

MISTURA DE ONDAS RESSONANTE EM
ABSORVEDORES SATURÁVEIS

Por Hugo Luís Fragnito

*Este exemplar corresponde a redação final de Tese
defendida pelo aluno Hugo Luís Fragnito e aprovada
pela comissão julgadora*

Alv. Kiel
22 Nov, 1984

Tese apresentada como pre-requisito
para a obtenção do título de Doutor
em Ciências Físicas pela Universidade
Estadual de Campinas.

Orientador: Prof. Dr. Alvin Elliot Kiel

Setembro de 1984

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. A.E.Kiel pela sua orientação e por estar sempre disposto, a qualquer hora, para discutir e resolver os problemas.

Aos meus amigos C.H. de Brito Cruz e T.Palange pelas longas jornadas de discussões e colaboração. Ao Valdemar Pantarotti e Silvânia F.Pereira pela sua colaboração nos experimentos. À Silvânia agradeço especialmente a sua coragem e paciência para realizar as medidas mais tediosas.

Ao Prof. L. DeMartini e o grupo di Ottica Quantistica della Unersitá di Roma pela sua hospitalidade. Ao Dr. J.H.Orza Segade pelas discussões e hospitalidade no CSIC.

Ao artista Omar Fonseca pelos desenhos caprichados e à Fátima pelo estímulo e paciência.

RESUMO

Apresentamos um estudo da interação resonante de duas ou mais ondas num absorvedor saturável (AS) que se acoplam através de modulações de populações. No caso de mistura de duas ondas (não colineares) da mesma frequência as populações se modulam espacialmente e o AS atua como uma grade de difração, espalhando as ondas incidentes em novas direções. Analisamos - sem aproximações perturbativas - a difração em qualquer ordem, e apresentamos resultados de experimentos realizados num corante orgânico que confirmam vários aspectos desta teoria. Na mistura de ondas de diferentes frequências e propagação colinear as populações se modulam temporalmente e o espalhamento é inelástico. Consideramos particularmente os casos de interesse na espectroscopia de saturação e nas técnicas de determinação de tempos de relaxação ultracurtos, com uma onda forte e uma ou duas ondas de prova. Analisamos aqui a evolução das três ondas a medida que se propagam no meio, levando em conta o acoplamento e os efeitos da atenuação e saturação. Extendendo este estudo ao caso em que o AS está dentro da cavidade de um laser, mostramos que, nas condições típicas para o "mode locking" passivo, o AS atua efetivamente como um filtro seletivo de modos, atenuando os mais intensos e permitindo o crescimento dos fracos com fases bem definidas, o que tende a suavizar e alargar a envolvente do espectro da radiação dentro da cavidade.

ABSTRACT

A study of resonant interactions of two or more waves coupled through population modulation in a saturable absorber (SA) is presented. In the case of two strong, non collinear waves at equal frequencies, the population in the SA is spatially-modulated and the incident waves are scattered into the various orders of the population grating. A non perturbative relation for the scattered intensity in any diffraction order is derived and experimental results which confirm the main aspects of this theory are described. We consider next the collinear mixing of waves of different frequencies, where the population modulation has a temporal component and the scattering is inelastic. Special attention is devoted to coherent saturation spectroscopy and measurements techniques of ultra-short relaxation times in the frequency domain, where one has a very strong wave and one or two weak probes. The analysis of the evolution of the waves as they propagate through the SA includes saturation, pump depletion and coherent coupling effects. Generalizing this study to the case where the SA is within a laser cavity, it is shown that under the typical conditions found in passive mode locking, the SA acts as a very efficient selective mode filter, attenuating the more intense modes while transmitting the weaker ones (with a well defined phase) , thus smoothing and broadening the spectral envelope of the cavity field.

ÍNDICE

	Pág.
<u>CAPÍTULO I</u> INTRODUÇÃO	
I.1 Mistura de ondas em absorvedores saturáveis	1
I.2 Mistura de ondas e modulação de populações	2
A. Modulação Temporal	2
B. Modulação Espacial. Grade de populações	4
C. Mistura de ondas ressonante e mecanismos de relaxação	6
I.3 Casos particulares de mistura de ondas	8
A. Caso de uma prova	8
B. Geração da banda imagem	11
C. Caso de duas provas	11
D. Espalhamento em grades de população	12
E. Mistura de ondas entre os modos de um laser	13
Referências ao capítulo I	16
<u>CAPÍTULO II</u> FUNDAMENTOS DA ABSORÇÃO NÃO LINEAR	
II.1 Introdução	17
II.2 Ordens de grandeza da intensidade de saturação	19
II.3 Teoria semiclassica	23
A. Amatriz densidade e a equação de Liouville	23
B. Relaxação	24
C. A polarização	26
II.4 Interpretação física da equação de Liouville	27
II.5 Sistema de dois níveis	31
II.6 Absorção não linear em sistemas de muitos níveis	35
A. Osciladores desacoplados	35
B. Efeito do acoplamento de osciladores e das componentes de alta frequência das populações. Corri- mento Stark Óptico	39
Referências ao capítulo II	43

CAPÍTULO III ABSORÇÃO NÃO LINEAR EM CORANTES ORGÂNICOS

III.1	Introdução	45
III.2	Propiedades gerais. Espectros de absorção e mecanismos de relaxação	46
III.3	Saturação	55
III.4	Natureza do alargamento nos corantes	60
III.5	A polarização não linear de um corante e espalhamento em grades de população	67
A.	Polarização não linear de um corante	68
B.	Teoria do espalhamento em grades de população	71
C.	Grade de população em DODCI	74
	Referências ao capítulo III	78

CAPÍTULO IV ABSORÇÃO NÃO LINEAR COM ONDAS MODULADAS

IV.1	Introdução	83
IV.2	Interações entre bandas laterais	88
A.	Polarizações coerente e incoerente	88
B.	Componentes AM e FM. Condições de amplificação	92
IV.3	Os casos da espectroscopia de saturação unidirecional	98
A.	Caso de uma onda de prova. Buraco espectral coerente	98
B.	Caso de duas ondas de prova. Amplificação de bandas laterais	101
IV.4	Mistura de frequências	103
IV.5	Efeitos de propagação	106
IV.6	Estudo de propagação de bandas laterais no limite de modulação lenta	109
	Referências ao capítulo IV	116

CAPITULO V INTERAÇÕES COERENTES ENTRE OS MODOS DE UM LASER
(IMPORTÂNCIA DA MISTURA DE FREQUÊNCIAS NO MODE-
LOCKING PASSIVO DE LASERS)

V.1	Introdução	118
V.2	Análise no domínio do tempo versus análise no domínio das frequências	119
V.3	Interações coerentes para um número arbitrário de modos	124
V.4	Evolução de bandas laterais numa cavidade laser	128
	* Geração do modo imagem	130
	* Modos laterais iguais	131
	* Caso de compensação exata das perdas	133
	* Discussão	135
	Referências ao capítulo V	137

APÊNDICES

A1.	Polarização óptica e equações de propagação	138
A2.	Saturação em meios com alargamento inhomogêneo	141

CAPÍTULO I INTRODUÇÃO

I.1 Mistura de Ondas em Absorvedores Saturáveis

A mistura de frequências é um fenômeno no qual duas ou mais ondas se acoplam coerentemente num meio não linear para gerar uma nova onda cuja frequência é uma combinação linear (soma ou diferença) das frequências das ondas incidentes. Um exemplo bem conhecido é a "mistura de quatro ondas" [1] que acontece em meios que exibem uma polarização óptica não linear cúbica no campo; aqui três ondas incidentes (frequências ω_1 , ω_2 e ω_3 , não necessariamente diferentes) se acoplam para gerar uma quarta onda à frequência $\omega_4 = \omega_1 \pm \omega_2 \pm \omega_3$, que inclui os casos particulares $\omega_4 = 2\omega_1 \pm \omega_2$ ("soma e resto de 3^o ordem"); $\omega_4 = 3\omega_1$ (geração do 3^o harmônico), $\omega_4 = 2\omega_1 - \omega_2 = \omega_1$ ("mistura degenerada"), etc. Em meios transparentes estes efeitos tem sido aproveitados para converter as frequências dos lasers e obter assim radiação coerente no ultravioleta e infravermelho [2]. Quando as frequências das ondas incidentes caem todas dentro de uma linha ou banda de absorção (transições de um foton), a mistura de ondas chama-se "ressonante" (*) e pode ser aproveitada para extrair informação sobre os estados excitados das moléculas ou átomos do meio e seus mecanismos de relaxação. Assim, a mistura de ondas ressonante tem importantes aplicações em técnicas de medição de tempos de relaxação [3-6], e na espectroscopia de ultra-alta resolução [7-11].

Nesta tese apresentamos um estudo da mistura de

(*) A mistura de ondas pode envolver ressonâncias tipo Raman ou de absorção de dois fotons. Estas possibilidades ficarão excluídas neste trabalho.

ondas ressonante em absorvedores saturáveis, i.e., em meios nos quais a não linearidade vem da dependência das populações dos níveis de energia das moléculas com a intensidade da luz. Serão enfatizados os assuntos que causam maior interesse atualmente, tais como os assim chamados "efeitos coerentes" na espectroscopia de saturação [11], o espalhamento paramétrico em grades transientes induzidas por modulação espacial de populações [6,12,13], a mistura de modos em lasers com absorvedores saturáveis intra-cavidade [14], e as técnicas de medição de tempos de relaxação ultracurtos (femtosegundos) [4]. Especial atenção será dedicada à mistura de ondas ressonante em corantes orgânicos em solução líquida, principalmente nos corantes que se utilizam para produzir o "mode locking" passivo de lasers. O conteúdo, organização e motivações desta tese será comentada com mais detalhes na secção 1.3. Faremos a continuação uma descrição qualitativa da mistura de ondas ressonante em absorvedores saturáveis, que aproveitaremos também para introduzir alguns conceitos importantes.

1.2 Mistura de Ondas e Modulação de Populações

A. Modulação Temporal

A fim de introduzir as idéias básicas consideremos duas ondas planas de frequências (angulares) ω_0^+ e ω_0^- , vetores de propagação \vec{k}_0^+ e \vec{k}_0^- , e intensidades I_0^+ e I_0^- , respectivamente. Se as ondas são mutuamente coerentes, a superposição dos dois campos produz um batimento à frequência $\bar{\omega} = \omega_0^+ - \omega_0^-$. Suponhamos agora que esta superposição se efetua num absorvedor saturável, i.e., num meio de moléculas tais que, no estado fundamental,

apresentam absorção ressonante com largura de linha tal que ambas ondas são absorvidas. Se as intensidades das ondas são suficientemente altas como para alterar o número de moléculas no estado fundamental, a população deste estado, e, consequentemente, a transmitância de cada fatia do meio, se modula à frequência de batimento $\bar{\omega} \equiv |\omega_0^+ - \omega_0^-|$. O meio se comportará então como um "modulador" sobre toda onda que o atravessa, seja esta última uma terceira onda usada como sonda, ou uma das próprias que produziram o batimento. Em particular, o efeito que esta modulação da transmitância tem sobre a onda a ω_0^+ é o de criar duas bandas laterais em $\omega_0^+ \pm \bar{\omega}$. Uma destas bandas laterais tem frequência $\omega_0^+ + (\omega_0^+ - \omega_0^-) = 2\omega_0^+ - \omega_0^-$ e representa uma nova onda, não presente no espectro do campo incidente; este fenômeno é chamado às vezes [4,8] "mistura de frequências ressonante do tipo de Rayleigh". A outra banda lateral de ω_0^+ tem frequência $\omega_0^+ - (\omega_0^+ - \omega_0^-) = \omega_0^-$ e interfere construtiva ou destrutivamente com a onda incidente nesta frequência. Analogamente, temos bandas laterais em $2\omega_0^- - \omega_0^+$ e ω_0^+ que vem da modulação imposta na onda a ω_0^- . As bandas geradas nas novas frequências podem-se misturar agora com as ondas incidentes, gerando ondas nas frequências $\omega_0^+ + 2(\omega_0^+ - \omega_0^-) = 3\omega_0^+ - 2\omega_0^-$, $3\omega_0^- - 2\omega_0^+$, etc... A medida que as ondas se propagam o espectro do campo irá se expandindo, em princípio, até os limites impostos pela atenuação e largura de linha do meio.

Neste argumento introdutório temos nos baseado numa ação do meio como "modulador de amplitude" (i.e., de transmitância modulada) devido a que as moléculas absorvem somente no estado fundamental; na realidade é necessário apenas que as moléculas absorvam diferentemente (i.e., com secções eficazes diferentes) nos estados fundamental e excitado. Em geral as mo

moléculas nos estados diferentes exibem também diferentes polarizabilidades ópticas e, portanto, a modulação de populações implica numa modulação do índice de refração; como consequência, o meio atua não somente como modulador de amplitude mas, inclusive, como "modulador de frequência" ou "de fase".

B. Modulação Espacial. Grade de Populações

A mistura de ondas em absorvedores saturáveis pode ser interpretada também como um efeito de espalhamento devido a modulações espaciais das populações. Para expor este ponto de vista vamos supor momentaneamente que as duas incidentes tem a mesma frequência, $\omega_0^+ = \omega_0^-$, de maneiras que não temos batimento; sendo as ondas coerentes, porém, ao se superporem no meio, elas poderão interferir, criando regiões de máximos e mínimos de iluminação com período espacial $\Lambda = \frac{1}{|\Delta\vec{k}|}$, onde $\Delta\vec{k} = \vec{k}_0^+ - \vec{k}_0^-$ (ver a geometria na fig. I.3.1(d)).

Nas regiões dos máximos de interferência teremos menos moléculas no estado fundamental do que nas regiões dos mínimos e, conseqüentemente, as propriedades ópticas do meio (coeficiente de absorção e índice de refração) irão-se modular espacialmente com período Λ . O meio se comportará então como uma grade de difração (tanto "de amplitude" como "de fase") espalhando as ondas incidentes em novas direções. Voltemos agora novamente à situação mais geral onde $\bar{\omega} \equiv \omega_0^+ - \omega_0^- \neq 0$; as populações num absorvedor saturável dependem da intensidade total

$$I = I_0^+ + I_0^- + 2\sqrt{I_0^+ I_0^-} \cos(\bar{\omega}t - \Delta\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad .$$

O último termo nesta expressão que dá origem à modulação de populações, representa agora uma grade que se move no meio, paralelamente às franjas de interferência, com velocidade $\bar{\omega}\Lambda$. Os vetores de propagação (no vácuo) das ondas espalhadas satisfazem a condição de Bragg

$$\vec{k}_n^\pm = \frac{(k_0^\pm + n\Delta\vec{k})}{|k_0^\pm + n\Delta\vec{k}|} \omega_n^\pm / c$$

e tem frequências

$$\omega_n^\pm = \omega_0^\pm + n\bar{\omega},$$

onde $n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ é a "ordem de difração". Notemos que a difração em primeira ordem de uma das ondas incidentes corresponde às duas bandas laterais que discutimos previamente, uma das quais tem a mesma frequência e o mesmo vetor de propagação que a outra onda incidente ($\omega_{-1}^+ = \omega_0^-$ e $\vec{k}_{-1}^+ = \vec{k}_0^-$). Se $|\bar{\omega}|$ é grande - de maneira que as ondas com diferentes frequências podem ser separadas num espectrômetro, ou analisadas com métodos de detecção heterodina - a configuração colinear ($\vec{k}_0^+ // \vec{k}_0^-$) pode ser mais conveniente pois desta forma se maximiza a região de interação. Se $\bar{\omega}$ é muito pequeno ou zero, é mais comodo separar as ondas espacialmente. No primeiro caso temos $\Lambda = \infty$ e a mistura de ondas em absorvedores saturáveis se interpreta melhor em termos de modulação temporal de populações; no segundo caso - especialmente se $\bar{\omega} = 0$ - a idéia de grade de populações parece mais direta. Notemos, no entanto, que estes pontos de vista destacam aspectos diferentes de um mesmo fenômeno.

C. Mistura de Ondas Ressonante e Mecanismos de Relaxação

Para entender as condições sob as quais podemos ter modulação de populações precisamos considerar os mecanismos que determinam os tempos de resposta do meio. Na maioria dos casos de interesse, principalmente nos materiais que tem alguma aplicação como absorvedores saturáveis, os mecanismos de relaxação dos estados excitados das moléculas podem ser caracterizados em termos de dois parâmetros fenomenológicos: o "tempo de recuperação", T_1 , e o "tempo de relaxação transversal", T_2 . O primeiro destes parâmetros vem determinado pelo tempo no qual as moléculas excitadas retornam ao estado fundamental (i.e., se "recupera" a absorção). Num sistema de dois níveis^(*) T_1 coincide com o tempo de vida do estado excitado. Na maioria dos absorvedores saturáveis, no entanto, as moléculas excitadas retornam ao estado fundamental por relaxação através de um ou vários níveis intermediários e, neste caso, T_1 depende também das taxas de relaxação de todos os níveis envolvidos. Quando estas taxas são muito diferentes T_1 se identifica com o tempo de vida do nível que relaxa mais lentamente. Assim, por exemplo, nos corantes orgânicos T_1 é o tempo de vida do primeiro singlete excitado, independentemente de qual foi o nível inicialmente povoado pelo processo de absorção (ver, porém, no capítulo III, que isto pode depender do tempo que dura a interação. Modulações muito lentas podem estar governadas pelo tempo de vida do estado tripleto).

(*) Os tempos de relaxação de um sistema de dois níveis estão discutidos com mais detalhes na seção II.5.

Num sistema de dois níveis a modulação das populações dos dois níveis são igualmente importantes. Nos sistemas de muitos níveis como os que acabamos de mencionar (ex. corantes), a mistura de ondas está associada principalmente à modulação da população do nível fundamental; os efeitos associados à modulação do estado excitado são fenômenos de intensidade mais elevada.

Para que a população do estado fundamental possa responder ao batimento de duas ondas, $\bar{\omega}$ não poderá ser muito maior que $1/T_1$. Se $\bar{\omega}T_1 \ll 1$ falamos de uma modulação lenta; neste caso as populações acompanham instantaneamente o batimento, a amplitude de modulação das populações é grande e a mistura de ondas é eficiente. A medida que $\bar{\omega}$ aumenta, a modulação de populações se defasa respeito do batimento e a amplitude diminui; para modulações muito rápidas ($\bar{\omega} \gg 1/T_1$) a mistura de ondas é pouco eficiente mas pode ainda ser detetável. Em última instância, quem limita a possibilidade de se ter modulação de populações é o segundo parâmetro, i.e., o tempo de relaxação transversal, T_2 . Este parâmetro caracteriza a largura de banda da interação ressonante de cada molécula; a largura de linha total da absorção do meio $\Delta\Omega$ (definida como o intervalo de frequências dentro do qual o coeficiente de absorção é maior que a metade do valor máximo) é sempre $\Delta\Omega > \frac{2}{T_2}$. Se $\Delta\Omega = \frac{2}{T_2}$ se diz que o alargamento é homogêneo; neste caso todas as moléculas interagem da mesma forma com o campo, i.e., tem a mesma frequência de ressonância. Linhas com alargamento inhomogêneo^(*) ($\Delta\Omega > \frac{2}{T_2}$) se

(*) Veja mais detalhes no apêndice II e seção II.5. A natureza do alargamento nas bandas de absorção em corantes, incluindo a "relaxação cruzada" (cross relaxation) está discutido na seção III.4.

apresentam quando as moléculas do meio exibem frequências de ressonância que podem diferir em quantidades maiores que $\frac{2}{T_2}$, neste caso $\Delta\Omega$ reflete a distribuição de frequências de ressonância e não a largura da interação de cada molécula. O exemplo clássico de alargamento inhomogêneo é o devido ao efeito Doppler em gases a baixa pressão. Para termos modulação de populações é necessário que as duas ondas que produzem o batimento possam interagir ressonantemente com a mesma molécula, o que implica $\bar{\omega} < \frac{2}{T_2}$. Os efeitos de mistura de ondas são insensíveis à presença de alargamento inhomogêneo e acontecem somente dentro da parte homogênea da largura de linha. Este é o princípio no qual se baseiam as técnicas que utilizam a mistura de ondas para determinar o tempo de relaxação transversal [4, 5].

I.3 Casos Particulares de Mistura de Ondas

Na figura I.3.1 temos esquematizado os tipos de mistura de ondas ressonante que analisaremos nesta tese. Comentaremos cada caso separadamente e apontaremos os resultados novos deste trabalho.

A. Caso de Uma Prova

No quadro I.3.1(a) temos duas ondas incidentes, uma de baixa intensidade ou "de prova" (frequência ω_1 , amplitude E_1) e outra muito intensa ou "saturadora" (frequência ω_0 , amplitude $E_0 \gg E_1$) que se propagam na mesma direção. Este é o assim chamado "caso de uma prova" na espectroscopia de satura

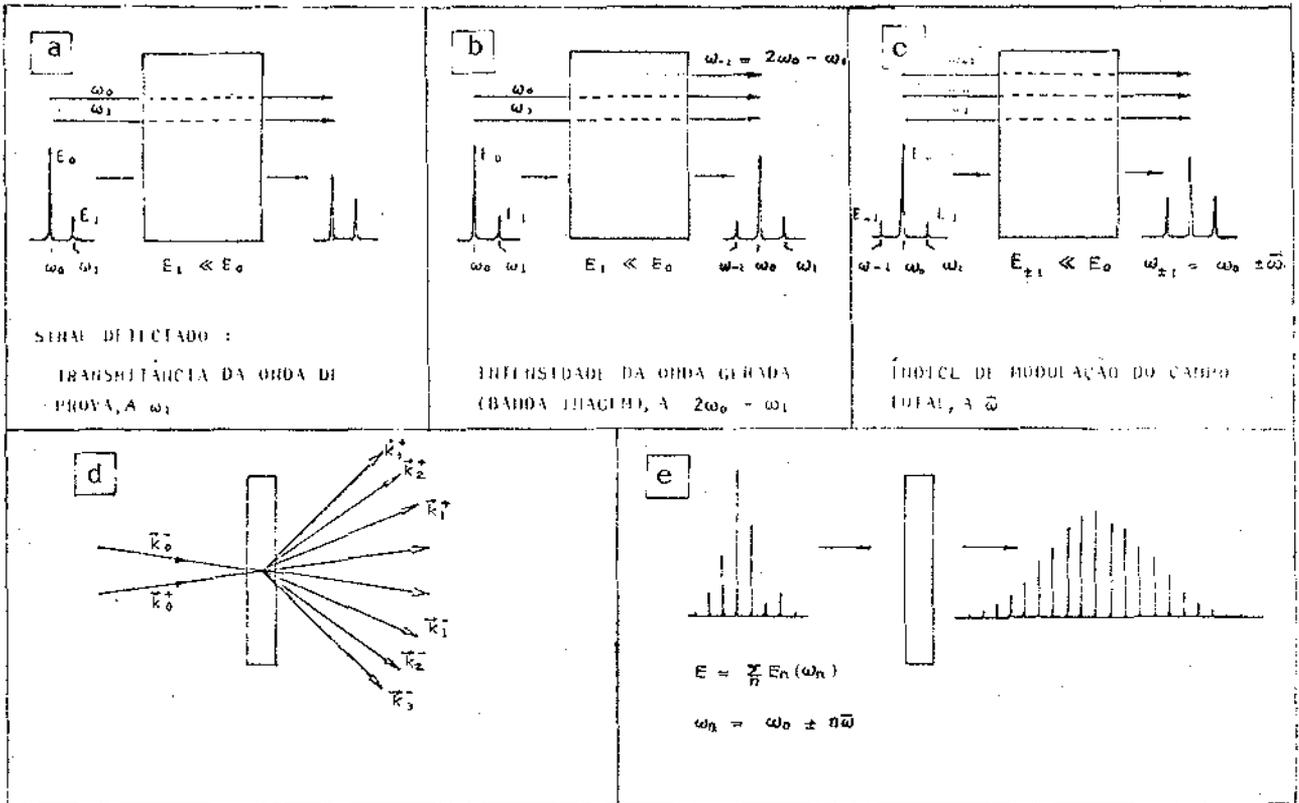


Fig. I.1.3: Catálogo dos casos de mistura de ondas ressonante estudados neste trabalho: (a) Acoplamento coerente entre as ondas de prova (E_1) e de saturação (E_0) (cap. IV); (b) Geração da "banda imagem" ou mistura de frequências ressonante do tipo de Rayleigh (cap. IV); (c) Caso de duas provas da espectroscopia de saturação unidirecional (cap. IV); (d) Espalhamento paramétrico em grades autoinduzidas. As ondas incidentes têm a mesma frequência mas diferentes vetores de propagação (cap. III); (e) Mistura de frequências entre os modos de um laser com um absorvedor saturável dentro da cavidade (cap. V).

ção unidirecional (i.e., com ondas de prova e saturadora co-propagantes), onde o que se mede é o espectro de absorção da prova variando ω_1 e mantendo ω_0 fixo. Na espectroscopia de saturação convencional de meios com alargamento inhomogêneo [8] se pesquisava, essencialmente, o "buraco espectral" (hole burning) induzido pela onda saturadora no espectro de absorção da prova. Es-

te é um efeito incoerente, no qual as fases relativas das ondas são irrelevantes. Se as ondas são mutuamente coerentes podemos ter modulação de populações e, como discutimos anteriormente, a saturadora é espalhada inelasticamente em duas bandas laterais, uma das quais tem a mesma frequência que a prova. Esta contribuição à onda de prova pode dar como resultado um aumento ou diminuição da transmitância a ω_1 , dependendo da fase relativa entre os campos da prova incidente e o da banda lateral gerada nesta frequência. Se $\bar{\omega} \lesssim 1/T_1 \ll 2/T_2$ estes campos estão em fase e a prova se atenua menos do que o previsto levando em consideração apenas o efeito da saturação. Um meio com alargamento puramente homogêneo exibe então um buraco espectral (de largura $\sim 1/T_1$) chamado "buraco coerente" (coherent dip). Em meios nos quais T_1 e T_2 são da mesma ordem de grandeza, para modulações rápidas ($\bar{\omega}T_1 \gtrsim 1$) a contribuição coerente pode interferir destrutivamente com a onda de prova, dando como resultado uma diminuição da transmitância a ω_1 ; mas, dependendo dos valores precisos de $\bar{\omega}$, T_2/T_1 e de E_0 , pode acontecer o contrário. O espectro de absorção da prova exibe dois buracos que podem penetrar a região de absorção negativa, i.e., podemos ter amplificação da prova.

Nos corantes orgânicos, do tipo comumente utilizados como absorvedores saturáveis para produzir o mode locking passivo de lasers, temos $T_2 \ll T_1$ ($T_2 \lesssim 50$ fseg e 10 pseg $\lesssim T_1 \lesssim 1$ nseg); as teorias anteriores [9-11] a este trabalho indicam que para este caso podemos esperar apenas um buraco espectral coerente entorno a $\bar{\omega} = 0$, mas não amplificação da prova. Em nossa análise, onde levamos em consideração o crescimento (inevitável) da banda lateral imagem a $2\omega_0 - \omega_1$ a medida

que as ondas se propagam no meio, mostramos que a amplificação da prova é possível ainda se $\bar{\omega} = 0$.

B. Geração da Banda Imagem

No quadro (b) da fig. I.3.1 temos as mesmas ondas incidentes que em (a), exceto que agora o que se mede é a "banda lateral imagem" gerada no meio, na frequência $2\omega_0 - \omega_1$. Esta configuração é empregada nas técnicas de determinação de tempos de relaxação transversal ultracurtos [4]. Nestas técnicas é conveniente manter a condição $E_1 \ll E_0$, se isto não se satisfaz podemos ter bandas geradas em $2\omega_1 - \omega_0$, $3\omega_0 - 2\omega_1$, etc., que é uma complicação desnecessária, já que estes não fornecem mais informação do que a banda a $2\omega_0 - \omega_1$. Num experimento geralmente podemos variar a intensidade da onda saturadora, I_0 , e o comprimento de interação do meio, l . Mostraremos (seções 4, 5 e 6 do cap. IV) como ajustar estes parâmetros para otimizar o sinal gerado a $2\omega_0 - \omega_1$.

C. Caso de Duas Provas

No quadro (c) da fig. I.3.1 temos três ondas incidindo no meio, uma forte (frequência ω_0) e duas fracas (frequências $\omega_{\pm 1} = \omega_0 \pm \bar{\omega}$). O campo total pode ser interpretado como o de uma única onda; a portadora (à frequência ω_0), modulada tanto em fase (FM) como em amplitude (AM). Se as amplitudes das bandas laterais são iguais ($E_1 = E_{-1}$) e a modulação é puramente AM ou puramente FM, temos os "casos de duas provas" da espectroscopia de saturação unidirecional. Na análise que apresenta-

remos na seção IV.2 consideraremos uma onda modulada com componentes AM e FM arbitrárias; esta é uma situação geral da qual os casos de uma ou duas provas são apenas casos particulares. (aqui o caso de uma prova, como nos quadros (a) e (b) da fig. I.3.1, corresponde a uma onda modulada que incide no meio com componentes AM e FM iguais). O absorvedor saturável será considerado como um sistema de dois níveis com alargamento homogêneo. Mostraremos que se a portadora é sintonizada perto do centro da linha de absorção (i.e., $|\omega_0 - \Omega| \ll 2/T_2$, onde Ω = frequência de ressonância do meio), então a medida que a onda modulada se propaga no absorvedor, as componentes AM e FM evoluem em forma independente, sendo que os efeitos coerentes devidos à mistura de ondas afetam somente a componente AM.

D. Espalhamento em Grades de População

No quadro (d) da fig. I.3.1 temos duas ondas incidentes com a mesma frequência (ω_0) mas com vetores de propagação ligeiramente diferentes. Como já comentamos na seção I.2B, o meio atua como uma grade de difração espalhando as ondas incidentes em novas direções. Este problema tem sido analisado no passado [12,13] usando um formalismo emprestado da teoria de difração de Bragg em grades induzidas por ondas de ultrassom. Nós apresentaremos uma análise (seção III.5) baseado no cálculo da polarização óptica induzida no meio, i.e., o método com que se estudam todos os problemas em óptica não linear. A diferença dos outros casos de mistura de ondas que analisaremos nesta tese, onde o meio é um sistema de dois níveis com alargamento homogêneo, neste caso particular consideraremos explicitamen

te em corante orgânico em solução líquida, e usaremos um modelo bastante realista para a estrutura de níveis e mecanismos de relaxação deste meio. Usaremos uma expressão geral para a polarização não linear de um sistema de muitos níveis e tomaremos a sua transformada Fourier (espacial); obteremos então uma expressão compacta para a intensidade das ondas espalhadas em todas as ordens de difração. Apresentaremos também resultados experimentais que confirmam várias previsões da nossa teoria.

