

---

# **Fenômenos Ultrarápidos: Geração de Pulsos Laser Ultracurtos e Suas Aplicações**

---

por

**Carlos Henrique de Brito Cruz, e  
Hugo Luis Fragnito**

**NexFot, Núcleo de Excelência Fotônica em  
Telecomunicações**  
<http://www.ifi.unicamp.br/~gfurco/index.html>

**Instituto de Física, Unicamp**

**Janeiro, 2000**

# Fenômenos Ultrarápidos: Geração de Pulsos Laser Ultracurtos e Suas Aplicações

Carlos Henrique de Brito Cruz e Hugo Luís Fragnito  
Instituto de Física Gleb Wataghin  
Universidade Estadual de Campinas, Unicamp  
13 081-970 – Campinas, SP.  
email: brito@ifi.unicamp.br

## Sumário

Estas são notas de aula preparadas para um curso de quatro horas e meia na VII 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 nestes sistemas. Na segunda parte apresentamos algumas aplicações de pulsos laser ultracurtos ao estudo de processos eletrônicos em matéria condensada: medidas de relaxação eletrônica em semicondutores, eco de fótons em GaAs e corantes orgânicos, geração de pulsos elétricos subpicossegundo, femtoquímica e óptica não linear. (Este documento pode ser obtido em formato PDF no Website do Núcleo de Excelência Fotônica em Telecomunicações, do Instituto de Física da Unicamp em: <http://www.ifi.unicamp.br/~gfurco/index.html>)

# CONTEÚDO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2. GERAÇÃO DE PULSOS ULTRACURTOS</b> .....	<b>6</b>
<b>2.1. Lasers de pulsos ultracurtos</b> .....	<b>6</b>
2.1.1. Acoplamento de modos.....	7
<b>2.2. Absorvedor saturável</b> .....	<b>11</b>
2.2.1. Absorvedor saturável rápido .....	13
2.2.2. Absorvedor saturável lento.....	14
<b>2.3. Não Linearidade do Índice de Refração: Automodulação de Fase e Autofocalização (“Kerr lensing”)</b> .....	<b>15</b>
2.3.1. Automodulação de Fase .....	15
2.3.2. Autofocalização (“Kerr lensing”).....	17
<b>2.4. Medição de pulsos ultracurtos</b> .....	<b>19</b>
<b>2.5. Efeitos da dispersão de velocidade de grupo em pulsos ultracurtos</b> .....	<b>22</b>
2.5.1. Distorção de fase .....	23
2.5.2. Propagação de pulsos Gaussianos .....	26
2.5.2.1. Duração do pulso de saída.....	27
2.5.2.2. Varredura de frequência no pulso .....	28
2.5.3. Propagação de pulsos com varredura de frequência .....	29
2.5.4. Compensação da varredura linear.....	30
2.5.4.1. Compensação de varredura de frequência com par de grades de difração.....	31
2.5.4.2. Compensação da varredura de frequência com par de prismas .....	33
2.5.5. Distorção de fase cúbica .....	35
<b>2.6. O laser de corante do tipo “colliding pulse mode locking” (CPM)</b> .....	<b>39</b>
<b>2.7. O laser de corante com bombeio síncrono</b> .....	<b>43</b>
<b>2.8. O laser de Titânio-Safira (Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</b> .....	<b>44</b>
<b>2.9. Amplificadores de pulsos de femtossegundos</b> .....	<b>46</b>
2.9.1. Problemas dos amplificadores de femtossegundos.....	47
2.9.2. Amplificadores a corantes bombeados por laser de vapor de cobre.....	49
2.9.3. Outros amplificadores com corantes como meio com ganho .....	51
2.9.4. Pulsos de Terawatts: Amplificadores de Pulsos com Varredura .....	53
<b>3. APLICAÇÕES DE PULSOS ULTRACURTOS</b> .....	<b>56</b>
<b>3.1. Técnicas para a observação de fenômenos ultrarápidos</b> .....	<b>56</b>
3.1.1. Um exemplo da técnica de excitação e prova: observação do espalhamento de elétrons em liga de Al <sub>0,48</sub> Ga <sub>0,52</sub> As.....	58
<b>3.2. Processos de espalhamento de portadores em semicondutores polares</b> .....	<b>61</b>
3.2.1. Espalhamento por fônons longitudinais ópticos.....	62
3.2.2. Espalhamento entre vales.....	65

---

3.2.3.	Espalhamento portador-portador .....	66
<b>3.3.</b>	<b>Geração e detecção de pulsos elétricos subpicossegundo .....</b>	<b>66</b>
<b>3.4.</b>	<b>Interação coerente da luz com a matéria no regime femtossegundos .....</b>	<b>69</b>
3.4.1.	Decaimento livre da polarização .....	72
3.4.2.	Grade de população coerente transiente.....	74
3.4.3.	Espectroscopia resolvida no tempo .....	77
3.4.4.	Eco de fótons.....	81
3.4.5.	Experimentos de transientes ópticos coerentes na matéria condensada .....	84
3.4.6.	Eco de fótons em semicondutores.....	85
3.4.7.	Eco em corantes em solução. Batimentos Quânticos .....	87
3.4.8.	Excitação impulsiva em moléculas orgânicas: Pacotes de onda vibracionais .....	88
<b>3.5.</b>	<b>Femtoquímica.....</b>	<b>93</b>
<b>3.6.</b>	<b>Observação do Efeito Stark Óptico em vidro dopado com semicondutor .....</b>	<b>96</b>
<b>4.</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>103</b>
<b>5.</b>	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>105</b>

## Lista de Figuras

Figura 1. Evolução histórica na duração de pulsos ultracurtos gerados com lasers.....	7
Figura 2. Efeito do número de modos acoplados na duração e intensidade do pulso laser formado: 10 modos e 100 modos acoplados.....	9
Figura 3. Esquema dos modos da cavidade vazia, da largura de ganho do laser e do espectro resultante, ilustrando a limitação no número de modos que podem oscilar devido à largura $\Delta\nu_l$ .....	10
Figura 4. Sistema de dois níveis usado para modelar um absorvedor saturável. ....	12
Figura 5. Representação esquemática da forma do pulso de saída num absorvedor saturável rápido (a) e lento (b). ....	13
Figura 6. Variação da transmitância por efeito de autofocalização (Kerr Lensing). ....	18
Figura 7. Sistema para medição da autocorrelação de segunda ordem para determinação da duração de pulsos ultracurtos. ....	20
Figura 8. Traço de autocorrelação de um pulso com duração de 50 fs. ....	21
Figura 9. Expansão de Taylor do Atraso de Grupo e representação esquemática da variação do devida a cada termo. ....	24
Figura 10. Efeito no perfil temporal de um pulso de cada um dos termos da expansão de Taylor do Atraso de Grupo. ....	24
Figura 11. Dispersão do atraso de grupo para quartzo, vidro BK-7 e ar em função do comprimento de onda, ....	25
Figura 12. Duração de saída em função da duração do pulso de entrada para propagação de um pulso gaussiano através de 10mm de quartzo. ....	27
Figura 13. Duração medida e calculada para pulso com “chirp” propagando-se através de um comprimento variável de vidro SF10 ....	29
Figura 14. Par de grades de difração em configuração de dupla passagem ....	31
Figura 15. Coeficiente de dispersão de atraso de grupo para um par de grades de difração (dados no texto) ....	32
Figura 16. Sequência de prismas para compensação de distorção de fase ....	33
Figura 17. Valor calculado para o coeficiente de DAG para par de prismas (quartzo, separação de 100cm, ângulo de ápice de 60°). ....	34
Figura 18. Esquema experimental para a medição da varredura de freqüência de pulsos ultra-curtos.....	35
Figura 19. Evolução temporal de seis componentes espectrais de um pulso comprimido otimamente com o uso de um par de grades de difração, mostrando a varredura de freqüência parabólica.....	36
Figura 20. Evolução temporal de seis componentes espectrais de um pulso com compressão ótima, feito usando-se par de grades de difração e sequência de prismas.....	38

---

Figura 21. Autocorrelação interferométrica de pulso com duração à meia altura de 6 femtossegundos.....	38
Figura 22. Laser de corante do tipo “colliding pulse modelocked”, CPM. ....	39
Figura 23. Formação do pulso curto no laser CPM .....	41
Figura 24. Laser de femtossegundos de Ti:safira usando prismas para compensar efeitos de distorção de fase.....	45
Figura 25. Laser de Ti:safira com espelhos compensadores de dispersão. Estes lasers podem gerar pulsos de 8 fs com 400 mW. ....	46
Figura 26. Amplificador de 6 passagens bombeado por laser de vapor de cobre, MG (malaquita verde) é o absorvedor saturável, e SR640 (sulfurodamina 640) é o meio com ganho. O feixe de bombeio é retro-refletido no espelho côncavo para ser reaproveitado .....	50
Figura 27. Amplificador sintonizável com filtro de prismas. Os prismas compensam também a dispersão de atraso de grupo. (Ref. [53]). ....	51
Figura 28. Esquema representativo da técnica de Amplificação de Pulsos com Varredura (CPA).....	54
Figura 29. Implementação de Amplificador de Pulsos com Varredura [63].....	55
Figura 30. Esquema para medida de processos ultra-rápidos com a técnica de excitação e prova.....	56
Figura 31. 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 $Al_{0,48}Ga_{0,52}As$ [81;82]. ....	60
Figura 32. Esquema da estrutura de bandas do $Al_{0,48}Ga_{0,52}As$ . ....	61
Figura 33. Principais processos de espalhamento de portadores foto injetados por um pulso ultracurto .....	62
Figura 34. Taxas de absorção e emissão de fótons calculadas para GaAs.....	63
Figura 35. Dispositivo para geração de pulsos elétricos subpicossegundo .....	67
Figura 36. Medida de pulso elétrico com tempo de subida subpicossegundo. ....	68
Figura 37. Esquema para medida eletroóptica de forma de onda em circuito com substrato de GaAs e cristal eletroóptico .....	69
Figura 38. Decaimento livre da polarização .....	73
Figura 39. Autodifração na grade de população transiente. ....	76
Figura 40. Arranjo experimental da espectroscopia resolvida no tempo.....	77
Figura 41. Mudanças no espectro resolvido no tempo induzidas por um pulso delta, para um sistema de dois níveis com alargamento homogêneo (acima) e inhomogêneo (embaixo).....	79
Figura 42. Eco de fótons gerado por pulsos delta .....	82
Figura 43. Arranjo experimental para observar eco de fótons .....	83
Figura 44. Eco de fótons em GaAs a temperatura ambiente. (Da ref. [7].) .....	86

---

Figura 45. Figura 36: Batimentos Quânticos no sinal de eco de fótons para um sistema de três níveis. ....	87
Figura 46. Logaritmo da energia do eco com função do atraso $r$ para o corante Azul de Nilo em etileno glicol a temperatura ambiente. (ref. [106].).....	88
Figura 47. Potenciais moleculares para o estado eletrônico fundamental e o primeiro estado singlete excitado e posição do pacote de onda vibracional em três instantes de tempo: antes, imediatamente após a transição eletrônica, e na metade do período vibracional $\tau_{vib}$ .....	89
Figura 48. Espectro de absorção do Azul de Nilo e espectro dos pulsos de 6 fs utilizados no experimento .....	91
Figura 49. 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 $-\Delta\alpha(\lambda, \tau)$ .....	92
Figura 50. Curvas de potencial esquemáticas em experimento para a medida da dinâmica de fotodissociação através da espectroscopia de estados de transição (adaptado de [117])......	94
Figura 51. Fluorescência induzida resolvida no tempo medida para a molécula de ICN fotoexcitada. A curvas a), b) e c) se referem aproximadamente aos pontos II, III e IV da curva de dissociação esquematizada na Figura 50 (adaptado de [117]). .....	95
Figura 52. Sistema experimental para medida com resolução temporal e espectral .....	97
Figura 53. Espectro de absorção do vidro CS2-62 na região de 580 nm a 700 nm (linha grossa); espectro do pulso de prova (linha fina) e espectro do pulso de bombeamento sombreado) .....	99
Figura 54. Espectros diferenciais de transmitância medidos para vários atrasos entre bombeio e prova [120]. .....	99
Figura 55. Comparação entre o sinal medido de $\Delta\alpha$ e a derivada do espectro de absorção, $d\alpha/dE$ [120]......	100
Figura 56. Evolução temporal do desvio Stark medido para amostra de vidro CS2-62 [120]......	101
Figura 57. Dependência do desvio Stark, $\Delta E$ , com a intensidade do pulso de bombeamento [120]. .....	102

## Lista de Tabelas

Tabela 1. Coeficiente do produto duração por largura de banda para alguns formatos típicos de pulsos ópticos. ....	11
Tabela 2. Fator de proporcionalidade entre a largura do traço de autocorrelação e a duração do pulso, para diversos perfis temporais. ....	22
Tabela 3. Valores típicos para $(d^2\Phi(\omega)/d\omega^2)$ em 620 nm. ....	34
Tabela 4. Valores típicos para $(d^3\Phi(\omega)/d\omega^3)$ em 620 nm. ....	37
Tabela 5. Valores usados no modelamento para os parâmetros dos portadores no GaAs. ....	64

## 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). Os sistemas para geração de pulsos com duração de femtossegundos se tornaram mais compactos e fáceis de operar, de tal modo que dos pulsos de 6 fs com lasers de corante e sistemas de compressão de pulsos [1] que se podia gerar há 14 anos, chegou-se atualmente à geração de pulsos menores que 5 fs em lasers de Titânio-safira [2]. Lasers deste tipo oferecendo pulsos com menos de 10 fs são disponíveis comercialmente [3] e tem estimulado uma aumento na variedade de aplicações. O principal uso para os lasers de femtossegundos tem sido o estudo de fenômenos de relaxação ultra-rápidos em materiais [4-7]. 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 [8;9]. Fenômenos de relaxão 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 [10] até menos de 10 femtossegundos [7;11]. 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 estudo de óptica não linear, incluindo a observação de eco de fótons (“photon echoes”) em GaAs, a indução de vibrações em moléculas orgânicas grandes e a femtoquímica.

A lista abaixo contém uma bibliografia básica para o estudo de Fenômenos Ultra-rápidos:

1. C. Rullière (ed.), *Femtosecond Laser Pulses* (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1998).
2. Jean-Claude Diels e Wolfgang Rudolph, *Ultrashort Laser Pulse Phenomena* (NY: Academic Press, 1996)
3. W. Kaiser (ed.), *Ultrashort light pulses*, (Berlim: Springer Verlag, 1988).
4. *Ultrafast Phenomena*, Vols. I a X, (Springer Verlag, Berlim).
5. G. Fleming, *Chemical Applications of Ultrafast Spectroscopy* (New York: Oxford University Press, 1986).
6. *IEEE J. Quantum Electronics*, Vol. QE-19, No. 4 (Special Issue on Picosecond Phenomena, 1983).
7. *IEEE J. Quantum Eletronics*, Vol. QE-24, No. 1 (Special Issue on Ultrafast Phenomena, 1988).
8. *Picosecond Optoelectronic Devices*, ed. Chi E. Lee (Academic Press, Orlando, 1984).
9. *Picosecond Electronics and Optoelectronics*, ed. T. C. L. Gerhard Sollner e D. M. Bloom (Optical Society of America, Washington, 1989).

As teses listadas a seguir contém estudos e descrições detalhadas de experimentos em geração e aplicações de pulos ultracurtos. O texto completo das teses e dissertações pode ser obtido em formato PDF na Biblioteca Virtual de Teses do Núcleo de Excelência

em Fotônica em Telecomunicações (Instituto de Física Gleb Wataghin e Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação da Unicamp) em <http://www.ifi.unicamp.br/~gfurco/public.html>:

1. "Geração de pulsos ultracurto sde readiação laser", Tese de Doutorado de Carlos H. de Brito Cruz, IFGW, Unicamp (1983)
2. "Chaves elétricas a semicondutor controladas por pulsos laser com duração de picossegundos", Dissertação de Mestrado de Márcia Tereza Portella, IFGW, Unicamp. (1984).
3. "Geração de pulsos laser com duração de femtossegundos", Dissertação de Mestrado de Glória Regina Jacobovitz, IFGW, Unicamp (1985).
4. "Chaveamento de pulsos laser de CO<sub>2</sub> por semicondutores excitados opticamente", Dissertação de Mestrado de Valéria Loureiro da Silva, IFGW, Unicamp (1986).
5. "Geração de pulsos ultracurtos por auto injeção no laser de Nd-YAG", Dissertação de Mestrado de Ierval Cardoso de Faria, IFGW, Unicamp (1986).
6. "Chaves optoeletrônicas de alta tensão a semicondutor", Tese de Doutorado de Sérgio Szpigel, IFGW, Unicamp (1988).
7. "Estudo de fenômenos ultrarápidos", Tese de Doutorado de Rubens da Silva Miranda, IFGW, Unicamp (1989).
8. "Aplicações de fibras ópticas na geração de pulsos ópticos ultracurtos", Tese de Doutorado de Valéria Loureiro da Silva, IFGW, Unicamp (1990).
9. "Comutação óptica ultra-rápida com vidros dopados com semicondutores", Dissertação de Mestrado de Sérgio Tsuda, IFGW, Unicamp (1991).

10. "Geração e aplicação de transientes elétricos de subpicossegundos", Tese de Doutorado de Franklin Massami Matinaga, IFGW, Unicamp (1991).
11. "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).
12. "Aplicações de fibras ópticas dopadas com Érbio", Tese de Doutorado de Eunésio A. de Souza, IFGW, Unicamp (1991).
13. "Amplificação e compressão de pulsos laser ultracurtos", Dissertação de Mestrado de Adriana L.C. Triques, IFGW, Unicamp (1992).
14. "Espalhamento intervalas na liga  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ", Dissertação de Mestrado de Leandro H. de Andrade, IFGW, Unicamp (1992).
15. "Espectroscopia de femtossegundos em vidros dopados com  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  e pontos quânticos de CdTe", Tese de Doutorado de Sérgio Tsuda, IFGW, Unicamp (1993).
16. "Relaxações Ultrarápidas em Vidros Dopados com CdTe", Tese de Doutorado de José Manoel Martins Rios, IFGW, UNICAMP (1993).
17. "Mode-locking" de um laser de corante bombeado por lâmpada", Dissertação de Mestrado de Luis Felipe Lorenzoni de Oliveira, IFGW, Unicamp (1994).
18. "Subsistemas Ópticos para Comunicação Solitônica", Tese de Doutorado de Carlos Allan Caballero Petersen, FEEC, Unicamp (1996).
19. "Geração e Propagação de Pulsos Curtos na Janela de Comunicações Ópticas de 1,3  $\mu\text{m}$ ", Tese de Doutorado de Daniel M. Pataca, FEEC e IFGW, Unicamp (1996).
20. "Fotoluminescência resolvida no tempo em pontos quânticos de CdTe em vidro", Dissertação de Mestrado de Marcela Leal Redígolo, IFGW, Unicamp (1998).

21. "Espectroscopia ultrarápida em pontos quânticos de CdTe", Tese de Doutorado de Ricardo E. Marotti, IFGW, Unicamp (1998).
22. "Efeitos não lineares em Sistemas de Comunicação Óptica de Longas Distâncias e Altas Taxas", Tese de Doutorado de Diego Fernando Grosz, IFGW, Unicamp (1998).
23. "Geração e Amplificação de Sinais Ópticos para Sistemas de Comunicação de Alta Capacidade", Tese de Doutorado de Cláudio Mazzali, IFGW, Unicamp (1997).
24. "Processos Ultra-rápidos em ligas de AlGaAs", Tese de Doutorado de Leandro H. Andrade, IFGW, Unicamp (1999).

## 2. GERAÇÃO DE PULSOS ULTRACURTOS

### 2.1. Lasers de pulsos ultracurtos

Pulsos laser com duração de até 4,5 femtossegundos podem ser gerados hoje em dia. Uma duração de 4,5 fs para um pulso com comprimento de onda central de 800 nm (região infravermelho próxima 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 de Titânio-Safira com o qual pode-se gerar pulsos mais curtos que 10 fs e , sacrificando-se alguma duração obter-se sintonia de comprimento de onda, 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 os 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:

- Acoplamento de modos (“mode locking”);
- Dispersão de velocidade de grupo;
- Automodulação de fase,
- Absorvedor (ou ganho) saturável.

Apresentamos 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.

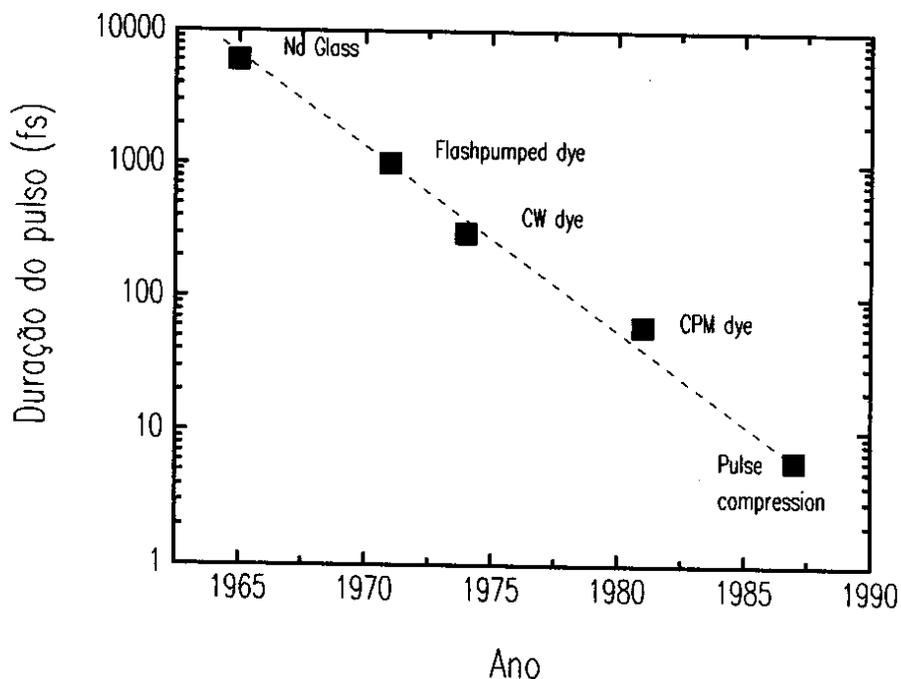


Figura 1. Evolução histórica na duração de pulsos ultracurtos gerados com lasers.

### 2.1.1. Acoplamento de modos

O fundamento da geração de pulsos ultracurtos com lasers está no controle dos modos de oscilação de uma cavidade ressonante [12;13]. Num laser com cavidade ressonante de comprimento  $L$ , é possível a oscilação de modos longitudinais do campo eletromagnético, cujas frequências são dadas por:

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

onde  $c$  é a velocidade da luz e  $n$  é um número inteiro. Quantos 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 freqüências 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 freqüências  $\nu_n$  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 freqüência 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.

A Figura 2 ilustra o efeito do número de modos acoplados na duração e na intensidade do pulso luminoso formado na cavidade laser. Para  $N = 10$  modos, observa-se um pulso relativamente largo acompanhado de oscilações durante o intervalo inter-pulsos. Quando se aumenta o número de modos acoplados para  $N = 100$  modos, o pulso encurta bastante e a intensidade cresce, ao mesmo tempo que o intervalo inter-pulsos se torna bastante limpo.

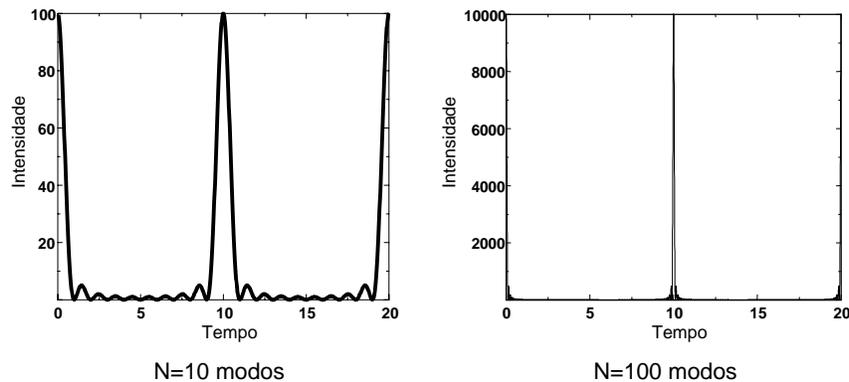


Figura 2. Efeito do número de modos acoplados na duração e intensidade do pulso laser formado: 10 modos e 100 modos acoplados.

