons e de buracos ocupados nas bandas[62], e são funções dependentes do atraso entre o feixe de excitação e o de prova,  $\tau_d$ , e da energia  $E$  dos portadores. Nos instantes iniciais as distribuições  $f_e(E, \tau_d)$  e  $f_h(E, \tau_d)$  são fortemente fora do equilíbrio, com uma ocupação muito concentrada em determinados estados, que são aqueles acoplados pelo pulso luminoso. À medida que o tempo passa, elas devem tender a distribuições termalizadas, descritas por funções de Fermi.

A seguir estes portadores interagem com a rede cristalina e passam para os vales subsidiários. Espera-se a partir dos valores dos potenciais de deformação medidos indiretamente anteriormente em materiais da mesma família[68,69], que o espalhamento ao vale  $X$  seja muito mais efetivo do que ao vale  $L$ . Assim consideramos que o tempo de decaimento observado na Figura 22 é uma medida direta da taxa de espalhamento dos portadores do vale  $\Gamma$  ao vale  $X$ . O tempo de decaimento medido é de 80 fs. Neste material o vale  $X$  está quase 100 meV abaixo do vale  $\Gamma$ , portanto à temperatura ambiente praticamente todos os elétrons terminam no vale  $X$ . O pequeno aumento de transmitância observado para atrasos longos é associado à ocupação dos estados na banda de valência, isto é, aos buracos criados.

## 11 Processos de espalhamento de portadores em semicondutores polares

Para a interpretação de resultados obtidos pela técnica de 'excitação e prova' em semicondutores, é necessário considerar os diferentes mecanismos de espalhamento que alteram a distribuição de portadores fotoinjectada pelo pulso de excitação. A Figura 24 ilustra esquematicamente os principais processos, que são:

- espalhamento por fônons longitudinais ópticos;

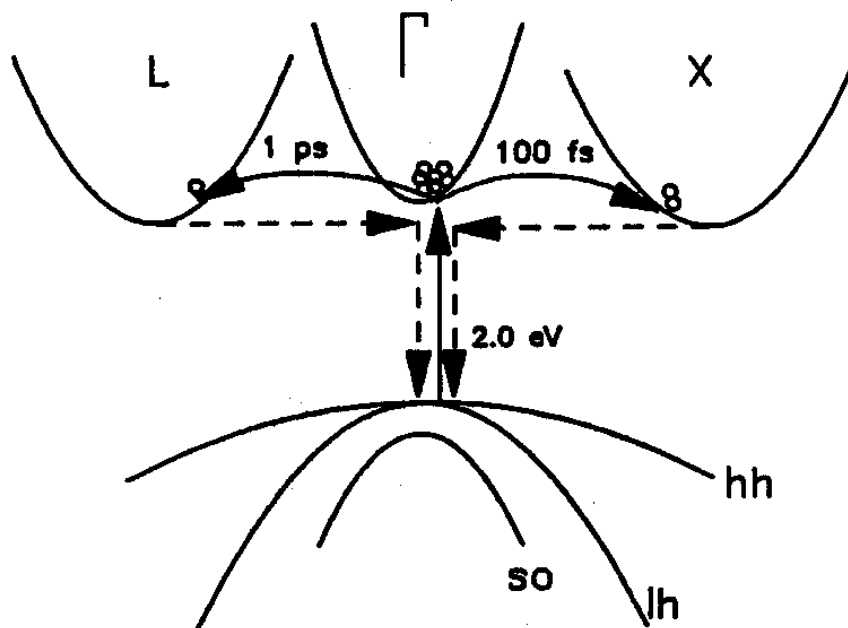


Figura 23: Esquema da estrutura de bandas do  $\text{Al}_{0.48}\text{Ga}_{0.52}\text{As}$ .

- espalhamento entre vales e
- espalhamento entre portadores (elétron-elétron e elétron-buraco).

Em geral todos estes processos apresentam constantes de tempo subpicossegundo e contribuem para o sinal medido. O modelamento destes processos é um campo de pesquisas de grande atividade, e que envolve frequentemente o uso extensivo de simulações numéricas complexas. Estes modelos usam a técnica de Monte Carlo[70,71,72,73,74,75] ou técnicas de estatística de não equilíbrio[76].

Apresentaremos a seguir uma descrição resumida de alguns dos processos mais importantes, com a finalidade de obter algumas ordens de magnitude para as taxas de espalhamento.

### 11.1 Espalhamento por fônons longitudinais ópticos

Este é o principal processo responsável pela mudança da energia média da distribuição inicial de portadores injetados, no caso de semicondutores polares. Na interação com a rede cristalina os portadores podem absorver ou emitir fônons, alterando sua energia. A taxa de espalhamento pode ser calculada na aproximação adiabática usando-se teoria de perturbação[77,78] (interação de Fröhlich). A expressão resultante para a emissão de fônons por portadores com momento  $k$  na aproximação de bandas pa-

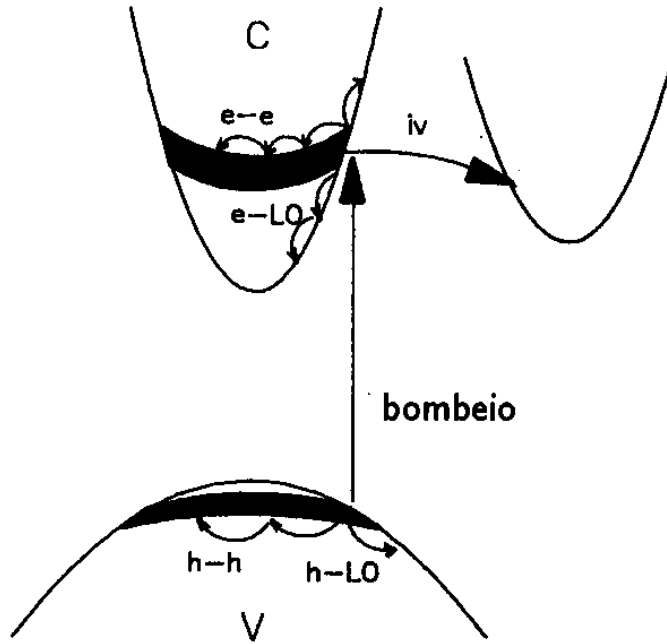


Figura 24: Principais processos de espalhamento de portadores fotoinjectados por um pulso ultracurto.

rabólicas é:

$$W_{em}(k) = \omega_{lo} e^2 \left[ \frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right] (N(\omega_{lo}) + 1) \frac{2m_{e,b}}{\hbar^2 k} \ln \left[ \frac{k + k_-}{k - k_-} \right] \quad (34)$$

e para a absorção de fônons:

$$W_{abs}(k) = \omega_{lo} e^2 \left[ \frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right] (N(\omega_{lo})) \frac{2m_{e,b}}{\hbar^2 k} \ln \left[ \frac{k + k_+}{k_+ - k} \right] \quad (35)$$

onde  $\hbar\omega_{lo}$  é a energia do fônon longitudinal óptico (36 meV em GaAs),  $\epsilon_{\infty}$  e  $\epsilon_0$  são as constantes dielétricas de alta e baixa frequência,  $N(\omega_{lo})$  é a população de fônons dada por

$$N(\omega_{lo}) = [\exp(\hbar\omega_{lo}/k_B T) - 1]^{-1}$$

e  $m_{e,b}$  é a massa do portador (elétron ou buraco).

Na Figura 25 mostramos a dependência das taxas de emissão e absorção de fônons, calculadas com as Equações 34 e 35, com o excesso de energia dos elétrons no vale  $\Gamma$  (medido em relação à extremidade da banda). Os valores das constantes físicas utilizadas e dados do GaAs[68] estão na Tabela 4.

Para o caso de elétrons injetados por luz de 620 nm (comprimento de onda do laser CPM, secção 7) cujos fótons tem 2.0 eV, o excesso de energia dos elétrons

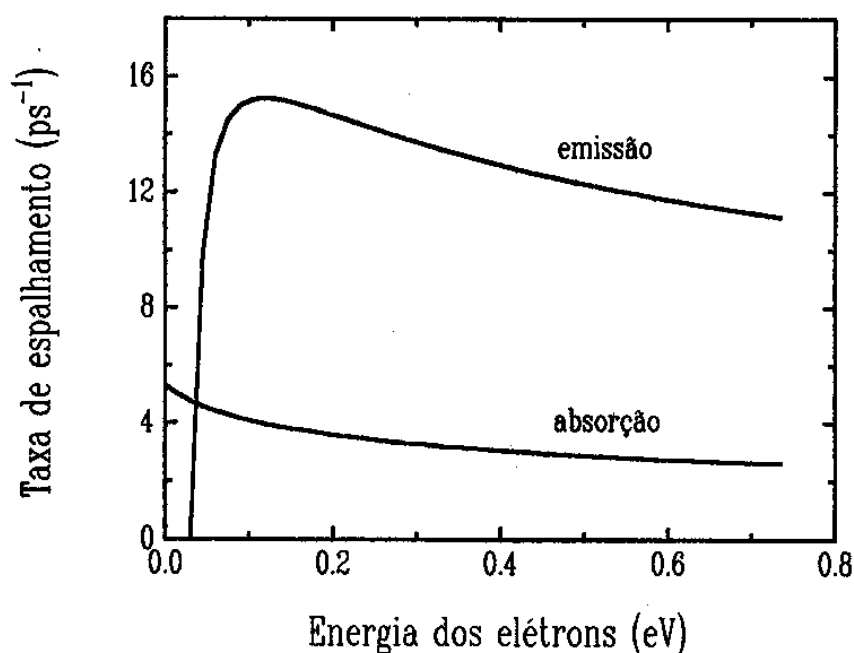


Figura 25: Taxas de absorção e emissão de fônons calculadas para GaAs.

Tabela 4: Parâmetros dos portadores no GaAs.

|                                                      |              |
|------------------------------------------------------|--------------|
| $\hbar\omega_{lo}$                                   | 0.036 eV     |
| $\omega_{lo}$                                        | 5.5E13 rad/s |
| massa do elétron no vale $\Gamma$ ( $m_{e,\Gamma}$ ) | 0.067 $m_e$  |
| $\epsilon_\infty$                                    | 10.18        |
| $\epsilon_0$                                         | 13.89        |
| $D_{\Gamma X}$                                       | 1.0E9 eV/cm  |
| massa do elétron no vale $X$ ( $m_X$ )               | 0.58 $m_e$   |

injetados a partir da banda de buracos pesados é aproximadamente 0.5 eV. Para estes a taxa de emissão de fônons é de  $12 \text{ ps}^{-1}$ , correspondendo a uma constante de tempo de 85 fs, enquanto a taxa de absorção é de  $3.5 \text{ ps}^{-1}$ , que corresponde a uma constante de tempo de 290 fs. Portanto a contribuição do espalhamento elétron-fônon para retirar os elétrons dos estados onde foram injetados corresponde no total a uma taxa de  $15.5 \text{ ps}^{-1}$ , ou a uma constante de tempo de 65 fs. Na realidade, há efeitos de 'screening' que reduzem estas taxas à medida que a densidade de portadores injetados cresce, e a correção de não parabolicidade também contribui para sua redução[55,79]. Medidas utilizando espalhamento Raman com resolução de subpicossegundos estimam um tempo característico para espalhamento por fônons de 170 fs[80].

O resultado descrito pelas Equações 34 e 35 não inclui o efeito de blindagem da interação coulombiana, devido aos portadores existentes. Este efeito pode ser importante quando a densidade de injeção aumenta, e tenderá a tornar mais lento o processo de espalhamento.

## 11.2 Espalhamento entre vales

Este processo só é importante quando há vales subsidiários na estrutura de bandas[81,68,79]. É o caso do GaAs e ligas como  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , nos quais há dois vales secundários, denominados  $X$  e  $L$ [82]. O espalhamento só é possível quando a energia inicial dos elétrons for maior do que a energia do fundo do vale secundário menos a energia de um fônon. O processo envolve uma forte mudança do momento dos elétrons, requerendo fônons com vetor de onda grande ( $\hbar\omega_{ij} \sim 0.8\hbar\omega_{lo}$ ), cujo valor é uma fração apreciável da zona de Brillouin. Quando ocorre o espalhamento para os vales subsidiários, a interação óptica dos portadores espalhados com o feixe de prova se torna muito fraca devido à diferença de momento envolvida (transição indireta). Desta forma, do ponto de vista do feixe de prova, tudo se passa como se os portadores espalhados 'desaparecessem' do processo. Isto tende a causar um forte decaimento no sinal observado de saturação da absorção, como mostrado na Figura 22. A expressão que descreve a taxa de espalhamento é[79,55]:

$$W_{iv} = \frac{Z_j m_j^{3/2} D_{ij}^2}{\sqrt{2\pi} \rho \omega_{ij} \hbar^3} \sqrt{E_j} G(E_i, E_j) \times \begin{cases} N(\omega_{ij}) & \text{absorção} \\ N(\omega_{ij}) + 1 & \text{emissão} \end{cases} \quad (36)$$

onde  $E_i$  é a energia inicial dos elétrons,  $E_j$  é a energia final dada por

$$E_j = E_i - \Delta_{ij} \pm \hbar\omega_{ij},$$

$Z_j$  é o número de vales equivalentes,  $m_j$  é a massa dos elétrons no vale final,  $\Delta_{ij}$  é a diferença de energia entre os fundos dos vales  $i$  e  $j$ ,  $\rho$  é a densidade de massa e a função  $G(E_i, E_j)$  é relacionada com o grau de não parabolicidade, mas seu valor é próximo da unidade. O parâmetro mais importante e que caracteriza o processo é  $D_{ij}$ ,

que é o potencial de deformação que acopla os vales  $i$  e  $j$ . Usando a Equação 36 com o valor do potencial de deformação  $D_{\Gamma X}$  dado por Adachi[68], encontra-se uma taxa de espalhamento para portadores com energia de 0.5 eV (energia aproximadamente  $2 \times \hbar\omega_{\Gamma X}$  acima do limiar para transição  $\Gamma - X$ )  $W_{iv} \sim 33ps^{-1}$ , que corresponde a uma constante de tempo de 30 fs. Medidas realizadas com uso de pulsos de prova com duração de 6 fs[9] confirmam estes valores.