E. Mistura de Ondas Entre os Modos de um Laser

No quadro (e) da fig. I.3.1 o campo incidente tem um número arbitrário de componentes Fourier, às frequências $\omega_n = \omega_0 + n\bar{\omega}$ ($n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$). Estes componentes podem representar os modos da cavidade de um laser. Analisaremos este problema em forma semiquantitativa na seção V.3; mostraremos ali que a mistura de modos num absorvedor saturável dentro da cavidade de um laser explica todas as características básicas do mode locking.

A nossa análise está dirigida principalmente aos lasers de estado sólido (ex. Nd^{+3} , Rubi). Nos corantes orgânicos que se utilizam com estes lasers se satisfaz a condição $\bar{\omega}T_1 \ll 1$ e neste caso, como comentamos na seção I.2C, a mistura de ondas tem a sua máxima eficiência. Veremos que nas condições típicas de operação do laser no regime de mode locking, o absorvedor saturável se comporta como um filtro de modos, atenuando fortemente os modos mais intensos e os fracos que não tem a fase adequada para dar uma modulação AM do campo total, e deixando passar sem atenuação (e ainda amplifi-

cando um pouco) os modos mais fracos com fases adequadas para modulação AM. Estes últimos são em parte gerados no absorvedor por mistura de frequências, mas são amplificados principalmente no meio laser e não no corante.

Cabe mencionar aqui que este assunto, i.e., tentar explicar o mode locking passivo como resultado da mistura de modos no absorvedor saturável (AS), foi o que motivou inicialmente esta tese. Tendo isto em mente o leitor poderá achar mais lógica a sequência em que está apresentado o material: No capítulo II deduzimos as equações que descrevem a interação de radiação com um AS dentro de um mínimo de aproximações claramente estabelecidos; estas equações são o ponto de partida da análise de mistura de ondas dos outros capítulos. Passamos depois (capítulo III) às propriedades ópticas dos corantes, que são as substâncias que mais se utilizam como AS's no mode locking passivo de lasers. A mistura de ondas em casos simples de duas ou três ondas é analisada no final do capítulo III e no capítulo IV; nestes estudos fazemos mais ênfase nos efeitos de alta intensidade (forte saturação) e de propagação, que são de menor interesse na espectroscopia mas importantes no mode locking. A teoria de três ondas do capítulo IV é finalmente (cap. V) aplicada ao caso em que o AS está dentro da cavidade de um laser, e estendida ao caso de um número arbitrário de modos. Neste caminho, no entanto, temos encontrado vários assuntos que, embora de interesse lateral com respeito ao nosso objetivo inicial, tinham um interesse intrínseco pelas suas aplicações sejam na espectroscopia de saturação como nas técnicas de medição de tempos de relaxação. Outros assuntos, tais como a natureza do alargamento das bandas de absorção nos corantes (seção III.4), a análise e interpretação da

equação de Liouville semiclassical (seção II.4), o efeito dos níveis não ressonantes (seção II.6B), são de interesse aparentemente só acadêmico mas, na realidade, todos eles contribuem a um melhor entendimento da interação radiação-matéria nos absorvedores saturáveis e justificam o modelo simples que utilizaremos no capítulo V para descrever o corante.

REFERÊNCIAS AO CAPITULO I

1. N.Bloembergen; "Non Linear Optics" (W.A. Benjamin, Reading, Massachussets, 1965, 1968 and 1977).
2. H.Rabin and C.L.Tang (Eds.); "Quantum Electronics: A Treatise", Vol.I parts A and B (Ac. Press, New York, 1975)
3. L.W.Hillman, R.W.Boyd, J.Krasinski, and C.R.Stroud; Opt.Comm. 45, 416 (1983).
4. T.Yajima, H.Souma, and Y.Ishida; Phys. Rev. A17, 328 (1978).
5. J.J.Song, J.H.Lee, and M.D.Levenson; Phys. Rev. A17, 1439 (1978).
6. F.Keilmann; Optica Acta, 24, 631 (1977).
7. M.Ducloy and D.Bloch; Opt. Comm. 47, 351 (1983).
8. M.D.Levenson, "Introduction to Nonlinear Laser Spectroscopy", (Ac. Press, New York, 1982).
9. Im Thek-de, O.P.Podavalova, A.K.Popov, and G.Kh.Tartakovskiy; JETP Lett. 21, 195 (1975).
10. F.Y.Wu, S.Ezekiel, M.Ducloy, and B.R.Molow; Phys. Rev. Lett. 38, 1077 (1977).
11. M.Sargent III; Phys. Reports 43, 223 (1978).
12. A.von Jena and H.E.Lessing; Opt. and Quant. Electr. 11, 419 (1979). (1979).
13. H.J.Eichler; Optica Acta 24, 631 (1977).
14. H.L.Fraguito, E. Palange, C.H.Brito Cruz, and F.DeMartini; Phys. Rev. A29, (1984).

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS DA ABSORÇÃO NÃO LINEAR

II.1. INTRODUÇÃO

A óptica não linear envolve intrinsecamente o uso de lasers de alta intensidade. O campo de radiação destes lasers contém um grande número de ftons por modo e, consequentemente, pode ser descrito classicamente a partir das equações de Maxwell. A teoria semiclássica, i.e., aquela que trata da interação da radiação clássica com a matéria quantificada, é suficiente e adequada para a maioria dos problemas em óptica não linear [1-13] e, em particular, para a saturação da absorção [14,15]. Um formalismo conveniente para obter médias estatísticas de um sistema macroscópico é o da matriz densidade [16]. Neste formalismo a interação campo-matéria é descrita mediante a equação de Liouville, i.e., a equação de movimento para a matriz densidade; esta equação é de respeitável complexidade e somente dispomos de estudos relativamente completos nos casos de interesse na espectroscopia não linear de alta resolução, onde as moléculas podem ser consideradas como sistemas de dois ou três níveis [9].

A absorção não linear em corantes é um fenômeno relativamente fácil de se observar experimentalmente e rico em informação concernente aos estados excitados e mecanismos de relaxação. Geralmente os corantes são estudados usando equações de taxa e modelos simplificados de até quatro níveis [17,18]. Existem alguns trabalhos mais gerais que utilizam equações de

Bloch [19] e, inclusive, o formalismo da matriz densidade [20,21], mas que consideram a saturação nas ordens mais baixas da teoria de perturbações. Quando as mudanças nas populações são apreciáveis a validade das expansões perturbativas se torna discutível. Uma análise não perturbativa da absorção não linear em corantes, ou, em geral, num sistema de muitos níveis, é desejável para interpretar os resultados experimentais no regime de intensidades onde os efeitos são mais fáceis de detectar, i.e., onde a distribuição de populações está consideravelmente fora do equilíbrio.

Neste capítulo apresentamos um resumo sucinto da teoria semiclássica, enfatizando alguns pontos de interesse em óptica não linear. A equação de Liouville é analisada com certo detalhe, com a intenção não de obter uma solução geral mas sim de interpretá-la fisicamente e identificar os termos que descrevem a saturação e absorção nos estados excitados, i.e., as não linearidades dominantes nos corantes dentro das bandas de absorção. Apresentamos também uma análise das não linearidades de um sistema com dois níveis ressonantes e um número arbitrário de estados não ressonantes. Em nosso estudo não consideramos os assim chamados "transientes ópticos coerentes" [9] (que, por outro lado, nunca foram observados nos corantes), limitando-nos à resposta do sistema a um campo monocromático no estado estacionário. A fórmula que damos para a polarização de um sistema de multiníveis é válida, porém, para o caso da interação com um pulso de luz de duração maior que o tempo de relaxação da polarização, mas eventualmente menor que os tempos de vida dos estados excitados.

II.2. ORDENS DE GRANDEZA DA INTENSIDADE DE SATURAÇÃO

Antes de abordar a teoria formal da absorção não linear vamos discutir a saturação num sistema simples de dois níveis. Isto nos servirá para introduzir e definir os parâmetros de uso frequente na literatura e, também, para obter uma idéia das ordens de grandeza das intensidades para as quais os efeitos não lineares são apreciáveis. A saturação num sistema de dois níveis será analisada com mais detalhes na seção II.5. Embora o assunto principal desta tese seja a saturação por absorção de um foton, apresentamos aqui uma análise geral válida para a saturação por absorção de n ftons.

Consideremos uma molécula fazendo transições entre o estado fundamental $|a\rangle$ e um estado excitado $|b\rangle$, através de dois mecanismos (fig. II.1.1): um, com taxa de transição $W^{(n)} = W_{ab}^{(n)} = W_{ba}^{(n)}$, induzido pelo campo de radiação (n é o número de ftons envolvidos em cada transição), e outro, com taxa $1/T_1$, resultado da relaxação do estado excitado. Se N_j é a densidade numérica de moléculas no estado $|j\rangle$, as equações de balanço entre as

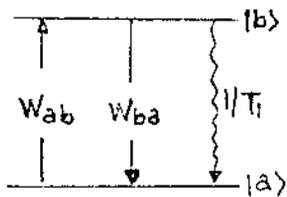


Fig. II.2-1

taxas de transição tem a forma [22]

$$\frac{d}{dt} N_b = W^{(n)} (N_a - N_b) - \frac{N_b}{T_1},$$

e outra equação para $\frac{d}{dt} N_a$, que pode ser deduzida desta e da condição $N_a + N_b = N =$ densidade total de moléculas. No estado estacionário temos, para a diferença de populações

$$\Delta N \equiv N_a - N_b = \frac{N}{1 + 2W^{(n)}T_1}.$$

Esta é a equação básica para descrever a saturação. Para entender como a saturação afeta a transmitância do meio, suponhamos que o campo de radiação é o de uma onda monocromática plana (frequência angular ω) propagando-se no meio com intensidade $I(z)$. A atenuação desta onda está dada por

$$\frac{dI}{dz} = - n\hbar\omega W^{(n)} \Delta N \equiv - \alpha I \quad ,$$

onde $2\pi\hbar$ é a constante de Planck, e α é o coeficiente de absorção. A taxa de transição para a absorção de n ftons é proporcional a F^n , onde $F = \frac{I}{\hbar\omega}$ (fotons/seg cm^2) é o fluxo de ftons da onda:

$$W^{(n)} \equiv \sigma^{(n)} F^n \quad ,$$

sendo $\sigma^{(n)}$ a seção eficaz efetiva ($\text{cm}^{2n} \text{seg}^{n-1} \text{foton}^{-n}$). O coeficiente de absorção é uma função da intensidade:

$$\alpha = \frac{\alpha^{(n)}}{1+2W^{(n)}T_1} = \frac{n(\hbar\omega)^{n+1}\sigma^{(n)}}{1+[I/I_S]^{n-1}} I^{n-1} \quad ,$$

onde $\alpha^{(n)}$ é o coeficiente de absorção não saturado, $\alpha^{(n)} \equiv n\hbar\omega\sigma^{(n)}F^n$, e $I_S^{(n)} \equiv \frac{(\hbar\omega)^n}{\sqrt{2\sigma^{(n)}T_1}} = \hbar\omega F_S^{(n)}$ é a intensidade de saturação.

No caso de absorção de um fton ($n = 1$) definimos também o parâmetro de saturação

$$S \equiv I/I_S = F/F_S \quad ;$$

o sentido físico deste parâmetro é que para $S = 1$ ($I = I_s$ e $F = F_s$) o coeficiente de absorção cai à metade do valor não saturado.

Vamos agora estimar I_s em vários casos de interesse na espectroscopia e na área de lasers. Para uma linha alargada radiativamente (i.e., o único mecanismo de relaxação é a emissão espontânea) temos [2,6,10], no centro da linha de absorção,

$$\sigma = \frac{\lambda^2}{2\pi} \quad \text{alargamento natural ou radiativo}$$

$$T_1 = \tau_R = 3 \frac{\epsilon_0 \hbar \lambda^3}{8\pi^2 \mu_{ab}^2}$$

onde ϵ_0 é a permissividade dielétrica do vácuo, $\lambda = \frac{2\pi c}{\omega}$ (c é a velocidade da luz no vácuo), e μ_{ab} é o momento dipolar dielétrico da transição. Isto vale para gases rareficionados e feixes moleculares. A intensidade de saturação vale então

$$I_s = 16\pi^4 \frac{\mu_{ab}^2 c}{3\epsilon_0 \lambda^6}$$

Esta proporcionalidade com λ^{-6} indica que as linhas são muito mais fáceis de saturar no infravermelho do que no visível e no ultravioleta. O expoente em λ^{-6} pode não ser exato; na realidade temos uma dependência adicional com λ através de μ^2 (no caso de um oscilador harmônico $\mu^2 \propto \lambda$). Podemos porém comparar linhas com o mesmo valor de força de oscilador, $f = \frac{4\pi c}{3\hbar e^2 \lambda} m \mu_{ba}^2$

(m e e são a massa e carga do elétron, respectivamente):

$$I_s = \frac{2\pi^2 e^2 h}{\epsilon_0 m} \frac{f}{\lambda^5} = 4.16 \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2} \cdot \frac{f}{\lambda^5} \quad (\lambda \text{ em } \mu\text{m})$$

No visível ($\lambda = 5000\text{\AA}$) temos $I_s = 130 \text{ mW/cm}^2$ para $f = 1$.

Nos gases, a pressões perto da atmosférica, o alargamento natural é geralmente pequeno comparado com o alargamento colisional. No caso de colisões fortes do segundo tipo o alargamento e o tempo de vida vem determinados pela frequência de colisões [6,23] $1/\tau_{\text{col}} = \frac{8d_{\text{col}}^2 P}{\sqrt{M k_B T/\pi}}$ (P é a pressão do gás, T a temperatura absoluta, k_B a constante de Boltzmann, M a massa da molécula e d_{col} o diâmetro de choque). Neste caso

$\sigma = \frac{\lambda^2}{2\pi} \frac{\tau_{\text{col}}}{2\tau_R}$ e a intensidade de saturação é proporcional a λ^{-1} :

$$I_s = \frac{hc^2 \epsilon_0 m}{e^2 f \lambda T_1 \tau_{\text{col}}} = \frac{1.9 \text{ W/cm}^2}{f T_1 \tau_{\text{col}} \lambda} \quad (\text{alargamento colisional})$$

onde λ é expressado em μm e T_1 e τ_{col} em nseg. Por exemplo, para moléculas com $M = 10^{-25} \text{ Kg}$, $d_{\text{col}} = 10^{-9} \text{ m}$, a 300°K e 200 torr, tomando $f = 0.1$ e $T_1 \approx 10 \tau_{\text{col}}$ temos $I_s = 1.3 \text{ W/cm}^2$ (a $\lambda = 5000 \text{ \AA}$).

Nos corantes orgânicos em solução líquida o espectro de absorção exibe bandas em vez de linhas. Não é fácil neste caso calcular σ e T_1 ; a partir de valores medidos, porém, sabemos que, tipicamente, para transições permitidas no visível (absorção $S_0 \rightarrow S_1$, vide capítulo III) $\sigma \sim 10^{-17} - 10^{-16} \text{ cm}^2$ e $T_1 \sim 10^{-11} - 10^{-9} \text{ seg}$. Isto implica que a saturação nos corantes se observa a intensidades entre 50 kW/cm^2 e 50 MW/cm^2 .

A saturação por absorção de multifotons é um fenômeno de intensidade maior do que no caso de um foton e, no meu

conhecimento, somente tem sido observada no caso $n = 2$ [24].

Para transições permitidos de dois fotons, no visível, $\sigma^{(2)} \sim 10^{-48} \text{ cm}^4 \text{ seg}^{-1} \text{ foton}^{-2}$ e para $T_1 = 50 \text{ nSeg}$, e

$\lambda = 5000 \text{ \AA}$ temos

$$I_s^{(2)} = \frac{h\omega}{\sqrt{2\sigma^{(2)}T_1}} \sim 1.3 \text{ GW/cm}^2$$

II.3. TEORIA SEMICLÁSSICA

(A) A Matriz Densidade e a Equação de Liouville

O hamiltoniano da molécula interagindo com a radiação e com o meio que a rodeia pode ser escrito na forma

$$H = H_0 - \vec{\mu} \cdot \vec{E} + \mathcal{H}$$

onde H_0 é o hamiltoniano da molécula não perturbada; $-\vec{\mu} \cdot \vec{E}$ descreve a interação coerente com a radiação, $\vec{\mu}$ é o operador momento dipolar elétrico da molécula, e \vec{E} é o campo elétrico associado a radiação. \mathcal{H} leva em conta as interações incoerentes com um reservatório e descreve os diversos mecanismos de relaxação.

As propriedades macroscópicas do meio podem ser determinadas com a ajuda do operador densidade (reduzido) [16], ρ , que satisfaz a equação de Liouville semiclássica

$$i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial t} - \frac{\delta}{\delta t} \right) \rho = [H_0 - \vec{\mu} \cdot \vec{E}, \rho] \quad , \quad \text{II.3.1}$$

onde $[,]$ denota o comutador, e os efeitos de \mathcal{H} estão representados pelo termo $\frac{\delta}{\delta t} \rho$.

Para definir os elementos de matriz dos operadores usaremos como base um conjunto (ortonormal, completo) de autofunções de H_0 que, por comodidade, suporemos discreto, $H_0|n\rangle = E_n|n\rangle$. E_n é a energia do autoestado $|n\rangle$ (a função de onda correspondente é $e^{-iE_n t/\hbar}|n\rangle$). Nesta representação um observável φ é descrito por uma matriz de elementos $\varphi_{nk} = \langle n|\varphi|k\rangle$ e tem uma média estatística $\bar{\varphi} \equiv \text{Tr}(\varphi\rho) = \sum_{jk} \varphi_{jk} \rho_{kj}$, onde os ρ_{kj} são os elementos de matriz do operador densidade. A equação de Liouville para a matriz densidade $\bar{\rho}$, da II.3.1

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \frac{\delta}{\delta t} + i\omega_{kj}\right)\rho_{kj} = \frac{1}{\hbar} \sum_s (\rho_{ks} \vec{\mu}_{sj} - \vec{\mu}_{ks} \rho_{sj}). \quad \text{II.3.2}$$

onde $\omega_{kj} \equiv (E_k - E_j)/\hbar$.

(B) Relaxação

Na teoria semiclássica a relaxação é introduzida fenomenologicamente [3]; o sucesso em explicar fatos experimentais depende fortemente da forma escolhida para o termo de relaxação na equação de Liouville. Hipóteses demasiado abrangentes, que deixam as equações com validade muito ampla, conduzem a equações intratáveis e, por outro lado, simplificações excessivas (por exemplo, tomando uma mesma taxa de relaxação para todos os elementos da matriz densidade) podem levar a modelos pouco realistas.

Uma exigência mínima para a forma de $\frac{\delta\rho}{\delta t}$ é que, na ausência de campo, as interações incoerentes façam evoluir

o sistema para o equilíbrio estatístico. Neste equilíbrio devem ser satisfeitos dois princípios básicos da estatística quântica [16]: o postulado de fases aleatórias, segundo o qual os elementos não diagonais são nulos (por esta razão, um $\rho_{jk} \neq 0$ é chamado as vezes uma coerência), e o princípio de balanço detalhado, pela qual a taxa total de transições incoerentes dum estado $|j\rangle$ para um estado $|k\rangle$ deve ser igual à taxa de transições no sentido oposto. Se denotamos com ρ_{jk}^e os valores da matriz densidade no equilíbrio, e com Γ_{jk} a taxa por molécula de transições $|j\rangle \rightarrow |k\rangle$ como resultado das interações aleatórias, estes princípios podem ser expressadas matematicamente como [5]

$$\rho_{jk}^e = \rho_{kk}^e \delta_{jk}$$

$$\rho_{kk}^e \Gamma_{kj} = \rho_{jj}^e \Gamma_{jk}$$

Esta situação de equilíbrio pode ser atingida a partir de uma condição inicial arbitrária se escolhermos [2]

$$\frac{\delta}{\delta t} \rho_{jk} = - \frac{\rho_{jk}}{\tau_{jk}} \quad (j \neq k)$$

II.3.3

$$\frac{\delta}{\delta t} \rho_{kk} = \sum_j (\rho_{jj} \Gamma_{jk} - \rho_{kk} \Gamma_{kj})$$

Fisicamente os elementos diagonais da matriz densidade representam as probabilidades de ocupação dos estados, e se não há criação ou destruição de moléculas, $\sum_k \rho_{kk} = 1$ e $\frac{\delta}{\delta t} \rho_{kk}^e = 0$. Uma outra propriedade de ρ é que é um operador hermitiano; para preservar esta propriedade devemos ter $\tau_{jk} = \tau_{kj}$.

(C) A Polarização

A expectação do momento dipolar por molécula, $\vec{\mu}$, é a média estatística do operador $\hat{\mu}$. Porém, como se trata de um vetor devemos efetuar também um promédio sobre as possíveis orientações da molécula, operação que denotaremos com $\langle \rangle$:

$$\vec{\mu} = \langle \text{Tr}(\hat{\mu}\rho) \rangle = \langle \sum_{J,K} \hat{\mu}_{jk} \rho_{kj} \rangle$$

Neste trabalho consideraremos somente meios isôtropos, para os quais, no equilíbrio $\vec{\mu}^e = \langle \sum_k \hat{\mu}_{kk} \rho_{kk}^e \rangle = 0$, i.e., a média sobre as orientações faz nula a soma dos momentos dipolares permanentes. A polarização se define como $\vec{P} \equiv N\vec{\mu}$, sendo N a densidade numérica de moléculas, e determina todas as propriedades ópticas do meio. Em particular, a absorção da luz pela matéria vem descrita por uma polarização que deve satisfazer as seguintes condições (ver Apêndice A.1):

- a) \vec{P} deve ser paralela ao campo \vec{E} ,
- b) \vec{P} deve oscilar à mesma frequência que o campo, e
- c) as oscilações de \vec{P} e \vec{E} devem ser defasadas.

Às frequências ópticas os dipolos permanentes não conseguirão acompanhar a inversão da direção do campo e, como consequência, podemos excluir, ainda fora do equilíbrio, a contribuição dos dipolos permanentes à polarização óptica. Escrevemos então

$$\vec{\mu} = \langle \sum_k \left(\sum_{j>k} \hat{\mu}_{kj} \rho_{jk} + \text{c.c.} \right) \rangle \quad , \quad \text{II.3.4}$$

sendo o resultado um vetor paralelo a \vec{E} .

II.4. Interpretação Física da Equação de Liouville

Os elementos diagonais da matriz densidade representam as probabilidades de ocupação dos estados, e os elementos não diagonais determinam a polarização do meio. Tendo isto presente não é difícil interpretar a equação de Liouville; devido ao diferente significado físico dos elementos diagonais e não diagonais, a interpretação da equação para estes dois tipos de elementos é também diferente. Começamos pelos elementos não diagonais; da II.3.2 e II.3.3 temos

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + i\Omega_{jk}\right)\rho_{jk} = \vec{Q}_{jk} \cdot \vec{E} \quad ,$$

onde

$$\Omega_{jk} = \omega_{jk} - \frac{i}{\tau_{jk}}$$

II.4.2

$$\vec{Q}_{jk} = \frac{1}{i\hbar} \sum_s (\rho_{js} \vec{\mu}_{sk} - \vec{\mu}_{js} \rho_{sk}) \quad .$$

Se premultiplicamos a II.4.1 por $\frac{\partial}{\partial t} - i\Omega_{jk}$ obtemos

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \frac{2}{\tau_{jk}} \frac{\partial}{\partial t} + |\Omega_{jk}|^2\right)\rho_{jk} = \left(\frac{\partial}{\partial t} - i\Omega_{jk}\right)\vec{Q}_{jk} \cdot \vec{E} \quad . \quad \text{II.4.3}$$

A equação de Liouville para os elementos não diagonais é então uma equação de oscilador harmônico forçado e com amortecimento. A frequência natural do oscilador é $\sqrt{|\Omega_{jk}|^2 - \frac{1}{\tau_{jk}^2}} = \omega_{jk}$ e o amortecimento é exponencial com constante de tempo τ_{jk} . Note-

mos que a frequência de ressonância do oscilador forçado é $|\Omega_{jk}|$, não ω_{jk} . É interessante comparar esta equação com a dos osciladores clássicos de Lorentz. Para uma carga $-f_k$ e de massa $f_k m$ temos, para o momento dipolar,

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \frac{2}{\tau_k} \frac{\partial}{\partial t} + \Omega_k^2\right) \vec{p}_k = f_k \frac{e^2}{m} \vec{E} \quad ,$$

f_k é interpretada classicamente como a fração dos elétrons do átomo com frequência de ressonância Ω_k . A equação semiclassical análoga é, de II.4.3,

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \frac{2}{\tau_{jk}} \frac{\partial}{\partial t} + |\Omega_{jk}|^2\right] \vec{p}_{jk} = \langle f_{jk} \frac{e^2}{m} (\rho_{jj} - \rho_{kk}) \vec{E} \rangle + C_{jk} \quad \text{II.4.4}$$

onde $\vec{p}_{jk} = \langle \vec{\mu}_{kj} \rho_{jk} + \text{c.c.} \rangle$, f_{jk} é a força do oscilador, definida como

$$f_{jk} \equiv 2\omega_{jk} \frac{|\vec{\mu}_{jk}|^2}{3\hbar} \left(\frac{e^2}{m}\right)^{-1} \quad ,$$

e C_{jk} é um termo de acoplamento

$$C_{jk} = \langle \frac{\vec{\mu}_{kj}}{i\hbar} \left(\frac{\partial}{\partial t} - i\Omega_{jk}\right) \vec{Q}'_{jk} \cdot \vec{E} + \text{c.c.} \rangle \quad , \quad \text{II.4.5}$$

onde \vec{Q}'_{jk} vem dado pela segunda equação em II.4.2 tirando os termos proporcionais a ρ_{jj} e ρ_{kk} . Na equação de Liouville, portanto, os osciladores estão acoplados, e este acoplamento é so mente através do campo. As não linearidades do meio podem então ser classificadas em aquelas que vem da dependência da diferença de populações com o campo, que afetam ao termo de força

análogo ao clássico, e aquelas que vem por causa do acoplamento entre os osciladores. Do primeiro tipo temos, como exemplos, a saturação, a absorção em múltiplos passos ("stepwise multiphoton absorption") e o corrimento de Bloch-Siegert (seção II.6); do segundo tipo temos a absorção multifotônica, o corrimento Stark óptico, a geração de harmônicos da frequência do campo, a hiperpolarizabilidade de alta frequência, o efeito Raman estimulado, etc... Em geral, as não linearidades do segundo tipo são descritas mediante susceptibilidades de ordem superior, as quais podem ser calculadas usando teoria de perturbações.

Consideremos agora a equação de Liouville para os elementos diagonais. Notemos em primeiro lugar que embora cada elemento da matriz densidade pode depender não linearmente com o campo, as equações II.3.2 e II.3.3 são lineares em ρ , o que implica que, em princípio, podemos expressar os elementos não diagonais como combinações lineares dos elementos diagonais. Em segundo lugar notemos que na equação de Liouville os efeitos das flutuações do sistema aparecem promediados no tempo. Podemos pensar que cada elemento diagonal é composto de duas componentes, uma de baixa frequência, $\rho_{kk}^{(0)}$, que acompanha as variações da intensidade do campo e os mecanismos de relaxação, e outro de alta frequência que acompanha a oscilação óptica e seus harmônicos. Se promediamos a equação de Liouville sobre um período óptico obteremos uma equação para as componentes de baixa frequência

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \frac{\delta}{\delta t}\right)\rho_{kk}(0) = \sum_j w_{kj}\rho_{kk}(0) - w_{jk}\rho_{jj}(0) \quad \text{II.4.6}$$

onde, no lado direito da II.3.2 temos expressado os elementos não diagonais como combinações lineares dos elementos diago-

nais e colectado somente os termos de baixa frequência. Agora w_{kj} pode ser interpretado como a taxa de transição $|k\rangle \rightarrow |j\rangle$ induzida pelo campo. Chegamos assim ao resultado geral de que a equação Liouville para os elementos diagonais - promediada sobre um período óptico - é uma equação de balanço entre as taxas de transições coerentes e incoerentes. As taxas de transição induzidas ou coerentes dependem da forma do campo e do tipo de ressonância. Para um campo monocromático $\vec{E} = \frac{\vec{E}_0}{2} e^{i\omega t} + cc$ e transições de um foton

$$w_{kj} = w_{kj}^{(1)} = w_{jk}^{(1)} = \frac{|\vec{E}_0 \cdot \vec{\mu}_{jk}|^2}{2\hbar^2 \tau_{jk}} \left[\frac{1}{(\omega_{jk} + \omega)^2 + 1/\tau_{jk}^2} + \frac{1}{(\omega_{jk} - \omega)^2 + 1/\tau_{jk}^2} \right]$$

... II.4.7

que representa a taxa de absorção ou emissão estimulada de um foton dada pela regra de ouro de Fermi. $w_{jk}^{(1)}$ terá uma magnitude significativa (comparada com Γ_{jk}) somente no caso ressonante, $|\omega - |\omega_{jk}|| \lesssim 1/\tau_{jk}$. Desprezando a parte antiressonante temos [2]

$$w_{jk}^{(1)} = w_{kj}^{(1)} = \frac{|\vec{\mu}_{jk} \cdot \vec{E}_0|^2}{2\hbar^2 \tau_{jk}} \frac{1}{[(\omega - \omega_{jk})^2 + 1/\tau_{jk}^2]} \quad (\omega_{jk} > 0)$$

Analogamente, para o caso de absorção e emissão de dois ftons, temos

$$w_{jk}^{(2)} = w_{kj}^{(2)} = \frac{|\sum_s (\vec{\mu}_{ks} \cdot \vec{E}_0)(\vec{\mu}_{sj} \cdot \vec{E}_0) / (\omega - \omega_{sk})|^2}{8\hbar^4 \tau_{jk} [(2\omega - \omega_{jk})^2 + 1/\tau_{jk}^2]}$$

e, para a absorção e emissão de n ftons,

$$W_{jk}^{(n)} = W_{kj}^{(n)} = \frac{(2^{2n-1} h^{2n} \tau_{jk})^{-1}}{(n\omega - \omega_{jk})^2 + 1/\tau_{jk}^2} \left| \sum_{s_1, s_2, \dots, s_{n-1}} \frac{(\vec{\mu}_{js_1} \cdot \vec{E}_0)(\vec{\mu}_{s_1 s_2} \cdot \vec{E}_0) \dots (\vec{\mu}_{s_{n-1} k} \cdot \vec{E}_0)}{[(n-1)\omega - \omega_{s_1 k}][(n-2)\omega - \omega_{s_2 k}] \dots [\omega - \omega_{s_{n-1} k}]} \right|^2$$

Estas taxas de transição induzida podem ser calculadas usando teoria de perturbações [2]. Em contradistinação com as taxas incoerentes Γ_{jk} , as taxas coerentes são simétricas ($w_{jk} = w_{kj}$), indicando que as probabilidades de emissão estimulada e absorção são iguais.