O maior valor possível para  $N$  é limitado pela largura de banda do meio laser, que exprime a faixa de frequência na qual é possível haver ganho, e portanto, oscilação na cavidade.

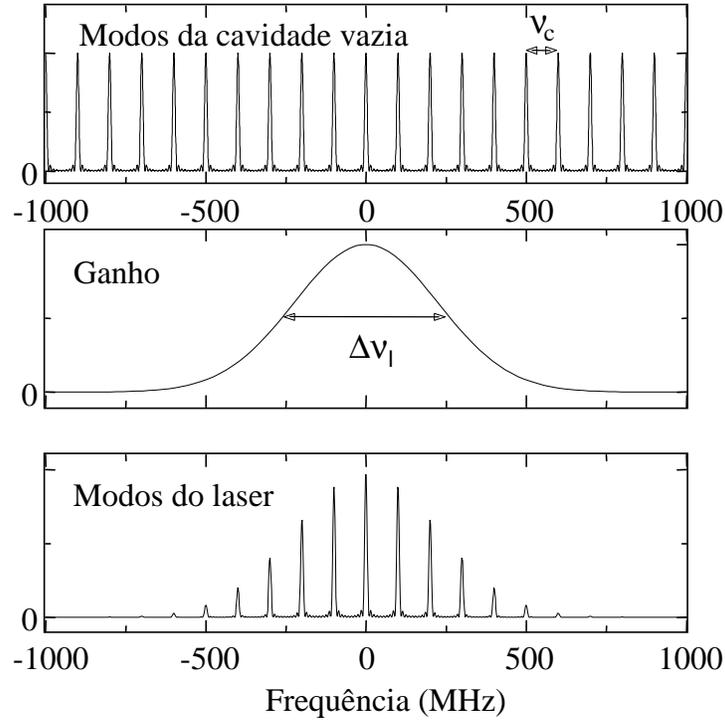


Figura 3. Esquema dos modos da cavidade vazia, da largura de ganho do laser e do espectro resultante, ilustrando a limitação no número de modos que podem oscilar devido à largura  $\Delta\nu_l$ .

Se a largura de banda do meio laser for dada por  $\Delta\omega_l = 2\pi\Delta\nu_l$ , o número de modos permitido será dado por  $N \sim \Delta\omega_l / \omega_c$  (Figura 3) 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 a 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. A Tabela 1 mostra o valor de  $K$  para vários formatos de pulsos.

Quando o acoplamento entre os modos for perfeito vale 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.

$I(t)$	$K$
$1(0 < t < T_p)$	0,892
$\exp(-4 \ln 2 t^2 / T_p^2)$	0,441
$\operatorname{sech}^2(1,76t/T_p)$	0,315
$\exp[-(\ln 2)t/T_p], t > 0$	0,140
$[1+(t/T_p)]^{-1}$	0,142

Tabela 1. Coeficiente do produto duração por largura de banda para alguns formatos típicos de pulsos ópticos.

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;14] e o acoplamento de modos passivo [15-19]. No caso ativo é usado um modulador inserido na cavidade laser e atuado por um circuito externo conveniente. No caso passivo insere-se na cavidade laser um elemento óptico não linear com a propriedade de tornar as perdas menores para valores mais altos da intensidade circulante, tipicamente um absorvedor saturável (nos lasers de corante) ou um elemento autofocalizador acoplado a uma abertura (nos laser de Ti:safira).

## 2.2. 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 [20-23]. A redução 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 4. 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 secção de choque de absorção for  $\sigma_{12}$  sob incidência de intensidade  $I(t)$  de radiação com frequência  $\nu_1$  ressonante com 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

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

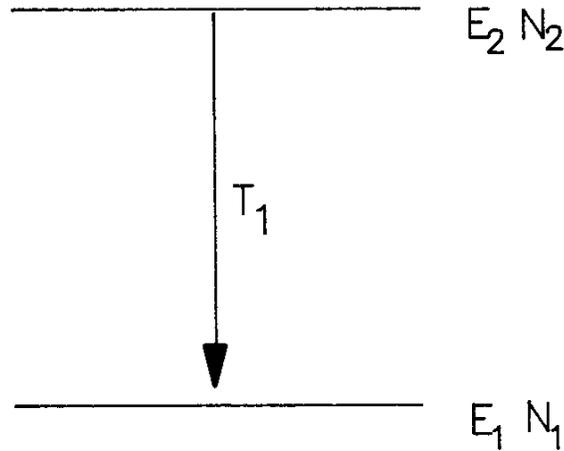


Figura 4. Sistema de dois níveis usado para modelar um absorvedor saturável.

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 Seção 3.4) 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  $T_1$ :  $T_p \gg T_1$  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  $J_p$ .

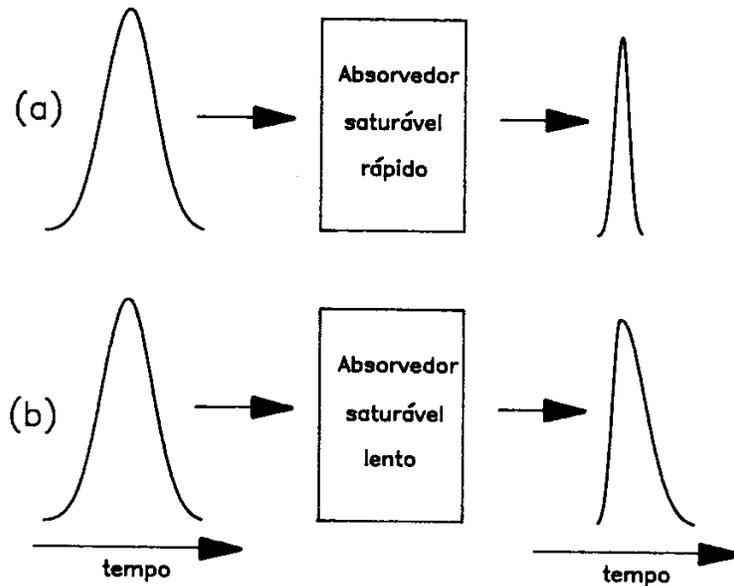


Figura 5. Representação esquemática da forma do pulso de saída num absorvedor saturável rápido (a) e lento (b).

### 2.2.1. Absorvedor saturável rápido

Neste caso, onde  $T_1 \ll T_p$ , podemos resolver a Equação 11 no limite de estado

estacionário  $\left(\frac{d}{dt} = 0\right)$ , 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,  $\sigma(I = I_s) = \sigma_0/2$ .

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 5a, 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.

### 2.2.2. Absorvedor saturável lento

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

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 5b.

### **2.3. Não Linearidade do Índice de Refração: Automodulação de Fase e Autofocalização (“Kerr lensing”)**

#### **2.3.1. 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 [24;25]. 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 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 valor 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 aquela 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:

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

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  $dl(t)/dt$  é positiva, o desvio é para baixo, puxando a frequência instantânea para o vermelho enquanto que na cauda do pulso onde  $dl(t)/dt$  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 portando 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 sóliton. 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 sólitons. O recurso à propagação em fibras ópticas onde o comprimento de propagação  $z$  pode ser de quilômetros aumenta enormemente a efetividade do fenômeno.

### **2.3.2. Autofocalização (“Kerr lensing”)**

Em geral, o feixe laser propagante numa cavidade apresenta, além de uma variação temporal, uma variação espacial. Esta variação de intensidade espacial (por exemplo, a variação radial de intensidade num feixe Gaussiano) pode causar uma variação espacial

do índice de refração que leva a focalizar o feixe. A Figura 6 ilustra como se pode obter um efeito semelhante ao de um absorvedor saturável (Seção 2.2.1) com um arranjo de um meio com índice de refração não linear  $n_2$  e uma abertura. Devido ao perfil espacial de intensidade na secção do feixe laser propagante, a alteração de índice será mais intensa na região próxima ao eixo de propagação do que nas bordas do feixe. Com isso forma-se uma lente dinâmica induzida pela intensidade e o feixe é auto-focalizado. Este efeito de lente induzida pelo próprio pulso faz com que o índice de refração cresça mais no eixo de propagação do que nas bordas, formando uma lente convergente.

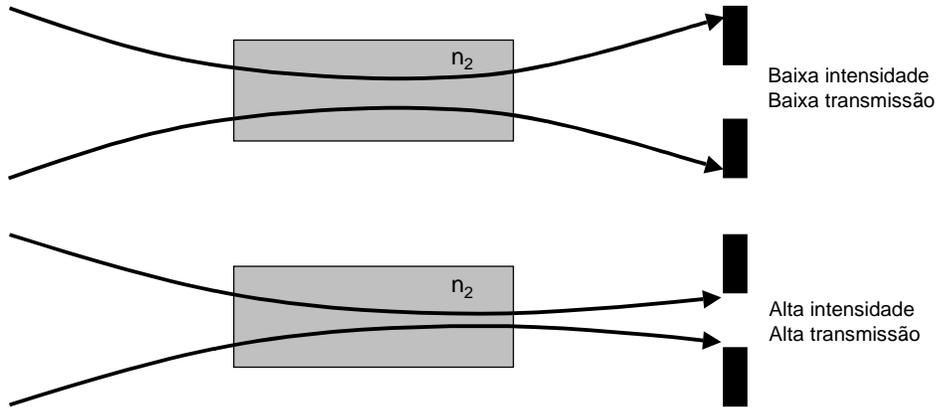


Figura 6. Variação da transmitância por efeito de autofocalização (Kerr Lensing).

Pode-se estimar a intensidade do efeito, na hipótese de um meio não linear bem mais curto do que o parâmetro confocal do feixe propagante colocado na cintura do feixe ( $w_0$ ). Neste caso a diferença de fase não linear é dada pelo último termo da Equação 17

$$\Delta\phi(r, t) = -\frac{\omega_0}{c} n_2 z I(r, t)$$

e pode ser aproximada para

$$\Delta\phi(r, t) = -\frac{\omega_0}{c} n_2 z I(t) \times \left(1 - \frac{2r^2}{w_0^2}\right)$$

onde  $I(t) = I(r = 0, t)$  é a intensidade no eixo de propagação. Lembrando que para uma variação radial quadrática da defasagem,  $\Delta\phi(r, t) = B(t)r^2$ , o feixe vai se focalizar com distância focal

$$f_K = \frac{\omega_0}{2cB(t)}$$

resulta que a distância focal da lente induzida é dada por

$$f_K = \frac{n_0 \pi w_0^4}{8n_2 P_Z}$$

onde  $P = \pi w_0^2 I(t)/2$  é a potência do feixe propagante.

#### **2.4. 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 subpicossegundo são freqüentemente feitas de forma indireta, usando-se técnica de autocorrelação [26].

A técnica mais largamente utilizada é a de autocorrelação por geração de segundo harmônico [27-29]. 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 7.

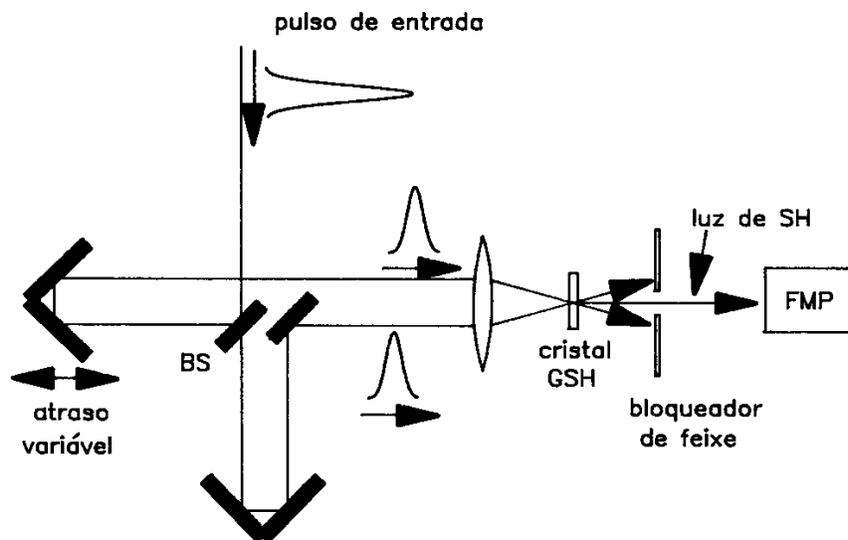


Figura 7. Sistema para medição da autocorrelação de segunda ordem para determinação da duração de pulsos ultracurtos.

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

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

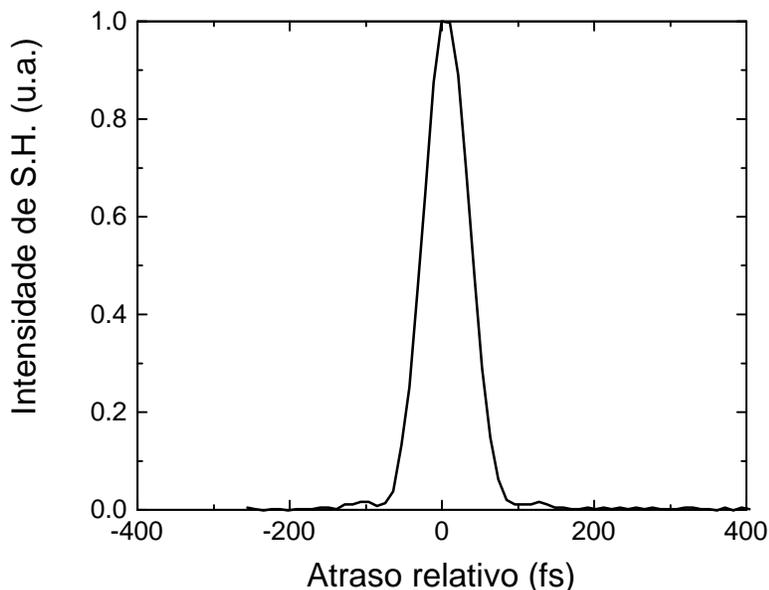


Figura 8. Traço de autocorrelação de um pulso com duração de 50 fs.

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 pulso de um laser de corante é o da Figura 8 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 seccante hiperbólico 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 pulso 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 dificuldade experimentais.

$I(t)$	$T_p/T_{ac}$
$1(0 < t < T_p)$	1.000
$\exp(-4 \ln 2 t^2 / T_p^2)$	0.707
$\text{sech}^2(1,76t/T_p)$	0.648
$\exp[-(\ln 2)t/T_p], t > 0$	0.500
$\exp[-(\ln 2) t /T_p]$	0.413

Tabela 2. Fator de proporcionalidade entre a largura do traço de autocorrelação e a duração do pulso, para diversos perfis temporais.

## 2.5. 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 conseqüentemente 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.

### 2.5.1. Distorção de fase

Para analisar o efeito da fase acumulada no perfil do pulso propagante, é conveniente usar um 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 Grupo (Figura 9 e Figura 10),  $\tau_g$ :

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

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.

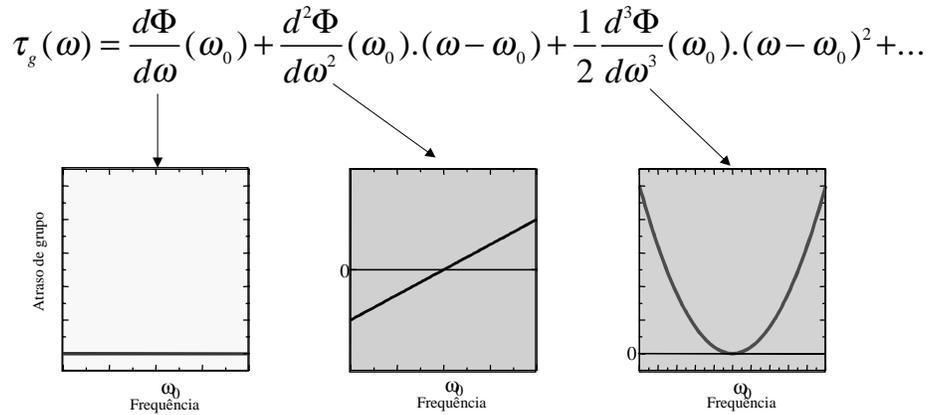


Figura 9. Expansão de Taylor do Atraso de Grupo e representação esquemática da variação do devida a cada termo.

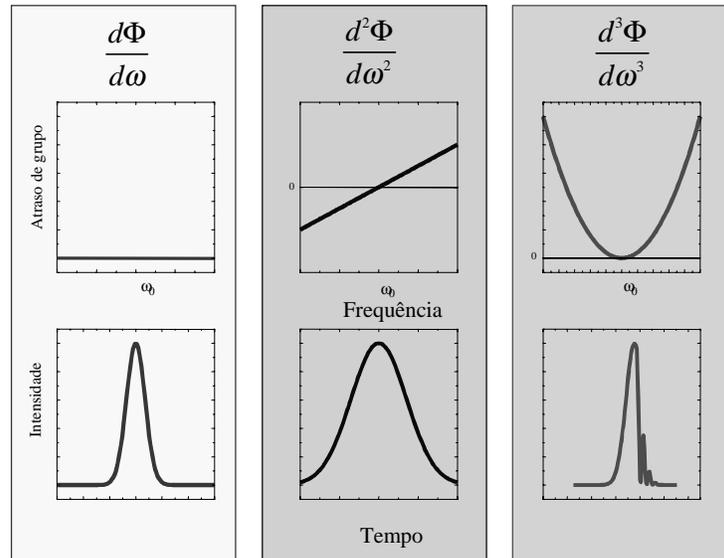


Figura 10. Efeito no perfil temporal de um pulso de cada um dos termos da expansão de Taylor do Atraso de Grupo.

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 a 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.

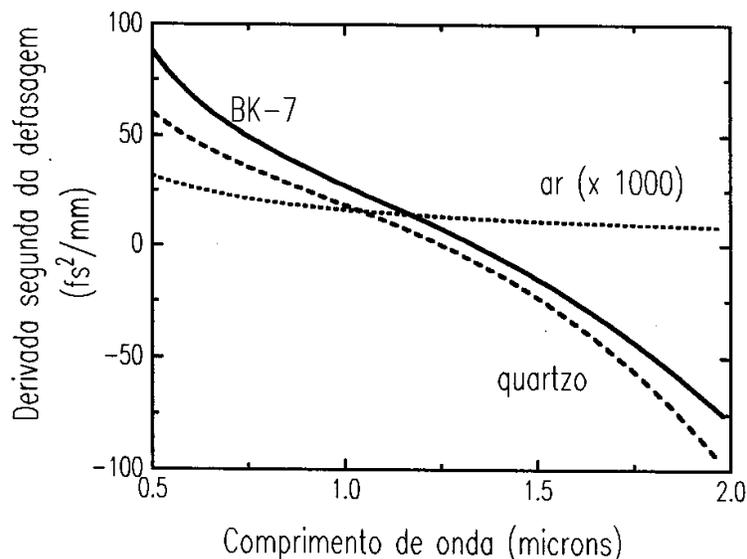


Figura 11. Dispersão do atraso de grupo para quartzo, vidro BK-7 e ar em função do comprimento de onda,

Na Figura 11 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 1mm 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  $\frac{d^3\Phi}{d\omega^3}(\omega_0)$ , 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.

### 2.5.2. 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:

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

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 [30]

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

Com:

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

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

### 2.5.2.1. Duração do pulso de saída

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

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

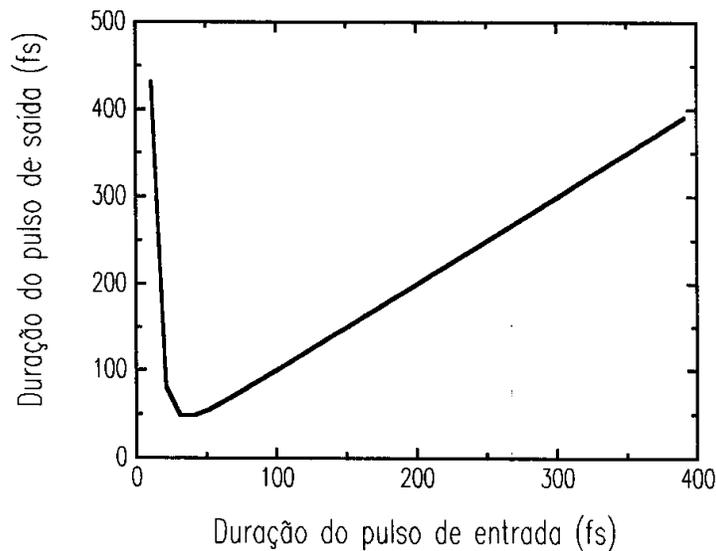


Figura 12. Duração de saída em função da duração do pulso de entrada para propagação de um pulso gaussiano através de 10mm de quartzo.

A Figura 12 mostra como o efeito da dispersão quadrática depende da duração do pulso de entrada. No caso ilustrado, onde se propaga o pulso por 10mm de quartzo, enquanto 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 12 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.

### 2.5.2.2. 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 instantânea diferencia-se a fase (no domínio do tempo) para obter:

$$\omega(t) = \frac{d[\omega_0 t - \phi(t)]}{dt} \quad (28)$$

$$\omega(t) = \omega_0 + \frac{2 \frac{d^2 \Phi(\omega_0)}{d\omega^2}}{2 \left[ \frac{d^2 \Phi(\omega_0)}{d\omega^2} \right]^2 + 8b^2} \times t \quad (29)$$

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 uma redistribuição ao longo do tempo das frequências que compõem o espectro do pulso inicial. (Há outras situações

que causam varredura de freqüência e que causam um aumento do conteúdo espectral, como aquela discutida na Seção 2.3).

### 2.5.3. Propagação de pulsos com varredura de freqüência

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

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

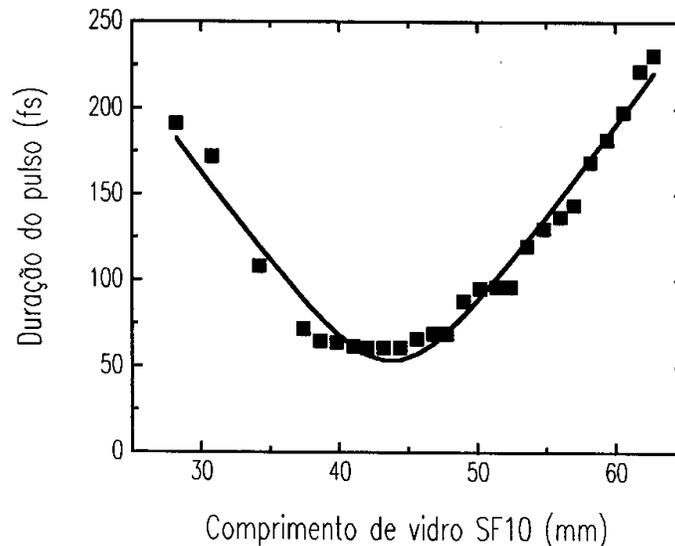


Figura 13. Duração medida e calculada para pulso com “chirp” propagando-se através de um comprimento variável de vidro SF10

O pulso de saída pode ser calculado analiticamente da mesma forma que fizemos na Seção 2.5.2.2. 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 13 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.

#### 2.5.4. Compensação da varredura linear

Na região espectral do variável, 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 [31;32], para construir um sistema com DAG negativa. Os sistemas mais importantes para esta finalidade são:

- Par de grades de difração,

- Par de prismas.

### 2.5.4.1. Compensação de varredura de freqüência com par de grades de difração

Para um par de grades de difração montados como mostrado na Figura 14, a DAG pode ser obtida a partir do trabalho de Treacy [32]. 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.

