AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Geração de harmônicos perturbativos por pulsos laser ultracurtos em gases nobres

Armando Valter Felicio Zuffi

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientador:
Prof. Dr. Ricardo Elgul Samad**

**São Paulo
2018**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

Geração de harmônicos perturbativos por pulsos laser ultracurtos em gases nobres

Armando Valter Felício Zuffi

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientador:
Prof. Dr. Ricardo Elgul Samad

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2018

Aos meus pais, por todo seu amor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço,

Ao *Prof. Dr. Ricardo Elgul Samad* pela orientação, paciência, confiança e amizade nestes anos de convivência. Tornando-se, para mim, uma grande referência de pesquisador ético devoto à ciência.

À *CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior* – pela bolsa de mestrado a mim concedida.

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

Aos *Profs. Drs. Lino Misoguti e Edilson Lucena Falcão Filho*, pelos esclarecimentos e ideias durante a defesa deste mestrado. Sendo fundamentais em melhorar a elaboração deste texto.

Ao *Prof. Dr. Nilson Vieira Dias Júnior*, pela orientação intelectual e amizade. Sendo ele o meu primeiro contato com o *CLA* e, graças à sua indicação, pude entrar em contato com o *Prof. Dr. Ricardo*.

Ao *Prof. Dr. Alexandre Ferreira Ramos* pelo apoio e amizade. Sendo ele uma das pessoas que motivou-me a buscar no *CLA* a área de conhecimento desejada para a realização do meu mestrado.

Aos *Profs. Drs. Denise Maria Zezell, Eduardo Landulfo, Marcus Paulo Raele, Martha Simões Ribeiro, Niklaus Ursus Wetter, Sonia Licia Baldochi e Wagner de Rossi* do *CLA - Centro de Lasers e Aplicações* - pela ajuda ao decorrer deste trabalho.

Aos técnicos, *Tort* pela ajuda com a parte eletrônica, *Scapin* pela ajuda com manuseio de reagentes químicos e ao *Marcão e Paulinho*, pela confecção de peças.

À *Sueli* pelo apoio na secretaria, a *Dona Marta* pela confecção do café matinal – componente auxiliar na realização deste trabalho – e aos funcionários terceirizados responsáveis pela limpeza e manutenção do *CLA*.

Aos bolsistas e ex-bolsistas do *CLA*: *Alexander, Allan, Amauri, Bruno, Camila, Carol, Cássia, Cássio, Diego, Fábio, Fernanda, Fernando, Gilberto, Gregori, Henrique, João, Jonatan, Marcelo, Marcia, Marcio, Merilyn, Noé, Priscila, Puig, Saulo e Tania, Tiago* pela amizade, discussões e apoio nestes anos. Um agradecimento especial à *Ma. Andreia de Araújo Almeida* pela amizade, apoio e cooperação na realização da parte experimental deste trabalho.

Aos amigos que conheci no *CRUSP – Conjunto Residencial da USP* - e em São Paulo pelo amparo, união e aos momentos de descontração nos finais de semana: *Bruno (Lilica), Bruno, Danyllo, Flaubert, Livia, Lucas Fialho, Passe, Leandro, Marcos (Gaúcho), Paulo, Sandro, Tiago e Wagner*. Agradecimentos especiais para *Gabriele Franco* - companheira durante grande parte do mestrado.

Aos amigos que fiz durante o *XII Simpósio de Lasers e Aplicações*, primeiro evento acadêmico que apresentei um trabalho. Agradeço especialmente ao *OSA Student Chapter UFPE* pelo apoio na participação no evento e aos participantes: *Alexandre (UFPE), André (UFPE), Eduardo (IFUSP), Fernanda (UFAL), Gilberto (UFMG), Linda (UFPE), Lucas (UFPI), Marcia (UFPE), Rodrigo (UFPE), Shamaila (UNICAMP)*.

Ao *IFSC – Instituto de Física de São Carlos* – pela minha formação como Bacharel em Física.

Aos professores que me acompanharam durante graduação e mestrado e proporcionar-me, além do conhecimento científico, a manifestação de caráter e afetividade com relação à educação. Agradeço especialmente ao *Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça* pela orientação na iniciação científica, amizade e dedicação, sendo ele responsável por grande parte de meu arcabouço teórico em óptica e fotônica.

Aos amigos do Grupo de Fotônica e do IFSC: *André, Marcão, Daniel Corrêa, Gustavo, Juliana, Natália, Renato, Sebastião, Tiago, Alex, Cleverson (Besouro), Fernando (DeChico), Fernando (Alemão), Felipe (Febem), Geisiane, Guilherme, Jhonas (Brothers), Lídia, Luiz (Minduim), Mateus (Novinho), Rodriguinho e Salvio*. Um agradecimento especial ao *Jonathas* e ao *Emerson* pela ajuda e ideias na realização deste trabalho.

Aos amigos do alojamento da *USP* de São Carlos por serem minha segunda família estando sempre ao meu lado nos momentos felizes e difíceis, dando-me o estímulo necessário para seguir adiante no curso de física. Agradecimentos especiais para: *Álvaro (Mega), Anderson, Caio (Asterisco), Fernando (Maludo), Fernanda, Flávio, Giovanni (Texugo), Guilherme (Nardone), Ivan (POV), Jéssica, Marcus, Marlon (Melado), Mirian, Natan, Paulo (Espeto), Raul, Vinicius (Ney), Waldes, Willian (Empada) e Will*.

Aos meus pais, *Wagner* e *Susi*, por todo carinho, dedicação e educação oferecida e que, mesmo compreendendo pouco a dinâmica da academia ou as dimensões da minha área de pesquisa, por amor, nunca me negaram qualquer tipo de auxílio que estivesse em seu alcance, fornecendo-me ingredientes essenciais para minha formação pessoal e

profissional. Aos meus irmãos, *Amanda* e *Wagner (Junior)* que, pela ótima relação que criamos, sempre acreditaram e me apoiaram nas mais diversas situações.

À toda minha família, que sempre me recebeu com muito carinho nos meus retornos à São Joaquim da Barra. Um agradecimento especial a minha avó *Maria*, já falecida, e minha tia *Neusa* pelo enorme apoio dado durante os anos iniciais da graduação em física.

Às amizades consolidadas em São Joaquim da Barra e região que me acompanham até hoje: *Cesar Henrique, Francis, Gabriel, Glauco, Joaquim, Jefferson (Veio), Jorge, José Lucas, Julio, Leonardo (Mestre), Larissa, Luan, Marco Aurélio (Primo), Mateus Verdú, Renan, Renata, Vinicius (Panda)*.

Por fim, a todos que contribuíram, diretamente ou indiretamente, para o desenvolvimento deste trabalho.

"Vi veri veniversum vivus vici"

("pelo poder da verdade, eu, enquanto vivo, conquistei o universo")

Originalmente em "*The Tragical History of Doctor Faustus*" de **Christopher Marlowe**

RESUMO

ZUFFI, A. V. F. Geração de harmônicos perturbativos por pulsos laser ultracurtos em gases nobres. 2018. 118 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

Neste trabalho foi estudada a geração de harmônicos perturbativos por pulsos laser ultracurtos em bicos de gás no vácuo. Os harmônicos foram gerados nas regiões espectrais do UV e VUV e sua geração ocorreu em fluxo de gases nobres. Esta técnica possibilita a produção de luz coerente numa região espectral de interesse considerável para várias aplicações, tais como a espectroscopia resolvida no tempo.

Para a geração dos harmônicos foi utilizado um sistema laser amplificado de Ti:Safira que produz pulsos de 25 fs, centrados em 785 nm, a 4 kHz. Estes pulsos ultracurtos são injetados em uma câmara de vácuo, onde são focalizados em um bico de gás. Os harmônicos são selecionados por um monocromador e têm a sua intensidade medida por um cintilador e uma fotomultiplicadora.

Buscamos abranger uma visão geral sobre a geração de harmônicos perturbativos em gases, com o objetivo de consolidar um conhecimento teórico e experimental no laboratório. Confeccionamos e comparamos o desempenho de dois sistemas distintos de injeção de gás, o bico metálico e o bico de vidro, que são dispositivos pouco explorados na literatura. Os melhores resultados foram obtidos com o bico de vidro.

Pudemos estimar a eficiência de geração dos harmônicos do ponto de vista das propriedades microscópicas e macroscópicas de geração, e foi verificada a conversão de energia do feixe fundamental para a geração dos harmônicos, plasma e outros fenômenos não-lineares em argônio. Geramos até o 9º harmônico em argônio, atingindo a região de 85 nm.

Foi estudado o casamento de fase e a dependência da eficiência de geração dos harmônicos com a pressão do gás, potência média do laser, *chirp* e a posição do foco para o 3º, 5º e 7º harmônicos. Com a variação dos parâmetros, observou-se que é possível sintonizar os harmônicos, e que sua geração compete com outros fenômenos, como a ionização do gás. Adicionalmente, foi observada uma queda da eficiência de geração para altas intensidades, que foi associada à depleção do 1º elétron de valência dos átomos do gás, reduzindo a quantidade de centros geradores dos harmônicos.

Além do argônio, foram realizadas medidas em hélio, neônio e criptônio, visando estudar como a eficiência de geração dos harmônicos depende das propriedades eletrônicas do gás. Adicionalmente, esses resultados corroboraram a hipótese da depleção dos elétrons de valência.

Palavras-chave: Geração de harmônicos. Pulsos de femtossegundos. Óptica não-linear.

ABSTRACT

ZUFFI, A. V. F. Perturbative harmonics generation by ultrashort laser pulses in noble gas. 2018. 118 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

In this work the generation of perturbative harmonics by ultrashort laser pulses in gas nozzles in vacuum was studied. The harmonics were generated in the UV and VUV regions and the frequency conversion occurred in flowing gas. This technique ensures the generation of coherent light in a spectral region of interest for various applications, such as ultrafast time-resolved spectroscopy.

For the harmonics generation an amplified Ti:Shapphire laser system was used, generating 25 fs pulses, centered at 785 nm, at 4 kHz. These ultrashort pulses are injected into a vacuum chamber, where they are focused on a gas nozzle. The harmonics are selected by a monochromator and their intensity is measured by a scintillator and photomultiplier.

We have sought to comprise an overview of the generation of perturbative harmonics in gases, in order to consolidate a theoretical and experimental knowledge in the laboratory. Two distinct gas injection systems were manufactured and had their performances compared, a metallic and a gas nozzle, devices that are poorly explored in literature. The best results were obtained with the glass nozzle.

We could estimate the harmonics generation efficiency in argon from the point of view of their macroscopic and microscopic generation properties, and the energy conversion from the fundamental beam to the harmonics was verified, along with plasma creation and other nonlinear phenomena. We generated up to the 9th harmonic in argon, reaching the 85 nm.

We studied the phase matching and the dependence of the harmonics generation efficiency with the gas pressure, laser average power, chirp and focus position for the 3rd, 5th and 7th harmonics. By varying the parameters, we observed that it is possible to tune the harmonics wavelengths, and that their generation competes with other nonlinear phenomena, such as the gas ionization. Additionally, a drop in the generation efficiency was observed at high intensities, which was associated to the depletion of the first valence electron in the gas atoms, decreasing the number of harmonic generating centers.

In addition to argon, measurements were performed in helium, neon and krypton, aiming to study how the harmonic generation efficiency depends on the electronic properties of the gas. Additionally, these results corroborated the hypothesis of the valence electron depletion.

Keywords: Harmonic generation. Femtosecond pulses. Nonlinear Optics.

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Produto Tempo-Largura de Banda para vários pulsos, calculados para as larguras temporal e espectral relacionadas por transformada de Fourier.	58
Tabela 3.2 – Fator de proporcionalidade entre a largura do traço de autocorrelação e a duração do pulso, para diversos perfis temporais.....	68
Tabela 5.1 – Gases Nobres com suas respectivas energias de ionização e máximo harmônico perturbativo que pode ser gerado.	95
Tabela 5.2 – Posições dos centros de massa espectrais e larguras de banda teóricas e medidas para os harmônicos em argônio. Os erros foram estimados a partir de ajustes gaussianos por mínimos quadrados.	96
Tabela 5.3 – Posições do centro de massa, índices de refração por unidade de pressão em argônio, e comprimentos de coerência na geração do 3º, 5º e 7º harmônicos em argônio.	100
Tabela 5.4 – Parâmetros da função de ajuste na análise da dependência dos 3º harmônico com a potência do laser com pulsos com duração de 25, 48 e 78 fs para o criptônio, argônio, neônio e hélio.	114
Tabela 5.5 – 1ª e 2ª energias de ionização para o criptônio, argônio, neônio e hélio...	115
Tabela 5.6 – Parâmetros da função de ajuste na análise da dependência dos 5º harmônico com a potência do laser com pulsos com duração de 25, 40 e 48 fs para o criptônio, argônio, neônio e hélio.	118

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Digrama de energia da geração de (a) segundo e (b) terceiro harmônico em meio não-linear arbitrário. As linhas pontilhadas indicam os níveis virtuais envolvidos nos processos.	32
Figura 3.2 – Perfis de amplitude gaussiana do campo (azul) e de intensidade (vermelho) normalizados. Note que o raio do feixe $w(z)$, que será discutido adiante, corresponde ao valor onde a intensidade cai a $1/e^2$ de seu máximo.	38
Figura 3.3 – Parâmetros do feixe gaussiano. As frentes de onda são dadas por $R(z)$. Na origem a frente de onda é plana, enquanto para demais posições é esférica. As linhas em vermelho representam a variação do raio do feixe com a propagação, onde $w(0) = w_0$ e $w(z_R) = \sqrt{2}w_0$	39
Figura 3.4 – Intensidade das frentes de onda de um feixe gaussiano em torno do foco. 40	
Figura 3.5 – Dependência da intensidade do harmônico gerado com o casamento de fase.	44
Figura 3.6 – Ilustração da construção do campo do harmônico pela adição coerente dos campos gerados ao longo do meio não-linear na condição de casamento de fase.	44
Figura 3.7 – Intensidade normalizada do novo campo gerado em função do comprimento de interação para diferentes valores de Δk	45
Figura 3.8 – Variação do índice de refração por unidade de pressão (em atm) com a frequência em gases próximo da ressonância (borda de absorção).	48
Figura 3.9 – Variação da fase de Gouy próximo ao foco para os feixes fundamental, e do 3º e 5º harmônico.	51
Figura 3.10 – Comparação da variação do sinal de amplitude do campo harmônico gerado em três diferentes regimes: (a) condição de casamento de fase, (b) condição de quase casamento de fase e (c) longe do casamento de fase.	54
Figura 3.11 – Efeito do número de modos acoplados na duração e intensidade do pulso para valores de $N = 10$ e $N = 100$ modos travados.	56
Figura 3.12 – 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.	57
Figura 3.13 – Esquema do travamento de modos por efeito lente Kerr (<i>KLM</i>). O pulso com maior intensidade é mais focalizado e sofre menos perdas na íris, sendo selecionado pelo ressonador.	59

Figura 3.14 – Representação temporal do campo de um pulso gaussiano cuja a fase possui uma dependência quadrática no tempo (<i>chirp</i>).....	63
Figura 3.15 – Efeito no perfil temporal de um pulso ultracurto propagado devido a cada um dos termos da expansão de Taylor do vetor de onda.....	64
Figura 3.16 – Sequência de prismas para a compensação de dispersão do pulso. Variando a posição do micrômetro, translada-se um par de prismas.	65
Figura 3.17 – Arranjo experimental da autocorrelação por segundo harmônico.	66
Figura 3.18 – Intensidade do segundo harmônico gerado em função da sobreposição dos pulsos ultracurtos.	66
Figura 3.19 – Traço de autocorrelação interferométrica de um pulso com duração de 6 fs.	67
Figura 3.20 – Arranjo experimental da técnica FROG por segundo harmônico.	69
Figura 3.21 – Fração de ionização em função do tempo para um pulso laser de ~50 fs com <i>chirp</i> linear positivo.....	70
Figura 3.22 – Variação da frequência devido ao efeito Kerr ao longo de um pulso de luz (vermelho). O perfil temporal do pulso aparece em azul. O tempo $t = 0$ corresponde ao pico do pulso.....	76
Figura 3.23 – Simulação de campo elétrico do pulso em função do tempo se propagando em uma fibra óptica (meio não-linear): a) na entrada da fibra. b) na saída da fibra.	77
Figura 4.1 – Sistema laser amplificado de Ti:Safira (25 fs, 800 μ J, 4 kHz), contendo: o oscilador principal (<i>Raibow</i>) e seu laser de bombeio (<i>Verdi -V6</i>), o amplificador (<i>Femtopower</i>) e seu bombeio (<i>DM30-527</i>). Em a) está ilustrado o esquema experimental e b) uma foto do arranjo experimental.....	79
Figura 4.2 – (a) largura de banda e (b) largura temporal dos pulsos gerados no amplificador.....	79
Figura 4.3 – Geometria do arranjo de prismas e <i>chirps</i> para a) $D_2 < 0$, b) $D_2 = 0$ e c) $D_2 > 0$	80
Figura 4.4 – Dependência da duração do pulso laser com o <i>chirp</i> , representado por D_2 e controlado pela posição do micrômetro do par de prismas do compressor de pulsos....	81
Figura 4.5 – (a) espectrograma do pulso em $D_2 = 0$, a partir do qual foram recuperados os perfis (b) temporal e (c) espectral do laser (em azul) com suas respectivas fases (em vermelho).....	82
Figura 4.6 – a) Esquema do arranjo experimental para geração dos harmônicos. A linha vermelha representa o trajeto do feixe laser até a geração dos harmônicos, no nozzle, e a	

linha roxa o trajeto dos harmônicos até à <i>PMT</i> . b) Câmara de vácuo à direita e o monocromador (azul) à esquerda, com a linha do feixe conectando-os. Uma das bombas de vácuo pode ser vista (vermelha).	83
Figura 4.7 – Interior da câmara de geração dos harmônicos. O <i>nozzle</i> aparece em destaque, ao fim da linha vermelha (feixe laser) e início da linha roxa (harmônicos). Os harmônicos gerados no <i>nozzle</i> passam por uma fenda e dirigem-se ao monocromador. No interior da câmara há o acesso de gás ao bico, vários suportes ópticos e transladores para vácuo, assim com os cabos de controle que se conectam ao exterior por meio de <i>feedthroughs</i>	84
Figura 4.8 – a) Esquema da geometria de geração de harmônicos por pulsos ultracurtos em bico de gás (<i>nozzle</i>). b) Interação do laser com o argônio em um <i>nozzle</i> metálico. A luz é devida à emissão do plasma de argônio.	84
Figura 4.9 – Imagem do foco do laser, a cintura do feixe nas coordenadas x e y é cerca de 35 μm . Medida obtida por uma CCD com pixel de $6.7 \times 6.7 \mu\text{m}^2$	85
Figura 4.10 – Sistema de microusinagem contendo goniômetro acoplado ao translador xyz e a lente de 7.5 cm de foco.	86
Figura 5.1 – a) e b) <i>Nozzle</i> metálico. c) Câmara de vácuo aberta com o <i>nozzle</i> metálico destacado em vermelho.	88
Figura 5.2 – Furo do laser do <i>nozzle</i> metálico. Este furo foi alargado pelo laser durante a geração de harmônicos, resultando no descarte deste <i>nozzle</i>	89
Figura 5.3 – a) capilar de vidro antes de ser usinado. b) testes para a geometria das cavidades. A cavidade superior tem as áreas dos quadrados reduzidas ao longo da microusinagem, e as inferiores têm a mesma área para cada passagem do laser. As cavidades inferiores diferem pela quantidade de passagens do laser na escavação.	91
Figura 5.4 – a) interior da câmara de vácuo contento o translador xyz, suporte para espelho com o <i>nozzle</i> e o <i>nozzle</i> de vidro conectado à sistema de injeção de gás. b) <i>nozzle</i> de vidro sendo furado pelo laser. Nota-se a presença de plasma formado na atmosfera. ...	92
Figura 5.5 – a) <i>nozzle</i> logo após ser furado onde, pode-se notar que o furo do laser tem cerca de 0.14 mm de diâmetro é é pequeno quando comparado a área do quadrado mais interno, $1.4 \times 1.4 \text{ mm}^2$. b) <i>nozzle</i> com cerca de 5 meses de uso, o diâmetro do furo tem aproximadamente 0.37 mm.	92
Figura 5.6 – Espectro do laser após a injeção na câmara de vácuo para pulsos com $D_2 = 0$ em contraste com o espectro do laser antes da injeção na câmara.	93

Figura 5.7 – Espectro dos harmônicos perturbativos gerados em argônio. As linhas vermelhas marcam as posições teóricas dos harmônicos.	94
Figura 5.8 – Medida do 9º harmônico gerado em argônio. A linha vermelha marca a sua posição teórica.	95
Figura 5.9 – Espectros dos do (a) 3º, (b) 5º, (c) 7º e (d) 9º harmônicos. Cada espectro apresenta a posição do seu centro de massa (linha vermelha tracejada) e sua largura de banda (FWHM).	96
Figura 5.10 – Razão da energia do pulso laser transmitida pelo <i>nozzle</i> com gás pela sem gás em função da potência do feixe incidente para diferentes valores de D_2	98
Figura 5.11 – Pulsos do laser recuperados medidos no FROG em $D_2 = -1.5$ e $D_2 = 1.5$ (posições simétricas à $D_2 = 0$).	99
Figura 5.12 – Dependência da intensidade do 3º, 5º e 7º harmônicos com o comprimento de interação. Nas linhas sólidas o comprimento de interação se limita as dimensões do <i>nozzle</i> (2.7 mm) e nas linhas tracejadas, ele é se estende infinitamente.	101
Figura 5.13 – Dependência do espectro do 3º harmônico com a potência média do laser.	102
Figura 5.14 – Dependência do centro de massa do espectro (vermelho) e área do espectro (azul) do 3º, 5º e 7º harmônicos com a potência média do laser.	102
Figura 5.15 – Espectro de geração do 3º, 5º e 7º harmonicos em 0.7 W e 1.3 W de potência média do laser.	104
Figura 5.16 – Análise da ordem do processo não-linear na geração do 3º, 5º e 7º harmônicos.	105
Figura 5.17 – Dependência do centro de massa do espectro (dados em vermelho) e area do espectro (dados em azul) do 3º, 5º e 7º harmônico com a pressão no interior do <i>nozzle</i>	105
Figura 5.18 – Dependência do 3º harmônico com a D_2 para diferentes potências médias do laser.	106
Figura 5.19 – Dependência do 5º harmônico com a D_2 para diferentes potências médias do laser.	107
Figura 5.20 – Dependência do 7º harmônico com a D_2 para diferentes potências médias do laser.	108
Figura 5.21 – Dependência dos picos de eficiência em relação à D_2 com a potência do laser para o 3º, 5º e 7º harmônico.	108

Figura 5.22 – Perfis temporais recuperados para pulsos com $D_2 < 0$. (a) pulsos com amplitude normalizada (b) pulsos normalizados pela sua energia (area do pulso), com perfil mais próximo do real.	109
Figura 5.23 - Perfis temporais recuperados para pulsos com $D_2 > 0$. (a) pulsos com amplitude normalizada (b) pulsos normalizados pela sua energia.	110
Figura 5.24 – Esquema ilustrativo da variação da posição do foco. Para as posições negativas o foco está antes do <i>nozzle</i> e para posições positiva está à frente do <i>nozzle</i>	111
Figura 5.25 – Dependência do centro de massa do espectro (vermelho) e área do espectro (azul) do 3º com a posição do foco em $D_2 = -1.5$ e 1.5	111
Figura 5.26 – Dependência do 3º harmônico para diferentes larguras temporais e gases com a potência do laser.	113
Figura 5.27 – Coeficiente <i>Amp</i> do ajuste do 3º harmônico, em função da energia de ionização para o Kr, Ar, Ne e He e para diferentes durações de pulso (25, 48 e 78 fs).	116
Figura 5.28 – Dependência do 5º harmônico de diferentes D_2 e gases com a potência do laser.....	117
Figura 5.29 – Coeficiente <i>Amp</i> do ajuste do 5º harmônico, em função da energia de ionização para o Kr, Ar, Ne e He e para diferentes durações de pulso (25, 40 e 48 fs).	118

LISTA DE CONSTANTES, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Constantes

a_0	raio de Bohr $5.2917721 \times 10^{-11}$ m	m_e	massa do elétron $9.1093836 \times 10^{-31}$ kg
c	velocidade da luz no vácuo 299792458 m/s	r_e	raio clássico do elétron $2.8179403 \times 10^{-15}$ m
e	carga do elétron $1.6021766 \times 10^{-19}$ C	ϵ_0	permissividade do vácuo $8.8541878 \times 10^{-12}$ F/m
k_B	constante de Boltzmann $1.3806485 \times 10^{-23}$ J/K	μ_0	permeabilidade do vácuo 1.2566371×10^{-6} N/A ²

Símbolos

No texto aparecem alguns símbolos desta lista com índices adicionais. Normalmente estes índices se referem os campos envolvidos no processo de geração dos harmônicos. Convencionou-se neste trabalho o uso de $q = 0$ para o campo fundamental do laser (com frequência ω_0) e $q = 1, 2, 3, \dots$ para os campos com frequências $q\omega_0$.