O efeito das componentes de alta frequência dos elementos diagonais será pesquisado na seção II.6.

II.5. Sistema de Dois Níveis

O problema de absorção não linear mais simples que podemos imaginar é aquele no qual o campo interage ressonantemente com um par de níveis não degenerados e desacoplados dos outros estados da molécula. Este problema pode ser tratado a partir de primeiros princípios com um mínimo de aproximações e é, portanto, ilustrativo para entender os fenômenos básicos associados a absorção não linear.

Num sistema de exatamente dois níveis (fig. II.2.1), a condição $\rho_{aa} + \rho_{bb} = 1$ nos permite escrever os termos de relaxação como

$$\frac{\delta \rho_{aa}}{\delta t} = - \frac{\rho_{aa} - \rho_{aa}^e}{T_1}$$

$$\frac{\delta \rho_{bb}}{\delta t} = - \frac{\rho_{bb} - \rho_{bb}^e}{T_1}$$

$$\frac{\delta \rho_{ab}}{\delta t} = - \frac{\rho_{ab}}{T_2}$$

onde, na nomenclatura da seção II.3, $T_1 = (\Gamma_{ab} + \Gamma_{ba})^{-1} e$
 $T_2 = \tau_{ab}$. No equilíbrio térmico temos $\rho_{bb}^e = \rho_{aa}^e e^{\hbar\omega_{ba}/kT}$, de
 maneira que a temperatura ambiente e frequências ópticas
 $\rho_{bb}^e \approx 0$, $\rho_{aa}^e \approx 1$, $\Gamma_{ab} \approx 0$ e $T_1 = 1/\Gamma_{ba}$; de aqui que T_1 se deno-
 mina tempo de vida do estado excitado. Outros nomes comumente
 empregados para T_1 são tempo de recuperação e tempo de relaxa-
 ção longitudinal (herdado da literatura de ressonância magnêti-
 ca). T_2 chama-se tempo de memória de fase (homogêneo), pois
 uma vez desligado o campo ρ_{ab} continua não nulo durante um tem-
 po da ordem de T_2 , depois do qual as fases das funções de onda
 do ensemble se distribuem aleatoriamente. Outros nomes são
tempo de relaxação transversal (também herdado de ressonância
 magnética) e tempo de vida do dipolo. Em rigor, historicamente
 o tempo de memória de fase homogêneo denotava-se com T_2' . A dis-
 tinação é pertinente no caso em que temos alargamento inhomogêneo,
 i.e., quando o meio consiste de moléculas com frequências de
 ressonância ligeiramente diferentes. Após desligar o campo
 cada molécula continua a oscilar (com uma fase inicial imposta
 pelo campo) com a sua própria frequência natural, durante o
 tempo T_2' . Porém, devido a que as oscilações individuais de ca-
 da molécula ficam fora de fase em relação as das outras, que
 oscilam a diferentes frequências, a polarização total se anula
 num tempo [4] $T_2 = (T_2'^{-1} + T_2^{*-1})^{-1}$, onde T_2 era chamado tempo de
 memória de fase, T_2' era o tempo de decaimento de cada dipolo
 (ou de relaxação transversal homogêneo) e T_2^* o tempo de defasa-
 gem entre dipolos (ou de relaxação transversal inhomogêneo). Se-
 guindo a tendência na literatura moderna em óptica não linear,

nesta tese usaremos T_2 (em vez de T_2') para denotar o tempo de relaxação do momento dipolar por molécula. O caso de alargamento inhomogêneo é considerado no apêndice A.2.

As equações que descrevem a evolução do sistema de dois níveis podem ser escritas na seguinte forma (vide II.4.4 e II.3.2)

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \frac{2}{T_2} \frac{\partial}{\partial t} + |\Omega_{ba}^2|\right) \vec{\varphi} = f_{ba} \frac{e^2}{m} \frac{\Delta N}{N} \vec{E} \quad \text{II.5.1}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \frac{\delta}{\delta t}\right) \Delta N = \frac{\partial \Delta N}{\partial t} + \frac{\Delta N - \Delta N^e}{T_1} = - \frac{2N}{\hbar \omega_{ba}} \vec{E} \cdot \left(\frac{\partial \vec{\varphi}}{\partial t} - \frac{\vec{\varphi}}{T_2}\right) \quad \text{II.5.2}$$

onde

$$\vec{\varphi} = \vec{\varphi}_{ba} = \langle \vec{\mu}_{ab} \rho_{ba} + \text{c.c.} \rangle \quad e$$

$$\Delta N = N(\rho_{aa} - \rho_{bb})$$

Na II.5.1 temos assumido $\vec{\mu}_{aa} = \vec{\mu}_{bb} = 0$. O efeito desses momentos permanentes será discutido na seção II.6. A II.5.2 é a equação de Liouville para a diferença de populações e pode ser instrutivo ver com detalhes que, efetivamente, representa uma equação de balanço. Para isto notemos que o operador $\frac{\partial}{\partial t} - \frac{\delta}{\delta t}$ determina a variação temporal devida apenas a interação coerente, i.e., descontando a variação $\frac{\delta}{\delta t}$ devida a relaxação; assim, $\vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{\varphi}}{\partial t}$ é a potência (instantânea) absorvida por molécula, $\vec{E} \cdot \frac{\delta}{\delta t} \vec{\varphi}$ é a potência dissipada nas flutuações do sis

tema e, portanto, $E \cdot \left(\frac{\partial}{\partial t} - \frac{\delta}{\partial t} \right) \vec{\varphi}$ é a potência absorvido em forma coerente (transições induzidas); dividindo esta última pela energia envolvida em cada transição, $\hbar\omega_{ba}$, obtemos o número de transições $|a\rangle \rightarrow |b\rangle$ por segundo e por molécula, induzidas pelo campo. O fator -2 que aparece no lado direito da II.5.2 deve-se ao fato que, por cada absorção, a população do nível fundamental diminui, e a do estado excitado aumenta, ambos em uma unidade.

As equações II.5.1 e II.5.2 são exatas, no sentido de que não envolvem aproximações do tipo "rotating wave approximation" ou perturbativas, elas são válidas para qualquer forma e valor do campo, sempre que a molécula possa ser considerada como um sistema ligado. Nos capítulos IV e V usaremos estas equações para estudar a interação com um campo não monocromático; neste capítulo estamos interessados na resposta a um campo monocromático $\vec{E} = \frac{E_0}{2} e^{i\omega t} + c.c.$ A polarização à frequência ω pode ser escrita na forma

$$P = \frac{1}{2} P e^{i\omega t} + c.c. = \frac{1}{2} N \vec{\varphi} e^{i\omega t} + c.c. \quad ,$$

e neste caso obtemos, de II.5.1 e II.5.2,

$$P = \frac{\epsilon_0 \chi(\omega) E_0}{1+S(\omega)} \quad \text{II.5.3}$$

onde

$$\chi(\omega) \equiv \chi'(\omega) + i\chi''(\omega) \equiv \frac{e^2 f_{ba}}{\epsilon_0 m} \frac{\Delta N e}{[|\Omega_{ba}|^2 - \omega^2 + \frac{2i\omega}{T_2}]}$$

II.5.4

$\bar{\epsilon}$ é a susceptibilidade do sistema de dois níveis, e

$$S(\omega) = - \frac{\epsilon_0 T_1}{\hbar \omega_{ba} \Delta N e} (\omega \chi'' + \frac{\chi'}{T_2}) |E_0|^2 \equiv \left(\frac{|E_0|}{E_s} \right)^2 \quad \text{II.5.5}$$

$\bar{\epsilon}$ é o parâmetro de saturação à frequência ω . Exatamente na ressonância, $\omega = |\Omega_{ba}|$, este parâmetro vale $S_R = 4\Omega_R^2 T_2 T_1$, onde

$$\Omega_R \equiv \left| \frac{\langle \vec{\mu}_{ab} \cdot \vec{E}_0 \rangle}{2\hbar} \right| \text{ é a chamada } \underline{\text{frequência de Rabi}}.$$

Na dedução da II.5.3 temos desprezado os termos de alta frequência na equação para ΔN . Estes termos dão origem ao corrimento de Bloch-Siegert, que é discutido na seção II.6.

Na "rotating wave approximation"

$$\frac{2\omega_{ba}}{|\Omega_{ba}|^2 - \omega^2 + \frac{2i\omega}{T_2}} = \frac{1}{\omega + \omega_{ba} - \frac{i}{T_2}} - \frac{1}{\omega - \omega_{ba} - \frac{i}{T_2}} \approx \frac{-i}{\omega - \omega_{ba} - \frac{i}{T_2}}$$

e temos, para o coeficiente de absorção (vide apêndice A1)

$$\alpha(\omega) = \frac{\alpha_0 \left(1/T_2^2 \right)}{[(\omega - \omega_{ba})^2 + \frac{1}{T_2^2} (1 + S_R)]}$$

onde α_0 é o coeficiente de absorção não saturado, na ressonância. Esta fórmula mostra que juntamente com a saturação temos um alargamento da linha (power broadening) $\frac{1}{T_2} \rightarrow \frac{1}{T_2} \sqrt{1 + S_R}$.

II.6. Absorção Não Linear em Sistemas de Muitos Níveis

A. Osciladores Desacoplados

Nesta seção vamos analisar a resposta do meio a

um campo monocromático $\vec{E} = \frac{\vec{E}_0}{2} e^{i\omega t} + \text{c.c.}$ em ressonância com transições de um foton. A resposta do meio será caracterizado por uma polarização $\vec{P} = \frac{1}{2} N \vec{\tilde{\gamma}} e^{i\omega t} + \text{c.c.}$

Comecemos considerando a expansão de Fourier para os elementos da matriz densidade

$$\rho = \rho(0) + \rho(\omega) + \rho(2\omega) + \dots$$

com

$$\rho(n\omega) = \frac{1}{2} [\tilde{\rho}(n\omega)e^{in\omega t} + \tilde{\rho}(-n\omega)e^{-in\omega t}] \quad (n \geq 1)$$

Notemos que somente os elementos não diagonais à frequência fundamental, $\tilde{\rho}_{jk}(\omega)$, contribuem à polarização $\vec{\tilde{\gamma}}$, e que, para os elementos diagonais, a componente de frequência zero é a dominante. Se desprezamos os termos de acoplamento na equação de osciladores (II.4.1 ou II.4.4) e tomamos $\rho_{kk} = \rho_{kk}(0)$ para os elementos diagonais, obtemos

$$\tilde{\rho}_{jk}(\omega) = \frac{-\vec{\mu}_{jk} \cdot \vec{E}_0 [\rho_{jj}(0) - \rho_{kk}(0)]}{\hbar(\omega + \Omega_{jk})}$$

e, para a polarização por molécula (II.3.4),

$$\vec{\tilde{\gamma}} = \epsilon_0 \sum_j x_j \rho_{jj}(0) \vec{E}_0 \quad , \quad \text{II.6.1}$$

onde

$$x_j = \sum_k \frac{f_{kj} e^2 / m \epsilon_0}{(|\Omega_{kj}|^2 - \omega^2 + 2i\omega/\tau_{kj})} \quad \text{II.6.2}$$

é a polarizabilidade (complexa) da molécula no estado $|j\rangle$. Se os $\rho_{jj}(0)$ dependem do campo, esta polarização é não linear. Esta dependência pode ser de dois tipos; do primeiro é a saturação, como vimos na seção II.5, e do segundo tipo é a absorção em múltiplos passos (stepwise multiphoton absorption), i.e., um estado excitado $|k\rangle$, inicialmente vazio ($\rho_{kk}^e = 0$), é povoado por absorção de um foton (ou por relaxação desde um outro estado excitado $|k'\rangle$ onde teve lugar a absorção) e, subsequentemente, a absorção de um segundo foton, passando a molécula a um outro estado $|k''\rangle$, onde ainda pode acontecer a absorção de um terceiro foton, etc. A absorção em múltiplos passos é um efeito muito mais forte do que a absorção de multifotons genuína (i.e., sem povoar níveis intermediários reais) e (em contraste com esta última, que foi observada somente após a invenção do laser na década de 60 [25]), as primeiras observações datam da década dos 20 [26].

Nos corantes, dentro das bandas de absorção, estas são as não linearidades dominantes e foram observadas pela primeira vez (tanto a saturação como a absorção em múltiplos passos) em 1941 [27].

Se \vec{E}_0 depende do tempo, como no caso de um laser pulsado, a equação II.6.1 é ainda válida se a duração do pulso, t_p , é muito maior que os τ_{jk} . É possível, porém, que t_p seja comparável ou menor que os tempos de vida dos estados excitados; neste caso a equação de balanço tem a forma

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} - \frac{\delta}{\delta t} \right] \rho_{jj}(0) = - \sum_s W_{js}^{(1)} [\rho_{jj}(0) - \rho_{ss}(0)] \quad \text{II.6.3}$$

onde $W_{js}^{(1)}$ foi dado na II.4.7. As equações II.6.1 a 3 descrevem a absorção não linear nos corantes para um laser sintonizado em

alguma das bandas de absorção de singlete. Como nestes meios os tempos de relaxação da polarização são menores que dezenas de femtosegundos (vide Capítulo III), e, como os pulsos de luz no visível mais curtos gerados até o presente são desta mesma ordem, estas equações tem validade (pelo menos marginal) em todas as situações práticas.

Faremos agora uma observação de caráter geral que tem a ver com a origem física da saturação. A observação é que embora cada $\rho_{jj}(0)$ possa depender do campo, a polarização total II.6.1 não é, necessariamente, não linear. Para ilustrar isto consideremos o caso de um oscilador harmônico-quântico unidimensional [15]: se a frequência natural do oscilador é ω_0 , então

$$\mu_{jk} = e \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}} (\sqrt{j} \delta_{j-1,k} + \sqrt{j+1} \delta_{j+1,k}) \quad (\text{oscilador harmônico})$$

(i.e., $f_{jk} = 0$ se $k \neq j-1, j+1$; e $f_{j,j-1} = j$, $f_{j,j+1} = -(j+1)$) e se $\tau_{jk} = \tau V_{jk}$, então a polarizabilidade II.6.2

$$x_j = \frac{e^2}{m\epsilon_0} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2 + \frac{1}{2} + \frac{2i\omega}{\tau})} \equiv x$$

é independente de j . Neste caso a polarização II.6.1,

$$\tilde{p} = \epsilon_0 x E_0 \sum_j \rho_{jj} = \epsilon_0 x E_0 \quad ,$$

não depende distribuição de populações, e embora temos absorção de multipassos não temos saturação e o coeficiente de absorção é linear. A conclusão então é que a saturação, se se observa, é uma manifestação da anharmonicidade do potencial molecular.

B. Efeito do Acoplamento de Osciladores e das Componentes de Alta Frequência das Populações. Corrimento Stark Óptico

Em geral a equação de Liouville pode ser resolvida usando uma técnica iterativa, i.e., assumindo uma solução inicial aproximada $\rho = \rho^{(1)}$ e usando esta para calcular uma correção de segunda ordem $\rho^{(2)}$, e assim por diante; de maneira que obtemos uma expansão

$$\rho = \rho^{(1)} + \rho^{(2)} + \dots$$

onde a correção de ordem n se calcula a partir de $\rho^{(n-1)}$ usando a equação de Liouville

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \frac{\delta}{\delta t} - \frac{1}{i\hbar} [H_0, \cdot] \right) \rho^{(n)} = -i \left[-\vec{\mu} \cdot \vec{E}, \rho^{(n-1)} \right]$$

A utilidade de um procedimento deste tipo depende, logicamente, de se a expansão converge ou não. Na teoria de perturbações [2,5] o ponto de partida do processo iterativo é a matriz densidade de equilíbrio na ausência de campo (i.e., $\rho_{kj}^{(0)} = \rho_{kj}^e = \rho_{kk}^e \delta_{kj}$) e na expansão obtida, $\rho = \rho^{(0)} + \rho^{(1)} + \rho^{(2)} + \dots$, $\rho^{(n)}$ é proporcional a E_0^n . Pode compreender-se facilmente o defeito da expansão perturbativa para descrever a saturação se consideramos que no caso de dois níveis $\tilde{\rho}_{ab}(\omega) = \frac{\vec{\mu}_{ab} \cdot \vec{E}_0 (\rho_{aa}^e - \rho_{bb}^e)}{\hbar(\omega + \Omega_{ba})(1+S)}$. Aqui a expansão de $\frac{1}{1+S} = \frac{1}{1+|E_0^2/E_s^2|}$ em série de potências do campo é a série geométrica, que converge somente se $|E_0| < E_s$. Para evitar este tipo de problemas podemos usar como ponto de partida os valores de $\rho_{jk}^{(1)}$ correspondentes ao caso de osciladores de sacoplados e os valores médios dos elementos diagonais:

$$\bar{\rho}_{jk}^{(1)}(\omega) = - \frac{\vec{\mu}_{jk} \cdot \vec{E}_0 [\rho_{jj}(0) - \rho_{kk}(0)]}{\hbar(\omega + \Omega_{jk})}$$

$$\rho_{kk}^{(1)} = \rho_{kk}(0) \quad ;$$

deste modo, os efeitos de saturação são considerados sem aproximações perturbativas. Como exemplo, vamos analisar os efeitos de $\rho^{(2)}$ sobre o termo ressonante $\bar{\rho}_{ab}(\omega)$.

Se na equação de Liouville para $\rho^{(2)}$ retemos apenas os termos proporcionais a $\bar{\rho}_{ab}(\omega)$ e $\bar{\rho}_{ba}(-\omega)$, e notando que $|2\omega\bar{\rho}_{kk}(2\omega)| \gg |\frac{\delta}{\delta t} \bar{\rho}_{kk}(2\omega)|$, obtemos soluções para $\bar{\rho}_{jk}^{(2)}(2\omega)$, $\bar{\rho}_{jk}^{(2)}(2\omega)$ e $\bar{\rho}_{kk}^{(2)}(2\omega)$ que, quando substituídas na equação para $\bar{\rho}_{ab}(\omega)$ o resultado é

$$\bar{\rho}_{ab}(\omega) = - \frac{\vec{\mu}_{ab} \cdot \vec{E}_0 [\rho_{aa}(0) - \rho_{bb}(0)]}{\omega - (\omega_{ba} + \delta\Omega) - \frac{1}{T_2}}$$

onde $T_2 = \tau_{ab}$ e

$$\delta\Omega = \delta\Omega_{\mu} + \delta\Omega_{BS} + \delta\Omega_C$$

$$\delta\Omega_{\mu} = \frac{|(\vec{\mu}_{bb} - \vec{\mu}_{aa}) \cdot \vec{E}_0|^2 (\omega - \omega_{ba} - i/T_2)}{2\hbar^2 \omega_{ba}^2}$$

$$\delta\Omega_{BS} = \frac{|\vec{\mu}_{ab} \cdot \vec{E}_0|^2}{4\hbar^2 \omega}$$

$$\delta\Omega_C = \frac{1}{2\hbar^2} \sum_j \left[\frac{\omega_{ja} |\vec{\mu}_{aj} \cdot \vec{E}_0|^2}{\omega_{ja} - \omega} - \frac{\omega_{jb} |\vec{\mu}_{bj} \cdot \vec{E}_0|^2}{\omega_{jb} - \omega} \right]$$

Na expressão para $\delta\Omega_C$, \sum_j' indica a soma sobre todos os estados com $j \neq a, b$. Este termo vem do acoplamento com os osciladores não ressonantes. $\delta\Omega_{BS}$ é o chamado corrimento de Bloch-Siegert e vem das componentes de alta frequência dos elementos diagonais $\bar{\rho}_{aa}(2\omega)$ e $\bar{\rho}_{bb}(2\omega)$; este corrimento é para o azul, geralmente desprezível a frequências ópticas e está presente ainda no caso de osciladores desacoplados. Em ordens de grandeza $\delta\Omega_\mu$ é o menor de todos; este termo descreve o efeito dos momentos permanentes ($\vec{\mu}_{aa}$ e $\vec{\mu}_{bb}$) e é complexo. A parte real de $\delta\Omega_\mu$ contribui ao corrimento da frequência de ressonância, e a parte imaginária ao alargamento da linha

$(\frac{1}{T_2} \rightarrow \frac{1}{T_2} (1 + \frac{|\vec{\mu}_{bb} - \vec{\mu}_{ba}|^2 \cdot \vec{E}_0^2}{2\hbar^2 \omega_{ba}^2}))$, mas é um efeito pequeno comparado com o alargamento por potência $\frac{1}{T_2} \rightarrow \frac{1}{T_2} \sqrt{1 + S_R}$. O corrimento da frequência de ressonância por uma quantidade proporcional a intensidade do campo conhece-se como efeito Stark óptico. É fácil ver que para $\omega \approx \omega_{ba}$. [20]

$$\delta\Omega = \frac{e^2}{4\hbar} (x'_a - x'_b) |E_0|^2,$$

onde as partes reais das polarizabilidades da molécula nos estados $|a\rangle$ e $|b\rangle$ (veja a equação II.6.2) são, respectivamente,

$$x'_a = \frac{e^2}{m\epsilon_0} \left[\frac{f_{ba}}{4\omega_{ba}^2} + \sum_j' \frac{f_{ja}}{\omega_{ja}^2 - \omega^2} \right] \quad e$$

$$x'_b = \frac{e^2}{m\epsilon_0} \left[\frac{-f_{ba}}{4\omega_{ba}^2} + \sum_j' \frac{f_{jb}}{\omega_{jb}^2 - \omega^2} \right]$$

O corrimento Stark óptico pode entender-se física-

mente com um argumento simples: No estado $|k\rangle$ a molécula adquire um momento dipolar induzido $\epsilon_0 x'_k \vec{E}$, em fase com o campo e, portanto, adquire também uma energia $-\frac{1}{2} \epsilon_0 x'_k |E|^2$, cujo valor médio é $-\frac{1}{4} \epsilon_0 x'_k |E_0|^2$. A energia total da molécula polarizada no estado $|k\rangle$, é então $E_k - \frac{1}{4} \epsilon_0 x'_k |E_0|^2$; de maneira que a diferença de energias entre os estados $|k\rangle$ e $|j\rangle$ é $\hbar \omega_{kj} - \frac{\epsilon_0}{4} (x'_k - x'_j) |E_0|^2$. Para intensidades da ordem da intensidade de saturação o corrimento Stark é muito pequeno para ser detectado (por exemplo, em vapores alcalinos é da ordem de alguns Hz por W/cm^2 no visível, entanto que a largura de linha é tipicamente $\gtrsim 10^9$ Hz). Nos corantes este efeito ainda não tem sido observado. Por outro lado, na espectroscopia de dois fons, onde se trabalha a intensidades mais elevadas do que na espectroscopia de saturação, o corrimento Stark é não somente detectável, mas, geralmente, um fator limitante na resolução espectral [29].

REFERENCIAS

1. M. Sargent III, M.O. Scully and W. Lamb Jr., "Laser Physics", (Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1974, 1977 and 1977).
2. R.H. Pantell and H.E. Puthoff, "Fundamentals of Quantum Electronics" (Wiley, New York, 1969).
3. N. Bloembergen, "Non Linear Optics" (W.A. Benjamin, Reading, Massachusetts, 1965, 1968 and 1977).
4. L. Allen and J.H. Eberly, "Optical Resonance and Two-level Atoms" (J. Wiley & Sons, New York, 1975).
5. D. Marcuse, "Principles of Quantum Electronics" (Academic Press, New York, 1980).
6. A. Maitland and M.H. Dunn, "Laser Physics" (North Holland, Amsterdam, 1969).
7. A. Yariv, "Quantum Electronics" (J. Wiley, New York, 1967 and 1975).
8. D.C. Sinclair and W.E. Bell, "Gas Laser Technology", (Holt, Rinehart and Winston, New York, 1969).
9. M.D. Levenson, "Introduction to Nonlinear Laser Spectroscopy" (Academic Press, New York, 1982).
10. R. Loudon, "The Quantum Theory of Light", (Clarendon Press, Oxford, 1973, 1978 and 1979).
11. W. Demtröder, "Laser Spectroscopy - Basic Concepts and Instrumentation", (Springer-Verlag Chemical Physics Series, Vol. 5, Berlin, 1981).
12. V.S. Lethokov and V.P. Chebotayev, "Nonlinear Laser Spectroscopy" - Springer Series in Optical Sciences 4 (Springer-Verlag, Berlin, 1977).
13. E.T. Jaynes and F.W. Cummings, Proc. IEEE 51, 89 (1963).

14. J.H. Shirley, Phys. Rev. A8, 347 (1973).
15. R. Karplus and J. Schwinger, Phys. Rev. 73, 1020 (1948).
16. L. Landau, E. Lifshitz, Curso de Física Teórica, vol. 5
"Física Estatística" Reverté, Barcelona, 1960
(Mezhdunarodnaya kniga, Moscu, 1950).
17. G. Morou, IEEE, QE-11, 1 (1975).
G. Morou and M.M. Denoriez-Roberge, Can. J. Phys. 52,
2357 (1974).
18. L. Huff and L.G. DeShazer, JOSA 60, 157 (1970).
M. Hercher, Appl. Opt. 6, 947 (1967).
19. D.N. Vahey and A. Yariv, Phys. Rev. A10, 1578 (1974).
20. S.L. Chin and A. Zardecki, Phys. Rev. A13, 1528 (1976).
21. T. Yajima and H. Souma, Phys. Rev. A17, 309 (1978).
22. A. Einstein, Phys. Zeit. 18, 121 (1917).
23. J.M. Stone, "Radiation and Optics", McGraw-Hill, New York,
1963.
24. C.C. Wang and L.I. Davis Jr., Phys. Rev. Lett. 35, 650 (1975).
J.F. Ward and A.V. Smith, Phys. Rev. Lett. 35, 653 (1975).
25. W. Kaiser and G.G. Garret, Phys. Rev. Lett. 7, 229 (1961).
26. Os primeiros trabalhos na área, feitos por C. Füchtbauer
(1920), A. Terenin (1926) e R.W. Wood and E. Gaviola (1924-
1928) estão revisados no livro de A.C.G. Mitchel and M.W.
Zemansky, "Resonance Radiation" (Cambridge University Press,
New York, 1934 and 1961).
27. G.N. Lewis, D. Lipkin and T.T. Magel, J. Am. Chem. Soc. 63,
3005 (1941).
28. V.S. Butylkin, A.E. Kaplan and Yu. G. Khronopoulo, Sov. Phys.
JETP 32, 501 (1971) (Zh. Eksp. Teor. Fiz. 59, 921 (1970)).
29. D.F. Liao and J.E. Bjorkholm, in "Quantum Electronics", part
B, Ed. by C.L. Tang (Vol. 15-B of "Methods of Experimental
Physics", L. Marton and C. Marton, Editors in chief), Chap.
10.3 (Academic Press, New York, 1974).

CAPÍTULO III

ABSORÇÃO NÃO LINEAR EM CORANTES ORGÂNICOSIII.1. Introdução

Os corantes orgânicos em solução líquida são as substâncias mais usadas como absorvedores saturáveis no visível, uv e infravermelho próximo. Muitas destas substâncias fluorescem com alta eficiência e são usados para fazer lasers sintonizáveis numa larga faixa de frequências. Nas últimas décadas, motivado pelas aplicações na área de lasers, um grande interesse tem-se despertado pelo estudo das propriedades ópticas dos corantes. Vamos resumir aqui algumas destas propriedades, destacando especialmente aquelas mais relacionadas com a absorção não linear. Exposições detalhadas das propriedades ópticas das moléculas orgânicas podem ser achadas na literatura [1-4]; para as propriedades pertinentes nos lasers de corantes podem se ver as refs. [5-6]; discussões gerais sobre a saturação da absorção nestes meios podem achar-se nas refs. [7-11]. As refs. [1,12-17] contêm abundante informação sobre absorção de dois e mais ftons. Outras propriedades ópticas não lineares, não ressonantes, i.e., nas regiões do espectro onde os corantes são transparentes, foram estudadas nas refs. [18-21].

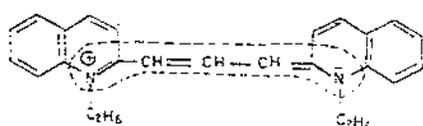
Na seção III.2 resumimos as propriedades espectroscópicas mais importantes dos corantes em soluções líquidas a temperatura ambiente. Este resumo não pretende ser completo nem didático; a intenção aqui é a de definir uma nomenclatura

e conceitos que serão utilizados em discussões posteriores, e dar idêias das ordens de grandeza das constantes de tempo que caracterizam os diversos mecanismos de relaxação dos estados excitados. Na secção III.3 analisamos a saturação da absorção produzida com pulsos de luz de duração curta ou longa em comparação com os tempos de vida dos estados excitados. Sob determinadas condições de intensidade e duração do pulso o corante pode saturar em forma muito similar a um sistema de dois níveis; em geral, porém, devemos incluir a possibilidade de absorção nos estados excitados. Na secção III.4 apresentamos uma discussão sobre os fatores que podem contribuir ao alargamento das bandas de absorção nestes meios. Na secção III.5 analisaremos a polarização óptica não linear e apresentamos um estudo teórico e experimental de mistura de ondas ressonante em corantes.

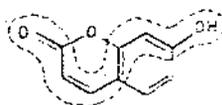
III.2. Propriedades Gerais. Espectros de Absorção e Mecanismos de Relaxação

As características da absorção no visível dos corantes orgânicos vem determinadas pela quantidade e disposição dos elétrons π que formam uniões duplas conjugadas do tipo $-c=c-c=c-$, onde alguns dos átomos de carbono podem ser substi-

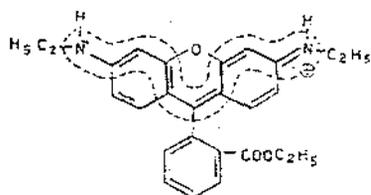
tuídos por átomos de nitrogênio ou oxigênio [5-6]. Os elétrons π podem se mover dentro da cadeia conjugada (centro cromóforo) com certa liberdade, e se comportam aproximadamente como elétrons livres num poço de potencial. A cadeia conjugada pode ser linear (ex., cianinas polimetínicas, Fig. II.1.a), plissada (ex. xantenos e cumarinas, Figs. II.1.b-c) ou fechada (ex. ftalocianinas, Fig. II.1.d).



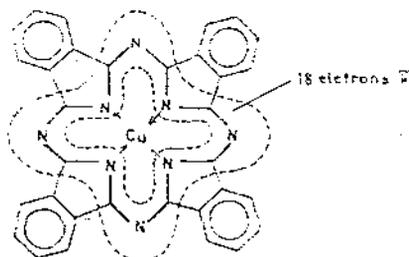
(a) Pinacianol



(b) 7-Hidroxi-Cumarina



(c) Rodamina 6G



(d) Cu-Ftalocianina

Fig. III.1 Estrutura de algumas moléculas representativas das famílias de corantes mais usadas em lasers e filtros saturáveis. (a) cianinas polimetínicas, (b) cumarinas, (c) xantenos, e (d) ftalocianinas. As regiões pontilhadas indicam os centros cromóferos (Refs. 5-6).