### 11.3 Espalhamento portador-portador

O espalhamento entre portadores de mesma natureza (elétron-elétron ou buraco-buraco) não contribui para a mudança da energia média da distribuição inicialmente injetada, mas apenas alarga sua distribuição energética. As colisões entre portadores de natureza diferente podem alterar a energia média. Na aproximação de Born para o cálculo da secção de choque[78] resulta que a secção de choque para processo elétron-buraco é quatro vezes maior do que para o processo elétron-elétron. Isto porque nesta aproximação a secção de choque depende do quadrado da massa reduzida. As colisões entre portadores tem como principais efeitos:

- alargar a linha de absorção, devido à redução do tempo de memória de fase,  $T_2$  (ver secção 13.1);
- tornar isotrópica a distribuição de estados ocupados no espaço dos momentos,  $k$ [58,83].

## 12 Geração e detecção de pulsos elétricos subpicosegundo

Outra área de aplicações que conheceu um desenvolvimento muito grande recentemente é a de utilização de pulsos laser ultracurtos para geração de pulsos elétricos com duração de subpicosegundos e para medidas de voltagens em dispositivos optoeletrônicos com resolução temporal também de subpicosegundos. A geração destes pulsos elétricos tão rápidos é feita com um dispositivo como o mostrado na Figura 26. Neste dispositivo uma microlinha de transmissão é construída sobre um substrato semiconductor, que pode ser GaAs, InP ou Si por exemplo. Esta microlinha de transmissão tem uma pequena interrupção, com dimensão de alguns micrômetros, de modo que a voltagem aplicada na entrada não é transmitida para a saída devido à alta resistividade do substrato. Um pulso laser ultracurto incide na interrupção existente na linha criando elétrons e buracos e reduzindo substancialmente a resistividade do substrato nesta pequena região. O tempo de criação dos portadores é o tempo de duração do pulso laser, o qual pode ser de alguns femtosegundos. Assim cria-se um dispositivo com tempo de chaveamento do estado 'off' para o estado 'on' de dezenas

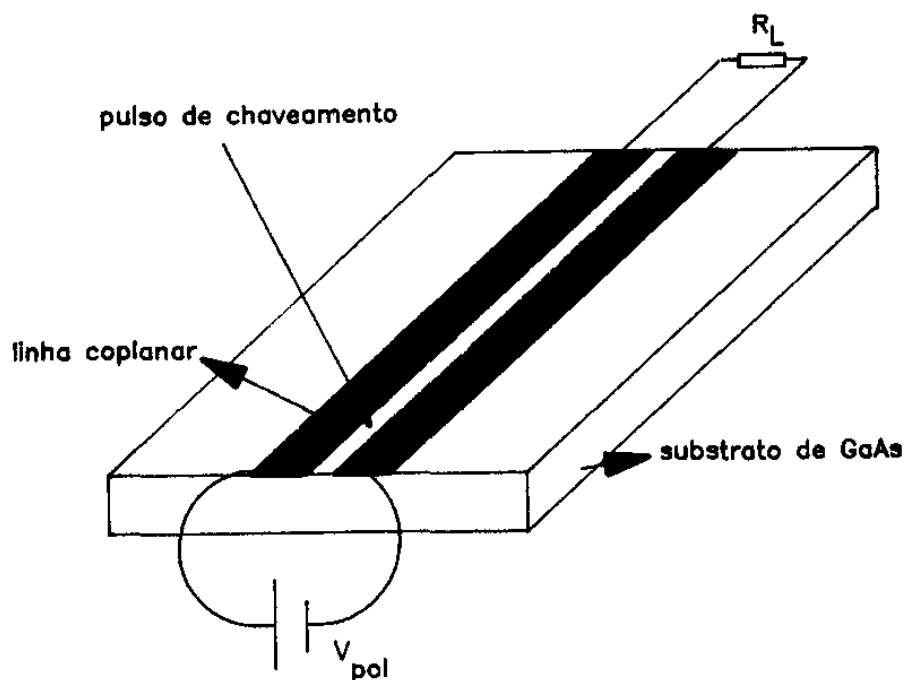


Figura 26: Dispositivo para geração de pulsos elétricos subpicossegundo.

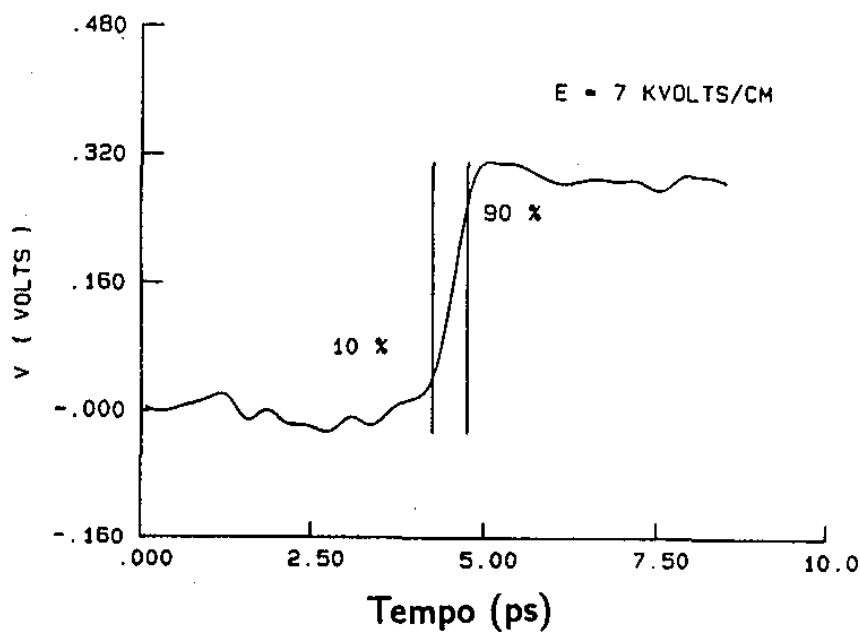


Figura 27: Pulso elétrico com tempo de subida subpicossegundo.

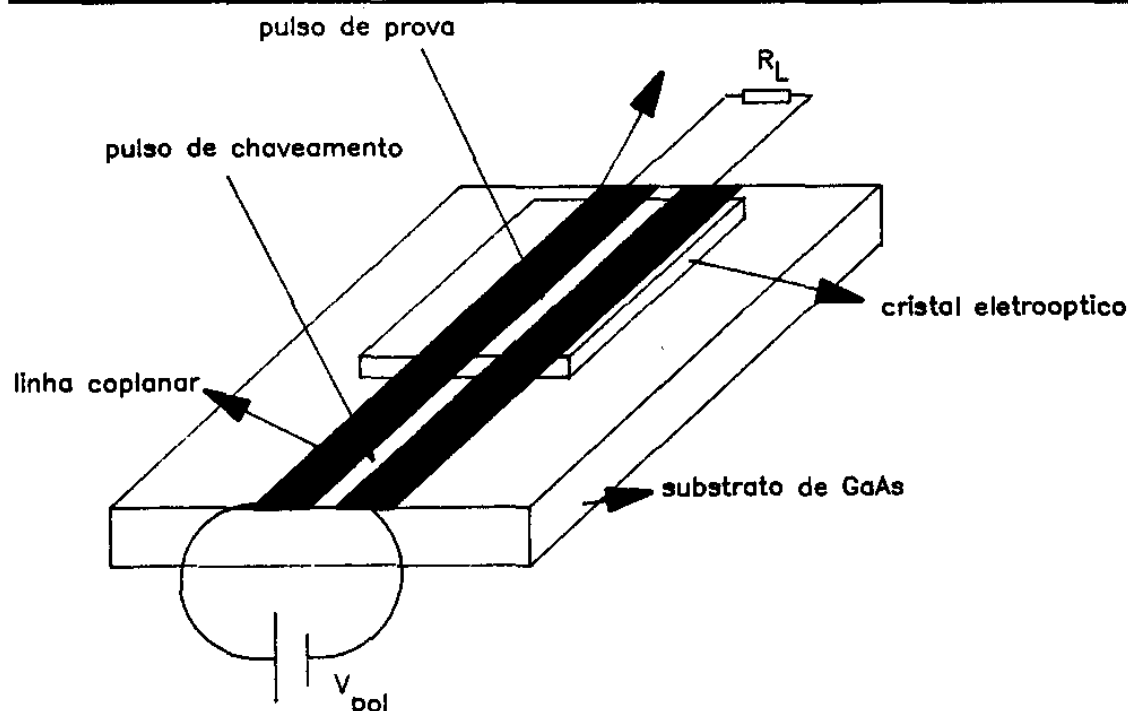


Figura 28: Esquema para medida eletroóptica de forma de onda em circuito com substrato de GaAs e cristal eletroóptico.

de femtosegundos. A principal limitação no tempo de chaveamento é dada pela geometria do dispositivo, que causa a existência de uma capacitância parasítica de uma fração de picofarad na interrupção. Esta capacitância tende a tornar mais lento o chaveamento. Outra limitação é devida ao fato de que quando o pulso elétrico gerado se propaga na linha ele sofre os efeitos da dispersão do substrato, pois sua constante dielétrica depende da frequência. Com dispositivos deste tipo pulsos elétricos com tempo de subida de menor do que 1 ps já foram gerados. A Figura 27 mostra um pulso obtido por F. Matinaga do IFGW, UNICAMP com tempo de subida de 0.4 ps[84].

A medição destes pulsos também é feita utilizando-se o laser de pulsos ultracurtos. Uma das técnicas para isto usa o efeito Pockels, onde um campo elétrico aplicado a certos materiais tem a propriedade de rodar a polarização da luz propagante através deste mesmo material. Para a realização da medida, o pulso elétrico gerado na micro-linha é lançado numa outra linha construída num substrato eletroóptico. Um pulso luminoso ultracurto, derivado daquele que gerou o pulso elétrico, é lançado através do substrato eletroóptico (Figura 28) e sua polarização sofre uma rotação proporcional à voltagem aplicada à linha naquele instante. Variando-se o atraso relativo entre os dois pulsos luminosos e medindo-se a rotação de polarização induzida no pulso de prova, mapeia-se no tempo a evolução da voltagem chaveada. Um tipo de medição derivado desta técnica e que tem sido usado para a caracterização de circuitos inte-

grados rápidos feitos em GaAs utiliza o fato de que o próprio GaAs é eletroóptico. Desta forma a medida pode ser feita lançando-se o pulso luminoso no substrato de GaAs. O campo induzido no GaAs pelo sinal elétrico propagante roda a polarização do pulso de prova e a medição desta rotação possibilita a medição da forma de onda de voltagem no tempo. Para este tipo de medida é necessário usar um laser para o qual o GaAs seja transparente e a melhor escolha tem sido o laser de NdYAG, que com técnicas de compressão de pulsos pode chegar até 1 ps. Uma grande vantagem deste tipo de técnica é que a medida é feita de forma não invasiva, i.e. não é necessário conectar nenhum tipo de dispositivo elétrico ao circuito que está sendo medido. Em altas frequências onde pequenas variações de capacitância podem ter um efeito desastroso esta qualidade pode ser muito apreciada. Além disto torna-se possível a realização de medidas em qualquer ponto do circuito integrado, bastando para tal focalizar o laser no ponto desejado.

### 13 Interação coerente da luz com a matéria no regime de femtossegundos

A interação de pulsos de luz de femtossegundos com a matéria ocorre geralmente num tempo muito menor que os tempos que caracterizam os mecanismos de relaxação. A relaxação tem origem nas colisões devido ao movimento térmico das moléculas, acoplamento com fónons, emissão espontânea, e outros processos de interação aleatória. Estes processos determinam as flutuações do sistema, e a escala de tempo em que estas acontecem depende da temperatura e do tipo particular de interação. Na temperatura ambiente, as flutuações mais rápidas tem quase sempre tempos característicos de dezenas de femtossegundos ou maiores. Um pulso de duração menor que dez femtossegundos é essencialmente uma função delta de Dirac quando comparado com as flutuações. Estes pulsos podem ser utilizados então para preparar um sistema em algum estado transitório coerente, e pesquisá-lo antes que relaxe para o estado de equilíbrio, ou que as flutuações destruam a coerência. Nos vamos revisar nesta secção as equações básicas que governam a interação ressonante de pulsos ultra-curtos com a matéria, particularmente aquelas que interesam nos experimentos de eco de ftons.

A análise da interação luz-matéria é feita geralmente utilizando o formalismo da matriz densidade (reduzida),  $\rho$ . O ponto de partida é a equação de Liouville

$$i\hbar \left( \frac{\partial}{\partial t} - \frac{\delta}{\delta t} \right) \rho - [H_0, \rho] = [-\mu \cdot E, \rho], \quad (37)$$

onde  $\mu$  é o operador momento dipolar elétrico,  $E$  é o campo elétrico da luz,  $H_0$  é o hamiltoniano do sistema não perturbado, e  $\delta\rho/\delta t$  representa o efeito das perturbações aleatórias que dão origem á relaxação. Afim de introduzir os conceitos mais importantes vamos supor que o meio é constituído por sistemas de dois níveis, com uma

diferença de energias  $\hbar\omega_{ba}$ . Vamos esquecer também a natureza vetorial de  $E$  e  $\mu$ . Os efeitos de orientação podem ser reconsiderados no fim, tomando médias adequadas.