A	amplitude do campo óptico	E_{signal}	sinal gerado pelo processo não-linear no FROG
$\mathcal{A}$	amplitude do campo óptico no centro da gaussiana	$\mathcal{E}_0$	energia de pulso
Amp	amplitude para uma função de ajuste	$g(t - \tau)$	função janela temporal
B	campo de indução magnética	$G^{(2)}$	função de autocorrelação de segunda ordem
b	parâmetro confocal	H	campo magnético
D	campo de deslocamento elétrico	I	intensidade do campo eletromagnético
D_2	dispersão de segunda ordem resultante	I_{FROG}	traço FROG
E	campo elétrico; campo elétrico incidente	I_0	intensidade de pico
$E(t)$	campo elétrico resultante do ressonador	I_p	energia de ionização

I_H	intensidade do harmônico/ densidade de corrente devido aos portadores livres	T	temperatura
k	vetor de onda	T_0	período óptico
L	comprimento de interação	T_c	período do pulso no ressonador
L_c	comprimento de coerência	t	tempo
ℓ	comprimento do ressonador	v	velocidade da luz no meio
M	magnetização do meio	v_ϕ	velocidade de fase
M^2	fator de qualidade do feixe laser	v_g	velocidade de grupo
m	ordem do processo multifotônico de ionização	w_0	cintura do feixe gaussiano
N	número de modos no ressonador, número de átomos no gás	$w(z)$	raio do feixe gaussiano na posição longitudinal z
N_e	densidade de elétrons livres do meio	x, y	coordenadas transversais
N_{crit}	densidade crítica de elétrons livres no meio	z	coordenada longitudinal
N_a	densidade de átomos do gás	z_R	comprimento de Rayleigh
N_{atm}	densidade de átomos por unidade de pressão	z_e	posição correspondente a entrada no meio não-linear
n	índice de refração; expoente de uma função de ajuste exponencial	Γ	fator de forma de um pulso com perfil temporal gaussiano
n_2	índice de refração não-linear	$\gamma(z)$	fator de forma de um pulso gaussiano
n_p	índice de refração do plasma	Δk_q	desbalanço de fase
P	polarização do meio	$\Delta\delta$	diferença entre índice de refração do feixe fundamental e harmônico por unidade de pressão
p	pressão do gás em atm	$\Delta\nu_0$	largura de banda do meio laser no domínio das frequências
P_L	potência média do laser	$\Delta\omega$	largura de banda
q	ordem do processo não-linear, ordem do harmônico	$\Delta\nu$	largura de banda do meio laser no domínio de frequência angular
$R(z)$	raio de curvatura do feixe gaussiano	δ	índice de refração por unidade de pressão
r	coordenada radial	$\delta\omega$	desvio percentual da frequência
		ϵ	constante dielétrica

η	fração de ionização do gás	ν_m	frequências do m-ésimo modo no ressonador
θ	coordenada angular; ângulo de divergência	ν_c	frequência característica do ressonador
λ	comprimento de onda	Φ	fase do campo elétrico do feixe
λ_{CM}	posição do centro de massa do espectro	$\phi_m(t)$	fase arbitrária do m-ésimo modo do ressonador
ρ	densidade de portadores livres	$\varphi(z)$	fase de Gouy
Σ_g^E	espectrograma do pulso	$\chi^{(q)}$	susceptibilidade elétrica do meio de ordem q
σ_I	seção de choque de ionização	ω_0	frequência do campo incidente; frequência central do pulso laser
τ	atraso relativo entre os pulsos ultracurtos	ω_c	frequência angular característica do ressonador
τ_{AC}	traço de autocorrelação	$\omega(t)$	frequência instantânea
τ_p	largura temporal (FWHM) do pulso	ω_p	frequência de plasma
τ_{rec}	tempo de recombinação dos elétrons com os íons		

Abreviaturas

CW	<i>continuous wave</i> – regime contínuo	QPM	<i>quasi phase matching</i> – quase casamento de fase.
CNTP	condições normais de temperatura e pressão	SPM	<i>self-phase modulation</i> – automodulação de fase
EUV	<i>extreme ultravioleta</i> – ultravioleta extremo (10-121 nm)	SVEA	<i>slowly varying envelope approximation</i> – aproximação de envelope variando lentamente
FWHM	<i>full width at half maximum</i> – largura total à meia altura	TBP	<i>time-bandwidth product</i> – produto tempo-largura de banda
HHG	<i>high harmonic generation</i> – geração de altos harmônicos	TDL	<i>times diffraction limit</i> – número de vezes que supera o limite de difração
KLM	<i>Kerr lens mode-locking</i> – travamento de modos por lente Kerr	TEM _{mn}	tansversal elétrico-magnético de ordem mn
PMT	<i>photomultiplier tube</i> – fotomultiplicadora		

UV *ultraviolet* – radiação
ultravioleta (10-400 nm)

VUV *vacuum ultraviolet* – ultravioleta
de vácuo (10-200 nm)

XUV *soft x-rays* – raio-x mole (0.1-
10 nm)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	24
2	OBJETIVOS.....	27
3	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	29
3.1	Óptica não-linear.....	29
3.2	Propagação de ondas eletromagnéticas em meios materiais.....	32
3.3	Feixes gaussianos.....	37
3.4	Geração dos harmônicos com feixes gaussianos focalizados.....	41
3.5	Geração de harmônicos perturbativos em gases nobres	45
3.5.1	Dispersão do gás neutro.....	47
3.5.2	Dispersão do plasma.....	48
3.5.3	Dispersão geométrica	51
3.6	Pulsos Ultracurtos	54
3.6.1	Travamento de modos	54
3.6.2	Propagação do pulso em meios transparentes	59
3.6.3	Compensação de atraso por par de prismas.....	64
3.7	Medição de pulsos ultracurtos	65
3.7.1	Autocorrelação por geração de segundo harmônico.....	65
3.7.2	Técnica FROG.....	68
3.8	Interação de pulsos ultracurtos com o plasma	69
3.9	<i>Blueshift</i> do plasma.....	71
3.10	Automodulação de fase	73
4	METODOLOGIA.....	78
4.1	Sistema laser amplificado de Ti:Safira	78
4.2	Arranjo experimental para a geração dos harmônicos.....	82
4.3	Arranjo experimental para microusinagem.....	85
5	RESULTADOS	87

5.1	Geração de harmônicos em diferentes <i>nozzles</i>	87
5.1.1	Nozzle metálico	87
5.1.2	Nozzle de vidro.....	89
5.2	Caracterização espectral dos harmônicos perturbativos em argônio	93
5.3	Eficiência de conversão de energia na geração dos harmônicos perturbativos em argônio	97
5.4	Dependência dos harmônicos perturbativos com parâmetros relacionados ao casamento de fase	99
5.4.1	Dependência com a potência do laser.....	101
5.4.2	Dependência com a Pressão	105
5.4.3	Dependência com a dispersão de 2 ^a ordem	106
5.4.4	Dependência com a posição do foco do laser.....	110
5.5	Dependência dos harmônicos perturbativos com a potência do laser em diferentes gases.....	112
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	120
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	122

I INTRODUÇÃO

Em 1961 Peter Franken e colaboradores na Universidade de Michigan demonstraram pela primeira vez a geração do 2º harmônico focalizando um laser pulsado de rubi em um cristal de quartzo^[1]. Desde então, a conversão de frequência usando processos ópticos não-lineares vem sendo estudada do ponto de vista dos conceitos fundamentais e de novas aplicações. Na década de 70, com o surgimento de lasers de pulsos ultracurtos^[2; 3] (<1 ps), os fenômenos ópticos não-lineares passaram a ser rotineiramente observados em decorrência das altas intensidades alcançadas pelos pulsos ultracurtos, o que maximizou a ocorrência dos processos de conversão de frequências^[4].

Dentre as possíveis aplicações dos pulsos laser ultracurtos, pode ser destacada a geração de novas frequências, que consiste em converter uma fração da energia de um pulso laser em uma ou mais frequências distintas da inicial.

A geração de harmônicos é um fenômeno presente na óptica não-linear que se manifesta de forma significativa em intensidades acima de alguns GW/cm²^[5]. Próximo deste limiar, a geração de harmônicos ocorre exclusivamente no regime da óptica não-linear perturbativa, e à medida que a intensidade aumenta pode-se sair do regime perturbativo, porém a geração provém de elétrons ligados aos átomos enquanto não houver ionizações. Para intensidades superiores às ionizantes (~100 GW/cm²), a geração de harmônicos em estados ligados passa a competir com outros fenômenos de conversão de frequência, como a geração de altos harmônicos^[6; 7] (*High Harmonic Generation* – HHG), processo que não será abordado neste trabalho.

Historicamente, a geração de harmônicos em gases foi demonstrada pela primeira vez em 1967 por Geoff New e colaboradores na Universidade de Oxford, que observaram a geração do 3º harmônico em hélio, neônio, argônio, criptônio e xenônio utilizando um laser pulsado de rubi^[8]. Devido à baixa eficiência de conversão de frequência em gases frente aos sólidos^[5], no início da década de 70 passou-se a gerar harmônicos em misturas de gases com vapores metálicos^[9; 10; 11]. Com isso, a eficiência de geração do 3º harmônico alcançou valores superiores à uma ordem de grandeza em relação ao uso exclusivo de gases nobres. Já a geração do 5º harmônico em gases, especificamente em hélio e neônio, foi demonstrada em 1976 por John Reintjes e colaboradores no Laboratório de Pesquisa Naval dos Estados Unidos, utilizando um laser pulsado de Nd:YAG^[12]. Com o

surgimento de sistemas lasers amplificado de pulsos ultracurtos^[13] (*Chirped Pulse Amplification* – CPA), que geram rotineiramente intensidades superiores a 100 TW/cm^2 ^[14], o uso de gases como meio não-lineares se tornou uma alternativa viável para a geração de luz coerente nas regiões do VUV, EUV e XUV^[6; 15; 16]. Com isso, a técnica de HHG se tornou largamente explorada e, desde a década de 90, vem se desenvolvendo diferentes técnicas com o intuito de aumentar a eficiência de geração de harmônicos em gases^[17; 18].

Recentemente, a geração de harmônicos vem sendo estudada próximo ao limiar de ionização de meios não-lineares gasosos, regime denominado de geração de harmônicos abaixo do limiar^[15; 19; 20; 21] (*Below-Threshold Harmonics* – BTH). Estes harmônicos possuem um enorme potencial de geração de luz coerente na região do VUV, que é de fundamental interesse em espectroscopia resolvida no tempo^[22; 23; 24]. Adicionalmente, através destes harmônicos, tem se estudado a dinâmica eletrônica próxima à ionização dos gases a fim de compreender a transição do regime perturbativo para o não-perturbativo^[19; 25; 26].

O uso de um meio gasoso para a geração dos harmônicos ao invés de um meio sólido se deve a uma série de fatores. Uma primeira vantagem está relacionada à limitação na faixa espectral de transparência dos sólidos. A maioria dos sólidos se tornam opacos para comprimentos de onda inferiores a 200 nm ^[27], prejudicando a geração de luz coerente via processos de conversão de frequência para comprimentos de onda abaixo deste limite. No entanto, recentemente técnicas de geração de altos harmônicos em sólidos vêm contornando esta limitação^[28; 29; 30]. Considerando lasers de Ti:Safira que emitem em torno de 800 nm , como o utilizado neste trabalho, os sólidos transmitem apenas o 3º harmônico, absorvendo os superiores. Já nos gases nobres, a borda de absorção localiza-se na sua 1ª energia de ionização, que está em 102 nm para o xenônio e em menores comprimentos de onda para os outros gases e, portanto, pode-se gerar os harmônicos até estes comprimentos de onda dentro do regime perturbativo. Adicionalmente, controlando o tamanho da região de geração de harmônicos no gás e a pressão residual no interior de uma câmara de vácuo, é possível limitar a absorção da luz gerada e produzir radiação em comprimentos de onda dentro do intervalo de absorção do gás, o que é obtido com a técnica de HHG^[7; 31; 32].

Adicionalmente, pulsos laser ultracurtos possuem larga banda espectral que resulta em uma grande dispersão cromática ao se propagarem sólidos, limitando assim o processo de geração. Esta limitação pode ser contornada com o uso de amostras finas,

porém ao custo de diminuir a eficiência de geração pela diminuição do número de centros geradores. Um estudo de geração de harmônicos com pulsos ultracurtos em gases nobres^[33], cuja as dispersões cromáticas são bem inferiores às dos sólidos, demonstrou que os harmônicos gerados a partir de pulsos ultracurtos em gases possuem durações muito inferiores aos gerados em sólidos.

Por último, outro fator limitante à geração de harmônicos perturbativos em sólidos é a rápida queda de eficiência de geração com o aumento da ordem do processo, o que demanda intensidades superiores a dezenas de GW/cm². Tais intensidades, somadas à autofocalização^[5] do feixe laser causam danos no sólido não-linear; isto na prática limita a eficiência de geração dos harmônicos superiores ao 5º harmônico.

Apesar das vantagens descritas, a geração de harmônicos em gases demanda intensidades superiores à dezenas de GW/cm² devido à pequena densidade de centros geradores quando comparada à de sólidos, que é uma ou duas ordens de grandeza maior^[5]. Devido à necessidade destas altas intensidades, a rápida queda da eficiência de geração com a ordem do harmônico e as altas intensidades necessárias para gerar radiação acima do 5º harmônico, emprega-se pulsos ultracurtos que, devido à sua curta duração temporal, atingem facilmente centenas de TW/cm² com focalizações modestas. Devido a estas altas intensidades, os pulsos ionizam uma parcela do gás ao se propagar através deste, passando a interagir com o plasma gerado. A formação do plasma pode prejudicar a eficiência na geração dos harmônicos. Assim, deve-se buscar um equilíbrio para que a intensidade dos pulsos produza uma intensidade suficientemente alta para gerar harmônicos profundos no ultravioleta, sem desperdiçar muita energia na formação de plasma. Para minimizar este problema é indicado trabalhar em um ambiente sob vácuo, restringindo a presença do gás apenas à região de geração dos harmônicos. Desta forma, dentro de uma câmara de vácuo os pulsos ultracurtos interagem com o gás em um bico de injeção (*nozzle*), no qual a região de interação é de poucos milímetros^[34].

Seguindo as indicações descritas, espera-se gerar eficientemente (>1%) os harmônicos no processo de conversão de frequências em gases nobres abaixo do limiar de ionização. Isto, possibilita a realização de estudos visando uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos, além de disponibilizar uma fonte de luz na região do UV e VUV para futuras aplicações.

2 OBJETIVOS

Neste trabalho de mestrado foi proposta a geração de harmônicos perturbativos em gases nobres, com o estudo dos parâmetros de geração para a compreensão dos mecanismos envolvidos, e a otimização da energia convertida para cada harmônico.

Os objetivos específicos do trabalho são:

1. Gerar harmônicos perturbativos na região do ultravioleta por pulsos laser ultracurtos utilizando gases nobres como meios não-lineares;
2. Estudar a dependência do processo de conversão de frequência dos pulsos ultracurtos com os parâmetros de geração (energia do pulso, *chirp* do pulso, posição do foco em relação ao *nozzle*, pressão do gás no interior do *nozzle* e tipo do gás);
3. Compreender os mecanismos de geração de harmônicos perturbativos;
4. Disponibilizar no laboratório uma fonte de luz na região do UV e VUV.

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 Óptica não-linear

A óptica não-linear estuda fenômenos que ocorrem como consequência da modificação de propriedades ópticas de um meio material na presença de luz, quando a resposta deste meio depende da intensidade do campo óptico aplicado. Os fenômenos ópticos não-lineares se manifestam significativamente em intensidades acima de GW/cm^2 , nas quais a amplitude do campo elétrico incidente é da ordem de 10^{-3} do campo Coulombiano que liga os elétrons ao núcleo, podendo ser tratada como uma perturbação. Para intensidades inferiores, as nuvens eletrônicas sofrem pequenos deslocamentos de suas posições de equilíbrio e os átomos do meio material podem ser descritos como dipolos oscilantes em um potencial harmônico^[35]. Neste modelo, a polarização induzida no meio $\vec{P}$, depende linearmente do campo elétrico e irradia campos com a mesma frequência do campo incidente^[36; 37]:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \hat{\chi}^{(1)} : \vec{E}, \quad (3.1)$$

onde $\vec{E}$ é o campo elétrico incidente, $\hat{\chi}^{(1)}$ é o tensor de susceptibilidade elétrica do meio e ϵ_0 é a permissividade do vácuo.

Para campos ópticos mais intensos, como os gerados por pulsos lasers ultracurtos, os dipolos induzidos possuem maiores amplitudes de oscilação, e os potenciais nos quais oscilam não podem mais ser descritos por aproximações parabólicas. Isto faz com que os dipolos oscilem em um potencial anarmônico^[5], implicando em uma polarização do meio que depende de forma não-linear no campo elétrico incidente. O regime no qual as intensidades ópticas induzem oscilações anarmônicas da distribuição eletrônica, porém não são intensas o suficiente para ionizar o átomo, denomina-se perturbativo^[38]. Através da teoria de perturbações^[39], é possível descrever a polarização induzida no meio como uma expansão em potências dos campos elétricos incidentes:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \hat{\chi}^{(1)} : \vec{E}_1 + \epsilon_0 \hat{\chi}^{(2)} : \vec{E}_1 \vec{E}_2 + \epsilon_0 \hat{\chi}^{(3)} : \vec{E}_1 \vec{E}_2 \vec{E}_3 + \dots, \quad (3.2)$$

em que $\vec{\chi}^{(q)}$ é o tensor susceptibilidade de ordem q , e é possível excitar o meio não-linear simultaneamente com diferentes campos ($\vec{E}_1, \vec{E}_2, \vec{E}_3, \dots$). O tensor $\vec{\chi}^{(1)}$ está relacionado aos efeitos ópticos lineares, sendo o mesmo da equação (3.1), e os tensores $\vec{\chi}^{(2)}, \vec{\chi}^{(3)}$ e de ordens superiores originam os efeitos ópticos não-lineares^[40]. O caráter tensorial das susceptibilidades indica que a polarização do meio e os campos incidentes podem não ser paralelos em meios anisotrópicos, além da polarização poder oscilar em frequências que são combinações lineares das frequências dos campos incidentes. No entanto, em meios isotrópicos, como gases, as susceptibilidades elétricas são escalares, e quando existe apenas um campo incidente $\vec{E}$, a equação (3.2) é simplificada para a forma vetorial^[41]:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} + \varepsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E}^2 + \varepsilon_0 \chi^{(3)} \vec{E}^3 + \dots \quad (3.3)$$

Em meios isotrópicos, a inversão do campo elétrico leva à inversão da polarização do meio. Na equação (3.3) isto só é possível se os termos de ordens pares forem nulos, implicando que as susceptibilidades de ordens pares destes meios são iguais a zero^[5]. Assim, para um campo elétrico monocromático com frequência ω_0 , $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega_0 t}$, incidindo em um gás e considerando somente os termos das susceptibilidades não-lineares referentes à geração de harmônicos¹, a equação (3.3) é simplificada para:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E}_0 e^{-i\omega_0 t} + \varepsilon_0 \chi^{(3)} \vec{E}_0^3 e^{-i3\omega_0 t} + \varepsilon_0 \chi^{(5)} \vec{E}_0^5 e^{-i5\omega_0 t} + \dots \quad (3.4)$$

A equação (3.4) revela que a polarização do meio oscila em frequências que são múltiplos ímpares da frequência do campo incidente, e esta é a origem dos harmônicos perturbativos². A geração de harmônicos ímpares pode ocorrer em qualquer tipo de material, pois não é limitada por condições de simetria^[41]. Adicionalmente, a geração de harmônicos, um caso particular dos processos de conversão de frequências, é a única a ocorrer na equação (3.4) porque foi assumido a existência de apenas um campo incidente, $\vec{E}$. No caso geral, para diferentes campos incidentes, suas combinações aparecem nas

¹Efeitos não lineares de autoação, como o efeito Kerr espacial (autofocalização) e temporal (automodulação de fase) decorrem de susceptibilidades não-lineares ímpares, porém sem gerar novas frequências^[40].

²No tratamento utilizado neste trabalho assumimos que a geração de novas frequências provém, exclusivamente, da geração de harmônicos. Descartaremos outros fenômenos não-lineares, como mistura de quatro ondas. Portanto, cada susceptibilidade $\chi^{(q)}$ gera, exclusivamente, a frequência $\omega_q = q\omega_0$.

equações (3.3) e (3.4), e a polarização do meio pode oscilar em frequências que são combinações lineares das frequências destes campos, com consequente emissão de radiações em somas e diferenças de frequências dos campos incidentes^[5; 40; 41].

Existe uma queda de eficiência da geração do harmônico com o aumento da sua ordem, que é explicada pelo decréscimo do valor das susceptibilidades. Os fenômenos ópticos não-lineares passam a ser relevantes quando modificam os efeitos lineares, e geralmente dependem de campos elétricos incidentes de grande amplitude. As magnitudes das susceptibilidades podem ser estimadas de forma simples fazendo algumas considerações: primeiramente, considera-se que a origem dos fenômenos não lineares é puramente eletrônica³, e que em um regime de intenso campo elétrico os termos de primeira ordem apresentam magnitude semelhante aos de segunda ordem^[38]. Assumindo que o campo elétrico possui magnitude igual ao campo Coulombiano, (aproximado pelo campo do átomo de Bohr, $E_{at} = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 a_0^2} = 5.14 \times 10^{11} \text{ V/m}$), a susceptibilidade $\chi^{(2)}$ será da ordem de $\chi^{(1)}/E_{at}$, o que para um valor unitário de $\chi^{(1)}$ ^[41], resulta em:

$$\chi^{(2)} \approx 2 \times 10^{-12} \text{ m/V}. \quad (3.5)$$

Analogamente, pode-se estimar a magnitude $\chi^{(3)}$ como $1/E_{at}^2$:

$$\chi^{(3)} \approx 4 \times 10^{-24} \text{ m}^2/\text{V}^2. \quad (3.6)$$

Apesar das considerações, estas estimativas são bastante precisas com relação aos valores medidos para vários meios não-lineares^[41]. Os valores estimados das susceptibilidades, que descrevem a eficiência da geração dos harmônicos, são chamados de propriedades *microscópicas* da geração. Adicionalmente, estes valores são relacionados à probabilidade de ocorrência dos processos presentes da ordem. No caso da geração de harmônicos, o processo depende de um efeito coletivo de fótons do campo incidente. Assim, a probabilidade de geração de segundo harmônico, que envolve dois fótons, é muito maior que a probabilidade da geração de terceiro harmônico (três fótons). A Figura 3.1 ilustra o processo de geração do segundo e terceiro harmônicos com digramas de energia.

³Fenômenos de óptica não-linear podem ser originados por processos de população, reorientação molecular, eletrostrictivos e térmicos, que fogem do escopo deste trabalho e não serão discutidos.

Figura 3.1 – Digrama de energia da geração de (a) segundo e (b) terceiro harmônico em meio não-linear arbitrário. As linhas pontilhadas indicam os níveis virtuais envolvidos nos processos.

Fonte: Do próprio autor.

3.2 Propagação de ondas eletromagnéticas em meios materiais

Nesta subseção será realizado um tratamento para ilustrar o processo de propagação de onda no regime da óptica não-linear perturbativa. O desenvolvimento teórico apresentado nesta seção e nas seções 3.3 e 0 seguirá um procedimento análogo ao apresentado por BARBANO, E. C. [41; 42; 43]

Para descrever a propagação dos campos eletromagnéticos em meios materiais, parte-se das equações de Maxwell na forma diferencial em unidades do Sistema Internacional:

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}, \quad (3.7)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (3.8)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0, \quad (3.9)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho, \quad (3.10)$$

onde $\vec{E}$ e $\vec{H}$ são os campos elétrico e magnético, respectivamente, $\vec{B}$ é o campo de indução magnética, $\vec{D}$ é o campo de deslocamento elétrico, ρ é a densidade de portadores livres e $\vec{J}$ é a densidade de corrente devida aos portadores livres. Temos também as relações de constituição que descrevem a resposta do meio:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (3.11)$$

$$\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{M}, \quad (3.12)$$

sendo $\vec{P}$ a polarização elétrica e $\vec{M}$ a magnetização, que correspondem à resposta do meio aos campos elétrico e magnético, respectivamente, com ϵ_0 e μ_0 sendo constantes denominadas respectivamente de permissividade elétrica do vácuo e permeabilidade magnética do vácuo.

Considerando um meio não-magnético ($\vec{M} = 0$) e que não possua cargas ou correntes livres ($\vec{J} = 0$ e $\rho = 0$), pode-se reescrever a equação (3.7) como:

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}). \quad (3.13)$$

Aplicando o rotacional em ambos os lados da igualdade na equação (3.8) e utilizando a equação (3.13) obtém-se:

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}) &= -\frac{\partial}{\partial t} (\vec{\nabla} \times \vec{B}) \\ \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E} &= -\frac{\partial}{\partial t} \left[\mu_0 \frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}) \right] \\ \nabla^2 \vec{E} - \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} &= \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2}. \end{aligned} \quad (3.14)$$

A equação (3.14) é a equação de onda em um meio material, onde seu lado esquerdo corresponde à equação de onda para a propagação da luz no vácuo, enquanto que o termo do lado direito leva em conta a interação do campo eletromagnético com o meio. Analogamente ao campo elétrico $\vec{E}$, o campo magnético $\vec{B}$ também satisfaz uma equação de onda similar.

Na equação (3.2) podem ser separados os termos da polarização da seguinte forma:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \hat{\chi}^{(1)} : \vec{E}_1 + \epsilon_0 \hat{\chi}^{(2)} : \vec{E}_1 \vec{E}_2 + \epsilon_0 \hat{\chi}^{(3)} : \vec{E}_1 \vec{E}_2 \vec{E}_3 + \dots = \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{\text{NL}}, \quad (3.15)$$

em que $\vec{P}^{(1)}$ é a resposta linear do meio, e $\vec{P}^{NL}$ a não-linear. Então, substituindo (3.15) na equação de onda obtém-se:

$$\begin{aligned}\nabla^2 \vec{E} - \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} &= \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} (\vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{NL}) \\ \nabla^2 \vec{E} - \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} - \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} (\vec{\chi}^{(1)} : \vec{E}) &= \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{P}^{NL} \\ \nabla^2 \vec{E} - \mu_0 \epsilon_0 \left(1 + \vec{\chi}^{(1)}\right) : \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} &= \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{P}^{NL}.\end{aligned}\quad (3.16)$$

Usando as definições $c^2 = 1/\mu_0 \epsilon_0$ e $\vec{\epsilon}^{(1)} = 1 + \vec{\chi}^{(1)}$ na equação (3.16) obtém-se:

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{\vec{\epsilon}^{(1)}}{c^2} : \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{P}^{NL}, \quad (3.17)$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo e $\vec{\epsilon}^{(1)}$ é denominada de constante dielétrica. A resposta não-linear do meio age como termo fonte que aparece do lado direito da equação (3.17), e está relacionado com o surgimento de novos componentes de frequência na solução da equação de onda. Na ausência do termo fonte, a equação (3.17) admite, para meios isotrópicos, soluções da forma de ondas livres propagando-se no meio com velocidade $v = c/n$, onde n é o índice de refração que satisfaz, para meios não-magnéticos, $n^2 = \epsilon$.

Nos processos não-lineares podem existir várias ondas de frequência distintas se propagando no meio. Estas diferentes frequências podem já estar presentes nos campos incidentes ou terem sido geradas ao longo da interação não-linear. Considerando um meio dispersivo, é mais conveniente fazer o tratamento para cada componente de frequência separadamente. Neste caso pode-se escrever o campo elétrico e a polarização não-linear usando o princípio de superposição, onde o índice j contabiliza as diferentes frequências presentes:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \sum_j \vec{E}_j(\vec{r}, t), \quad (3.18)$$

$$\vec{P}^{NL}(\vec{r}, t) = \sum_j \vec{P}_j^{NL}(\vec{r}, t). \quad (3.19)$$

Como o meio é dispersivo tem-se, $\hat{\epsilon}^{(1)} = \hat{\epsilon}^{(1)}(\omega_j)$. Assim, substituindo (3.18) e (3.19) na equação (3.17) obtém-se uma equação de onda que é válida para cada componente de frequência do campo em um meio óptico não-linear:

$$\nabla^2 \vec{E}_j - \frac{\hat{\epsilon}^{(1)}(\omega_j)}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}_j}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{P}_j^{NL}. \quad (3.20)$$

Em um material isotrópico a constante dielétrica pode ser tratada como um escalar, e assim, considerou-se que cada componente de frequência do campo deve obedecer à seguinte equação de onda:

$$\nabla^2 \vec{E}_j - \frac{\epsilon^{(1)}(\omega_j)}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}_j}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{P}_j^{NL}. \quad (3.21)$$

Assumindo que a onda eletromagnética se propaga na direção +z, e considerando o operador laplaciano em coordenadas cilíndricas,

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \nabla_T^2, \quad (3.22)$$

$$\nabla_T^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2}, \quad (3.23)$$

e representando o campo elétrico $\vec{E}_j$ e a polarização $\vec{P}_j^{NL}$ como sendo:

$$\vec{E}_j(\vec{r}, t) = \vec{A}_j(\vec{r}) e^{i(k_j z - \omega_j t)} + c. c. \quad (3.24)$$

$$\vec{P}_j^{NL}(\vec{r}, t) = \vec{p}_j(\vec{r}) e^{i(k'_j z - \omega_j t)} + c. c., \quad (3.25)$$

onde $k_j = \omega_j n(\omega_j)/c$ e $k'_j = \omega'_j n(\omega'_j)/c$ são os vetores de onda do campo incidente e da polarização não-linear. Adicionalmente, foi considerando que $\vec{E}_j$ e $\vec{P}_j^{NL}$ são ondas não

planas de forma que as amplitudes complexas $\vec{A}_j$ e $\vec{p}_j$ variam espacialmente, como é o caso de feixes gaussianos. Substituindo (3.24) e (3.25) na equação (3.21) e usando o laplaciano em coordenadas cilíndricas obtém-se:

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial z^2} \vec{A}_j(\vec{r}) + 2ik_j \frac{\partial}{\partial z} \vec{A}_j(\vec{r}) + \left(\frac{\epsilon^{(1)}(\omega_j)\omega_j^2}{c^2} - k_j^2 \right) \vec{A}_j(\vec{r}) + \nabla_T^2 \vec{A}_j(\vec{r}) \right] e^{i(k_j z - \omega_j t)} = \frac{-\omega_j^2}{\epsilon_0 c^2} \vec{p}_j(\vec{r}) e^{i(k_j' z - \omega_j t)}. \quad (3.26)$$

Considerando que a onda se propaga no espaço livre, teremos que $k_j^2 = \epsilon^{(1)}(\omega_j)\omega_j^2/c^2$ e, portanto, o termo entre parênteses do lado esquerdo da igualdade (3.26) é nulo. Assim, a equação (3.26) é simplificada para:

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} \vec{A}_j(\vec{r}) + 2ik_j \frac{\partial}{\partial z} \vec{A}_j(\vec{r}) + \nabla_T^2 \vec{A}_j(\vec{r}) = \frac{-\omega_j^2}{\epsilon_0 c^2} \vec{p}_j(\vec{r}) e^{i\Delta k_j z}, \quad (3.27)$$

onde $\Delta k_j = k_j' - k_j$ é denominado desbalanço de fase (*phase mismatch*).