O estado fundamental, S_0 , é um estado singlete (spins acasalados) e, em correspondência com cada estado singlete excitado S_n ($n = 1, 2, \dots$), existe um estado tripleto (um par de spins não acasalados) T_n ($n = 1, 2, \dots$) de menor energia (regra de Hund) [22-23].

Usando o modelo de elétrons livres podemos estimar

o comprimento de onda e a força de oscilador da transição $S_1 \leftarrow S_0$. Por exemplo, num poço de potencial unidimensional de comprimento L com N elétrons π temos

$$\lambda = \frac{8\pi mc}{h} \frac{L^2}{N+1} = 330 \frac{L^2}{N+1} \quad (\lambda \text{ e } L \text{ em \AA})$$

$$f = \frac{8\pi^2 mc}{3he^2} \frac{|\langle S_1 | \mu | S_0 \rangle|^2}{\lambda} = \frac{4}{3\pi^2} \frac{N^2 (N+2)^2}{(N+1)^3}$$

Como L aumenta \sim proporcionalmente com N , estas fórmulas mostram que λ e f aumentam com o número de uniões duplas conjugadas no centro cromóforo (Fig. III.2.2).

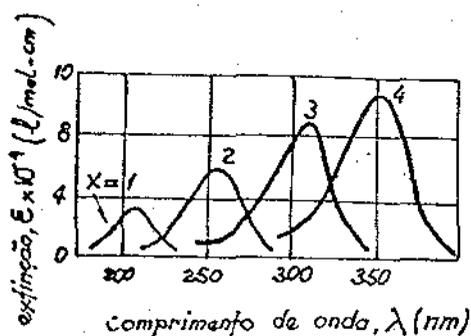


Fig. III.2.2 Comprimento batocrômico e aumento da intensidade da absorção $S_1 \leftarrow S_0$ com o número de uniões duplas conjugadas em moléculas do tipo $CH_3-(CH=CH)_x-COOH$, $x = 1, 2, 3, 4$ (Adaptado da Ref. 24).

Na espectroscopia de corantes se utiliza frequentemente (especialmente na literatura química) o coeficiente de extinção (decádico) molar ϵ , que se relaciona com a secção eficaz de absorção, σ , através da fórmula

$$\epsilon (\text{cm}^{-1} \text{ mol/litro}) = 10^{-3} N_A \log_{10}(e) \sigma (\text{cm}^2) = 2.61 \times 10^{20} \sigma (\text{cm}^2)$$

(N_A é o número de Avogadro). Para os corantes utilizados como absorvedoras saturáveis e lasers temos, no máximo da curva de absorção, $\sigma_{\max} \sim 10^{-16} - 10^{-15} \text{ cm}^2$, que corresponde a $\epsilon_{\max} \sim 10^4 - 10^5$ (geralmente não se escrevem as unidades para ϵ , que são sempre $\text{cm}^{-1}/(\text{mol/litro})$).

O modelo de elétrons livres tem sido utilizado também para calcular parâmetros que caracterizam não linearidades tais como a hiperpolarizabilidade na região transparente [19, 20] e a seção eficaz efetiva para a absorção de dois fons [15]. De forma geral estas moléculas são fortemente não lineares [13, 14-17], e isto é uma consequência do caráter delocalizado dos elétrons π , que implica numa grande anharmonicidade do potencial, e, também, da enorme largura das bandas de absorção, que faz com que os efeitos reminescentes das ressonâncias se manifestem em todo o espectro visível.

A banda de absorção $S_1 \leftarrow S_0$ abrange tipicamente (em soluções líquidas) centenas de angströms. Cada molécula é constituída de cinquenta ou mais átomos arranjados num esqueleto geralmente plano com ~ 150 modos normais de vibração; juntamente com seus harmônicos e tons combinatórios (sobretoms) estas vibrações cobrem densamente o espectro dentro de uma faixa de $\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$. Em soluções líquidas não aparece nenhuma estrutura rotacional nos espectros; da ordem de 10^{13} colisões por segundo com as moléculas do solvente são responsáveis por isto. A banda de absorção aparece então como um quasi-contínuo, com um contorno que evidencia um ou dois níveis vibracionais com separação típica de $1200 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ (fig. III.2.3). A temperatura ambiente ($k_B T \approx 200 \text{ cm}^{-1}$) a molécula, no estado S_0 , se encontra no ponto de vibração zero (a população relativa nos estados vibracionais com frequências $> 1000 \text{ cm}^{-1}$ é $< 1\%$).

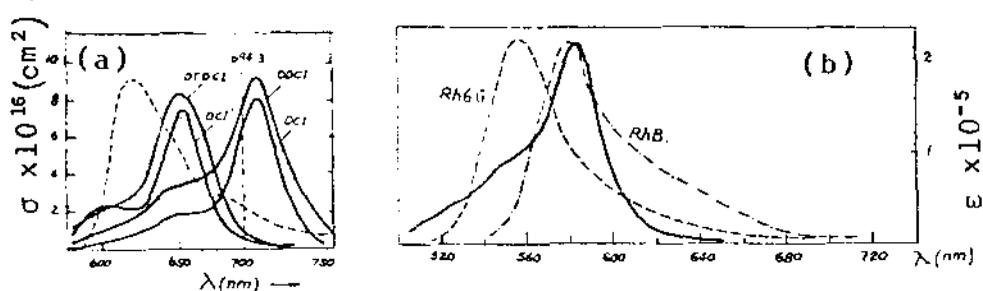


Fig. III.2.3 Espectros de absorção de vários corantes utilizados como obturadores passivos para mode locking de lasers. (a): DTDCI e DCI', usados com o laser de cresil violeta (cujo espectro de fluorescência está indicado na curva tracejada), e DDCI e DCI (criptocianina) usados com laser de Rubi a 6943 Å. (b): DODCI em etanol, usado com os lasers de Rhodamina B e Rhodamina 6G. (Refs. 25-26). (Os espectros de fluorescência destas Rhodaminas estão indicados em unidades arbitrárias). DDCI = 1,1'-dietil - 2,2'-dicarbocianina Iodeto; DCI = 1,1'-dietil - 4,4'-carbocianina Iodeto; DODCI = 3,3'-dietil - 2,2'-oxa-dicarbocianina Iodeto.

Os mecanismos de relaxação dos estados excitados podem ser radiativos (fosforescência e fluorescência) ou não radiativos (conversão interna, cruzamento intersistemas e relaxação vibracional) (Fig. III.2.4).

As moléculas orgânicas obedecem as regras de Vavilov e de Kasha [1-3], que estabelecem que, independentemente do estado inicial excitado, a emissão espontânea começa sempre nos níveis de menor energia dentro de cada multiplete (a fluorescência do tipo $T_2 \rightarrow T_1$ (ex., azuleno e naftaleno) é, porém, incomum, e a do tipo $S_n \rightarrow S_1$ nunca tem sido observada). Como raríss-

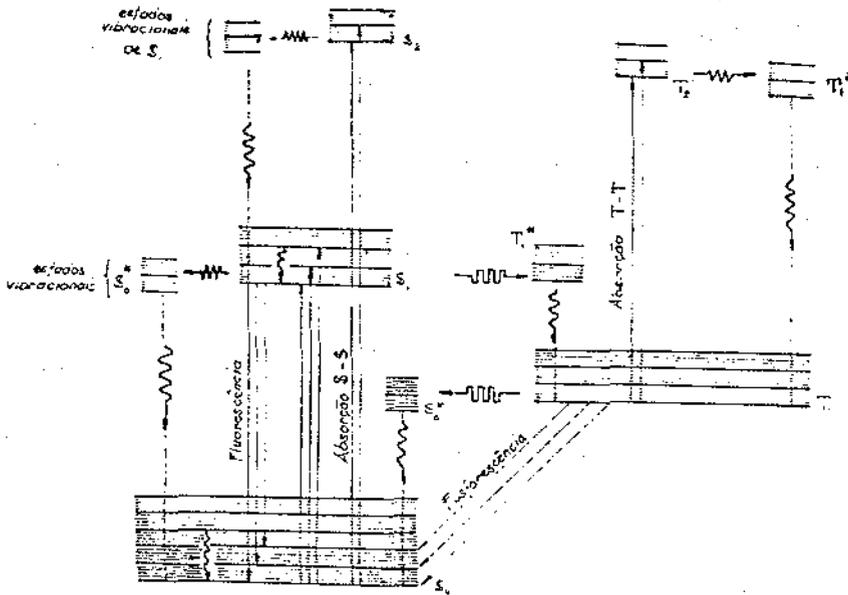


Fig. III.2.4 Diagrama de Jablonski dos níveis de energia das moléculas de um corante. As setas moduladas indicam processos não radiativos, ---I--- cruzamento intersistemas, ---W--- conversão interna, e ---v--- relaxação vibracional.

sima exceção podemos citar o azuleno e seus derivados, onde se observa emissão $S_2 \rightarrow S_0$. Estes fatos indicam que os processos de relaxação não radiativos são muito eficientes nos estados S_n e T_n ($n \geq 2$) mas relativamente pouco eficientes para S_1 e T_1 . É aceito correntemente que a deativação não radiativa ocorre em dois passos: primeiro há uma transição eletrônica isoenergética ($S_n \xrightarrow{W} S_1^*$ e $T_n \xrightarrow{W} T_1^*$) para estados com alta excitação vibrônica e, em seguida, uma dissipação da energia vibracional ($S_1^* \xrightarrow{v} S_1$ e $T_1^* \xrightarrow{v} T_1$). A razão pela qual a conversão interna $S_1 \xrightarrow{W} S_0$ é ordens de grandeza menos eficiente do que nos outros estados (vide tabela III.2.1) não está totalmente esclarecida; na explicação podem contribuir diversos fatos, entre es-

tes, o maior espaçamento entre os níveis de energia ($E(S_1) - E(S_0) > E(S_2) - E(S_1)$), que implica numa menor densidade de estados vibracionais em S_0^* , e efeitos de Franck-Condon. Medidas de tempos de relaxação em vapores a baixas pressões tem dado valores comparáveis aos que se obtêm nas soluções líquidas (e ordens de grandeza menores que o tempo entre colisões de esferas duras) [27], o que indica que estes mecanismos de relaxação são intramoleculares. O movimento dos átomos que compõem o centro cromóforo pode-se transferir rapidamente aos outros átomos da molécula e, em parte, às moléculas do solvente. Numa molécula "grande" os átomos fora do centro cromóforo fornecem tal densidade de estados que podem agir efetivamente como um dissipador de energia para a cadeia conjugada [28].

TABELA II.2.1. Ordens de grandeza para as taxas de relaxação

TRANSIÇÕES RADIATIVAS

Fluorescência	$S_1 \rightarrow S_0$	$1/\tau_{RF} \sim 10^8 - 10^9 \text{ seg}^{-1}$
Fosforescência	$T_1 \rightarrow S_0$	$1/\tau_{RP} \sim 10^{-4} - 10^3 \text{ seg}^{-1}$

TRANSIÇÕES NÃO RADIATIVAS

Conversão interna	$S_2 \rightarrow S_1^*$	$k_{21}^S \sim 10^{12} - 10^{13} \text{ seg}^{-1}$
	$T_2 \rightarrow T_1^*$	$k_{21}^T \sim 10^{11} - 10^{12} \text{ seg}^{-1}$
	$S_1 \rightarrow S_0^*$	$k_{S0} \sim 10^8 - 10^{11} \text{ seg}^{-1}$
Cruzamento Intersistemas	$S_1 \rightarrow T_1^*$	$k_{ST} \sim 10^6 - 10^8 \text{ seg}^{-1}$
	$T_1 \rightarrow S_0^*$	$k_{T0} \sim 10^4 - 10^6 \text{ seg}^{-1}$
Relaxação Vibracional	$S_n^* \rightarrow S_n$	$k_V \sim 10^{11} - 10^{13} \text{ seg}^{-1}$
	$T_n^* \rightarrow T_n$	

O cruzamento intersistemas $S_1 \rightarrow T_1^*$ é ordens de grandeza mais rápido que o $T_1 \rightarrow S_0^*$ e é portanto um mecanismo efi

ciente para povoar o estado triplete. A fosforescência, porém, somente é observada a baixa temperatura em solventes rígidos (onde $k_{T_0} \lesssim 10^3 \text{ seg}^{-1}$). Os mecanismos de relaxação envolvendo estados tripletes dependem fortemente da temperatura, presença de átomos pesados e paramagnéticos, e da diferença de energias $E(S_1) - E(T_1)$. Em geral as propriedades fotofísicas dos corantes em solução líquida dependem também da concentração, polaridade e viscosidade do solvente, substituições isotópicas, etc. Estes assuntos estão tratados nas refs. [1-3, 29 e 30], e as suas consequências nos absorvedores saturáveis usados para o mode locking de lasers estão discutidas nas refs. [31 e 32].

Uma molécula no estado fundamental S_0 está rodeada de moléculas de solvente ("solvent cage") que se dispõem numa configuração de equilíbrio com respeito às interações dipolo-dipolo. Estas interações determinam um corrimento da energia do estado S_0 em relação à energia da molécula isolada (i.e., na fase de vapor a baixa pressão). No estado S_1 a molécula tem um momento dipolar e uma polarizabilidade diferentes daquelas no estado S_0 e, como consequência, a configuração de equilíbrio do cage é também diferente. O tempo de relaxação do cage, τ_d é o tempo de relaxação da constante dielétrica do solvente, a qual, dependendo da temperatura e viscosidade, é da ordem de 10^{-11} a 10^{-12} seg [30]. Assim, após a absorção de um foton numa transição $S_1 \leftarrow S_0$ a molécula passa imediatamente a um estado de Franck-Condon que relaxa rapidamente para um estado intermediário (S_1' na fig. III.2.5) no qual o cage ainda não está em equilíbrio. Se o tempo de vida de S_1 é maior que τ_d , o cage relaxa antes que a molécula tenha tempo para emitir espontaneamente. Analogamente, a fluorescência é uma transição

$S_1 \rightarrow S_0'$, onde S_0' tem energia maior que a de S_0 .

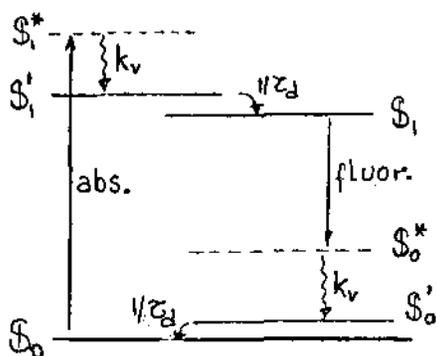


Fig. III.2.5 Níveis de energia da molécula em equilíbrio com o cage (S_0 e S_1) e com o cage fora do equilíbrio (S_0' e S_1'). S_0^* e S_1^* são estados de Franck-Condon.

A soma dos efeitos de Franck-Condon e de Cage dão como resultado um corrimento Stokes do espectro de fluorescência com relação ao de absorção. Ainda mais, como os modos de vibração da molécula são aproximadamente os mesmos nos estados eletrônicos fundamental e excitado, os espectros de absorção e emissão exibem a assim chamada "simetria de espelho" (Fig. III.2.6).

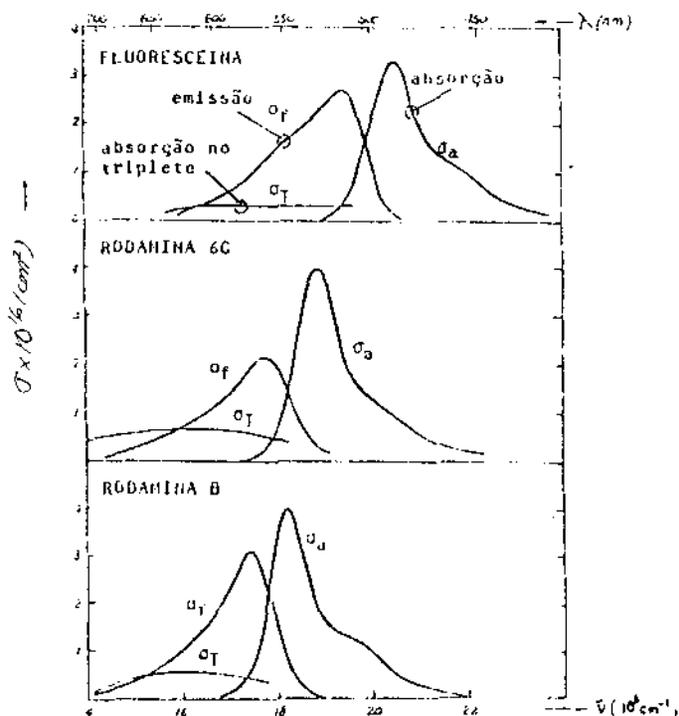


Fig. III.2.6 Corrimento Stokes e simetria de espelho do espectro de fluorescência (σ_f) respeito do de absorção (σ_a). (Adaptado da ref. 6).

III.3. Saturação

A saturação da absorção nos corantes pode acontecer por acumulação de moléculas nos estados S_1 ou T_1 dependendo, basicamente, da relação entre a duração do pulso de luz usado para a excitação e as taxas de relaxação da molécula. Vamos analisar nesta seção a saturação produzida por um pulso de duração t_p , intensidade $I = \hbar\omega F$ e frequência ω sintonizada numa região da banda de absorção $S_1 \leftarrow S_0$ que não se superpõe com o espectro de fluorescência, mas sim, eventualmente, com os espectros de absorção $T_n \leftarrow T_1$ e $S_n \leftarrow S_1$. Incluimos então a possibilidade de absorção de dois ftons em dois passos ($S_0 + \hbar\omega \rightarrow S_1$ e, $\hbar\omega + S_1 \rightarrow S_n$ ou, depois de $S_1 \xrightarrow{I} T_1$, $T_1 + \hbar\omega \rightarrow T_n$). Em princípio é possível saturar também a absorção nos estados excitados; a conversão interna $S_n \xrightarrow{M} S_1$ e entre estados tripletes é porém ordens de grandeza mais rápida do que a $S_1 \xrightarrow{M} S_0$, o que significa que a saturação da absorção em estados excitados é um fenômeno de muita alta intensidade e não será considerada em nossa análise. Devido a que geralmente as relaxações vibracional e de cage são muito mais rápidas que os mecanismos de relaxação dos estados S_1 e T_1 , precisamos considerar apenas as populações N_0 , N_1 e N_T (em número de moléculas por unidade de volume) dos estados S_0 , S_1 e T_1 respectivamente, com cage e vibrações relaxadas. Suporemos também que não temos conversão $S_1 \xrightarrow{M} T_1$, (o que é válido se a diferença de energias entre estes estados é bem maior que $k_B T$), e que não temos reações químicas, fotoisomerização, etc... Com estas hipóteses podemos escrever o seguinte conjunto de equações

$$\frac{\partial N_0}{\partial t} = -\sigma F N_0 + (k_{S0} + \tau_{RF}^{-1}) N_1 + (k_{T0} + \tau_{RP}^{-1}) N_T$$

$$\frac{\partial N_1}{\partial t} = \sigma F N_0 - (k_{ST} + k_{S0} + \tau_{RF}^{-1}) N_1$$

III.3.1

$$\frac{\partial N_T}{\partial t} = k_{ST} N_1 - (k_{T0} + \tau_{RP}^{-1}) N_T$$

$$N = N_0 + N_1 + N_T$$

onde σ é a seção eficaz de absorção no singlete ($S_1 + S_0$), N é a densidade numérica total de moléculas de corante, e as diversas taxas de relaxação estão definidas na tabela III.2.1. Os tempos de vida dos estados S_1 e T_1 são, respectivamente,

$$\tau_S = (\tau_{RF}^{-1} + k_{S0} + k_{ST})^{-1}$$

III.3.2

$$\tau_T = (\tau_{RP}^{-1} + k_{T0})^{-1}$$

sendo que, em geral, a temperatura ambiente, $\tau_T \gg k_{ST}^{-1} > \tau_S$.

No estado estacionário ($t_p \gg \tau_T \approx 1 \mu\text{seg}$) temos saturação por acumulação de moléculas no estado triplete. Se σ_T e σ_S são as seções eficazes de absorção nos estados T_1 e S_1 , então o coeficiente de absorção vale

$$\alpha = N_0 \sigma + N_1 \sigma_S + N_T \sigma_T = \frac{(\sigma + \sigma_S (2)_{F} + \sigma_T (2)_{F}) N}{1 + \sigma \tau_S (1 + k_{ST} \tau_T) F}$$

III.3.3

onde $\sigma_S^{(2)} = \tau_S \sigma \sigma_S$ e $\sigma_T^{(2)} = \tau_T k_{ST} \tau_S \sigma \sigma_T$ são as seções eficazes efetivas para a absorção em dois passos via S_1 e T_1 respectivamente. Geralmente o espectro de absorção triplete-triplete não se superpõe com o do singlete mais sim com o de fluorescência, por esta razão a absorção no triplete é um dos fatores que mais deterioram o desempenho dos lasers. Tipicamente, no máximo de absorção no singlete, $\sigma \sim 5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$, $\sigma_T \sim 10^{-2} \sigma$ e $\sigma_S \sim 10^{-1} \sigma$, $k_{ST} \sim 10^7 \text{ seg}^{-1}$, $\tau_S = 4 \text{ nseg}$ e $\tau_T \sim 1 \text{ m seg}$, temos então $\sigma_T^{(2)} \sim 10^2 \sigma_S^{(2)} \sim 10^{-37} \text{ cm}^4 \text{ seg/foton}$, que deve ser comparado com o valor correspondente à absorção de dois fons genuina ($S_0 + 2h\omega \rightarrow S_n$, sem povoar níveis intermediários reais), $\sigma^{(2)} \sim 10^{-50} - 10^{-48} \text{ cm}^4 \text{ seg/foton}$ [13-15]. Devido à longa duração do estado triplete, a saturação por acumulação de moléculas neste estado é um fenômeno de relativamente baixa intensidade (para os valores mencionados acima, por exemplo, $1/\sigma\tau_S(1+k_{ST}\tau_T) \sim 5 \times 10^{19} \text{ fons/cm}^2 \text{ seg}$, ou $\sim 15 \text{ Watts/cm}^2$ a 6000Å) podendo ser observado ainda com lâmpadas e lasers contínuos de baixa potência (neste caso porém, é necessário levar em consideração efeitos de aquecimento da solução e de difusão de moléculas excitados para fora da área iluminada).

A população do estado triplete pode ser ignorada para eventos de duração $\ll k_{ST}^{-1}$. Para pulsos com $\tau_S \ll t_p \ll k_{ST}^{-1}$ (i.e., tipicamente na região de nano-segundos) temos

$$\alpha = \sigma N_0 + \sigma_S N_1 = \frac{(\sigma + \sigma_S^{(2)} F) N}{1 + \sigma \tau_S F} \quad \text{III.3.4}$$

A absorção no estado excitado pode ser desprezada se o parâmetro de saturação $S \equiv \sigma \tau_S F \ll \sigma / \sigma_S$, tipicamente $S \ll 10-100$. A intensidade de saturação por acumulação no estado S_1 ,

$I_S \equiv \hbar\omega F_S \equiv \frac{\hbar\omega}{\sigma\tau_S}$, é da ordem de mil vez maior que o valor correspondente ao caso de acumulação em T_1 , e é o dobro de que no caso de um sistema de dois níveis, onde temos emissão estimulada. F_S pode ser estimado usando a regra empírica [33]

$$\epsilon_{\max} \tau_{RF} \sim 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \frac{\text{e}}{\text{mOT}} ,$$

ou

$$\sigma_{\max} \tau_{RF} \sim 4 \times 10^{-25} \text{ cm}^2 \text{ seg} ;$$

assim, nos corantes com alta eficiência de fluorescência ($\tau_S \approx \tau_{RF}$) temos $F_S \sim 2.6 \times 10^{24}$ ftons/cm²seg. Por exemplo, para a Rhodamina 6G em água [5] ($\tau_S \approx \tau_{RF} \times 0,9 \approx 5.5$ nSeg) a 5300Å ($\sigma \approx \sigma_{\max} \approx 4 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$) temos $F_S \approx 4.5 \times 10^{24}$ ftons/cm²seg (ou $I_S \approx 170 \text{ kW/cm}^2$). Os corantes usados como mode-lockers de lasers de estado sólido são do tipo dos assim chamados absorvedores saturáveis "rápidos", por terem $\tau_S \ll \tau_{RF}$ (i.e., baixa eficiência de fluorescência); tipicamente $\tau_S \lesssim 10$ pSeg. Para estes corantes I_S é tipicamente dezenas de MW/cm². Por exemplo, para o DDCI em etanol [25] ($\tau_S \sim 11$ pSeg) a 7100Å ($\sigma \approx \sigma_{\max} \approx 9 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$) é $F_S \approx 1.0 \times 10^{26}$ ftons/cm², ou $I_S \approx 28 \text{ MW/cm}^2$.

Se $t_p \ll \tau_S$ (pulsos de pico - e sub pico segundos) o parâmetro importante é a fluência de ftons do pulso, $F = \int_{-\infty}^{\infty} F(t) dt$ (i.e., o número total de ftons no pulso), pois a população do estado absorvente, imediatamente após a passagem do pulso vale aproximadamente (considerando o pulso como uma função delta nas equações de taxa III.3.1)

$$N_0 = \frac{N}{1 + \sigma F}$$

Para a Criptocianina em etanol [25] ($\tau_S \approx 40$ pSeg) a 7200Å ($\sigma = 8 \times 10^{-16}$ cm²), um pulso com $F = 1.2 \times 10^{15}$ fotons/cm² (350 μJ/cm²) reduz à metade a população do estado fundamental, sempre que $t_p \ll 40$ pSeg.

As concentrações acima de 10^{-4} M e pulsos de longa duração a absorção não linear pode ser complicado pela formação de fotoisômeros e outros complexos. Em alguns casos os fotoprodutos de reação absorvem com mais força do que o próprio monômero e não somente podem frustrar a saturação como, também, dar lugar ao efeito contrário, i.e., à diminuição da transmitância do corante com o aumento da intensidade. Citemos como exemplos, os casos do Sudam Schwarz B e da Indantrona Sulfonada da fig. III.3.1.

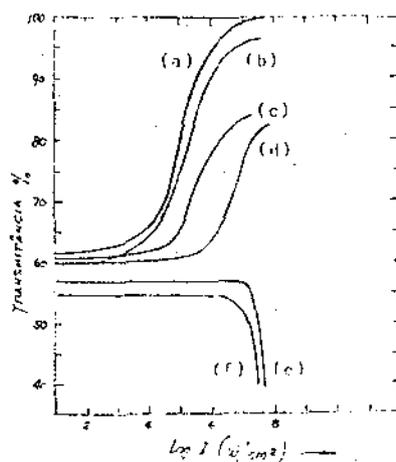


Fig. III.3.1 Transmitância a 6943Å em vários absorvedores saturáveis (pulsos com $t_p \approx 67$ nSeg). (a) Ftalocianina em Cloronaftaleno, (b) Vanadil-ftalocianina em cloronaftaleno, (c) Novo Azul de Metileno em HCl, 3N, (d) Criptocianina em álcool isopropílico, (e) Sudam Schwarz B em CH₃COOH, (f) Indant_{ro}na Sulfonada em H₂O (Ref. 7).

III.4. Natureza do Alargamento nos Corantes

A questão de se o alargamento das bandas de absorção nos corantes é de natureza homogênea ou inhomogênea é de importância crucial na análise dos mecanismos de relaxação. Vamos contar nesta seção um pouco da história dos trabalhos que mais contribuíram no esclarecimento (ainda que parcial) deste ponto fundamental. Devo prevenir o leitor que em contraste com as outras seções deste capítulo, a discussão será um pouco extensa, o que julguei adequado por tratar-se de um assunto menos conhecido.

Pode parecer a primeira vista que o alargamento de bandas é inhomogêneo, e por muitos anos foi assim presumido. Sem embargo, quase nenhuma evidência firme existia suportando esta hipótese. Logo após a obtenção de pulsos gigantes nos lasers de estado sólido usando a técnica de Q-switch passivo com corantes [34-37], Soffer e colaboradores [37-39] e outros [40-43] observaram que o espectro do pulso de saída era consideravelmente mais estreito do que no caso do de Q-switch ativo. No laser de rubi, por exemplo (largura de ganho $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$ a 6943\AA [44]), usando obturador ativo (prisma rotante ou cela de Pockels) obtêm-se pulsos com um espectro que se estende tipicamente em 1 cm^{-1} ; por outro lado, com um obturador passivo (corante) a largura espectral do pulso é $\sim 0.02 \text{ cm}^{-1}$ (ou 0.01\AA) [37], o que indica que poucos modos conseguem oscilar. Sooy [45] relacionou o efeito com o fato de que no laser com obturador passivo o regime precursor (i.e., durante o crescimento pulso, o período em que a intensidade ainda não consegue saturar o corante) se estende por um intervalo de tempo maior

do que é típico nos lasers com Q-switch ativo. As pequenas diferenças existentes no ganho de laço dos modos são amplificadas em cada ciclo da cavidade ("round trip") e podem agir eficientemente como discriminadores de modos, sempre que o regime precursor demore um número suficiente de ciclos. Nenhuma não linearidade do corante é necessário no argumento do Sooy: toda a seletividade modal acontece no regime precursor, no qual tanto o ganho como as perdas são lineares. Soffer [37] e Röss [41] propuseram, porém, um mecanismo adicional pelo qual a rejeição dos modos menos favorecidos se prolongaria ainda no regime de perdas não lineares: o modo dominante saturaria a absorção num intervalo estreito de frequências, dentro do qual apenas uns poucos modos se beneficiariam. Isto seria possível se o alargamento espectral da absorção saturável fosse do tipo inhomogêneo. Desde então vários pesquisadores [46-56,10] tentaram verificar a existência do "hole burning" em corantes. Os resultados destes experimentos foram dispares e ainda hoje o problema não está totalmente esclarecido. Como veremos no Capítulo IV desta tese, o acoplamento de ondas num absorvedor saturável tem características de "hole burning" ainda se o alargamento é homogêneo e, ainda mais, mostraremos no Capítulo V que o acoplamento de modos no corante pode dar o efeito contrário ao sugerido por Soffer e Röss, i.e, no alargamento em vez de estreitamento-espectral do pulso.