O termo de relaxação se escreve geralmente na forma[11]

$$\frac{\delta\rho_{bb}}{\delta t} = -\frac{\delta\rho_{aa}}{\delta t} = -\frac{\rho_{bb}}{T_1} \quad (38)$$

e

$$\frac{\delta\rho_{ba}}{\delta t} = -\frac{\rho_{ba}}{T_2} \quad (39)$$

onde  $T_1$  é chamado tempo de relaxação longitudinal ou tempo de vida do estado excitado, e  $T_2$  é o tempo de relaxação transversal ou tempo de memória de fase. (A nomenclatura de 'longitudinal' e 'transversal' vem da literatura de ressonância magnética.)

O momento dipolar induzido é dado pela relação

$$\varphi = \mu_{ab}\rho_{ba} + c.c.$$

e a polarização óptica do meio, é  $P = N\varphi$ , onde  $N$  é a densidade numérica de moléculas. No caso de uma distribuição de moléculas com diferentes frequências de ressonância (alargamento inomogêneo), devemos efetuar a média

$$P = N \int \varphi \tilde{g}(\omega_{ba}) d\omega_{ba}, \quad (40)$$

onde  $\tilde{g}(\omega_{ba}) d\omega_{ba}$  é a fração de moléculas com frequência de ressonância entre  $\omega_{ba}$  e  $\omega_{ba} + d\omega_{ba}$ . Geralmente  $\tilde{g}(\omega)$  é uma distribuição gaussiana, do tipo

$$\tilde{g}(\omega) = \sqrt{\frac{4 \ln 2}{\pi \Delta\omega^2}} \exp[-4 \ln 2 \frac{(\omega - \Omega_{ba})^2}{\Delta\omega^2}], \quad (41)$$

onde  $\Delta\omega$  é a largura a meia altura (FWHM) e  $\Omega_{ba}$  é a frequência central da distribuição. Vamos considerar pulsos de luz de duração tão curta que as envolventes podem ser aproximadas por funções delta de Dirac:

$$E = \frac{1}{2} E_1(t) \exp(-ik_1 \cdot \vec{r}) + c.c., \quad (42)$$

$$E_1(t) = A_1 \delta(t) \exp(i\omega_0 t) \quad (43)$$

onde  $\omega_0$  é a frequência central do pulso e  $A_1$  é a assim chamada 'área do pulso'.

Ao aproximar a envolvente do pulso por uma função delta de Dirac, o que realmente queremos dizer é que a duração do pulso é muito menor que  $T_1$ ,  $T_2$  e  $1/|\omega_{ba} - \omega_0|$ . Deste modo a interação pode ser considerada 'instantânea' e ressonante.

Para resolver a Equação de Liouville vamos supor também que a interação é fraca o suficiente como para que possamos utilizar as técnicas de teoria de perturbações. A

Equação 37 pode ser integrada então por iterações sucessivas a partir da matriz densidade de equilíbrio, que tomamos como sendo  $\rho_{bb} = 0$ ,  $\rho_{aa} = 1$  (i.e., somente o estado fundamental está inicialmente ocupado) e  $\rho_{ab} = \rho_{ba} = 0$ . Outra aproximação que faremos é a assim chamada *aproximação de onda girante*, que consiste em despreçar termos antiressonantes nas equações.

### 13.1 Decaimento livre da polarização

A interação com um pulso de luz deixa uma polarização induzida no meio. Vejamos como isto acontece. A solução a primeira ordem em  $E$  determina o momento dipolar linear

$$\rho = \frac{1}{2} \rho_1(t) \exp(-i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}) + c.c., \quad (44)$$

$$\rho_1(t) = (|\mu_{ba}|^2 / i\hbar) A_1 R(t) e^{i\omega_{ba}t}, \quad (45)$$

onde

$$R(t) = h(t) \exp(-t/T_2), \quad (46)$$

é a *função de relaxação transversal*, e  $h(t)$  na Equação 46 é a integral da função delta [ $h(t) = 1$  se  $t \geq 0$ , e  $h(t) = 0$  se  $t < 0$ ].

Vemos das equações 45 e 46 que, após a passagem do pulso, o momento dipolar induzido em cada molécula não é nulo, mas radia na frequência  $\omega_{ba}$ , e que esta oscilação decai exponencialmente com constante de tempo  $T_2$ . A fase desses dipolos é  $\phi_1 = \omega_{ba}t - \vec{k}_1 \cdot \vec{r}$  e por tanto, no caso de alargamento inhomogêneo, a soma dos campos radiados pelas moléculas com diferentes frequências interferem destrutivamente, anulando a polarização total num tempo menor que  $T_2$ , da ordem da inversa da largura de banda da distribuição  $\tilde{g}(\omega)$ . Este fenômeno é conhecido como *decaimento livre da polarização*.

Das equações 40 e 45, a polarização total é

$$P = \frac{1}{2} P_1(t) \exp(-i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}) + c.c.,$$

com

$$P_1(t) = (|\mu_{ba}|^2 / i\hbar) N A_1 R(t) g(t), \quad (47)$$

onde  $g(t)$  é (exceto por um fator  $1/2\pi$ ) a transformada inversa de Fourier da distribuição:

$$g(t) = \int \tilde{g}(\omega_{ba}) e^{i\omega_{ba}t} d\omega_{ba}. \quad (48)$$

A Figura 29 mostra a polarização total para os casos de meios com alargamento homogêneo e inhomogêneo. A intensidade de luz radiada pelo meio durante o decaimento livre da polarização é proporcional a  $|P_1(t)|^2$ . No domínio do tempo  $|g(t)|^2$  representa um pulso cuja duração, que denotamos com  $T_2^*$ , é chamado às vezes 'tempo de memória de fase inhomogênea'.

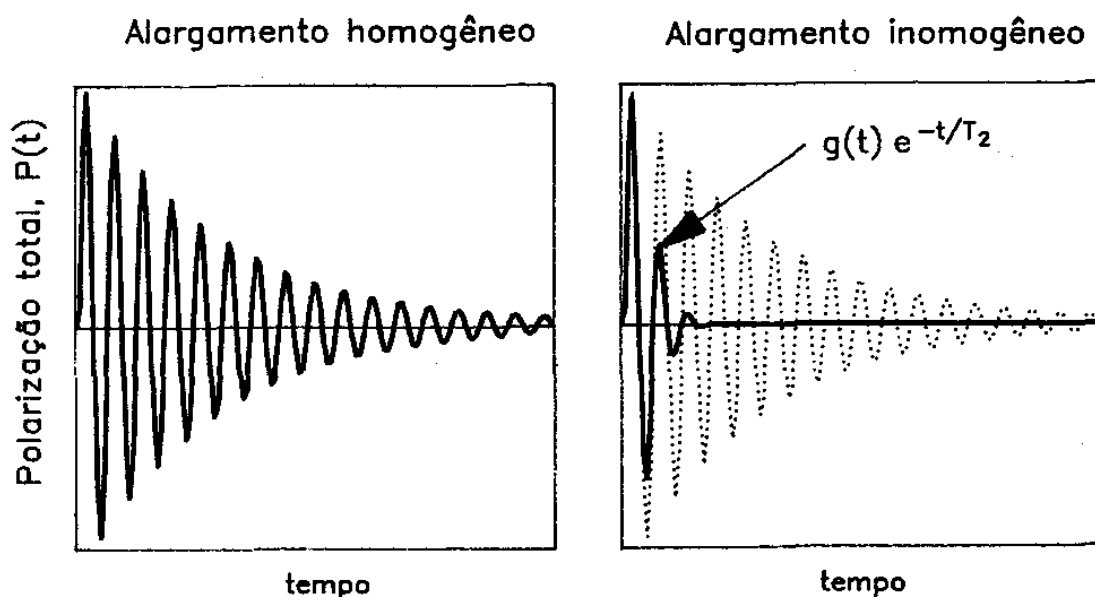


Figura 29: Decaimento livre da polarização.

Para dar um exemplo específico, no caso da distribuição gaussiana da Equação 41, temos

$$g(t) = e^{\left[ i\Omega_{ba}t - \frac{\Delta\omega^2 t^2}{16 \ln 2} \right]},$$

o que mostra que  $|g(t)|^2$  é um pulso com duração (FWHM)  $(4\sqrt{2} \ln 2)/\Delta\omega$ .

Em contraste com os processos aleatórios que determinam  $T_2$ , o mecanismo de defasagem descrito por  $T_2^*$  é reversível. O eco de fótons é um experimento ingenioso que demonstra a reversibilidade da defasagem por alargamento inhomogêneo.

### 13.2 Grade de população coerente transiente

Consideremos agora dois pulsos delta: o primeiro, com vetor de onda  $\vec{k}_1$  interage com o meio em  $t = 0$ , enquanto que o segundo, com vetor de onda  $\vec{k}_2$ , interage em  $t = \tau$ :

$$E = \frac{1}{2} [E_1(t) e^{-i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}} + E_2(t) e^{-i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}}] + c.c., \quad (49)$$

onde  $E_1$  foi definido na Equação 43

$$E_2(t) = A_2 \delta(t - \tau) \exp[i\omega_0(t - \tau)] \quad (50)$$

Vajamos agora um passo a mais na solução iterativa da Equação 37. Em segunda ordem, e desprezando termos de alta frequência, a população do estado excitado pode

ser escrita na forma

$$\rho_{bb}(t) = 1 - \rho_{aa}(t) = S(t) + G(t), \quad (51)$$

onde  $S(t)$  é um termo de saturação, dado por

$$S(t) = |\mu_{ba}/\hbar|^2 \left[ |A_1|^2 R_p(t) + |A_2|^2 R_p(t - \tau) \right], \quad (52)$$

e  $G(t)$  representa uma grade de população transiente:

$$G(t) = \frac{1}{4} |\mu_{ba}/\hbar|^2 A_2^* A_1 \left[ R(\tau) R_p(t - \tau) + R(-\tau) R_p(t) \right] e^{i(\omega_{ba}\tau + \Delta\vec{k}\cdot\vec{r})} + c.c., \quad (53)$$

onde  $\Delta\vec{k} = \vec{k}_2 - \vec{k}_1$ . Nas equações 52 e 53,

$$R_p(t) = h(t) \exp(-t/T_1) \quad (54)$$

é a função resposta da população do estado excitado.

A população do estado excitado é proporcional á densidade de potência absorvida  $-E\partial\rho/\partial t$ . O termo de saturação vem da interação entre o campo e polarização induzida pelo mesmo pulso ( $E_1\partial\rho_1^*/\partial t + E_2\partial\rho_2^*/\partial t$ ), enquanto que o termo de grade vem da interação entre um dos pulsos com a polarização induzida pelo outro ( $E_1\partial\rho_2^*/\partial t + E_2\partial\rho_1^*/\partial t$ ). Esta última interação produz uma grade transiente *coerente*. Uma diferença importante com as grades transientes incoerentes (i.e., induzidas com pulsos de duração  $\gg T_2$ ) é que no caso coerente, mesmo que os pulsos não se sobreponham no tempo produzem um padrão de interferência!

A Figura 30 ilustra os fenômenos de difração que ocorrem na grade coerente. Se  $\tau \geq 0$  o pulso com  $\vec{k}_2$  pode ser difratado pela grade nas direções  $\vec{k}_2 - \Delta\vec{k} = \vec{k}_1$  e  $\vec{k}_2 + \Delta\vec{k} = \vec{k}_3$ . Dado que o pulso participa do processo de formação da grade, este fenômeno é chamado *autodifração*.

A grade de população permanece impressa durante um tempo da ordem de  $T_1$ , podendo difratar qualquer radiação presente nesse período. Em particular, também pode difratar a radiação emitida pelos dipolos do meio, como discutiremos na seção 13.4.

Para  $\tau < 0$  o pulso com  $\vec{k}_2$  não pode ser difratado pois o outro pulso ainda não tem chegado. Porém, o pulso com  $\vec{k}_1$  pode difratar nas direções  $\vec{k}_1 - \Delta\vec{k} = \vec{k}_4$  e  $\vec{k}_1 + \Delta\vec{k} = \vec{k}_2$  (Figura 30).