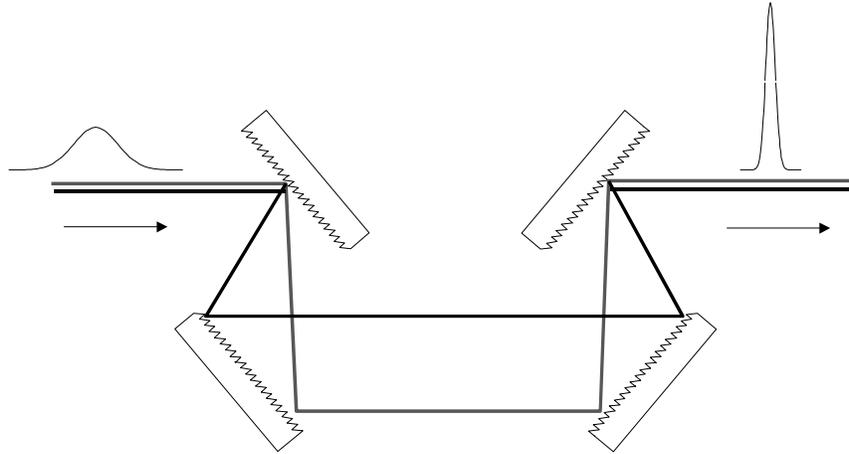


Figura 14. Par de grades de difração em configuração de dupla passagem

Quando se usam 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  $\text{fs}^2$ . Geralmente se usa dois pares de grades (como mostrado na Figura 9), ou um só par numa configuração de dupla passagem usando-se um espelho colocado no plano bissector vertical do arranjo da Figura 14.

Comparando-se com a Figura 6 observa-se que com a separação entre grades de 1cm (simples passagem) pode-se compensar a dispersão causada por 3,8cm de quartzo. A

Figura 15 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 em 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 femtossegundos.

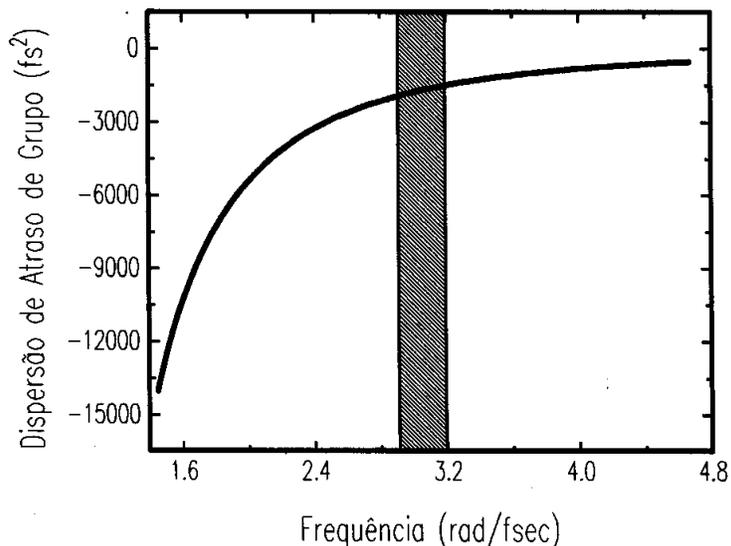


Figura 15. Coeficiente de dispersão de atraso de grupo para um par de grades de difração (dados no texto)

### 2.5.4.2. 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 [31;33], tornou-se um dos mais importantes elementos para controle de dispersão. A sua 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 Seção 2.6), onde com a introdução de dois pares de prismas pode-se obter os pulsos mais curtos gerados diretamente de um laser, com 27 fs [34]. A Figura 16 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,  $\left(\frac{d^2\Phi(\omega)}{d\omega^2}\right)_p$ , para o par de prismas pode ser calculado usando-se óptica geométrica [31;33;35], e é mostrado na Figura 17 para prismas equiláteros de quartzo separados por 100cm.

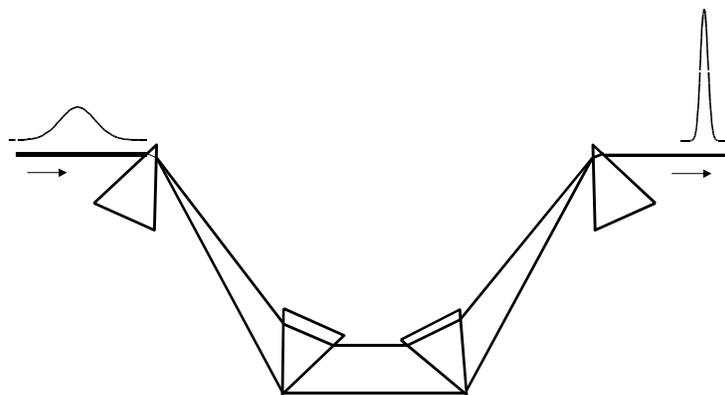


Figura 16. Sequência de prismas para compensação de distorção de fase

Deve ser notado aqui que a inclinação da curva, que é proporcional a  $\frac{d^3\Phi}{d\omega^3}(\omega)$ , na região correspondente a pulsos com menos de 10 fs em 620 nm é oposta àquela do caso das grades (Figura 15).

A Tabela 3 mostra o valor do coeficiente de DAG de segunda ordem para alguns sistemas importantes.

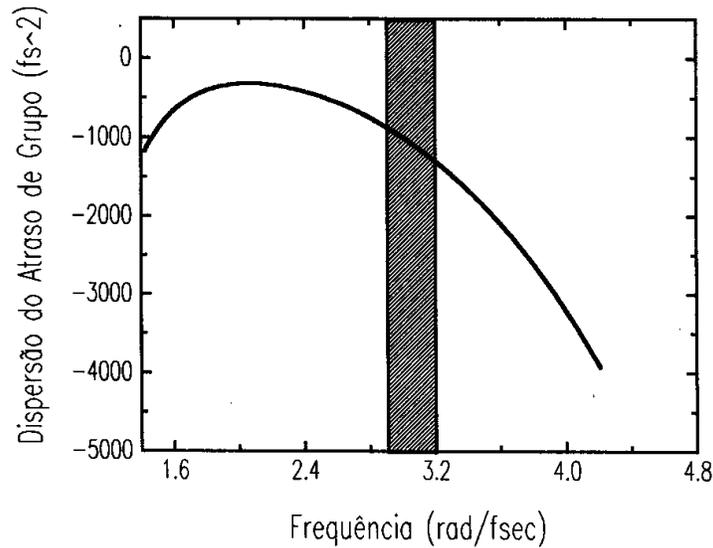


Figura 17. Valor calculado para o coeficiente de DAG para par de prismas (quartzo, separação de 100cm, ângulo de ápice de 60°).

Sistema	$\frac{d^2\Phi(\omega)}{d\omega^2}, (\text{fs}^2)$
Quartzo	540 $l_g(\text{cm})$
Vidro BK-7	690 $l_g(\text{cm})$
Par duplo de grades (600 $lp\ mm$ )	-3640 $l_g(\text{cm})$
Par de prismas (quartzo, 60°)	650 - 32 $l_g(\text{cm})$

Tabela 3. Valores típicos para  $(d^2\Phi(\omega)/d\omega^2)$  em 620 nm.

### 2.5.5. 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 freqüências 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.

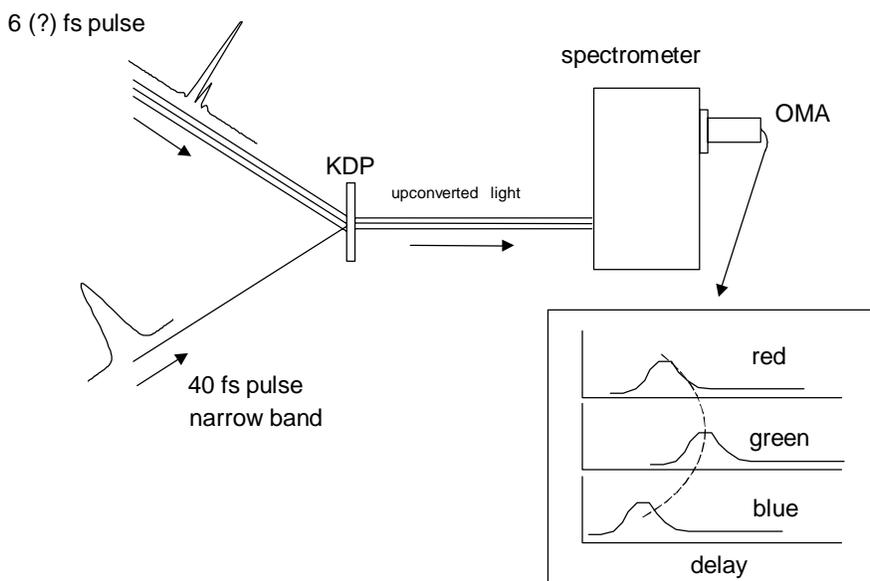


Figura 18. Esquema experimental para a medição da varredura de frequência de pulsos ultracurtos

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 (Seção 2.3)

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  $3120 \times l_g \text{ fs}^3 (\lambda = 620 \text{ nm}, 1/d = 620 \text{ lpmm}, l_g \text{ em cm})$ . Da Equação 22 pode-se estimar que a dispersão do atraso de grupo associada a este termo cúbico será de aproximadamente 15 fs.

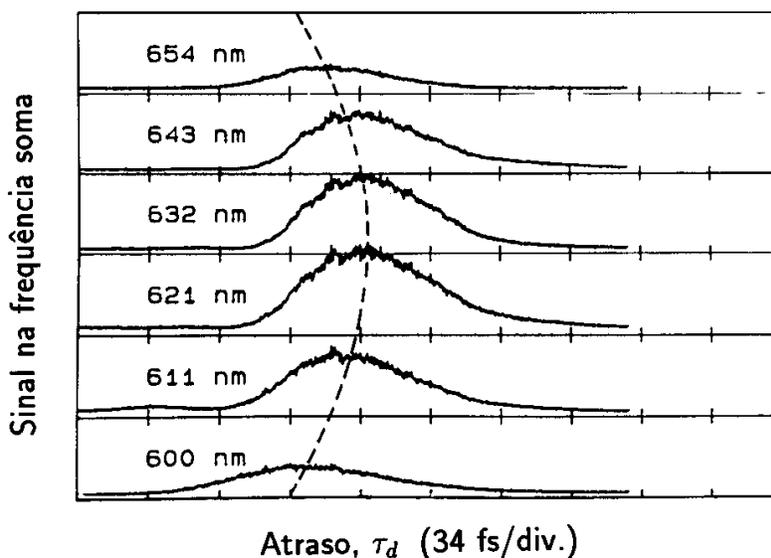


Figura 19. Evolução temporal de seis componentes espectrais de um pulso comprimido otimamente com o uso de um par de grades de difração, mostrando a varredura de frequência parabólica

Esta dispersão pode ser medida usando-se uma técnica não linear de soma de frequências, onde um pulso com 40 fs é sobreposto com o pulso comprimido a ser caracterizado em um cristal não linear de KDP. O esquema do sistema de medição é ilustrado na Figura 18. A Figura 19 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  $\frac{d^2\Phi(\omega)}{d\omega^2}$  na Figura 15. Para meios materiais  $\left(\frac{d^3\Phi(\omega)}{d\omega^3}\right)_m$  é também sempre positivo

nesta região espectral (Figura 11). Portanto a contribuição do meio material 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 na Figura 17, a inclinação em 620 nm ( $\omega \approx 3$  rad/fs) 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 freqüência linear e parabólica

(distorção de fase quadrática e cúbica, respectivamente). A Tabela 3 lista os valores do

termo cúbico para alguns sistemas importantes.

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

Tabela 4. Valores típicos para  $(d^3\Phi(\omega)/d\omega^3)$  em 620 nm.

Usando os dados das Tabela 3 e Tabela 4, 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.

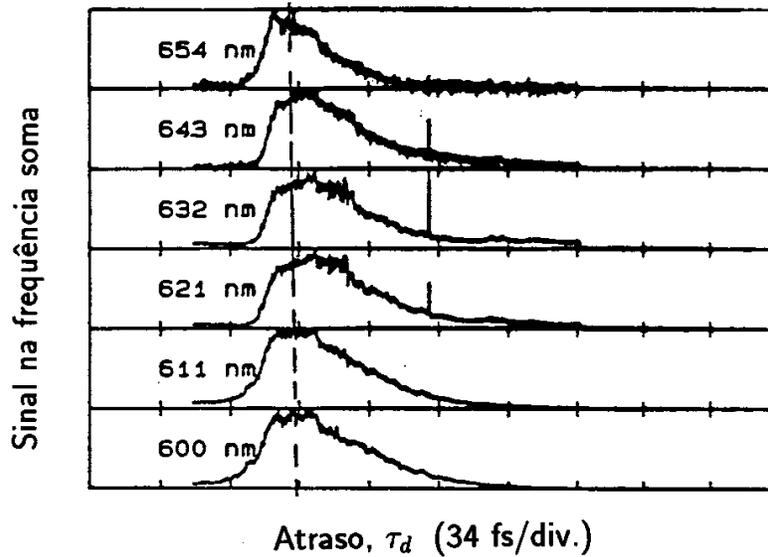


Figura 20. Evolução temporal de seis componentes espectrais de um pulso com compressão ótima, feito usando-se par de grades de difração e sequência de prismas

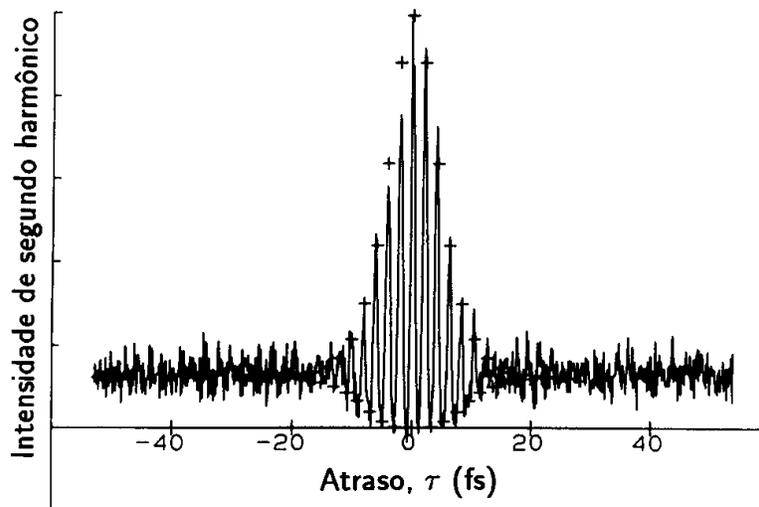


Figura 21. Autocorrelação interferométrica de pulso com duração à meia altura de 6 femtossegundos.

Com este tipo de sistema composto, pode-se obter os pulsos mais curtos jamais gerados, com duração de 6 fs [1;35]. A evolução temporal das componentes espectrais do pulso com compressão ótima é mostrado na Figura 20, que deve ser comparado com o resultado da Figura 19, 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 21.

## 2.6. O laser de corante do tipo “colliding pulse mode locking” (CPM)

A Figura 22 mostra o esquema completo de um laser de corante do tipo “colliding pulse mode locking”, CPM [36]. 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.

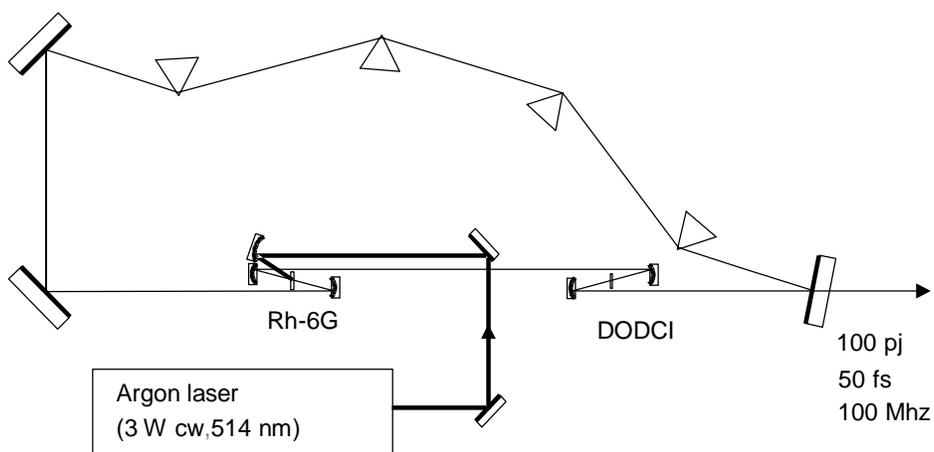


Figura 22. Laser de corante do tipo “colliding pulse modelocked”, CPM.

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 3W.



Figura 23. Laser CPM em operação.

O conjunto de quatro prismas intracavidade é utilizado para realizar a compressão 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 (ver Seção 2.5.4.2 e refs. [33])[31].

O laser CPM funciona com dois feixes de saída, cada um com potência média da ordem de 10mW 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 [18;19];
- Alargamento espectral devido à automodulação de fase no jato de corante absorvedor saturável [25;34];

Compensação da varredura de frequência por um valor ajustado de DAG [34;37;38].

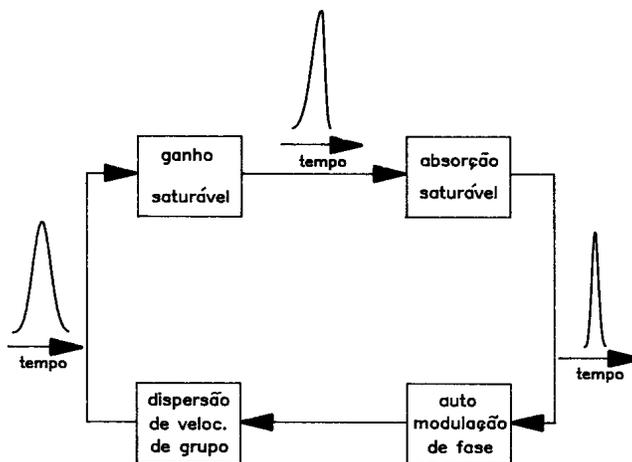


Figura 24. Formação do pulso curto no laser CPM

A saturação combinada do ganho e absorção dá origem ao pulso curto [18]. A idéia básica é a esquematizada na Figura 24. Como foi visto na Seção 2.2, 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 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 [19;39], 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 freqüência, conforme descrito na Seção 2.3. 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 freqüência gerada pela automodulação de fase, há uma componente gerada pela DAG dos elementos intracavidade, especialmente os espelhos dielétricos [30;37]. 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 freqüência gerada pela automodulação de fase, usa-se o conjunto de quatro prismas. Através da tranlação 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 ultra-rápidos. Entretanto, devido à sua limitação de sintonia de comprimento de onda que é praticamente nula, 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 [40;41]. Este tópico será coberto na Seção 2.9, 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 [42]. O laser CPM tem sido extensivamente estudado teórica [38] e experimentalmente [37], 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.

## **2.7. O laser de corante com bombeio síncrono**

Um importante alternativa ao laser CPM nas aplicações de pulsos ultracurtos tem sido o laser de corante bombeado sincronamente. 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 [43-45]. 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 [46]. 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 [46]. 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.

## **2.8. O laser de Titânio-Safira (Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**

A descoberta do laser de femtossegundos de Titânio-Safira [16;47], no início dos anos 90, fez com que os sistemas de lasers de femtossegundos deixassem de ser um complicado e temperamental instrumento que requeria horas insanas de preparação e ajuste, passando a ser um instrumento muito mais confiável e simples de usar. A enorme largura de banda do Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o fato de ser baseado num meio ativo de estado sólido, e a descoberta dos espelhos com compensação de varredura de frequência [17;48] trouxeram a possibilidade de se obter pulsos menores que 10 fs a uma potência média de mais de 500 mW e repetição de centenas de MHz. O bombeamento é feito por um laser de Argônio, com potência de 3 a 15 W, ou por um laser de diodo de alta potência emitindo no verde. A enorme largura da banda de emissão do Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que chega a 200 nm, permite, em princípio, que a duração dos pulsos seja tão curta como 3-4 fs, caso seja possível aproveitar toda a largura de ganho.

No laser de Ti:safira o mecanismo da geração do pulso ultracurto é o efeito de auto-focalização que ocorre no meio laser devido à intensidade dos pulsos propagantes (ver Seção 2.3.2). Este processo de acoplamento de modos foi denominado de “Kerr-lens-modelocking”, ou KLM. A idéia básica é que as perdas da cavidade são minimizadas quando a intensidade do pulso é maximizada e o efeito KLM se torna mais intenso. Do

mesmo modo como ocorre no laser CPM, é necessário compensar os efeitos de distorções de fase devidos à dispersão. Inicialmente isto foi feito usando-se pares de prismas (Seção 2.5.4.2) e esta primeira geração de lasers de Ti:safira logo chegou a produzir pulsos com duração de 11-12 fs [48]. A Figura 25 mostra o esquema de um laser deste tipo.

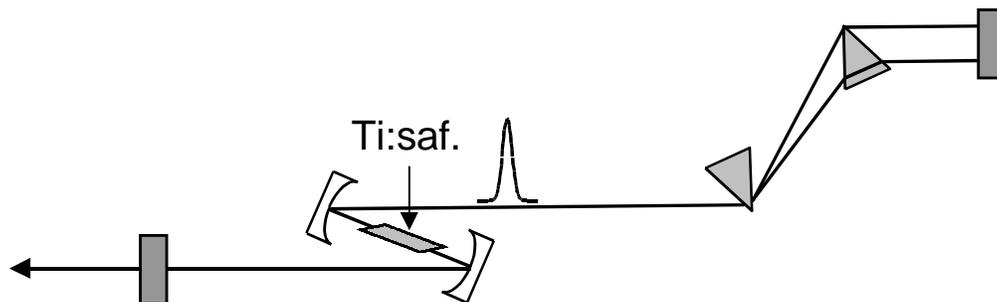


Figura 25. Laser de femtossegundos de Ti:safira usando prismas para compensar efeitos de distorção de fase.

A segunda geração de lasers de femtossegundos de Ti:safira fez uso de um importante desenvolvimento na fabricação de espelhos dielétricos com alta refletividade numa grande largura de banda e ao mesmo tempo cujo efeito dispersivo seja limitado, predizível e controlável [49]. Estes espelhos de varredura (“chirped mirrors”) permitem o controle da dispersão para pulsos tão curtos quanto 5 fs e são fabricados com no máximo 50 camadas dielétricas, o que os faz confiáveis e reproduzíveis. Para obter a dispersão desejada, o período das camadas, bem como a razão de espessura entre a camada de baixo índice e a camada de alto índice são modulados quase-periodicamente, ao mesmo tempo que há uma variação linear na espessura óptica das camadas [50]. Usando estes espelhos, é possível gerar pulsos de 8 fs com potência média de 400 mW, num laser de Ti:safira bombeado por um laser de diodo de 5W [17].

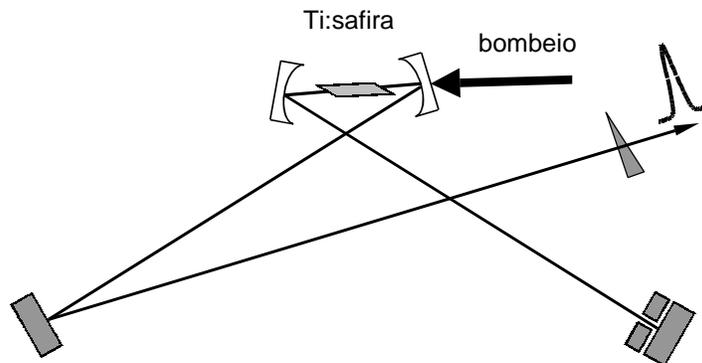


Figura 26. Laser de Ti:safira com espelhos compensadores de dispersão. Estes lasers podem gerar pulsos de 8 fs com 400 mW.

## 2.9. Amplificadores de pulsos de femtossegundos

A grande maioria das aplicações dos lasers 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 2.6) produz tipicamente pulsos de 60 fs @  $\lambda = 620$  nm com uma energia de uns 100pJ, 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 do 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 fs até conseguir alguns microjoules de energia, podemos gerar um continuum entre 190 e 1500 nm [40] e utilizá-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 o 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 serem 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. [41].