Várias são as causas que podem contribuir ao alargamento inhomogêneo nos corantes em solução. As diferentes configurações (ou "cages") de moléculas do solvente que rodeiam cada molécula do soluto tem o efeito de um campo local inhomogêneo [53]. Os níveis de energia do corante dependem do meio e,

portanto, moléculas com cages diferentes apresentam frequências de ressonância diferentes [1,30]. Em adição, as moléculas do corante podem também adoptar configurações estruturais diferentes; um exemplo é o que acontece nas polimetinas (Fig. II.4.1) onde a frequência de ressonância da transição $S_1 + S_0$ é sensível a rotação dos planos dos anéis heterocíclicos extremos com respeito à cadeia conjugada [31,53]. Finalmente, o carácter de estados com um contínuo de subníveis é uma causa intrínseca de alargamento inomogêneo: moléculas em subníveis diferentes do estado fundamental podem absorver com secções eficazes diferentes a uma dada frequência.

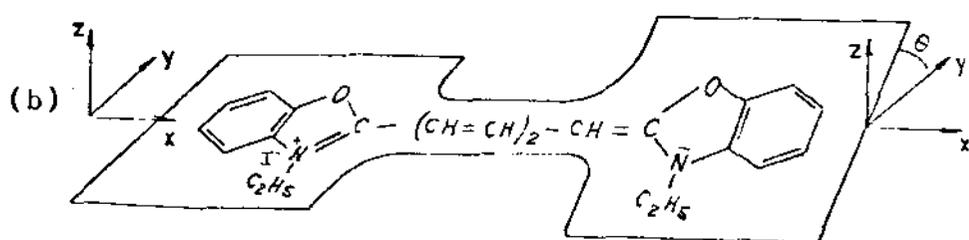
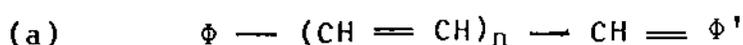


Fig.III.3.1 (a) Estrutura geral das polimetinas. ϕ e ϕ' são grupos (não necessariamente idênticos) aromáticos heterocíclicos. [Ref. 31] Um exemplo (b) é o DODCI. Os planos dos grupos heterocíclicos podem estar formando um ângulo θ . A posição da banda de absorção $S_1 + S_0$ depende deste ângulo.

Resumindo, o alargamento inomogêneo (ou distribuição das frequências de ressonância) pode ser atribuído as distintas configurações da molécula, com origem (a) na estrutura do cage ou (b) da molécula, e (c) no estado dentro da banda. A individualidade destas configurações se perde se as frequên-

cias correspondentes diferem numa quantidade menor ou da ordem do tempo de memória de fase T_2 . Em particular, se T_2^{-1} é da ordem da largura da banda de absorção, então o alargamento é homogêneo ou relaxacional [57].

Nos primeiros experimentos apresentados como evidência da existência do "hole burning" nos corantes, foram pesquisados o sincronismo e captura de frequência entre um laser agindo como "oscilador maestro" e um [11,46] ou dois [58] lasers "escravos", todos com Q-switch passivo. O pulso do laser maestro abria o obturador do laser escravo e, como consequência, este último oscilava em sincronismo (com um retardo fixo de ~ 50 nseg [46]) com o maestro e à mesma frequência. Esta captura de frequência foi interpretada como prova de "hole burning". Estes experimentos foram realizados com laser de rubi e, como obturador saturável, criptocianina e várias ftalocianinas.

Em outro tipo de experimentos [10] tentou-se observar o hole burning diretamente pela transmissão do espectro de um pulso de flash simultâneo com o pulso laser. Usando esta técnica Spaeth e Sooy [10] acharam um possível buraco de largura menor que 20\AA ($\sim 40\text{ cm}^{-1}$) (a resolução espectral do instrumento utilizado era $\sim 6\text{\AA}$) em criptocianina com laser de rubi. Giuliano e Hess [50] observaram (em criptocianina e outras polimetinas) que o mesmo número de moléculas participam do processo de absorção para lasers de rubi com largura espectral entre 0.02 e 1 cm^{-1} (0.025 e 0.5\AA), e interpretaram o resultado como evidência de "hole burning", onde o buraco teria largura maior que 1 cm^{-1} . Morou e colaboradores [51,53] acharam um buraco de $\sim 8\text{ cm}^{-1}$ ($3-8\text{\AA}$) em criptocianina usando pulsos de picosegundos e, como sonda, uma parte do mesmo pulso alargada espectralmente por automodulação de fase. Em contrapartida a estas observações,

Gires [59], Digiorgio e Potenza [49], Bonch-Bruevich et.al. [54], e Neporent e Makogonenko [55] não notaram nenhuma anomalia ou buraco no espectro de absorção da criptocianina nem de outras polimetinas, nem nas ftalocianinas metálicas.

Devido a alta frequência de colisões nos líquidos ($\sim 10^{13}$ por segundo à temperatura ambiente), uma molécula pode passar de uma configuração a outra num tempo muito curto, T_3 . Como consequência, a frequência de ressonância flutua rapidamente migrando de um valor a outro dentro da banda inhomogênea. Este efeito, chamado relaxação cruzada (cross relaxation) [60,61] ou, também, difusão espectral, pode mascarar totalmente o carácter inhomogêneo de uma linha, impossibilitando a observação do hole burning no estado estacionário. Os buracos podem se manifestar somente para pulsos de duração menor que T_3 ou intensidade maior que $\hbar\omega/\sigma T_3$, que é a necessária para que a taxa de transições num dado subnível supere a taxa com que o excesso (ou defeito) de população deste subnível se difunde dentro da banda. Vahey e Yariv [56], usando os dados de Huff e DeShazer [8] estimaram, para a criptocianina em metanol (a $\lambda = 6943\text{\AA}$) $1 \text{ pseg} \lesssim T_3 \lesssim 10 \text{ pseg}$ [em comparação, para esta mesma solução, $0.1 \lesssim T_2 \lesssim 1 \text{ pseg}$ [26,53] e o tempo de vida da fluorescência é $\tau_s \sim 100 \text{ pseg}$ [62]]. Para este valor de T_3 os únicos experimentos que tiveram alguma chance de observar o hole burning foram os de Morou e colaboradores [51,53,63], que trabalharam com lasers de picosegundos; o alto grau de coerência entre os feixes de bombeio e de prova nestes experimentos, porém, deixa espaço para uma explicação alternativa em termos de acoplamento de ondas por mistura de frequências (cap. IV).

Em 1966 foi inventado o laser de corante [64,5] e

surgiu a idéia de revelar o caráter inhomogêneo na emissão em vez da absorção. Bass e Deutsch [65], analisando as características da amplificação da criptocianina e do DTTC, concluíram que o estado excitado devia ser homogêneo. Pouco tempo depois Bass e Steinfeld [66] observaram que os comprimentos de onda maiores no espectro de emissão do laser deste corante atingiam a sua máxima intensidade depois do que as λ 's mais curtas. Este fenômeno foi chamado "efeito λ -t" e foi proposto por estes autores como evidência do caráter inhomogêneo do estado fundamental. O efeito λ -t foi atribuído à acumulação de moléculas num dado subnível do estado fundamental, o que forçaria a emissão a outras frequências onde pudessem ser achados subníveis terminais vazios. Vários corantes foram pesquisados [57,65-69] e foi achado que em alguns a direção do efeito é oposta à da criptocianina e, em outros, a frequência de oscilação do laser se desloca numa direção e depois na outra [57,68]. Um caráter homogêneo no estado excitado e inhomogêneo no estado fundamental era uma tese difícil de sustentar; de todos modos, dada a ordem de grandeza do corrimento ($\sim \text{Å}/n \text{ seg}$) a explicação sugerido em [66] foi deixada de lado [57,5] pois implicava numa relaxação vibracional excessivamente lenta. Parte do efeito λ -t pode ser atribuída à absorção triplete-triplete, que aumenta com o tempo a medida que cresce a população do estado T_1 ; outras contribuições podem vir de efeitos de aquecimento, que afetam a qualidade óptica da solução, de formação de grades de difração induzidas termicamente, e de difusão de moléculas excitadas para fora do volume de ganho.

Com o advento dos lasers de pico e subpicosegundos [40,25,70-72] muitas medidas de tempos de relaxação puderam

ser realizadas diretamente no domínio do tempo. Transições dipolo-proibidas em líquidos mostraram tempos de defasagem T_2 no intervalo de 10 a 100 pSeg [73]. Nas transições permitidas dos corantes porém, deveria esperar-se um T_2 muito menor. Os experimentos de Morou e colaboradores [51,53,63], de Yajima e colaboradores [74], e as estimativas de Vahey e Yariv [56] indicaram um valor de T_2 da ordem de 0,1 pseg., mais ou menos no limite de resolução das técnicas no domínio do tempo usando lasers de femtosegundos. As medidas de Song et al. [75] em verde de malaquita, usando a técnica de Rikes [76] indicaram sem embargo um tempo $T_2 < 10$ fseg ($1 \text{ fseg} = 10^{-15} \text{ seg}$). Mais recentemente Yajima e colaboradores [77] mediram tempos de defasagem de vários corantes em líquidos e sólidos: DODCI em etilenglicol ou etanol ($T_2 \lesssim 50$ fseg); 1,3'-dietil-2,2'-quinolitiacarbocianina iodeto em acetato de vinilo sólido ($T_2 \lesssim 40$ fseg); verde brilhante em etanol ($T_2 \lesssim 10$ fseg); e cloreto de pinacianol em etanol ($T_2 \lesssim 10$ fseg). Estes valores de T_2 implicam que o alargamento homogêneo se estende a toda ou quase toda a banda de absorção. Por exemplo, a 6200 Å (\sim o pico de absorção do verde de malaquita) $T_2 = 10$ fseg implica um alargamento homogêneo de $2/T_2 \approx 2 \times 10^{14}$ rad-Hz, ou $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ ou $\sim 410\text{Å}$, entanto que a largura da banda de absorção deste corante é $\sim 600\text{Å}$.

Concluindo, as medidas mais recentes indicam que na maioria dos problemas podemos presumir que o alargamento nos corantes é praticamente homogêneo. A interpretação de "detalhes finos" nos resultados experimentais porém, requerem de teorias depuradas da interação radiação-matéria, especialmente no que se refere à inclusão correta dos mecanismos de relaxação e os efeitos das populações. A observação de buracos não é prova definitiva de alargamento inhomogêneo; a redução da atenuação da

onda de prova pode resultar de efeitos coerentes no meio tais como a mistura de frequências que trataremos no capítulo IV, e do espalhamento em grades induzidas termicamente.

III.5 A POLARIZAÇÃO NÃO LINEAR DE UM CORANTE E ESPALHAMENTO EM GRADES DE POPULAÇÃO

A mistura de ondas ressonante fornece uma técnica conveniente para pesquisar a polarização não linear de um corante dentro da banda de absorção. Como apontamos no capítulo I a mistura de ondas da mesma frequência (ou mistura degenerada) pode ser interpretada como espalhamento numa grade de difração induzida por interferência. Num absorvedor saturável esta grade se origina por modulação espacial das populações. Em geral, em todo meio absorvente, seja este saturável ou não, a interferência de duas ondas modula espacialmente as propriedades ópticas (índice de refração e coeficiente de absorção) devido ao aquecimento local nas regiões dos máximos de intensidade. Esta é a assim chamada "grade térmica" e se desenvolve numa escala de tempos lenta, caracterizada pelos tempos de resposta dos fenômenos de transporte no meio (78-82). Num absorvedor saturável temos em princípio os dois tipos de grade; está bem estabelecido porém (78,79), que -especialmente para pulsos de curta duração (nanossegundos ou menores)- a grade de população é ordens de grandeza mais eficiente que a térmica.

Nesta seção vamos analisar o espalhamento coerente de dois pulsos idênticos, de curta duração, que interferem num corante saturável (vide a geometria na fig. III.5-1); a diferença de outros estudos sobre este mesmo problema, nos vamos adotar o ponto de vista de que as ondas espalhadas são o resultado das oscilações das moléculas do meio, que são forçadas a radiar

em novas direções. Como em todo problema de óptica não linear, a geração de ondas em novas direções e/ou novas frequências é descrito mediante uma polarização não linear do meio. Este ponto de vista fornece uma conexão direta com a mistura de ondas de diferentes frequências da espectroscopia de saturação (Cap. IV) e não é exatamente a mesma ideia que envolve um problema de difração. Analizaremos primeiramente a polarização não linear de um corante, mostraremos que esta constitui uma fonte para as ondas espalhadas em todas as ordens e obteremos uma expressão compacta para as intensidades geradas; finalmente, apresentaremos alguns resultados experimentais.

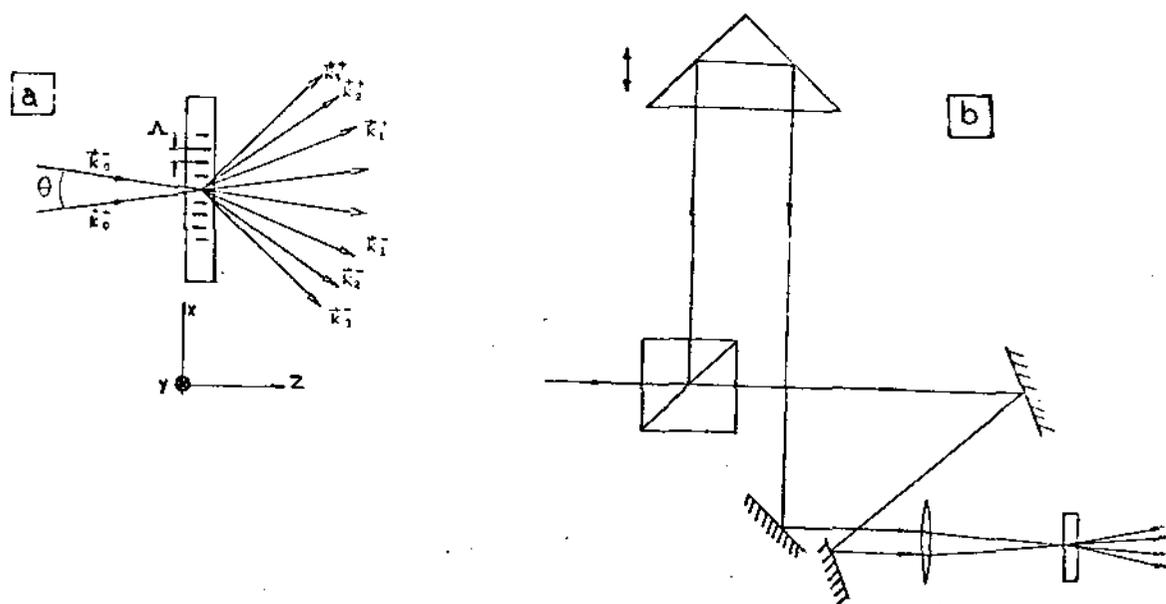


Fig. III.5-1. (a): A cela com o corante ocupa o espaço entre $z=0$ e $z=l$. Os vetores de propagação das ondas incidentes e espalhadas estão todos no plano (x,y) ; as ondas incidentes formam o mesmo ângulo, $\theta/2$, com a normal à interfase. (b) Arranjo experimental típico para observar o espalhamento.

A. Polarização não linear de um corante.

A polarização total à frequência ω , induzida por um pulso de duração $t_p \gg T_2$, vem dada pela expressão (veja a eqn. II.6-1

com $\rho_{jj}(0) \equiv N_j/N$

$$\tilde{P}_{TOT} = \epsilon_0 \sum_j x_j(\omega) N_j \tilde{E} + \epsilon_0 (\eta^2 - 1) \tilde{E} \quad \text{III.5-1}$$

onde \tilde{E} é a amplitude complexa do campo ($E = \frac{1}{2} \tilde{E} e^{i\omega t} + c.c.$), que inclui toda a dependência espacial e a dependência temporal que da a forma do pulso; $x_j(\omega) = x_j'(\omega) + ix_j''(\omega)$ é a polarizabilidade complexa da molécula do corante no estado j , e N_j é a população (por unidade de volume) desse estado. O segundo termo na III.5-1 é a contribuição do solvente, que suporemos linear e transparente, com índice de refração η . Se a duração do pulso é tal que $\tau_s \ll t_p \ll k_{ST}^{-1}$, os únicos estados com população apreciável são o fundamental e o primeiro singlete excitado; podemos escrever então para a polarização do corante (o primeiro termo em III.5-1)

$$\tilde{P} = \epsilon_0 [x_0(\omega) N_0 + x_1(\omega) N_1] \tilde{E}, \quad \text{III.5-2}$$

onde N_0 e N_1 satisfazem as equações de taxa III.3-1 com $N_T = 0$

e $\frac{\partial N_0}{\partial t} = \frac{\partial N_1}{\partial t} = 0$. Obtemos assim

$$\tilde{P} = \epsilon_0 [x_0(\omega) + x_1(\omega) S] \frac{N}{(S+1)} \tilde{E}, \quad \text{III.5-3}$$

onde $S = (1/2\hbar\omega) \frac{\sigma(\omega)}{g_{ic}} \tau_s \eta \epsilon_0 |\tilde{E}|^2 \equiv |\tilde{E}|^2 / E_s^2$ é o parâmetro de saturação e $\sigma(\omega)$ é a secção eficaz de absorção $S_1 \leftarrow S_0$.

Será conveniente separar P em partes linear ($S \rightarrow 0$) e não linear

$$\tilde{P} = \tilde{P}_L + \tilde{P}_{NL},$$

$$\tilde{P}_L = \epsilon_0 x_0(\omega) N \tilde{E} \quad \text{III.5-4}$$

$$\tilde{P}_{NL} = \epsilon_0 [x_1(\omega) - x_0(\omega)] \frac{NS}{1+S} \tilde{E}.$$

Estas expressões não diferem em forma com as correspondentes às

de um sistema de dois níveis com alargamento homogêneo. A parte linear determina o índice de refração e coeficiente de absorção (ver Apêndice I)

$$\eta_L = \eta + (x_0' N/2\eta)$$

$$\alpha_L = - \omega x_0'' N/\eta c$$

A parte não linear determina as correções a estes parâmetros por causa da saturação:

$$\eta_{TOT} = \eta_L + \frac{S(x_1' - x_0')N}{2\eta(1+S)}$$

$$\alpha_{TOT} = \alpha_L - \frac{\omega(x_1'' - x_0'')SN}{\eta c(1+S)}$$

A correção ao índice de refração é geralmente muito pequena. A contribuição não ressonante à parte real da polarizabilidade é da ordem do cubo do comprimento da cadeia dupla conjugada ou, tipicamente, 10^{-22} cm^3 ; o máximo valor da contribuição ressonante é da mesma ordem de grandeza que o valor máximo (em valores absolutos) da parte imaginária $|x_0''|_{\text{max}} = \eta c \sigma_{\text{max}} / \omega$ ou, tipicamente, 10^{-21} cm^3 ($\lambda \sim 6000 \text{ \AA}$). Para uma concentração de 10^{-3} M (ou 10^6 números de Avogadro por cm^3), a contribuição do corante ao índice de refração da solução é certamente menor que 1%. A correção devida à saturação é máxima para $S \rightarrow \infty$ e da mesma ordem ($\leq 1\%$), e dificilmente poderia ser medida com um refratômetro não interferométrico. Cometemos um erro pequeno, por tanto, ao supor $\eta_{TOT} = \eta$. A situação é muito diferente para o coeficiente de absorção, onde para $S = 1$ a correção é da mesma ordem que α_L .

A polarização não linear pode ser pesquisada com medidas de transmitância e de índice de refração no regime de saturação. Na prática porém, estas medidas são dificultadas devido a que os sinais detectados dependem também das contribuições

lineares. Na mistura de ondas, por outro lado, os sinais gerados vem somente da parte não linear.

B. Teoria do espalhamento em grades de população.

Consideremos agora um campo (fig.III.5-1)

$$\tilde{E} = E_0^+ e^{-i\eta \vec{k}_0^+ \cdot \vec{r}} + E_0^- e^{-i\eta \vec{k}_0^- \cdot \vec{r}} + i\phi, \quad \text{III.5-8}$$

onde E_0^+ e E_0^- são as amplitudes (reais) das duas ondas incidentes, com vetores de propagação (no vácuo) \vec{k}_0^+ e \vec{k}_0^- , respectivamente. O parâmetro de saturação é agora uma função da posição

$$S(r) = (E_0^+/E_S)^2 + (E_0^-/E_S)^2 + \frac{2E_0^+E_0^-}{E_S^2} \cos(\Delta \vec{k} \cdot \vec{r} + \phi), \quad \text{III.5-9}$$

onde $\Delta \vec{k} = \vec{k}_0^+ - \vec{k}_0^-$. O termo de interferência descreve uma grade com período espacial $\Lambda = |\vec{k}_0^+ - \vec{k}_0^-|^{-1} \approx \lambda/\theta$ ($\theta \ll 1$).

Na prática estas duas ondas se conseguem a partir de um único pulso laser, como indicado na fig.III.5-1(b). A diferença de caminhos ópticos se ajusta deslocando o prisma de maneiras que haja interferência, i.e. a um valor menor que o comprimento de coerência longitudinal do laser. Neste caso $\phi = \text{constante}$ e podemos definir a origem de coordenadas de maneiras de fazer $\phi = 0$.

Introduzindo as quantidades

$$\begin{aligned} S_0 &= (E_0^+/E_S)^2 + (E_0^-/E_S)^2 \\ \gamma &= 2E_0^+E_0^-/S_0E_S^2 \end{aligned} \quad \text{III.5-10}$$

$$\begin{aligned} a &= \gamma S_0 / (1 + S_0) \quad e \\ \Delta &= \Delta \vec{k} \cdot \vec{r}, \end{aligned} \quad \text{III.5-11}$$

então a parte não linear da polarização pode ser escrita na forma

$$\tilde{P}_{NL} = \epsilon_0 \frac{(x_1 - x_0) S_0}{1 + S_0} \left| \frac{1 + \gamma \cos \Delta}{1 + a \cos \Delta} \right| N \tilde{E} \quad \text{III.5-12}$$

Se expandimos em série de Fourier de cosenos o fator dependente de Δ

$$\frac{1 + \gamma \cos \Delta}{1 + a \cos \Delta} = \frac{1}{2} A_0 + A_1 \cos \Delta + A_2 \cos 2\Delta + \dots \quad \text{III.5-13}$$

com $A_n = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \left[\frac{1 + \gamma \cos \Delta}{1 + a \cos \Delta} \right] \cos n\Delta \, d\Delta$, obtemos

$$\tilde{P}_{NL}^{\pm} = \sum_n \tilde{P}_n^{\pm} + \tilde{P}_n^{-},$$

$$\tilde{P}_n^{\pm} = \frac{\epsilon_0 (x_1 - x_0) N S_0}{1 + S_0} (A_n E_0^{\pm} + A_{n+1} E_0^{\mp}) e^{-i n \vec{\beta}_n^{\pm} \cdot \vec{r}}.$$

III.5-14

\tilde{P}_n^{\pm} representa a oscilação dos dipolos que geram uma onda que se propaga na direção $\vec{\beta}_n^{\pm} = \vec{k}_0^{\pm} \pm n \Delta \vec{k}$. A amplitude E_n desta onda crescerá segundo a equação de propagação

$$2i n \vec{k}_n^{\pm} \cdot \vec{\nabla} E_n^{\pm} = -\mu_0 \omega^2 \tilde{P}_n^{\pm} e^{i n \vec{k}_n^{\pm} \cdot \vec{r}}, \quad \text{III.5-15}$$

onde $\mu_0 = 1/\epsilon_0 c^2$. Se podemos desprezar a atenuação ($\sigma N \ell \ll 1$) a integração desta equação para $n > 0$ da

$$I_n^{\pm} = I_s \left| \frac{\omega(x_1 - x_0) N}{2 \eta c} \right|^2 f_n^{\pm} \ell^2 \text{sinc}^2 (\ell \pi / \ell_n) \quad \text{III.5-16}$$

onde I_n é a intensidade da onda espalhada na ordem n , I_s é a intensidade de saturação ($= \frac{1}{2} \epsilon_0 \eta c E_s^2$),

$$f_n^{\pm} \equiv \left| \frac{S_0}{1 + S_0} \right|^2 \left| \frac{A_n E_0^{\pm} + A_{n+1} E_0^{\mp}}{E_s^2} \right|^2 \quad \text{III.5-17}$$

é um fator que descreve a dependência com a intensidade das ondas incidentes, e

$$\ell_n \equiv \frac{2\lambda}{\eta \theta^2 (n^2 + n)} \quad \text{III.5-18}$$

é o "comprimento de coerência" para a ordem n . O fator $\text{sinc}^2 (\ell \pi / \ell_n)$ na III.5-16 vem do fato que \tilde{P}_n^{\pm} está defasada com respecto da onda difratada (note que $|\vec{\beta}_n^{\pm}| \neq \omega/c = |\vec{k}_n^{\pm}|$), e podemos ter interferência construtiva ($\ell \ll \ell_n$) ou destrutiva ($\ell \gg \ell_n$).

Os coeficientes da expansão de Fourier III.5-13 podem ser

calculados facilmente por integração no plano complexo mediante a substituição $x + iy = e^{i\Delta}$, e usando o teorema de resíduos. O resultado é

$$A_n = \frac{2(a - \gamma)}{a^{n+1}\sqrt{1-a^2}} (\sqrt{1-a^2} - 1)^n + 2\gamma\delta_{nc}/a$$

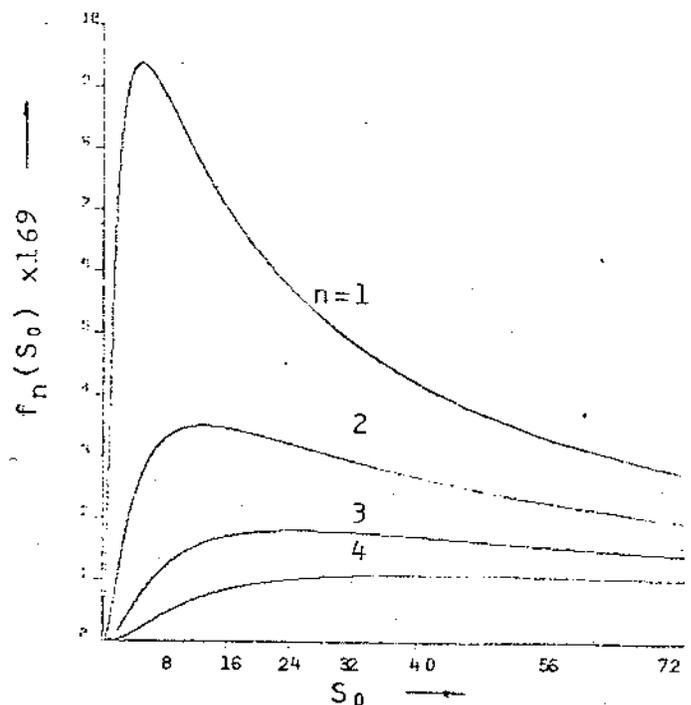
A visibilidade das franjas de interferência é máxima quando $E_0^+ = E_0^- \equiv E_0$. Neste caso $\gamma = 1$ e

$$f_n^{\pm} = f_n(S_0) \equiv (2/S_0^{2n+1}) (1 - 1/\sqrt{1+2S_0})^2 (1+S_0-\sqrt{1+2S_0})^{2n}$$

...III.5-19

Para $S_0 \ll 1$ a intensidade da onda espalhada cresce como $(S_0/2)^{2n+1}$. No outro extremo, $S_0 \gg 1$, I_n decresce como $1/S_0$, independentemente de n . Existe por tanto um valor de S_0 que maximiza a intensidade espalhada numa dada ordem. Da fig. III.5-2 vemos que os valores óptimos para observar espalhamento nas ordens $n=1, 2, 3, 4$ são, respectivamente, $S_0 \approx 5, 13, 25$ e 41 .

Fig. III.5-2: Intensidade das ondas espalhadas como função da intensidade das ondas incidentes.



C. Grade de população em DODCI

Em nosso laboratório temos começado recentemente a estudar experimentalmente a mistura de ondas da mesma frequência como primeiro passo para posteriormente pesquisar tempos de relaxação ultracurtos. Com lasers de subpicosegundos é possível estudar o decaimento do estado singlete e a difusão rotacional de moléculas;(79); com lasers de nanosegundos a mistura de ondas de diferentes frequências permite determinar tempos de relaxação transversal (74).

Os experimentos foram realizados numa cela de $l = 120 \mu\text{m}$ contendo uma solução de DODCI em etanol ($\eta = 1.36$) a uma concentração de 10^{-4} M ($N \approx 6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Outras concentrações foram testadas com resultados inferiores. As ondas de excitação provinham de um único pulso ($t_p \approx 4 \text{ nseg}$, potência pico $\sim 400 \text{ watts}$) dividido em dois feixes com a mesma intensidade aproximadamente. O arranjo experimental está representado esquematicamente na fig. III.5-1. Após percorrerem caminhos ópticos iguais, os feixes foram focalizados com uma lente de distância focal $f = 30 \text{ cm}$ sob um ângulo $\theta \approx 1^\circ$. O diâmetro dos feixes antes de passar pela lente era $\sim 1.5 \text{ mm}$; usando fórmulas para feixes gaussianos estimamos que, na região focal, eram produzidas duas ou tres franjas de interferência com período $\Lambda \approx 32 \mu\text{m}$, a $\lambda = 5800 \text{ \AA}$. O laser utilizado foi um de Rodamina 6G em etanol, bombeado por um laser de Nitrogênio a uma repetição de pulsos de 1 a 10 pps. O laser de corante foi montado numa configuração com a grade de sintonia em ângulo razante e acoplamento em ordem zero, permitindo um comprimento de coerência longitudinal de uns 5 mm e sintonia entre 570 e 610 nm. A maioria dos experimentos foram realizados a $\lambda = 580 \text{ nm}$ (Veja o espectro de absorção do DODCI na fig. III.2-3(b); a estrutura molecular está esquematizada na fig. III.4-1)

A intensidade de saturação do DODCI a 5800 Å é $I_s \approx 0.36 \text{ MW/cm}^2$. ($\sigma \approx 8 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$; $\tau_s \approx 1.2 \text{ nseg}$). Na região de superposição dos dois feixes a intensidade de cada um era da ordem de 0.4 MW/cm^2 com o laser trabalhando na sua máxima potência; podíamos por tanto pesquisar o espalhamento como função de S_0 para valores entre $S_0 = 0$ e $S_0 \approx 3$. Com intensidade máxima observamos (a olho nú) espalhamento de ordem $n \approx 4$. Para intensidades acima do valor $S_0 \approx 0.4$ observamos uma emissão coerente a $\lambda \approx 6120 \text{ Å}$ que interpretamos como efeito laser no DODCI. Na presença de emissão estimulada o estado singlete excitado decai mais rapidamente e o valor efetivo de I_s aumenta consideravelmente. Observamos também que esta emissão se acoplava na grade de populações e exibia um padrão muito similar ao espalhamento das ondas primárias.