Na maioria dos casos práticos de interesse, a largura de banda $\Delta\omega_0$ do campo eletromagnético centrado em uma frequência ω_0 é tal que $\Delta\omega_0 \ll \omega_0$. Nestes casos, a amplitude da onda eletromagnética varia muito pouco em um período óptico $T_0 = 2\pi/\omega_0$ e a equação (3.27) pode ser simplificada usando a aproximação conhecida como SVEA (*slowly varying envelope approximation*):

$$\left| \frac{\partial^2}{\partial z^2} \vec{A}_j(\vec{r}) \right| \ll \left| k_j \frac{\partial}{\partial z} \vec{A}_j(\vec{r}) \right|. \quad (3.28)$$

Esta aproximação supõe que a amplitude varia lentamente numa distância correspondente a um comprimento de onda. Isto é geralmente válido para interações com pulsos ultracurtos tais que a duração do pulso ainda englobe um grande número de oscilações do campo elétrico⁴. Assim, com esta consideração a equação (3.27) torna-se:

$$2ik_j \frac{\partial}{\partial z} \vec{A}_j(\vec{r}) + \nabla_T^2 \vec{A}_j(\vec{r}) = \frac{-\omega_j^2}{\epsilon_0 c^2} \vec{p}_j(\vec{r}) e^{i\Delta k_j z}, \quad (3.29)$$

⁴Para um laser de Ti:Safira centrado em 800 nm, o período óptico é $T_0=2.7$ fs. Assim, pulsos com mais de 20 fs já satisfazem a condição para a aplicação da SVEA.

que é conhecida como equação de onda paraxial, uma vez que a aproximação de SVEA é justificável na medida em que a onda $\vec{E}_n$ está se propagando principalmente ao longo do eixo z . Esta equação pertence a uma classe equações denominadas *equações de Helmholtz inhomogêneas*^[44]. Neste caso ela representa um conjunto de equações acopladas que descreve a interação não-linear entre um campo eletromagnético contendo várias frequências distintas e um meio material.

3.3 Feixes gaussianos

As ondas eletromagnéticas associadas a feixes laser possuem uma distribuição de amplitude dependente da geometria do ressonador empregado^[45]. No entanto, uma distribuição fundamental que está sempre presente é a gaussiana, ainda que modulada transversalmente. Para uma simetria retangular do ressonador a distribuição do campo elétrico de um feixe propagando-se na direção z pode ser descrita por^[46]:

$$E_{mn}(x, y) = E_0 H_m \left(\sqrt{2} \frac{x}{w} \right) H_n \left(\sqrt{2} \frac{y}{w} \right) e^{-\frac{r(x,y)^2}{w^2}}, \quad (3.30)$$

onde $r(x, y)^2 = x^2 + y^2$ é a distância (raio) do eixo de propagação, E_0 é o valor do campo na origem, w é o raio para o qual a amplitude do campo cai para $1/e$ do valor de E_0 , e H_m e H_n são polinômios de Hermite de ordens m e n . Estes polinômios definem o modo *Transversal Elétrico-Magnético* de ordem mn (TEM_{mn}). O modo de ordem zero para os dois polinômios (TEM_{00}) é o modo mais facilmente obtido, sendo mais estável devido à geometria do ressonador. Neste modo os polinômios de Hermite valem 1, $H_0(x) = 1$, e a distribuição de amplitudes é puramente gaussiana (Figura 3.2). Também existem os modos para simetria cilíndrica, que apresentam uma distribuição similar, sendo que um dos polinômios de Hermite é substituído por um polinômio de Laguerre e o outro por uma distribuição senoidal angular^[46].

Figura 3.2 – Perfis de amplitude gaussiana do campo (azul) e de intensidade (vermelho) normalizados. Note que o raio do feixe $w(z)$, que será discutido adiante, corresponde ao valor onde a intensidade cai a $1/e^2$ de seu máximo.

Fonte: Do próprio autor.

Devido à propagação ao longo do eixo z , o feixe gaussiano possui um termo linear dado por e^{-ikz} . Sabe-se também que o raio do feixe varia com a distância z , e para que haja conservação de energia é necessária a inclusão de um termo de atenuação da amplitude na expressão do campo elétrico do feixe laser. Considerando também o termo referente ao raio de curvatura da frente de onda e o termo de fase e assumindo um feixe no modo TEM_{00} , tem-se que o feixe denominado gaussiano é uma solução da equação de onda paraxial^[47] (3.29), e pode ser dado na forma independente do tempo pela expressão:

$$A(r, z) = \mathcal{A} \frac{w_0}{w(z)} e^{-\frac{r^2}{w(z)}} e^{i[\frac{kr^2}{2R(z)} - \varphi(z) - kz]}, \quad (3.31)$$

onde $\mathcal{A}$ é a amplitude do campo óptico no centro da gaussiana, e w_0 , denominado cintura do feixe, é o mínimo raio do feixe, na posição $z = 0$. O raio do feixe $w(z)$ é um dos parâmetros mais importantes do feixe gaussiano de forma que é importante saber como ele evolui à medida que o feixe se propaga. Pode-se expressar $w(z)$ por:

$$w^2(z) = \frac{2z_R}{k} \left[1 + \left(\frac{z}{z_R} \right)^2 \right] = w_0^2 \left[1 + \left(\frac{z}{z_R} \right)^2 \right], \quad (3.32)$$

onde z_R é o comprimento de Rayleigh, que corresponde à distância na qual o raio do feixe aumenta por um fator $\sqrt{2}$ e sua intensidade cai à metade. A equação (3.33) expressa a relação entre z_R e w_0 :

$$Z_R = \frac{k w_0^2}{2} = \frac{\pi n w_0^2}{\lambda}, \quad (3.33)$$

onde n é o índice de refração do meio e λ é o comprimento de onda do feixe. Adicionalmente, denota-se como $b = 2z_R$ o parâmetro confocal, que corresponde a distância entre $-z_R$ e $+z_R$, região na qual considera-se que o feixe tem intensidade constante.

A expressão (3.31) tem ainda outros parâmetros, como o raio de curvatura da frente de onda, $R(z)$, e a fase, $\varphi(z)$, dados por:

$$R(z) = z \left[1 + \left(\frac{z_R}{z} \right)^2 \right], \quad (3.34)$$

$$\varphi(z) = \arctan\left(\frac{z}{z_D}\right). \quad (3.35)$$

O raio de curvatura da frente de onda, equação (3.34), é infinito para $z = 0$ e $z \rightarrow \pm\infty$, tendo valor mínimo em $z = \pm z_R$. Na equação (3.35) está representada a variação da fase da onda gaussiana, conhecida como fase de Gouy.

Analisando a equação (3.32) observa-se que para grandes distâncias ($z \gg z_R$), o raio do feixe, $w(z)$, tende a $w_0 z/z_R$. Assim, usando a equação (3.33) encontra-se a divergência assintótica do feixe, θ , definida como:

$$\theta = \text{Arctan} \left[\frac{w(z)}{z} \right] \approx \frac{\lambda}{\pi n w_0}. \quad (3.36)$$

Os parâmetros apresentados estão representados na Figura 3.3 abaixo.

Figura 3.3 – Parâmetros do feixe gaussiano. As frentes de onda são dadas por $R(z)$. Na origem a frente de onda é plana, enquanto para demais posições é esférica. As linhas em vermelho representam a variação do raio do feixe com a propagação, onde $w(0) = w_0$ e $w(z_R) = \sqrt{2}w_0$.

Fonte: Do próprio autor.

Considerando o perfil de intensidades longitudinais de um feixe gaussiano focalizado, a intensidade aumenta nas regiões internas e próximas do volume focal. Em suma, isto é a combinação dos fenômenos descritos na Figura 3.2 e Figura 3.3, que pode ser observada na Figura 3.4, na qual simula-se a distribuição de intensidade de um feixe com comprimento de onda de 30 mm e cintura do feixe de 40 mm, próximo ao foco.

Figura 3.4 – Intensidade das frentes de onda de um feixe gaussiano em torno do foco.
Fonte: Adaptado de TOOMBS, E.^[48].

Em toda a formulação matemática expressa nesta seção foi assumido um feixe no modo fundamental (TEM_{00}). Na prática, isto não ocorre em sistemas amplificados de Ti:Safira como o utilizado neste trabalho. Estes sistemas geram feixes multimodo (combinação de diferentes modos TEM_{mn}) e as equações de propagação dos feixes gaussianos devem ser corrigidas. De forma simplificada, utiliza-se o *fator de qualidade do feixe*^[49; 50], M^2 , parâmetro experimental que pode ser obtido a partir do produto da cintura do feixe laser por sua divergência através da relação^[51]:

$$\theta w_0 = M^2 \frac{\lambda}{\pi n}. \quad (3.37)$$

O fator M^2 quantifica a qualidade do feixe laser por meio de um único valor escalar, definindo o número de vezes que sua focalização supera o limite de difração (*times diffraction limit - TDL*) definido pelo modo fundamental.

Um feixe laser monomodo fundamental tem $M^2 = 1$ (feixe ideal), enquanto que um feixe real possui $M^2 > 1$; este feixe, ao ser focalizado, produz uma cintura M vezes maior do que a do feixe ideal focalizado pela mesma lente^[49]. Isto, na prática, faz com

que a intensidade na região focal diminua, o que pode prejudicar a na geração dos harmônicos.

3.4 Geração dos harmônicos com feixes gaussianos focalizados

Normalmente o campo eletromagnético é focalizado no meio não-linear para aumentar sua intensidade e, conseqüentemente, a eficiência de processos ópticos não-lineares. Nesta seção será descrito o processo de geração de harmônicos utilizando feixes gaussianos focalizados, onde serão caracterizados alguns dos parâmetros *macroscópicos* da eficiência da geração, como o casamento de fase.

O desenvolvimento teórico aqui exposto é o sugerido por BOYD, R. W.^[41], que utiliza uma expressão compacta para o campo gaussiano, equivalente à equação (3.31) a menos do termo linear de propagação e^{-ikz} , dada por:

$$A(r, z) = \frac{\mathcal{A}}{1 + i\xi} e^{-\frac{r^2}{w_0^2(1+i\xi)}}, \quad (3.38)$$

onde $\xi = 2z/b$, onde $b = 2z_R$.

De acordo com a equação (3.29) e considerando a geração de harmônicos, tem-se que a amplitude correspondente à uma frequência do campo eletromagnético deve obedecer à equação de onda paraxial reformulada:

$$2ik_q \frac{\partial}{\partial z} A_q + \nabla_T^2 A_q = \frac{-\omega_q^2}{\epsilon_0 c^2} p_q e^{i\Delta k_q z}. \quad (3.39)$$

Nota-se que, da equação (3.29) para a (3.39) os índices j foram substituídos por q , que representam as ordens dos harmônicos. Nesta convenção, o termo $q = 0$ representa o feixe incidente (até a entrada do meio não-linear) e $q = 1$ o feixe irradiado com a mesma frequência do incidente ($\omega_0 = \omega_1$). Adicionalmente, as amplitudes destes feixes, A_0 e A_1 , são diferentes, uma vez que parte da energia do feixe incidente é convertida em harmônicos e outros campos. Apesar das amplitudes serem diferentes, geometricamente os feixes são iguais, portanto, será associado o termo *fundamental* para se referir ao feixe com frequência ω_0 , que é a associação de ambos os feixes. Note-se que, $\Delta k_q = qk_0 - k_q$, e assumindo $p_q = \epsilon_0 \chi^{(q)} A_0^q$, temos:

$$2ik_q \frac{\partial}{\partial z} A_q + \nabla_T^2 A_q = \frac{-\omega_q^2}{c^2} \chi^{(q)} A_0^q e^{i\Delta k_q z}, \quad (3.40)$$

onde $\chi^{(q)}$ é a susceptibilidade não-linear que descreve a geração do harmônico de ordem q , e A_0 é a amplitude complexa do feixe incidente:

$$A_0(r, z) = \frac{\mathcal{A}_0}{1 + i\xi} e^{-\frac{r^2}{w_0^2(1+i\xi)}}. \quad (3.41)$$

Nesta formulação foi considerado que a susceptibilidade χ independe de ω , isto é, assumimos que a interação ocorre longe da região de absorção do meio material.

Para o caso geral da geração do harmônico de ordem q pode-se adotar como uma solução tentativa^[52] da equação (3.40) a expressão:

$$A_q(r, z) = \frac{\mathcal{A}_q}{1 + i\xi} e^{-\frac{qr^2}{w_0^2(1+i\xi)}}, \quad (3.42)$$

que possui uma dependência radial igual à do termo fonte da equação (3.40) e corresponde a um feixe com mesmo comprimento de Rayleigh que o fundamental. Este comportamento faz sentido desde que o campo do harmônico seja gerado coerentemente sobre toda extensão longitudinal do feixe fundamental. Substituindo (3.41) e (3.42) na equação (3.40), tem-se que a solução tentativa só satisfará a condição se $A_q(z)$ obedecer à seguinte equação diferencial^[43]:

$$\frac{dA_q}{dz} = \frac{iq\omega_0}{2n_q c} \chi^{(q)} A_0^q \frac{e^{\Delta k_q z}}{(1 + i\xi)^{q-1}}. \quad (3.43)$$

A equação diferencial (3.43) pode ser integrada diretamente:

$$A_q(z) = \frac{iq\omega_0}{2nc} \chi^{(q)} A_0^q \int_{z_e}^z \frac{e^{i\Delta k_q z'}}{\left(1 + \frac{2iz'}{b}\right)^{q-1}} dz', \quad (3.44)$$

onde z_e é a posição da face de entrada do meio não-linear, e z é a coordenada longitudinal em seu interior. Também assume-se que o índice de refração é o mesmo pra todos os harmônicos ($n_q = n$).

Denotaremos a integral que aparece em (3.44) como:

$$J_q(\Delta k_q, z_e, z) = \int_{z_e}^z \frac{e^{i\Delta k_q z'}}{\left(1 + \frac{2iz'}{b}\right)^{q-1}} dz'. \quad (3.45)$$

Para um meio não-linear menor que o parâmetro confocal, e assumindo que o foco do feixe está centrado no meio não-linear, observa-se que o raio do feixe varia muito pouco na região de interação, assim como a curvatura da sua frente de onda. Portanto, o regime de interação do feixe com o meio não-linear pode ser aproximado ao de uma onda plana. Neste caso, analisa-se o caso limite quando $b \gg |z_e|, |z|$ e, portanto, a equação (3.45) reduz-se a:

$$J_q(\Delta k_q, z_e, z) = \int_{z_e}^z e^{i\Delta k_q z'} dz' = \frac{e^{i\Delta k_q z} - e^{i\Delta k_q z_e}}{i\Delta k_q}. \quad (3.46)$$

Comparando as expressões (3.45) e (3.46) nota-se que o denominador do integrando de (3.45) é um fator que leva em conta o efeito de focalização.

A intensidade do harmônico gerado, de acordo com a definição da amplitude do campo, é dada por:

$$I_q = 2n_q \varepsilon_0 |A_q|^2, \quad (3.47)$$

e logo, a intensidade do harmônico gerado na condição $b \gg |z_e|, |z|$ é proporcional a:

$$I_q \propto |J_q(\Delta k_q, z_e, z)|^2 = L^2 \text{sinc}^2\left(\frac{\Delta k_q L}{2}\right), \quad (3.48)$$

onde $L = z - z_e$ é o comprimento de interação do feixe no meio não-linear. O gráfico de I_q como função de $\Delta k_q L/2$ está ilustrado na Figura 3.5.

Figura 3.5 – Dependência da intensidade do harmônico gerado com o casamento de fase.
Fonte: Do próprio autor.

A eficiência máxima de conversão de energia do campo incidente para um harmônico ocorre para $\Delta k_q = 0$, que é chamada de condição de casamento de fase (*phase-matching*)^[53]. Nesta condição, as frentes de onda dos campos fundamental e do harmônico permanecem em fase na região de geração do harmônico. Desta forma, à medida que os harmônicos de cada ordem vão sendo gerados no meio não-linear ocorrem interferências construtivas, fazendo com que a conversão de energia na geração seja eficiente, como representado na Figura 3.6.

Figura 3.6 – Ilustração da construção do campo do harmônico pela adição coerente dos campos gerados ao longo do meio não-linear na condição de casamento de fase.
Fonte: Adaptado de SIQUEIRA, J. P.^[27].

Na situação em que Δk_q é não nulo, para um comprimento de interação L maior que $\pi/\Delta k_q$, o campo do harmônico gerado pode se defasar com a polarização não-linear induzida e uma parcela de energia que seria convertida para o harmônico é devolvida para o campo fundamental. Portanto, a distância que o campo do harmônico deve se propagar no meio não-linear para não ocasionar perda de energia para o campo do fundamental é:

$$L_c = \frac{\pi}{\Delta k_q}, \quad (3.49)$$

onde L_c é denominado de comprimento de coerência. As expressões (3.48) e (3.49) fornecem algumas características extremamente importantes do processo de conversão de frequência. A Figura 3.7 ilustra a eficiência de geração para diferentes Δk_q .

Figura 3.7 – Intensidade normalizada do novo campo gerado em função do comprimento de interação para diferentes valores de Δk .

Fonte: Adaptado de SIQUEIRA, J. P.^[27].

Observemos que nos tratamentos feitos nesta subseção, assumimos que a amplitude do pulso (envoltória) varia lentamente quando comparada com a oscilação dos campos elétricos (onda portadora)^[41]. Isto, implica em uma situação na qual os campos envolvidos possuem larguras de banda extremamente estreitas ($\Delta\omega_0 \ll \omega_0$), o que não é totalmente válido para pulsos ultracurtos que possuem banda espectral larga. Portanto, as condições impostas em (3.48) não ocorrerão satisfatoriamente para toda a banda espectral do harmônico.

Através destas análises vemos que a eficiência do processo de geração de harmônicos não depende somente da magnitude da não-linearidade responsável pelo processo, mas também dos aspectos *macroscópicos* associados à propagação dos campos fundamental e gerados.

3.5 Geração de harmônicos perturbativos em gases nobres

O regime perturbativo limita-se a estudar a geração de harmônicos abaixo da borda de ionização do gás. No entanto, devido à necessidade intensidades superiores a 100 GW/cm² para se gerar harmônicos perturbativos acima da 5ª ordem, e o difícil

controle da intensidade do feixe que incide no gás, ocorre a ionização do mesmo e interação do feixe com o plasma gerado. Para haver propagação do feixe através do plasma é necessário que densidade de elétrons livres, N_e , seja menor do que o valor limite dado pela densidade crítica, N_{crit} . Caso contrário ($N_e > N_{crit}$), o feixe é refletido pelo plasma inviabilizando a geração de harmônicos. Adicionalmente ao se propagar, o feixe auto-modula o índice de refração de forma que ele é desfocalizado no plasma. Esta desfocalização do plasma é compensada pela autofocalização do gás neutro, e com isso o feixe propaga-se pelo meio^[4; 54]. Deve-se buscar um equilíbrio para que a intensidade dos feixes produza uma ionização adequada para transferir energia eficientemente para os harmônicos, sem que essa seja majoritariamente utilizada na formação do plasma e perdida por reflexão.

Como já discutido na seção 0, um dos parâmetros de maior importância para a eficiência da geração dos harmônicos é o casamento de fase, que é satisfeito quando o desbalanço de fase é nulo. Para a geração de um harmônico de ordem q esta condição é dada por $\Delta k_q = qk_0 - k_q = 0$. Adicionalmente, vimos que quando $\Delta k_q \neq 0$, a maior eficiência de geração ocorre quando o comprimento de interação equivale à $L_c = \pi/\Delta k_q$.

No caso geral, o casamento de fase na geração de harmônicos em meio gasoso possui dependência com as dispersões do vácuo, do gás neutro e do plasma^[55], além de efeitos geométricos de propagação e fase do dipolo atômico. Assim, em gases, o desbalanço de fase pode ser expresso pela soma de quatro termos^[56; 57]:

$$\Delta k_q = (\text{dispersão do gás neutro}) + (\text{dispersão do plasma}) + (\text{dispersão geométrica}) + (\text{dispersão atômica}) \quad (3.50)$$

O termo de dispersão atômica (*atomic dipole phase mismatch*)^[58] tem relevância somente na geração de altos harmônicos por depender da trajetória do elétron livre antes de recombinar com o átomo^[59] e, portanto, não interessa a este trabalho e à descrição dos harmônicos perturbativos. Com isso, a equação (3.50) reduz-se aos seus 3 primeiros termos.

O casamento de fase na geração dos harmônicos pode ser alcançado balanceando os termos em (3.50). Nas subseções 3.5.1, 3.5.2 e 3.5.3 serão discutidos, separadamente, cada um dos termos de (3.50). Com isso, será definida uma expressão para o desbalanço de fase na geração de harmônicos perturbativos em gases.

3.5.1 Dispersão do gás neutro

O desbalanço de fase devido à dispersão de um gás neutro (não-ionizado), para um harmônico de ordem q , é dado por:

$$\Delta k_{gas} = \frac{2\pi q}{\lambda_0} (n_0 - n_q), \quad (3.51)$$

onde λ_0 é o comprimento de onda do campo fundamental, n_0 e n_q são os índices de refração para o feixe fundamental e para o harmônico gerado, respectivamente. Os índices de refração dos gases nobres apresentam valores próximos mesmo para frequências distintas, como é o caso do campo fundamental e dos harmônicos gerados.

O índice de refração é proporcional à pressão do gás, e o pulso o ioniza por uma fração dada por $\eta = N_e / N_a$, na qual N_a é a densidade de átomos no gás. A equação (3.51) pode ser reescrita como:

$$\Delta k_{gas} = \frac{2\pi q}{\lambda_0} p \Delta\delta (1 - \eta), \quad (3.52)$$

onde p é a pressão do gás em atm, $\Delta\delta = \delta_0 - \delta_q$, com δ_0 e δ_q sendo os índices de refração do campo fundamental e do harmônico de ordem q por unidade de pressão (em atm), respectivamente. A equação (3.52) é válida para baixas taxas de ionização nos gases nobres ($\eta \ll 1$), assumindo que apenas um elétron é ionizado por átomo do gás. Para uma taxa excessiva de ionização a propagação do feixe fica comprometida.

Na geração de harmônicos perturbativos, o termo Δk_{gas} é negativo, pois $\delta_0 < \delta_q$ para as frequências abaixo da borda de absorção do gás^[35]. Enquanto que, na geração de altos harmônicos, $\delta_0 > \delta_q$ e, conseqüentemente, Δk_{gas} é positivo. Isto, é representado na Figura 3.8 que ilustra, arbitrariamente, a dispersão do gás próximo da ressonância (borda de absorção).

Figura 3.8 – Variação do índice de refração por unidade de pressão (em atm) com a frequência em gases próximo da ressonância (borda de absorção).

Fonte: Do próprio autor.

É importante ressaltar que, quando o feixe se propaga por um meio não-linear, a intensidade do campo incidente causa uma mudança neste meio que modifica o índice de refração do gás. Essa mudança Δn é considerada instantânea e é proporcional à intensidade do feixe, como descrito por:

$$\Delta n = n_2 I(r, t), \quad (3.53)$$

onde n_2 é um índice de refração não-linear, e ocorre de forma heterogênea no meio pois segue o perfil de intensidade transversal do feixe. Para uma abordagem mais detalhada da dispersão do gás é importante levar em conta essa variação do índice de refração que resulta em autofocalização^[41].

3.5.2 Dispersão do plasma

Quando a alta intensidade do feixe interage com o gás, devido a processos não-lineares de absorção multifotônica ou tunelamento eletrônico^[31], parte dos átomos tornam-se ionizados e os feixes fundamental e dos harmônicos gerados passam a interagir com o plasma gerado. Os elétrons livres originam a dispersão do plasma que diminui o comprimento de coerência causando uma diminuição da eficiência da geração. O índice de refração do plasma é dado por^[60]:

$$n_p(\omega_0) = \sqrt{1 - \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2}}, \quad (3.54)$$

onde ω_p é conhecido como frequência de plasma, que é dada por:

$$\omega_p = e \sqrt{\frac{N_e}{\epsilon_0 m_e}}, \quad (3.55)$$

onde e é a carga do elétron e m_e sua massa.

Analisando as equações (3.54) e (3.55), nota-se que o índice de refração do plasma é sempre menor que 1 e que depende da frequência do campo incidente e da densidade de elétrons livres. Como a frequência do laser, normalmente, é um parâmetro já fixado, o índice de refração do plasma somente depende da densidade de elétrons livres.

Para ocorrer a propagação de um campo eletromagnético no plasma o índice de refração, equação (3.54), deve ser um número real. Isto implica em $\omega_0 > \omega_p$, caso contrário o campo é refletido. Note que a condição de propagação está intimamente relacionada à $N_e < N_{crit}$ e, portanto, a densidade crítica é atingida quando $\omega_p = \omega_0$. Normalmente as condições experimentais são tais que, na parcela do plasma gerado é válido a condição $\omega_0 \gg \omega_p$ ($N_{crit} \gg N_e$) e, portanto, o feixe fundamental e os harmônicos gerados propagam-se através do plasma. A partir da equação (3.55), obtém-se que para um feixe laser centrado em 785 nm o valor de N_{crit} é $1.8 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ enquanto que a densidade típica dos gases (condições normais de temperatura e pressão - CNT^[61]), a partir da lei dos gases ideais^[62], é da ordem de $2.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, incluindo os gases utilizados neste trabalho. Para $\omega_0 \gg \omega_p$ tem-se que a equação (3.54) pode ser aproximada para:

$$n_p(\omega_0) \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{2\omega_0^2}, \quad (3.56)$$

Baseando-se na mesma ideia da expressão do desbalanço de fase para dispersão do gás neutro, equação (3.51), podemos encontrar o desbalanço de fase para a dispersão do plasma:

$$\Delta k_p = \frac{2\pi q}{\lambda_0} [n_p(\omega_0) - n_p(q\omega_0)] = -\frac{N_e e^2 \lambda_0 \mu_0 \left(q - \frac{1}{q}\right)}{4\pi m_e}, \quad (3.57)$$

onde usou-se as expressões $\omega_0 = 2\pi c/\lambda_0$ e $\varepsilon_0 = 1/\mu_0 c^2$.

Substituindo (3.57) em (3.49) podemos definir o comprimento de coerência devido à dispersão do plasma para geração do harmônico de ordem q como sendo:

$$L_{c;p} = \frac{4\pi^2 m_e}{N_e e^2 \lambda_0 \mu_0 \left(q - \frac{1}{q}\right)}. \quad (3.58)$$

Da equação (3.58) temos que o comprimento de coerência diminui com a ordem do harmônico e com a densidade de elétrons livres. No entanto, para gerar harmônicos de ordem mais alta (acima do 5º harmônico) necessita-se de altíssimas intensidades, que por sua vez, aumentam a taxa de ionização. Portanto, realizar o casamento de fase de harmônicos de ordem mais alta é uma tarefa bastante complicada e depende de uma ótima sintonização entre a intensidade do laser e a pressão do gás. Pois, em uma análise microscópica do fenômeno, a geração dos harmônicos necessita de uma densidade mínima de átomos de gás para compor o meio não-linear, e quanto maior essa densidade, maior o número de elétrons irradiando os campos dos harmônicos. No entanto, em nossa análise macroscópica a alta densidade de átomos proporciona uma maior taxa de ionização, o que diminui a eficiência de geração.

Retornando à equação (3.57), ela pode ser reescrita utilizando as relações do raio clássico do elétron (r_e) e da densidade de elétrons livre (N_e):

$$r_e = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e^2}{m_e c^2}, \quad (3.59)$$

$$N_e = \eta p N_{atm}. \quad (3.60)$$

onde N_{atm} é a densidade de átomos para 1 atm. Substituindo (3.59) e (3.60) em (3.57) temos:

$$\Delta k_p = -\eta p N_{atm} r_e \lambda_0 \left(q - \frac{1}{q}\right). \quad (3.61)$$

Note que a contribuição do desbalanço de fase do plasma é sempre negativa. Adicionalmente, na geração de harmônicos de ordens altas ($q \gg 1$) a equação (3.61) se reduz para:

$$\Delta k_p = -\eta p N_{atm} r_e \lambda_0 q. \quad (3.62)$$

3.5.3 Dispersão geométrica

Assumindo que o campo fundamental é gaussiano, sabe-se que a mudança da fase de Gouy quando o feixe é focalizado gera um alto desbalanceamento de fase entre os feixes fundamental e dos harmônicos gerados. Isto corre porque a mudança da fase de Gouy difere muito para os feixes fundamental e dos harmônicos, como ilustrado na

Figura 3.9, que mostra a variação da fase de Gouy para os feixes fundamental e dos 3º e 5º harmônicos na região focal.

Figura 3.9 – Variação da fase de Gouy próximo ao foco para os feixes fundamental, e do 3º e 5º harmônico.

Fonte: Do próprio autor.

Considerando que a fase de Gouy do feixe fundamental é $\varphi_0 = \arctan(z/z_R)$, equação (3.35), e assumindo que o harmônico de ordem q é gerado, inicialmente, em fase com campo fundamental temos que a fase de Gouy para o harmônico é:

$$\varphi_q(z) = q \varphi_0(z) = q \arctan\left(\frac{z}{z_R}\right). \quad (3.63)$$

A equação (3.63) é consequência direta do expoente q da equação (3.42) que multiplica a fase de Gouy do feixe fundamental. Através da expressão (3.63) podemos encontrar o desbalanço de fase geométrico para feixes focalizados, relacionado à fase de Gouy entre o harmônico de ordem q e o campo fundamental através da derivada:

$$\Delta k_{geom} = \frac{d\varphi_q}{dz} = \frac{q}{\left(z_R + \frac{z^2}{z_R}\right)}. \quad (3.64)$$

O termo Δk_{geom} é sempre positivo e sua magnitude pode ser controlada variando a posição do foco em relação ao gás. Como são necessárias altíssimas intensidades para a geração dos harmônicos, normalmente, a distância entre o foco e o centro da região de interação não ultrapassa valores iguais ao comprimento de Rayleigh do feixe fundamental, z_R , isto é, a geração ocorre no comprimento focal.