### **2.9.1. Problemas dos amplificadores de femtossegundos**

A amplificação de pulsos de femtossegundos não trivial. As exigências impostas a 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 o pulso de femtossegundos que queríamos amplificar. O remédio é utilizar um absorvedor saturável rápido (Seção 2.2) 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 2.5 a dispersão do 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 2.5).
- *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 ter variações na energia ou pior ainda, na temporização (i.e., perda de sincronismo) em relação ao pulso de entrada, 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.
- *Efeitos não lineares deletérios:* à medida que o pulso se amplifica a intensidade no meio de ganho tende a causar efeitos não lineares indesejáveis, como autofocalização, geração de contínuo, dano aos espelhos.

### **2.9.2. 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 15nseg é necessário que a duração do pulso do CVL seja menor que 15nseg), isto se consegue ajustando pressão do tubo de descarga e utilizando uma cavidade instável. O tamanho do feixe do CVL é de uns 5cm 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 desfocaliza e/ou desvia o feixe amplificado. As aberrações ópticas e o bombeio não uniforme produzem deformações nas 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 [51] se utilizava um jato de uns 2mm de espessura com sulfo-rhodamina 640 (SR640) dissolvida em etileno glicol. Para manter uma boa qualidade óptica do jato o nozzle era um desenho especial, fabricado em safira. Os sistemas mais modernos utilizam uma cela de quartzo com fluxo contínuo, de uns 5mm de espessura e água com detergente com solvente [52]. 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.

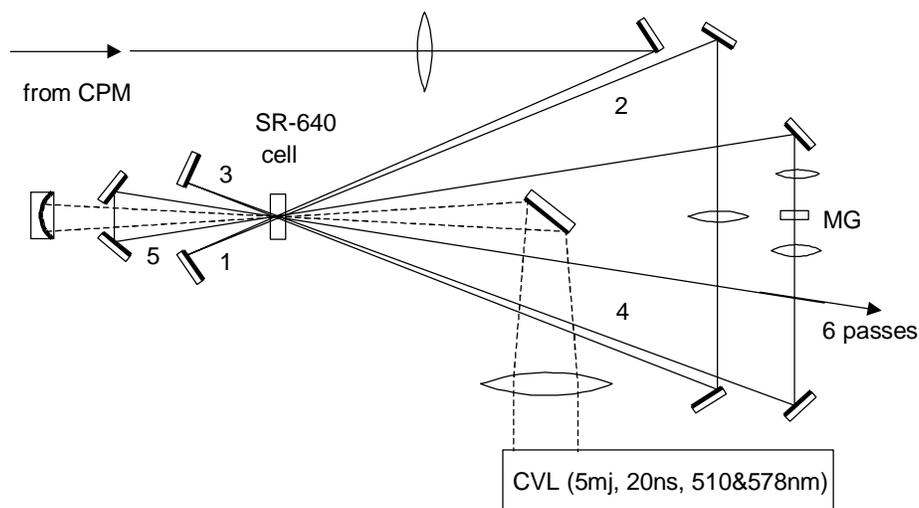


Figura 27. Amplificador de 6 passagens bombeado por laser de vapor de cobre, MG (malaquita verde) é o absorvedor saturável, e SR640 (sulforodamina 640) é o meio com ganho. O feixe de bombeio é retro-refletido no espelho côncavo para ser reaproveitado

A Figura 27 mostra uma configuração típica. O pulso do CPM, de uns 60 fs e 100pJ, passa quatro vezes pela região de ganho amplificando-se por um fator entre 5 e 10 em cada passagem. Passa depois por jato com um corante absorvedor saturável (Verde de Malaquita em etileno glicol, espessura do jato = 100  $\mu$ m) que elimina a ASE e os pulso do CPM não amplificados. O pulso assim isolado passa ainda duas vezes pelo meio com ganho emerge com uma energia de 1 a 10  $\mu$ J.

No processo de amplificação o pulso se alarga até uns 150 fs devido à DAG. Um conjunto de dois ou quatro prismas de Brewster compensa esta dispersão, recuperando-se os 60 fs originais.

Os pulsos amplificados deste modo tem energia mais que suficiente para serem comprimidos até 6 fs usando uma fibra óptica e uma linha de atraso dispersiva com correção de dispersão cúbica [1].

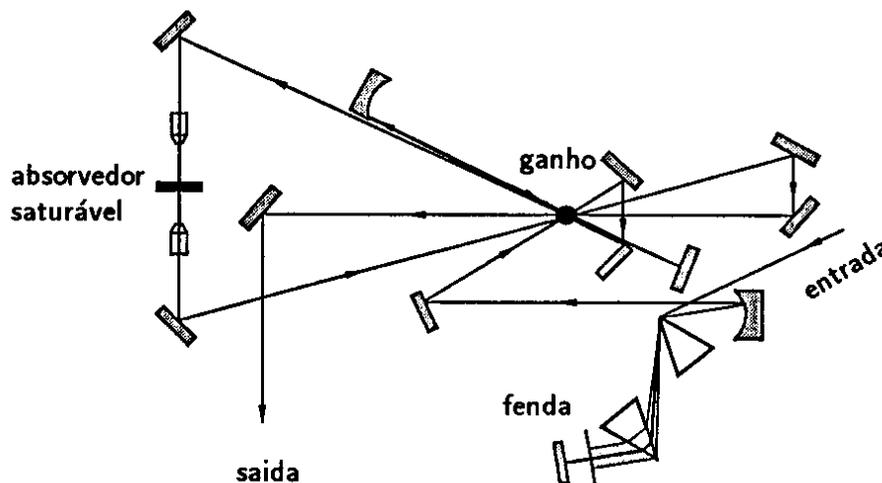


Figura 28. Amplificador sintonizável com filtro de prismas. Os prismas compensam também a dispersão de atraso de grupo. (Ref. [53]).

Focalizando pulsos de 60 fs e  $1\mu\text{J}$  num jato de etileno glicol (ou qualquer outro meio denso transparente) é fácil produzir o continuum [40;51]. Uma parte deste continuum pode ser filtrada mediante um prisma e uma fenda e reamplificada usando outro corante bombeado por um CVL, que pode ser o mesmo. Por exemplo, com o corante LDS 821 e um pedaço de GaAs como absorvedor saturável (Figura 28), podemos gerar pulsos de 60 fs entre 800 e 850 nm com energia da ordem de  $1\mu\text{J}$ . Ainda mais, estes pulsos também podem ser comprimidos com fibras, grades e prismas. Recentemente foi demonstrada a obtenção de pulsos de 9 fs utilizando este conceito [53].

### 2.9.3. 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 [54]. 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 [55]. A qualidade óptica do fixe é excelente, mais de 10 nJ 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 [56].

O laser de Nd:YAG com mode-locking e Q-Switching simultâneo emite um trem de pulsos de uns 100 ps a 500Hz. Um laser deste tipo, dobrado em frequência, tem sido utilizado para bombear amplificadores de lasers CPM [57]. 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 bombeamento síncrono (Seção 2.7) por laser de Nd:YAG dobrado podem ser amplificados também sincronamente. 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, 1mJ 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 [58]. A taxa de repetição é limitada pelo aquecimento das celas de Pockels e o logo tempo de armazenamento do Nd:YAG.

O laser de Nd bombeado por laser de diodo. Q-switching e dobrado em frequência pode operar até kHz. Este laser tem algumas vantagens sobre o CVL: mas estável, menor

custo, menor custo, menor manutenção e vida mais longa. A energia por pulso é baixa porém, na Ref. [59], utilizando um laser deste tipo, com 5  $\mu\text{J}$  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  $\mu\text{J}$  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 [60;61].

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  $\lambda = 380$  nm. Por enquanto tem sido utilizado para amplificar pulsos do CPM até 0.5mJ a uma taxa de repetição de 20Hz [62], 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.

#### **2.9.4. Pulsos de Terawatts: Amplificadores de Pulsos com Varredura**

Para reduzir os efeitos não lineares que prejudicam a amplificação de pulsos (v. pg. 48) Maine e colaboradores desenvolveram os amplificadores de pulsos com varredura [63] ("Chirped Pulse Amplification", CPA). O efeito das não linearidades refrativas num amplificador advém da alteração do índice de refração causada pela alta intensidade do pulso propagante (ver Seção 2.3) e pode ser caracterizada pelo parâmetro  $B$ :

$$B = \frac{2\pi}{\lambda} \int \frac{\Delta n}{n} dl = \frac{2\pi}{\lambda} n_2 \int_0^L I(z) dz$$

onde  $n$  é o índice de refração e a integração acontece sobre o comprimento de propagação,  $L$ . Típicamente, deve-se manter  $B$  abaixo de 5 para que a não linearidade não prejudique demais o pulso. Para corantes e meios de estado sólido isto limita a intensidade propagante abaixo de uma intensidade crítica de uns  $10 \text{ GW/cm}^2$ . Entretanto é relativamente simples construir um amplificador com meio ativo de estado sólido (p. ex. Nd-vidro) no qual a energia armazenada seja suficientemente grande para levar a intensidade de um pulso de 1 ps até valores de TW, caso fosse possível superar o efeito da não linearidade. A técnica de CPA torna possível o aproveitamento de toda a energia de saturação de amplificadores deste tipo. Ela baseia-se em (Figura 29):

- alargar o pulso de entrada no amplificador dispersivamente, aumentando sua duração por um fator 1000,
- em seguida amplifica-se este pulso comprido e com varredura de frequência extraindo-se o máximo de energia possível sem que a intensidade chegue ao valor crítico, e
- finalmente recomprime-se o pulso compensando-se a dispersão usando-se uma das técnicas descritas na Seção 2.5.4.

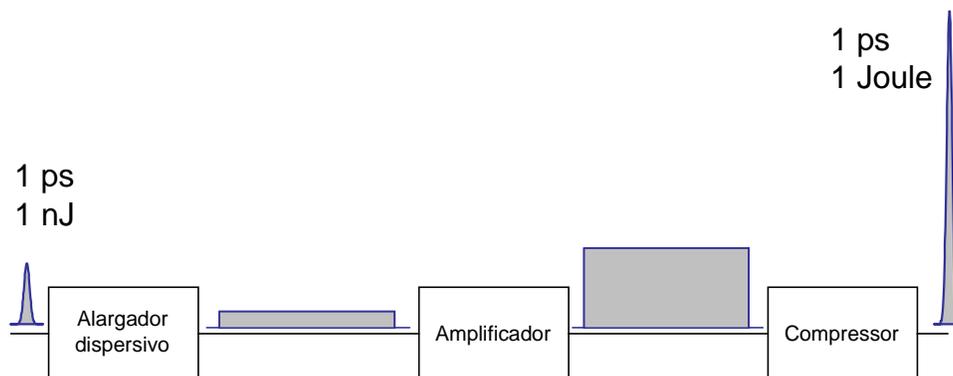


Figura 29. Esquema representativo da técnica de Amplificação de Pulsos com Varredura (CPA).

Na Figura 30 mostra-se a implementação do CPA, usando-se como fonte de pulsos um laser de Nd:YLF contínuo e em regime de acoplamento de modos, fornecendo pulsos com 55 ps. Estes pulsos são injetados em 1,3 km de fibra óptica, sendo alargados pela dispersão até 300 ps. Em seguida usa-se um amplificador regenerativo [64;65], um amplificador de 4 passagens e um último de uma passagem. Os três tipos de amplificador se justificam devido à necessidade de otimizar a extração de energia para cada nível de fluência, à medida que esta vai crescendo nos sucessivos estágios.

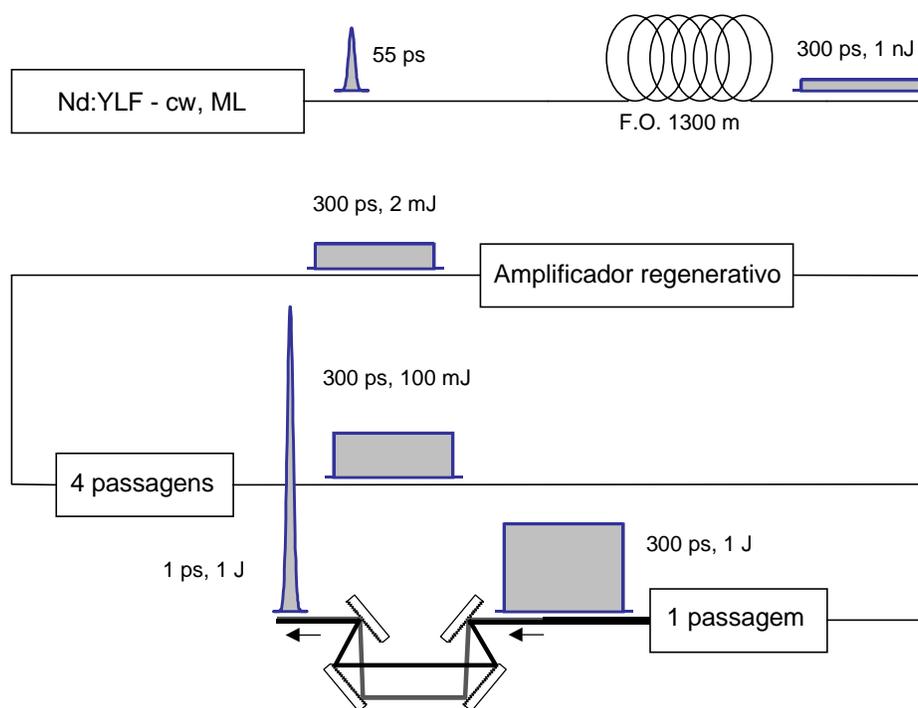


Figura 30. Implementação de Amplificador de Pulsos com Varredura [63].

### 3. APLICAÇÕES DE PULSOS ULTRACURTOS

#### 3.1. Técnicas para a observação de fenômenos ultrarápidos

Para o estudo de fenômenos ultra-rápidos 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.

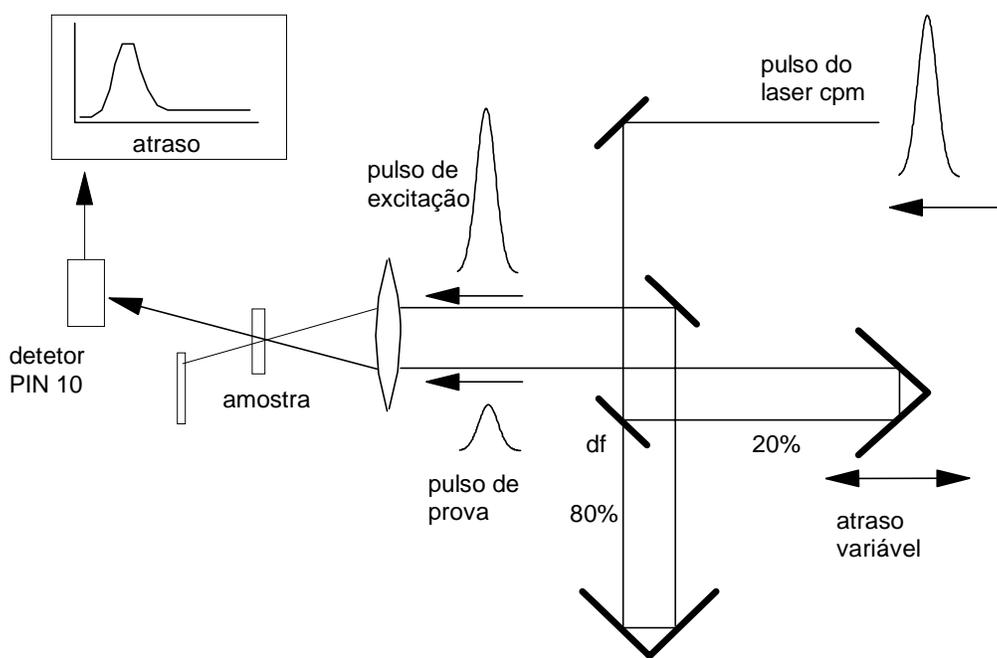


Figura 31. Esquema para medida de processos ultra-rápidos com a técnica de excitação e prova.

Um pulso ultracurto incide sobre a amostra que se deseja estudar e induz uma modificação em alguma propriedade óptica, por enquanto a transmitância (Figura 31). Um segundo pulso, atrasado no tempo com respeito ao primeiro e 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 mapear no tempo a 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 0,03 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 ultra-rápidos em semicondutores [10;66-69], relaxação de anisotropia em moléculas orgânicas [70] e em semicondutores [66;71;72] e reações químicas [73].

Para medidas com resolução espectral além da resolução temporal, usa-se a mesma técnica, com 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 femtossegundos” (femtosecond continuum, ver Seção 3.4.3). Usando-se as técnicas de amplificação (Seção 2.9), mais automodulação de fase numa fibra óptica (Seção 2.3) mais um sistema de compressão com grades e prismas (Seção 2.5) 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 provas 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 [4];
- Observação de “hole burning” espectral em semicondutores. Dos resultados obtém-se dados sobre os processos de espalhamento que afetam os portadores foto gerados [74-76];
- Estudo de dinâmica de excitons em semicondutores [77-80],
- 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 [5].

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 [27;69;72;81]. Esta contribuição está relacionada com as propriedades de memória de fase do material, e não necessariamente com os tempos de vida das populações (veja Seção 3.4.2).

### **3.1.1. 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 32 mostra-se um resultado típico de uma medida deste tipo. O sinal indica a variação da transmitância de uma amostra de  $\text{Al}_{0.48}\text{Ga}_{0.52}\text{As}$ . 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 32, pois a recombinação dos elétrons injetados ocorre numa escala de tempo de 50 a 100 ps. Através da análise dos dados mostrados na Figura 32 pode-se aprender importantes fatos relacionados a relaxação de elétrons injetados em um semicondutor, desde que se tenha um modelo acurado para os processos. No caso, os dados experimentais foram usados para determinar os coeficientes que determinam a taxa de espalhamento entre os vales,  $D_{\Gamma X}$  e  $D_{\Gamma L}$  [82;83].

Para o caso ilustrado na Figura 32, mostramos na Figura 33 um esquema da estrutura de bandas do  $Al_{0.48}Ga_{0.52}As$ . Ali estão designados os principais caminhos de relaxação dos portadores injetados na banda de condução. A característica peculiar do  $Al_{0.48}Ga_{0.52}As$  é que trata-se de um semicondutor de “gap” indireto. Os portadores são inicialmente injetados no vale principal,  $\Gamma$ , estes portadores causam uma redução no valor do coeficiente de absorção. Isto porque num semicondutor a intensidade de 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 dos estados de elétrons e de buracos ocupados nas bandas [74], 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.

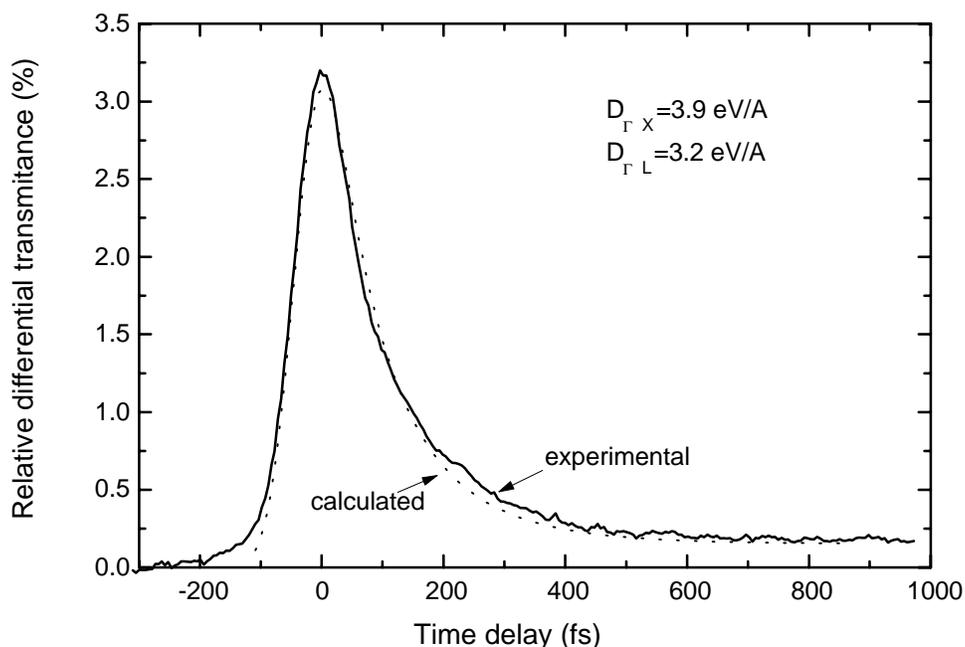


Figura 32. Resultado de uma medida com a técnica de excitação e prova. O traço mostra a variação com o atraso relativo entre os pulsos da transmitância de um filme de  $\text{Al}_{0.48}\text{Ga}_{0.52}\text{As}$  [82;83].

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 [84;85], que o espalhamento ao vale  $X$  seja muito mais efetivo do que o vale  $L$ . Assim consideramos que o tempo de decaimento observado na Figura 32 é uma medida direta da taxa de espalhamento dos portadores observado na Figura 32 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.

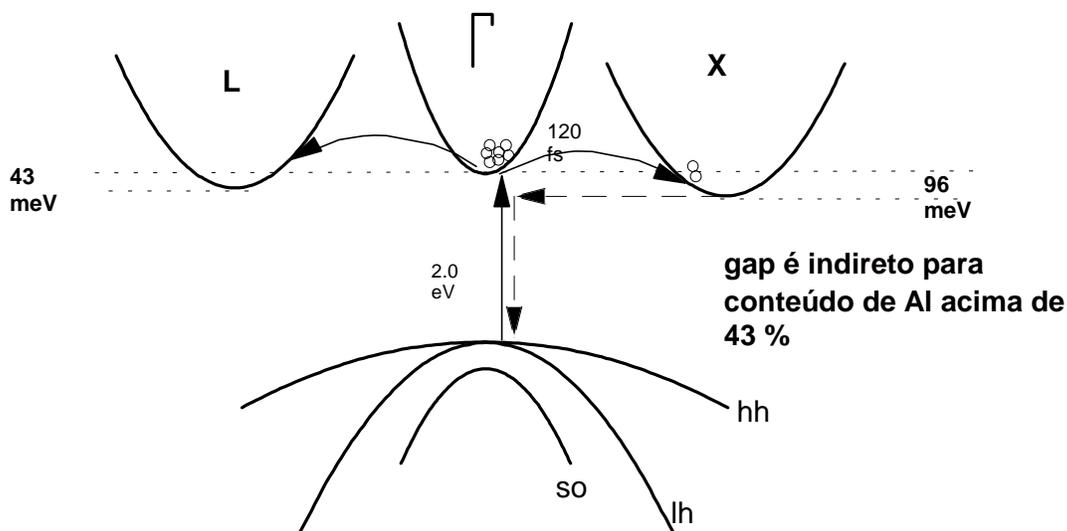


Figura 33. Esquema da estrutura de bandas do  $\text{Al}_{0.48}\text{Ga}_{0.52}\text{As}$ .

### 3.2. 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 foto injetada pelo pulso de excitação. A Figura 34 ilustra esquematicamente os principais processos, que são:

- Espalhamento por fônons longitudinais ópticos;
- 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

simuladores numéricas complexas. Estes modelos usam a técnica de Monte Carlo [86],[87-91] técnicas de estatística de não equilíbrio [82;92] ou equações de taxa [93].

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.

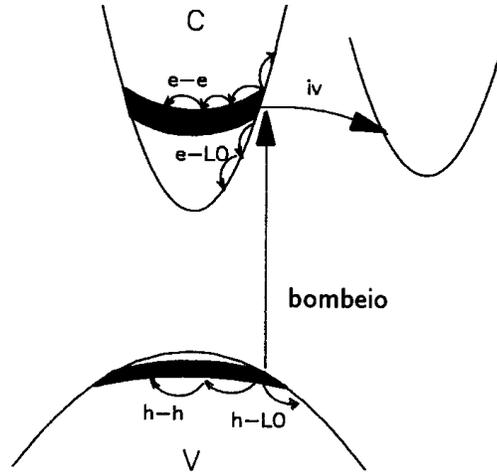


Figura 34. Principais processos de espalhamento de portadores foto injetados por um pulso ultracurto

### 3.2.1. 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 [94;95], (interação de Fröhlich). A expressão resultante para a emissão de fônons por portadores com momento  $k$  na aproximação de bandas parabólicas 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 fônons longitudinal óptico (36 meV em GaAs),  $\epsilon_{\infty}$  e  $\epsilon_0$  são as constantes dielétricas de alta e baixa freqüência,  $N(\omega_{lo})$  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).