Os sinais espalhados foram detectados e integrados com um fotodiodo calibrado; como referência usamos uma fração do feixe (antes de ser dividido) e os pulsos integrados num detector idêntico. A linearidade dos detectores foi verificada cuidadosamente. A energia por pulso das ondas espalhadas pode ser estimada integrando I_n (Eqn. III.5-16) sobre o tempo e sobre a secção transversal da região focal $A \approx 10^{-4} \text{ cm}^2$. Aproximando $|x_1 - x_0|$ por $|x''| = \sigma \eta c / \omega$ e supondo pulsos quadrados com duração $t_p = 4 \text{ nseg}$ obtemos, para a energia por pulso espalhada na ordem n ,

$$U_n = \int I_n dA dt \approx A t_p I_s \sigma^2 N^2 f_n \ell^2 \text{sinc}^2 (\ell \pi / \lambda_n)$$

Substituindo pelos valores mencionados acima obtemos

$$U_n (\text{Joules}) \approx 4.8 \times 10^{-8} f_n \text{sinc}^2 (\ell \pi / \lambda_n)$$

A tabela III.5-1 dá os valores esperados usando esta fórmula.

n	$\ell_n(\mu\text{m})$	$\text{sinc}^2(\ell\pi/\ell_n)$	$U_n(S_0 = 0.1)$	$U_n(S_0 = 0.4)$
1	1400	0.98	1.5×10^{-11} J	3.2×10^{-10} J
2	467	0.80	2.5×10^{-14} J	5.6×10^{-12} J
3	233	0.38	2.5×10^{-17} J	5.7×10^{-14} J
4	140	0.026	3.5×10^{-21} J	8.3×10^{-17} J

Tabela III.5-1: Comprimento de coerência (ℓ_n), fator de cassamento de fases e energia dos pulsos espalhados nas ordens $n = 1, 2, 3$ e 4 , para dois valores do parâmetro de saturação S_0 . Os dados utilizados foram $\theta = 1^\circ$, $\ell = 120\mu\text{m}$, $N = 6 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, $\sigma = 8 \times 10^{16} \text{cm}^2$, $t_p = 4 \text{nsec}$, $A = 10^{-4} \text{cm}^2$, $\eta = 1.36$

Notemos dos valores indicados nesta tabela que para $S_0 = 0.1$ o espalhamento com $n=4$ é impossível, já que U_4 é menor que a energia de um foton (que a 580nm é 3.4×10^{-19} J). A energia mínima que podíamos detectar em nosso sistema era da ordem de 3×10^{-13} Joules.

Para todas as ordens medidas o crescimento do sinal com o aumento da intensidade incidente foi mais rápido do que seria se fosse linear. No caso $n = 1$, onde as medidas foram mais reproduzíveis, o crescimento foi com S_0^3 , como é esperado da eqn. III.5-19 no limite $S_0 \ll 1$, e foi evidente também uma tendência à saturação para valores de S_0 se aproximando da unidade, em acordo qualitativo com a fig. III.5-2. Na fig. III.5-3 temos graficado alguns pontos experimentais representativos; dentro do erro experimental as nossas medidas se ajustam quasi perfeitamente com os valores previstos pela nossa teoria. Este acordo pode ser considerado parcialmente fortuito, dado que 1º) as ondas não eram planas, 2º) a grade tinha extensão finita, 3º) não estávamos em condições de populações estacionárias ($t_p = 4 \text{nseg}$ e $\tau_S = 1.2 \text{nseg}$), e 4º) a atenuação das ondas incidentes não era desprezível em nossos experimentos ($\sigma N \ell \approx 0.6$, contrariamente ao que supomos na III.5-15).

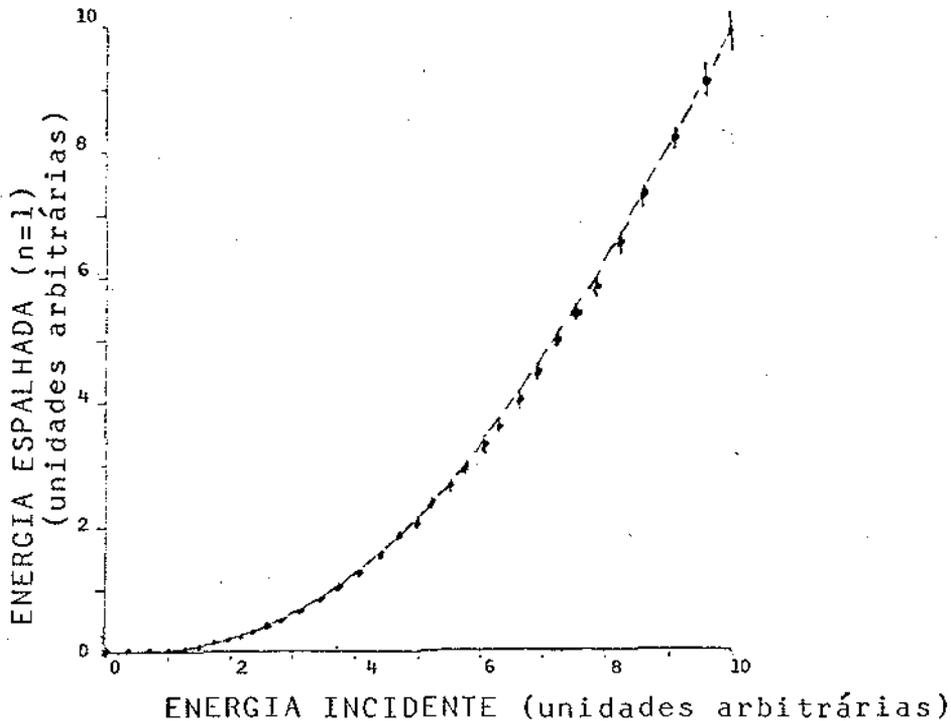


Fig. III.5-3: Energia do pulso da onda espalhada em primeira ordem versus a energia do pulso das ondas incidentes. A curva tracejada corresponde ao esperado teoricamente para $S_{0\max} = 0.3$

Os dados graficados na Fig. III.5-3 correspondem a um $S_{0\max} = 0.4$. A curva teórica que melhor se ajustou a estes dados foi porém a correspondente a $S_{0\max} = 0.3$. Isto pode ser explicado em parte pela grande incerteza que tínhamos para determinar a intensidade das ondas na região focal, e em parte, pela atenuação das ondas incidentes.

REFERÊNCIAS AO CAPÍTULO III

1. J.B. Birks, "Photophysics of Aromatic Molecules" (Wiley, London, 1970).
2. N. Turro, "Modern Molecular Photochemistry" (Benjamin-Cummings, Menlo Park, California, 1978).
3. N. Turro, "Molecular Photochemistry" (Benjamin, San Francisco, 1965).
4. J.B. Birks (Ed.), "Organic Molecular Photophysics" Vol. 1 (Wiley, London, 1973).
5. F.P. Schäfer (Ed.), "Dye Lasers" (Spinger-Verlag Series Topics in Applied Physics Vol. 1, New York, 1973).
6. B.B. Snavely, in Ref. 4, Chap. 5.
7. C.R. Giuliano and L.D. Hess, IEEE-QE-3, 358 (1967).
8. L. Huff and L.G. DeShazer, J. Opt. Soc. Am. 60, 157 (1970).
9. M. Hercher, Appl. Opt. 6, 947 (1967).
10. M.L. Spaeth and W.R. Sooy, J. Chem. Phys. 48, 2315 (1968).
11. M. Hercher, W. Chu and D.L. Stockman, IEEE-QE-4, 954 (1968).
12. D.J. Bradley, M.H.R. Hutchinson, H. Koester, T. Morrow, G.H.C. New and M.S. Petty, Proc. R. Soc. Lond. A238, 97 (1972).
13. D.J. Bradley, M.H.R. Hutchinson and H. Koester, Proc. R. Soc. Lond. A239, 105 (1972).
14. J.P. Hermann and J. Ducuing, Phys. Rev. A5, 2557 (1972).
15. J.P. Hermann and J. Ducuing, Opt. Comm. 6, 101 (1972).
16. F.P. Schäfer and W. Schmidt, IEEE-QE-2, 357 (1966).
17. R. Pantell, F. Pradere, J. Hanus, M. Schott and H. Puthoff, J. Chem. Phys. 46, 3507 (1967).
18. J.P. Hermann, D. Ricard and J. Ducuing, Appl. Phys. Lett. 23, 178 (1973).

19. A. Schweig, Chem. Phys. Lett. 1, 163 and 195 (1967).
20. K.C. Rustagi and J. Ducuing, Opt. Comm. 10, 258 (1974).
21. J.P. Hermann and J. Ducuing, J. Appl. Phys. 45, 5100 (1974).
22. J.R. Platt, J. Chem. Phys. 17, 484 (1949).
23. H. Kuhn, "The Electron Gas Theory of the Color of Natural and Artificial Dyes", in "Progress in the Chemistry of Organic Natural Products", L. Zechmeister (Ed.) (Springer-Verlag, Vienna, 1959).
24. T. Ya. Paperno, V.P. Pozdnyakov, A.A. Smirnova and L.M. Elagin, "Physico-Chemical Laboratory Techniques in Organic and Biological Chemistry" (MIR, Moscow, 1979).
25. D.J. Bradley, in "Ultrashort Light Pulses", Ed. by S.L. Shapiro (Springer-Verlag Topics in Appl. Phys. Vol. 18, New York, 1977), Chap. 2.
26. E.G. Arthurs, D.J. Bradley and A.G. Roddie, Appl. Phys. Lett. 20, 125 (1972).
27. C.S. Parmenter, in "Physical Chemistry Series One Vol. 3: Spectroscopy" A.D. Buckingham (Ed.) and D.A. Ramsay (Volume Editor) (Butterworths, London, 1972).
28. B.R. Henry and W. Siebrand, in Ref. 4, Chap. 4.
29. K.H. Drexhage, in Ref. 5, Chap. 4.
30. E.L. Wehry, in "Fluorescence; Theory, Instrumentation and Practice", G.G. Guilbaut (Ed.) (Deker, New York, 1967), Chap. 2.
31. W. Sibbett, J.R. Taylor and D. Welford, IEEE-QE-17, 500 (1981).
32. L.D. Derkacheva, V.A. Petukhov and E.G. Treneva, Opt. Spectrosc. 41, 574 (1976) (Opt. Spektrosk. 41, 971 (1976)).

33. A. Kearwell and F. Wilkinson, in "Transfer and Storage of Energy by Molecules, Vol. 1: Electronic Energy", G.M. Burnett and A.M. North (Eds.) (Wiley, London, 1969).
Chap. 3.
34. P.P. Sorokin, J.J. Luzzi, J.R. Lankard and G.D. Pettit, IBM J. Res. Develop. 8, 182 (1964).
35. G. Bret and F. Gires, Compt. Rend. 258, 4702 (1964).
36. P. Kafalas, J. Masters and E. Murray, J. Appl. Phys. 35, 2349 (1964).
37. B.H. Soffer, J. Appl. Phys. 35, 2551 (1964).
38. B.B. McFarland, R.H. Hoskins and B.H. Soffer, Nature 207, 1480 (1965).
39. B.H. Soffer and R.H. Hoskins, Nature 204, 276 (1964).
40. H.W. Mocker and R.J. Collins, Appl. Phys. Lett. 7, 270 (1965).
41. D. Röss, Z. Naturforsch. 20a, 696 (1965).
42. F.J. McClung and D. Weirer, IEEE-QE-1, 94 (1965).
43. M. Hercher, Appl. Phys. Lett. 7, 39 (1965).
44. A. Yariv, "Quantum Electronics", 2nd. ed. (Wiley, New York, 1967).
45. W.R. Sooy, Appl. Phys. Lett. 7, 36 (1965).
46. B.H. Soffer and B.B. McFarland, Appl. Phys. Lett. 8, 166 (1966).
47. F. Gires and F. Combaud, J. Physique 26, 325 (1965).
48. F. Gires, J. Physique 30, 203 (1969).
49. V. de Giorgio and G. Potenza, N. Cimento 141, 254 (1966).
50. C.R. Giuliano and L.D. Hess, Appl. Phys. Lett. 9, 196 (1968).
51. G. Mourou, B. Drouin and H.H. Denariez-Roberge, Opt. Comm. 8, 56 (1973).

52. B.S. Neporent and A.G. Makogonenko, Spectrosc. Lett. 8, 711 (1975).
53. G. Mourou, IEEE-QE-11, 1 (1975).
54. A.M. Bonch-Bruevich, R.K. Razumova and I.O. Starobogatov, Opt. Spectrosc. 35, 374 (1973).
55. B.S. Neporent and A.G. Makogonenko, JETP Lett. 22, 267 (1975).
56. D.W. Vahey and A. Yariv, Phys. Rev. A10, 1578 (1974).
57. B.S. Neporent and V.B. Shilov, Opt. Spectrosc. 30, 576 (1971).
58. H. Opower and W. Kaiser, Phys. Lett. 21, 638 (1966).
59. F. Gires, IEEE-QE-2, 624 (1966).
60. N. Bloembergen, S. Shapiro, P.S. Pershan and J.O. Artman, Phys. Rev. 114, 445 (1959).
61. A.E. Kiel, Phys. Rev. 120, 137 (1960); 123, 2202 (1961); and 125, 1451 (1962).
62. G. Mourou, B. Drouin, M. Bergeron and M.M. Denariez-Roberg, IEEE-QE-9, 745 (1973).
63. G. Mourou et M.M. Denariez-Roberge, Can. J. Phys. 52, 2357 (1974).
64. P.P. Sorokin and J.R. Lankard, IBM J. Res. and Dev. 10, 162 (1966).
65. M. Bass and T.F. Deutsch, Appl. Phys. Lett. 11, 89 (1967).
66. M. Bass and J.I. Steinfeld, IEEE-QE-4, 53 (1968).
67. W.E. Gibbs and H.A. Kellock, IEEE-QE-4, 293 (correspondence) (1968).
68. G.I. Farmer, B.G. Huth, L.M. Taylor and M.R. Kagan, Appl. Phys. Lett. 12, 136 (1968).
69. Q.H.F. Vreken, Opt. Comm. 3, 144 (1971).

70. A.J. DeMaria, D.A. Stetser, H. Heynau, Appl. Phys. Lett. 8, 174 (1966).
71. C.V. Shank, E.P. Ippen, Appl. Phys. Lett. 24, 373 (1974).
72. R.L. Fork, C.V. Shank, R. Yen and C. Hirlimann, IEEE-QE- (1983).
73. D. Von der Linde, Ref. 25 Chap. 5.
74. T. Yajima, H. Souma and Y. Ishida, Phys. Rev. A17, 324 (1978).
75. J.J. Song, J.H. Lee and M.D. Levenson, Phys. Rev. A17, 1439 (1978).
76. M.D. Levenson, "Introduction to Nonlinear Laser Spectroscopy", (Academic Press, New York, 1982).
77. T. Yajima, Y. Ishida and Y. Taira, in "Picosecond Phenomena III". R.M. Hochstrasser, N. Kaiser and C.V. Shank (Eds.), (Springer-Verlag, New York, 1980).
78. R.I. Scarlet; Phys. Rev. 6, 2281 (1972).
79. A. von Jena and H.E. Lessing; Opt. & Quantum Electron. 11; 419 (1979).
80. H. Eichler, G. Enterlein, P. Glozbach, J. Munschau and H. Stahl; Appl. Opt. 11, 372 (1972).
81. H.J. Eichler; Opt. Acta 24, 631 (1977).
82. H. Eichler, G. Enterlein, J. Munschav and H. Stahl; Z. Angw. Phys. 31, 1 (1971).

CAPÍTULO IV

ABSORÇÃO NÃO LINEAR COM ONDAS MODULADAS

IV.1. Introdução

Os mecanismos de relaxação de estados excitados podem ser pesquisados no domínio das frequências analisando, por exemplo, a resposta ressonante a duas ondas monocromáticas com períodos que diferem numa quantidade comparável com o tempo de relaxação a determinar. Um problema prático na espectroscopia com dois lasers é o de manter uma relação de fase constante entre eles. Se os tempos de relaxação a serem pesquisados não são muitos curtos, um laser contínuo modulado pode ser usado com vantagens. O espectro de uma onda modulada contém pelo menos duas componentes Fourier, o que equivale a ter dois lasers, mas agora com uma relação de fases fixa e controlável. A forma mais simples de modulação é a que resulta de passar uma onda monocromática (frequência ω_0) por um modulador electro-ou acusto-óptico alimentado por um sinal sinusoidal à frequência $\bar{\omega}$. O que se obtém é um espectro contendo a portadora (ω_0) e duas bandas laterais às frequências $\omega_{\pm 1} = \omega_0 \pm \bar{\omega}$. Se as três componentes Fourier ficam dentro da curva de ressonância de um médio, a não linearidade dominante é a saturação e, se não há absorção no estado excitado, o modelo de sistema de dois níveis pode ser usado para uma descrição qualitativa da absorção ressonante com ondas moduladas e, também, para obter ordens de grandeza dos tempos de relaxação.

Quando uma onda modulada interage ressonantemente com um sistema de dois níveis, a diferença de populações

pode acompanhar a modulação se $\bar{\omega}$ é menor que a inversa do tempo de relaxação longitudinal, e a altas intensidades a polarização induzida pode-se afastar apreciavelmente daquilo que se espera de considerar somente a saturação. A interação pode ser descrita melhor em termos de mistura de frequências entre as componentes Fourier: cada banda lateral (BL) interage com a portadora para forçar uma modulação na diferença de populações à frequência de batimento; a portadora interage então com a parte modulada da diferença de populações, sendo espalhada inelasticamente precisamente às frequências das BL's. Como resultado, o coeficiente de absorção para as BL's pode alterar-se drasticamente, podendo ainda mudar de sinal, e, neste caso, temos amplificação. A amplificação de BL's foi observada pela primeira vez por Senitzky e colaboradores [1] em HCN usando ondas milimétricas, e depois por Gordon e colaboradores [2] em SF₆ usando laser de CO₂. Um meio-ressonante pode amplificar flutuações de baixa frequência na intensidade de um laser [3], o que pode explicar certas instabilidades em lasers quasi-monomodo [4].

Mistura de frequências deste tipo acontece na configuração unidirecional ou co-propagante da espectroscopia de saturação (Fig. IV.1.1) [5-7]. Aqui uma onda de prova (frequência ω_1) se propaga colinearmente a uma onda "saturadora" (frequência ω_0) num meio ressonante. A modulação que resulta na diferença de populações modifica substancialmente a curva de absorção para a prova: um absorvedor saturável (AS) com alargamento homogêneo exibe um perfil característico de "hole burning" [8,9] com buracos que podem penetrar a região de absorção negativa, conduzindo a amplificação da prova [10-14].

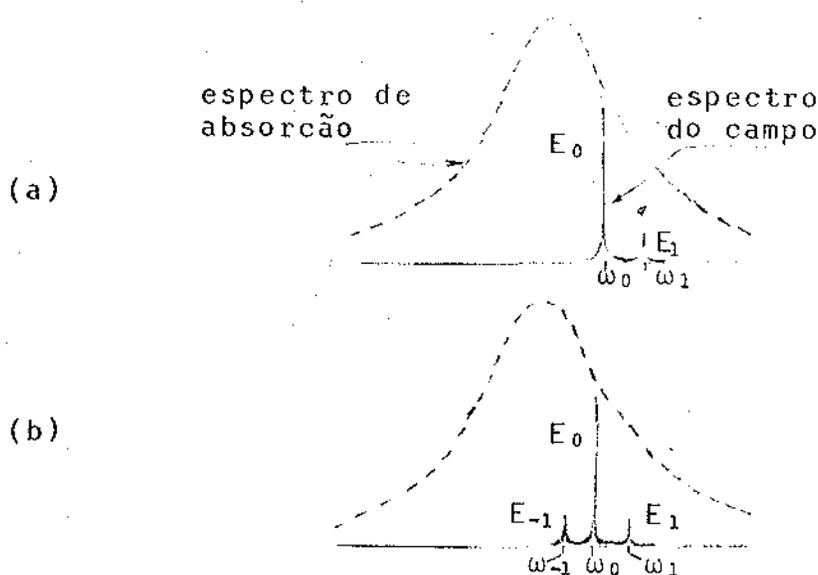


Fig. IV.1.1 Casos de espectroscopia de saturação

(a) Duas ondas ou prova única

(b) Três ondas ou duas provas

Além disto, uma 3ª onda é gerada no meio à frequência da "banda imagem" $\omega_{-1} = 2\omega_0 - \omega_1$ e, como mostraremos aqui, eventualmente, a medida que as ondas se propagam no meio, a presença desta onda gerada não pode ser ignorada, já que esta interage com a portadora e as pulsações de população para dar uma contribuição adicional à onda de prova. A absorção para a prova depende então do comprimento óptico do meio; dependência que é mais pronunciada em amostras opticamente densas. Numa outra configuração da espectroscopia unidirecional de saturação, a banda imagem está inicialmente presente no espectro de uma onda modulada puramente em amplitude (AM) ou puramente em fase (FM). Este é o caso de três ondas ou duas provas (fig. IV.1.1), onde o coeficiente de absorção para as bandas laterais depende do tipo de modulação [5-7].

Fisicamente podemos entender a amplificação e

geração de novas bandas laterais com um argumento simples. A transmitância de cada fatia de um AS depende da intensidade e, portanto, a transmitância para uma onda modulada é também modulada. O absorvedor saturável atua então como um "modulador" [6] que imprime modulação adicional na onda e gera mais bandas laterais em ambos os lados da portadora. Estes efeitos podem ser interpretados, alternativamente, em termos de mistura de quatro ondas ("four wave mixing" [14]), transições entre estados do átomo vestido [14,15] ou, ainda, em termos de espalhamento Raman onde as BL's tem o papel de ondas Stokes e anti-Stokes. A interpretação de "modulador" para explicar estes fenômenos num AS é de grande ajuda para entender o "mode-locking" de um laser desde o ponto de vista do domínio da frequência (vide capítulo V).

A amplificação de BL's em AS tem sido estudada teoricamente usando diversos formalismos, tais como a aproximação de onda quasi-monocromática [1], equações de Bloch [3], teoria de perturbações [16], o modelo do átomo vestido [15], e teoria de lasers de sinais fortes [5-7]. Sargent [7] tem revisado os casos colineares da espectroscopia de saturação em sistemas de dois níveis com alargamento seja homogêneo ou inhomogêneo. Boyd e col. [14] consideraram propagação quasi colinear em sistemas inhomogêneos. A potencialidade da técnica de geração da banda imagem para pesquisar mecanismos de relaxação ultrarápidos tem sido analisada [17,18] e demonstrada experimentalmente [19,20] por T. Yajima e colaboradores. Em todos estes trabalhos, sem embargo, o problema da propagação dos BL's nos AS's tem sido ou totalmente relegado ou considerado sem levar em conta a atenuação da portadora. Mostare-

mos neste trabalho que, quando a amplificação e geração de BL's são significativas, a modulação é importante pois modifica a curva de absorção para a prova e limita o máximo fator de amplificação das BL's para um dado valor inicial da intensidade da portadora.

Neste capítulo consideramos um campo modulado com uma portadora muito intensa (amplitude E_0 , frequência ω_0) e duas bandas laterais fracas (amplitudes $E_{\pm 1} \ll E_0$, frequências $\omega_{\pm 1} = \omega_0 \pm \bar{\omega}$) interagindo ressonantemente com um absorvedor saturável com alargamento homogêneo. As condições de amplificação e outras características de propagação são analisadas em termos de modulação em fase e em amplitude. Em nosso estudo consideramos uma relação arbitrária entre as fases e entre as amplitudes das ondas (mantendo a condição $E_{\pm 1} \ll E_0$), incluindo portanto os casos de AM e FM puras, assim como outros casos intermediários e, em particular, o de uma sonda prova, onde analisamos a evolução de duas em três ondas pela geração da banda imagem a medida que estas se propagam no AS.

Analisamos com mais detalhes o caso em que a portadora está no centro da linha de ressonância do meio. Extensões a casos mais gerais como o da portadora fora da ressonância exata, alargamento inhomogêneo e relaxação cruzada são relativamente simples.

As equações de propagação para as três componentes Fourier são analisadas qualitativamente no caso de frequência de modulação arbitrárias, e resolvidas numericamente no caso de modulações lentas. Mostramos que, por efeito da depleção da portadora, a amplificação e geração de banda imagem são máximas para determinados comprimentos ópticos do meio, e deduzimos expressões simples para calcular estes comprimentos. Es

tas fórmulas podem ser de grande utilidade no desenho e otimização de experimentos destinados a observar estes fenômenos.

IV.2. Interações entre Bandas Laterais

A. Polarizações Coerente e Incoerente

As equações para a polarização associada com a transição num sistema de dois níveis com alargamento homogêneo, \vec{P} , e para a diferença de populações por unidade de volume, ΔN , são [21]

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{P} + \frac{2}{T_2} \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} + \Omega^2 \vec{P} = \frac{2\mu^2}{3\hbar} \Omega \vec{E} \quad \text{IV.2.1}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \Delta N + \frac{\Delta N - \Delta N^e}{T_1} = - \frac{2\vec{E}}{\hbar\Omega} \cdot \frac{\partial}{\partial t} \vec{P} \quad \text{IV.2.2}$$

Consideremos um campo composto de três ondas monocromáticas, planas, linearmente polarizadas no mesmo plano (x, z) que se propagam na direção z : $\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}_1 + \vec{E}_{-1}$, com

$$\vec{E}_n(z, t) = \hat{x} E_n \cos(\omega_n t - k_n z + \phi_n) = \frac{\hat{x}}{2} E_n e^{i\omega_n t} + \text{c.c.}, \quad \text{IV.2.3}$$

onde E_n e ϕ_n são funções suaves de z , $k_n = n\omega_n/c$ (n é um índice de refração de fundo) e $\omega_n \equiv \omega_0 + n\bar{\omega}$. Expressemos a polarização na forma $\vec{P} = \vec{P}_0 + \vec{P}_1 + \vec{P}_{-1}$, com

$$\vec{P}_n(z, t) = \frac{\hat{x}}{2} P_n \exp[i(\omega_n t - k_n z + \phi_n)] + \text{c.c.} = \frac{\hat{x}}{2} P_n e^{i\omega_n t} + \text{c.c.}$$

IV.2.4

No produto $\vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{P}}{\partial t}$ que aparece na IV.2.2 teremos termos oscilando às frequências $\bar{\omega}$ e $2\bar{\omega}$ que forçam modulações em ΔN . A primeira ordem em $E_{\pm 1}/E_0$ (ao longo deste capítulo suporemos $E_{\pm 1} \ll E_0$) precisamos considerar apenas a modulação na frequência mais baixa:

$$\Delta N = \frac{1}{2} (N_0 + N_1 e^{i\bar{\omega}t}) + \text{c.c.} \quad \text{IV.2.5}$$

As equações IV.2.1 e .2 podem ser resolvidas a todas as ordens na amplitude da portadora (E_0), mas a primeira ordem em $E_{\pm 1}$, obtendo-se

$$N_0 = \Delta N^e / (1+S) \quad \text{IV.2.6}$$

$$N_1 = 2 \Delta N^e \left[\frac{\chi_1^{(3)}}{\chi_1} E_0^* E_1 + \frac{\chi_{-1}^{(3)*}}{\chi_{-1}} E_0 E_{-1}^* \right] \quad \text{IV.2.7}$$

$$P_0 = \epsilon_0 (\chi_0 / \Delta N^e) n_0 E_0 \quad \text{IV.2.8}$$

$$P_1 = \epsilon_0 (\chi_1 / \Delta N^e) (N_0 E_1 + \frac{1}{2} N_1 E_0) \quad \text{IV.2.9}$$

$$P_{-1} = \epsilon_0 (\chi_{-1} / \Delta N^e) (N_0 E_{-1} + \frac{1}{2} N_1^* E_0) \quad ; \quad \text{IV.2.10}$$

aqui temos introduzido as susceptibilidades lineares

$$\chi_n = -i\mu^2 T_2 \Delta N^e / 3\epsilon_0 \hbar a_n \quad \text{IV.2.11}$$

onde

$$a_n = (\Omega^2 - \omega_n^2 + 2i \frac{\omega}{T_2} n) \frac{T_2}{2i\Omega} \approx 1 - iT_2 (\Omega - \omega_n) \quad \text{IV.2.12}$$

A expressão aproximada em IV.2.12 corresponde à aproximação de onda rotante (RWA) e será adotada neste capítulo. Na IV.2.6 S é o parâmetro de saturação associado à intensidade da portadora e define o campo de saturação E_S :

$$S = i \frac{T_1 \omega_0 \epsilon_0 (\chi_0 - \chi_0^*) E_0^2}{2 \hbar \Omega \Delta N^e} \equiv \frac{E_0^2}{E_S^2} \quad \text{IV.2.13}$$

Na IV.2.7 temos introduzido também as "susceptibilidades de 3ª ordem"

$$\chi_1^{(3)} = \frac{\chi_1(\omega_1, \chi_1, -\omega_0, \chi_0^*) (1+S)^{-1} E_S^{-2}}{S(\omega_{-1}, \chi_{-1}^*, -\omega_1, \chi_1) + \omega_0 (\chi_0^* - \chi_0) [1 + i T_1 (\omega_1 - \omega_0)]} ;$$

IV.2.14

$\chi_{-1}^{(3)}$ obtêm-se desta expressão trocando o sinal dos subíndices a todos os χ_n e ω_n .

A polarização das BL's está composta de duas contribuições de natureza diferente (ver as eqs. IV.2.9 e -10): o termo proporcional a $E_n N_0$ é o que esperaríamos considerando apenas o fenômeno de saturação; o termo proporcional a $E_0 N_1$ depende das diferenças de fases $\phi_1 - \phi_0$ e $\phi_0 - \phi_{-1}$ e descreve a "mistura de frequências" entre as componentes Fourier do campo. Seguindo a Sargent [7], nos referiremos a estes dois tipos de contribuições como incoerente (que não depende das diferenças de fase, associada ao valor médio da diferença de populações) e coerente (dependente das diferenças de fases, associada às pulsações de população). Entanto que a polarização incoerente representa absorção (dependendo naturalmente do sinal de ΔN^e), a contribui

ção coerente pode dar um aumento ou diminuição da absorção, e ainda amplificação, dependendo das amplitudes e fases das três ondas.

A contribuição coerente não aparece na equação IV.2.8 para a portadora, pois é de 2ª ordem em $E_{\pm 1}/E_0$. Esta contribuição é, porém, necessária para preservar o balance de energia do processo paramétrico. Nas nossas equações a energia não é conservada; o desbalanço energético é, porém, pequeno, da ordem de $(E_{\pm 1}/E_0)^2$. Nesta aproximação a portadora viaja como se estivesse sozinha, saturando o meio. Devido ao caráter homogêneo do alargamento da ressonância, a portadora satura também a resposta do meio às BL's. Este é o efeito da parte incoerente da polarização das BL's, que pode ser descrito mediante uma susceptibilidade efetiva de 1ª ordem

$$\chi_n^{(1)} = \frac{\chi_n}{1+S}$$

O termo "susceptibilidade" aplicado a $\chi^{(1)}$ e $\chi^{(3)}$ é usado aqui num sentido por extensão pois estas são quantidades que dependem não somente da frequência e das propriedades do meio, mas também da intensidade da portadora.