Substituindo (3.64) em (3.49) podemos definir o comprimento de coerência devido ao termo geométrico para geração do harmônico de ordem q como sendo:

$$L_{c; geom} = \frac{\pi \left(z_R + \frac{z^2}{z_R}\right)}{q}. \quad (3.65)$$

Nota-se que equação (3.65) se reduz a $L_{c; geom} \cong \pi z_R / q$ próximo do foco, e que o comprimento de coerência cresce para posições afastadas do foco ($|z| \gg z_R$), pois a variação da fase de Gouy é maior.

Combinando as equações (3.52), (3.61) e (3.64) obtém-se o desbalanço de fase Δk_q para a geração de harmônicos perturbativos em gases para um feixe focalizado^[56; 57]:

$$\Delta k_q = -\frac{2\pi q}{\lambda_0} p \Delta\delta(\eta - 1) - \eta p N_{atm} r_e \lambda_0 \left(q - \frac{1}{q}\right) + \frac{q}{\left(z_R + \frac{z^2}{z_R}\right)}. \quad (3.66)$$

No lado direito da equação (3.66), o primeiro termo (negativo) é devido à dispersão do gás neutro, o segundo (negativo) é originado pela dispersão do plasma e o terceiro (positivo), à fase de Gouy. O casamento de fase na geração dos harmônicos perturbativos pode ser alcançado balanceando os termos em (3.66) até atingir a condição

$\Delta k_q = 0$. Isto, significa que os termos de dispersão do gás neutro e plasma foram balanceados pelo termo da fase de Gouy:

$$\Delta k_{gas} + \Delta k_p = -\Delta k_{geom}. \quad (3.67)$$

Esta condição é alcançada controlando a fração de ionização, η , no lado esquerdo de (3.67) e a posição do foco, z , lado direito de (3.67). Importante ressaltar que, a condição de casamento de fase é diferente na geração de altos harmônicos já que Δk_{gas} é positivo o que torna possível controlar de casamento somente variando a fração de ionização^[59].

No entanto, atingir as condições de casamento de fase em meio gasoso, mesmo que em pequenas parcelas do comprimento de interação, é uma tarefa bastante complexa, e para isso várias abordagens são utilizadas^[18; 63; 64; 65; 66]. As altas intensidades necessárias para a geração causam uma grande fração de ionização, inviabilizando o casamento de fase. Nesta condição, uma proposta alternativa é alcançar o regime de quase casamento de fase (*quasi phase matching -QPM*)^[38]. Neste regime, busca-se através da disposição espacial do meio não-linear, atingir uma condição de periodicidade entre os picos do campo fundamental e os dos campos dos harmônicos de forma a gerar uma superposição construtiva dos campos gerados. Apesar da eficiência de geração na condição de QPM ser inferior à do casamento de fase (como visto na Figura 3.10), nela, experimentalmente, consegue-se alcançar a condição de periodicidade em regiões maiores que o dobro do comprimento de coerência o que pode gerar campos altamente eficientes^[38] e, por isso tem se mostrada uma alternativa bastante eficiente na geração de harmônicos em gases^[67; 68; 69; 70; 71]. Apesar destas considerações, este trabalho não visa atingir a condição de QPM dado que, o sistema de injeção de gás não foi projetado para esta finalidade.

Figura 3.10 – Comparação da variação do sinal de amplitude do campo harmônico gerado em três diferentes regimes: (a) condição de casamento de fase, (b) condição de quase casamento de fase e (c) longe do casamento de fase.

Fonte: Adaptado BOYD, R. W.^[41].

3.6 Pulsos Ultracurtos

A geração de pulsos ultracurtos utilizando sistemas lasers de estado sólido, como o Ti:Safira^[72] ($\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$), e a técnica de travamento de modos por efeito de lente Kerr (*KLM - Kerr Lens Mode-Locking*)^[73] juntamente com a amplificação de pulsos curtos por CPA^[13; 14; 74] (*Chirped Pulse Amplification*) causaram um enorme impacto no meio científico. Sistemas laser com pulsos inferiores a 10 fs hoje são disponíveis comercialmente e vêm estimulando uma ampla variedade de aplicações. Eventos que ocorrem na escala de tempo de femtossegundos puderam ser estudados como, por exemplo, relaxação ultrarrápida em materiais^[75; 76] e transientes elétricos em dispositivos semicondutores^[77; 78]. Esta classe de lasers permitiu a geração dos eventos mais rápidos já criados pelo homem, na escala temporal de attossegundos^[79], sendo atualmente o recorde um pulso de 53 as^[80], mais curto que o tempo de órbita do elétron no átomo de Bohr.

3.6.1 Travamento de modos

A base para a geração de pulsos ultracurtos está no controle dos modos longitudinais de oscilação do ressonador óptico do laser^[81]. Devido às condições de contorno impostas pelos espelhos do ressonador laser, nos quais o campo elétrico deve

ser nulo, para um ressonador de comprimento ℓ , só é possível a oscilação de modos longitudinais cujas frequências são:

$$\nu_m = m \frac{c}{2\ell}, \quad (3.68)$$

onde m é um número inteiro.

Para cada frequência ν_m permitida no ressonador pode-se associar uma amplitude de campo elétrico distinta, $E_m(t)$, e o campo resultante é dado pela soma dos modos do ressonador:

$$E(t) = \sum_1^N E_m(t) e^{i[2\pi\nu_m t + \phi_m(t)]}. \quad (3.69)$$

No entanto, em um ressonador no qual não há nenhum controle sobre os modos oscilantes, aquele que apresentar o maior ganho líquido prevalecerá, e o laser oscilará em regime contínuo (*CW – continuous wave*). No entanto, as amplitudes $E_m(t)$ e suas fases $\phi_m(t)$ dentro da banda oscilante podem variar em função de perturbações externas, e assim o campo resultante $E(t)$ apresentará flutuações em sua potência devido à interferência entre os campos que competem pelo ganho.

A condição fundamental para a geração de pulsos ultracurtos, que é o caso de interesse neste trabalho, é a disponibilidade de uma larga banda de modos oscilantes, que determina a duração do pulso por transformada de Fourier. A geração dos pulsos é obtida estabelecendo uma condição de travamento dos modos longitudinais (*Mode-Locking*)^[82; 83] na qual as fases relativas e as amplitudes dos modos são mantidas constantes no tempo. Assumindo a condição em que as fases de todos os N modos permitidos, $\phi_m(t)$, sejam nulas, e as amplitudes $E_m(t)$ sejam constantes e iguais a E_0 ,

$$\begin{aligned} E_m &= E_0; & m &= 1, 2, 3 \dots, N \\ \phi_m(t) &= 0; & m &= 1, 2, 3 \dots, N, \end{aligned} \quad (3.70)$$

o campo elétrico resultante é dado pela inserção das condições (3.70) em (3.69), e podemos representa-lo na condição de travamento de modos como sendo:

$$E(t) = E_0 e^{iN\omega_c t} \left[\frac{\sin\left(\frac{N\omega_c t}{2}\right)}{\sin\left(\frac{\omega_c t}{2}\right)} \right], \quad (3.71)$$

onde $\omega_c = \pi c/\ell$ é a frequência angular característica do ressonador. Para simplificar a expressão foram assumidas ondas planas, onde somente a parte temporal está representada.

Como a intensidade é proporcional a $|E(t)|^2$, segue diretamente que é dada por:

$$I(t) = I_0 \left[\frac{\sin\left(\frac{N\omega_c t}{2}\right)}{\sin\left(\frac{\omega_c t}{2}\right)} \right]^2. \quad (3.72)$$

Da equação (3.72), pode-se inferir a largura temporal à meia altura (*FWHM - Full Width at Half Maximun*) do pulso, τ_p , que é dada aproximadamente por:

$$\tau_p = \frac{T_c}{N}. \quad (3.73)$$

Ao serem travados N modos do ressonador, ocorre a formação de um trem de pulsos com intervalo entre pulsos dado pelo tempo de voo do ressonador, $T_c = 1/\nu_c = 2\ell/c$. O aumento do número de modos acoplados N leva a uma redução na largura temporal do pulso obtido. Como pode ser visto na Figura 3.11, para $N = 10$ observa-se um pulso longo quando comparado a um pulso com $N = 100$. Adicionalmente, nota-se um enorme crescimento na intensidade.

Figura 3.11 – Efeito do número de modos acoplados na duração e intensidade do pulso para valores de $N = 10$ e $N = 100$ modos travados.

Fonte: Do próprio autor.

O número N de modos que oscilarão no ressonador é limitado pela largura de banda do meio laser, que é a faixa de frequências na qual há ganho suficiente para ocorrer a ação laser. Um laser de Ti:Safira possui uma largura de banda de 128 THz, cobrindo o intervalo de comprimento de onda de ~ 600 nm até ~ 1050 nm^[72].

Sendo a largura de banda do meio laser dada por $\Delta\omega_0 = 2\pi\Delta\nu_0$, o número de modos permitidos, portanto, será dado por $N \sim \Delta\omega_0/\omega_0 = \Delta\nu_0/\nu_0$, como ilustrado na Figura 3.12

Figura 3.12 – 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.

Fonte: Adaptado de CRUZ, C. H. B.; FRAGNITO, H. L.^[82]

A mínima largura temporal de pulso será dada por $\tau_{p\ min} = 1/\Delta\nu_0$, e neste caso o pulso é dito *limitado por transformada*, que é uma propriedade geral da *Transformada de Fourier*^[4]. Os campos elétricos de um pulso têm seus domínios temporais e de frequência (espectral) relacionados por Transformadas de Fourier:

$$E(\omega) = \mathcal{F}[E(t)] = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} E(t) e^{-i\omega t} dt, \quad (3.74)$$

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

Através destas relações pode-se definir o conceito de *Produto Tempo-Largura de Banda* (*TBP - Time-Bandwidth Product*), que relaciona as larguras espectral e temporal de cada tipo pulso. Assumindo que as fases relativas entre as frequências que compõe o pulso são nulas, para um pulso gaussiano o TBP é dado por $\Delta\nu_0 \cdot \tau_p = 0.441$. Se $TBP > 0.441$, significa que as componentes de frequência não estão em fase e o pulso gaussiano não se encontra com sua largura temporal mínima, e, portanto, pode ser encurtado. A

Tabela 3.1 apresenta os valores do Produto Tempo-Largura de Banda para várias formas de pulso.

Pulso	I(t)	$\Delta\nu_0 \cdot \tau_p$
Quadrado	$1 \ (0 \leq t \leq \tau_p)$	0.886
Gaussiano	$\exp\left[-4 \ln(2) \left(\frac{t}{\tau_p}\right)^2\right]$	0.441
Secante Hiperbólica	$\text{sech}^2\left(1.76 \frac{t}{\tau_p}\right)$	0.315
Exponencial	$\exp\left(-\ln 2 \frac{t}{\tau_p}\right)$	0.11

Tabela 3.1 – Produto Tempo-Largura de Banda para vários pulsos, calculados para as larguras temporal e espectral relacionadas por transformada de Fourier.

Fonte: Do próprio autor.

Observa-se que para a geração dos pulsos com menor largura temporal é necessário escolher um meio ativo do laser com a maior banda espectral de ganho disponível.

O travamento de modos é realizado através de duas técnicas: travamento de modos ativo^[81; 84] e o travamento de modos passivo^[73; 85]. No regime ativo um modulador (acusto-óptico ou eletro-óptico, p. ex.) é inserido no ressonador e é sincronizado com o período deste por um circuito externo. No regime passivo, insere-se no ressonador um elemento óptico não-linear com propriedade de tornar as perdas menores para maiores intensidades, como por exemplo, um absorvedor saturável (usado nos lasers de corante) ou um elemento auto-focalizador acoplado a uma abertura (laser de Ti:Safira)^[73]. Pode-se demonstrar^[86] que os ressonadores operando em regime passivo produzem os pulsos mais curtos possíveis de serem obtidos em travamento de modos.

No restante desta seção será tratado em mais detalhes somente o travamento de modos passivo por elemento auto-focalizador por lente Kerr^[87], por ser o regime de operação do sistema laser utilizado neste trabalho.

A emissão do meio ativo laser exhibe flutuações decorrentes da interferência dos modos longitudinais que oscilam com relação de fase aleatória entre si. A inclusão de um elemento auto-focalizador e uma abertura (íris) dentro do ressonador, faz com que as flutuações com maior intensidade tenham maior transmissão através da íris, como mostrado na Figura 3.13, perdendo menos energia e sendo privilegiadas pela emissão estimulada; esta transfere mais energia do meio de ganho para essa flutuação, em detrimento das flutuações menos intensas. Quanto maior a intensidade da flutuação, mais rapidamente ela se amplifica, além de ser encurtada pelo bloqueio de suas asas temporais pela íris, num ciclo de realimentação positiva que rapidamente transforma o ruído em um pulso ultracurto^[87; 88]. Este pulso é o único que sobrevive viajando no ressonador, e a cada vez que é refletido pelo espelho de saída emite uma réplica sua, originando o trem de pulsos separados pelo tempo de voo do ressonador. As menores perdas do oscilador para altas intensidades selecionam e encurtam rapidamente o pulso, produzindo pulsos com duração inferior a dezenas de femtossegundos^[89; 90].

Figura 3.13 – Esquema do travamento de modos por efeito lente Kerr (*KLM*). O pulso com maior intensidade é mais focalizado e sofre menos perdas na íris, sendo selecionado pelo ressonador
Fonte: Adaptado SAMAD, R. E.^[88].

O elemento auto-focalizador normalmente é um cristal que possui não-linearidade do tipo Kerr^[5], que origina a autofocalização do feixe dependente de sua intensidade. No caso do laser de Ti:Safira, o meio Kerr é o próprio meio de ganho^[89; 91], devido à alta não-linearidade do tipo Kerr apresentada por este cristal.

3.6.2 Propagação do pulso em meios transparentes

Quando um pulso ultracurto se propaga por um meio transparente, devido à sua larga banda espectral e à dispersão da velocidade de grupo^[92], ocorre a introdução de uma

fase espectral dependente da frequência. Esta fase pode modificar drasticamente o perfil temporal do pulso, principalmente, alargando-o temporalmente^[35]. Uma vez que a dispersão dos materiais é dada em função da frequência do campo óptico incidente, é conveniente a descrição da fase introduzida, e seus efeitos, neste domínio. Seguindo o tratamento matemático apresentado em SAMAD, R, E^[88] tem-se que a amplitude temporal do campo elétrico de um pulso com perfil temporal gaussiano⁵ é representada por:

$$E(t) = \exp[-(\Gamma t^2 + i\omega_0 t)] = \exp[-(\Gamma t^2 + i\Phi)], \quad (3.75)$$

onde $\Phi = \omega_0 t$ é a sua fase e Γ é o fator de forma do pulso, que é inversamente proporcional à sua largura temporal. A frequência instantânea do pulso é dada pela derivada temporal da fase Φ , que neste caso é:

$$\omega(t) = \frac{d\Phi}{dt} = \omega_0. \quad (3.76)$$

Por meio da transformada de Fourier da equação (3.75), obtém-se o campo elétrico do pulso no domínio de frequências, proporcional a:

$$E(\omega) = \exp\left[-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{4\Gamma}\right]. \quad (3.77)$$

Após o pulso propagar-se por uma distância z através de um meio transparente, seu espectro é modificado pela introdução de uma fase:

$$E(\omega, z) = E(\omega)\exp[-ik(\omega)z], \quad (3.78)$$

sendo o vetor de onda, $k(\omega)$, dado por:

$$k(\omega) = \frac{2\pi n(\omega)}{\lambda} = \frac{n(\omega)\omega}{c}. \quad (3.79)$$

⁵A descrição da dispersão será feita para um pulso gaussiano por conveniência matemática. No entanto, ela pode ser generalizada para pulsos com outras formas.

Expandindo o vetor de onda em série de Taylor ao redor da frequência central do pulso tem-se:

$$k(\omega) = k(\omega_0) + k'(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2}k''(\omega - \omega_0)^2 + \dots, \quad (3.80)$$

sendo

$$\begin{aligned} k'(\omega) &= \left. \frac{dk(\omega)}{d\omega} \right|_{\omega_0}, \\ k''(\omega) &= \left. \frac{d^2k(\omega)}{d\omega^2} \right|_{\omega_0}. \end{aligned} \quad (3.81)$$

Substituindo o desenvolvimento de Taylor na equação (3.78), o pulso passa a ser descrito por:

$$E(\omega, z) = \exp \left\{ -ik(\omega_0)z - ik'z(\omega - \omega_0) - (\omega - \omega_0)^2 \left[\frac{ik''z}{2} + \frac{1}{4\Gamma} \right] \right\}. \quad (3.82)$$

A transformada de Fourier inversa fornece a descrição do campo elétrico propagado no domínio temporal, proporcional a:

$$E(t, z) = \sqrt{\gamma(z)} \exp \left[i\omega_0 \left(t - \frac{z}{v_\phi(\omega_0)} \right) \right] \exp \left[-\gamma(z) \left(t - \frac{z}{v_g(\omega_0)} \right)^2 \right], \quad (3.83)$$

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

$$\begin{aligned} v_\phi(\omega_0) &= \left. \frac{\omega}{k} \right|_{\omega_0}, \\ v_g(\omega_0) &= \left. \frac{d\omega}{dk} \right|_{\omega_0}, \end{aligned} \quad (3.84)$$

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

$$\gamma(z) = \frac{\Gamma}{1 + \kappa^2 z^2} - i \frac{\kappa z}{1 + \kappa^2 z^2}, \quad (3.85)$$

onde $\kappa = 2 \Gamma k''$.

Analisando o primeiro termo exponencial da equação (3.83) vemos que, após a propagação por uma distância z , a fase da frequência central é atrasada por z/v_ϕ . Esse atraso não é observável uma vez que a fase não é uma grandeza mensurável. No segundo termo de (3.83) vemos que o pulso mantém a envoltória gaussiana e esta adquire um atraso temporal z/v_g . A parte real desta exponencial possui um fator de forma dado pela parte real de (3.85):

$$\text{Re}[\gamma(z)] = \frac{\Gamma}{1 + \kappa^2 z^2}. \quad (3.86)$$

Este fator é sempre menor que Γ , mostrando que o pulso alarga-se temporalmente ao longo da sua propagação. Por exemplo, a propagação por 30 cm de ar alarga um pulso de 5 fs para aproximadamente 15 fs. A parte imaginária de $\gamma(z)$ é a fase introduzida pelo meio dispersivo, e sua derivada temporal fornece a nova frequência instantânea do pulso:

$$\omega(t) = -\frac{d\Phi}{dt} = \omega_0 + \frac{\kappa z}{1 + \kappa^2 z^2} 2 \left(t - \frac{z}{v_g(\omega_0)} \right). \quad (3.87)$$

A expressão (3.87) mostra que, quando é introduzida na fase uma dependência quadrática no tempo, a frequência instantânea do pulso passa a apresentar uma variação linear neste domínio. Esta variação desloca as frequências de sua borda dianteira (*leading edge*) para o vermelho e as frequências de sua borda traseira (*trailing edge*) para o azul, como ilustrado na Figura 3.14, e é dito que o pulso possui um “*chirp*” linear, ou seja, uma variação linear da sua frequência no tempo^[4; 93].

Figura 3.14 – Representação temporal do campo de um pulso gaussiano cuja a fase possui uma dependência quadrática no tempo (*chirp*).

Fonte: Adaptado SAMAD, R. E.^[88].

É importante notar que cada termo presente na expansão (3.80) causa um tipo distinto de distorção temporal no pulso propagado. O termo linear apenas atrasa temporalmente o pulso. O termo quadrático causa um alargamento temporal do pulso e, consequentemente, um *chirp* de frequências, mantendo seu perfil temporal gaussiano. No caso em que o termo $k''(\omega)$ é positivo, como assumido acima, as frequências da borda dianteira deslocam-se para o vermelho e as frequências de sua borda traseira para o azul. Mas o termo $k''(\omega)$ também pode ser negativo, e caso isso aconteça ocorre o oposto, o que é chamado de *dispersão quadrática negativa* (ou *ordem 2*) e pode ser induzido com algumas técnicas como será visto na subseção 3.6.3.

Adicionalmente, a expressão (3.80) foi expandida apenas até termos de segunda ordem. Para termos de ordens mais altas as distorções de fase causam diferentes modificações no pulso propagado. Um termo de terceira ordem positivo, por exemplo, faz com que tanto as frequências mais altas quanto as mais baixas sejam mais atrasadas do que a frequência central ω_0 . Com isso, o perfil do pulso no domínio temporal terá uma cauda oscilatória devido ao batimento entre as maiores e menores frequências do espectro^[94]. O efeito dos termos da dispersão positiva de ordem 0, 1, 2, 3 está ilustrado, separadamente, na Figura 3.15.

Figura 3.15 – Efeito no perfil temporal de um pulso ultracurto propagado devido a cada um dos termos da expansão de Taylor do vetor de onda.

Fonte: Do próprio autor.

3.6.3 Compensação de atraso por par de prismas

A utilização de um conjunto de prismas tornou-se um dos mais importantes elementos para o controle da dispersão de pulsos ultracurtos^[95; 96]. Apesar do material apresentar uma dispersão positiva, o conjunto de prismas pode ser disposto numa geometria que introduz dispersão negativa, principalmente de segunda ordem, mas também um pouco de terceira ordem^[96]. Nesta geometria, prismas idênticos são cortados de forma que o ângulo de Brewster seja o ângulo de desvio mínimo a fim de causar menos perdas^[97]. A Figura 3.16 mostra a configuração típica com quatro prismas. Existem outros arranjos que utilizam somente dois prismas e um espelho que faz o pulso retornar pelos prismas, emulando um efeito de quatro prismas. A dispersão introduzida pode ser ajustada variando-se as posições dos prismas de forma a variar a distância que as componentes espectrais percorrem entre os prismas e no interior destes. O valor do coeficiente da dispersão para o conjunto de prismas pode ser calculado através da óptica geométrica.

O conjunto de prismas pode ser ajustado a fim de se conseguir uma dispersão negativa que, somada à dispersão positiva introduzida pela propagação do pulso através do ar e de elementos ópticos, comprima a duração temporal do pulso, sendo possível alcançar o pulso limitado por transformada na posição do experimento. A Figura 3.16 mostra uma configuração típica do par de prismas para compensação de dispersão do pulso, nela o ajuste dos prismas é feito com um micrômetro acoplado em um dos pares de prismas.

Figura 3.16 – Sequência de prismas para a compensação de dispersão do pulso. Variando a posição do micrômetro, translada-se um par de prismas.

Fonte: Adaptado de MARTINS, R. J.^[94].

A dispersão quadrática positiva é a principal componente introduzida na propagação de um pulso através de meios materiais transparentes, e a que mais dificulta a utilização de pulsos ultracurtos. Dispersões de ordem 3 e superiores tem efeito limitado em pulsos com duração acima de 50 fs o que faz, em muitos casos, a utilização de um conjunto de prismas ser satisfatória para se comprimir o pulso.

3.7 Medição de pulsos ultracurtos

A determinação da duração de pulsos de femtossegundos é frequentemente feita de forma indireta, pois não existem detectores com resolução temporal inferior a poucos picossegundos, nem osciloscópios com a largura de banda adequada^[82]. Dentre as técnicas utilizadas para medir estes pulsos destacam-se a autocorrelação^[98] e a FROG^[99].

3.7.1 Autocorrelação por geração de segundo harmônico

Nesta técnica é determinada a função de autocorrelação de segunda ordem do pulso luminoso^[100; 101]. Esta função contém informação sobre a duração do pulso, que pode ser deduzida através da análise do sinal medido. O arranjo experimental do autocorrelador por geração de segundo harmônico está mostrado na Figura 3.17.

Figura 3.17 – Arranjo experimental da autocorrelação por segundo harmônico.
Fonte: Adaptado de MARTINS, R. J.^[94].

Na técnica de autocorrelação, é feita uma réplica do pulso ultracurto em um divisor de feixe (*beam splitter*), e as duas réplicas são sobrepostas espacial e temporalmente em um cristal gerador de segundo harmônico. A intensidade do sinal do segundo harmônico depende da convolução temporal das intensidades dos dois pulsos. Deslocando-se o espelho de um dos braços do autocorrelador varia-se o atraso relativo entre os pulsos, modificando a intensidade do sinal de segundo harmônico. Quando o atraso entre os pulsos é zero, a intensidade do segundo harmônico é máxima, decaindo para atrasos relativos entre os pulsos, como mostrado na Figura 3.18.

Figura 3.18 – Intensidade do segundo harmônico gerado em função da sobreposição dos pulsos ultracurtos.
Fonte: Adaptado de MARTINS, R. J.^[94].

A intensidade do segundo harmônico é proporcional à função de autocorrelação de segunda ordem,

$$G^{(2)}(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(t)I(t + \tau)dt. \quad (3.88)$$

O traço de autocorrelação (intensidade em função do atraso, τ) pode ser classificado como de intensidade, quando não há interferência entre as réplicas dos pulsos, ou interferométrico, quando feixes colineares interagem no cristal gerado de 2º harmônico^[102]. Um traço interferométrico, como o de um laser de Ti:Safira exibido na Figura 3.19, é autocalibrado, uma vez que as franjas possuem o comprimento de onda da frequência central do pulso.

Figura 3.19 – Traço de autocorrelação interferométrica de um pulso com duração de 6 fs.
Fonte: Adaptado de CRUZ, C. H. B.; FRAGNITO, H. L.^[82].

A largura FWHM do traço de autocorrelação é proporcional à duração do pulso ultracurto, sendo a constante de proporcionalidade dependente da forma do pulso. A hipótese da forma do pulso é feita geralmente baseada em modelos teóricos para a geração do sinal em questão. A Tabela 3.2, lista os fatores de proporcionalidade para pulsos com diversos perfis temporais para a autocorrelação interferométrica.

Pulso	I(t)	τ_p / τ_{AC}
Gaussiano	$\exp \left[-4 \ln(2) \left(\frac{t}{\tau_p} \right)^2 \right]$	0.59
Secante Hiperbólica	$\operatorname{sech}^2 \left(1.76 \frac{t}{\tau_p} \right)$	0.53

Tabela 3.2 – Fator de proporcionalidade entre a largura do traço de autocorrelação e a duração do pulso, para diversos perfis temporais.

Fonte: Do próprio autor.

3.7.2 Técnica FROG

A técnica FROG^[99; 102] (*Frequency-Resolved Optical Gating*) consiste em medir um espectrograma do pulso ultracurto, que é o espectro do pulso resolvido no tempo através de uma função de amostragem temporal, denominada função janela temporal. Isto, consiste em conhecer a distribuição temporal das frequências que compõem o pulso ultracurto. Um espectrograma de uma pulso com campo elétrico $E(t)$ é dado por^[27]:

$$\Sigma_g^E(\omega, \tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} E(t)g(t - \tau)e^{i\omega t} dt, \quad (3.89)$$

em que $g(t - \tau)$ é a função janela temporal. Para a obtenção do espectrograma a função $g(t - \tau)$ deve ter duração igual ou menor que o pulso ultracurto. Na técnica FROG, um espectrograma é obtido através de uma janela temporal $g(t - \tau)$ que é dada a partir do próprio campo do pulso ultracurto analisado. Logo, o traço FROG é composto por uma medida resolvida espectralmente de um sinal gerado por um processo não linear em função da sobreposição temporal de duas réplicas do pulso ultracurto (autocorrelação). Sendo este sinal definido por $E_{\text{signal}}(t, \tau)$, o espectrograma (traço FROG) pode ser descrito como:

$$I_{\text{FROG}}(\omega, \tau) = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} E_{\text{signal}}(t, \tau)e^{i\omega t} dt \right|^2. \quad (3.90)$$

Diferentes processos não-lineares podem ser utilizados para a geração do sinal $E_{\text{signal}}(t, \tau)$, e este processo não-linear determina o tipo de técnica FROG utilizada. Diferentes aspectos podem ser considerados para a determinação do processo não-linear

mais conveniente a ser utilizado. A seguir são listadas as dependências de $E_{\text{signal}}(t, \tau)$ com o campo elétrico $E(t)$ do pulso ultracurto a ser caracterizado para alguns diferentes processos não-lineares utilizados.

$$E_{\text{signal}}(t, \tau) \propto E(t)E(t - \tau) \quad \text{Segundo harmônico} \quad (3.91)$$

$$E_{\text{signal}}(t, \tau) \propto E^2(t)E^*(t - \tau) \quad \text{Autodifração} \quad (3.92)$$

$$E_{\text{signal}}(t, \tau) \propto E(t)|E(t - \tau)|^2 \quad \text{Chaveamento da polarização.} \quad (3.93)$$

$$E_{\text{signal}}(t, \tau) \propto E^2(t)E(t - \tau) \quad \text{Terceiro harmônico} \quad (3.94)$$

Na prática, o traço de FROG é obtido resolvendo espectralmente o sinal de autocorrelação para cada atraso introduzido entre os pulsos. Portanto, a parte experimental da técnica FROG é a mesma de um autocorrelator (Figura 3.17), trocando o medidor de potência por um espectrômetro, como ilustrado na Figura 3.20 para um FROG por geração de segundo harmônico. O espectrograma medido é então alimentado para um algoritmo de inversão que recupera as distribuições temporal e espectral que o aproximam. O ponto crucial da técnica é que este traço FROG é único para um dado perfil temporal (amplitude e fase) e espectro (amplitude e fase)^[102].