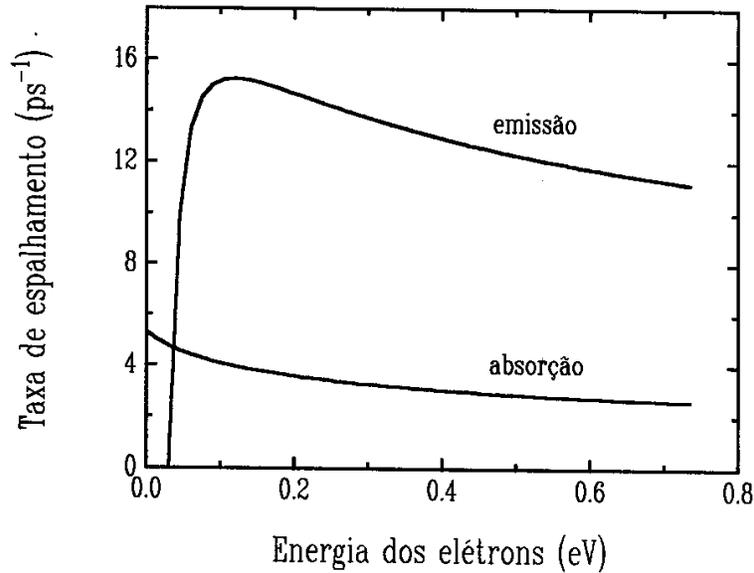


Figura 35. Taxas de absorção e emissão de fótons calculadas para GaAs.

Na Figura 35 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 [84] estão na Tabela 5.

Para o caso de elétrons injetados por luz de 620 nm (comprimento de onda do laser CPM, Seção 2.6) cujos fótons tem 2.0 eV, o excesso de energia dos elétrons 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 estado 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 [68;96]. Medidas utilizando espalhamento Raman com resolução de subpicossegundos estimam um tempo característico para espalhamento por fônons de 170 fs [97].

Grandeza	Valor
$\hbar\omega_0$	0.036 eV
$\omega_0$	$5.5 \times 10^{13} \text{ rad/s}$
Massa do elétron no vale $\Gamma(m_e, \Gamma)$	0.067 $m_e$
$\epsilon_\infty$	10.18
$\epsilon_0$	13.89
$D_{\Gamma x}$	$1.0 \times 10^9 \text{ eV/cm}$
Massa do elétron vale X( $m_x$ )	0.58 $m_e$

Tabela 5. Valores usados no modelamento para os parâmetros dos portadores no GaAs.

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.

### 3.2.2. Espalhamento entre vales

Este processo só é importante quando há vales subsidiários na estrutura de bandas [84;96;98]. É o caso do GaAs e ligas como  $Al_xGa_{1-x}As$ , nos quais há dois vales secundários, denominados  $X$  e  $L$  [99]. 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 [68;96]:

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

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 formação que acopla os vales  $i$  e  $j$ . Usando a Equação 36 com o valor do potencial de deformação  $D_{\Gamma_x}$  dado por Adachi [84], encontra-se uma taxa de espalhamento

para portadores com energia de 0.5 eV (energia aproximadamente  $2\hbar\omega_{\Gamma-X}$  acima do limiar para transição  $\Gamma$ -X)  $W_{iv} \sim 33 ps^{-1}$ , que corresponde a uma constante de tempo de 30 fs. Medidas realizadas com uso de pulsos de prova com duração de 6 fs [11] confirmam estes valores.

### 3.2.3. Espalhamento portador-portador

O espalhamento entre portadores de mesma natureza (elétron-elétron ou buraco-buraco) não contribui para a mudança de 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 [95] resulta que a secção de choque para processo elétron-buraco é quatro vezes maior que para 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 Seção 3.4.1),
- Tornar isotrópica a distribuição de estados ocupados no espaço dos momentos  $k$  [71;100].

### 3.3. Geração e detecção de pulsos elétricos subpicossegundo

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 subpicossegundos e para medidas de voltagens em dispositivos optoeletrônicos com resolução temporal também de subpicossegundos. A geração destes pulsos elétricos tão rápidos é feita com um dispositivo como o mostrado na Figura 36. 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 micrometros, 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 femtossegundos. Assim cria-se um dispositivo com tempo de chaveamento do estado “off” para o estado “on” de dezenas de femtossegundos.

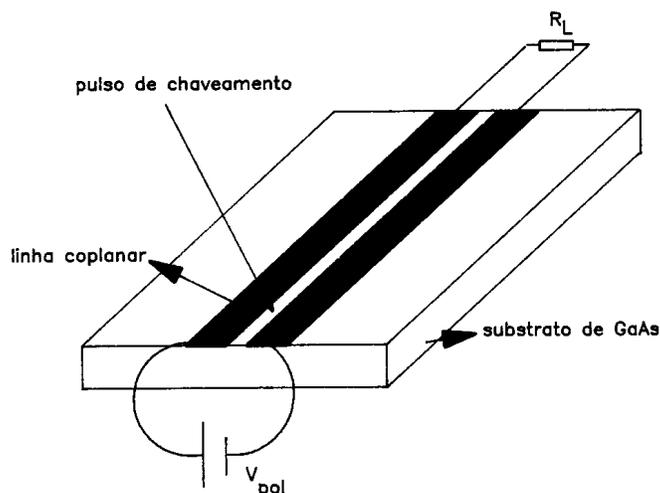


Figura 36. Dispositivo para geração de pulsos elétricos subpicossegundo

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 menor do que 1 ps podem ser gerados. A Figura 37 mostra o resultado obtido por F. Matinaga do IFGW,

Unicamp, demonstrando a geração e a medição de pulso com tempo de subida de 0.4 ps [101].

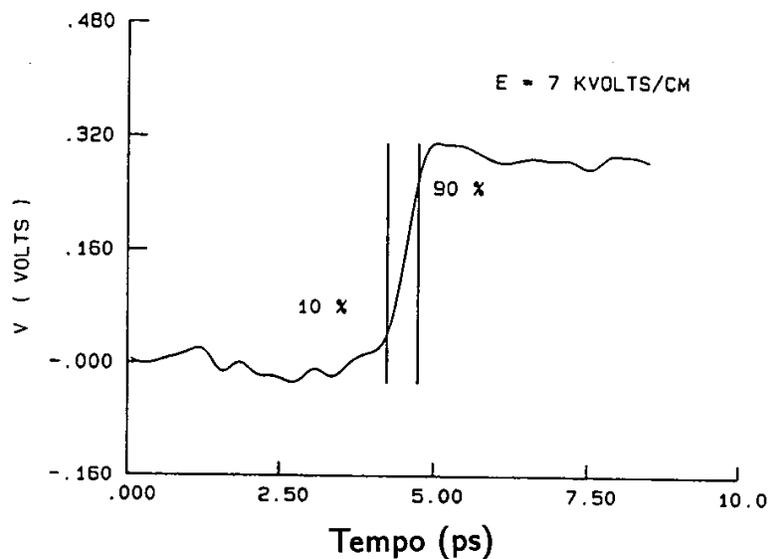


Figura 37. Medida de pulso elétrico com tempo de subida subpicossegundo.

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 microlinha 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 38) 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 circuito integrados 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 Nd:YAG, 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.

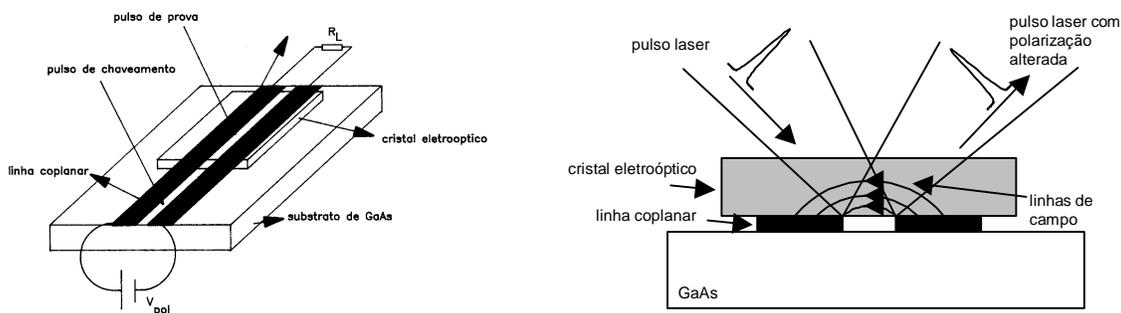


Figura 38. Esquema para medida eletroóptica de forma de onda em circuito com substrato de GaAs e cristal eletroóptico

### 3.4. Interação coerente da luz com a matéria no regime 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 fótons, 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 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. Nós vamos revisar nesta seção as equações básicas que governam a interação ressonante de pulsos ultracurtos com a matéria, particularmente aquelas que interessam nos experimentos de eco de fótons.

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 e 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 a relaxação. Afim de introduzir os conceitos mais importantes vamos supor que o meio é constituído por sistemas de dois níveis, com uma diferença de energia  $\hbar\omega_{ba}$ . 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 [13]

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

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

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” é “transversal” vem da literatura de ressonância magnética).

O momento dipolar induzido é dado pela relação

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

e a polarização óptica do meio, é  $P = N \wp$ , onde  $N$  é a densidade numérica de moléculas.

No caso de uma distribuição de moléculas com diferentes freqüências de ressonância (alargamento inhomogêneo), devemos efetuar a média.

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

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

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

onde  $\Delta \omega$  é a largura a meia altura (FWHM) e  $\Omega_{ba}$  é a freqüência central da distribuição.

Vamos considerar pulsos de luz de duração tão curta que as envolventes podem ser aproximadas por funções delta de Dirac:

$$E = \frac{1}{2} E_1(t) \exp(-i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}) + c.c. \quad (42)$$

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

onde  $\omega_0$  é a freqüência 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 interações 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 desprezar termos antiressonantes nas equações.

### 3.4.1. 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.

$$\rho = \frac{1}{2} \wp_1(t) \exp(-i\vec{k}_1 \vec{r}) + c.c. \quad (44)$$

$$\wp_1(t) = \left(\frac{|\mu_{ba}|^2}{i\hbar}\right) A_1 R(t) e^{i\omega_{ba}t} \quad (45)$$

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  $\phi_1 = \omega_{ba}t \simeq \vec{k}_1 \cdot \vec{r}$  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

$$P_1(t) = \left(\frac{\mu_{ba}^2}{i\hbar}\right) N A_1 R(t) g(t) \quad (47)$$

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 39 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 as vezes “tempo de memória de fase inhomogêneo”.

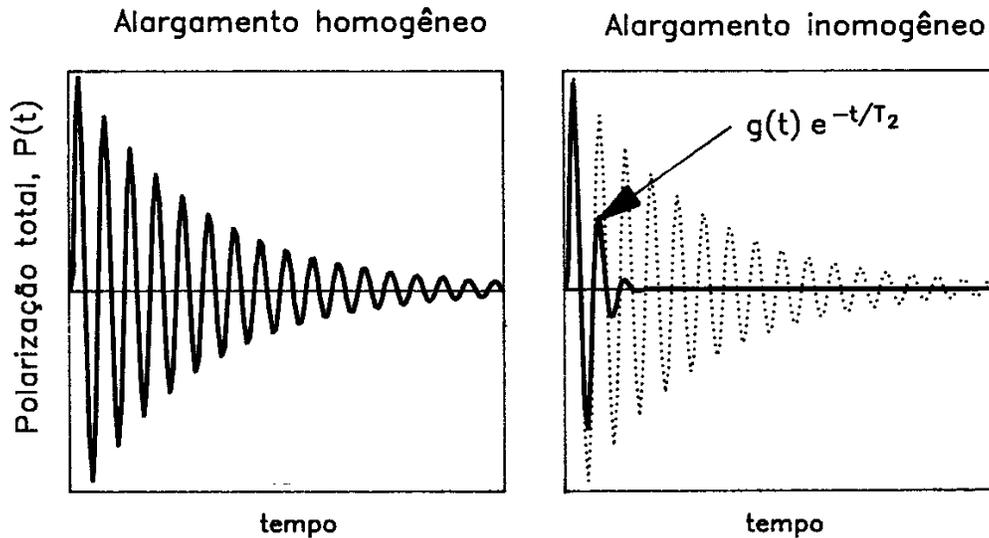


Figura 39. Decaimento livre da polarização

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

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

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  $T_2^*$  é reversível. O eco de fótons é um experimento engenhoso que demonstra a reversibilidade da defasagem por alargamento inhomogêneo.

### 3.4.2. 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

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

Vejamos 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

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

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

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

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 à densidade de potência absorvida  $-E\partial\wp/\partial t$ . O termo de saturação vem da interação entre o campo e polarização induzida pelo mesmo pulso  $(E_1\partial\wp_1^*/\partial t + E_2\partial\wp_2^*/\partial t)$ , entanto que o termo de grade vem da interação entre um dos pulsos com a polarização induzida pelo outro  $(E_1\partial\wp_2^*/\partial t + E_2\partial\wp_1^*/\partial t)$ . 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 40 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  $\vec{k}_2 + \Delta\vec{k} = \vec{k}_3$  e  $\tau \geq 0$ . 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 3.4.4.

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 40).

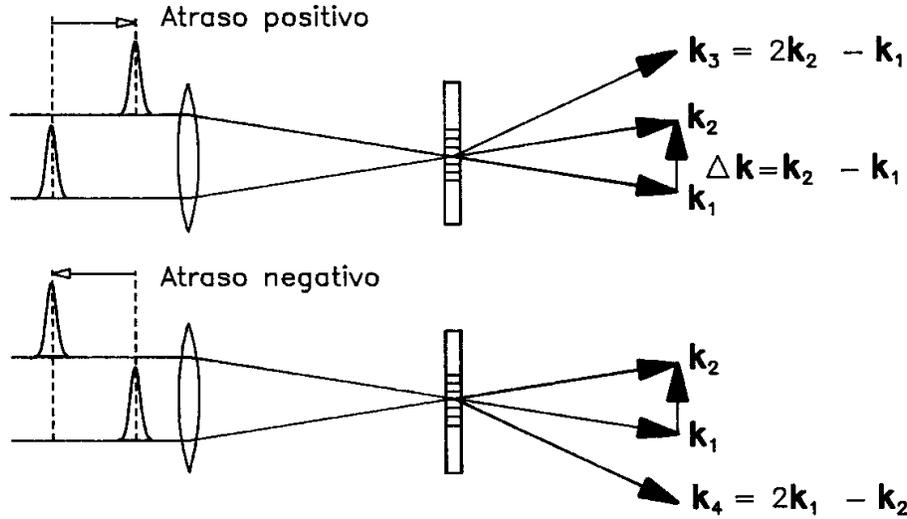


Figura 40. Autodifração na grade de população transitente.

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

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

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 resolvida no tempo e de *excitação e prova*, a difração do pulso de bombeio na direção do de prova, dá 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 interativa da Equação de Liouville, em terceira ordem obtemos a polarização cúbica pois esta descreve uma variedade de fenômenos não lineares que não são de nosso interesse no momento. Nós estamos interessados apenas nos casos da espectroscopia resolvida no tempo e o de eco de fótons. Vamos analisar estes dois casos separadamente.

### 3.4.3. 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 3.1. 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 detetor, como se mostra na Figura 41.

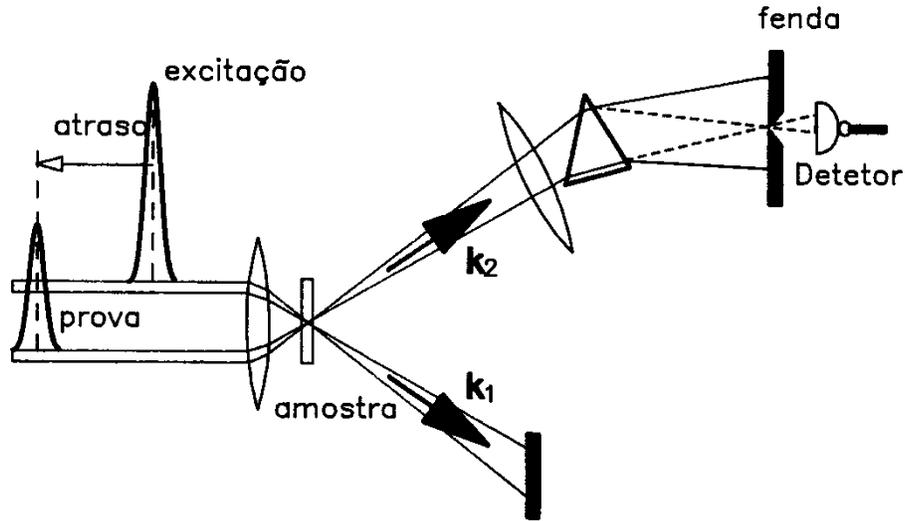


Figura 41. Arranjo experimental da espectroscopia resolvida no tempo

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

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega}{\epsilon_0 \eta c} \Im \left\{ \tilde{P}_2(\omega) / \tilde{E}_2(\omega) \right\} \quad (56)$$

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  $\tilde{P}_2(\omega) = F\{P_2(t)\}$  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:

$$\Delta P_2(t) = N|\mu_{ba} / \hbar|^2 A_1^* \int \tilde{g}(\omega_{ba}) \left\{ 2A_{1\wp_2}(t)R_p(t) + A_{2\wp_1}(t)[R(\tau)R_p(-\tau) + R(-\tau)] \right\} d\omega_{ba} \quad (57)$$

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

O termo proporcional a  $\wp_1(t)$  na Equação 57 vem da saturação produzida pelo pulso de bombeio. O termo proporcional a  $\wp_2(t)$  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,

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

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

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

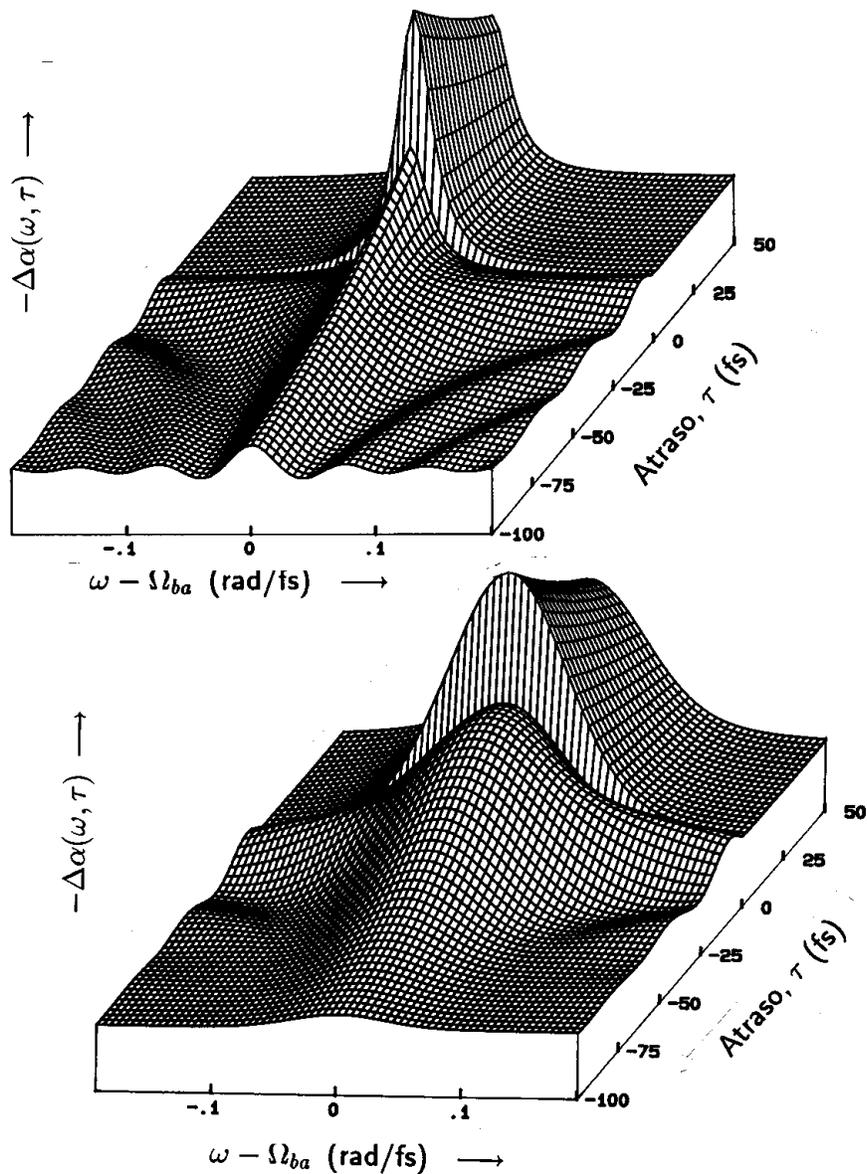


Figura 42. Mudanças no espectro resolvido no tempo induzidas por um pulso delta, para um sistema de dois níveis com alargamento homogêneo (acima) e inhomogêneo (embaixo).

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

freqüência. Ou seja, todo o espectro satura como se fosse alargado homoganeamente (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

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

O gráfico tridimensional da Figura 42 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 42 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 freqüências interferem destrutivamente e a média sobre a distribuição se amortece mais rapidamente, de modo análogo ao que acontece no decaimento livre da polarização).

#### 3.4.4. 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 Seção 3.4.1 que quando uma molécula é excitada por um pulso de luz muito curto, esta começa a radiar com a sua freqüência 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 freqüência 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 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  $\phi_1 = \omega_{ba}t - \vec{k} \cdot \vec{r}$ , de modo que dipolos com diferentes freqüências 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,

$\phi_G = \omega_{ba}\tau + \Delta\vec{k}\cdot\vec{\tau}$ . Portanto, a fase da radiação emitida por estes dipolos e difratada na direção  $\vec{k}_3$  é  $\phi_2 - \phi_G = \omega_{ba}(t - 2\tau) - \vec{k}_3\cdot\vec{\tau}$ . 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.

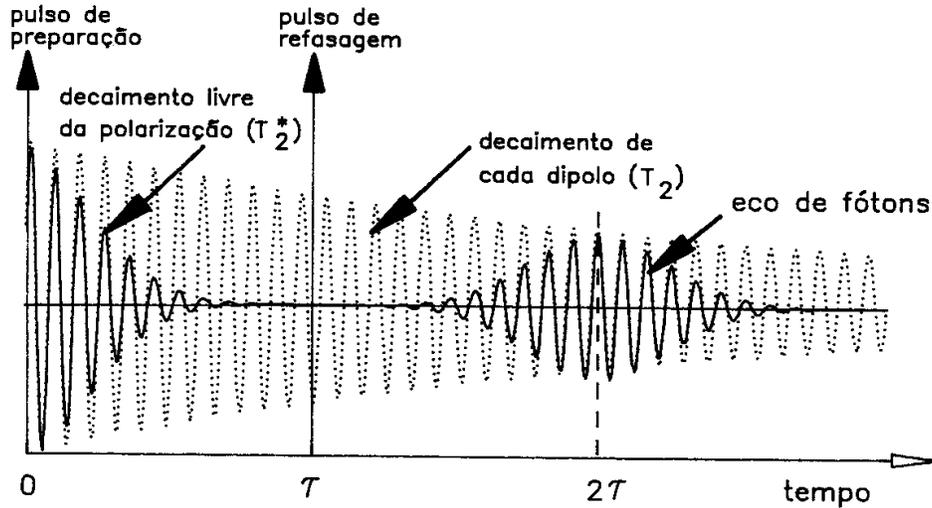


Figura 43. Eco de fótons gerado por pulsos delta

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

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

A Figura 43 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  $e^{-2t/T_2} |g(t - 2\tau)|^2$ .