Independentemente de qual pulso vem primeiro, no instante em que vem segundo pulso a grade de população vale, se  $\tau \neq 0$ ,

$$G(\tau) = \frac{1}{4} |\mu_{ba}/\hbar|^2 A_1^* A_2 e^{i(\omega_{ba}\tau - \Delta\vec{k}\cdot\vec{r})} e^{-|\tau|/T_2} + c.c. \quad (\tau \neq 0) \quad (55)$$

e se  $\tau = 0$  a grade tem o dobro do valor dado na Equação 55. Neste caso os dois pulsos difratam. Notemos que um dos feixes difratados de cada pulso vem na direção do outro feixe incidente. Em muitos experimentos, tais como os de espectroscopia

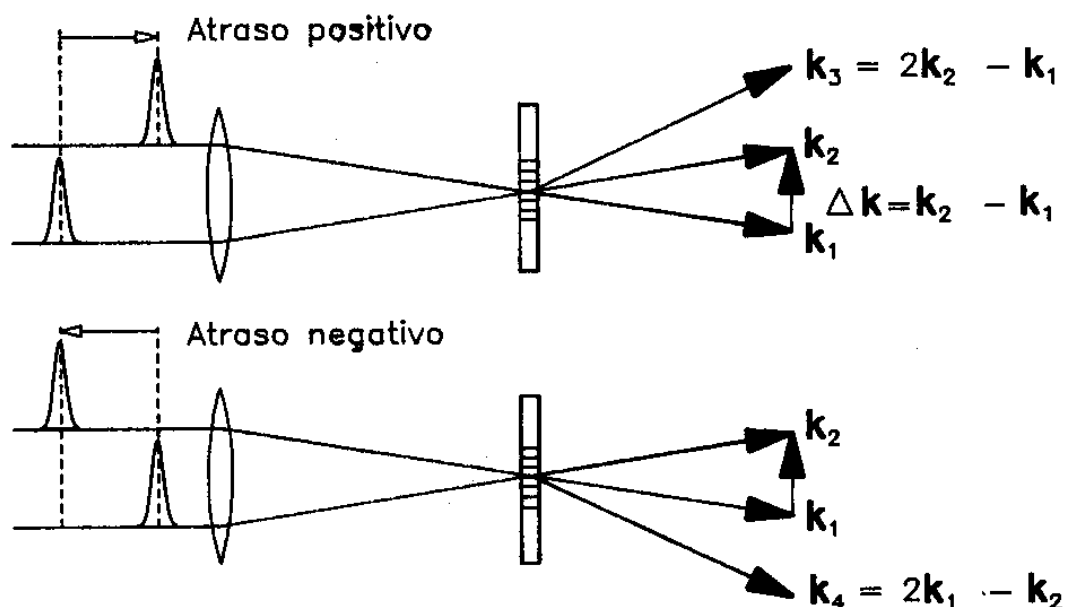


Figura 30: Autofração na grade de população transiente.

resolvida no tempo e de *excitação e prova*, a difração do pulso de bombeio na direção do de prova, da lugar a uma contribuição coerente ao feixe de prova. O sinal registrado em função do atraso  $\tau$  exibe um pico em  $\tau = 0$  conhecido como 'artefato coerente'.

Continuando com a solução iterativa da Equação de Liouville, em terceira ordem obtemos a polarização cúbica transiente do meio. Não vamos escrever a expressão geral dessa polarização cúbica pois esta descreve uma variedade de fenômenos não lineares que não são de nosso interesse no momento. Nos estamos interessados apenas nos casos da espectroscopia resolvida no tempo e o de eco de fótons. Vamos analisar estes dois casos separadamente.

### 13.3 Espectroscopia resolvida no tempo

Nos experimentos de espectroscopia resolvida no tempo o primeiro pulso ( $E_1$ ), chamado pulso de bombeio, excita o meio e o segundo pulso ( $E_2$ ), ou pulso de prova, é utilizado como um "flash" para medir espectros "instantâneos" e observar assim como relaxam as mudanças no espectro produzidas pela excitação. O leitor não deve confundir isto com a técnica clássica de excitação e prova discutida na seção 10. A diferença fundamental é que o pulso de prova, após de passar pela amostra, é decomposto espectralmente mediante um monocromador e somente então vai para o detector, como se mostra na Figura 31.

O espectro de absorção linear medido pelo feixe de prova na ausência do pulso de bombeio é dado por

$$\alpha(\omega) = -\frac{\omega}{c_0 \eta c} \Im \{ \tilde{P}_2(\omega) / \tilde{E}_2(\omega) \} \quad (56)$$

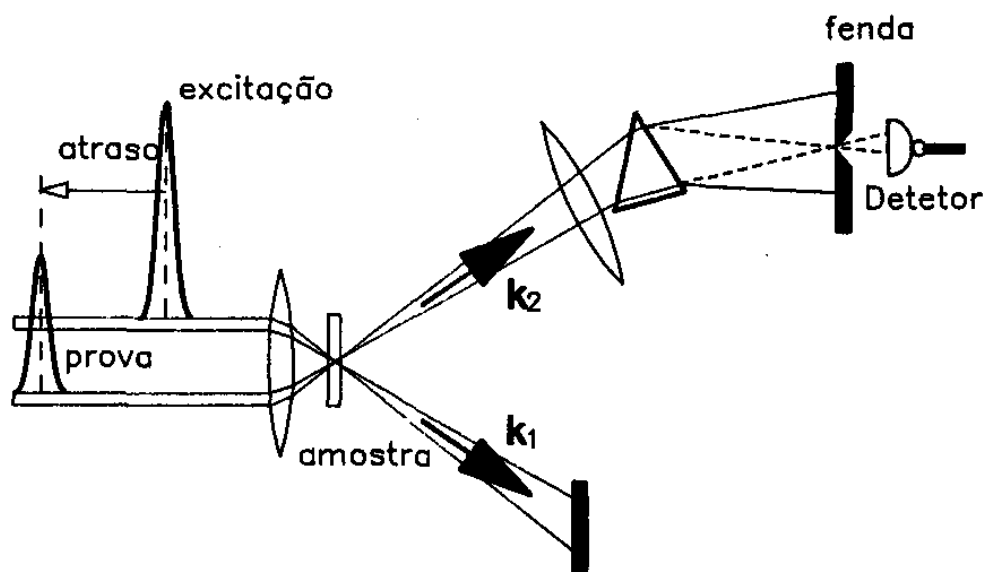


Figura 31: Arranjo experimental da espectroscopia resolvida no tempo.

onde  $\Im\{\}$  indica a parte imaginária,  $\epsilon_0$  é a permissividade dielétrica do vácuo,  $c$  a velocidade da luz no vácuo e  $\eta$  é um índice de refração de fundo.  $\tilde{E}_2(\omega) = F\{E_2(t)\}$  é a transformada de Fourier do pulso de prova e  $\tilde{P}_2(\omega) = F\{P_2(t)\}$  é a transformada de Fourier da polarização induzida. ( $P_2(t)$  é definida como na Equação 47.)

Na presença do feixe de bombeio, a polarização para o feixe de prova muda para  $\tilde{P}_2(\omega) + \Delta\tilde{P}_2(\omega)$ . Na ordem mais baixa da perturbação a resposta do meio é linear na amplitude do pulso de prova  $|E_2|$ . No caso  $|A_2| \ll |A_1|$ , a mudança de polarização para o feixe de prova é dada por

$$\Delta P_2(t) = N|\mu_{ba}/\hbar|^2 A_1^* \int \tilde{g}(\omega_{ba}) \{2A_1 \wp_2(t) R_p(t) + A_2 \wp_1(t) [R(\tau) R_p(-\tau) + R(-\tau)]\} d\omega_{ba}, \quad (57)$$

onde  $\wp_1$  e  $\wp_2$  são definidos como na Equação 45.

O termo proporcional a  $\wp_2(t)$  na Equação 57 vem da saturação produzida pelo pulso de bombeio. O termo proporcional a  $\wp_1(t)$  vem da grade de populações, e corresponde à difração do feixe de bombeio na direção do de prova. Notemos que se  $\tau > 0$  o pulso de bombeio vem antes que o de prova, e portanto não há grade formada (ou, melhor, há mas é um efeito de ordem superior ao que estamos considerando); neste caso esta contribuição se anula. Para  $\tau = 0$  este termo é igual ao de saturação. Por outro lado, se  $\tau < 0$  o que se anula é o termo de saturação mas não o de difração, pois o pulso de bombeio pode interferir com a polarização deixada pelo pulso de prova.

Efetuando a transformação de Fourier de  $\Delta\tilde{P}_2(\omega)$  obtemos que a mudança induzida pelo pulso de bombeio no espectro de absorção medido pelo feixe de prova,

$$\Delta\alpha(\omega, \tau) = \frac{\omega}{\epsilon_0 \eta c} \Im\{\tilde{\Delta P}_2(\omega)/\tilde{E}_2(\omega)\} \quad (58)$$

é dada, para atrasos positivos ( $\tau > 0$ ), por

$$\Delta\alpha(\omega, \tau) = -2\alpha(\omega) |\mu_{ba} A_1 / \hbar|^2 e^{-\tau/T_1} \quad (\tau > 0). \quad (59)$$

O sinal negativo na Equação 59 indica um aumento de transmitância para o feixe de prova. O espectro medido pelo pulso de prova é o mesmo com ou sem pulso de bombeio, a menos de um fator que depende do atraso mas que é independente da frequência. Ou seja, todo o espectro satura como se fosse alargado homogeneamente (não se produz um buraco espectral). Isto é porque na aproximação de pulso delta, o espectro do pulso é mais largo que o espectro do meio.

Que acontece para atrasos negativos? Para  $\tau < 0$  temos o efeito da autodifração na grade de população, que dá uma contribuição ao feixe de prova. Neste caso

$$\Delta\alpha(\omega, \tau) = -\frac{2\omega NT_2}{\epsilon_0 \eta c} |\mu_{ba}^2 A_1 / \hbar|^2 e^{-|\tau|/T_2} \int \tilde{g}(\omega_{ba}) \Im \left\{ \frac{e^{i(\omega - \omega_{ba})\tau}}{i + (\omega - \omega_{ba})T_2} \right\} d\omega_{ba}, \quad (\tau < 0). \quad (60)$$

O gráfico tridimensional da Figura 32 mostra  $\Delta\alpha(\omega, \tau)$  como função de  $\omega - \omega_{ba}$  e  $\tau$  nos casos de alargamento homogêneo (onde  $\tilde{g}(\omega_{ba})$  na Equação 60 é uma função delta) e inhomogêneo, para  $T_1 = 100$  fs e  $T_2 = 60$  fs. No caso inhomogêneo  $\tilde{g}(\omega_{ba})$  foi tomada como uma gaussiana centrada em  $\omega_{ba} = 3$  rad/fs e largura a meia altura de 0.1 rad/fs.

A Figura 32 mostra que para  $\tau < 0$  temos oscilações tanto no espectro (i.e., considerando  $\Delta\alpha(\omega, \tau)$  como função de  $\omega$  para  $\tau$  fixo) como no tempo ( $\Delta\alpha(\omega, \tau)$  como função de  $\tau$  para  $\omega$  fixo). A estrutura no espectro é um artefato coerente que não fornece nenhuma informação. Por exemplo, o período das oscilações como função de  $\omega$  é  $2\pi/\tau$ , i.e., não depende de nenhum parâmetro do meio. Por outro lado, como função de  $\tau$ , as oscilações tem período  $2\pi/|\omega - \omega_{ba}|$  e se amortecem, no caso de alargamento homogêneo, com constante de tempo  $T_2$ . Se o alargamento é inhomogêneo porém, as oscilações (como função de  $\tau$ ) devidas a moléculas com diferentes frequências interferem destrutivamente e a média sobre a distribuição se amortece mais rapidamente, de modo análogo ao que acontece no decaimento livre da polarização.

### 13.4 Eco de fótons

O eco de fótons pertence a uma família de fenômenos ópticos chamados genericamente transientes ópticos coerentes, que ocorrem em tempos inferiores àquele que caracteriza às colisões e/ou flutuações do sistema. Lembremos da secção 13.1 que quando uma molécula é excitada por um pulso de luz muito curto, esta começa a radiar com a sua frequência natural de oscilação e com uma fase bem determinada, que permanece constante até que sofra uma colisão. Após a colisão a molécula continua radiando com a mesma frequência mas com uma fase que está completamente não correlacionada com a fase inicial. Dizemos então que nessa colisão se perdeu a memória de fase. O

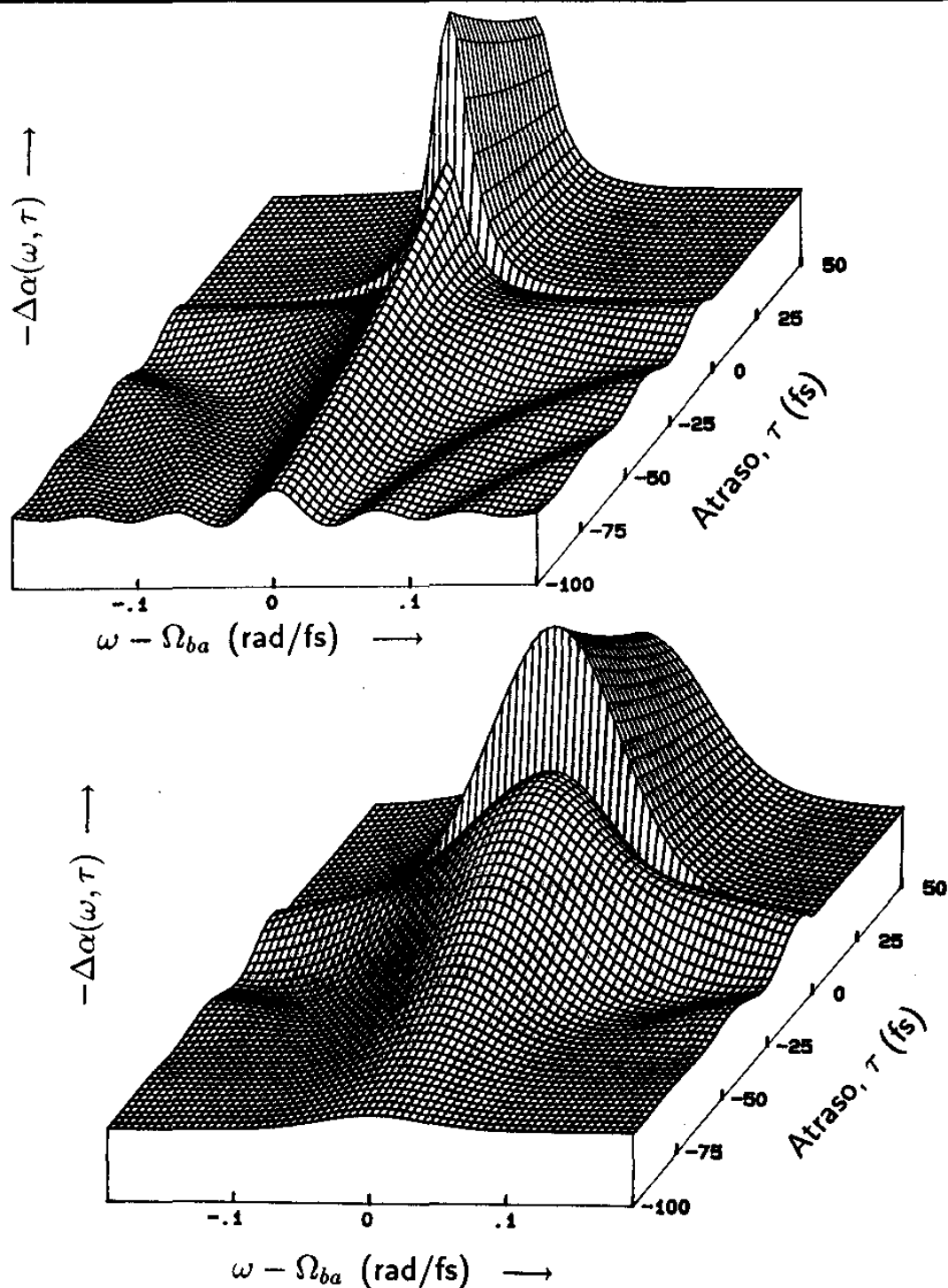


Figura 32. Mudanças no espectro resolvido no tempo induzidas por um pulso delta, para um sistema de dois níveis com alargamento homogêneo (acima) e inhomogêneo (embaixo)..

tempo que caracteriza o processo de perda de memória de fase é o tempo de relaxação transversal  $T_2$ .