Figura 3.20 – Arranjo experimental da técnica FROG por segundo harmônico.
Fonte: Do próprio autor.

3.8 Interação de pulsos ultracurtos com o plasma

O plasma gerado por pulsos ultracurtos pode interagir de forma distinta com os pulsos fundamental e os harmônicos. Isto ocorre porque o processo de ionização do gás

tarda um tempo característico até atingir a fração de ionização estacionária^[103]. Assim, a borda dianteira do pulso interage com um plasma menos denso do que sua borda traseira. A Figura 3.21 ilustra este fenômeno para um pulso laser com *chirp* e duração em torno de 50 fs. A curva em preto representa a fração de ionização do gás induzida pelo pulso laser.

Figura 3.21 – Fração de ionização em função do tempo para um pulso laser de ~50 fs com *chirp* linear positivo.

Fonte: Do próprio autor.

Devido às dispersões cromáticas, majoritariamente de segunda ordem positiva, que o pulso sofre ao se propagar até a região de geração dos harmônicos, cada borda do pulso é constituída por fótons com frequências das extremidades da sua banda espectral: para dispersões positivas as frequências são menores (vermelhos), na borda dianteira do pulso, estas interagem com um plasma menos denso do que as frequências maiores (azuis); para dispersões negativas ocorre o inverso.

Analisando a Figura 3.21, nota-se que a ionização aumenta abruptamente somente após 2 ciclos ópticos. Portanto, para pulsos da ordem de 5 fs os efeitos da dispersão do plasma podem ser reduzidos no casamento de fase, aumentando o acoplamento da energia do pulso nos harmônicos e aumentando a eficiência da sua geração^[104]. No entanto, um dos desafios ao se trabalhar com pulsos tão curtos é obter a mínima duração temporal no alvo: a grande largura de banda que sustenta tais pulsos faz com que eles se dispersem rapidamente ao se propagar através de um meio material de forma que sua intensidade é extremamente dependente da posição do alvo^[4; 88; 93], de componentes ópticos (lentes, janelas da câmara de vácuo) que direcionam e conformam o feixe, e da distância percorrida em ar ou outro gás através do qual o pulso se propague. O controle da duração temporal se dá pela minimização da dispersão do caminho óptico através do seu

encurtamento, da substituição de elementos transmissivos (lentes) por elementos reflexivos (espelhos côncavos), e a utilização de espelhos dispersivos negativos, tais como compressores de grades ou de prismas e *dipersive mirrors*^[105; 106; 107], que são espelhos com controle de dispersão, que comprimem pulsos ultracurtos, visando obter pulsos limitados por transformada na posição do alvo.

Adicionalmente, o plasma gerado por um pulso ultracurto em vácuo possui um tempo de vida da ordem de dezenas a centenas de nanossegundos^[108] ($\sim 10^{-8}$ - 10^{-7} s) e, portanto, não interage com o próximo pulso, pois o sistema laser opera numa taxa de repetição de 4 kHz (250 μ s de intervalo entre pulsos) e, portanto, quando um pulso atinge o alvo, o plasma gerado pelo pulso anterior já se extinguiu.

3.9 Blueshift do plasma

Quando um pulso ultracurto de alta intensidade propaga-se através de um gás, a variação temporal do índice de refração do plasma, causada pelo aumento da fração de ionização do gás, desloca a banda espectral do laser para maiores frequências. Este deslocamento é conhecido como *blueshift* do plasma^[109; 110] e ocorre para plasmas subdensos ($N_e(t) < N_{crit}$), nos quais o pulso consegue propagar-se.

Considerando que o campo elétrico do pulso laser, centrado em ω_0 , é dado por^[111]:

$$E(z, t) = e^{i(\omega_0 t - kz)} = e^{i\Phi}. \quad (3.95)$$

Como visto na seção 3.8, a fração de ionização é dependente do tempo e, portanto, o índice do plasma, equação (3.54), também exhibe dependência temporal e pode ser escrito como:

$$n_p(t) = \sqrt{1 - \frac{N_e(t)}{N_{crit}}}. \quad (3.96)$$

Com isso, assumindo que o feixe laser propaga-se por um comprimento L através do plasma, o pulso sofre um acúmulo de fase dado por:

$$\Phi(t) = \omega_0 t - k_0 L = \omega_0 t - \frac{\omega_0}{c} n_p(t) L. \quad (3.97)$$

Assumindo que a fração de ionização é baixa, $N_e(t) \ll N_{crit}$ para todo t , e que não há geração de plasma por colisão, o índice de refração do plasma por ser aproximado para:

$$n_p(t) = \sqrt{1 - \frac{N_e(t)}{N_{crit}}} \approx 1 - \frac{N_e(t)}{2N_{crit}}, \quad (3.98)$$

e, portanto, pode-se determinar a frequência instantânea:

$$\omega(t) = \frac{d\Phi}{dt} = \omega_0 + \frac{\omega_0 L}{2cN_{crit}} \frac{dN_e}{dt} = \omega_0(1 + \delta\omega), \quad (3.99)$$

onde definimos o desvio percentual da frequência, $\delta\omega$, como:

$$\delta\omega = \frac{L}{2cN_{crit}} \frac{dN_e}{dt}. \quad (3.100)$$

A taxa de variação da densidade de elétrons livres, considerando que a ionização provém exclusivamente da absorção multifotônica^[112; 113], é dada por:

$$\frac{dN_e}{dt} = N_a \sigma_I I^m(t) - \frac{N_e}{\tau_{rec}}, \quad (3.101)$$

onde N_a é a densidade de átomos no gás na região de geração do harmônico, σ_I é a seção de choque de ionização, $I(t)$ é a intensidade do pulso curto no tempo, τ_{rec} é o tempo de recombinação dos elétrons com os íons, e m é a ordem do processo multifotônico de ionização. Considerando que $\tau_{rec} \gg \tau_p$ (duração do pulso), o segundo termo (recombinação) em (3.100) pode ser desprezado durante o pulso, e, consequentemente, dN_e/dt é positivo, e o deslocamento de frequência sempre será para o azul.

Para estimar o desvio percentual, $\delta\omega$, substituímos (3.101) em (3.100) sem o termo de recombinação e consideramos $I(t) = I_0 \exp[-4 \ln(2) (t/\tau_p)^2]$ (Tabela 3.1), obtendo:

$$\delta\omega(t) = \frac{L}{2cN_{crit}} N_a \sigma_I I_0^m \exp \left[-4 m \ln(2) \left(\frac{t}{\tau_p} \right)^2 \right], \quad (3.102)$$

onde I_0 é a intensidade de pico.

Por outro lado, integrando a equação (3.101) sem o termo de recombinação obtemos:

$$N_e(t) = \sqrt{\frac{\pi}{m \ln(2)}} \frac{\tau_p}{4} N_a \sigma_I I_0^m \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{2 t \sqrt{m \ln(2)}}{\tau_p} \right) \right], \quad (3.103)$$

onde $\operatorname{erf}(x)$ é a função erro.

Ao final do pulso, quando se atinge a maior taxa de ionização do gás, $N_{e,max} = N_e(t \gg \tau_p)$, a função erro vale 1. Considerando que a densidade de elétrons livres é dada pelo produto da densidade do gás pela fração de ionização, $N_e = \eta N_a$, e substituindo isso (3.103), obtivemos a densidade eletrônica final escrita em função da fração de ionização, η :

$$N_e(t \gg \tau_p) = \eta N_a = \sqrt{\frac{\pi}{m \ln(2)}} \frac{\tau_p}{2} N_a \sigma_I I_0^m. \quad (3.104)$$

Finalmente, isolando $\sigma_I I_0^m$ em (3.104) e substituindo em (3.102) obtivemos o desvio percentual da frequência causado pelo *blueshift*:

$$\delta\omega(t) = \sqrt{\frac{m \ln(2)}{\pi}} \frac{\eta N_a}{N_{crit}} \frac{L}{c\tau_p} \exp \left[-4 m \ln(2) \left(\frac{t}{\tau_p} \right)^2 \right]. \quad (3.105)$$

O máximo *blueshift* ocorre em $t = 0$ (centro do pulso), sendo:

$$\delta\omega_{max} = \sqrt{\frac{m \ln(2)}{\pi}} \frac{\eta p N_{atm}}{N_{crit}} \frac{L}{c\tau_p}. \quad (3.106)$$

Este é um importante efeito na interação de pulsos lasers com o plasma e que pode ocasionar significativos deslocamentos espectrais para altas taxas de ionização.

3.10 Automodulação de fase

Além da geração de harmônicos, existem vários outros efeitos provenientes da óptica não-linear. A automodulação de fase é um destes efeitos, e será explorada nesta

seção por ser fundamental no desenvolvimento deste trabalho. Partindo de $\chi^{(3)}$, por ter uma contribuição mais provável do as outras susceptibilidades, e considerando que o campo elétrico incidente é dado por $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t)$ (parte real do campo $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega_0 t}$, proposto na seção 3.1), a polarização de terceira ordem pode ser expressa como:

$$\vec{P}^{(3)} = \epsilon_0 \chi^{(3)} \vec{E}_0^3 \cos^3(\omega_0 t) \quad (3.107)$$

Utilizando algumas propriedades geométricas pode-se reescrever a equação (3.107) como^[41; 114]:

$$\vec{P}^{(3)} = \frac{1}{4} \epsilon_0 \chi^{(3)} \vec{E}_0^3 \cos(3\omega_0 t) + \frac{3}{4} \epsilon_0 \chi^{(3)} \vec{E}_0^3 \cos(\omega_0 t) \quad (3.108)$$

O primeiro termo da equação (3.108) descreve a resposta do meio na frequência $3\omega_0$ frente à aplicação de um campo elétrico na frequência ω_0 . Este termo corresponde ao processo de geração do 3º harmônico. Já o segundo termo, descreve a contribuição não-linear da polarização na mesma frequência que o campo incidente, ω_0 , que acarreta a alteração momentânea do índice de refração, n , do meio não-linear conhecido como efeito Kerr óptico (já mencionado na seção 3.6).

Como a susceptibilidade é uma grandeza complexa, diferentes efeitos não-lineares são associados com a parte real e imaginária da susceptibilidade de terceira ordem:

$$\chi^{(3)} = \chi_R^{(3)} + i\chi_I^{(3)}. \quad (3.109)$$

O efeito Kerr óptico está relacionado com a parte real de $\chi^{(3)}$. E como mencionado na subseção 3.5.1, descreve a dependência do índice de refração, n , com a intensidade:

$$n = n_0 + n_2 I,^6 \quad (3.110)$$

onde I é a intensidade da feixe incidente.

⁶Uma expressão mais geral para o índice de refração não-linear depende da contribuição das outras susceptibilidades impares e é dada por: $n = n_0 + n_2 I + n_4 I^2 + n_6 I^3 + \dots$, onde os índices de refração não-lineares n_4 e n_6 provém de $\chi^{(5)}$ e $\chi^{(7)}$, respectivamente.

Adicionalmente, a dependência de n_2 com $\chi_R^{(3)}$ é dada por^[115]:

$$n_2 = \frac{1}{n_0^2 \epsilon_0 c} \chi_R^{(3)} \quad (3.111)$$

A dependência do índice de refração com a intensidade dos pulsos ultracurtos ocasiona o efeito de automodulação de fase^[116; 117] (*self-phase modulation - SPM*), que resulta da influência do índice de refração não linear na fase do pulso.

Analogamente à equação (3.97), ao se propagar por um comprimento L através de um meio não-linear com índice de refração n , um pulso sofre um acúmulo de fase dado por^[42]:

$$\Phi(t) = \omega_0 t - k_0 L = \omega_0 t - \frac{\omega_0}{c} n L. \quad (3.112)$$

Considerando um pulso com perfil de intensidades dependente do tempo, $I(t)$, e considerando que $n = n_0 + n_2 I$, equação (3.110), obtém-se a fase do pulso:

$$\Phi(t) = \omega_0 t - \frac{\omega_0}{c} n_0 L - \frac{\omega_0}{c} n_2 L I(t). \quad (3.113)$$

A partir da equação (3.76), pode-se encontrar a frequência instantânea que, neste caso, é dada por:

$$\omega(t) = \frac{d\Phi}{dt} = \omega_0 - \frac{\omega_0}{c} n_2 L \frac{dI}{dt} = \omega_0 (1 + \delta\omega), \quad (3.114)$$

onde o desvio percentual da frequência é:

$$\delta\omega = -\frac{n_2 L}{c} \frac{dI}{dt}. \quad (3.115)$$

Da equação (3.114) nota-se que o pulso tem sua fase espectral alterada de acordo com a derivada temporal da sua intensidade, pois novas frequências são criadas durante a sua propagação pelo meio não-linear. Para um pulso com perfil de intensidade gaussiana

propagando-se em um meio com $n_2 > 0$, sua derivada terá uma forma dispersiva e as frequências geradas variarão no tempo, como mostrado na Figura 3.22.

Figura 3.22 – Variação da frequência devido ao efeito Kerr ao longo de um pulso de luz (vermelho). O perfil temporal do pulso aparece em azul. O tempo $t = 0$ corresponde ao pico do pulso.
Fonte: Do próprio autor.

Na borda dianteira do pulso ($t < 0$ na Figura 3.22), nota-se que a frequência instantânea, $\omega(t)$, é desviada para menores frequências (vermelho), isto é, são criadas frequências mais baixas na borda dianteira pela automodulação de fase. Analogamente, na borda traseira do pulso são criadas maiores frequências.

Algo interessante acontece quando combina-se a automodulação de fase com a dispersão, principalmente a de segunda ordem (discutida na seção 3.6). Na dispersão de segunda ordem positiva a velocidade de grupo faz com que os vermelhos se desloquem para a borda dianteira do pulso e os azuis para a borda traseira. Isto somado com a automodulação de fase, faz com que a largura de banda aumente devido à criação de frequências na borda dianteira com deslocamento para o vermelho e da borda traseira para o azul.

No caso da dispersão de segunda ordem negativa, acontece o inverso, pois os azuis se deslocam para borda dianteira do pulso e vermelhas para a traseira. Isto, somado com a automodulação de fase, estreita largura de banda do pulso^[118], com o deslocamento das frequências da borda dianteira (azuis) para o vermelho e das frequências da borda traseira (vermelhos) para o azul. Adicionalmente, para uma intensidade convenientemente escolhida, um efeito cancela o outro e o pulso acaba se propagando sem dispersão. Este pulso que se propaga sem modificações recebe o nome de sóliton^[47; 119].

A automodulação de fase, também, modifica a largura espectral do pulso fundamental, podendo alarga-la ou estreitá-la dependendo da dispersão introduzida.

Quando o pulso tem dispersões negativas, a automodulação de fase estreita seu espectro, pois desloca as frequências dianteiras para o vermelho e as traseiras para o azul^[120]. Para dispersões positivas, ocorre o contrário, que faz com que o espectro seja alargado.

O desvio percentual, $\delta\omega$, para automodulação de fase pode ser estimado de forma análoga ao do *blueshift* do plasma (seção 3.9). Considerando a intensidade de um pulso como $I(t) = I_0 \exp[-4 \ln(2) (t/\tau_p)^2]$ e $I_0 = \varepsilon_0/\pi w_0^2 \tau_p$, onde ε_0 é a energia do pulso, e substituído sua derivada em (3.115) chega-se a:

$$\delta\omega = 8 \ln(2) \frac{\varepsilon_0 n_2 L}{\pi w_0^2 c \tau_p^3} t \exp \left[-4 \ln(2) \left(\frac{t}{\tau_p} \right)^2 \right], \quad (3.116)$$

O máximo desvio percentual ocorre em $t = \pm \tau_p/2\sqrt{2\ln(2)}$ e vale:

$$\delta\omega_{max} = \pm 2 \frac{\varepsilon_0 n_2 L}{\pi w_0^2 c \tau_p^2} \sqrt{\frac{2 \ln(2)}{e}}. \quad (3.117)$$

Assim, o efeito de automodulação de fase é máximo quando a intensidade do pulso cai para ~60% da de pico. Isto está ilustrado na Figura 3.23 que representa em (b) uma simulação do efeito da automodulação de fase no campo elétrico do pulso mostrado em (a), após a sua propagação pelo meio não-linear^[121]. Note que apesar destas considerações, o comportamento físico da automodulação de fase continua sendo análogo ao descrito pela equação (3.114).

Figura 3.23 – Simulação de campo elétrico do pulso em função do tempo se propagando em uma fibra óptica (meio não-linear): a) na entrada da fibra. b) na saída da fibra.

Fonte: Adaptado de YARIV, A.; YEH, P.^[121].

4 METODOLOGIA

A parte experimental deste trabalho de mestrado envolveu a produção de pulsos de radiação na região do UV e VUV pela geração de harmônicos perturbativos, e foi desenvolvida no Laboratório de Lasers de Pulsos Ultracurtos de Alta Potência do Centro de Lasers e Aplicações (CLA) do IPEN. Neste capítulo serão descritos o arranjo experimental e as técnicas usadas durante o desenvolvimento deste trabalho.

4.1 Sistema laser amplificado de Ti:Safira

Para a geração dos harmônicos são utilizados pulsos de um sistema laser amplificado de Ti:Safira composto por um oscilador principal *Rainbow* da Femtolasers (item ③ da Figura 4.1) que gera pulsos com duração inferior a 6 fs (FWHM), com cerca de 370 nm de largura de banda a -10 dB, com energia de aproximadamente 2.4 nJ (potência de pico de 400 kW), em um trem de pulsos a 78 MHz com 190 mW de potência média. Este oscilador é bombeado por um laser *Verdi V6* da Coherent (item ①) que fica no interior do oscilador principal. O oscilador possui estabilização da fase entre a onda portadora e a envoltória, com estabilidade inferior a 250 attossegundos. Os pulsos gerados por este oscilador são injetados em um amplificador Multipasso (item ④) de 9 passagens *Femtopower Compact PRO CE-Phase HP/HR* da Femtolasers, que, após a amplificação, produz pulsos centrados em 785 nm e cerca de 40 nm de largura de banda (FWHM), com energia de até 800 μ J e duração temporal inferior a 25 fs FWHM (potência de pico superior a 30 GW), a 4 kHz de taxa de repetição (potência média de 3.2 W), em um feixe com fator $M^2=1.5$. O amplificador é bombeado por um laser *DM30-527* da Photonics Industries (item ②) que gera pulsos da ordem de 300 ns, energia de pulso de 30 mJ (potência de pico de 100 kW), operando com uma taxa de repetição de até 10 kHz com 45 W de potência média

Figura 4.1 – Sistema laser amplificado de Ti:Safira (25 fs, 800 μJ, 4 kHz), contendo: o oscilador principal (*Raihow*) e seu laser de bombeio (*Verdi -V6*), o amplificador (*Femtopower*) e seu bombeio (*DM30-527*). Em a) está ilustrado o esquema experimental e b) uma foto do arranjo experimental.

Fonte: Do próprio autor.

Na Figura 4.2 pode-se ver a largura de banda medida por um espectrômetro CCD compacto^[122], e a largura temporal dos pulsos gerados no amplificador, que foi medido por um autocorrelador interferométrico^[123] (Femtometer, Femtolasers). Na banda espectral, (a), foi calculada a posição do centro de massa do espectro, definida por:

$$\lambda_{CM} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \lambda I(\lambda) d\lambda}{\int_{-\infty}^{+\infty} I(\lambda) d\lambda}, \quad (4.1)$$

onde $I(\lambda)$ é a intensidade medida em função do comprimento de onda.

Figura 4.2 – (a) largura de banda e (b) largura temporal dos pulsos gerados no amplificador.

Fonte: Do próprio autor.

No amplificador, o ajuste da dispersão para controle da duração temporal dos pulso é realizado por um conjunto de 2 pares prismas com passagem dupla, equivalendo a 4 pares de prismas. O ajuste da dispersão é feito transladando-se, com um micrômetro,

um dos pares de prismas na direção perpendicular à sua base, ideia semelhante à ilustrada na Figura 3.16.

O ajuste dos prismas introduz dispersão negativa a fim de controlar a dispersão de segunda ordem total do pulso, D_2 , na região de interação. No desenvolvimento deste trabalho, foram utilizados pulsos laser com D_2 positivo, negativo ou nulo (pulso limitado por transformada) na região de interação. Os casos com $D_2 > 0$, $D_2 < 0$ e $D_2 = 0$ estão ilustrados na Figura 4.3 onde, pode-se ver o *chirp* do pulso representado temporalmente.

Figura 4.3 – Geometria do arranjo de prismas e *chirps* para a) $D_2 < 0$, b) $D_2 = 0$ e c) $D_2 > 0$
Fonte: Do próprio autor.

Foi determinada a dependência da duração do pulso laser com o *chirp* introduzido pelo compressor de pulsos. Para isso, utilizou-se um FROG comercial (Grenouille 8-20-USB, Swamp Optics) para medir a duração dos pulsos FWHM em função da posição do micrômetro. Nesta medida, a posição do micrômetro correspondente à $D_2 = 0$ foi 9.5 mm, e posições maiores que 9.5 mm correspondem à $D_2 < 0$ e menores, à $D_2 > 0$.

Como mostrado na Figura 4.4, no lugar da posição do micrômetro será utilizado D_2 para representar os resultados da dependência com o *chirp*, com cada Unidade Arbitrária (U. Arb.) correspondendo a 1 mm, assumindo que D_2 é linearmente proporcional ao deslocamento do micrômetro^[95]. As durações de pulso FWHM foram determinadas com um FROG comercial (Grenouille 8-20-USB, Swamp Optics), e os resultados são mostrados na Figura 4.4.

Figura 4.4 – Dependência da duração do pulso laser com o *chirp*, representado por D_2 e controlado pela posição do micrômetro do par de prismas do compressor de pulsos.
Fonte: Do próprio autor.

A diferença da duração dos pulsos nas posições simétricas, tem como principal causa as dispersões de terceira ordem (ou superiores) que o pulso laser acumula e que não são compensadas pelo compressor. Tais dispersões, quando combinadas com as dispersões de segunda ordem fazem com que pulsos em posições do micrômetro simétricas tenham diferentes durações e perfis temporais.

Cada ponto do gráfico na Figura 4.4 corresponde a uma medida de traço FROG que, como exemplificado na Figura 4.5 para a menor duração ($D_2 = 0$), recupera os perfis temporal e espectral do pulso a partir do traço FROG.

Figura 4.5 – (a) espectrograma do pulso em $D_2 = 0$, a partir do qual foram recuperados os perfis (b) temporal e (c) espectral do laser (em azul) com suas respectivas fases (em vermelho).

Fonte: Do próprio autor.

4.2 Arranjo experimental para a geração dos harmônicos

Os harmônicos são gerados no interior de uma câmara de vácuo com 50 cm de diâmetro, volume de aproximadamente $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$, taxa de fluxo de $0.52 \text{ m}^3/\text{s}$ (para He), vários acessos para a injeção de feixe e instrumentação, mostrada na Figura 4.6. O vácuo é feito por uma bomba turbomolecular TMH 521/TMU 521, que produz pressões finais inferiores a 10^{-6} mbar no interior da câmara. Para a geração dos harmônicos os pulsos laser são focalizados por uma lente com foco de 50 cm em um *nozzle* que fica no interior da câmara de vácuo, onde ocorre a interação com o gás. A detecção dos harmônicos é feita utilizando um monocromador para a região do UV, McPherson 234/302, mostrado acoplado à câmara de vácuo na Figura 4.6. Este monocromador cobre a faixa espectral de 30 a 300 nm, suficiente para detectar até o 26º harmônico do laser. Quanto a grade de difração do monocromador, é uma grade holográfica côncava com comprimento focal de 200 mm, abertura f/4.5 e resolução de 1 Å em 584 Å . A detecção é feita através de uma fotomultiplicadora (*PMT – Photomultiplier Tube*) com um cintilador revestido com salicilato de sódio. A câmara de vácuo conecta-se ao monocromador por uma linha de feixe em vácuo que possui uma pequena câmara de experimentos para inserção de amostras no caminho do feixe contendo todos os comprimentos de onda (laser e harmônicos). Após o monocromador encontra-se outra pequena câmara de experimentos, na qual amostras podem ser irradiadas com harmônicos selecionados após sua otimização pelo sinal da fotomultiplicadora. Adicionalmente, o monocromador possui fendas de entrada e de saída com aberturas reguláveis. Quando mais abertas as fendas, maior será a intensidade medida do harmônico, porém com menor resolução espectral. A necessidade em haver um equilíbrio entre a abertura das fendas e a resolução do sinal desejada, faz delas um importante parâmetro na detecção dos sinais. Entre a câmara de vácuo e a linha

de feixe há uma válvula gaveta que isola o conjunto linha de vácuo/monocromador/fotomultiplicadora, que é bombeado por uma estação HiCube (Pfeiffer), composta por uma bomba peristáltica e outra turbomolecular.

Figura 4.6 – a) Esquema do arranjo experimental para geração dos harmônicos. A linha vermelha representa o trajeto do feixe laser até a geração dos harmônicos, no nozzle, e a linha roxa o trajeto dos harmônicos até à *PMT*. b) Câmara de vácuo à direita e o monocromador (azul) à esquerda, com a linha do feixe conectando-os. Uma das bombas de vácuo pode ser vista (vermelha).

Fonte: Do próprio autor.

A câmara de geração de harmônicos e o monocromador ficam constantemente sob bombeamento de vácuo, mantendo sua pressão abaixo de 10^{-6} mbar; durante a execução de experimentos, com a injeção de gás, a pressão da câmara sobe acima de 10^{-3} mbar.

No interior da câmara de vácuo há vários componentes optomecânicos acionados por transladores compatíveis com vácuo e controlados externamente, a fim de auxiliar na geração e detecção dos harmônicos. O *nozzle* possui transladores nas direções *xyz* como pode ser visto na Figura 4.7.

Figura 4.7 – Interior da câmara de geração dos harmônicos. O nozzle aparece em destaque, ao fim da linha vermelha (feixe laser) e início da linha roxa (harmônicos). Os harmônicos gerados no *nozzle* passam por uma fenda e dirigem-se ao monocromador. No interior da câmara há o acesso de gás ao bico, vários suportes ópticos e transladores para vácuo, assim com os cabos de controle que se conectam ao exterior por meio de *feedthroughs*.

Fonte: Do próprio autor.

Os pulsos do laser são focalizados sobre o *nozzle*, que é alimentado por um fluxo de gás nobre. O *nozzle* possui 2 orifícios através do qual o feixe passa, para interagir com o gás nobre em seu interior, como mostrado em um *nozzle* metálico na Figura 4.8, onde ocorre a geração dos harmônicos. Após a geração, os harmônicos propagam-se até o monocromador. Após o monocromador os harmônicos são detectados pela *PMT*, e seu sinal enviado para um Lock-In e armazenado em um computador.

Figura 4.8 – a) Esquema da geometria de geração de harmônicos por pulsos ultracurtos em bico de gás (*nozzle*). b) Interação do laser com o argônio em um *nozzle* metálico. A luz é devida à emissão do plasma de argônio.

Fonte: Do próprio autor.

A Figura 4.9 mostra o perfil de intensidade do feixe laser obtida posicionando uma câmera CCD na posição do *nozzle*. Os perfis transversais em x e y apresentam forma gaussiana, com cinturas de $\sim 35 \mu\text{m}$, compatíveis com a focalização de um feixe de $w=4-5 \text{ mm}$ e $M^2=1.5$ focalizado por uma lente de 50 cm de distância focal. O parâmetro confocal deste feixe é de aproximadamente 7 mm , sendo maior que o comprimento de interação do laser com o gás (2.7 mm), definido pela dimensão interna do *nozzle*. Isto concorda com as considerações assumidas em (3.46), de que a interação do laser com o gás pode ser aproximada a de uma onda plana em um meio não-linear.