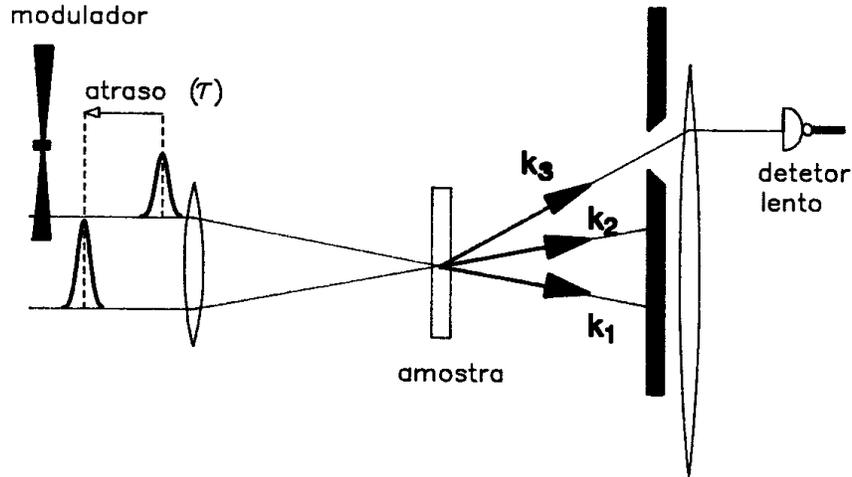


Figura 44. Arranjo experimental para observar eco de fótons

A Figura 44 mostra a montagem experimental para a detecção de eco de fótons com dois pulsos de femtossegundos. A energia do eco é medida, usando um detector 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

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

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  $\tau$  [102].

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  $T_2 / 2$ .

#### **3.4.5. 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* [103;104]) como no domínio da frequência (e.g., a mistura de ondas não degenerada [105]). 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 ambigüidade.

Nesta seção 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 microondas 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 na Seção 3.4.6 e na Seção 3.4.7 foi utilizada a mesma montagem (Figura 44). 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 Seção 3.4.4,  $U(\tau)$  decai em forma proporcional a  $\exp(-4\tau/T_2)$ .

#### **3.4.6. 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-fótons. Quando a densidade de foto-portadores é alta, as colisões portador-portador podem acontecer em maior número do que as colisões com fótons. 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.

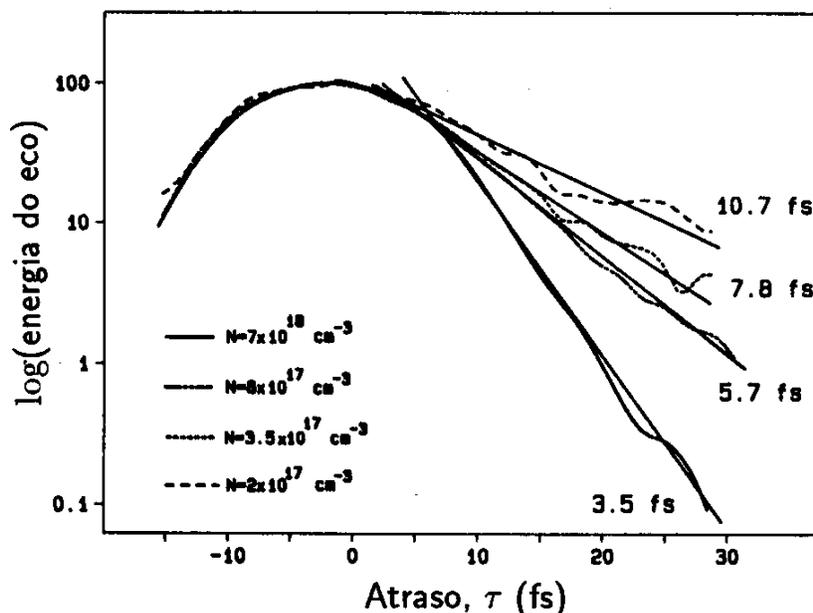


Figura 45. Eco de fótons em GaAs a temperatura ambiente. (Da ref. [7].)

A Figura 45 mostra o decaimento da energia do eco em Arsenieto de Gálio para pulsos com pulsos de 6 fs de duração [7]. O espectro destes pulsos se distribui entre 1.85 e 2.15 e V, bem acima do gap, razão pela qual os elétrons 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 fs (o que significa, assumindo alargamento inhomogêneo,  $T_2 = 43$  fs); nas densidades mais altas que foi possível atingir sem danificar o material, foi medida uma constante de tempo de 3.5 fs, que da  $T_2 = 14$  fs. Isto representa um mecanismo de relaxação óptico extremamente rápido.

Os dados deste experimento podem ser ajustados razoavelmente pela relação  $T_2 \propto N^{1/3}$ , 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  $N^{1/3}$ .

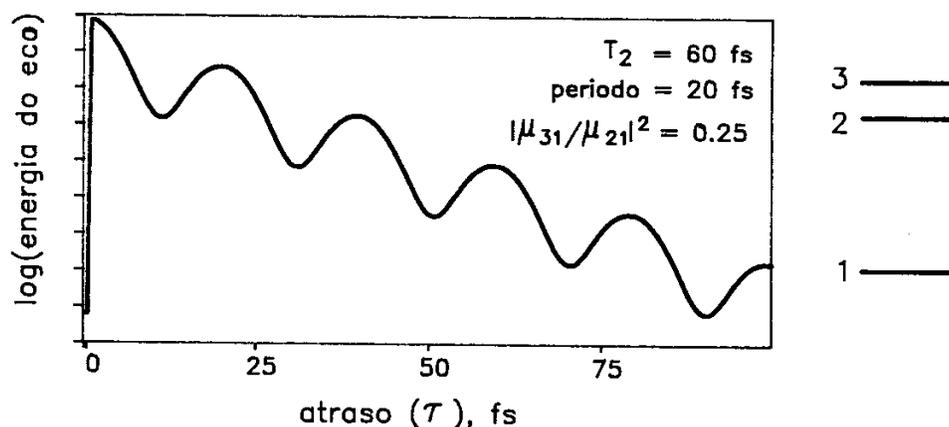


Figura 46. Figura 36: Batimentos Quânticos no sinal de eco de fótons para um sistema de três níveis.

### 3.4.7. 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., eletrónico-vibracionais). O espectro de um pulso de 6 fs é suficientemente largo como para abranger quase todas elas. Os dipolos induzidos nas diferentes transições vibrônicas oscilam com frequências diferentes e produzem batimentos. Este fenómeno é conhecido como *batimentos quânticos*. Nos experimentos de ecos de fótons os batimentos quânticos aparecem como modulações na energia do eco como função do atraso [106].

O exemplo mais simples de eco com batimentos é o de um sistema de três níveis como o da Figura 46, onde o alargamento inhomogêneo afeta somente a transição eletrônica, i.e. a energia vibracional 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

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

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

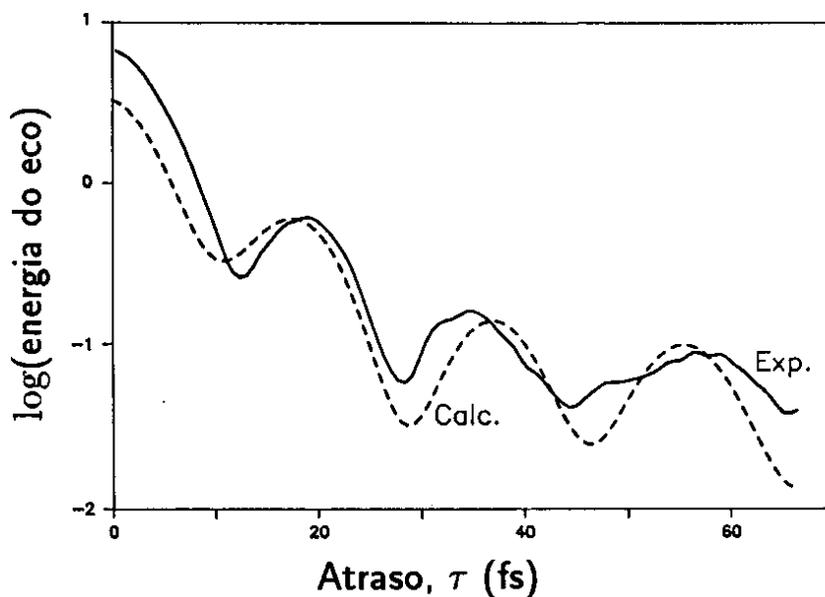


Figura 47. Logaritmo da energia do eco com função do atraso  $\tau$  para o corante Azul de Nilo em etileno glicol a temperatura ambiente. (ref. [107].)

A Figura 47 mostra a energia do eco como função do atraso para o corante Azul de Nilo dissolvido em etileno glicol obtida com pulso de 6 fs (reproduzida da ref. [107]). 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.

#### 3.4.8. Excitação impulsiva em moléculas orgânicas: Pacotes de onda vibracionais

Pulsos ultracurtos com duração abaixo de 10 fs podem ser utilizados [108] 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 tempo descrita na Seção 3.4.3. 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.

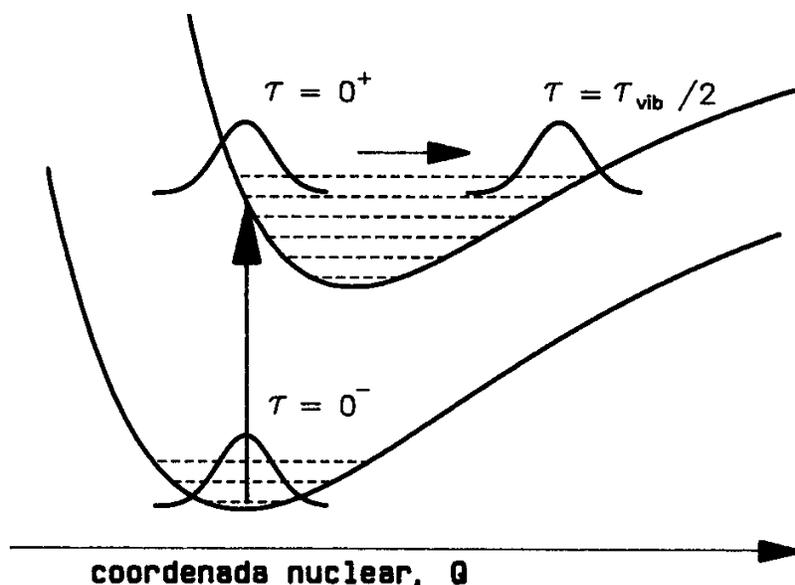


Figura 48. Potenciais moleculares para o estado eletrônico fundamental e o primeiro estado singlete excitado e posição do pacote de onda vibracional em três instantes de tempo: antes, imediatamente após a transição eletrônica, e na metade do período vibracional  $\tau_{vib}$

O ponto de partida para entender os resultados (e a motivação) deste experimento é o princípio de Franck-Condon, enunciado em 1925 por Frank [109], e elaborado no marco da então jovem teoria quântica por Condon entre 1926 e 1928 [110;111]. A base deste princípio é que a massa dos núcleos é muito maior que a dos elétrons; 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 submetido 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 femtossegundos, 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 48 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 aos núcleos em  $t=0$  é a auto função 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 48). 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  $\psi(Q, t = 0^+) = \psi_0(Q)$  não é mais uma auto função.

Se denotamos com  $\phi_n(Q)$  as auto funções vibracionais para o potencial nuclear em  $S_1$ , então  $\psi(Q)$  pode ser escrita como uma superposição das novas auto funções,

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

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  $V_1 - V_0$ , calculada para o valor de  $Q$  correspondente ao centro de gravidade do pacote nesse instante.

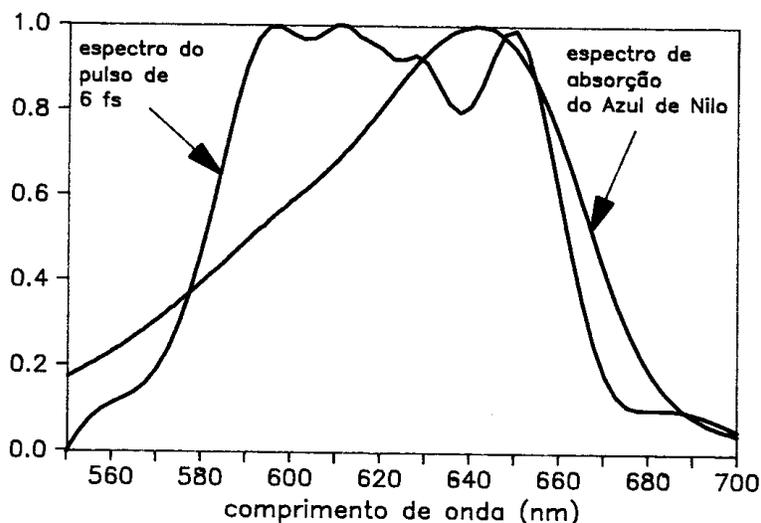


Figura 49. Espectro de absorção do Azul de Nilo e espectro dos pulsos de 6 fs utilizados no experimento

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  $\omega_c = \omega_{n+1} - \omega_n$  [112].

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

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 contem toda esta informação e da sua análise é possível determinar, em princípio, a forma das superfícies.

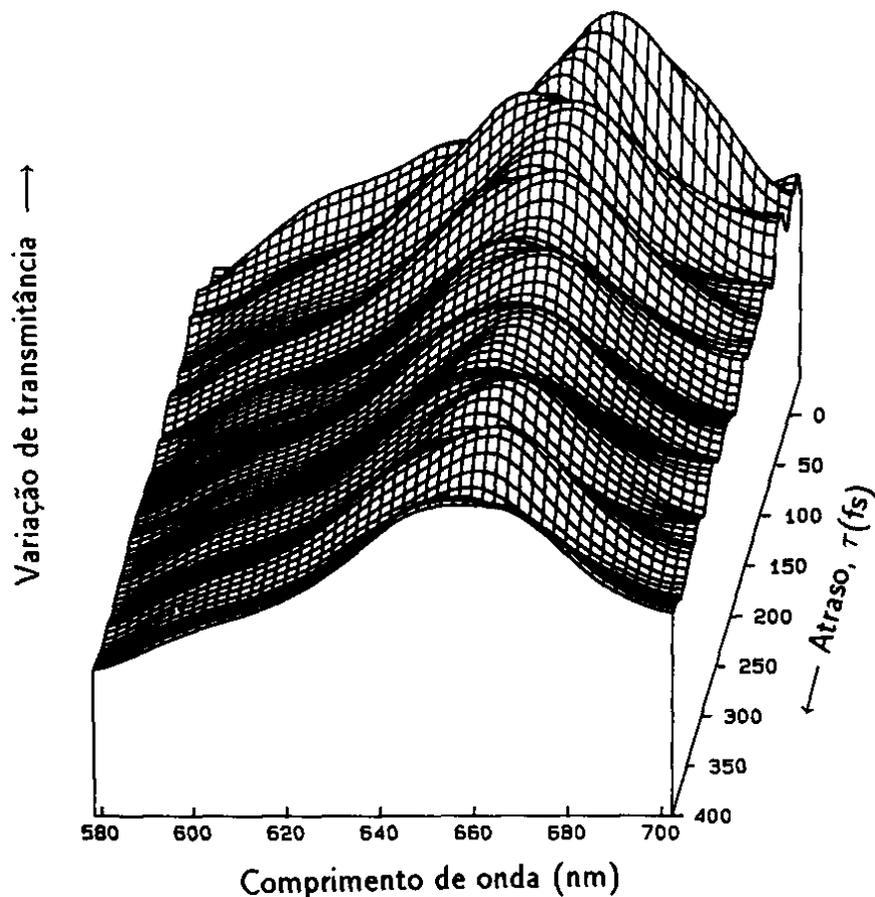


Figura 50. Evolução do espectro do Azul de Nilo em etileno glicol a temperatura ambiente após a excitação com um pulso de 6 fs de duração. A coordenada vertical é proporcional a  $-\Delta\alpha(\lambda, \tau)$ .

O arranjo experimental é similar ao da Figura 41, onde no lugar da fenda e de um detetor, foi utilizado um conjunto de 700 detetores em linha canalizador óptico de multicanais). A Figura 49 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 50 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 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 [113]. No caso do Azul de Nilo, porém, este efeito é relativamente pequeno [114].

### 3.5. Femtoquímica

Um dos sonhos dos químicos pode ser realizado com o uso de pulsos ultracurtos: a observação da dinâmica de reações químicas numa escala de tempo compatível com os movimentos dos átomos envolvidos [115]. Como ilustramos na Seção 3.4.8, pode-se preparar estados excitados coerentemente e efetivamente acompanhar a evolução do pacote de onda no tempo. A chave para a femtoquímica veio com os pulsos de duração bem mais curta do que os períodos de vibração ou rotação das moléculas envolvidas, condição necessária para a preparação coerente do sistema [116;117].

Um dos casos mais simples de reação química é aquela de tipo unimolecular, por exemplo a fotodissociação da molécula designada genericamente como ABC



Durante a reação a variação da distância internuclear é de aproximadamente 10 Å e os átomos se movem a uma velocidade de  $10^4 - 10^5$  cm/s. Portanto o tempo decorrido durante a reação deve estar na faixa dos 1 – 10 ps. Para se observar a reação com uma

resolução de 0,1 Å (100 quadros do “filme” durante a movimentação de 10 Å) a janela de observação deve ser de 10 – 100 fs.

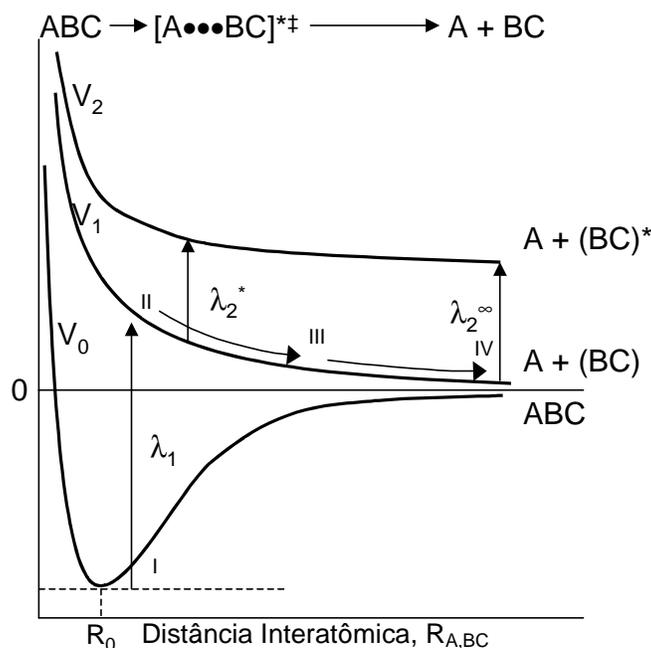


Figura 51. Curvas de potencial esquemáticas em experimento para a medida da dinâmica de fotodissociação através da espectroscopia de estados de transição (adaptado de [118]).

A primeira aplicação de pulsos de femtossegundos ao estudo deste tipo de reação foi realizado em 1988 na molécula ICN [118]. O experimento utilizou uma variação da técnica de excitação-e-prova, na qual mediu-se a fluorescência de um estado excitado. Esta técnica foi denominada de espectroscopia de estados de transição pois se baseia justamente em estudar o estado intermediário  $[A\cdots BC]^{*\ddagger}$  [119].

Um pulso de bombeamento (comprimento de onda  $\lambda_1$ ) com duração de pelo menos 60 fs excita a molécula da posição I na curva ligante para a posição II na curva de potencial dissociativo (Figura 51), formando o estado de transição  $[A\cdots BC]^{*\ddagger}$  [119]. A dissociação procede à medida que o sistema evolui ao longo da curva  $V_1$ , até a separação completa. Um pulso de prova que pode ser sintonizado entre o comprimento de onda  $\lambda_2^*$  e  $\lambda_2^\infty$  leva o

estado de transição ao estado excitado na curva  $V_2$ . Finalmente, um detetor com tempo de resposta de alguns milissegundos mede a fluorescência de  $(BC)^*$  emitida a partir da curva  $V_2$ .

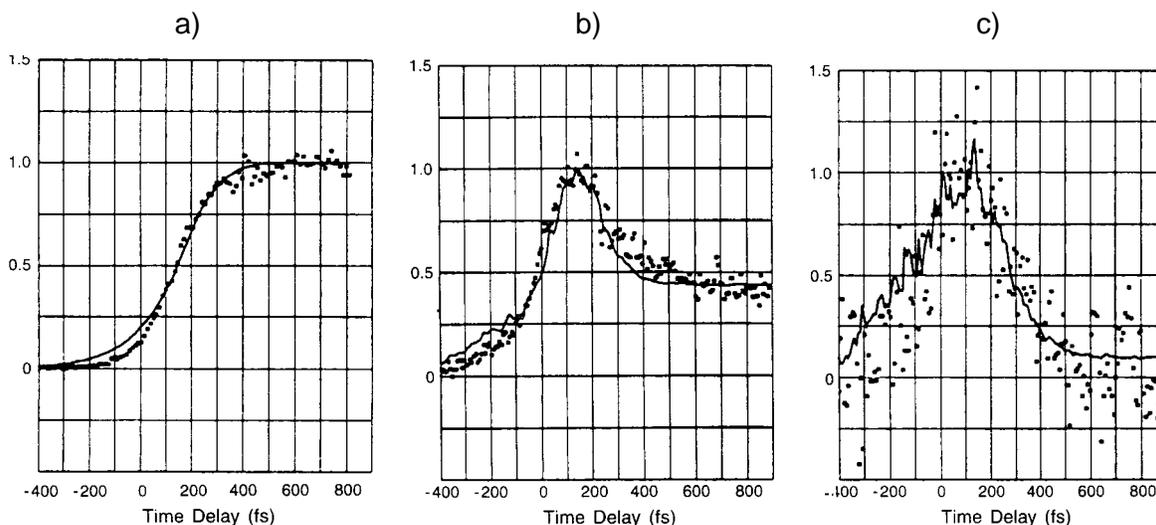


Figura 52. Fluorescência induzida resolvida no tempo medida para a molécula de ICN fotoexcitada. A curvas a), b) e c) se referem aproximadamente aos pontos II, III e IV da curva de dissociação esquematizada na Figura 51 (adaptado de [118]).

A Figura 52 mostra a fluorescência medida para três valores de  $\lambda_2$  [118]. A curva a) mostra a fluorescência observada quando o segundo pulso de excitação tem comprimento de onda  $\lambda_2^\infty$ . Neste caso o sinal é proporcional à quantidade de moléculas totalmente dissociadas. Observa-se que o aumento do sinal é atrasado em relação ao instante  $\tau = 0$ . Este atraso é o tempo necessário para a dissociação, e no caso do ICN foi medido como  $\tau_{1/2} = 205$  fs. A segunda curva mostra o sinal medido quando  $\lambda_2$  é sintonizado aproximadamente na posição II da Figura 52. Neste caso observa-se uma mistura entre moléculas dissociadas e moléculas em processo de dissociação. Finalmente, na terceira curva observa-se aquelas moléculas excitadas com coordenada de separação próxima de  $R_0$ . Nesta curva, aplicando-se técnica de deconvolução, pode-se identificar que o tempo de vida do estado transiente é da ordem de 50 fs.

### 3.6. Observação do Efeito Stark Óptico em vidro dopado com semicondutor

Nesta seção descrevemos a aplicação de um sistema de pulsos ultracurtos como o descrito na Seção 2.9 ao estudo da dinâmica do Efeito Stark Óptico em vidro dopado com microcristalitos semicondutores[120;121].

O Efeito Stark Óptico tem merecido considerável atenção ultimamente, devido ao seu potencial de aplicação em sistemas ultra-rápidos de comutação óptica [122-124]. Isto acontece principalmente porque o tempo de resposta associado ao deslocamento Stark é muito curto, já que a interação entre campo eletromagnético e meio material é não ressonante, em oposição ao que foi descrito no caso dos experimentos de "enchimento de bandas" em semicondutores, na Seção 3.1 onde a excitação era ressonante. O Efeito Stark Óptico caracteriza-se por um desvio da energia de transição em um sistema material induzido pela presença de um campo suficientemente intenso e fora da ressonância. No caso de um sistema de dois níveis, que se aplica razoavelmente bem a vapores diluídos, o problema pode ser tratado com teoria de perturbação ou com o modelo do "átomo vestido" [24]. O uso de lasers de pulsos ultracurtos permitiu a observação da dinâmica do Efeito Stark Óptico, pela primeira vez, em sistemas mais complexos do que vapores, como é o caso dos corantes orgânicos em solução [6] ou semicondutores em condições de confinamento quântico [79;122] ou não [80].