O eco de fótons é um transiente óptico coerente que acontece quando dois pulsos muito curtos comparados com  $T_2$  interagem resonantemente em meios com alargamento inhomogêneo. O primeiro pulso, chamado de *preparação*, induz um momento dipolar em cada molécula com uma fase bem definida. A fase de cada dipolo é  $\phi_1 = \omega_{ba}t - \vec{k}_1 \cdot \vec{r}$ , de modo que dipolos com diferentes frequência de ressonância  $\omega_{ba}$  estão em fase apenas em  $t = 0$ , e ficam fora de fase, interferindo destrutivamente como já falamos, num tempo  $T_2^*$ , que é da ordem da inversa da largura linha do espectro de absorção. Cada molécula, porém, permanece oscilando sem mudança de fase por um tempo da ordem de  $T_2$ . O segundo pulso, ou de *refasagem*, interfere com os dipolos individuais formando a grade de população transiente em  $t = \tau$  e introduzindo uma fase adicional nos dipolos. A radiação emitida pelos dipolos se difrata na grade na direção  $\vec{k}_3$  constituindo, como veremos, o eco de fótons.

O nome de *pulso de refasagem*, vem do seguinte: os dipolos induzidos pelo segundo pulso oscilam com fase  $\phi_2 = \omega_{ba}(t - \tau) - \vec{k}_2 \cdot \vec{r}$ , e a fase da grade é, da Equação 55,  $\phi_G = \omega_{ba}\tau + \Delta\vec{k} \cdot \vec{r}$ . Portanto, a fase da radiação emitida por estes dipolos e difratada na direção  $\vec{k}_3$  é  $\phi_2 - \phi_G = \omega_{ba}(t - 2\tau) - \vec{k}_3 \cdot \vec{r}$ . Para  $t = 2\tau$  a fase dos dipolos individuais independe da frequência de ressonância  $\omega_{ba}$  e estes interferem construtivamente, emitindo um pulso de luz.

A polarização fonte para este pulso se obtém resolvendo a equação 37 até terceira ordem na amplitude do campo e separando apenas os termos que se referem à onda na direção  $\vec{k}_3$ . O resultado é

$$P_3(t, \tau) = 4i\hbar^{-3} |\mu_{ba}|^4 A_2^2 A_1^2 h(t - \tau) e^{-t/T_2} \int e^{i\omega_{ba}(t-2\tau) - i\vec{k}_3 \cdot \vec{r}} \tilde{g}(\omega_{ba}) d\omega_{ba} + c.c.. \quad (61)$$

A Figura 33 representa o campo produzido por esta polarização. Notemos que a integral na Equação 61 é essencialmente a transformada de Fourier da distribuição de frequências de ressonâncias (vide Equação 48), mas com argumento  $t - 2\tau$ . Assim, no domínio do tempo, a equação 61 representa um pulso centrado em  $t \approx 2\tau$ , com duração  $\approx T_2^*$  e intensidade proporcional a  $e^{-2t/T_2} |g(t - 2\tau)|^2$ .

A Figura 34 mostra a montagem experimental para a detecção de eco de fótons com dois pulsos de femtossegundos. A energia do eco é medida, usando um detetor lento, como função do atraso  $\tau$ . Desta medida o tempo de defasagem  $T_2$  pode ser determinado como segue:

A energia do eco é proporcional a

$$U(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} |P_3(t)|^2 dt = |4N\mu_{ba}^4 A_2^2 A_1^2 / \hbar^3|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} |g(t - 2\tau) e^{-t/T_2}|^2 dt. \quad (62)$$

Se  $T_2^* \ll T_2$  então  $|g(t - 2\tau)|^2$  age com uma função delta no integrando da equação 62 e temos que



$$U(\tau) \propto e^{-4\tau/T_2}.$$

Por tanto o tempo de relaxação transversal pode ser determinado da inclinação da reta num gráfico de  $\ln[U(\tau)]$  versus  $\tau$  [85].

Note-se que  $U(\tau)$  decai exponencialmente com constante de tempo  $T_2/4$ . No caso de alargamento homogêneo temos também um pulso difratado na direção  $\vec{k}_3$ , mas este não é emitido em  $t = 2\tau$ , e não é um eco. (O termo *eco* implica uma pausa entre o segundo pulso e o pulso emitido pelo meio.) A energia difratada como função de  $\tau$  nesse caso decai exponencialmente com constante de tempo  $T_2/2$ .

### 13.5 Experimentos de transientes ópticos coerentes na matéria condensada

Os transientes ópticos coerentes em semicondutores e corantes orgânicos em solução tem desafiado o engenho dos físicos das últimas décadas. As numerosas tentativas de observação destes fenômenos vinham sendo frustradas pelos tempos de memória de fase extremamente curtos nestes meios. Para observar transientes ópticos coerentes é necessário utilizar pulsos de duração menor que o tempo de memória de fase. Na matéria condensada (a temperatura ambiente) isto implica geralmente em pulsos menores do que 10 fs. Na falta de lasers com esta duração, vários métodos foram propostos, usando pulsos relativamente longos e técnicas tanto no domínio do tempo (como por exemplo os *ecos de fótons incoerentes* [86,87]) como no domínio da frequência (e.g., a mistura de ondas não degenerada [88]). Os resultados utilizando estes métodos tem motivado discussões no que se refere às equivalências entre técnicas no domínio do tempo e da frequência quando aplicadas a sistemas de multiníveis. O desenvolvimento das técnicas de geração de pulsos laser com duração  $< 10$  fs tornou possível realizar experimentos sem este tipo de ambiguidade.

Nesta secção vamos analisar experimentos recentes onde tem-se pesquisado transientes ópticos utilizando pulsos de 6 fs. Nos dois primeiros foi pesquisada a perda de memória de fase em corantes e semicondutores à temperatura ambiente utilizando a técnica de ecos de fótons. Nestes dois experimentos foram pesquisados fenômenos conhecidos da espectroscopia de micro-ondas e da espectroscopia óptica de gases, mas que a resolução de um pulso de 6 fs permitiu observar na matéria condensada. No último exemplo, porém, veremos um novo tipo de transiente óptico coerente, baseado no fato de que durante a interação com um pulso de 6 fs não somente as flutuações ficam congeladas mas, também, o movimento dos núcleos de uma molécula.

Nos dois experimentos de eco de fótons que iremos descrever em 13.5.1 e 13.5.2 foi utilizada a mesma montagem (Figura 34). O feixe de preparação é modulado mecanicamente e a saída do detetor é ligada a um amplificador sensível a fase (lock-in). Em amostras com muito espalhamento, os dois feixes são modulados a frequências diferentes e o lock-in é ajustado para medir na soma das frequências.

A utilidade primária dos experimentos de eco de fótons é a de medir o tempo de

relaxação transversal,  $T_2$ . Para este fim, se mede a energia do pulso eco  $U(\tau)$  em função do atraso  $\tau$  que, como vimos na secção 13.4,  $U(\tau)$  decai em forma proporcional a  $\exp(-4\tau/T_2)$ .

### 13.5.1 Eco de fótons em semicondutores

Nos semicondutores a relaxação da polarização óptica é governada pelo processo de defasagem do momento linear, que a sua vez é devido a colisões portador-portador e portador-fóton. Quando a densidade de foto-portadores é alta, as colisões portador-portador podem acontecer em maior número do que as colisões com fônons. Tanto as colisões elásticas com as inelásticas contribuem para a perda de memória de fase. Os experimentos de eco de fótons fornecem a informação sobre estes processos.

A Figura 35 mostra o decaimento da energia do eco em Arseneto de Gálio para pulsos com pulsos de 6 fs de duração[5]. O espectro destes pulsos se distribui entre 1.85 e 2.15 eV, bem acima do gap, razão pela qual os eletrons de condução gerados pela absorção destes pulsos se encontram inicialmente completamente fora do equilíbrio termodinâmico.

Foi observado que o tempo de decaimento do eco diminui com a energia dos pulsos, que é proporcional à densidade de portadores. Nas densidades mais baixas que se pode trabalhar com uma relação sinal-ruído aceitável o eco decai com constante de tempo 11 fseg (o que significa, assumindo alargamento inhomogêneo,  $T_2 = 43$  fseg); nas densidades mais altas que foi possível atingir sem danificar o material, foi medida uma constante de tempo de 3.5 fseg, que dá  $T_2 = 14$  fs. Isto representa um mecanismo de relaxação óptico extremamente rápido.

Os dados deste experimento podem ser ajustados razoavelmente pela relação  $T_2 \propto N^{-\frac{1}{3}}$ , onde  $N$  é a densidade de portadores, que foi variada entre  $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  e  $7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Para explicar este fato foi proposto que para estas densidades a defasagem é devida a colisões portador-portador e que estas colisões são do tipo de esferas duras, tal como acontece num gás quântico, onde o livre caminho médio é proporcional a  $N^{-\frac{1}{3}}$ .

### 13.5.2 Eco em corantes em solução. Batimentos Quânticos

As moléculas orgânicas não podem ser consideradas sempre como sistemas de dois níveis. O espectro de absorção para a transição  $S_0 \rightarrow S_1$  é constituída de várias transições vibrônicas (i.e., eletrônico-vibracionais). O espectro de um pulso de 6 fs é suficientemente largo como para abranger quasi todas elas. Os dipolos induzidos nas diferentes transições vibrônicas oscilam com frequências diferentes e produzem batimentos. Este fenômeno é conhecido como *batimentos quânticos*. Nos experimentos de ecos de fons os batimentos quânticos aparecem como modulações na energia do eco como função do atraso[89].

---

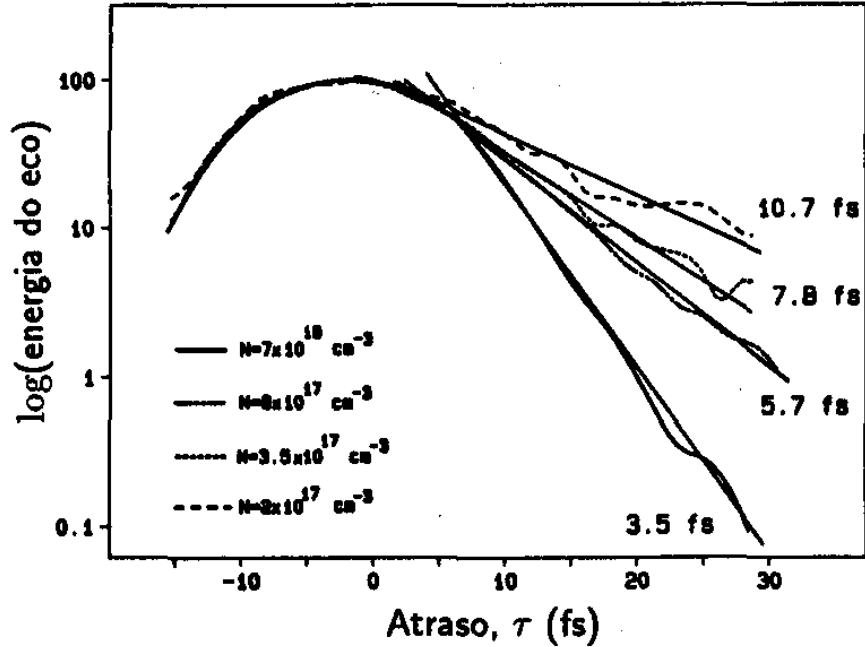


Figura 35: Eco de fótons em GaAs a temperatura ambiente. (Da ref. [5].)