Figura 4.9 – Imagem do foco do laser, a cintura do feixe nas coordenadas x e y é cerca de $35 \mu\text{m}$. Medida obtida por uma CCD com pixel de $6.7 \times 6.7 \mu\text{m}^2$.
Fonte: Do próprio autor.

4.3 Arranjo experimental para microusinagem

Além do arranjo experimental para a geração dos harmônicos, o laboratório conta com um sistema de microusinagem por laser de pulsos ultracurtos. Neste trabalho, este sistema foi utilizado para a confecção de alguns dos *nozzles* utilizados, como será visto no capítulo 5

O sistema de microusinagem é composto por um translador xyz controlado por computador, que atua em três estágios de translação UTS100C com 100 mm de curso, integrados a um driver ESP301 (todos da empresa Newport) e dubleto acromático com foco de 7.5 cm para focalizar o laser na superfície da amostra, mostrado na Figura 4.10. No translador pode ser acoplado um goniômetro para rotacionar a amostra. Neste trabalho

o sistema de microusinagem foi empregado na confecção dos sistemas de injeção de gás, descrito em detalhes na seção 5.1.

Figura 4.10 – Sistema de microusinagem contendo goniômetro acoplado ao translador *xyz* e a lente de 7.5 cm de foco.

Fonte: Do próprio autor.

5 RESULTADOS

5.1 Geração de harmônicos em diferentes *nozzles*

Inicialmente, no laboratório já eram utilizados *nozzles* metálicos para a geração de harmônicos^[124; 125]. Após várias considerações, que serão apresentadas, decidiu-se confeccionar e testar um *nozzle* de vidro, com o objetivo de comparar e definir qual o melhor dispositivo para o propósito deste trabalho.

5.1.1 *Nozzle metálico*

Este tipo de sistema de injeção de gás para a geração de harmônicos já havia sido considerado na literatura^[34], e os resultados obtidos e a simples confecção motivaram a sua utilização. Em sua confecção, foram utilizados tubos de aço inox de 6.35 mm de diâmetro e paredes de 0.1 mm. Para garantir a espessura interna desejada, insere-se um gabarito metálico retangular com esta espessura em uma das extremidades do tubo e, então, achata-se a extremidade até formar um bico, como mostrado na Figura 5.1. Foi considerado que a espessura interna é o comprimento de interação do laser com o gás. Optou-se em usar 2.5 mm de espessura interna, resultando em um comprimento de interação de 2.7 mm ao considerar-se a espessura das paredes, pois este valor se mostrou eficiente para a geração, já sendo empregado há anos no laboratório^[124]. Colou-se a ponta da extremidade achatada, e a base do tubo em uma conexão que é rosqueada na mangueira de injeção de gás. O objetivo é vedar o *nozzle* para que o gás flua apenas pelos orifícios de ~100 μm de diâmetro (feitos pelo próprio laser), pelos quais o feixe laser passa pelo *nozzle*, criando assim uma região de pressão constante dentro do *nozzle* e minimizando a quantidade (pressão) de gás no interior da câmara de vácuo.

Figura 5.1 – a) e b) *Nozzle* metálico. c) Câmara de vácuo aberta com o *nozzle* metálico destacado em vermelho.

Fonte: Do próprio autor.

A fluência de limiar de ablação para metais é cerca de 0.05 J/cm^2 para um único pulso^[126]. Portanto, o laser focalizado no *nozzle* (com fluência da ordem de 50 J/cm^2) é capaz de furar suas paredes com facilidade e, conseqüentemente, gerar os harmônicos. No entanto, devido ao baixo limiar de ablação, pequenas variações de posição transversais do feixe resultam em alargamento dos orifícios nas paredes do *nozzle*, como pode-se ver na Figura 5.2. Estas variações de posição são comuns no uso cotidiano do laser. Com o alargamento do furo, cresce o fluxo gás do *nozzle* para o interior da câmara de vácuo, o que é notado pelo aumento da pressão medida na câmara. Com isso, a pressão no interior do *nozzle* cai, com conseqüente diminuição da densidade de centros geradores, e este é o principal fator na queda da eficiência de geração dos harmônicos perturbativos. Utilizando 100 mbar de pressão no interior de um *nozzle* novo, a pressão na câmara de vácuo sobe para cerca de 5×10^{-3} mbar durante a geração dos harmônicos. Esta pressão aumenta para $\sim 8 \times 10^{-3}$ mbar em cerca de 5 dias de trabalho, devido ao alargamento dos orifícios, reduzindo significativamente a eficiência de geração, além de forçar a bomba turbomolecular, que aquece significativamente, e também modifica as condições experimentais, reduzindo a reprodutibilidade dos resultados. A queda de eficiência resulta na necessidade de troca frequente do *nozzle* por um novo, e conseqüentemente, no realinhamento de todo sistema óptico para perfurar outro *nozzle*. Esta substituição resulta em arranjos ligeiramente diferentes decorrentes de diferenças entre os *nozzles* e seu alinhamento, o que dificulta a comparação de experimentos feitos em condições ligeiramente diferentes.

Figura 5.2 – Furo do laser do *nozzle* metálico. Este furo foi alargado pelo laser durante a geração de harmônicos, resultando no descarte deste *nozzle*.

Fonte: Do próprio autor.

5.1.2 *Nozzle de vidro*

A motivação de utilizar um *nozzle* de vidro ao invés do metálico é o maior limiar de ablação dos dielétricos, que para um único pulso é de cerca de 5 J/cm^2 , duas ordens de grandeza superior ao de metais^[126]. Isto permite que os deslocamentos transversais do feixe laser não resultem imediatamente em um alargamento do orifício. Quando notado o deslocamento, seja pela variação da intensidade do laser ao passar pelo orifício, por reflexões nas paredes do *nozzle*, ou ainda pela geração de supercontínuo^[127] no *nozzle*, pode-se realinhar o feixe com o orifício antes que este aumente.

Foram utilizados capilares de vidro para confeccionar o *nozzle*, e após uma série de testes optou-se em utilizar um capilar com 2.3 mm de diâmetro interno, 0.8 mm de parede e 50 mm de comprimento. Este diâmetro interno é próximo da espessura do *nozzle* metálico (2.5 mm), e, portanto, permite a comparação das eficiências de geração. O alto limiar de ablação do vidro e a espessura das paredes do capilar impossibilitam a realização do furo com laser focalizado diretamente, por percussão, mesmo deixando por um longo período de irradiação. Assim, decidiu-se usinar o vidro no sistema de microusinagem (seção 4.3), fazendo com que os orifícios para o feixe fossem feitos em paredes mais finas. Um goniômetro foi utilizado para rodar o capilar e usiná-lo em ambos os lados.

Foram realizados testes para determinar a posição do capilar em relação ao foco do laser e a energia do pulso para ablacionar o maior volume de material por pulso, isto é, cavar mais profundamente. Foi verificado que pulsos com energias superiores a $300 \mu\text{J}$ escavam menos o vidro que pulsos de $200 \mu\text{J}$. Isto decorre de uma maior densidade de

elétrons livres gerados por pulsos de maiores intensidades, produzindo um plasma mais denso, que resulta em menores profundidades de penetração. Por outro lado, energias muito baixas não são suficientes para ablacionar material, pois a fluência fica abaixo do limiar de ablação. Adicionalmente, a ablação é feita por trepanação, que, ao proporcionar superfícies sucessivamente planas para os pulsos, diminui significativamente a perda de energia por reflexão em incidência rasante nas paredes resultantes da ablação por percussão^[128; 129; 130]. Com isso, consegue-se escavar mais profundamente paredes espessas, como a do capilar. Ao fim dos testes, optou-se em utilizar pulsos de 200 μJ pois verificou-se, utilizando de um perfilômetro óptico, que esta energia ablacionou o maior volume de material, cavando pouco mais de 0.06 mm de profundidade para cada passagem do feixe laser. Com esta energia são necessárias 10 passagens do laser para remover 0.6 mm de profundidade da parede do capilar.

Após alguns testes optou-se por usinar uma cavidade em camadas quadradas com áreas decrescentes à medida que o vidro é usinado. Esta geometria foi escolhida por parecer mais resistente às pressões exercidas pelo gás do interior do *nozzle*, e também por demonstrar a maior profundidade ao ser usinada.

A cavidade foi usinada em atmosfera, sendo que o quadrado mais externo tem dimensões de $2.2 \times 2.2 \text{ mm}^2$ e o mais interno de $1.4 \times 1.4 \text{ mm}^2$. A profundidade total obtida foi de 0.6 mm, restando 0.2 mm de parede para ser perfurada por percussão pelo feixe gerador de harmônicos dentro da câmara de vácuo. Ao considerar a espessura das paredes, o comprimento de interação no *nozzle* de vidro é de 2.7 mm, igual ao no *nozzle* metálico. Na Figura 5.3 pode-se observar o capilar antes e após ser usinado com algumas geometrias de cavidades: a superior é a utilizada na geração dos harmônicos, enquanto que as demais são quadrados de mesma área para cada camada ablacionada.

Figura 5.3 – a) capilar de vidro antes de ser usinado. b) testes para a geometria das cavidades. A cavidade superior tem as áreas dos quadrados reduzidas ao longo da microusinagem, e as inferiores têm a mesma área para cada passagem do laser. As cavidades inferiores diferem pela quantidade de passagens do laser na escavação.

Fonte: Do próprio autor.

A colagem do capilar usinado na conexão, que se conecta à mangueira de injeção de gás, foi realizada de forma que o capilar fique o mais vertical e concêntrico possível à conexão, para não obstruir a passagem do gás.

Para posicionar o *nozzle* de vidro na câmara de vácuo e alinhá-lo com o feixe laser, foi criado um sistema de alinhamento mais preciso. Para isso, foi acoplado um suporte de espelho com ajustes θ e ϕ no braço onde é posicionado no *nozzle*, permitindo um maior grau de liberdade para encontrar a melhor posição, dentro das cavidades usinadas, para perfurar o *nozzle* e gerar os harmônicos. Na Figura 5.4 são mostrados o *nozzle* de vidro montado no interior da câmara de vácuo no qual, pode-se ver o translador *xyz*, suporte de espelho e mangueira de injeção de gás. Adicionalmente, pode-se ver o *nozzle* de vidro sendo ablacionado pelo laser resultando em um furo com cerca de 0.14 mm de diâmetro.

Figura 5.4 – a) interior da câmara de vácuo contendo o translador xyz, suporte para espelho com o nozzle e o nozzle de vidro conectado à sistema de injeção de gás. b) nozzle de vidro sendo furado pelo laser. Nota-se a presença de plasma formado na atmosfera.

Fonte: Do próprio autor.

Com a injeção de argônio a 100 mbar no *nozzle* de vidro a pressão na câmara de vácuo permanece próxima a 3.0×10^{-3} mbar nos primeiros dias. Após cerca de 5 meses de uso do *nozzle*, a pressão na câmara de vácuo subiu para $\sim 7 \times 10^{-3}$ mbar e o furo na entrada do *nozzle* alargou-se para, aproximadamente 0.37 mm.

Figura 5.5 – a) *nozzle* logo após ser furado onde, pode-se notar que o furo do laser tem cerca de 0.14 mm de diâmetro e é pequeno quando comparado a área do quadrado mais interno, $1.4 \times 1.4 \text{ mm}^2$. b) *nozzle* com cerca de 5 meses de uso, o diâmetro do furo tem aproximadamente 0.37 mm.

Fonte: Do próprio autor.

Estes resultados são satisfatórios pois demonstram que este sistema cumpre bem seu propósito. Apesar da complexidade da confecção, não é necessário substituir o *nozzle* frequentemente, como acontecia com o *nozzle* metálico, mantendo as condições

experimentais em dias diferentes. Todos os resultados apresentados nesta dissertação foram obtidos com o *nozzle* de vidro.

5.2 Caracterização espectral dos harmônicos perturbativos em argônio

Inicialmente foi realizado um estudo para identificar e analisar os harmônicos perturbativos gerados em argônio, a partir do qual foram planejados os experimentos seguintes.

Como primeiro passo, o espectro do laser foi medido logo após a injeção na câmara de vácuo através de uma janela de BK7 e comparado com um espectro medido antes da janela, ambos em $D_2 = 0$. O resultado está mostrado na Figura 5.6 e nele, pode-se ver que ocorre um estreitamento da banda espectral do pulso, que diminui de 36.2 nm antes da janela para 31.1 nm, enquanto que o centro de massa é deslocado de 1 nm. Este estreitamento decorre da automodulação de fase agindo sobre um pulso com dispersão negativa, que em nosso sistema é residual de 3ª ordem. Para valores suficientemente grandes de D_2 positiva, ocorre um alargamento espectral no pulso.

Figura 5.6 – Espectro do laser após a injeção na câmara de vácuo para pulsos com $D_2 = 0$ em contraste com o espectro do laser antes da injeção na câmara.

Fonte: Do próprio autor.

A Figura 5.7 mostra o espectro medido entre 80 e 280 nm, obtido com uma potência média do laser de 1.3 W taxa de repetição de 4 kHz (325 μ J de energia por pulso) e pressão de 100 mbar no *nozzle*. Nesta figura, pode-se observar claramente o 3º, o 5º e o 7º harmônicos. As linhas verticais vermelhas marcam as posições teóricas dos centros de massa espectrais dos harmônicos: 260.4 nm, 156.2 nm, 111.6 nm e 86.8 nm para os

harmônicos 3, 5, 7 e 9, respectivamente. Esses valores foram calculados a partir do espectro do laser (Figura 5.6) que possui $\Delta\lambda_0 = 31.1$ nm e $\lambda_{CM,0} = 781.2$ nm.

Figura 5.7 – Espectro dos harmônicos perturbativos gerados em argônio. As linhas vermelhas marcam as posições teóricas dos harmônicos.

Fonte: Do próprio autor.

Os 3º, 5º e 7º harmônicos foram detectados com facilidade, pois o espectro apresenta uma ótima razão sinal/ruído, como pode-se ver na Figura 5.7. Os deslocamentos observados podem ser explicados por uma dessintonia no processo de geração, como será discutido.

A Figura 5.8 mostra um espectro medido na região do 9º harmônico, obtido com potência média de 2.3 W e pressão de 108 mbar no *nozzle*. Este é o único resultado apresentado obtido com o *nozzle* metálico. Para esta medida, foi adicionado no interior da câmara de vácuo uma lâmina de vidro que absorve abaixo de 270 nm, transmitindo somente o feixe fundamental. Adicionalmente, esta lâmina pode ser inserida ou removida do feixe por transladores controlados externamente, sem a necessidade de abrir a câmara de vácuo. Com isso, comparando os espectros do 9º harmônico medidos com e sem a lâmina de vidro, valida-se pelo contraste a presença do 9º harmônico.

Figura 5.8 – Medida do 9º harmônico gerado em argônio. A linha vermelha marca a sua posição teórica.

Fonte: Do próprio autor.

Na Figura 5.8 nota-se que espalhamentos do laser (aumento do sinal de fundo com a diminuição do comprimento de onda) pode ser superior à 2 vezes o sinal do 9º harmônico. Adicionalmente, não ocorre em um comprimento de onda definido, pois depende da geometria específica do experimento, e muitas vezes encobre o sinal do 9º harmônico. Por esse motivo, nem sempre foi possível detectar o 9º harmônico, e foi decidido restringir nossas análises aos 3º, 5º e 7º harmônicos. No entanto, muitas das conclusões obtidas também serão válidas para o 9º harmônico, desde que ele pertença ao regime perturbativo. Para isso, o comprimento de onda correspondente à primeira energia de ionização do gás deve ser inferior ao do 9º harmônico. Como pode-se ver na Tabela 5.1^[131], esta condição é satisfeita para hélio, neônio e argônio mas não para criptônio e xenônio. Já o 11º harmônico (71.4 nm) está no regime da óptica não-linear perturbativa apenas para hélio e neônio.

Gás Nobre	1ª Ionização		Máximo harmônico perturbativo
	Energia	Borda de absorção	
Xenônio (Xe)	12.1 eV	102.5 nm	7º
Criptônio (Kr)	14.0 eV	88.6 nm	7º
Argônio (Ar)	15.7 eV	79.0 nm	9º
Neônio (Ne)	21.6 eV	57.4 nm	13º
Hélio (He)	24.6 eV	50.4 nm	15º

Tabela 5.1 – Gases Nobres com suas respectivas energias de ionização e máximo harmônico perturbativo que pode ser gerado.

Fonte: Do próprio autor.

A Figura 5.9 mostra os valores medidos das posições dos centros de massa espectrais dos harmônicos gerados em argônio e suas larguras de banda. Os resultados experimentais do 3º, 5º e 7º harmônico foram obtidos analisando separadamente cada harmônico do espectro da Figura 5.7. Enquanto, o espectro do 9º harmônico veio da Figura 5.8.

Figura 5.9 – Espectros dos do (a) 3º, (b) 5º, (c) 7º e (d) 9º harmônicos. Cada espectro apresenta a posição do seu centro de massa (linha vermelha tracejada) e sua largura de banda (FWHM).
Fonte: Do próprio autor.

A Tabela 5.2 mostra uma comparação dos valores experimentais e teóricos dos centros de massa e das larguras de banda dos harmônicos gerados em argônio (Figura 5.9). Os valores teóricos foram calculados a partir dos valores do laser: $\Delta\lambda_q = \Delta\lambda_0/q$ e $\lambda_{CM,q} = \lambda_{CM,0}/q$.

Harmônico	λ_{CM} teórico (nm)	λ_{CM} medido (nm)	$\Delta\lambda_q$ teórico (nm)	$\Delta\lambda_q$ medido (nm)
3º	260.40 ± 0.02	258.98 ± 0.01	10.38 ± 0.05	10.87 ± 0.05
5º	156.24 ± 0.01	154.52 ± 0.01	6.23 ± 0.03	4.99 ± 0.01
7º	111.60 ± 0.01	109.88 ± 0.01	4.45 ± 0.02	5.05 ± 0.11
9º	86.80 ± 0.01	86.84 ± 0.01	3.46 ± 0.02	2.62 ± 0.03

Tabela 5.2 – Posições dos centros de massa espectrais e larguras de banda teóricas e medidas para os harmônicos em argônio. Os erros foram estimados a partir de ajustes gaussianos por mínimos quadrados.

Fonte: Do próprio autor.

Comparando os valores teóricos com os medidos (Tabela 5.2), nota-se que os comprimentos de onda centrais dos harmônicos são os mesmos dentro de $\pm 1\%$, enquanto que há uma discrepância para as larguras de banda que deve ser proveniente da competição entre os processos não-lineares. No caso do 9º harmônico, esta discrepância deve resultar da proximidade da borda de absorção do argônio, onde a variação abrupta do índice de refração causa uma grande mudança nas condições de casamento de fase ao longo de toda a banda espectral do 9º harmônico. Isto, somado à baixa intensidade do sinal, faz com que a banda deste harmônico seja menor que o esperado.

Apesar das pequenas discrepâncias, os valores das bandas espectrais e dos λ_{CM} dos harmônicos são próximos aos valores teóricos ao ponto que confirmar que se trata dos harmônicos perturbativos. Portanto, a metodologia empregada é adequada para a geração e detecção dos harmônicos.

5.3 Eficiência de conversão de energia na geração dos harmônicos perturbativos em argônio

Não é possível, com o arranjo empregado neste trabalho, determinar a eficiência de geração de cada harmônico individual devido ao processo de detecção do sinal dos harmônicos. Em princípio é possível corrigir o sinal medido pelas eficiências da grade de difração e do cintilador, pela abertura das fendas do monocromador, etc. A maior dificuldade reside em corrigir o sinal elétrico gerado pelo sinal óptico ultrarrápido na fotomultiplicadora. Geralmente a responsividade de uma fotomultiplicadora é fornecida para uma excitação luminosa contínua, que não é válida para um pulso ultracurto. Adicionalmente, deve-se considerar a resposta não-linear da fotomultiplicadora em função da tensão de polarização aplicada, e o sinal integrado pelo Lock-In. Para se fazer uma análise criteriosa da conversão de energia para os harmônicos perturbativos deve-se levar em conta todas as correções, que são bastante difíceis de serem feitas, resultando em enormes incertezas na conversão dos sinais para energia, o que não será realizado neste trabalho devido ao seu grau de complexidade. Portanto, nesta seção buscou-se através de uma estimativa, mensurar a porcentagem de energia que é convertida na geração dos harmônicos e outros processos não-lineares em argônio. Com isso, estimar as grandezas envolvidas nas gerações dos harmônicos e compreender as dificuldades envolvidas na obtenção de uma geração eficiente, dentro do regime perturbativo.

Para estimar a eficiência de conversão de energia do feixe fundamental para os harmônicos foi medida a energia contida em cada harmônico (área da banda de emissão), no espectro mostrado na Figura 5.7, e a relação entre estas energias. Determinou-se que a energia no 5º harmônico é cerca de 1% da do 3º harmônico. Esta porcentagem é aproximadamente a mesma do 7º para o 5º harmônico. Com base nestes resultados, assumiu-se que o 3º harmônico contem cerca de 1% da energia do laser.

Adicionalmente, sabe-se que parte da energia do laser é utilizada na geração do plasma e de altos harmônicos. Visando determinar a parcela de energia que é convertida na geração dos harmônicos, perturbativos e HHG, do plasma e outros efeitos, foi medida a energia do feixe transmitida através *nozzle*, com e sem gás em seu interior. Para isso, foi inserido na câmara de vácuo um espelho após o *nozzle* para direcionar o feixe a um sensor de energia externo à câmara de vácuo, após uma janela de vidro.

A análise consiste em medir a energia de pulso do feixe fundamental com e sem injeção de 100 mbar de argônio no *nozzle*, determinando, através da razão entre os valores medidos, a parcela de energia convertida do feixe fundamental. Esta análise foi realizada variando-se a potência do feixe incidente em 3 valores de D_2 : -1.5, 0 e 1.5 (valor de maior intensidade do pulso e dois valores simétricos a este).

Figura 5.10 – Razão da energia do pulso laser transmitida pelo *nozzle* com gás pela sem gás em função da potência do feixe incidente para diferentes valores de D_2 .

Fonte: Do próprio autor.

Analisando a Figura 5.10, nota-se que em todos os casos o sinal na ausência de gás é maior que na sua presença, e essa diferença aumenta com a subida da potência do feixe incidente, confirmando o caráter não-linear dos processos envolvidos. Adicionalmente, a diferença entre os sinais sem e com gás é mais acentuada no caso $D_2 = 0$, quando o pulso laser alcança sua maior intensidade (menor duração). Por último,

é possível notar que a variação para $D_2 = 1.5$ é maior do que para $D_2 = -1.5$. Se o feixe possuísse somente dispersão de segunda ordem, os pulsos teriam durações iguais devido ao mesmo valor absoluto de D_2 , e os sinais apresentariam a mesma queda. No entanto, analisando os pulsos recuperados das medidas de FROG para os D_2 nesta análise, Figura 5.11, nota-se que a duração do pulso laser em $D_2 = -1.5$ é aproximadamente 47.1 fs e para $D_2 = 1.5$ é 40.7 fs, explicando a diferença de energia transmitida. Como mostrado na seção 4.1, a diferença da duração dos pulsos nas posições simétricas se deve às dispersões de terceira ordem (ou superiores) presentes no pulso que não são compensadas pelo compressor.

Figura 5.11 – Pulsos do laser recuperados medidos no FROG em $D_2 = -1.5$ e $D_2 = 1.5$ (posições simétricas à $D_2 = 0$).

Fonte: Do próprio autor.

5.4 Dependência dos harmônicos perturbativos com parâmetros relacionados ao casamento de fase

Como visto no capítulo 3, as propriedades macroscópicas são essenciais para a geração eficiente dos harmônicos. Destas propriedades, destaca-se o comprimento de coerência e sua relação com o comprimento de interação no *nozzle*, a partir da qual pode-se verificar se a geração de cada harmônico ocorrerá sob a condição de casamento de fase. Foi feita uma estimativa dos comprimentos de coerência para a geração dos 3º, 5º e 7º harmônicos, assumido que na geração a fração de ionização, η , é de 1 % para o argônio, valor baseado na literatura^[132]. Também considerou-se que a pressão no *nozzle*, p , é de 100 mbar (0.0987 atm), o comprimento de onda central, λ_0 , é 781.2 nm, e comprimento de Rayleigh do laser, z_R , é 3.5 mm (como estimado na seção 4.2). A cintura do feixe está localizada no centro do *nozzle* ($z = 0$). A densidade de átomos para 1 atm, N_{atm} , foi calculada a partir da lei dos gases ideais^[62; 133]:

$$pV = Nk_B T,$$

$$N_{atm} = \frac{N}{pV} = \frac{1}{k_B T} = 2.472 \times 10^{20} \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}, \quad (5.1)$$

onde N é o número de átomos no gás, k_B é a constante de Boltzmann e $T=293 \text{ K}$ é a temperatura absoluta do gás, assumida como sendo a ambiente.

A Tabela 5.3 mostra os comprimentos de ondas do centro de massa do 3º, 5º e 7º harmônicos calculados a partir do λ_{CM} do laser, seus índices de refração para λ_{CM} por unidade de pressão em argônio, e os respectivos comprimentos de coerência, calculados através das equações (3.49) e (3.66). Para isto, foram obtidos os índices de refração por unidade de pressão do campo fundamental e do 3º e 5º harmônicos em argônio da literatura^[134], e o índice de refração do 7º harmônico foi estimado por uma extrapolação da formula de Sellmeier^[135] em BIRDEAU-MEHU A. et al.^[136]. Foi decidido não realizar estimativas para o 9º harmônico devido à dificuldade de determinar o valor do índice de refração das componentes espectrais em sua largura de banda por estarem próximas à região de dispersão anômala (Figura 3.8) associada à borda de absorção do argônio em 79.0 nm.

Ordem q	$\lambda_{CM} \text{ (nm)}$	$\delta_q \text{ (atm}^{-1}\text{)}$	$L_{C,q} \text{ (mm)}$
Fundamental	781.2	1.0000276	
3º	260.4	1.0000298	3.7
5º	156.2	1.0000360	2.3
7º	111.6	1.0000540	1.7

Tabela 5.3 – Posições do centro de massa, índices de refração por unidade de pressão em argônio, e comprimentos de coerência na geração do 3º, 5º e 7º harmônicos em argônio.

Fonte: Do próprio autor.

Com base nos resultados da Tabela 5.3 e no comprimento de interação de 2.7 mm no *nozzle*, ocorre uma eficiente geração para o 3º e 5º harmônico uma vez que o L_C é próximo do comprimento de interação. No caso do 7º harmônico que tem $L_C = 1.7 \text{ mm}$, a geração ocorre mais longe de sua eficiência máxima, cerca 40% dela. A Figura 5.12 ilustra os resultados da Tabela 5.3. Nela, estão mostradas a dependência normalizada da intensidade dos harmônicos com o comprimento de interação. As linhas solidas indicam

a intensidade efetivamente alcançada durante a propagação no interior do *nozzle* e as linhas tracejadas, sua projeção para maiores comprimentos de interação.

Figura 5.12 – Dependência da intensidade do 3º, 5º e 7º harmônicos com o comprimento de interação. Nas linhas sólidas o comprimento de interação se limita as dimensões do *nozzle* (2.7 mm) e nas linhas tracejadas, ele é se estende infinitamente.

Fonte: Do próprio autor.

Note que foram assumidas várias condições, principalmente que a fração de ionização é de 1 % no argônio (parâmetro bastante sensível). Este controle é difícil por depender de um balanço preciso dos parâmetros de pressão no gás no *nozzle* e da intensidade do laser, e, na prática, avalia-se o sinal de intensidade do harmônico gerado e não o controle exato dos parâmetros de geração

O próximo passo foi a realização de um estudo em argônio para avaliar a dependência do espectro dos harmônicos com parâmetros relacionados ao casamento de fase.

5.4.1 Dependência com a potência do laser

Foi realizada uma série de medidas do espectro de cada harmônico para diferentes potências médias do feixe laser, como exemplificado na Figura 5.13 para o 3º harmônico, para 100 mbar de pressão no interior do *nozzle* e $D_2 = -1$. Estes parâmetros foram mantidos para os demais harmônicos.

Figura 5.13 – Dependência do espectro do 3º harmônico com a potência média do laser.
Fonte: Do próprio autor.

Através dos espectros medidos, Figura 5.13, e análogas para o 5º e 7º harmônicos, determinou-se o desvio espectral do harmônico (posição do seu centro de massa), e a dependência da área do espectro do harmônico (sua energia) em função da potência do laser (e as respectivas intensidades de pico), e os resultados podem ser observados na Figura 5.14. Ambas as análises são repetidas nas subseções 5.4.2, 5.4.3 e 5.4.4 para variação da pressão, da dispersão de 2ª ordem, e da posição do foco, respectivamente.