O experimento usa pulsos ultracurtos obtidos com um amplificador bombeado por Laser de Vapor de Cobre, num esquema como o descrito na Figura 53. Os pulsos amplificados, com duração de 50 a 80 fs, são divididos por um divisor de feixe, na proporção 20%-80%. Os 80% são usados como pulso de bombeamento, que excita a amostra. O comprimento de onda central é 625 nm, e portanto energia de 1.98 eV, aproximadamente 100 meV abaixo do *gap* de absorção do material estudado, que é um vidro dopado com  $CdS_xSe_{1-x}$ ,

fabricado pela Corning Glass Works e descrito na literatura como CS-62 ( $x=0,40$ ). Os 20% são dirigidos a uma fibra óptica com comprimento de 12 mm, onde o espectro é alargado por automodulação de fase, em seguida os pulsos são dirigidos a um compressor de pulsos composto por um par de grades de difração. Os pulsos comprimidos resultam com uma duração de 12 fs e largura espectral de 120 nm e são usados no experimento como pulsos de prova. A grande largura espectral permite que uma parte substancial do espectro de absorção da amostra seja observada em um único pulso, usando-se para isto um espectrômetro acoplado a um analisador multicanal óptico (OMA). A região espectral estudada vai de 580 nm até 700 nm e cobre exatamente o entorno do gap de absorção do vidro CS2-62.

A amostra estudada é o vidro dopado com semiconductor CS2-62. Neste tipo de material, o semiconductor coloca-se na forma de nanocristalitos incrustados na matriz vítrea. A média dos diâmetros dos cristalitos é em torno de 10 nm, e, como isto é bem maior do que o raio excitônico tanto no CdS como no CdSe não se observam efeitos de confinamento quântico neste material. O *gap* de absorção é 2.1 e V. O espectro de absorção da amostra utilizada é mostrado na Figura 54.

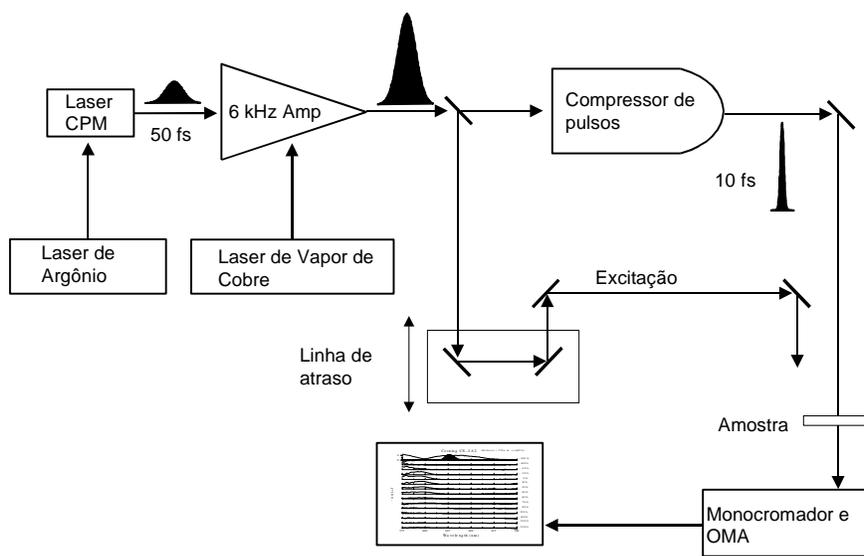


Figura 53. Sistema experimental para medida com resolução temporal e espectral

O experimento é feito medindo-se o Espectro de Transmitância Diferencial (ETD), que é a diferença entre o espectro de transmissão da amostra bombeada menos o espectro de transmissão da amostra não bombeada. Para a medida o feixe de bombeamento é interrompido periodicamente por obturados automáticos, sincronizado com o analisador multicanal.

A Figura 55 mostra uma família de medidas obtidas. Cada um dos conjuntos mostra o ETD em função do comprimento de onda medido para o atraso entre bombeio e prova anotado à direita. No conjunto superior superpusemos o espectro de absorção, o do bombeio e o da prova para fins de referência. Para atrasos negativos grandes (o pulso de prova passa na amostra antes do pulso de bombeio) não se observa sinal, indicando que não há alteração no espectro de transmissão. Em torno do atraso zero ( $\pm 80$  fs) há um aumento da transmitância na região espectral entre 580 e 615 nm. Este aumento de transmitância indica que a banda de absorção está sendo deslocada para comprimentos de onda menores. Para atrasos longos (acima de 100 fs, lembre-se de que o pulso de bombeio dura aproximadamente 70 fs), depois da passagem do pulso de bombeio, observa-se um aumento de transmitância remanescente. Esta parte do sinal é relacionada aos efeitos de enchimento de banda estudados na Seção 3.1 e acontece porque mesmo fora de ressonância há uma pequena superposição entre as caudas do espectro de absorção e o espectro do pulso de bombeamento (Figura 54) o que causa a injeção de alguns portadores na banda de condução. A absorção de dois fótons também pode contribuir para esta injeção, e está sempre presente como um sinal de fundo em experimentos sobre o Efeito Stark Óptico[125].

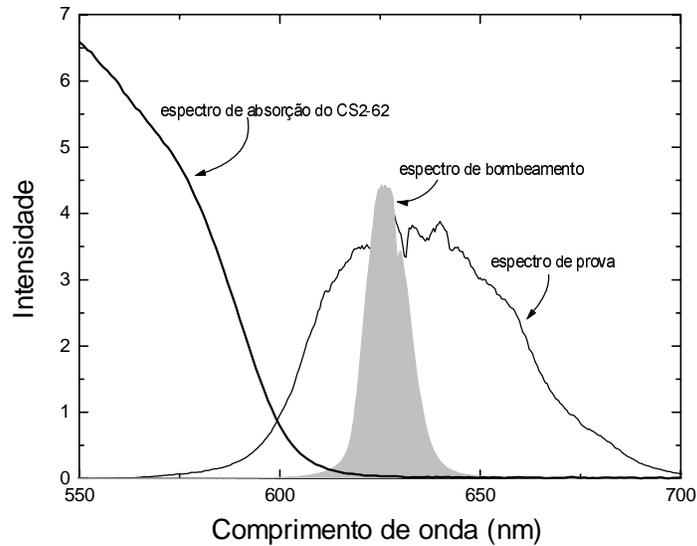


Figura 54. Espectro de absorção do vidro CS2-62 na região de 580 nm a 700 nm (linha grossa); espectro do pulso de prova (linha fina) e espectro do pulso de bombeamento sombreado)

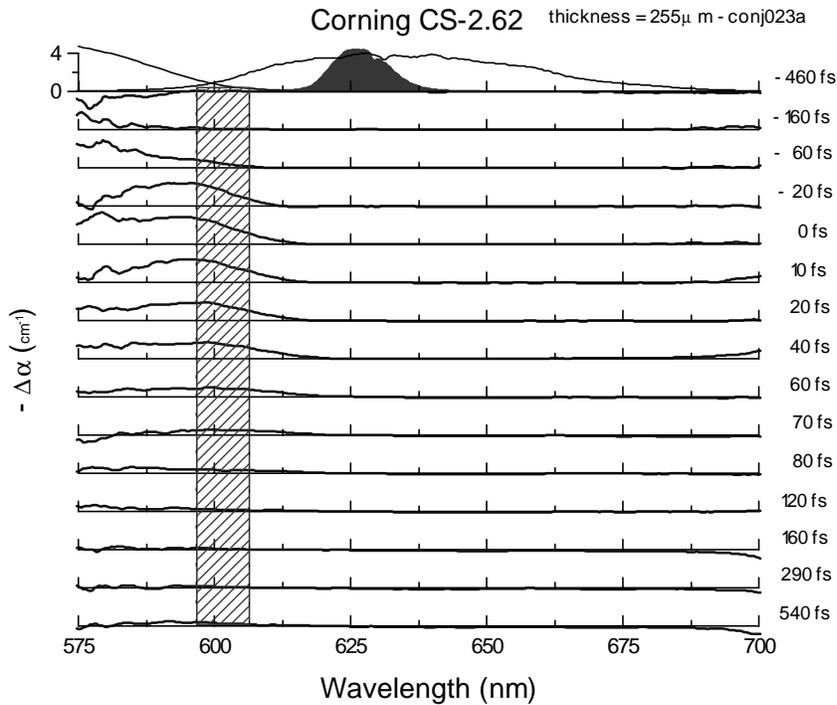


Figura 55. Espectros diferenciais de transmitância medidos para vários atrasos entre bombeio e prova [121].

O intervalo de tempo mais importante para o Efeito Stark Óptico é aquele onde há efetiva superposição temporal entre os pulsos de bombeamento e prova, o que ocorre para

atrasos entre -60 fs. e +40 fs. Ai é onde se observa o sinal mais intenso. A Figura 56 mostra a verificação de que realmente ocorre um desvio rígido de toda a banda: aí mostramos o gráfico do sinal medido,  $\Delta\alpha$  para o atraso zero comparado com a derivada do espectro de absorção,  $d\alpha/dE$ , da amostra. Esta derivada foi obtida a partir da medida do espectro linear de absorção. A coincidência na forma dos dois gráficos mostra que o desvio  $\Delta E$  na energia do *gap* de absorção é o mesmo para todos os comprimentos de onda da região espectral estudada.

A resposta temporal do desvio é mostrada na Figura 57, onde mostramos a evolução do desvio médio medido entre 590 nm e 600 nm em função do atraso relativo entre bombeio e prova (os pontos experimentais são os quadrados). Observa-se que há um pico rápido, e que segue praticamente de maneira exata o perfil do sinal de correlação cruzada entre o pulso de bombeio e o pulso de prova (linha cheia). Isto confirma o caráter instantâneo do desvio Stark. Para atrasos acima de 100 fs começa a aparecer um fundo no sinal, devido aos efeitos de injeção de portadores reais mencionada acima.

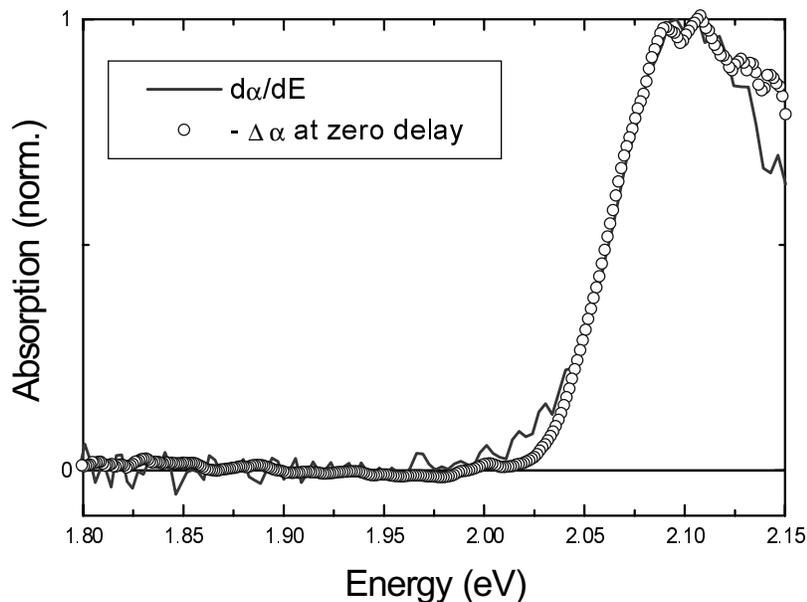


Figura 56. Comparação entre o sinal medido de  $\Delta\alpha$  e a derivada do espectro de absorção,  $d\alpha/dE$  [121].

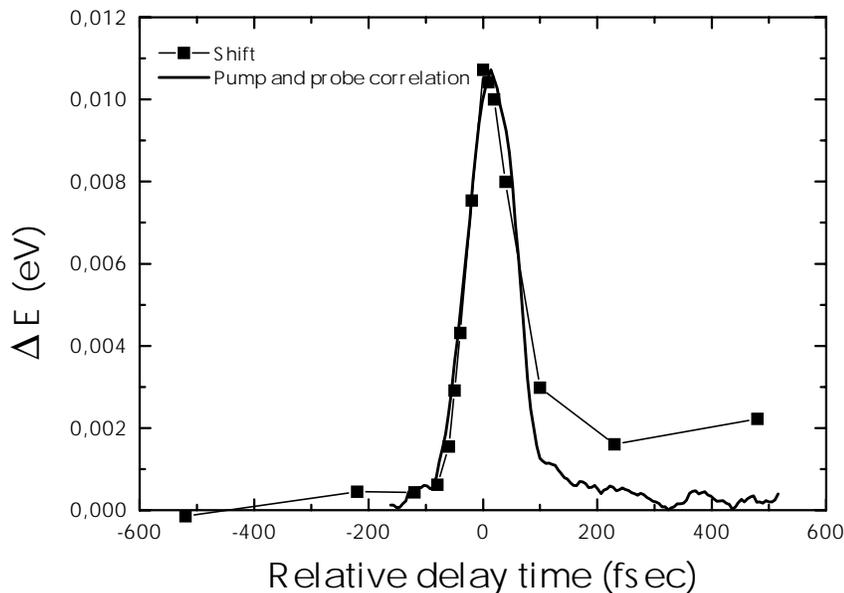


Figura 57. Evolução temporal do desvio Stark medido para amostra de vidro CS2-62 [121].

A dependência do sinal com a intensidade do pulso de bombeio é mostrada na Figura 58. Observa-se que para intensidades baixas de bombeio a dependência é linear, e quando a intensidade de bombeio ultrapassa  $0,3 \text{ GW/cm}^2$  começa a haver uma dependência sub-linear. Esta dependência com a intensidade está de acordo com os modelos mais recentes para o efeito Stark Óptico em semicondutores. Para intensidades baixas o comportamento é semelhante aquele observado em sistemas de dois níveis [124]. Para intensidades mais altas começa a haver efeitos devido à interação Coulômbica, que tendem a blindar as interações eletromagnéticas no material, levando a renormalização que enfraquecem a dependência do desvio com a intensidade [123].

Usando o modelo de Ell e colaboradores [123], podemos, a partir de nossos dados, estimar o momento de acoplamento entre a banda de valência e a condução. Este modelo prevê que para baixas intensidades (regime linear), o desvio depende da intensidade de bombeio como:

$$\Delta E_g = \frac{2(\mu_{cv} E_p)^2}{\hbar \Delta \Omega} \left[ \rho_\infty + \frac{E_0}{\hbar \Delta \Omega} v_\infty \right] \quad (65)$$

onde  $\Delta \Omega = \left( \frac{E_g}{\hbar - \omega_p} \right)$  é o dessintonia de energia,  $E_g$  é o *gap* de absorção,  $\hbar \omega_p$  é a energia dos fótons de bombeamento,  $\mu_{cv}$  é o elemento de matriz dipolar entre bandas e  $E_0$  é a energia de ligação do éxciton. Os parâmetros  $\rho_\infty$  e  $v_\infty$  são relacionados, respectivamente, à interação anarmônica éxciton-fótons e à interação éxciton-éxciton. No caso em que não haja confinamento quântico, os valores destes parâmetros são  $\rho_\infty = 8$  e  $v_\infty = 24$  [123].

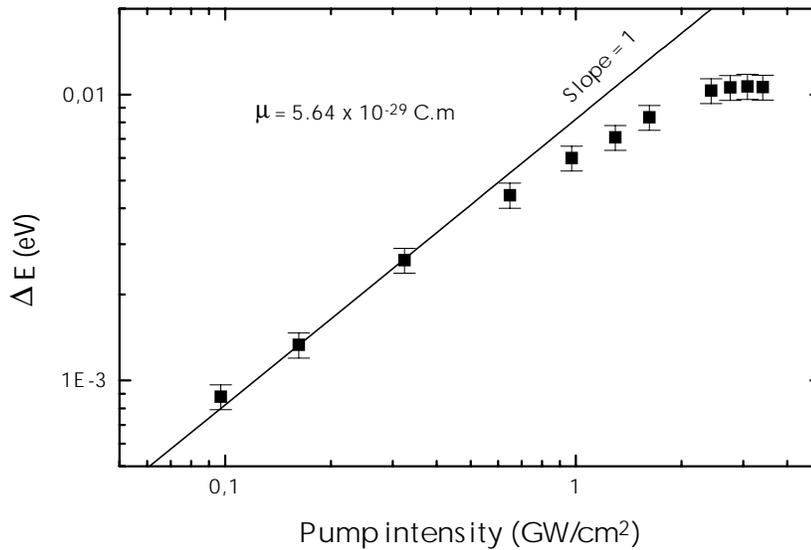


Figura 58. Dependência do desvio Stark,  $\Delta E$ , com a intensidade do pulso de bombeamento [121].

A aplicação da Equação 65 ao caso que discutimos aqui requer a introdução de um fator que leve em conta a orientação aleatória dos cristalitos de CdSSe na matriz vítrea. Além disto, no experimento descrito as polarizações do bombeio e do prova são ortogonais. Esta média de polarizações e orientações introduz um fator 1/15, no lado direito da Equação 65. A partir da derivada da curva da Figura 58 obtemos então que  $\mu_{cv}^{CdS} = 5.64 \times 10^{-29} \text{ C.m}$ . Este valor se compara muito bem com os valores estimados de

$\mu_{cv}^{CdS} = 5.5 \times 10^{-29} C.m.$  e  $\mu_{cv}^{CdSe} = 6.1 \times 10^{-29} C.m.$  obtidos através de um cálculo convencional de perturbação de primeira ordem para transições diretas entre bandas parabólicas. [126;127]. Nesta aproximação é possível obter  $\mu_{cv}$ , diretamente a partir da energia do "gap",  $E_g$ , e das massas efetivas dos portadores.

#### 4. CONCLUSÃO

Descrevemos algumas das técnicas para geração e aplicação de pulsos ópticos com duração de femtossegundos ao estudo de processos ultra-rápidos em matéria condensada. Alguns métodos recentes e importantes não puderam ser descritos, como geração de pulsos de raios-X com duração de femtossegundos [128], lasers de semiconductor de femtossegundos [129;130], lasers de sólitons[131-136], sólitons em lasers [137] e lasers de fibra óptica dopada [138]

Nas aplicações, descrevemos como se realizam medidas de processos ultra-rápidos, e exemplificamos com o estudo de espalhamento entre vales em  $Al_{0.52}Ga_{0.48}As$ , 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 fotoquímica em átomos e moléculas [119]. Para 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 ultra-rápidos 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.

## 5. REFERÊNCIAS

- [1] R.L.Fork, C.H.Brito Cruz, P.C.Becker, e C.V.Shank, "Compression of Optical Pulses to Six Femtoseconds by Using Cubic Phase Compensation", *Opt.Lett.*, 12, 483-485 (1987).
- [2] A.Baltuska, Z.Weil, M.S.Pshenichnikov, D.A.Wiersma, e R.Szipöcs, "All-Solid-State Cavity-Dumped Sub-5 Fs Laser," *Appl.Phys.*, B65 pp. 115-129, (1997).
- [3] Femtolasers Produktions GmbH, "Femtolasers", (1999).
- [4] C.H.Brito Cruz, R.L.Fork, W.H.Knox, e C.V.Shank, "Spectral Hole Burning in Large Molecules Probed With 10 Fs Pulses", *Chem.Phys.Lett.*, 132, 341-344 (1986).
- [5] R.A.Mathies, C.H.Brito Cruz, W.T.Pollard, e C.V.Shank, "Direct Observation of the Femtosecond Excited State Cis-Trans Isomerization in Bacteriorhodopsin", *Science*, 240, 777-779 (1988).
- [6] P.C.Becker, R.L.Fork, C.H.Brito Cruz, J.P.Gordon, e C.V.Shank, "The Optical Stark Effect in Organic Dyes Probed With Optical Pulses of Six Femtoseconds Duration", *Phys.Rev.Lett.*, 60, 2462-2464 (1988).
- [7] P.C.Becker, H.L.Fragnito, C.H.Brito Cruz, R.L.Fork, J.E.Cunningham, J.E.Henry, e C.V.Shank, "Femtosecond Photon Echoes From Band-to-Band Transitions in GaAs", *Phys.Rev.Lett.*, 61, 1647-1649 (1988).
- [8] J.Valdmanis, G.A.Mourou, e C.W.Gabel, "Subpicosecond Electrooptical Sampling", *IEEE J.Quantum Electron.*, QE-19, 664-667 (1983).
- [9] W.H.Knox, DJ.E.Henry, K.W.Goossen, K.D.Li, B.Tell, D.A.B.Miller, D.S.Chemla, A.C.Gossard, e S.Schmitt-Rink, "Femtosecond Excitonic Optoelectronics", *IEEE J.Quantum Electron.*, QE-25, 2586-2595 (1989).
- [10] W.Z.Lin, R.W.Schoenlein, J.G.Fugimoto, e E.P.Ippen, "Femtosecond Absorption Saturation Studies of Hot Carriers in GaAs and AlGaAs", *IEEE J.Quantum Electron.*, QE-24, 267-275 (1988).
- [11] P.C.Becker, H.L.Fragnito, C.H.Brito Cruz, J.Shah, R.L.Fork, J.E.Cunningham, J.E.Henry, e C.V.Shank, "Femtosecond Intervalley Scattering in GaAs", *Appl.Phys.Lett.*, 53, 2089-2090 (1988).
- [12] A.Yariv, "Q-switching and Mode-locking of Lasers", **Quantum Electronics** (New York: John Wiley and Sons, 1975) pp. 256-272.
- [13] A.E.Siegman, **Lasers**, (Stanford: University Science Books, 1987).
- [14] D.Kuizenga e A.E.Siegman, "FM and AM Modelocking of the Homogeneous Laser, Part I: Theory", *IEEE J.Quantum Electron.*, QE-6, 694-708 (1970).

- [15] G.H.C.New, "Theory of Passive Modelocking in Giant Pulse Lasers", *Proc.IEEE*, 67, 380-396 (1979).
- [16] D.E.Spence, P.N.Kean, e W.Sibbett, "60--Fsec Pulse Generation From a Self-Mode-Locked Ti:Sapphire Laser", *Opt.Lett.*, 16, 42-44 (1991).
- [17] L.Xu, G.Tempea, A.Poppe, M.Lenzner, Ch.Spielmann, F.Krausz, A.Stingl, e K.Ferencz, "High-Power Sub-10-Fs Ti:Sapphire Oscillators," *Appl.Phys.*, B65 pp. 151-159, (1997).
- [18] G.H.C.New, "Pulse Evolution in Quasi-Continuous Mode Locked Dye Lasers", *IEEE J.Quantum Electron.*, QE-10, 115-124 (1974).
- [19] G.H.C.New, "Mode Locking of Quasi-Continuous Lasers", *Opt.Commun.*, 6, 188-192 (1974).
- [20] M.Hercher, "An Analysis of Saturable Absorbers", *Appl.Opt.*, 6, 947-954 (1967).
- [21] A.Penzkofer, "Generation of Picosecond and Subpicosecond Light Pulses With Saturable Absorption", *Opto-Electron.*, 6, 87-98 (1974).
- [22] C.R.Giuliano e L.D.Hess, "Nonlinear Absorption of Light: Optical Saturation of Electronic Transitions Inorganic Molecules With High Intensity Laser Radiation", *IEEE J.Quantum Electron.*, QE-3, 358-367 (1967).
- [23] W.Rudolph e H.Weber, "Analysis of Saturable Absorbers Interacting With Gaussian Pulses", *Opt.Commun.*, 34, 491-496 (1980).
- [24] Y.R.Shen, "The Principles of Nonlinear Optics", (1984). John Wiley and Sons.
- [25] R.S.Miranda, G.R.Jacobovitz, C.H.Brito Cruz, e M.A.Scarparo, "Positive and Negative Chirping of Laser Pulses Shorter Than 100 Fsec in a Saturable Absorber", *Opt.Lett.*, 11, 224-226 (1986).
- [26] D.J.Bradley e G.H.C.New, "Ultrashort Pulse Measurements", *Proc.IEEE*, 62, 314-334 (1974).
- [27] E.P.Ippen e C.V.Shank, "Techniques of Measurement", *Ultrashort Light Pulses*, 1978, 83 (2000). Berlin, Springer Verlag.
- [28] J.A.Armstrong, "Measurement of Picosecond Laser Pulsewidths", *Appl.Phys.Lett.*, 10, 16-18 (1967).
- [29] K.L.Sala, G.A.Kenney-Wallace, e G.E.Hall, "CW Autocorrelation Measurements of Picosecond Laser Pulses", *IEEE J.Quantum Electron.*, QE-16, 990-996 (1980).
- [30] S.De Silvestri, P.Laporta, e O.Svelto, "The Role of Cavity Dispersion in Cw Mode Locked Lasers", *IEEE J.Quantum Electron.*, QE-20, 533-539 (1984).