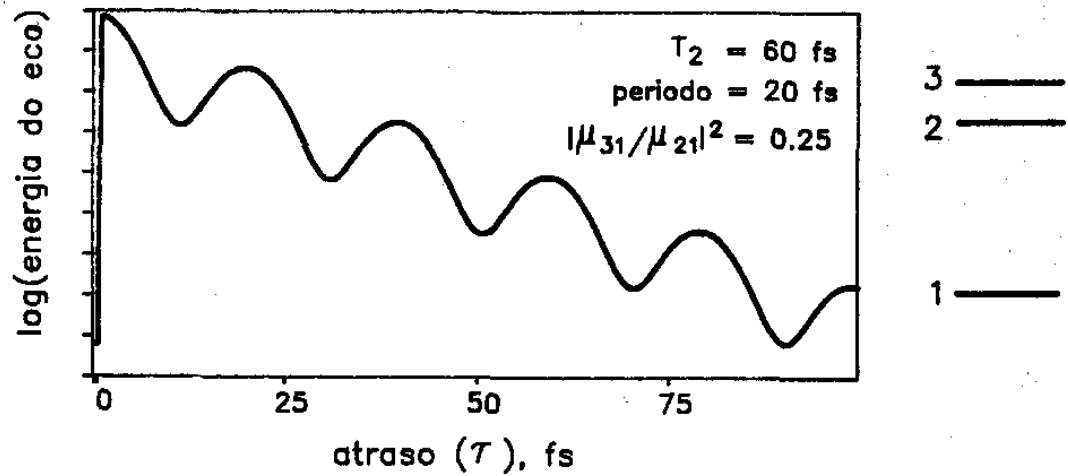


Figura 36: Batimentos Quânticos no sinal de eco de fótons para um sistema de tres níveis.

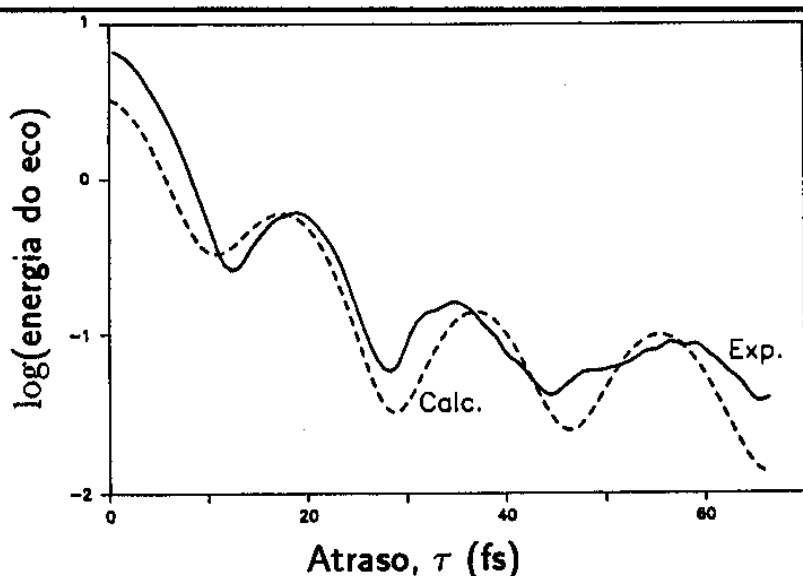


Figura 37: Logaritmo da energia do eco com função do atraso  $\tau$  para o corante Azul de Nilo em etileno glicol a temperatura ambiente. (ref. [90]).

O exemplo mais simples de eco com batimentos é o de um sistema de três níveis como o da Figura 36, onde o alargamento inhomogêneo afeta somente a transição eletrônica, i.e. a energia vibracional  $\hbar\nu_{vib} = \hbar\omega_{32} = \hbar(\omega_{31} - \omega_{21})$  é a mesma para todas as moléculas. Pode-se mostrar facilmente que a energia do eco produzida por pulsos delta, para  $\tau > 0$  é dada por

$$U(\tau) = \text{const.} \times e^{-4\tau/T_2} \left| 1 + |\mu_{31}/\mu_{21}|^2 e^{i\omega_{32}\tau} \right|^2. \quad (63)$$

onde  $\mu_{n1}$  é o momento dipolar da transição entre os níveis 1 e  $n = 2, 3$ .

A Figura 37 mostra a energia do eco como função do atraso para o corante Azul de Nilo dissolvido em etileno glicol obtida com pulsos de 6 fs (reproduzida da ref. [90]). A Figura mostra batimentos quânticos devidos a vários modos com períodos de dezenas de femtossegundos, sendo mais claros os modos com períodos de 20 fs e 60 fs, aproximadamente. A envolvente dessas modulações decai com constante de tempo de uns 16 fs, correspondendo a  $T_2 = 64$  fs.

### 13.5.3 Excitação impulsiva em moléculas orgânicas: Pacotes de onda vibracionais

Neste experimento [91] foram utilizados pulsos de luz com 6 fs de duração para excitar ressonantemente o conjunto de transições vibrônicas (i.e., eletrônico-vibracional)  $S_0 \rightarrow S_1$  de uma molécula orgânica em solução. Nestas condições, virtualmente todos os modos vibracionais conectados pela transição eletrônica são impulsivamente excitados. O movimento nuclear que se segue da origem a mudanças drásticas no espectro da molécula, que foram observadas usando a técnica de espectroscopia resolvida no

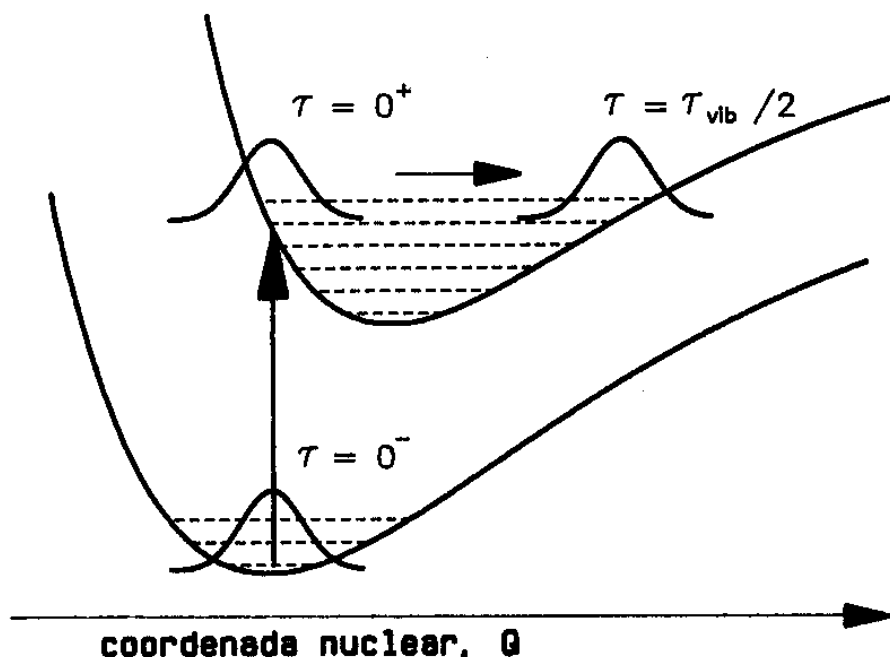


Figura 38: Potenciais moleculares para o estado eletrônico fundamental e o primeiro estado singlete excitado e posição do pacote de onda vibracional em tres instantes de tempo: antes, imediatamente após a transição eletrônica, e na metade do período vibracional  $\tau_{vib}$ .

tempo descrita na secção 13.3. Os espectros medidos como função do atraso entre o pulso de excitação e o de sonda, apresentaram oscilações que representam pacotes de ondas vibracionais movendo-se nas superfícies potenciais da molécula.

O ponto de partida para entender os resultados (e a motivação) deste experimento é o princípio de Franck-Condon, enunciado em 1925 por Frank [92], e elaborado no marco da então fresca teoria quântica por Condon entre 1926 e 1928 [93,94]. A base deste princípio é que a massa dos núcleos é muito maior que a dos eletrons; sendo assim, *durante uma transição eletrônica por absorção de um fóton os núcleos não se movem*. Este conceito simples teve uma influência decisiva no desenvolvimento da espectroscopia eletrônica de moléculas, mas ele nunca tinha sido sometido a um teste experimental. Nenhum experimento teve antes a resolução temporal necessária para explorar as implicações diretas deste princípio no domínio do tempo. Dado que o período das vibrações nucleares são tipicamente de dezenas de femtosegundos, somente utilizando pulsos com duração menor que 10 fs poderia se afirmar que durante a interação com o pulso os núcleos não se movem.

Vamos analisar as implicações do princípio de Franck-Condon no domínio do tempo. Para simplificar as coisas vamos supor que temos apenas um modo de vibração, descrito por alguma coordenada nuclear  $Q$ . Na Figura 38 temos representado

os potenciais nucleares  $V_0(Q)$  e  $V_1(Q)$  para os estados eletrônicos fundamental ( $S_0$ ) e excitado ( $S_1$ ), respectivamente. Em geral a posição de equilíbrio dos núcleos (que corresponde ao mínimo do potencial) é diferente nos dois estados.

A função de onda que descreve os núcleos em  $t = 0^-$  é a autofunção do estado vibracional fundamental em  $S_0$ ,

$$\psi(Q, t = 0^-) = \psi_0(Q).$$

Geralmente  $\psi_0(Q)$  é uma função do tipo gaussiana, centrada em  $Q_0$ , a posição de equilíbrio em  $S_0$  (Figura 38). De acordo com o princípio de Franck-Condon, em  $t = 0^+$ , i.e., logo após a transição eletrônica ainda temos a mesma função:

$$\psi(Q, t = 0^+) = \psi_0(Q),$$

mas agora o potencial é diferente e  $\psi_0(Q)$  não é mais uma autofunção. Se denotamos com  $\phi_n(Q)$  as autofunções vibracionais para o potencial nuclear em  $S_1$ , então  $\psi(Q)$  pode ser escrita como uma superposição das novas autofunções,

$$\psi_0(Q) = \sum_n a_n \phi_n(Q),$$

onde os  $a_n$  são coeficientes. Para  $t > 0$ , a função de onda vibracional será então

$$\psi(Q, t) = \sum_n a_n \phi_n(Q) e^{-i\omega_n t}, \quad (64)$$

onde  $\hbar\omega_n$  é a energia vibracional do autoestado  $\phi_n$ . Esta superposição constitui o pacote de ondas vibracional. O movimento deste pacote acompanha o movimento dos núcleos até que estes se acomodam na nova posição de equilíbrio,  $Q_1$ . Em cada instante, a frequência da transição eletrônica é a diferença  $V_1 - V_0$ , avaliada para o valor de  $Q$  correspondente ao centro de gravidade do pacote nesse instante.

Se os potenciais nos estados  $S_0$  e  $S_1$  são parabólicos (osciladores harmônicos) com a mesma curvatura (mesma frequência), então o problema é o de um oscilador harmônico inicialmente fora do equilíbrio. Neste caso as funções de onda  $\phi_n(Q)$  são polinômios de Hermite-Gauss e a Equação 64 pode ser resolvida analiticamente. Este problema foi analisado por E. Schrödinger em 1926, quem mostrou que o pacote de ondas oscila harmonicamente sem se deformar, com a frequência clássica  $\omega_c = \omega_{n+1} - \omega_n$  [95]:

$$|\psi(Q, t)|^2 \propto \exp\{-[Q - Q_1 - (Q_0 - Q_1) \cos \omega_c t]^2\}.$$

Se as curvaturas são diferentes ou não parabólicas (osciladores anarmônicos) o pacote sofre deformações periódicas. Na presença de defasagem vibracional o pacote sofre deformações irreversíveis e, finalmente, a relaxação vibracional amortece o movimento. Por tanto, a evolução do espectro no tempo contém toda esta informação e da sua análise é possível determinar, em princípio, a forma das superfícies.

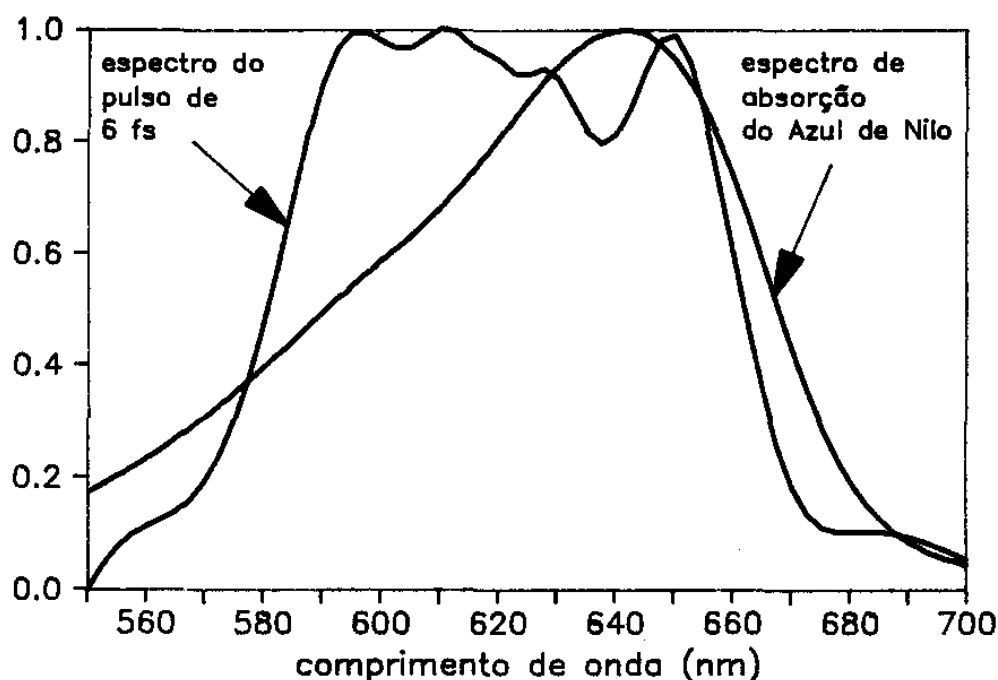


Figura 39: Espectro de absorção do Azul de Nilo e espectro dos pulsos de 6 fs utilizados no experimento.