Eliminando \bar{N}_1 e \bar{N}_1^* nas eqs. IV.2.7 a -10 obtemos

$$P_{\pm 1} = \epsilon_0 \chi_{\pm 1}^{(1)} E_{\pm 1} + \epsilon_0 \chi_{\pm 1}^{(3)} E_0 E_0^* E_{\pm 1} + \epsilon_0 \chi_{\mp 1}^{(3)*} \left(\frac{\chi_{\pm 1}}{\chi_{\mp 1}^*} \right) E_0 E_0 E_{\mp 1}^* \quad \text{IV.2.15}$$

As contribuições coerentes representam processos de mistura de frequências do tipo Raman, nos quais a portadora é espalhada nas frequências das BL's pelas pulsações de população. O 29

termo na IV.2.15 representa um processo de autocasamento de fase, análogo neste sentido ao 1º Raman Stokes. O 3º termo, em analogia com o anti-Stokes, depende da defasagem

$$\Delta\phi = 2\phi_0 - (\phi_1 + \phi_{-1})$$

B. Componentes AM e FM. Condições de Amplificação

Resolvendo as equações de Maxwell obtemos as equações para a propagação das ondas (Apêndice 1)

$$\frac{\partial}{\partial z} (E_n e^{i\phi_n}) = - \frac{i\omega_n}{2\eta\epsilon_0 c} P_n e^{i\phi_n}, \quad \text{IV.2.16}$$

e daqui podemos calcular os coeficientes de absorção

$$\alpha_n \equiv - \frac{1}{E_n^2} \frac{\partial E_n^2}{\partial z} = \frac{i\omega_n}{2\eta\epsilon_0 c} \frac{(P_n - P_n^*)}{E_n},$$

onde a IV.2.15 deve ser usada para P_n . Vamo-nos restringir no futuro ao caso $\omega_0 = \Omega$, no qual χ_0 é um imaginário puro. A portadora não sofre dispersão e se atenua segundo a equação

$$\frac{\partial E_0^2}{\partial z} = - \frac{\alpha_0}{1+S} E_0^2, \quad \text{IV.2.17}$$

onde $\alpha_0 \equiv \frac{i\omega_0\chi_0}{\eta c}$ é o coeficiente de absorção linear exatamente no centro da linha.

Para $\bar{\omega} \ll \omega_0 = \Omega$ a IV.2.15 se reduz a seguinte expressão

$$P_{\pm 1} = \epsilon_0 \chi_{\pm 1}^{(1)} E_{\pm 1} + \epsilon_0 \chi_{\pm 1}^{(3)} E_0^2 (E_{\pm 1} + E_{\mp 1} e^{i\Delta\phi}) \quad \text{IV.2.18}$$

e a susceptibilidade de 3ª ordem assume a forma mais simples

$$\chi_1^{(3)} = \chi_{-1}^{(3)} = - \frac{\chi_1^{(1)} (1 + \frac{1}{2} ir\beta)}{E_s [S + (1+i\beta)(1+ir\beta)]}$$

IV.2.19

onde

$$\beta = \bar{\omega} T_1$$

$$r = T_2/T_1$$

Substituindo as IV.2.18 e -19 na IV.2.16 obtemos as equações de propagação para as BL's que, apesar da simplificação $\omega_0 = \Omega$, são ainda complicadas e de interpretação física não muito transparente. Para entender as características gerais da evolução das BL's vamos analisar o que acontece com as componentes de modulação do campo total. Para isto reescrevemos a IV.2.3 na seguinte forma

$$\vec{E}(z,t) = \bar{x} E'_0(z,t) \cos[\omega_0 t - k_0 z + \phi'(z,t)]$$

onde, a 1ª ordem em $E_{\pm 1}/E_0$,

$$E'_0(z,t) = \frac{1}{2} E_0 + \frac{1}{2} E_{AM} e^{i\bar{\omega}(t-\eta z/c)} + c.c.$$

$$\phi'(z,t) = \frac{1}{2} \phi_0 + \frac{1}{2i} \frac{E_{FM}}{E_0} e^{i\bar{\omega}(t-\eta z/c)} + c.c. ;$$

i.e., o campo total \vec{E} é harmonicamente modulado tanto em amplitude como em fase. As amplitudes (complexas) das componentes AM

e FM vem dadas pelas fórmulas

$$\begin{aligned}
 E_{AM} &= E_1 e^{i(\phi_1 - \phi_0)} + E_{-1} e^{i(\phi_0 - \phi_{-1})} \\
 E_{FM} &= E_1 e^{i(\phi_1 - \phi_0)} - E_{-1} e^{i(\phi_0 - \phi_{-1})}
 \end{aligned}
 \tag{IV.2.20}$$

Agora, das eqs. IV.2.16 e IV.2.18 vemos que estas componentes se propagam independentemente:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial E_{FM}}{\partial z} &= -\frac{i\omega_0}{2\eta c} \chi_1^{(1)} E_{FM} \\
 \frac{\partial E_{AM}}{\partial z} &= -\frac{i\omega_0}{2\eta c} (\chi_1^{(1)} + 2\chi_1^{(3)} E_0^2) E_{AM}
 \end{aligned}
 \tag{IV.2.21}$$

A vantagem deste procedimento não é apenas o mero fato de termos desacoplado (parcialmente) as equações ou termos eliminado $\Delta\phi$, e sim que, ainda sem resolver estas equações (o que é fácil, a solução será mostrada na seção IV.5), podemos entender facilmente o que vai acontecer com as BL's. Notemos primeiramente que $\chi^{(3)}$ não aparece na equação para E_{FM} : assim, os efeitos coerentes afetam somente a componente AM, a qual pode sofrer uma absorção maior ou menor - respeito da componente FM - dependendo do sinal da parte imaginária de $\chi_1^{(3)}$. Da IV.2.19 obtemos, para as partes real e imaginária de $\chi^{(3)} = \chi^{(3)'} + i\chi^{(3)''}$,

$$\chi_{\pm 1}^{(3)'} = \pm \frac{\alpha_0 \eta c}{\omega_0 D E_S^2} \beta (2 + 3r + Sr + r^3 \beta^2)$$

IV.2.22

$$\chi_{\pm 1}^{(3)''} = \chi_{\pm 1}^{(3)''} = \frac{\alpha_0 \eta c}{\omega_0 D E_S^2} [2(S+1) + (Sr^2 - 3r)\beta^2 - r^3 \beta^4],$$

onde o denominador comum

$$D = 2(S+1)(1+r^2\beta^2)[(1+S)^2 + (1+r^2 - 2Sr)\beta^2 + r^2\beta^4]$$

Se $\chi^{(3)''} > 0$ o absorvedor saturável favorece as modulações em amplitude, i.e., a componente AM é menos atenuada do que a FM. De IV.2.22 vemos que isto acontece se

$$S > (r^3\beta^4 + 3r\beta^2 - 2)/(2+r^2\beta^2)$$

ou, equivalentemente, se

$$|\bar{\omega}| < \bar{\omega}_c(r,S) \equiv \frac{1}{\sqrt{2} T_2} \{Sr - 3 + [(Sr - 3)^2 + 8r(S+1)]^{\frac{1}{2}}\}^{\frac{1}{2}}$$

IV.2.23

$\bar{\omega}_c$ pode ser interpretada como uma frequência de corte, por embaixo da qual se favorecem as modulações AM. No limite de vida curta do dipolo ($r = 0$) a componente AM se favorece independentemente do valor do parâmetro de saturação (i.e., $\bar{\omega}_c(0,S) = \infty$, independentemente de S). Se $r \neq 0$, então o intervalo de frequências dentro do qual a componente AM é favorecida é finito e aumenta com a intensidade da portadora. Isto pode ver-se na figura IV.2.1 onde temos graficado a parte coerente do coeficiente de absorção que afeta a esta componente;

$\alpha^{\text{coh}} = - \frac{2\alpha_0}{\chi_0} \chi^{(3)''} E_0^2$, contra a frequência de modulação. Se os efeitos coerentes fossem analisados usando teoria de perturbações (a 2ª ordem em E_0 e 1ª ordem em $E_{\pm 1}$) encontraríamos

$$\alpha_{\text{Pert.}}^{\text{coh}} = - \alpha_0 \frac{E_0}{E_S} \frac{(2 - 3r\beta^2 - r^3\beta^4)}{(1+r^2\beta^2)(1+(1+r^2)\beta^2+r^2\beta^4)}$$

que está representado na fig. IV.2.1 para o valor $r = 1$ e $E_0^2/E_S^2 = 0.1$. Pode

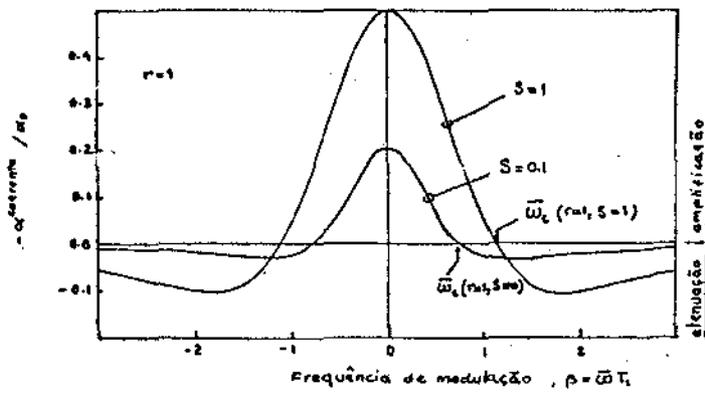


Fig. IV.2.1 Contribuição coerente ao coeficiente de absorção normalizado $\frac{\alpha_{coh}}{\alpha_0} = -2 \frac{\chi}{\chi_0} E_0^2$ para modulações em amplitude. Veja o texto.

apreciar-se desta curva que nessa teoria se prevê um intervalo de frequências $\bar{\omega} < \bar{\omega}_c(r, 0) = \frac{1}{T_2} \left[\frac{\sqrt{9+8r} - 3}{2} \right]^{1/2}$ para favorecer as modulações de amplitude. O cálculo mais preciso levando em conta as contribuições em todas as ordens de E_0 mostra que este intervalo se estende ao valor dado pela 23. Isto pode ser interpretado como um alargamento por potência (power broadening) do espectro das interações coerentes.

O coeficiente de absorção para a componente AM vem dado por

$$\alpha_{AM} \equiv - \frac{\omega_0}{nc} (\chi^{(1)} + 2\chi^{(3)} E_0^2) = \frac{2\alpha_0}{D} (1+r^2\beta^2) [-S^2+1+(1+Sr)\beta^2]$$

IV.2.24

e está representado na fig. IV.2.2 em função da frequência de modulação. A componente AM pode ser amplificada no absorvedor (i.e., a profundidade de modulação aumentada com a distância de propagação) se $\alpha_{AM} < 0$. Da equação 24 vemos que a condição de amplificação é

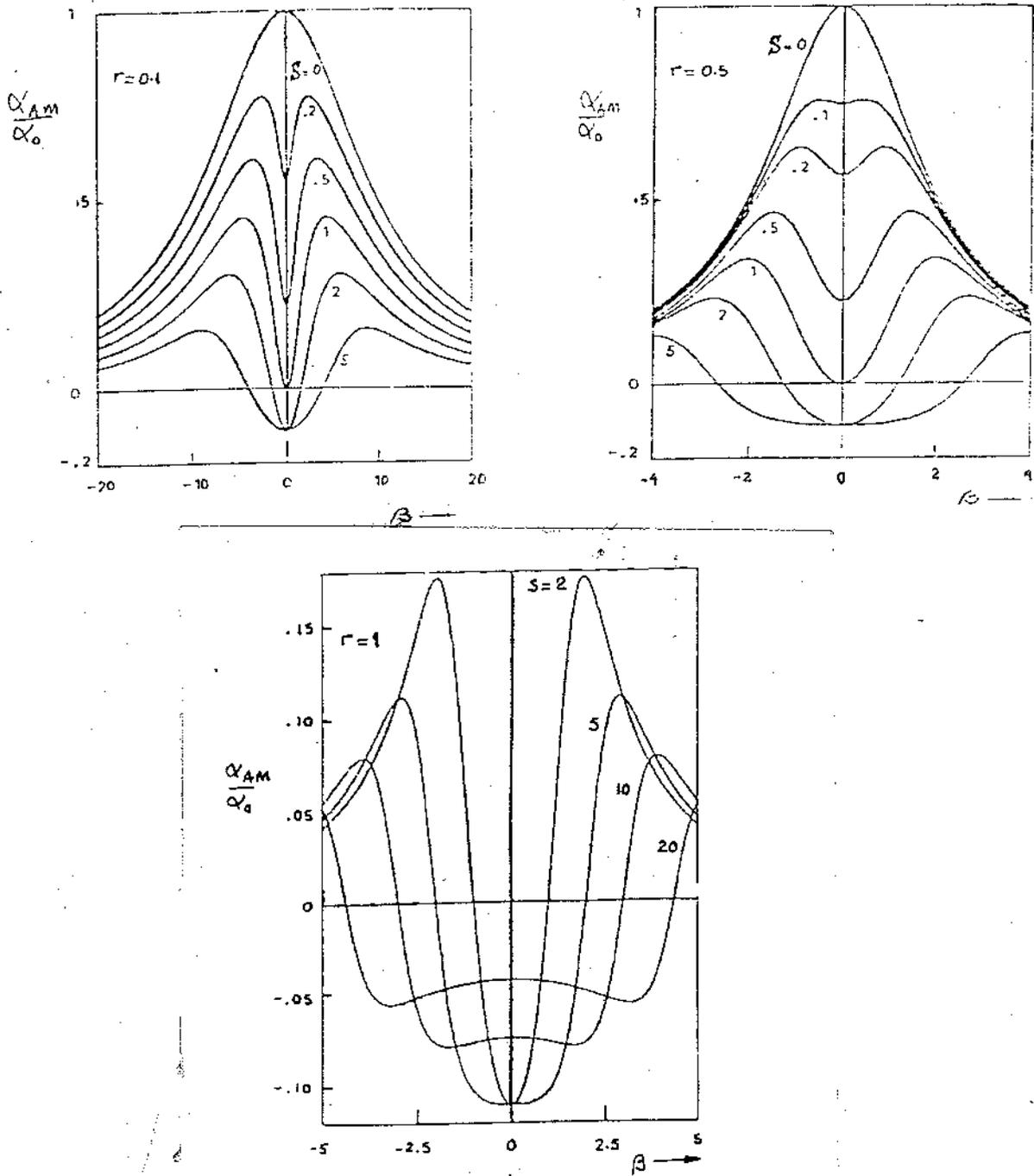


Fig. IV.2.2 Coeficiente de absorção (normalizado) para as modulações na amplitude versus frequência de modulação ($\beta = \omega T_1$). Para valores de $S > 1$ temos um intervalo de frequência onde as modulações AM são amplificadas ($\alpha_{AM} < 0$) (adaptado da Ref. 7).

$$S > \frac{1}{2} (r\beta^2 + \sqrt{4+4\beta^2+r^2\beta^4}) \quad \text{IV.2.25}$$

Somente se $S > 1$ existe um intervalo de frequência onde pode haver amplificação: $|\bar{\omega}| < \frac{1}{T_1} \sqrt{\frac{S-1}{1+Sr}}$. A amplificação é máxima para $S = 3$ em $\beta = 0$, quando o coeficiente de absorção vale $-\alpha_0/8$.

IV.3. Os Casos da Espectroscopia de Saturação Unidirecional

Dois casos são de interesse aqui: No primeiro caso temos uma onda fraca, de prova, propagando-se colinearmente com uma onda forte capaz de saturar o meio. Este é o caso de duas ondas ou de uma prova sô. No segundo caso temos duas provas de igual amplitude e a onda saturadora, com frequências e fases tais que o campo total é o de uma onda modulada puramente em amplitude ou puramente em frequências. Analisaremos suscitantamente estes dois casos de interesse na espectroscopia de gases rareficionados e feixes moleculares (na ausência de alargamento inhomogêneo). Para maiores detalhes vejam-se as refs. [5-7, e 14].

A. Caso de uma Onda de Prova. Buraco Espectral Coerente.

Este caso pode ser analisado com as equações da seção anterior fazendo $E_{-1} = 0$, $E_1 \neq 0$. O coeficiente de absorção para a prova é

$$\alpha_1 = -\frac{\omega_0}{\eta c} [\chi^{(1)} + \chi^{(3)}] E_0^2 = \frac{\alpha_0 [1+S+(1+r^2-S^2r^2/2)\beta^2+(r^2+r^3S/2)\beta^4]}{(1+S)(1+r^2\beta^2)[(1+S)^2+(1+r^2-2Sr)\beta^2+r^2\beta^4]}$$

e está graficado na fig. IV.3.1 para vários valores de S e r . No quadro (a) desta figura temos comparados os coeficientes de absorção dados por esta fórmula com aquele que se obtém da parte incoerente da polarização (i.e., $\alpha_1^{\text{incoerente}} = - \frac{\omega_0 \chi^{(1)}}{nc} = \frac{\alpha_0}{(1+S)(1+r^2\beta^2)}$). Vemos que α_1 exibe um buraco espectral devido à contribuição coerente e, em consequência, é chamado "dip coerente" [5-7]. Em (b) temos a evolução deste "dip" a medida que S aumenta desde valores pequenos (onde vale a teoria de perturbações a 3ª ordem em E_0) até valores da ordem da unidade. Uma consequência deste fenômeno é que a observação de buracos espectrais não é demonstração de alargamento inhomogêneo. Em meios com largura de banda fina ($r \sim 1$) aparece mais um efeito (quadros (c), (d) e (e)); o espectro se parece mais com o da superposição de três linhas (umas destas em $\omega_1 = \Omega$), o que é interpretado como um desdobramento dos níveis de energia. Este é o desdobramento Stark dinâmico ("dynamic Stark splitting"). Os picos laterais de absorção correspondem a frequência de batimento da ordem da frequência de Rabi. A altas intensidades a prova pode ser amplificada para certo intervalo de frequências de batimento.

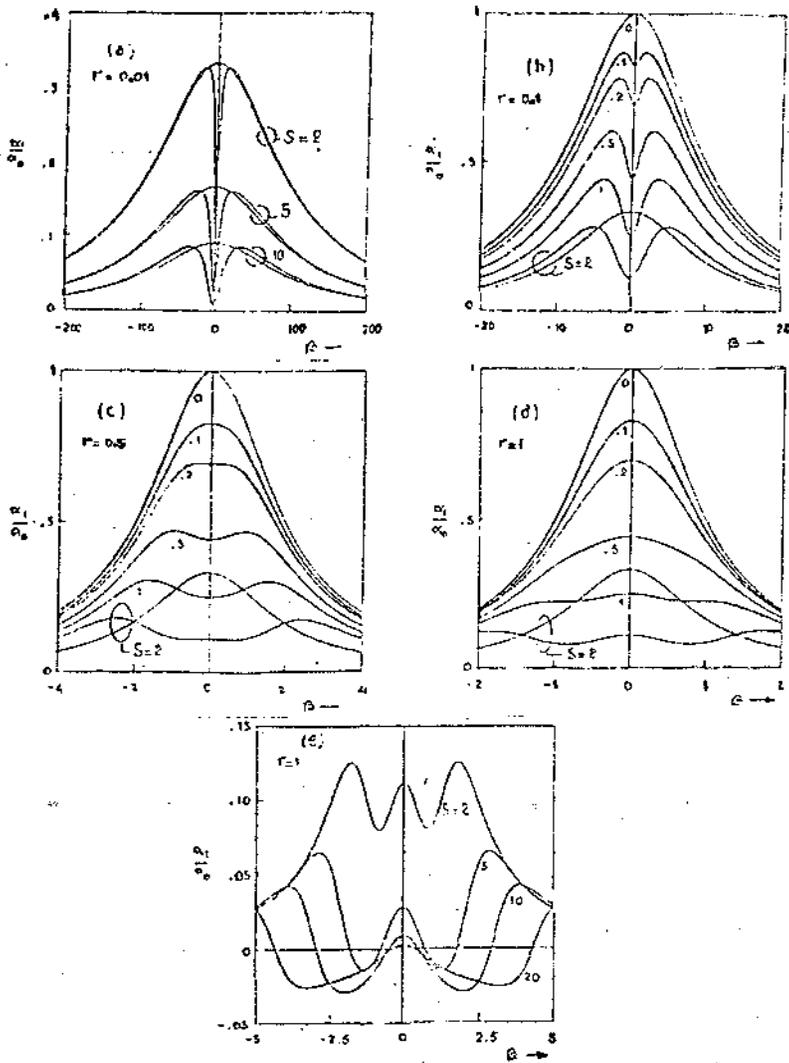


Fig. IV.3.1: Coeficiente de absorção (normalizado) para uma onda de prova (frequência $\omega_1 = \omega_0 + \bar{\omega}$) na presença de uma onda forte (a $\omega_0 = \Omega$), versus $\beta = \frac{\omega_1 - \omega_0}{\Omega} T_1$. Para pequenos valores de $r = T_2/T_1$ observamos o "buraco coerente" (quadros (a) e (b)). Para $r = 1$ não há buraco (quadro (d)) e sim o desdobramento Stark dinâmico (quadro (e)). O quadro (c) representa uma situação intermediária ($r = 0.5$). Para intensidades da onda forte muito elevadas (quadro (e), curvas com $S = 5, 10$ e 20) podemos ter amplificação da onda de prova ($\alpha_1 < 0$). As lorentzianas nos quadros (a), (b), (c) e (d) representam a contribuição incoerente α_1^{incoer} . (Adaptado da Ref. 7)

Nos corantes temos tipicamente

$$r = T_2/T_1 \lesssim 10^{-13}/10^{-10} \lesssim 10^{-3} \text{ e pode apreciar-se destas figu-}$$

ras que pelo menos para intensidades menores que 10 vezes a de saturação não podemos esperar observar nem o desdobramento Stark nem amplificação da prova, mas sim o buraco espectral.

A análise apresentada aqui vale para $\omega_0 = \Omega$; se $\omega_0 \neq \Omega$ o buraco espectral aparece para $\omega_1 \approx \omega_0$ (fig. IV.3.2).

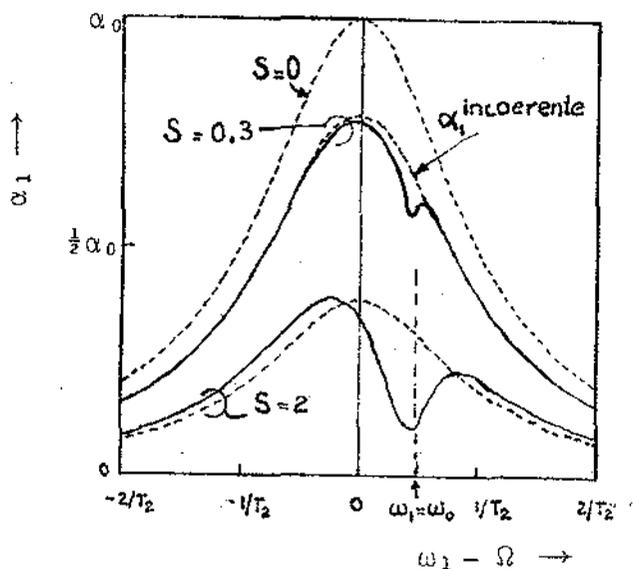


Fig. IV.3.2. Coeficiente de absorção da prova para o caso em que a onda saturante está desintonizada ($\omega_0 = \Omega + 1/2T_2$) respecto do pico de absorção (Ω). O mínimo no buraco acontece para $\omega_1 \approx \omega_0$, um pouco deslocado para o centro da ressonância (Adaptado da Ref. 7).

B. Caso de Duas Ondas de Prova. Amplificação de Bandas Laterais

Consideremos agora o caso em que $E_{\pm 1} = E_{-1} \equiv E_{BL}$; para uma relação de fases $\Delta\phi$ arbitrária temos, das equações IV.2.16 e IV.2.18

$$\frac{\partial}{\partial z} (E_{\pm 1} e^{i\phi_{\pm 1}}) = \frac{i\omega_0}{2\eta c} [X_{\pm 1}^{(1)} + E_0^2 X_{\pm 1}^{(3)} (1 + e^{i\Delta\phi})] E_{BL} e^{i\phi_{\pm 1}}$$

IV.3.2

Se $\Delta\phi = \pm\pi$ temos FM pura ($E_{AM} = 0$); as contribuições coerentes interferem destrutivamente e as três ondas se propagam como se não tivesse interação entre elas. Por outro lado, se $\Delta\phi = 0, \pm 2\pi$ temos AM pura ($E_{FM} = 0$) e as contribuições coerentes interferem construtivamente minimizando o coeficiente de absorção para as BL's, que é então dado por α_{AM} , definido na IV.2.24. Se a condição IV.2.25 é satisfeita temos amplificação das BL's; como pode apreciar-se na fig. IV.2.2 isto acontece para frequências de modulação baixas. Quando $r \sim 1$ aparecem dois picos de absorção, o que é uma manifestação do desdobramento Stark dinâmico. Note-se comparando as figs. IV.2.2 e IV.3.1, que o contraste entre $\alpha^{\text{incoerente}}$ e α é maior no caso de duas provas, devido ao fato que a contribuição coerente é o dobro do que no caso de uma prova sô.

Devemos observar que para outras relações de fase ($\Delta\phi \neq 0, \pm\pi, \pm 2\pi$) as BL's se atenuam diferentemente e pode acontecer que, para uma dada frequência de modulação, uma das bandas é atenuada e a outra amplificada. Para ilustrar este fato consideremos, como exemplo, o caso $r = 0$ e $\Delta\phi = \pi/2$; da equação IV.3.2 obtemos

$$\alpha_{\pm 1} = \frac{\alpha_0 (\beta^2 + S + 1 \mp \beta S)}{(1+S)(1+2S+S^2+\beta^2)}$$

e, portanto, se $S(\beta-1) > 1+\beta^2$ temos ganho $\bar{\alpha}_{\omega_1}$ e atenuação $\bar{\alpha}_{\omega_{-1}}$.

Das configurações de espectroscopia de saturação colineares, como técnica, o caso de duas provas oferece vantagens significativas sobre o caso de uma prova sô. Em primeiro lugar os efeitos coerentes aparecem duplicados e temos portanto maior contraste com respeito ao caso incoerente; em segundo

lugar, o coeficiente de absorção para E_{BL} é sempre dado pela IV.3.2, sendo que a dependência com z é só através de $S(z)$; em contraposição, a IV.3.1 vale somente para espessuras de material opticamente finas (i.e., $\alpha_0 z \ll 1$). Em amostras opticamente grossas a amplitude da "banda imagem" gerada por mistura de frequências não pode ignorar-se pois esta contribui ao coeficiente de absorção para a prova. Outra vantagem óbvia é que somente um laser é necessário; um problema prático pode surgir na pesquisa de tempos de relaxação muito curtos, onde o laser deveria ser modulado a frequências muito altas.

Efeitos coerentes devidos à modulação de populações acontecem também na configuração contra propagante da espectroscopia de saturação, onde a prova e a onda saturante se propagam em direções opostas mas com a mesma frequência. A diferença de populações vem modulada espacialmente e a onda forte é espalhada para trás, dando uma contribuição coerente à prova. Para um estudo detalhado sobre este assunto veja-se a ref. [23], e para as analogias entre modulações espaciais e temporais veja-se a ref. [6].

IV.4. Mistura de Frequências

Analisaremos nesta seção o fenômeno da geração da "banda imagem" à frequência $\omega_{-1} = 2\omega_0 - \omega_1$. A detecção desta onda oferece vantagens como método espectroscópico sobre os métodos descritos anteriormente, onde para discriminar a parte coerente da parte incoerente era necessário uma medida precisa da transmitância das provas. Aqui o sinal vem somente da parte coerente da polarização.

É claro, a partir da eq. IV.2.21, que ainda quando $E_{-1} = 0$ existe uma polarização induzida à frequência

$$\omega_{-1} = 2\omega_0 - \omega_1 :$$

$$P_{-1} = \epsilon_0 \chi_{-1}^{(3)} \tilde{E}_0^2 \tilde{E}_1^* e^{i(2\phi_0 - \phi_1)}$$

que é responsável pela geração da banda imagem com uma taxa dada por

$$\frac{\partial}{\partial z} (E_{-1} e^{i\phi_{-1}}) = - \frac{i\omega_0}{2\eta c} E_0^2 E_1 \chi_{-1}^{(3)} e^{i(2\phi_0 - \phi_1)} \quad \text{IV.4.1}$$

Este efeito se conhece como "mistura de frequências do tipo de Rayleigh" [18-20,22] e tem sido utilizado para pesquisar mecanismos de relaxação da ordem de dezenas de femto segundo em corantes [19-20]. Nessas referências este efeito tem sido analisado usando teoria de perturbações até 3ª ordem em E , o que se aplica somente se $E_0 \ll E_s$. Dada a importância que esta técnica tem para pesquisar tempos de relaxação ultracurtos vamos resumir alguns resultados qualitativos que Yajima e colaboradores [17] obtiveram analisando o sistema de dois níveis, dentro da aproximação da teoria de perturbação, no caso mais geral onde o meio apresenta alargamento inhomogêneo e difusão espectral. Na fig. IV.4.1 temos esquematizado o espectro da emissão a ω_{-1} que se obtém variando ω_1 e mantendo ω_0 fixo. O alargamento inhomogêneo influi pouco na forma deste espectro, o sinal a ω_{-1} é apreciável somente na região $|\omega_1 - \omega_0| < 1/T_2$ e é reduzido com respeito ao caso homogêneo devido ao fato que não todas as moléculas estão em ressonância com os campos. A largura

do pico central é da ordem de $2/T_1$, no caso em que não temos difusão espectral ("cross relaxation"), e da ordem de $\frac{2}{T_1} + \frac{2}{T_3}$ no caso de difusão espectral caracterizado pelo tempo T_3 . A

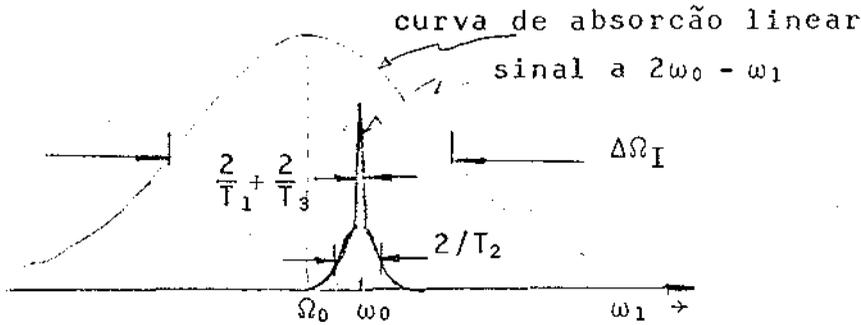


Fig. IV.4.1 Mistura de frequências ressonante num absorvedor saturável. Intensidade da onda gerada a $2\omega_0 - \omega_1$ como função de ω_1 , mantendo ω_0 fixo. Os tempos de relaxação podem determinar-se medindo a largura destas curvas (esquemático). A presença de alargamento inhomogêneo ($\Delta\Omega_I$) influencia pouco no resultado. Adaptado das Refs. [17 e 22]

mistura de frequências é muito grande para $|\omega_1 - \omega_0| < 1/T_1$; condição esta que é satisfeita (para a diferença de frequências entre os modos de um laser) nos absorvedores saturáveis que se utilizam como obturadores fototrônicos no mode locking passivo. Seria interessante ver quais são os efeitos de mistura de frequências nos lasers; este problema será analisado no próximo capítulo.