- [31] O.E.Martinez, J.P.Gordon, e R.L.Fork, "Negative Group Velocity Dispersion Using Refraction", *JOSA*, A1, 1103-1106 (1984).
- [32] E.B.Treacy, "Optical Pulse Compression With Diffraction Gratings", *IEEE J.Quantum Electron.*, QE-5, 454-458 (1969).
- [33] R.L.Fork, O.E.Martinez, e J.P.Gordon, "Negative Group Velocity Dispersion Using Pairs of Prisms", *Appl.Opt.*, 9, 150-152 (1984).
- [34] J.Valdmanis, R.L.Fork, e 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.*, 10, 131-133 (1985).
- [35] C.H.Brito Cruz, P.C.Becker, R.L.Fork, e C.V.Shank, "Phase Correction of Femtosecond Optical Pulses Using a Combination of Prisms and Gratings", *Opt.Lett.*, 13, 123-125 (1988).
- [36] R.L.Fork, B.I.Greene, e C.V.Shank, "Generation of Optical Pulses Shorter Than 0.1 Psec by Colliding Pulse Modelocking", *Appl.Phys.Lett.*, 38, 671-672 (1981).
- [37] G.R.Jacobovitz, C.H.Brito Cruz, e M.A.Scarparo, "Pump Power and Saturable Absorber Effect on a Cpm Dye Laser", *Opt.Commun.*, 57, 133-136 (1986).
- [38] D.Kuhlke, W.Rudolph, e B.Wilhelmi, "Calculation of the Colliding Pulse Mode Locking in CW Dye Ring Lasers", *IEEE J.Quantum Electron.*, QE-19, 526-533 (1983).
- [39] C.V.Shank e E.P.Ippen, "Subpicosecond Kilowatt Pulses From a Modelocked Cw Dye Laser", *Appl.Phys.Lett.*, 24, 373-375 (1974).
- [40] R.L.Fork, C.V.Shank, C.Hirlimann, R.Yen, e W.J.Tomlinson, "Femtosecond White-Light Continuum Pulses", *Opt.Lett.*, 8, 1-3 (1983).
- [41] W.H.Knox, "Femtosecond Optical Pulse Amplification", *IEEE J.Quantum Electron.*, QE-24, 388-397 (1988).
- [42] P.W.French e J.R.Taylor, "CW Pumped Dyes Yield Ultrashort Laser Pulses", *Laser Focus World*, 25, 60 (1989).
- [43] C.K.Chan e S.O.Sari, "Tunable Dye Laser Pulse Converter for Production of Picosecond Pulses", *Appl.Phys.Lett.*, 25, 403-405 (1974).
- [44] Z.A.Yasa, "Theory of Synchronously Pumped Dye Lasers", *Appl.Phys.*, B30, 135-142 (1983).
- [45] J.Catherall, G.H.C.New, e P.Rodomore, "Approach to the Theory of Synchronous Mode Locking", *Opt.Lett.*, 7, 319-321 (1982).
- [46] A.M.Johnson e W.M.Simpson, "Tunable Femtosecond Dye Laser Synchronously Pumped by Compressed Second Harmonic of Nd:YAG", *JOSA*, B2, 619-625 (1985).

- [47] N.Sarukura, Y.Ishida, e H.Nakano, "Generation of 50-Fsec Pulses From a Pulse Compressed, Cw, Passively Mode-Locked Ti:Sapphire Laser", *Opt.Lett.*, 16, 153-155 (1991).
- [48] A.Stingl, Ch.Spielmann, T.Brabec, M.Lenzner, e F.Krausz, "Advances in Ultrafast Solid State Lasers," *Braz.J.Phys.*, 26, [2], pp. 510-515, (1996).
- [49] G.Tempea, F.Krausz, e Ch.Spielmann, "Dispersion Control Over 150 THz With Chirped Dielectric Mirrors", *IEEE J.of Selected Topics in Quantum Electron.*, 4[2], 193-196 (1998).
- [50] F.X.Kärtner, N.Matushek, T.Schibli, U.Keller, H.A.Haus, C.Heine, R.Morf, V.Scheuer, M.Tilsh, e T.Tschudi, "Design and Fabrication of Double-Chirped Mirrors", *Opt.Lett.*, 22[11], 831-833 (1997).
- [51] W.H.Knox, M.C.Dower, R.L.Fork, e C.V.Shank, "Amplified Femtosecond Optical Pulses and Continuum Generation at 5 KHz Repetition Rate", *Opt.Lett.*, 9, 552-555 (1984).
- [52] D.Nickel, D.Kuhlke, e D.von der Linde, "Multipass Dye-Cell Amplifier for High-Repetition Rate Femtosecond Optical Pulses", *Opt.Lett.*, 14, 36-39 (1989).
- [53] P.C.Becker, H.L.Fragnto, R.L.Fork, F.A.Beisser, e C.V.Shank, "Generation of Tunable 9 Femtosecond Optical Pulse in the Near Infrared", *Appl.Phys.Lett.*, 54, 411-412 (1989).
- [54] E.P.Ippen e C.V.Shank, "Subpicosecond Spectroscopy", *Picosecond Phenomena*, 103 (1978). New York, Springer Verlag.
- [55] M.C.Dower, R.L.Fork, e M.Islam, "3 MHz Amplifier for Femtosecond Optical Pulses", *Ultrafast Phenomena IV*, 27-30 (1986). New York, Springer-Verlag.
- [56] M.R.X.de Barros, "Geração de pulsos ultracurtos e estudo das relaxações rápidas em vidros dopados com CdTexS1-x." Doutorado Tese, 1991.
- [57] J.M.Halbout e D.Grischowsky, "12-Fs Ultrashort Optical Pulse Compression at a High Repetition Rate", *Appl.Phys.Lett.*, 45, 1281-1283 (1984).
- [58] J.N.Dulling III, T.Norris, T.Sizer II, P.Bado, e G.A.Mourou, "Kilohertz Synchronous Amplification of 85 Fs Optical Pulses", *JOSA*, 82, 616-618 (1985).
- [59] B.Zysset, M.J.LaGasse, J.G.Fugimoto, e J.D.Kafka, "High Repetition Rate Femtosecond Dye Amplifier Using a Laser Diode Pumped Neodymium:YAG Laser", *Appl.Phys.Lett.*, 54, 496-498 (1989).
- [60] R.L.Fork, H.Avrampoulos, H.L.Fragnto, P.C.Becker, e C.Hirlimann, "Amplification of Femtosecond Optical Pulses Using a Double Confocal Resonator", *Opt.Lett.*, 14, 1068-1070 (1989).

- [61] P.C.Becker, A.G.Prosser, T.Jedju, J.D.Kafka, e T.Baer, "High-Intensity and High-Repetition-Rate Q-Switched Diode-Pumped Nd:YLF-Pumped Femtosecond Amplifier", *Opt.Lett.*, 16, 1847-1849 (1991).
- [62] C.Rolland e P.Corkum, "Amplification of 70 Fs Pulses in a High Repetition Rate XeCl Pumped Dye Laser Amplifier", *Opt.Commun.*, 64-68 (1986).
- [63] P.Maine, D.Strickland, P.Bado, M.Pessot, e G.Mourou, "Generation of Ultrahigh Peak Power Pulses by Chirped Pulse Amplification", *IEEE J.Quantum Electron.*, 24[2], 398-403 (1988).
- [64] J.E.Murray e W.H.Lowdermilk, "Nd-YAG Regenerative Amplifier", *J.Appl.Phys.*, 51[7], 3548-3555 (1980).
- [65] W.H.Lowdermilk e J.E.Murray, "The Multipass Amplifier: Theory and Numerical Analysis", *J.Appl.Phys.*, 51[5], 2436-2444 (1980).
- [66] S.Tsuda e C.H.Brito Cruz, "Femtosecond Response Time in a Polarization Rotation Switch Using Semiconductor Doped Glasses", *Opt.Lett.*, 1596-1598 (1991).
- [67] C.H.Brito Cruz, C.L.Cesar, S.Tsuda, e A.M.de Paula, "Ultrafast Processes in Semiconductor Doped Glasses", *Appl.Surf.Sci.*, 109/110, 30-35 (1997).
- [68] A.J.Taylor, D.J.Erskine, e C.L.Tang, "Ultrafast Relaxation Dynamics of Photoexcited Carriers in GaAs and Related Compounds", *JOSA*, B2, 663-673 (1985).
- [69] Z.Vardeny e J.Tauc, "Picosecond Coherence Coupling in the Pump and Probe Technique", *Opt.Commun.*, 39, 396-400 (1981).
- [70] C.V.Shank e E.P.Ippen, "Anisotropic Absorption Saturation With Picosecond Pulses", *Appl.Phys.Lett.*, 26, 62-63 (1975).
- [71] J.L.Oudar, A.Migus, D.Hulin, G.Grillon, J.Etcheparre, e A.Antonetti, "Femtosecond Orientational Relaxation of Photoexcited Carriers in GaAs", *Phys.Rev.Lett.*, 53, 384-386 (1984).
- [72] J.L.Oudar, "Coherent Phenomena Involved in the Time Resolved Optical Kerr Effect", *IEEE J.Quantum Electron.*, QE-19, 713-718 (1983).
- [73] M.Dantus, M.J.Rosker, e A.H.Zewail, "Real Time Femtosecond Probing of Transition States in Chemical Reactions", *J.Chem.Phys.*, 87, 2395-2397 (1987).
- [74] J.L.Oudar, D.Hulin, A.Migus, A.Antonetti, e F.Alexandre, "Subpicosecond Spectral Hole Burning Due to Nonthermalized Photoexcited Carriers in GaAs", *Phys.Rev.Lett.*, 55, 2074-2077 (1985).
- [75] S.Hunshe, H.Hessel, A.Ewertz, H.Kurz, e J.H.Collet, "Spectral Hole Burning and Carrier Thermalization in GaAs at Room Temperature", *Phys.Rev.B*, 48[24], 17818-17826 (1993).

- [76] R.E.Marotti, S.Tsuda, e C.H.Brito Cruz, "Intraband Ultrafast Relaxation in CdTe Quantum Dots Dispersed in a Glass Matrix", *Braz.J.Phys.*, 26[1], 193-197 (1996).
- [77] W.H.Knox, C.Hirlimann, D.A.B.Miller, J.Shah, D.S.Chemla, e C.V.Shank, "Femtosecond Excitation of Nonthermal Carrier Populations in GaAs Quantum Wells", *Phys.Rev.Lett.*, 56[11], 1191-1193 (1986).
- [78] C.Hirlimann, J.F.Morhange, M.A.Kaneisha, A.Chevy, e C.H.Brito Cruz, "Resonant Excitonic Optical Stark Shift in Gase", *Appl.Phys.Lett.*, 55, 2307-2309 (1989).
- [79] W.H.Knox, D.S.Chemla, D.A.B.Miller, J.B.Stark, e S.Schmitt-Rink, "Femtosecond Ac Stark Effect in a Semiconductor Quantum Wells: Extreme Low and High-Intensity Limits", *Phys.Rev.Lett.*, 62[11], 1189-1191 (1989).
- [80] N.Peyghambarian, S.W.Kock, M.Lindberg, B.Fluegel, e M.Joffre, "Dynamic Stark Effect of Exciton and Continuum States in CdS", *Phys.Rev.Lett.*, 62, 1185-1188 (1989).
- [81] C.H.Brito Cruz, J.P.Gordon, P.C.Becker, R.L.Fork, e C.V.Shank, "Dynamics of Spectral Hole Burning", *IEEE J.Quantum Electron.*, QE-24, 261-266 (1988).
- [82] L.G.Rego, L.H.Andrade, e C.H.Brito Cruz, "Model Calculation of Intervalley Scattering in Indirect Gap  $\text{Al}_{0.48}\text{Ga}_{0.52}\text{As}$  Alloy", *J.Appl.Phys.*, 76, 3749-3753 (
- [83] L.H.Andrade, M.Sacilotti, e C.H.Brito Cruz, "Intervalley Scattering in Indirect Gap  $\text{Al}_{0.48}\text{Ga}_{0.52}\text{As}$  Alloy", *Sol.State Commun.*, 85, 953-955 (1993).
- [84] 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.*, 58, R1-R29 (1985).
- [85] S.Zollner, S.Gopalan, e M.Cardona, "Intervalley Deformation Potentials and Scattering Rates in Zinc Blende Semiconductors", *Appl.Phys.Lett.*, 54, 614-616 (1989).
- [86] M.Pugnet, J.Collet, e A.Cornet, "Cooling of Hot Electron-Hole Plasmas in the Presence of Screened Electron-Hole Interactions", *Sol.State Commun.*, 38, 531-536 (1981).
- [87] J.Collet, A.Cornet, M.Pugnet, e T.Amand, "Cooling of a High Density Electron-Hole Plasma", *Sol.State Commun.*, 42, 883-887 (1982).
- [88] J.Collet, T.Amand, e M.Pugnet, "Numerical Approach to Non-Equilibrium Carrier Relaxation in Picosecond and Subpicosecond Physics", *Phys.Lett.*, 96A, 368-374 (1983).
- [89] J.Collet, J.L.Oudar, e T.Amand, "Subpicosecond Plasma Dynamics and Absorption Saturation in GaAs", *Phys.Rev.B*, 34, 5443-5449 (1986).
- [90] M.A.Ousman e D.K.Ferry, "Montecarlo Investigation of the Electron-Hole Interaction Effects on the Ultrafast Relaxation of Hot Photoexcited Carriers in GaAs", *Phys.Rev.B*, 36, 6018-6032 (1987).

- [91] D.W.Bailey, C.J.Stanton, e K.Hess, "Numerical Studies of Femtosecond Carrier Dynamics in GaAs", *Phys.Rev.*, 3423-3434 (1990).
- [92] R.Luzzi, "Ultrafast Relaxation Processes in Semiconductors", *J.of Luminescence*, 30, 318-332 (1985).
- [93] C.J.Stanton e D.W.Bailey, "Rate Equations for the Study of Femtosecond Intervalley Scattering in Compound Semiconductors", *Phys.Rev.B*, 45[15], 8369-8377 (1992).
- [94] J.Ziman, "Electrons and Phonons", (1960). Oxford University Press.
- [95] R.S.Miranda, "Estudo de fenômenos ultrarápidos." Doutorado Tese, Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, 1989.
- [96] W.Fawcett, A.Boardman, e S.Swain, "Monte Carlo Determination of Electron Transport Properties in Gallium Arsenide", *J.Phys.and Chem.Solids*, 31, 1963-1990 (1970).
- [97] J.Kash, J.C.Tsang, e J.M.Hvam, "Subpicosecond Time Resolved Raman Spectroscopy of Low Phonons in GaAs", *Phys.Rev.Lett.*, 54, 2151-2154 (1985).
- [98] E.M.Conwell e M.O.Vassel, "High Field Transport in N-Type GaAs", *Phys.Rev.*, 166, 797-821 (1968).
- [99] D.W.Bailey, C.J.Stanton, K.Hess, M.J.LaGasse, e J.G.Fugimoto, "Femtosecond Studies of Intervalley Scattering in GaAs and Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As", *Solid-State Electron.*, 32, 1491-1495 (1989).
- [100] M.T.Portella, "K-Space Carrier Dynamics in GaAs", *Technical Digest in Ultrafast Phenomena*, 126-127 (1990). Washington, DC, Optical Society of America.
- [101] F.M.Matinaga, "Geração e aplicação de transientes elétricos de subpicosegundos." Doutorado Tese, Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, 1991.
- [102] T.Yajima e Y.Taira, "Spatial Optical Parametric Coupling of Picosecond Light Pulses and the Transverse Relaxation Effect in Resonant Media", *J.Phys.Soc.Japan*, 47, 1620-1626 (1979).
- [103] M.Fujiwara, R.Kuroda, e N.Nakatsuka, "Measurement of Ultrafast Dephasing Time of Cresyl Fast Violet in Cellulose by Photon Echoes With Incoherent Light", *J.Opt.Soc.Am.B*, 2, 1634-1639 (1985).
- [104] N.Morita e T.Yagima, "Ultrahigh-Time-Resolution Coherent Transient Spectroscopy With Incoherent Light", *Phys.Rev.A*, A30, 2525-2536 (1984).
- [105] T.Yajima, S. H, e Y.Ishida, "Study of Ultrafast Relaxation Processes by Resonant Rayleigh-Type Optical Mixing. II. Experiment on Dye Solutions", *Phys.Rev.A*, A17, 324-334 (1978).

- [106] L.Q.Lambert, A.Compaan, e I.D.Abella, "Effects of Nearly Degenerate States on Photon-Echo Behavior", *Phys.Rev.A*, A4, 2022-2024 (1971).
- [107] P.C.Becker, H.L.Fragnito, J.Y.Bigot, e C.V.Shank, "Femtosecond Photon Echoes From Molecules in Solution", *Phys.Rev.Lett.*, 63, 505-507 (1989).
- [108] H.L.Fragnito, J.Y.Bigot, P.C.Becker, e C.V.Shank, "Evolution of the Vibronic Absorption Spectrum in a Molecule Following Impulsive Excitation With a 6 Femtosecond Optical Pulse", *Chem.Phys.Lett.*, 160, 101-105 (1989).
- [109] J.Franck, "Elementary Processes of Photochemical Reaction", *Trans.Faraday Soc.*, 21, 536-542 (1925).
- [110] E.Condon, "A Theory of Intensity Distribution in Band Systems", *Phys.Rev.*, 28, 1182-1201 (1926).
- [111] E.Condon, "Nuclear Motions Associated With Electron Transitions in Diatomic Molecules", *Phys.Rev.*, 32, 858-872 (1928).
- [112] L.I.Schiff, "Quantum Mechanics (Third Edition)", (1968). New York, Mc Graw Hill.
- [113] S.Ruhman, "Time-Resolved Observations of Coherent Molecular Vibrational Motion and the General Occurrence of Impulsive Stimulated Scattering", *J.Chem.Phys.*, 86, 6563-6565 (1987).
- [114] W.T.Pollard, H.L.Fragnito, J.Y.Bigot, C.V.Shank, e R.A.Mathies, "Quantum Mechanical Theory for 6 Fs Dynamic Absorption Spectroscopy and Its Application to Nile Blue", *Chem.Phys.Lett.*, 168, 239-245 (1990).
- [115] M.Gruebele e A.H.Zewail, "Ultrafast Reaction Dynamics", *Physics Today*, 43, 24-33 (1990).
- [116] A.H.Zewail, "Femtochemistry: Recent Progress in Studies of Dynamics and Control of Reactions and Their Transition States," *J.Phys.Chem.*, 100, [31], pp. 12701-12724, (1996).
- [117] A.H.Zewail, "Femtochemistry: Chemical Reaction Dynamics and Their Control", *Adv.Chem.Phys.*, 101, 3-45 (1997).
- [118] M.Dantus, M.J.Rosker, e A.H.Zewail, "Femtosecond Real-Time Probing of Reactions. II. The Dissociation Reaction of ICN," *J.Chem.Phys.*, 89, [10], pp. 6128-6140, (1988).
- [119] M.J.Rosker, Marcos Dantus, e Ahmed Zewail, "Femtosecond Real-Time Probing of Reactions. I. The Technique," *J.Chem.Phys.*, 89, [10], pp. 6113-6127, (1988).
- [120] C.H.Brito Cruz e S.Tsuda, "AC Stark Shift in CdSes Doped Glasses and Spectral Relaxation in CdTe Quantum Dots", *Proceedings of OE/LASE 94*, (1994).
- [121] S.Tsuda e C.H.Brito Cruz, "Femtosecond Dynamics of the AC Stark Effect in Semiconductor Doped Glass", *Appl.Phys.Lett.*, 68, 1093-1095 (1996).

- [122] D.S.Chemla, W.H.Knox, D.A.B.Miller, S.Schmitt-Rink, J.B.Stark, e R.Zimmermann, "The Excitonic Optical Stark Effect in Semiconductor Quantum Wells Probed With Femtosecond Optical Pulses", *J.Lumin.*, 44, 233-246 (1989).
- [123] C.Eil, J.F.Miller, K.E.Sayed, e H.Haug, "Influence of Many-Body Interactions on the Excitonic Optical Stark Effect", *Phys.Rev.Lett.*, 304-307 (1989).
- [124] S.Schmitt-Rink, D.S.Chemla, e H.Haug, "Nonequilibrium Theory of the Optical Stark Effect and Spectral Hole Burning in Semiconductors", *Phys.Rev.B*, 37, 941-955 (1988).
- [125] L.M.Narducci, S.S.Mitra, R.A.Shatas, P.A.Pfeiffer, e A.Vaidyanathan, "One-Photon Keldish Absorption in Direct-Gap Semiconductors", *Phys.Rev.B*, 14[6], 2508-2513 (1976).
- [126] B.K.Ridley, ***Quantum processes in semiconductors***, (Oxford: Oxford Science Publications, 1988).
- [127] O.Madelung (eds.), Landolt-Bornstein. New Series Group III : Crystal and solid state physics, in ***Landolt-Bornstein: numerical data and functional relationships in science and technology***, 17b (Berlin: Springer Verlag, 1982).
- [128] W.P.Leemans, P.Volfbeyn, A.H.Chin, T.E.Glover, P.Balling, M.Zolotarev, K.-J.Kim, S.Chattopadhyay, e C.V.Shank, "Interaction of Relativistic Electrons With Ultrashort Laser Pulses: Generation of Femtosecond X-Rays and Microprobing of Electron Beams", *IEEE J.Quantum Electron.*, 33[11], 1925-1934 (1997).
- [129] Y.K.Chen, M.C.Wu, T.Tanbun-Ek, R.A.Logan, e M.A.Chin, "Subpicosecond Monolithic Colliding-Pulse Mode-Locked Multiple Quantum Well Lasers", *Appl.Phys.Lett.*, 58, 1253-1255 (1991).
- [130] C.F.Lin e C.L.Tang, "Colliding Pulse Mode-Locking of a Semiconductor Laser in an External Ring Cavity", *Appl.Phys.Lett.*, 62, 1053-1055 (1993).
- [131] F.M.Mitshke e L.F.Mollenauer, "Ultrashort Pulses From the Soliton Laser," *Opt.Lett.*, 12, [6], pp. 407-409, (1987).
- [132] F.M.Mitshke e L.F.Mollenauer, "Stabilizing the Soliton Laser," *IEEE J.Quantum Electron.*, 22, [12], pp. 2242-2250, (1986).
- [133] L.F.Mollenauer, "Solitons in Optical Fibers and the Soliton Laser", *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 315[1533], 437-450 (1985).
- [134] L.F.Mollenauer e R.H.Stolen, "The Soliton Laser", *JOSA B*, 1[3], 444-445 (1984).
- [135] L.F.Mollenauer e R.H.Stolen, "The Soliton Laser", *Opt.Lett.*, 9[1], 13-15 (1984).

- [136] A.S.Gouveia-Neto, A.S.L.Gomes, e J.R.Taylor, "Generation of 33 Fs Pulses at 1,32  $\mu\text{m}$  Through a High Order Soliton Effect in a Single Mode Optical Fiber", *Opt.Lett.*, 12, 395-397 (1987).
  
- [137] F.Salin, P.Grangier, G.Roger, e A.Brun, "Observation of High Order Solitons Directly Produced by a Femtosecond Ring Laser", *Phys.Rev.Lett.*, 56, 1132-1135 (1986).
  
- [138] M.Nakazawa, E.Yoshida, e Y.Kimura, "Generation of 98 Fs Optical Pulses Directly From an Erbium-Doped Fibre Ring Laser at 1.57  $\mu\text{m}$ ", *Electron.Lett.*, 29, 63-65 (1993).