O arranjo experimental é similar ao da Figura 31, onde no lugar da fenda e de um detetor, foi utilizado um conjunto de 700 detetores em linha (analisador óptico de multicanais). A Figura 39 mostra os espectros do corante Azul de Nilo e dos pulsos de 6 fs. Os feixes foram focalizados num jato fino (100  $\mu\text{m}$  de espessura) de etileno glicol contendo o corante em solução.

A Figura 40 mostra a mudança espectral induzida pelo pulso de bombeio,  $\Delta\alpha(\lambda, \tau)$ , com função do comprimento de onda e do atraso entre os pulsos, para o corante Azul de Nilo. Esta Figura tridimensional mostra oscilações muito claras, tanto na amplitude como na posição da ressonância, com período de 60 fs.

Em princípio é possível também excitar pacotes de onda vibracionais na superfície do estado eletrônico fundamental. Este efeito é melhor entendido como uma excitação Raman impulsiva [96]. No caso do Azul de Nilo, porém, este efeito é relativamente pequeno [97].

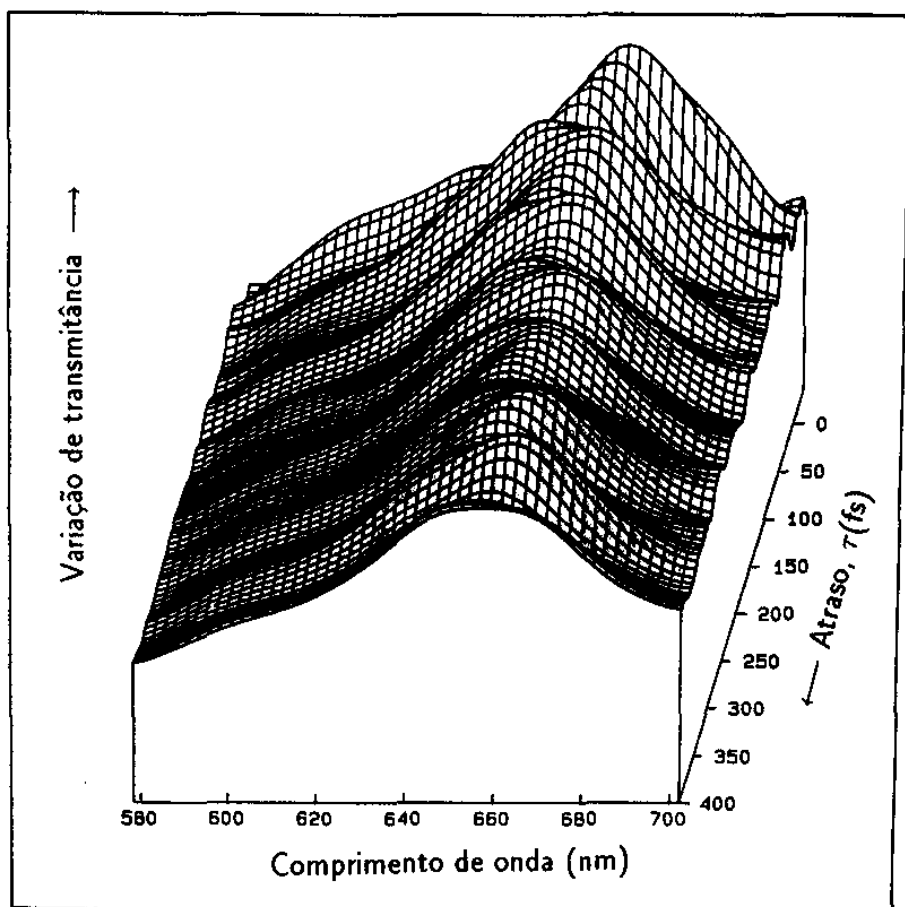


Figura 40: Evolução do espectro do Azul de Nilo em etileno glicol a temperatura ambiente após a excitação com um pulso de 6 fs de duração. A coordenada vertical é proporcional a  $-\Delta\alpha(\lambda, \tau)$ .

## 14 Conclusão

Descrevemos algumas das principais técnicas para geração e aplicação de pulsos ópticos com duração de femtossegundos ao estudo de processos ultrarápidos em matéria condensada. As técnicas de geração de pulso laser ultracurtos tem avançado muito e alguns dos desenvolvimentos mais recentes não foram descritos, como é o caso da técnica de acoplamento de modos por adição de pulsos[98,99,100] ('additive pulse mode locking') e dos lasers de  $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$  para pulsos ultracurtos[101,102,103], que estão se tornando uma ferramenta importantíssima devido à sua capacidade de emissão de pulsos com duração de femtossegundos sintonizáveis na região de 800 nm.

Nas aplicações, descrevemos como se realizam medidas de processos ultrarápidos, e exemplificamos com o estudo de espalhamento entre vales em  $\text{Al}_{0.52}\text{Ga}_{0.48}\text{As}$ , apresentando sucintamente as bases dos principais processos de espalhamento de portadores em semicondutores.

Foi dada especial ênfase à aplicação de pulsos com duração menor do que 10 fs à pesquisa de transientes ópticos coerentes na matéria condensada. Os exemplos apresentados mostram que pulsos de femtossegundos podem ser curtos quando comparados não somente com as flutuações do sistema mas, também, com o movimento nuclear, seja este coerente ou não. Estes pulsos podem ser aplicados para 'ver' como acontece, em tempo real, a foto-dissociação ou, mais geralmente falando, uma reação foto-química em átomos e moléculas [104]. Par todos estes estudos, é condição essencial a obtenção de pulsos ópticos 'limpos', livres de distorções de fase, pois só assim se obtém a melhor resolução temporal.

O campo de pesquisa no estudo de fenômenos ultrarápidos tem demonstrado extrema vitalidade, com desenvolvimentos novos acontecendo a todo momento, expandindo o alcance espectral e a resolução temporal, e permitindo a aplicação de pulsos ópticos ultracurtos ao estudo de processos em física do estado sólido, eletrônica, química, biologia, medicina e pesquisa de materiais.

---

## Referências

- [1] R. L. Fork, C. H. Brito Cruz, P. C. Becker, and C. V. Shank, "Compression of optical pulses to six femtoseconds by using cubic phase compensation," *Opt. Lett.*, vol. 12, pp. 483-485, 1987.
- [2] C. H. Brito Cruz, R. L. Fork, W. H. Knox, and C. V. Shank, "Spectral hole burning in large molecules probed with 10 fs pulses," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 132, pp. 341-344, 1986.
- [3] R. A. Mathies, C. H. Brito Cruz, W. T. Pollard, and C. V. Shank, "Direct observation of the femtosecond excited state cis-trans isomerization in bacteriorhodopsin," *Science*, vol. 240, pp. 777-779, 1988.
- [4] P. C. Becker, R. L. Fork, C. H. Brito Cruz, J. P. Gordon, and C. V. Shank, "The optical Stark effect in organic dyes probed with optical pulses of six femtoseconds duration," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 60, pp. 2462-2464, 1988.
- [5] P. C. Becker, H. L. Fragnito, C. H. Brito Cruz, R. L. Fork, J. E. Cunningham, J. E. Henry, and C. V. Shank, "Femtosecond photon echoes from band-to-band transitions in GaAs," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 61, pp. 1647-1649, 1988.
- [6] J. Valdmanis, G. A. Mourou, and C. W. Gabel, "Subpicosecond electrooptical sampling," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. QE-19, pp. 664-667, 1983.
- [7] W. H. Knox, J. E. Henry, K. W. Goossen, K. D. Li, B. Tell, D. A. B. Miller, D. S. Chemla, A. C. Gossard, and S. Schmitt-Rink, "Femtosecond excitonic optoelectronics," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. QE-25, pp. 2586-2595, 1989.
- [8] W. Z. Lin, R. W. Schoenlein, J. G. Fugimoto, and E. P. Ippen, "Femtosecond absorption saturation studies of hot carriers in GaAs and AlGaAs," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. QE-24, pp. 267-275, 1988.
- [9] P. C. Becker, H. L. Fragnito, C. H. Brito Cruz, J. Shah, R. L. Fork, J. E. Cunningham, J. E. Henry, and C. V. Shank, "Femtosecond intervalley scattering in GaAs," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 53, pp. 2089-2090, 1988.
- [10] A. Yariv, *Quantum Electronics*. John Wiley and Sons, 1976.
- [11] A. E. Siegman, *Lasers*. University Science Books, 1987.
- [12] D. Kuizenga and A. E. Siegman, "FM and AM modelocking of the homogeneous laser. part i: theory," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. QE-6, pp. 694-708, 1970.
- [13] G. H. C. New, "Theory of passive mode locking in giant pulse lasers," *Proc. IEEE*, vol. 67, pp. 380-396, 1979.

} Mode-locking

- [14] G. H. C. New, "Pulse evolution in quasi-continuous mode locked dye lasers," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. QE-10, pp. 115-124, 1974.
  - [15] G. H. C. New, "Mode locking of quasi-continuous lasers," *Opt. Commun.*, vol. 6, pp. 188-192, 1974.
  - [16] M. Hercher, "An analysis of saturable absorbers," *Appl. Opt.*, vol. 6, pp. 947-954, 1967.
  - [17] A. Penzkofer, "Generation of picosecond and subpicosecond light pulses with saturable absorption," *Opto-electron.*, vol. 6, pp. 87-98, 1974.
  - [18] C. R. Giuliano and L. D. Hess, "Nonlinear absorption of light: optical saturation of electronic transitions inorganic molecules with high intensity laser radiation," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. QE-3, pp. 358-367, 1967.
  - [19] W. Rudolf and H. Weber, "Analysis of saturable absorbers interacting with gaussian pulses," *Opt. Commun.*, vol. 34, pp. 491-496, 1980.
  - [20] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*. John Wiley and Sons, 1984.
  - [21] R. S. Miranda, G. R. Jacobovitz, C. H. Brito Cruz, and M. Scarparo, "Positive and negative chirping of laser pulses shorter than 100 fsec in a saturable absorber," *Opt. Lett.*, vol. 11, pp. 224-226, 1986.
  - [22] D. J. Bradley and G. H. C. New, "Ultrashort pulse measurements," *Proc. IEEE*, vol. 62, pp. 314-334, 1974.
  - [23] E. P. Ippen and C. V. Shank, 'Techniques of measurement' in *Ultrashort light pulses*, p. 83. Springer Verlag, Berlin, 1978.
  - [24] J. A. Armstrong, "Measurement of picosecond laser pulsewidths," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 10, pp. 16-18, 1967.
  - [25] K. L. Sala, G. A. Kenney-Wallace, and G. E. Hall, "CW autocorrelation measurements of picosecond laser pulses," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. QE-16, pp. 990-996, 1980.
  - [26] S. De Silvestri, P. Laporta, and O. Svelto, "The role of cavity dispersion in cw mode locked lasers," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. QE-20, pp. 533-539, 1984.
  - [27] O. E. Martinez, J. P. Gordon, and R. L. Fork, "Negative group velocity dispersion using refraction," *JOSA*, vol. A1, pp. 1003-1006, 1984.
-

- [28] E. B. Treacy, "Optical pulse compression with diffraction gratings," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. QE-5, pp. 454-458, 1969.
- [29] R. L. Fork, O. E. Martinez, and J. P. Gordon, "Negative group velocity dispersion using pairs of prisms," *Opt. Lett.*, vol. 9, pp. 150-152, 1984.
- [30] J. A. Valdmanis, R. L. Fork, and J. P. Gordon, "Generation of optical pulses as short as 27 fs from a laser balancing self phase modulation, group velocity dispersion, saturable absorber and saturable gain," *Opt. Lett.*, vol. 10, pp. 131-133, 1985.
- [31] C. H. Brito Cruz, P. C. Becker, R. L. Fork, and C. V. Shank, "Phase correction of femtosecond optical pulses using a combination of prisms and gratings," *Opt. Lett.*, vol. 13, pp. 123-125, 1988.
- [32] R. L. Fork, B. I. Greene, and C. V. Shank, "Generation of optical pulses shorter than 0.1 psec by colliding pulse modelocking," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 38, pp. 671-672, 1981.
- [33] G. R. Jacobovitz, C. H. Brito Cruz, and M. Scarparo, "Pump power and saturable absorber effect on a cpm dye laser," *Opt. Commun.*, vol. 57, pp. 133-136, 1986.
- [34] D. Külke, W. Rudolph, and B. Wilhelmi, "Calculation of the colliding pulse mode locking in CW dye ring lasers," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. QE-19, pp. 526-533, 1983.
- [35] C. V. Shank and E. P. Ippen, "Subpicosecond kilowatt pulses from a modelocked cw dye laser," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 24, pp. 373-375, 1974.
- [36] R. L. Fork, C. V. Shank, C. Hirlimann, R. Yen, and W. J. Tomlinson, "Femtosecond white-light continuum pulses," *Opt. Lett.*, vol. 8, pp. 1-3, 1983.
- [37] W. H. Knox, "Femtosecond optical pulse amplification," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. QE24, pp. 388-397, 1988.
- [38] P. W. French and J. R. Taylor, "CW pumped dyes yield ultrashort laser pulses," *Laser Focus World*, vol. 25, p. 60, 1989.
- [39] C. K. Chan and S. O. Sari, "Tunable dye laser pulse converter for production of picosecond pulses," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 25, pp. 403-405, 1974.
- [40] Z. A. Yasa, "Theory of synchronously pumped dye lasers," *Appl. Phys.*, vol. B30, pp. 135-142, 1983.
-