Figura 5.14 – Dependência do centro de massa do espectro (vermelho) e área do espectro (azul) do 3º, 5º e 7º harmônicos com a potência média do laser.

Fonte: Do próprio autor.

Com a ionização do gás pelo pulso laser ocorre a formação de um plasma, e a variação temporal da densidade de elétrons livres, de acordo com a equação (3.99), produz um *blueshift* no espectro do pulso. Com o aumento da energia de pulso (potência média do laser), este efeito é amplificado, e há um desvio do centro de massa do espectro para comprimentos de onda menores. O *blueshift* total observado é da ordem de 1% do comprimento de onda do harmônico para a máxima potência do laser, e para verificar se este pode ser originado pela formação do plasma, estimamos o *blueshift* percentual dado pela equação (3.106). Para isso, foi considerado $N_{atm} = 2.7 \times 10^{20} \text{ N}^{-1}\text{m}^{-1}$, $p = 0.0987 \text{ atm}$ (100 mbar de pressão de argônio no *nozzle*), $\eta = 1\%$ (valor médio), além de $N_{crit} = 1.8 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ (calculado na página 48), $L = 2.7 \text{ mm}$ (espessura do *nozzle*), a duração do pulso $\tau_p = 25 \text{ fs}$ (Figura 4.2). Assumimos que a ionização ocorre somente pela absorção multifotônica e não por tunelamento, pois o parâmetro de Keldysh^[137] para nosso caso é 0.8, e com isso a ordem do processo de absorção multifotônica é $m = 10$. Com estas considerações, a expressão (3.106) retorna $\delta\omega_{max} = 0.8\%$. Este valor é compatível com os desvios mostrados na Figura 5.14, indicando que sua origem é o *blueshift* do plasma.

Esta tendência é observada para todos os harmônicos (Figura 5.14), e este comportamento se intensifica à medida que a potência aumenta. Os deslocamentos totais do λ_{CM} se reduzem com o aumento da ordem do harmônico ($\sim 4.0 \text{ nm}$, 2.5 nm e 2.0 nm), e isto é consequência da redução da banda espectral com a ordem do harmônico ($\Delta\omega_q = \Delta\omega_0/q$ para um harmônico de ordem q). A discrepância dos resultados para 0.1 W deve-se à grande razão ruído/sinal que não permite a determinação precisa de λ_{CM} . Nota-se, também, que os resultados do 7º harmônico possuem maior dispersão dos dados, o que é devido à sua menor eficiência de geração quando comparada às dos outros harmônicos, que faz com o seu sinal medido seja mais ruidoso. Isto será observado nas demais análises do 7º harmônico presentes neste trabalho.

Quanto aos resultados das áreas dos espectros, observa-se uma saturação para todos os harmônicos, indicando que existe uma competição entre os vários processos não-lineares que ocorrem no gás. Verificou-se, também, que as maiores eficiências de geração ocorrem em potências diferentes para cada harmônico, sendo estas 1.3 W, 0.7 W e 0.7 W para o 3º, 5º e 7º harmônicos, respectivamente, que correspondem a intensidades de pico de 3.4×10^{14} e $1.8 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$. Isto pode ser melhor observado na Figura 5.15 que, contém o espectro dos harmônicos para 1.3 e 0.7 W. Nota-se que a geração do 5º e 7º

harmônicos cai pela metade em 1.3 W quando comparada com 0.7 W, enquanto que a do 3º harmônico, basicamente, não se altera. Adicionalmente, o *blueshift* entre 0.7 W e 1.3 W ocorre pela maior variação da densidade de elétrons livres.

Figura 5.15 – Espectro de geração do 3º, 5º e 7º harmônicos em 0.7 W e 1.3 W de potência média do laser.

Fonte: Do próprio autor.

De acordo com as propriedades microscópicas, a eficiência de geração dos harmônicos perturbativos cresce exponencialmente com a potência, sendo o expoente igual à ordem do harmônico. No entanto, foi observada na Figura 5.14 que há uma queda na eficiência de geração (área do espectro) com o aumento da potência do laser, chegando à uma saturação. Para determinar de forma mais precisa a ordem do processo não-linear e analisar, foi medida a eficiência de geração para potências abaixo da de saturação observada na Figura 5.14. Assumindo que o desvio do centro de massa da banda é inferior a $\pm 1\%$, como observado na Figura 5.14, fixou-se o comprimento de onda no λ_{CM} medidos na seção 5.2, e foram medidas as amplitudes do sinal para diferentes potências de excitação.

Aos resultados de cada harmônico foi ajustada a função $I_H = Amp P_L^n$, sendo I_H e intensidade do harmônico gerado e P_L a potências média do laser, respectivamente. O parâmetro de ajuste n fornece a ordem do processo não-linear. Os resultados estão apresentados na Figura 5.16.

Figura 5.16 – Análise da ordem do processo não-linear na geração do 3º, 5º e 7º harmônicos.
Fonte: Do próprio autor.

Para o 3º e 5º harmônicos o expoente n é bem próximo da ordem do processo não-linear (3.4 e 5.4, respectivamente), ao passo que para o 7º harmônico o expoente $n = 3.9$ é bem inferior à 7. Isto pode ser consequência do sinal ruidoso do 7º harmônico ou de efeitos de mistura ondas que produzem a mesma frequência do 7º harmônico.

5.4.2 Dependência com a Pressão

Os resultados apresentados na Figura 5.17 foram obtidos com feixe laser com potência média de 1.3 W, $D_2 = -1$, e pressão no *nozzle* variando de 0 a 230 mbar.

Figura 5.17 – Dependência do centro de massa do espectro (dados em vermelho) e area do espectro (dados em azul) do 3º, 5º e 7º harmônico com a pressão no interior do *nozzle*.
Fonte: Do próprio autor.

O aumento da pressão no *nozzle* acarreta o aumento da ionização do gás por haver uma maior densidade de centros geradores. Isto, é análogo ao caso com pressão constante e elevação da potência. Portanto, espera-se que os resultados desta análise sejam análogos

aos da dependência com a potência do laser (subseção 5.4.1), o que, efetivamente, acontece.

Ocorre um *blueshift* do centro de massa do espectro à medida que a pressão aumenta. Quanto às áreas do espectro dos harmônicos, nota-se que as curvas tendem a uma saturação acima de 230 mbar, o que não é claramente observado para o 7º harmônico em decorrência de seus dados possuírem grandes incertezas. Nas análises da pressão no *nozzle* e potência do laser não foi possível explorar valores superiores aos apresentados devido ao aumento excessivo de pressão residual na câmara de vácuo.

5.4.3 Dependência com a dispersão de 2ª ordem

Foi analisada a dependência da intensidade de cada harmônico com a dispersão de 2ª ordem. Nestas medidas foi utilizada uma pressão de 100 mbar de argônio no *nozzle*, e potências médias do laser entre 0.5 W e 2.1 W. Para cada potência o monocromador foi fixado no comprimento de onda central da banda do harmônico (260.4, 156.2 e 111.6 nm para o 3º, 5º e 7º harmônico, respectivamente), e a dispersão (D_2) foi variada continuamente de valores negativos a positivos. Os resultados para o 3º harmônico estão apresentados na Figura 5.18.

Figura 5.18 – Dependência do 3º harmônico com a D_2 para diferentes potências médias do laser.
Fonte: Do próprio autor.

Analisando os resultados, nota-se que o pico de eficiência de geração ocorre próximo à $D_2 = 0$ para 0.5 e 0.9 W, resultado da máxima intensidade dos pulsos nesta dispersão, e sua amplitude cresce com o aumento da potência do laser. No entanto, para as maiores potências (1.3, 1.7 e 2.1 W) aparecem dois picos de eficiência, um em $D_2 < 0$

e outro em $D_2 > 0$, que distanciam-se de $D_2 = 0$ com o aumento da potência. Adicionalmente, as amplitudes destes picos são próximas, independentemente da potência do laser. Esta saturação na eficiência de geração do 3º harmônico revela que há algum limite físico nestas intensidades. Para explicar tal comportamento, faremos a hipótese que as altas intensidades dos pulsos produzem uma ionização tão grande que a população dos elétrons de valência do argônio decresce sensivelmente. Uma vez que estes elétrons são os responsáveis pelos processos ligados de geração de harmônicos, sua eficiência cai pela depleção dos centros geradores. Portanto, existe uma intensidade de pulso de limiar, na qual ocorre esta significativa depleção dos primeiros elétrons de valência, e é atingida a máxima eficiência de geração do harmônico; acima desta intensidade a eficiência de geração dos harmônicos perturbativos cai. Com o aumento da potência do laser, esta intensidade passa a ser alcançada em pulsos mais longos, distanciando-se de $D_2 = 0$.

No entanto, a depleção do 1º elétron de valência é um fenômeno que necessita de altíssimas intensidades, comparáveis as da óptica não-linear extrema. Portanto, o regime a óptica não-linear perturbativa deixa de valer neste domínio uma vez que a campos de excitação promovem oscilações da nuvem eletrônicas capaz de ionizar uma grande parcela dos elétrons ($\gg 1\%$).

O comportamento visto na Figura 5.18 para o 3º harmônico se repete para o 5º e o 7º harmônicos, Figura 5.19 e Figura 5.20, respectivamente. Para o 5º harmônico não está presente o resultado para 1.3 W.

Figura 5.19 – Dependência do 5º harmônico com a D_2 para diferentes potências médias do laser.
Fonte: Do próprio autor.

Figura 5.20 – Dependência do 7º harmônico com a D_2 para diferentes potências médias do laser.
Fonte: Do próprio autor.

Nos resultados apresentados (Figura 5.18, Figura 5.19 e Figura 5.20) atribuímos a assimetria de cada curva em torno de $D_2 = 0$ às dispersões residuais de terceira ordem (e superiores) do pulso na região de geração, que resultam em intensidades diferentes para dispersões simétricas. Adicionalmente, em todas as potências, para D_2 negativas, os picos ocorrem para valores próximos de D_2 , ao passo que para D_2 positivas as posições dos picos crescem com a potência do laser. Isto pode ser visto mais claramente na Figura 5.21 que mostra as posições dos picos em função da potência do laser. Nota-se também que, independentemente da ordem do harmônico, os picos de eficiência de geração ocorrem para os mesmos valores de D_2 , tanto negativos quanto positivos. Este resultado apoia a nossa hipótese de depleção do 1º elétron de valência.

Figura 5.21 – Dependência dos picos de eficiência em relação à D_2 com a potência do laser para o 3º, 5º e 7º harmônico.
Fonte: Do próprio autor.

Os resultados sumarizados na Figura 5.21 indicam que a geração dos harmônicos depende não apenas da intensidade do pulso laser, mas também do seu *chirp* e perfil temporal. A Figura 5.22 mostra o perfil temporal recuperado de medidas de FROG para os pulsos com D_2 negativa; a parte (a) mostra os pulsos com suas amplitudes normalizadas para 1, enquanto que em (b) são mostrados os perfis com as mesmas áreas (energias), representando mais fielmente a intensidade dos pulsos. Nestes gráficos pode-se observar que à medida que o valor absoluto de D_2 aumenta, os pulsos ficam mais longos, com sua intensidade diminuindo. No entanto, a borda dianteira dos pulsos mantém sua subida (dI/dt) praticamente inalterada para todas as dispersões, mostrando que a taxa de ionização deve permanecer constante para todos os pulsos que atinjam uma intensidade de limiar independentemente de sua intensidade média (duração temporal). Isso explica a independência da posição dos picos com dispersão negativa pois a depleção do 1º elétron de valência ocorre na borda dianteira dos pulsos.

Figura 5.22 – Perfis temporais recuperados para pulsos com $D_2 < 0$. (a) pulsos com amplitude normalizada (b) pulsos normalizados pela sua energia (area do pulso), com perfil mais próximo do real.

Fonte: Do próprio autor.

Para dispersões positivas a borda dianteira do pulso cresce mais lentamente à medida que D_2 aumenta (Figura 5.23), e o efeito de depleção torna-se mais dependente da duração temporal dos pulsos, sendo deslocado em função de D_2 (como observado da Figura 5.18 à Figura 5.20).

Figura 5.23 - Perfis temporais recuperados para pulsos com $D_2 > 0$. (a) pulsos com amplitude normalizada (b) pulsos normalizados pela sua energia.

Fonte: Do próprio autor.

A depleção do 1º elétron de valência também pode explicar a saturação da geração do 5º e 7º harmônicos para intensidades menores (~ 0.7 W) do que a de saturação para o 3º harmônico (1.3 W), mostradas na Figura 5.14. A geração do 5º e 7º harmônicos ocorre mais internamente no feixe onde há uma maior depleção dos elétrons da banda de valência devido às maiores intensidades, e como isso há uma queda da eficiência de geração pela redução dos elétrons na banda de valência. O 3º harmônico sofre um processo diferente e tem sua maior eficiência em 1.3 W. Como a geração do 3º harmônico necessita de intensidades inferiores, ela ocorre em regiões mais externas e distantes do volume focal, não tendo sua eficiência prejudicada como o 7º e 5º harmônicos.

5.4.4 Dependência com a posição do foco do laser

Foi realizado um estudo da dependência dos harmônicos com a posição do foco do laser em relação à região de interação (*nozzle*). Para isso, foi considerado que a origem (0 mm) está do *nozzle*, e posições positivas (negativas) indicam que a cintura do feixe está depois (antes) do *nozzle*, como exemplificado na Figura 5.24. Este estudo só foi viável com *nozzle* de vidro pois no metálico a variação do diâmetro do feixe alargaria os orifícios, o que, além de modificar as condições experimentais no interior do *nozzle*, elevaria a pressão no interior da câmara de vácuo para valores superiores à 8×10^{-3} mbar, inviabilizando a análise.

Figura 5.24 – Esquema ilustrativo da variação da posição do foco. Para as posições negativas o foco está antes do *nozzle* e para posições positiva está à frente do *nozzle*.

Fonte: Do próprio autor.

Nesta análise foi medida a dependência do 3º harmônico com a posição do foco nos regimes de D_2 negativa ($D_2 = -1.5$) e positiva ($D_2 = 1.5$). Todos os dados foram obtidos com potência média do laser de 1.3 W e pressão no interior do *nozzle* de 100 mbar, e os resultados estão mostrados na Figura 5.25:

Figura 5.25 – Dependência do centro de massa do espectro (vermelho) e área do espectro (azul) do 3º com a posição do foco em $D_2 = -1.5$ e 1.5 .

Fonte: Do próprio autor.

Analisando os resultados, as áreas dos espectros são máximas em torno de 0 mm (foco no centro do *nozzle*) e caem para as posições mais afastadas da origem. Este comportamento decorre da maior eficiência de geração em maiores intensidades proveniente das propriedades microscópicas de geração. Pela simetria espacial, o foco no centro do *nozzle* aumenta a eficiência de geração uma vez que corresponde à maior

intensidade do feixe gaussiano, porém os detalhes da geração do harmônico numa região comparável ao comprimento de Rayleigh do feixe resultam em pequenos deslocamentos do pico de eficiência em relação à origem.

Em relação ao centro de massa do harmônico, para $D_2 < 0$, à medida que a posição do foco cresce, o λ_{CM} do 3º harmônico é deslocado para comprimentos de onda maiores; o inverso acontece para $D_2 > 0$. Este comportamento se repete para outras dispersões e para os outros harmônicos (5º e 7º), e ainda não compreendemos as suas causas. A dispersão dos pulsos tem um papel importante, pois vemos que a dependência com a posição do foco é invertida. No entanto, esperávamos que, para cada dispersão, o deslocamento do centro de massa, que atribuímos aos efeitos combinados do *blueshift* do plasma e da automodulação de fase, fosse simétrico em relação ao foco devido à simetria da intensidade em torno desta posição. Existe uma quebra de simetria cuja causa ainda não conseguimos identificar, mas acreditamos que está relacionada a uma combinação do efeito de automodulação de fase na janela da câmara de vácuo com distribuição das componentes espectrais no pulso em cada regime de D_2 .

Esta sintonia do λ_{CM} dos harmônicos é um importante resultado pois permite um deslocamento da banda espectral dos harmônicos variando a posição do foco. Isto pode ser feito, simplesmente, variando a posição da lente que injeta o feixe laser no *nozzle*.

5.5 Dependência dos harmônicos perturbativos com a potência do laser em diferentes gases

Aqui é apresentado um aprofundamento do estudo descrito na seção 5.4.1, no qual foi determinada a dependência da potência dos diferentes harmônicos com a potência de excitação usando o ajuste da função $I_H = Amp P_L^n$ para se determinar a ordem do processo não-linear. Este procedimento foi repetido para os seguintes gases nobres: criptônio, argônio, neônio e hélio.

Adicionalmente, para cada gás as medidas foram realizadas para 3 diferentes intensidades do pulso, obtidas em diferentes larguras temporais e 100 mbar de pressão no interior do *nozzle* em todos os casos. A finalidade desta variação é verificar a dependência dos efeitos de depleção do 1ª elétron de valência com a intensidade do pulso no mesmo gás, além da comparação destes efeitos para os diferentes gases.

A Figura 5.26 apresenta uma compilação dos resultados das dependências da geração do 3º harmônico com a potência do laser para as diferentes larguras temporais

(τ_p) e diferentes gases. No interior dos gráficos estão mostrados os valores ajustados da amplitude (Amp) e do expoente (n). Em cada linha os gráficos exibem a mesma escala vertical para facilitar a comparação dos resultados, e a função não foi ajustada aos pontos indicados cinza pois estes deviam-se muito da tendência de inclinação dominante, indicando que, ou o harmônico gerado tem intensidade tão baixa que se perde no ruído, ou outros processos têm forte interferência na sua geração em altas potências de excitação, levando à saturação. Todos os dados foram tomados sob as mesmas condições experimentais (tensão na fotomultiplicadora, abertura das fendas do monocromador, taxa de repetição, etc) e, portanto, podem ser comparados diretamente.

Figura 5.26 – Dependência do 3º harmônico para diferentes larguras temporais e gases com a potência do laser.

Fonte: Do próprio autor.

Analisando os resultados, nota-se que a intensidade do 3º harmônico gerado para uma mesma potência é maior no criptônio, seguida por argônio, neônio e hélio. Isto é constatado, também, analisando os valores das amplitudes (*Amp*) obtidos dos ajustes, Tabela 5.4. Quanto ao expoente *n*, para o criptônio e argônio, nos quais a geração do 3º harmônico é mais eficiente, obteve-se valores próximos à ordem do processo ($n = 3$) para todas as larguras temporais. No caso do neônio e do hélio o expoente *n* possui valores inferiores a 3. Isto deve ser resultado da baixa eficiência de geração do harmônico que prejudica a razão sinal/ruído e é confirmada pelo aumento das barras de erro quando comparadas com as do argônio e criptônio.

Parâmetro	Gases nobres	25 fs	48 fs	78 fs
<i>n</i>	He	1.62 ± 0.08	1.60 ± 0.11	1.06 ± 0.06
	Ne	1.83 ± 0.06	2.15 ± 0.07	2.19 ± 0.04
	Ar	3.10 ± 0.07	3.19 ± 0.03	3.00 ± 0.02
	Kr	3.08 ± 0.09	3.27 ± 0.08	3.01 ± 0.02
<i>Amp</i>	He	0.139 ± 0.005	0.136 ± 0.006	0.100 ± 0.003
	Ne	0.523 ± 0.021	0.489 ± 0.019	0.527 ± 0.010
	Ar	300.1 ± 28.9	1244.6 ± 56.8	201.7 ± 5.0
	Kr	4397 ± 667	2163 ± 300	609 ± 19

Tabela 5.4 – Parâmetros da função de ajuste na análise da dependência dos 3º harmônico com a potência do laser com pulsos com duração de 25, 48 e 78 fs para o criptônio, argônio, neônio e hélio.

Fonte: Do próprio autor.

Considerando as 1ª e 2ª energias de ionização dos gases analisados, (Tabela 5.5), nota-se que estes resultados corroboram a hipótese da depleção do 1º elétron de valência. A ionização do 1º elétron é atingida mais facilmente no criptônio, que possui a menor energia de ionização, 14.0 eV, seguindo pelo argônio, neônio e hélio (15.7, 21.6 e 24.6 eV respectivamente). Portanto, o criptônio atinge a depleção em menores potências de excitação que os outros gases, levando à saturação do processo, e para as altas intensidades obtidas para a menor duração do pulso (25 fs) a depleção do 1º elétron é tão grande que resulta na queda da intensidade do harmônico neste gás. Apesar da saturação não ser observada para o neônio e no hélio, ela deve ocorrer para potências superiores à 1 W. Adicionalmente, é possível observar num mesmo gás (argônio ou criptônio) que a saturação ocorre em maiores potências à medida que a largura temporal aumenta, o que já era esperado. Também é importante ressaltar que a contribuição do 2º elétron de

valência para a geração do 3º harmônico é desprezível uma vez que sua energia de ionização é muito maior que a da 1ª ionização, e portanto, a eficiência de geração decorrente deste elétron é muito pequena. Isto é verificado comparando a eficiência de geração do Kr (14.0 eV de energia de ionização) com a do He (24.6 eV), que são de ~200 e ~0.1, respectivamente, nos gráficos da Figura 5.26. Isso indica que o 2º elétron de valência do Kr ou do Ar gerará o 3º harmônico com cerca de 10^{-3} da intensidade do 1º elétron devido às suas energias de ionização, contribuindo muito pouco para a intensidade total.

Gás Nobre	Energia	
	1ª Ionização	2ª Ionização
Kr	14.0 eV	24.4 eV
Ar	15.7 eV	27.6 eV
Ne	21.6 eV	41.0 eV
He	24.6 eV	54.4 eV

Tabela 5.5 – 1ª e 2ª energias de ionização para o criptônio, argônio, neônio e hélio.

Fonte: Do próprio autor.

Voltando aos resultados na Figura 5.26, nota-se que as diferentes larguras temporais não afetam significativamente a ordem do processo, expoente n . Foi verificado que as eficiências de geração do 3º harmônico nos gases só depende da 1ª energia de ionização. Com o objetivo de analisar a dependência da eficiência de geração com a energia de ionização dos gases, foi graficada a amplitude do ajuste (Amp) em função da energia de ionização dos gases para cada uma das larguras temporais:

Figura 5.27 – Coeficiente *Amp* do ajuste do 3º harmônico, em função da energia de ionização para o Kr, Ar, Ne e He e para diferentes durações de pulso (25, 48 e 78 fs).

Fonte: Do próprio autor.

Como observado na Figura 5.27, mesmo como uma pequena variação para diferentes larguras temporais, existe uma relação clara da eficiência de geração do harmônico com a energia de ionização do gás, I_p . Esta relação é um resultado importante pois, a partir dele, pode-se explicar a diferença de intensidades requeridas para a geração eficiente dos harmônicos entre os gases nobres e prover um modelo mais claro sobre os mecanismos de excitação da nuvem eletrônica para a geração de harmônicos e outros efeitos não-lineares em gases nobres. Estamos desenvolvendo um modelo que explique esta dependência.

Foi realizada para o 5º harmônico uma análise análoga à do 3º harmônico, e os dados para durações temporais de 25, 40 e 48 fs, para o Kr, Ar, Ne e He estão mostrados na Figura 5.28. Todos os dados foram obtidos com as mesmas condições experimentais, que, no entanto, diferem das utilizadas para o 3º harmônico.

Figura 5.28 – Dependência do 5º harmônico de diferentes D_2 e gases com a potência do laser.
Fonte: Do próprio autor.

Os resultados do 5º harmônico possuem muitas tendências análogas aos do 3º harmônico. Como mostrado na Figura 5.7, a intensidade do 5º harmônico é muito inferior à do 3º e, portanto, esta análise é mais imprecisa que a anterior. A tendência expressa nas diferentes larguras temporais segue a do 3º harmônico, mas é bem menos acentuada, resultando em valores bem inferiores à ordem do processo esperado ($n = 5$), como pode-se ver claramente na Tabela 5.6. É possível observar a saturação devido à depleção do 1º elétron de valência facilmente nos resultados do argônio e criptônio, porém mais acentuadas quando comparadas ao observado no 3º harmônico.

Parâmetro	Gases nobres	25 fs	40 fs	48 fs
n	He	1.09 ± 0.08	1.09 ± 0.04	0.43 ± 0.01
	Ne	1.92 ± 0.09	2.94 ± 0.13	0.86 ± 0.02
	Ar	4.08 ± 0.11	3.97 ± 0.09	3.15 ± 0.08
	Kr	2.67 ± 0.11	4.29 ± 0.21	2.68 ± 0.07
Amp	He	0.201 ± 0.004	0.122 ± 0.002	0.302 ± 0.001
	Ne	0.345 ± 0.010	0.319 ± 0.009	0.185 ± 0.001
	Ar	697 ± 122	143 ± 13	14 ± 1
	Kr	136 ± 16	1266 ± 457	25 ± 2

Tabela 5.6 – Parâmetros da função de ajuste na análise da dependência dos 5º harmônico com a potência do laser com pulsos com duração de 25, 40 e 48 fs para o criptônio, argônio, neônio e hélio.

Fonte: Do próprio autor.

A análise da dependência da eficiência de geração com a energia de ionização para o 5º harmônico está representada na Figura 5.29:

Figura 5.29 – Coeficiente Amp do ajuste do 5º harmônico, em função da energia de ionização para o Kr, Ar, Ne e He e para diferentes durações de pulso (25, 40 e 48 fs).

Fonte: Do próprio autor.

Os resultados são muito similares aos do 3º harmônico, apesar das maiores dispersões dos resultados para cada duração temporal, provavelmente devido às imprecisões decorrentes da baixa eficiência de geração do 5º harmônico.

Sumarizando, determinou-se que existe uma diferença de 4 ordens de grandeza na eficiência de geração de harmônicos entre os diferentes gases nobres. Isto se deve à resposta microscópica destes gases na interação com laser, proveniente de

susceptibilidades que diferem por várias ordens de grandeza. Adicionalmente, estes resultados corroboram nossa hipótese da depleção do 1º elétron de valência em altas intensidades; os gases analisados têm energias de ligação distintas, e com isso pode-se observar a saturação atuando para diferentes potências de excitação.

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho foi explorada parte significativa do conhecimento teórico e prático para a geração de harmônicos perturbativos em gases nobres. Partindo da confecção dos sistemas de injeção de gás, da caracterização espectral e temporal dos harmônicos gerados, e da investigação da conversão de energia por processos não-lineares, foi possível controlar a eficiência de geração e sintonizar os harmônicos em diferentes gases. Apesar de não ter sido um estudo aprofundado nestes tópicos, ele foi satisfatório por validar técnicas implementadas em nosso laboratório.

Muitas das limitações das análises dos resultados foram devidas à complexidade do sistema experimental e dos modelos usados. Por exemplo, não temos descrições realistas da densidade de gás no interior do *nozzle*, nem do plasma formado.

Foi identificada uma queda na eficiência de geração dos harmônicos para altas intensidades, que atribuímos à depleção do 1º elétron de valência por ionização induzida pelos pulsos ultracurtos. Esta hipótese se mostrou válida e foi corroborada por vários resultados em diferentes gases, como a obtenção do pico de eficiência de geração para as mesmas dispersões independentemente da ordem do harmônico, e quedas de eficiência mais acentuadas para gases com menor energia de ionização. No entanto, este mecanismo ainda precisa ser melhor verificado pois, outra causa plausível para a queda da eficiência de geração é o descasamento de fase causado pela densidade de plasma gerado nas altas intensidades.

Determinamos que existe uma clara dependência da eficiência de geração dos harmônicos com a energia de ionização dos gases nobres. A energia de ligação do elétron de valência influencia a anarmonicidade do seu movimento sob influência de um campo óptico externo, determinando a eficiência de geração dos harmônicos perturbativos, e estamos buscando desenvolver um modelo que descreva este comportamento.

O mapeamento realizado neste trabalho é de fundamental importância, pois apresenta uma abordagem pouco explorada na literatura, que é a descrição do comportamento dos harmônicos perturbativos conjuntamente com o plasma gerado, também considerando outros efeitos não-lineares em um arranjo experimental que é comumente utilizado exclusivamente para a geração de altos harmônicos.