- [41] J. Catherall, G. H. C. New, and P. Rodmore, "Approach to the theory of synchronous mode locking," *Opt. Lett.*, vol. 7, pp. 319-321, 1982.
  - [42] A. M. Johnson and W. M. Simpson, "Tunable femtosecond dye laser synchronously pumped by compressed second harmonic of Nd:YAG," *JOSA*, vol. B2, pp. 619-625, 1985.
  - [43] W. H. Knox, M. C. Downer, R. L. Fork, and C. V. Shank, "Amplified femtosecond optical pulses and continuum generation at 5 kHz repetition rate," *Opt. Lett.*, vol. 9, pp. 552-555, 1984.
  - [44] D. Nickel, D. Kuhlke, and D. von der Linde, "Multipass dye-cell amplifier for high-repetition-rate femtosecond optical pulses," *Opt. Lett.*, vol. 14, pp. 36-39, 1989.
  - [45] P. C. Becker, H. L. Fragnito, R. L. Fork, F. A. Beisser, and C. V. Shank, "Generation of tunable 9 femtosecond optical pulse in the near infrared," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 54, pp. 411-412, 1989.
  - [46] E. P. Ippen and C. V. Shank, *Subpicosecond Spectroscopy*; in 'Picosecond Phenomena', p. 103. Springer Verlag, New York, 1978.
  - [47] M. C. Downer, R. L. Fork, and M. Islam, *3 MHz Amplifier for Femtosecond Optical Pulses*; in 'Ultrafast Phenomena IV', pp. 27-30. Springer Verlag, New York, 1986.
  - [48] M. R. X. de Barros, *Geração de pulsos ultracurtos e estudo de relaxações rápidas em vidros dopados com  $CdTe_xS_{1-x}$* . PhD thesis, Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, 1991.
  - [49] J. M. Halbout and D. Grischowsky, "12-fs ultrashort optical pulse compression at a high repetition rate," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 45, pp. 1281-1283, 1984.
  - [50] J. N. Dulling III, T. Norris, T. Sizer II, P. Bado, and G. Morou, "Kilohertz synchronous amplification of 85 fs optical pulses," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 82, pp. 616-618, 1985.
  - [51] B. Zysset, M. J. LaGasse, J. G. Fujimoto, and J. D. Kafka, "High repetition rate femtosecond dye amplifier using a laser diode pumped neodymium:YAG laser," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 54, pp. 496-498, 1989.
  - [52] R. L. Fork, H. Avramopoulos, H. L. Fragnito, K. L. S. P. C. Becker, , and C. Hirlimann, "Amplification of femtosecond optical pulses using a double confocal resonator," *Opt. Lett.*, vol. 14, pp. 1068-1070, 1989.
-

- 
- [53] P. C. Becker, A. G. Prosser, T. Jedju, J. D. Kafka, and T. Baer, "High-intensity and high-repetition-rate Q-switched diode-pumped Nd:YLF-pumped femtosecond amplifier," *Opt. Lett.*, vol. 16, pp. 1847-1849, 1991.
- [54] C. Rolland and P. Corkum, "Amplification of 70 fs pulses in a high repetition rate XeCl pumped dye laser amplifier," *Opt. Comm.*, vol. 59, pp. 64-68, 1986.
- [55] A. J. Taylor, D. J. Erskine, and C. L. Tang, "Ultrafast relaxation dynamics of photoexcited carriers in GaAs and related compounds," *JOSA*, vol. B2, pp. 663-673, 1985.
- [56] Z. Vardeny and J. Tauc, "Picosecond coherence coupling in the pump and probe technique," *Opt. Commun.*, vol. 39, pp. 396-400, 1981.
- [57] C. Shank and E. P. Ippen, "Anisotropic absorption saturation with picosecond pulses," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 26, pp. 62-63, 1975.
- [58] J. L. Oudar, A. Migus, D. Hulin, G. Grillon, J. Etcheparre, and A. Antonetti, "Femtosecond orientational relaxation of photoexcited carriers in GaAs," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 53, pp. 384-386, 1984.
- [59] S. Tsuda and C. H. Brito Cruz, "Femtosecond response time in a polarization rotation switch using semiconductor doped glasses," *Opt. Lett.*, vol. 16, pp. 1596-1598, 1991.
- [60] J. L. Oudar, "Coherent phenomena involved in the time resolved optical Kerr effect," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. QE-19, pp. 713-718, 1983.
- [61] M. Dantus, M. J. Rosker, and A. H. Zewail, "Real time femtosecond probing of 'transition states' in chemical reactions," *J. Chem. Phys.*, vol. 87, pp. 2395-2397, 1987.
- [62] J. L. Oudar, D. Hulin, A. Migus, A. Antonetti, and F. Alexandre, "Subpicosecond spectral hole burning due to nonthermalized photoexcited carriers in GaAs," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 55, pp. 2074-2077, 1985.
- [63] W. H. Knox, C. H. and D. A. B. Miller, J. Shah, D. S. Chemla, and C. V. Shank, "Femtosecond excitation of nonthermal carrier populations in GaAs quantum wells," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, pp. 1191-1193, 1986.
- [64] C. Hirlimann, J. F. Morhange, M. A. Kaneisha, A. Chevy, and C. H. Brito Cruz, "Resonant excitonic optical Stark shift in gas," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 55, pp. 2307-2309, 1989.
-

- [65] W. H. Knox, D. S. Chemla, D. A. B. Miller, J. B. Stark, and S. Schmitt-Rink, "Femtosecond ac Stark effect in semiconductor quantum wells: extreme low- and high-intensity limits," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 62, pp. 1189–1192, 1989.
  - [66] N. Peyghambarian, S. W. Koch, M. Lindberg, B. Fluegel, and M. Joffre, "Dynamic Stark effect of exciton and continuum states in CdS," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 62, pp. 1185–1188, 1989.
  - [67] C. H. Brito Cruz, J. P. Gordon, P. C. Becker, R. L. Fork, and C. V. Shank, "Dynamics of spectral hole burning," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. QE-24, pp. 261–266, 1988.
  - [68] S. Adachi, "GaAs, AlAs and  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ : material parameters for use in research and device applications," *J. Appl. Phys.*, vol. 58, pp. R1–R29, 1985.
  - [69] S. Zollner, S. Gopalan, and M. Cardona, "Intervalley deformation potentials and scattering rates in zinc blende semiconductors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 54, pp. 614–616, 1989.
  - [70] M. Pugnet, J. Collet, and A. Cornet, "Cooling of hot electron-hole plasmas in the presence of screened electron-hole interactions," *Sol. State Commun.*, vol. 38, pp. 531–536, 1981.
  - [71] J. Collet, A. Cornet, M. Pugnet, and T. Amand, "Cooling of a high density electron-hole plasma," *Sol. State Commun.*, vol. 42, pp. 883–887, 1982.
  - [72] J. Collet, T. Amand, and M. Pugnet, "Numerical approach to non-equilibrium carrier relaxation in picosecond and subpicosecond physics," *Phys. Lett.*, vol. 96A, pp. 368–374, 1983.
  - [73] J. Collet, J. L. Oudar, and T. Amand, "Subpicosecond plasma dynamics and absorption saturation in GaAs," *Phys. Rev. B*, vol. 34, pp. 5443–5449, 1986.
  - [74] M. A. Ousman and D. K. Ferry, "Monte Carlo investigation of the electron-hole interaction effects on the ultrafast relaxation of hot photoexcited carriers in GaAs," *Phys. Rev. B*, vol. 36, pp. 6018–6032, 1987.
  - [75] D. W. Bailey, C. J. Stanton, and K. Hess, "Numerical studies of femtosecond carrier dynamics in GaAs," *Phys. Rev.*, vol. B42, pp. 3423–3434, 1990.
  - [76] R. Luzzi, "Ultrafast relaxation processes in semiconductors," *J. of Luminescence*, vol. 30, pp. 318–332, 1985.
  - [77] J. Ziman, *Electrons and Phonons*. Oxford University Press, 1960.
-

- [78] R. da S. Miranda, *Estudo de fenômenos ultrarápidos*. PhD thesis, Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, 1989.
- [79] W. Fawcett, A. Boardman, and S. Swain, "Monte Carlo determination of electron transport properties in Gallium Arsenide," *J. Phys. and Chem. Solids*, vol. 31, pp. 1963–1990, 1970.
- [80] J. Kash, J. C. Tsang, and J. M. Hvam, "Subpicosecond time resolved raman spectroscopy of lo phonons in gaas," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 54, pp. 2151–2154, 1985.
- [81] E. M. Conwell and M. O. Vassell, "High field transport in n-type GaAs," *Phys. Rev.*, vol. 166, pp. 797–821, 1968.
- [82] D. W. Bailey, C. J. Stanton, K. Hess, M. J. LaGasse, R. W. Schoenlein, and J. G. Fugimoto, "Femtosecond studies of intervalley scattering in GaAs and  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ," *Solid-State Electron.*, vol. 32, pp. 1491–1495, 1989.
- [83] M. T. Portella, J. Y. Bigot, R. W. Schoenlein, C. V. Shank, and J. E. Cunningham, "k-Space carrier dynamics in GaAs," in *Technical digest in ultrafast phenomena, 1990*, (Optical Society of America, Washington, D. C.), pp. 126–127, 1990.
- [84] F. M. Matinaga, *Geração e aplicação de transientes elétricos de subpicossegundos*. PhD thesis, Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, 1991.
- [85] T. Yajima and Y. Taira, "Spatial optical parametric coupling of picosecond light pulses and the transverse relaxation effect in resonant media," *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 47, pp. 1620–1626, 1979.
- [86] M. Fujiwara, R. Kuroda, and H. Nakatsuka, "Measurement of ultrafast dephasing time of cresyl fast violet in cellulose by photon echoes with incoherent light," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 2, pp. 1634–1639, 1985.
- [87] N. Morita and T. Yajima, "Ultrahigh-time-resolution coherent transient spectroscopy with incoherent light," *Phys. Rev. A*, vol. A30, pp. 2525–2536, 1984.
- [88] T. Yajima, H. Souma, and Y. Ishida, "Study of ultrafast relaxation processes by resonant Rayleigh-type optical mixing. II. Experiment on dye solutions," *Phys. Rev. A*, vol. A17, pp. 324–334, 1978.
- [89] L. Q. Lambert, A. Compaan, and I. D. Abella, "Effects of nearly degenerate states on photon-echo behavior," *Phys. Rev. A*, vol. A4, pp. 2022–2024, 1971.

- [90] P. C. Becker, H. L. Fragnito, J. Y. Bigot, and C. V. Shank, "Femtosecond photon echoes from molecules in solution," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 63, pp. 505-507, 1989.
  - [91] H. L. Fragnito, J. Y. Bigot, P. C. Becker, and C. V. Shank, "Evolution of the vibronic absorption spectrum in a molecule following impulsive excitation with a 6 femtosecond optical pulse," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 160, pp. 101-105, 1989.
  - [92] J. Franck, "Elementary processes of photochemical reaction," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 21, pp. 536-542, 1925.
  - [93] E. Condon, "A theory of intensity distribution in band systems," *Phys. Rev.*, vol. 28, pp. 1182-1201, 1926.
  - [94] E. Condon, "Nuclear motions associated with electron transitions in diatomic molecules," *Phys. Rev.*, vol. 32, pp. 858-872, 1928.
  - [95] L. I. Schiff, *Quantum Mechanics (Third Edition)*. New York: McGraw-Hill, 1968.
  - [96] S. Ruhman, A. G. Joly, and K. A. Nelson, "Time-resolved observations of coherent molecular vibrational motion and the general occurrence of impulsive stimulated scattering," *J. Chem. Phys.*, vol. 86, pp. 6563-6565, 1987.
  - [97] W. T. Pollard, H. L. Fragnito, J. Y. Bigot, C. V. Shank, and R. A. Mathies, "Quantum-mechanical theory for 6 fs dynamic absorption spectroscopy and its application to Nile blue," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 168, pp. 239-245, 1990.
  - [98] J. Goodlberlet, J. Jacobson, J. G. Fujimoto, P. A. Schulz, and T. Y. Fan, "Self-starting additive-pulse mode-locked diode-pumped Nd:YAG laser," *Opt. Lett.*, vol. 15, pp. 504-506, 1990.
  - [99] L. Y. Liu, J. M. Huxley, E. P. Ippen, and H. A. Haus, "Self-starting additive-pulse mode-locking of a Nd:YAG laser," *Opt. Lett.*, vol. 15, pp. 553-555, 1990.
  - [100] J. Goodlberlet, J. Wang, J. G. Fujimoto, and P. A. Schulz, "Starting dynamics of additive-pulse mode-locking in the  $\text{TiAl}_2\text{O}_3$  laser," *Opt. Lett.*, vol. 15, pp. 1300-1302, 1990.
  - [101] G. Gabetta, D. Huang, J. J. M. Ramaswamy, E. P. Ippen, and J. Fujimoto, "Femtosecond pulse generation in  $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$  using a microdot mirror mode locker," *Opt. Lett.*, vol. 16, pp. 1756-1758, 1991.
  - [102] D. E. Spence, P. N. Kean, and W. Sibbett, "60-fsec pulse generation from a self-mode-locked Ti:sapphire laser," *Opt. Lett.*, vol. 16, pp. 42-44, 1991.
-

- 
- [103] N. Sarukura, Y. Ishida, and H. Nakano, "Generation of 50-fsec pulses from a pulse compressed, cw, passively mode-locked Ti:sapphire laser," *Opt. Lett.*, vol. 16, pp. 153-155, 1991.
- [104] M. Gruebele and A. H. Zewail, "Ultrafast reaction dynamics," *Physics Today*, vol. 43, pp. 24-33, 1990.
-