Apesar de todas as considerações de que os harmônicos estudados neste trabalho estão no regime da óptica não-linear perturbativa, as intensidades dos campos de excitação utilizados variam daquelas que originam efeitos puramente perturbativos aos da óptica não-linear extrema, já que pretende-se gerar eficientemente harmônicos bem próximos à borda de absorção dos gases nobres. Com isso, o regime perturbativo perde sua validade e, portanto, uma nomenclatura mais correta seria utilizar: *harmônicos abaixo da borda de absorção* ou *harmônicos de baixa ordem*. No entanto, acreditamos que este detalhe não prejudicou as análises desenvolvidas neste trabalho.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 FRANKEN, P. A. et al. Generation of Optical Harmonics. **Physical Review Letters**, v. 7, n. 4, p. 118-119, 1961.
- 2 SZATMARI, S. et al. Hybrid Dye-Excimer Laser System for the Generation of 80 Fs, 900 Gw Pulses at 248 Nm. **Optics Communications**, v. 63, n. 5, p. 305-309, 1987.
- 3 GLOWNIA, J. H. et al. Amplification of 350-Fsec Pulses in Xecl Excimer Gain Modules. **Optics Letters**, v. 11, n. 2, p. 79-81, 1986.
- 4 TRÄGER, F. **Springer handbook of lasers and optics**. New York: Springer, 2007.
- 5 SHEN, Y. R. **The principles of nonlinear optics**. New York: J. Wiley, 1984.
- 6 MCPHERSON, A. et al. Studies of Multiphoton Production of Vacuum Ultraviolet-Radiation in the Rare-Gases. **Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics**, v. 4, n. 4, p. 595-601, 1987.
- 7 POPMINTCHEV, T. et al. Bright Coherent Ultrahigh Harmonics in the keV X-ray Regime from Mid-Infrared Femtosecond Lasers. **Science**, v. 336, n. 6086, p. 1287-1291, 2012.
- 8 NEW, G. H. C.; WARD, J. F. Optical 3rd-Harmonic Generation in Gases. **Physical Review Letters**, v. 19, n. 10, p. 556-559, 1967.
- 9 BLOOM, D. M. et al. 3rd Harmonic-Generation in Phase-Matched Alkali-Metal Vapors. **Applied Physics Letters**, v. 26, n. 12, p. 687-689, 1975.
- 10 BLOOM, D. M.; YOUNG, J. F.; HARRIS, S. E. Mixed Metal Vapor-Phase Matching for 3rd-Harmonic Generation. **Applied Physics Letters**, v. 27, n. 7, p. 390-392, 1975.
- 11 YOUNG, J. F. et al. Third-Harmonic Generation in Phase-Matched Rb Vapor. **Physical Review Letters**, v. 27, n. 23, p. 1551-1553, 1971.
- 12 REINTJES, J. et al. Generation of Coherent Radiation at 53.2 Nm by 5th-Harmonic Conversion. **Physical Review Letters**, v. 37, n. 23, p. 1540-1543, 1976.
- 13 STRICKLAND, D.; MOUROU, G. Compression of Amplified Chirped Optical Pulses. **Optics Communications**, v. 56, n. 3, p. 219-221, 1985.
- 14 PERRY, M. D.; MOUROU, G. Terawatt to Petawatt Subpicosecond Lasers. **Science**, v. 264, n. 5161, p. 917-924, 1994.

- 15 LHUILLIER, A.; SCHAFFER, K. J.; KULANDER, K. C. Theoretical Aspects of Intense Field Harmonic-Generation. **Journal of Physics B-Atomic Molecular and Optical Physics**, v. 24, n. 15, p. 3315-3341, 1991.
- 16 LHUILLIER, A.; BALCOU, P. High-Order Harmonic-Generation in Rare-Gases with a 1-Ps 1053-Nm Laser. **Physical Review Letters**, v. 70, n. 6, p. 774-777, 1993.
- 17 POPMINTCHEV, D. et al. Ultraviolet surprise: Efficient soft x-ray high-harmonic generation in multiply ionized plasmas. **Science**, v. 350, n. 6265, p. 1225-1231, 2015.
- 18 RUNDQUIST, A. et al. Phase-matched generation of coherent soft X-rays. **Science**, v. 280, n. 5368, p. 1412-1415, 1998.
- 19 XIONG, W. H. et al. Mechanisms of Below-Threshold Harmonic Generation in Atoms. **Physical Review Letters**, v. 112, n. 23, p. 1-5, 2014.
- 20 HOSTETTER, J. A. et al. Semiclassical approaches to below-threshold harmonics. **Physical Review A**, v. 82, n. 2, p. 1-8, 2010.
- 21 YOST, D. C. et al. Vacuum-ultraviolet frequency combs from below-threshold harmonics. **Nature Physics**, v. 5, n. 11, p. 815-820, 2009.
- 22 NABEKAWA, Y. et al. Sub-10-fs control of dissociation pathways in the hydrogen molecular ion with a few-pulse attosecond pulse train. **Nature Communications**, v. 7, p. 1-11, 2016.
- 23 HESLAR, J.; TELNOV, D. A.; CHU, S. I. Enhancement of VUV and EUV generation by field-controlled resonance structures of diatomic molecules. **Physical Review A**, v. 93, n. 6, 2016.
- 24 CHINI, M. et al. Coherent phase-matched VUV generation by field-controlled bound states. **Nature Photonics**, v. 8, n. 6, p. 437-441, 2014.
- 25 LI, P. C. et al. Role of quantum trajectory in high-order harmonic generation in the Keldysh multiphoton regime. **Optics Express**, v. 24, n. 13, p. 14352-14361, 2016.
- 26 LI, P. C. et al. Role of laser-driven electron-multirescattering in resonance-enhanced below-threshold harmonic generation in He atoms. **Physical Review A**, v. 90, n. 4, p. 1-5, 2014.
- 27 SIQUEIRA, J. P. **Geração de harmônicos de pulsos laser de femtossegundo pela técnica de conversão de frequência em capilares preenchidos com gases nobres**. 2012. 243 p. Tese (Doutorado em Ciências), Universidade de São Paulo, São Carlos. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br>>. Acesso em: 08 abr. 2017.

- 28 GHIMIRE, S. et al. Observation of high-order harmonic generation in a bulk crystal. **Nature Physics**, v. 7, n. 2, p. 138-141, 2011.
- 29 MCDONALD, C. R. et al. Theory of high-harmonic generation in solids. **23rd International Laser Physics Workshop (Lphys'14)**, v. 594, 2015.
- 30 VAMPA, G. et al. Theoretical Analysis of High-Harmonic Generation in Solids. **Physical Review Letters**, v. 113, n. 7, p. 5, 2014.
- 31 CHANG, Z. **Fundamentals of attosecond optics**. Boca Raton: Taylor & Francis, 2011.
- 32 SCHAPPER, F. **Attosecond structure of high-order harmonics**. 2010. 122 p. Thesis (Doctor of Sciences), ETH, Zürich. Disponível em: < <http://e-collection.ethbib.ethz.ch> >. Acesso em: 8 abr. 2017.
- 33 BACKUS, S. et al. 16-fs, 1-μJ ultraviolet pulses generated by third-harmonic conversion In air. **Optics Letters**, v. 21, n. 9, p. 665-667, 1996.
- 34 SPIELMANN, C. et al. Generation of coherent X-rays in the water window using 5-femtosecond laser pulses. **Science**, v. 278, n. 5338, p. 661-664, 1997.
- 35 MARION, J. B.; HEALD, M. A. **Classical electromagnetic radiation**. 2nd. New York: Academic Press, 1980.
- 36 GRIFFITHS, D. J. **Introduction to electrodynamics**. 3rd. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 1999.
- 37 POWERS, P. E. **Fundamentals of nonlinear optics**. Boca Raton: CRC Press, 2011.
- 38 ARMSTRONG, J. A. et al. Interactions between Light Waves in a Nonlinear Dielectric. **Physical Review**, v. 127, n. 6, p. 449-469, 1962.
- 39 BUTKOV, E. **Mathematical physics**. Reading, Mass., : Addison-Wesley Pub. Co., 1968.
- 40 BUTCHER, P. N.; COTTER, D. **The elements of nonlinear optics**. Cambridge ; New York: Cambridge University Press, 1990.
- 41 BOYD, R. W. **Nonlinear optics**. 2nd. San Diego, CA: Academic Press, 2003.
- 42 BARBANO, E. C. **Técnica de varredura-Z com pulsos de femtossegundo e geração de terceiro harmônico**. 2012. 95 p. Mestrado (Mestre em Ciências), Universidade de São Paulo, São Carlos. Disponível em: < <http://www.teses.usp.br> >. Acesso em: 20 maio 2017.
- 43 PELEGATI, V. B. **Microscopias de óptica não linear : fluorescência excitada por absorção de dois fótons, geração de segundo harmônico e geração de terceiro harmônico**. 2010. 108 p. Mestrado (Mestre em Física), Universidade

- Estadual de Campinas, Campinas. Disponível em: < <http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/> >. Acesso em: 20 maio 2017.
- 44 HAZEWINDEL, M. **Encyclopaedia of mathematics : an updated and annotated translation of the Soviet "Mathematical encyclopaedia"**. Dordrecht ; Boston Norwell, MA, U.S.A.: Reidel ; Sold and distributed in the U.S.A. and Canada by Kluwer Academic Publishers, 1988.
 - 45 SAMAD, R. E. **Determinação do Índice de Refração Não-Linear de Cristais de BaLiF₃:Ni²⁺ por meio da Técnica da Varredura-Z para Absorvedores Saturáveis**. 1997. 126 p. Mestrado (Mestre em Ciências), Universidade de São Paulo, São Paulo. Disponível em: < <http://www.teses.usp.br> >. Acesso em: 12 jan. 2017.
 - 46 KOGELNIK, H.; LI, T. Laser beams and resonators. **Appl Opt**, v. 5, n. 10, p. 1550-1566, 1966.
 - 47 ZILIO, S. C. **Óptica moderna: fundamentos e aplicações**. São Carlos: Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2009.
 - 48 TOOMBS, E. **Intensity of a Gaussian beam**. 2001. Disponível em: < http://www.en.wikipedia.org/wiki/Gaussian_beam >. Acesso em: 11 maio 2017.
 - 49 HALL, D. R.; JACKSON, P. E. **The Physics and technology of laser resonators**. Bristol ; New York: A. Hilger, 1989.
 - 50 SIEGMAN, A. E. High-Power Laser-Beams - Defining, Measuring and Optimizing Transverse Beam Quality. **Ninth International Symposium on Gas Flow and Chemical Lasers**, v. 1810, p. 758-765, 1993.
 - 51 JORGE, K. C. **Novo método de caracterização de feixes de laser utilizando espalhamento Rayleigh**. 2004. 87 p. Instituto Tecnológico de Aeronáutica Centro Técnico Aeroespacial São José dos Campos. Disponível em: < <http://www.bdita.bibl.ita.br/tesesdigitais/> >. Acesso em: 18 jan 2018.
 - 52 WARD, J. F.; NEW, G. H. C. Optical Third Harmonic Generation in Gases by a Focused Laser Beam. **Physical Review**, v. 185, n. 1, p. 57-72, 1969.
 - 53 PUELL, H. et al. 3rd-Harmonic Generation of Mode-Locked Nd-Glass Laser-Pulses in Phase-Matched Rb-Xe Mixtures. **Physical Review A**, v. 14, n. 6, p. 2240-2257, 1976.
 - 54 COUAIRON, A.; MYSYROWICZ, A. Femtosecond filamentation in transparent media. **Physics Reports-Review Section of Physics Letters**, v. 441, n. 2-4, p. 47-189, 2007.
 - 55 WINTERFELDT, C.; SPIELMANN, C.; GERBER, G. Colloquium: Optimal control of high-harmonic generation. **Reviews of Modern Physics**, v. 80, n. 1, p. 117-140, 2008.

- 56 AVERCHI, A. et al. Phase matching with pulsed Bessel beams for high-order harmonic generation. **Physical Review A**, v. 77, n. 2, 2008.
- 57 PFEIFER, T.; SPIELMANN, C.; GERBER, G. Femtosecond x-ray science. **Reports on Progress in Physics**, v. 69, n. 2, p. 443-505, 2006.
- 58 PEATROSS, J.; MEYERHOFER, D. D. Intensity-Dependent Atomic-Phase Effects in High-Order Harmonic-Generation. **Physical Review A**, v. 52, n. 5, p. 3976-3987, 1995.
- 59 DINH, B. K. **Phase-Matched High Order Harmonic Generation And Application** 2012. 180 p. Doctor of Philosophy, Swinburne University of Technology Melbourne Disponível em: <
<http://www.swinburne.edu.au/library/services-researchers/theses/>>. Acesso em: 20 nov. 2016.
- 60 VERDEYEN, J. T.; GERARDO, J. B. Application of Laser to Plasma Refractive Index Determination. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 122, n. A2, p. 676-684, 1965.
- 61 IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology**. 2018. Disponível em: <
<http://goldbook.iupac.org/S06036.html>>. Acesso em: 18 maio 2017.
- 62 CLAPEYRON, É. Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur. **Journal de l'École Polytechnique**, p. 153-190, 1834.
- 63 TAMAKI, Y. et al. Highly efficient, phase-matched high-harmonic generation by a self-guided laser beam. **Physical Review Letters**, v. 82, n. 7, p. 1422-1425, 1999.
- 64 ALTUCCI, C. et al. Harmonic generation in gases by use of Bessel-Gauss laser beams. **Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics**, v. 17, n. 1, p. 34-42, 2000.
- 65 HERGOTT, J. F. et al. Extreme-ultraviolet high-order harmonic pulses in the microjoule range. **Physical Review A**, v. 66, n. 2, p. 1-4, 2002.
- 66 VAN DAO, L.; TEICHMANN, S.; HANNAFORD, P. Phase-matching for generation of few high order harmonics in a semi-infinite gas cell. **Physics Letters A**, v. 372, n. 31, p. 5254-5257, 2008.
- 67 PEATROSS, J.; VORONOV, S.; PROKOPOVICH, I. Selective zoning of high harmonic emission using counter-propagating light. **Optics Express**, v. 1, n. 5, p. 114-125, 1997.
- 68 VORONOV, S. L. et al. Control of laser high-harmonic generation with counterpropagating light. **Physical Review Letters**, v. 87, n. 13, p. 1-4, 2001.

- 69 MADSEN, J. B. et al. High-order harmonic generation in crossed laser beams. **Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics**, v. 20, n. 1, p. 166-170, 2003.
- 70 SERES, J. et al. Coherent superposition of laser-driven soft-X-ray harmonics from successive sources. **Nature Physics**, v. 3, n. 12, p. 878-883, 2007.
- 71 ZHANG, X. H. et al. Quasi-phase-matching and quantum-path control of high-harmonic generation using counterpropagating light. **Nature Physics**, v. 3, n. 4, p. 270-275, 2007.
- 72 MOULTON, P. F. Spectroscopic and Laser Characteristics of Ti-Al₂O₃. **Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics**, v. 3, n. 1, p. 125-133, 1986.
- 73 SPENCE, D. E.; KEAN, P. N.; SIBBETT, W. 60-Fsec Pulse Generation from a Self-Mode-Locked Ti-Sapphire Laser. **Optics Letters**, v. 16, n. 1, p. 42-44, 1991.
- 74 MAINE, P. et al. Generation of Ultrahigh Peak Power Pulses by Chirped Pulse Amplification. **Ieee Journal of Quantum Electronics**, v. 24, n. 2, p. 398-403, 1988.
- 75 BECKER, P. C. et al. Optical Stark-Effect in Organic-Dyes Probed with Optical Pulses of 6-Fs Duration. **Physical Review Letters**, v. 60, n. 24, p. 2462-2464, 1988.
- 76 CRUZ, C. H. B. et al. Spectral Hole Burning in Large Molecules Probed with 10 Fs Optical Pulses. **Chemical Physics Letters**, v. 132, n. 4-5, p. 341-344, 1986.
- 77 KNOX, W. H. et al. Femtosecond Excitonic Optoelectronics. **Ieee Journal of Quantum Electronics**, v. 25, n. 12, p. 2586-2595, 1989.
- 78 VALDMANIS, J. A.; MOUROU, G. A.; GABEL, C. W. Subpicosecond Electrical Sampling. **Ieee Journal of Quantum Electronics**, v. 19, n. 4, p. 664-667, 1983.
- 79 CHANG, Z.; CORKUM, P. B.; LEONE, S. R. Attosecond optics and technology: progress to date and future prospects [Invited]. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 33, n. 6, p. 1081, 2016.
- 80 LI, J. et al. 53-attosecond X-ray pulses reach the carbon K-edge. **Nat Commun**, v. 8, n. 1, p. 1-5, 2017.
- 81 SIEGMAN, A. E. **Lasers**. Oxford: Oxford University Press, 1986.
- 82 CRUZ, C. H. B.; FRAGMITO, H. L. **Fenômenos ultrarápidos: geração de pulsos laser ultracurtos e suas aplicações**. Campinas: Núcleo de Excelência Fotônica em Telecomunicações, Instituto de Física Gleb Wataghin, 2000.

- 83 HARGROVE, L. E.; FORK, R. L.; POLLACK, M. A. Locking of He-Ne Laser Modes Induced by Synchronous Intracavity Modulation (Diffraction by Phonons in Crystals E). **Applied Physics Letters**, v. 5, n. 1, p. 4-5, 1964.
- 84 KUIZENGA, D. J.; SIEGMAN, A. E. Fm and Am Mode Locking of Homogeneous Laser .1. Theory. **Ieee Journal of Quantum Electronics**, v. Qe 6, n. 11, p. 694-708, 1970.
- 85 XU, L. et al. High-power sub-10-fs Ti:sapphire oscillators. **Applied Physics B-Lasers and Optics**, v. 65, n. 2, p. 151-159, 1997.
- 86 IPPEN, E. P. Principles of Passive-Mode Locking. **Applied Physics B-Lasers and Optics**, v. 58, n. 3, p. 159-170, 1994.
- 87 BRABEC, T. et al. Kerr Lens Mode-Locking. **Optics Letters**, v. 17, n. 18, p. 1292-1294, 1992.
- 88 SAMAD, R. E. **Desenvolvimento de um Amplificador de Pulsos Ultracurtos de Cr:LiSAF para um Sistema Laser Híbrido de Alta Potência**. 2006. 139 p. Doutorado (Doutor em Ciências), Universidade de São Paulo, São Paulo. Disponível em: < <http://www.teses.usp.br> >. Acesso em: 12 jan. 2017.
- 89 JUNG, I. D. et al. Self-starting 6.5-fs pulses from a Ti:Sapphire laser. **Optics Letters**, v. 22, n. 13, p. 1009-1011, 1997.
- 90 MORGNER, U. et al. Sub-two-cycle pulses from a Kerr-lens mode-locked Ti : sapphire laser. **Optics Letters**, v. 24, n. 6, p. 411-413, 1999.
- 91 KELLER, U. et al. Femtosecond Pulses from a Continuously Self-Starting Passively Mode-Locked Ti-Sapphire Laser. **Optics Letters**, v. 16, n. 13, p. 1022-1024, 1991.
- 92 BORN, M.; WOLF, E.; BHATIA, A. B. **Principles of optics : electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light**. 7th (expanded). Cambridge England ; New York: Cambridge University Press, 1999.
- 93 RULLIÈRE, C. **Femtosecond Laser Pulses – Principles and Experiments**. Heidelberg: Springer-Verlag, 1998.
- 94 MARTINS, R. J. **Controle coerente das bandas de emissão do ZnO através de algoritmo genético**. 2012. 89 p. Mestrado (Mestre em Ciências), Universidade de São Paulo, São Carlos. Disponível em: < <http://www.teses.usp.br> >. Acesso em: 20 abr. 2017.
- 95 FORK, R. L.; MARTINEZ, O. E.; GORDON, J. P. Negative Dispersion Using Pairs of Prisms. **Optics Letters**, v. 9, n. 5, p. 150-152, 1984.
- 96 MARTINEZ, O. E.; GORDON, J. P.; FORK, R. L. Negative Group-Velocity Dispersion Using Refraction. **Journal of the Optical Society of America a-Optics Image Science and Vision**, v. 1, n. 10, p. 1003-1006, 1984.

- 97 JENKINS, F. A.; WHITE, H. E. **Fundamentals of Optics** Bristol: McGraw-Hill Book Company, 1981.
- 98 BRADLEY, D. J.; NEW, G. H. C. Ultrashort Pulse Measurements. **Proceedings of the Ieee**, v. 62, n. 3, p. 313-345, 1974.
- 99 TREBINO, R. et al. Frequency-resolved optical gating: The state of the art. In: 15th Annual Meeting of the IEEE-Lasers-and-Electro-Optics-Society. Nov. 10-14, 2002. Glasgow, Scotland. **Proceedings...** Atlanta, GA, USA, 2002. p.223-224. Disponível em: < <http://ieeexplore.ieee.org/document/1134008/> >. Acesso em: 20 nov. 2017.
- 100 SALA, K. L.; KENNEYWALLACE, G. A.; HALL, G. E. Cw Auto-Correlation Measurements of Picosecond Laser-Pulses. **Ieee Journal of Quantum Electronics**, v. 16, n. 9, p. 990-996, 1980.
- 101 ARMSTRONG, J. A. Measurement of Picosecond Laser Pulse Widths. **Applied Physics Letters**, v. 10, n. 1, p. 16-+, 1967.
- 102 TREBINO, R. **Frequency-resolved optical gating : the measurement of ultrashort laser pulses**. Boston: Kluwer Academic, 2000.
- 103 MURPHY, B. F. **Dynamics of Noble Gas Cluster Expansion Driven by Intense Pulses of Extreme Ultraviolet Light** 2009. 135 p. Doctor of Philosophy, The University of Texas at Austin, Austin. Disponível em: < <http://guides.lib.utexas.edu/dissertations> >. Acesso em: 20 abr. 2017.
- 104 UIBERACKER, M. et al. Attosecond real-time observation of electron tunnelling in atoms. **Nature**, v. 446, n. 7136, p. 627-632, 2007.
- 105 NISOLI, M. et al. Compression of high-energy laser pulses below 5 fs. **Optics Letters**, v. 22, n. 8, p. 522-524, 1997.
- 106 STINGL, A. et al. Sub-10-Fs Mirror-Dispersion-Controlled Ti-Sapphire Laser. **Optics Letters**, v. 20, n. 6, p. 602-604, 1995.
- 107 SZIPOCS, R. et al. Chirped Multilayer Coatings for Broad-Band Dispersion Control in Femtosecond Lasers. **Optics Letters**, v. 19, n. 3, p. 201-203, 1994.
- 108 SANKAR, P.; SHASHIKALA, H. D.; PHILIP, R. Ion dynamics of a laser produced aluminium plasma at different ambient pressures. **Applied Physics A**, v. 124, n. 1, p. 1 -7 2017.
- 109 CORKUM, P. B. Amplification of Picosecond 10-Mu-M Pulses in Multiatmosphere Co2-Lasers. **Ieee Journal of Quantum Electronics**, v. 21, n. 3, p. 216-232, 1985.

- 110 YABLONOVITCH, E. Spectral Broadening in Light Transmitted through a Rapidly Growing Plasma. **Physical Review Letters**, v. 31, n. 14, p. 877-879, 1973.
- 111 LEBLANC, S. P. **Plasma-induced self-phase and cross-phase modulation of femtosecond laser pulses**. 1994. 243 p. Doctor of Philosophy, Rice University, Houston. Disponível em: < <http://scholarship.rice.edu/handle/1911/8299> >. Acesso em: 10 fev. 2018.
- 112 GOPPERT-MAYER, M. Elementary processes with two quantum transitions. **Annalen Der Physik**, v. 18, n. 7-8, p. 466-479, 2009.
- 113 KAISER, W.; GARRETT, C. G. B. 2-Photon Excitation in $\text{CaF}_2 - \text{Eu}^{2+}$. **Physical Review Letters**, v. 7, n. 6, p. 229-232, 1961.
- 114 ALMEIDA, J. M. P. **Propriedades ópticas não lineares e microestruturação em vidros boratos com laser de femtossegundos** 2012. 85 p. Mestrado (Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais) Universidade de São Paulo, São Carlos. Disponível em: < <http://www.teses.usp.br> >. Acesso em: 10 nov. 2017.
- 115 SHEIKBAHAIE, M. et al. Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam. **Ieee Journal of Quantum Electronics**, v. 26, n. 4, p. 760-769, 1990.
- 116 SHIMIZU, F. Frequency Broadening in Liquids by a Short Light Pulse. **Physical Review Letters**, v. 19, n. 19, p. 1097-&, 1967-1974.
- 117 YABLONOVITCH, E. Self-Phase Modulation and Short-Pulse Generation from Laser-Breakdown Plasmas. **Physical Review A**, v. 10, n. 5, p. 1888-1895, 1974.
- 118 OBERTHALER, M.; HOPFEL, R. A. Spectral Narrowing of Ultrashort Laser-Pulses by Self-Phase Modulation in Optical Fibers. **Applied Physics Letters**, v. 63, n. 8, p. 1017-1019, 1993.
- 119 MOLLENAUER, L. F.; STOLEN, R. H. The Soliton Laser. **Optics Letters**, v. 9, n. 1, p. 13-15, 1984.
- 120 MOLLENAUER, L. F.; STOLEN, R. H.; GORDON, J. P. Experimental-Observation of Picosecond Pulse Narrowing and Solitons in Optical Fibers. **Journal of the Optical Society of America**, v. 70, n. 11, p. 1401-1401, 1980.
- 121 YARIV, A.; YEH, P. **Photonics : optical electronics in modern communications**. 6th. New York: Oxford University Press, 2007.
- 122 LIN, K. F.; SCHAEFER, G. A Low-Cost Compact Ccd Grating Spectrometer. In: Ias 93. Oct. 02-08, 1993. Toronto, Ont. **Proceedings...** Canada, 1993. p.2334-2337. Disponível em: < <http://archive.is/QPJx0> >. Acesso em: 20 nov. 2017.
- 123 ARMSTRONG, J. A. Measurement of Picosecond Laser Pulse Widths. **Applied Physics Letters**, v. 10, n. 1, p. 16-18, 1967.

- 124 QINDEEL, R. et al. Influence of Gas Pressure on High Harmonic Generation on Argon. In: Latin America Optics and Photonics Conference. Nov. 10-13, 2012. Sao Sebastiao, Brazil. **Proceedings...** São Paulo, SP, Brazil, 2012. p.1-3. Disponível em: < <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?uri=LAOP-2012-LM4A.2> >. Acesso em: 20 nov. 2017.
- 125 QINDEEL, R. et al. Harmonic Generation in Argon by Femtosecond Ti:Sapphire Laser. **X-Ray Lasers** **2012**, v. 147, p. 209-213, 2014.
- 126 SAMAD, R. E. et al. Ultrashort Laser Pulses Machining. In: PESHKO, I. (Ed.). **Laser Pulses - Theory, Technology, and Applications**: InTech, 2012. cap. 5, p.143-174.
- 127 ALFANO, R. R.; SHAPIRO, S. L. Observation of Self-Phase Modulation and Small-Scale Filaments in Crystals and Glasses. **Physical Review Letters**, v. 24, n. 11, p. 592-594, 1970.
- 128 DORING, S. et al. Hole formation process in ultrashort pulse laser percussion drilling. **Lasers in Manufacturing (Lim 2013)**, v. 41, p. 424-433, 2013.
- 129 MISHRA, S.; YADAVA, V. Laser Beam MicroMachining (LBMM) - A review. **Optics and Lasers in Engineering**, v. 73, p. 89-122, 2015.
- 130 WANG, L. et al. Microstructure Comparative Investigation of Deep Hole in Super Alloy by Trepanning and Percussion Laser Processing. **Nanoscience and Nanotechnology Letters**, v. 9, n. 4, p. 407-415, 2017.
- 131 NIST. **NIST Atomic Spectra Database Ionization Energies Form**. 2018. Disponível em: < <https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/ionEnergy.html> >. Acesso em: 30 jan 2018.
- 132 POPMINTCHEV, T. et al. Phase matching of high harmonic generation in the soft and hard X-ray regions of the spectrum. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 106, n. 26, p. 10516-10521, 2009.
- 133 MORAN, M. J.; SHAPIRO, H. N. **Fundamentals of engineering thermodynamics**. 6th. Hoboken, N.J.: Wiley, 2008.
- 134 PECK, E. R.; FISHER, D. J. Dispersion of Argon. **Journal of the Optical Society of America**, v. 54, n. 11, p. 1362-1364, 1964.
- 135 SELLMEIER, W. Zur Erklärung der abnormen Farbenfolge im Spectrum einiger Substanzen. **Annalen der Physik und Chemie**, v. 219, n. 6, p. 272-282, 1871.
- 136 BIDEAUMEHU, A. et al. Measurement of Refractive-Indexes of Neon, Argon, Krypton and Xenon in the 253.7-140.4 Nm Wavelength Range - Dispersion-Relations and Estimated Oscillator-Strengths of the Resonance Lines. **Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer**, v. 25, n. 5, p. 395-402, 1981.

- 137 KELDYSH, L. V. Ionization in Field of a Strong Electromagnetic Wave. **Soviet Physics JETP-USSR**, v. 20, n. 5, p. 1307-1314, 1965.