Vamos voltar agora ao caso homogêneo e discutir os efeitos de alta intensidade, não previstos pela teoria perturbativa de Yajima et al. [17]. A baixa intensidade o sinal a ω_1 aumenta proporcionalmente a E_0^4 , quando $E_0 \gg E_s$ o meio vira

transparente e não temos sinal gerado; existe portanto um regime de intensidades onde podemos otimizar o sinal. Para um comprimento de interação ℓ ($\alpha_0 \ell \ll 1$) a intensidade gerada

$I_{-1} \approx \frac{1}{2} \epsilon_0 n c E_{-1}^2(\ell)$ pode ser calculada a partir de IV.4.1 para valores arbitrários de S , obtendo-se

$$I_{-1}(\ell) = (\alpha_0 \ell)^2 I_1 \frac{S^2}{D^2} \{ \beta \{ 2 + 3r + Sr + r^3 \beta^2 \}^2 + [2(S+1) + (Sr - 3r)\beta^2 - r^3 \beta^4]^2 \} \quad \dots \quad \text{IV.4.2}$$

onde $I_1 \approx \frac{1}{2} \epsilon_0 n E_1^2(\ell)$ é a intensidade da onda de prova. Para efeitos de otimizar o sinal com respeito a S basta considerar o caso $\beta = 0$, onde temos

$$I_{-1}(\ell) = (\alpha_0 \ell)^2 I_1 \frac{S^2}{4(1+S)^4},$$

que é máximo para $S = 1$. Precisamente para valores de S maiores ou da ordem da unidade é que a teoria de perturbações não é válida.

IV.5. Efeitos de Propagação

As equações de propagação para as três ondas são equações acopladas de difícil manipulação. Notemos primeiramente que temos dois tipos de dependência com z , um devido a depleção da portadora, $S = S(z)$, e outra, mais complicada, devido ao fato que a polarização de cada uma das bandas laterais é função da amplitude e fase da outra. O acoplamento entre bandas laterais é eliminado nas equações de propagação para as componentes de modulação E_{AM} e E_{FM} ; é evidente então que a análise dos efeitos de propagação fica grandemente simplificado se se-

guimos a evolução destas componentes. Em segundo lugar notemos que (no caso $\omega_0 = \Omega$) as BL's sofrem dispersões iguais e opostas ($\chi_1^{(1)'} = -\chi_{-1}^{(1)'}$ e $\chi_1^{(3)'} = -\chi_{-1}^{(3)'}$); uma consequência disto é que uma onda puramente AM ou puramente FM conserva o seu caráter, i.e., a relação de fases é mantida: Da IV.2.26 temos, se $E_1 = E_{-1}$,

$$\frac{\partial \Delta\phi}{\partial z} = -\frac{\omega_0}{\eta c} E_0^2 \chi^{(3)''} \text{ sen } \Delta\phi \quad ,$$

e, portanto, se $\Delta\phi = 0, \pm 2\pi$ (AM), ou se $\Delta\phi = \pm \pi$ (FM), $\Delta\phi$ é uma constante de propagação ($\frac{\partial \Delta\phi}{\partial z} = 0$). Como colorário, o coeficiente de absorção para as BL's de uma onda puramente AM vem sempre dado pela eq. IV.3.1 (para o caso FM puro é

$$\alpha_{FM} = \frac{\alpha_0}{(1+S)(1+r^2\beta^2)}) \text{ e depende de } z \text{ somente através de } S(z).$$

No caso de uma prova sô o coeficiente de absorção é dado pela IV.3.2 somente se $\alpha_0 z \ll 1$. Quanto maior é $\alpha_0 z$ mais fácil é detectar mudanças na transmitância da prova, porém, se $\alpha_0 z$ é comparável ou maior que a unidade, a presença da banda imagem gerada por mistura de frequências não pode ser ignorada pois esta contribui à absorção da prova. Se $E_{-1}(0) = 0$ temos, de IV.2.20, em $z = 0$, $E_{AM}(0) = E_{FM}(0)$; mas E_{AM} e E_{FM} sofrem diferentes atenuações e, a medida que as ondas se propagam, o campo total irá se aproximando a quele de uma onda puramente AM ou FM, dependendo de qual componente de modulação se atenua menos. Este comportamento é um pouco complexo; por exemplo, se $\bar{\omega}_c(r,0) < \bar{\omega} < \bar{\omega}_c(r,S(0))$ (Ver IV.2.23) o campo propenderá inicialmente a AM, mas depois de certa distância, devido a depleção do parâmetro de saturação teremos $\bar{\omega} > \bar{\omega}_c(r,S(z))$ e o campo propenderá a FM. O campo se aproximará de um estado de modu

lação AM ou FM puro, mas nunca alcançará, em rigor, estes estados. Isto é devido a que o caráter AM ou FM puro é preservado durante a propagação e portanto, se em certo ponto uma das componentes de modulação se anula, esta deverá ser nula para todas as posições subsequentes e precedentes. Com ajuda da IV.2.21 podemos calcular o limite para o quociente $E_{AM}(z)/E_{FM}(z)$ quando $z \rightarrow \infty$: Usando a IV.2.17 podemos resolver IV.2.21 em função de $S(z)$ obtendo, para o caso geral ($E_{FM}(0)$ e $E_{AM}(0)$ arbitrários)

$$E_{FM}(z) = E_{FM}(0) [S(z)/S_0]^{\psi/2}$$

$$E_{AM}(z) = E_{AM}(0) [S(z)/S_0]^{\psi/2} \left[\frac{1+i\beta+\psi S(z)}{1+i\beta+\psi S_0} \right]^{\frac{(1+\psi)}{2}}$$

IV.5.1

onde $\psi = (1+i\beta)^{-1}$ e $S_0 = S(0)$. Destas equações temos

$$\frac{E_{FM}(z)}{E_{AM}(z)} = \frac{E_{FM}(0)}{E_{AM}(0)} \left[\frac{1+i\beta+\psi S(z)}{1+i\beta+\psi S_0} \right]^{\frac{1+\psi}{2}}$$

Quando $z \rightarrow \infty$ temos $S(z) \rightarrow 0$, de maneira que este quociente não tende a $E_{FM}(0)/E_{AM}(0)$. Por exemplo, no caso $\beta = 0$ e uma prova sô ($E_{FM}(0) = E_{AM}(0)$) a amplitude da componente AM virá a ser, em $z \rightarrow \infty$, (S_0+1) vezes o valor da componente FM.

A IV.5.1 representa a solução geral ao problema de propagação. As amplitudes das BL's podem ser calculadas usando IV.5.1 e invertendo a IV.2.20. Em particular, para o caso da

onda gerada por mistura de frequências temos, em vez da IV.4.2,

$$I_{-1}(z) = I_1(0) \left[\frac{S(z)}{S_0} \right]^{(1+r^2\beta^2)^{-1}} \left| \left[\frac{\delta+S(z)}{\delta+S_0} \right]^{\frac{\psi+1}{2}} - 1 \right|^2$$

onde $\delta = (1+i\beta)(1+ir\beta)$. Esta expressão é válida para valores arbitrários de S_0 , $\bar{\omega}$, T_1, T_2 e z .

IV.6. Estudo da Propagação das Bandas Laterais no Limite de Modulação Lenta

As equações de propagação para a portadora e as duas bandas laterais são equações diferenciais acopladas com coeficientes que dependem da distância. Na seção anterior temos visto algumas características gerais sobre a evolução das bandas laterais com a propagação. Aqui vamos resolver estas equações no limite de modulação lenta ($\beta = 0$) mostrando explicitamente a amplificação de BL's e a geração da banda imagem. Consideremos BL's faseadas para dar AM, i.e., $\Delta\phi = 0$. No limite $\beta = 0$ esta relação de fases é uma constante de propagação. Para uma relação de fases arbitrária seria necessário incluir também uma equação para $\Delta\phi$. É oportuno salientar, sem embargo, que apesar da nossa hipótese, ($\Delta\phi = 0$), o campo total pode ainda ter uma componente FM, já que esta se anula somente se $\Delta\phi = 0$ e

$$E_1 = E_{-1}.$$

Para $\Delta\phi = 0$ a equação de propagação para as BL's é

$$\frac{\partial}{\partial z} E_{\pm 1} = - \frac{\alpha_0}{2(1+S)^2} (E_{\pm 1} - SE_{\mp 1}) \quad \text{IV.6.1}$$

e para a portadora ou, equivalentemente, para o parâmetro de saturação, temos, da eq. IV.2.17,

$$\frac{\partial S}{\partial z} = - \frac{\alpha_0 S}{1+S} \quad \text{IV.6.2}$$

Após uma redefinição da origem dos tempos, podemos escrever as componentes AM e FM como amplitudes reais

$$E_{AM} = E_1 + E_{-1} \quad \text{IV.6.3}$$

$$\text{IV.6.3}$$

$$E_{FM} = E_1 - E_{-1}$$

que evoluem de acordo com o seguinte par de equações

$$\frac{\partial E_{FM}}{\partial z} = - \frac{\alpha_0 E_{FM}}{2(S+1)} \quad \text{IV.6.4}$$

$$\frac{\partial E_{AM}}{\partial z} = \frac{\alpha_0 (S-1)}{2(S+1)^2} E_{AM}$$

Uma onda FM pura pode ser representada neste formalismo permitindo valores negativos para a amplitude de uma das BL's (de modo a fazer $E_{AM} = 0$). Este caso porém, não mostra um comportamento interessante dado que as contribuições coerentes se anulam.

De acordo com IV.6.4 a componente FM se atenua com o mesmo coeficiente que a portadora, entanto que se $S > 1$ a componente AM é amplificada no meio. A amplificação é significativa num comprimento de interação da ordem de $2(S+1)^2/\alpha_0(S-1)$. Temos visto também, na seção anterior, que o processo de geração

da banda imagem tem um comprimento característico $2(S+1)^2/\alpha_0 S$. Para estas distâncias de propagação a depleção da portadora de vido a absorção é significativa e, conseqüentemente, a lei de atenuação exponencial (Bouguer-Lambert-Beer) não é aplicável. Podemos porém expressar as soluções de IV.5.4 em termos do parâmetro de saturação $S = S(z)$ tal como foi feito na seção IV.4.

$$E_{FM}(z) = E_{FM}(0) \sqrt{S/S_0} \quad \text{IV.6.5}$$

$$E_{AM}(z) = E_{AM}(0) \sqrt{S/S_0} (S_0+1)/(S+1)$$

A integração de IV.6.2 de uma equação implícita para $S(z)$:

$$S e^S = S_0 e^{S_0} e^{-\alpha_0 z} \quad \text{IV.6.6}$$

onde $S_0 = S(z = 0)$. Com a ajuda destas equações o comportamento geral das BL's pode ser analisado facilmente. Vamos nos referir as figuras IV.6.1 e 2, e discutiremos separadamente os casos de "AM" e "Geração da banda imagem".

ONDAS AM: Se, inicialmente, $E_{-1} = E_1 = E_{BL}$, então a componente FM se anula identicamente para todo z , e a onda continua a ser puramente AM (Isto é ainda certo para $\beta \neq 0$, como mostramos na seção IV.5). Na Fig. IV.6.1 temos graficado as amplitudes das BL's normalizadas ao valor inicial [i.e. $E_{BL}(z)/E_{BL}(0)$] en tanto que para a portadora temos graficado $S(z)$, que é proporcional a $E_0^2(z)$.

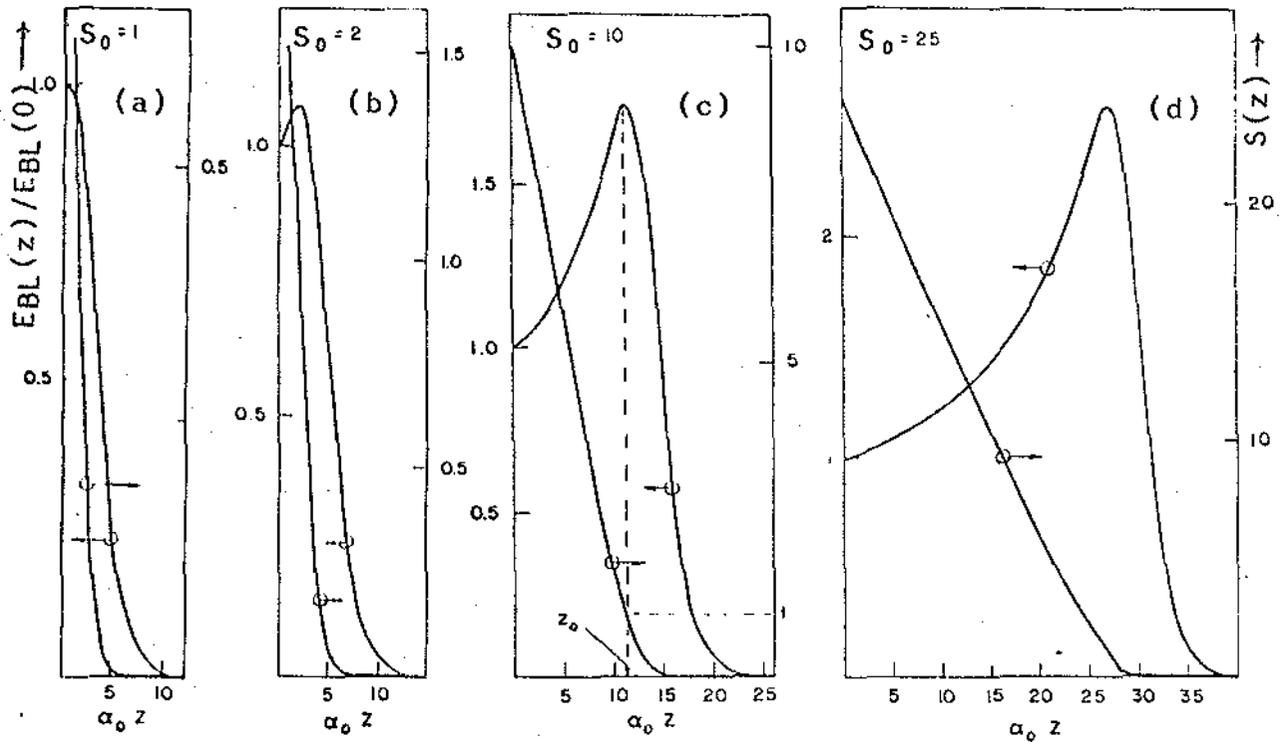


Fig. IV.6.1 Amplificação de BL's de ondas AM. As setas indicam as escalas para as BL's (+) e para o parâmetro de saturação (+).

As BL's são amplificadas se $S_0 > 1$, e a amplificação continua até um ponto no qual $S(z_0) = 1$ (Fig. IV.6.1(c)); depois deste ponto as BL's são atenuadas. Das equações acima de duzimos

$$z_0 = (S_0 - 1 + \ln S_0) / \alpha_0$$

sempre que $S_0 > 1$. Neste ponto as BL's atingem o valor máximo

$$E_{BL}^{\max} = E_{BL}(z_0) = E_{BL}(0)(S_0 + 1) / \sqrt{4 + S_0}$$

Comparando por exemplo as figs. (b) e (d) notamos que valores grandes de S_0 conduzem a um fator de amplificação maior $E_{BL}^{max}/E_{BL}(0)$ mas a uma taxa de crescimento $(1/E_{BL})(\partial E_{BL}/\partial z)$ menor. Esta taxa dá uma idéia de rapidez do processo de amplificação, e é máxima para $S = 3$.

Geração da banda imagem: Aqui temos, em $z = 0$, apenas uma BL presente e portanto $E_{AM}(0) = E_{FM}(0)$. A evolução das BL's está representado na fig. IV.6.2 para vários valores do parâmetro de saturação inicial S_0 . Ambas BL's estão normalizadas ao valor inicial da amplitude da prova.

A banda imagem é gerada e amplificada ainda para $S < 1$; pode apreciar-se também da fig. IV.6.2 que a taxa de crescimento inicial diminui para valores grandes de S_0 e, de fato, esta taxa de crescimento é máxima para $S_0 = 1$. É evidente também que a prova é sempre inicialmente atenuada, mas se S_0 é grande, a partir de certo ponto, z^+ , a prova é amplificada com pensando a atenuação inicial. Este comportamento pode compreender-se com o argumento seguinte: A banda imagem cresce as expensas da energia de ambas a portadora e a prova, de maneiras que esta última é sempre atenuada no início; sem embargo, a me dida que a nova BL cresce, o campo total tende a um estado de AM puro, no qual as duas BL's se amplificam se $S > 1$. Nas figs. IV.6.2(a) e (b), o parâmetro de saturação inicial não é suficientemente elevado para que na região em que as BL's viram aproximadamente iguais seja ainda $S > 1$. Já nas figs. IV.6.2 (d) e (d) com $S_0 = 10$ e $S_0 = 25$ respectivamente, há amplificação da prova. Das equações IV.6.1 a 6 podemos deduzir que o coeficiente de absorção para a prova mudará de sinal durante a pro-

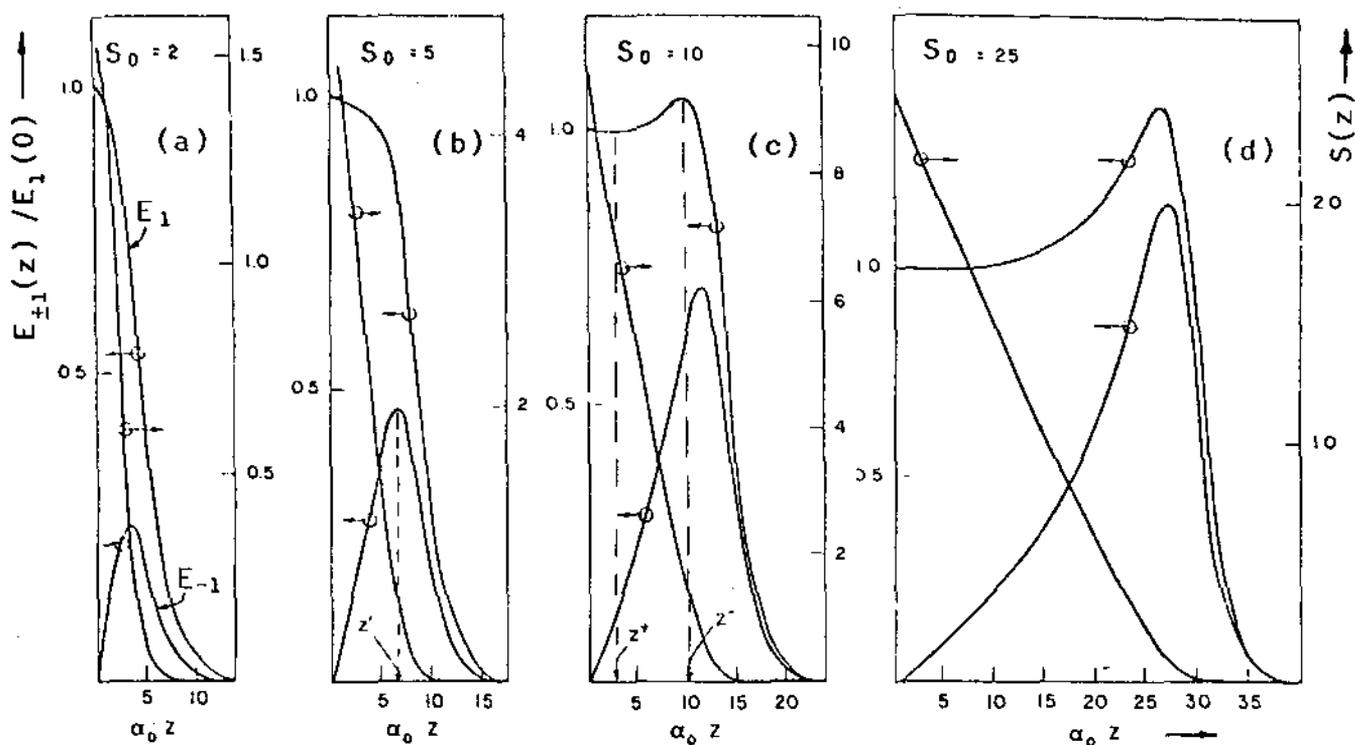


Fig. IV.6.2 Geração de banda imagem por mistura de frequências (curvas iniciadas na origem de coordenadas), evolução da onda de prova (curvas iniciadas com amplitude de unidade) e evolução do parâmetro de saturação, à medida que as ondas se propagam no absorvedor saturável.

pagação se $S_0 > 7$, e neste caso a prova passa por um mínimo em z^+ e um máximo em z^- , onde z^+ e z^- são as soluções da equação

$$S(z^\pm) = \frac{1}{2}(S_0 - 1) \pm \frac{1}{2} [(S_0 - 1)^2 - 4S_0 - 8]^{1/2}$$

A amplitude da banda imagem é máxima num ponto z' dado pela solução positiva de

$$S(z') = -\frac{1}{2}(S_0 + 3) + \frac{1}{2}(S_0^2 + 10S_0 + 9)^{1/2}$$

A caracterização destes pontos extremais (z_0 , z' e z^{\pm}) pode ser de ajuda no desenho de experimentos em amplificação e geração de BL's. Estes extremais ocorrem também no caso de modulação rápida e podem ser deduzidos a partir das fórmulas da seção IV.9. Para um dado valor do parâmetro de saturação inicial, pode-se otimizar o produto $\alpha_0 \ell$ de maneira que a BL estudada seja máxima e, portanto, mais fácil de se medir o efeito de amplificação. Para ser específico, consideremos experimentos com $S_0 = 3$ no limite $\beta \approx 0$, então as melhores escolhas são: para amplificação de BL's AM, a condição $z_0 = \ell$ implica $\alpha_0 \ell \approx 3.1$; para geração de banda imagem, de $z' = \ell$ e obtemos $\alpha_0 \ell \approx 4.4$. A amplificação da prova é possível somente se $S_0 > 7$; por exemplo, se $S_0 = 10$ a melhor escolha para observar o efeito é $\ell = z^-$ o que implica $\alpha_0 \ell \approx 10.2$.

CAPÍTULO IV - REFERÊNCIAS

1. B. Senitzky, G. Gould and S. Cutter, Phys. Rev. 130, 1460 (1963); B. Senitzky and G. Gould, in "Proc. of the 3rd Internat. Conference on Quantum Electronics" ed. by P. Grivet and N. Bloembergen, p. 1751, Dunod, Paris, 1964.
2. P.L. Gordon, S.E. Schwarz, C.V. Shank, and O.R. Wood; Appl. Phys. Lett. 14, 235 (1969).
3. S.L. McCall, Phys. Rev. A9, 1515 (1974).
4. S.T. Hendow and M. Sargent III, Opt. Comm. 40, 385 (1982).
5. M. Sargent III, P.E. Toschek, and H.G. Danielmayer, Appl. Phys. 11, 55 (1976).
6. M. Sargent III and P.E. Toschek, Appl. Phys. 11, 107 (1976).
7. M. Sargent III, Phys. Reports (Section C of Phys. Lett.) 43, 223 (1978).
8. B.H. Soffer and B.B. McFarland, Appl. Phys. Lett. 8, 166 (1966).
9. S.E. Schwarz and T.Y. Tan, Appl. Phys. Lett. 10, 4 (1967).
10. B.R. Mollow, Phys. Rev. A5, 2217 (1972).
11. F.Y. Wu, S. Ezekiel, M. Ducloy, and B.R. Mollow, Phys. Rev. Lett. 38, 1077 (1977).
12. A.M. Bonch-Bruевич, V.A. Khodovoi, and N.A. Chigir, Sov. Phys. JETP 40, 1027 (1975) [Zh. Eksp. Teor. Fiz. 67, 2069 (1974)].
13. S.G. Rautian and I.I. Sobel'man, Sov. Phys. JETP 14, 328 (1962) [Zh. Eksp. Teor. Fiz. 41, 456 (1961)].
14. R.W. Boyd, M. Rayner, P. Narum, and D.J. Harter, Phys. Rev. A24, 411 (1981).
15. C. Cohen-Tanoudji and S. Reynaud, J. Phys. B10, 345 (1977).

16. N. Bloembergen and Y.R. Shen, Phys. Rev. 133, A37 (1964).
17. T. Yajima and H. Souma, Phys. Rev. A17, 309 (1978).
18. T. Yajima and Y. Taira, J. Phys. Soc. Japan 47, 1620 (1979)
19. T. Yajima, H. Souma, and Y. Ishida, Phys. Rev. A17, 324 (1978).
20. T. Yajima, Y. Ishida and Y. Taira, in "Picosecond Phenomena II", Ed. by R. Hochstrasser, W. Kaiser and C.V. Shank (Springer-Verlag, Berlin, 1980), p. 190.
21. Vide Cap. II, eqns. II.5.1 e II.5.2 com as mudanças de no menclatura $\omega_{ba} \leftrightarrow \Omega$, $|\mu_{ba}| \leftrightarrow \mu$. Também, o termo $-\frac{\delta P}{\delta t} = \frac{1}{T_2}P$ é desprezado frente a $\frac{\partial P}{\partial t} \approx i\omega_0 P$ na II.5.2.
22. M.D. Levenson, Introduction to Nonlinear Laser Spectroscopy (Academic Press, New York, 1982).
23. S. Heroche and F. Hartmann, Phys. Rev. A6, 1280 (1972).

CAPÍTULO V

INTEIRAÇÕES COERENTES ENTRE OS MODOS DE UM LASER (IMPORTÂNCIA DA MISTURA DE FREQUÊNCIAS RESSONANTE NO MODE LOCKING PASSIVO DE LASERS)

V.1. Introdução

Um laser com um absorvedor saturável (AS) no interior da cavidade pode funcionar no regime de "mode locking", gerando pulsos de duração ultracurta. O espectro destes pulsos é constituído de um grande número de modos da cavidade, com fases e amplitudes bem correlacionadas. Neste capítulo analisamos a questão de como estas correlações se desenvolvem a partir de uma distribuição inicial tipicamente aleatória como é a emissão espontânea. Utilizaremos modelos simplificados tanto para o AS como para o laser; o AS será considerado como um sistema de dois níveis com alargamento homogêneo e o laser como um amplificador linear de largura de banda muito maior que a separação espectral entre modos. Veremos que apesar destas simplificações é possível explicar as características principais do mode locking passivo, e, também, obter idéias novas sobre como funciona o AS.

Apresentamos primeiramente um resumo de como se interpreta o mode locking passivo no domínio do tempo (DT) e no da frequência (DF), enfatizando o fenômeno de "compressão temporal", i.e., de encurtamento da duração do pulso laser no AS. Na secção V.3 obteremos as equações que governam o acoplamento de um número arbitrário de modos num AS; mostramos que estas

equações descrevem todas as características que explicam a compressão temporal vista no DF. Estimativas de ordens de grandeza mostram também que o acoplamento simultâneo de centenas de modos é possível nos lasers de estado sólido e que, portanto, a compressão temporal seria muito mais eficiente do que o previsto pelas teorias existentes no DF, onde se considera que os modos se acoplam dois a dois.

Na secção V.4 analisamos os efeitos da depleção (i.e., atenuação da energia total de uma onda se propagando num absorvedor) no AS de um laser com três modos. Deste estudo resulta que o papel do AS no mode locking passivo pode ser pensado como um "filtro seletivo de modos", deixando passar (e ainda amplificando um pouco) os modos mais fracos com fase adequada para dar uma modulação em amplitude do campo total, e discriminando contra os modos mais fortes e contra as modulações em frequência. Uma outra ação (bem conhecida) do AS, a de "expansor de modos", é também analisado aqui levando em conta a saturação e depleção. Em contraposição com os resultados de teorias usando uma polarização de terceira ordem, a inclusão destes efeitos na teoria indica que a compressão temporal acontece com maior eficiência no regime no qual a intensidade é da ordem da intensidade de saturação do AS, em acordo qualitativo com as teorias no domínio do tempo.

V.2. Análise no Domínio da Frequência Versus Análise no Domínio do Tempo

Historicamente, as primeiras teorias do mode locking passivo [1-6] foram baseadas em análises no domínio da

frequencia (DF) usando equações de modos acoplados. O mecanismo de acoplamento nestas teorias era descrito como uma polarização não linear de terceira ordem. Em certos lasers, particularmente nos de estado sólido (Nd, Rubi, ...) milhares de modos podem oscilar [7] e a análise no DF envolve milhares de equações não lineares acopladas. Para estes sistemas a análise no domínio do tempo (DT) [7-9], com um número menor de equações, é mais cômoda e tem dado melhores resultados. As descrições no DF e no DT são física e matematicamente equivalentes; em nenhuma delas, porém, as equações tem sido resolvidas exatamente mas sim dentro de certas aproximações não equivalentes. A comparativa simplicidade das equações no DT tem permitido aproximações menos restritivas e, conseqüentemente, descrições mais detalhadas e úteis no desenho de dispositivos.

A emissão inicial do laser é uma distribuição aleatória de picos ("spikes") de diferentes intensidades. O espectro de Fourier desta emissão contém aproximadamente o mesmo número de modos do que spikes, com amplitudes e fases numa distribuição igualmente caótica. No domínio do tempo o papel do AS se descreve como o de um "filtro de amplitude" [7-9], que deixa passar os spikes mais intensos; os pulsos selecionados pelo AS (geralmente um ou dois) teriam a mesma duração no início e no fim do processo da formação do pulso laser, alargando-se um pouco durante o estágio no qual temos "gain narrowing" e estreitando-se depois no regime de "perdas não lineares", i.e., quando a intensidade do pulso é da ordem da intensidade de saturação do AS. No regime de perdas não lineares, em cada passagem pelo AS, o pulso sofre uma deformação que depende do tempo de recuperação do meio; a parte anterior do pulso, de baixa intensidade é atenuada mais do que a parte central, que

satura a absorção aumentando a transmitância. Se o tempo de recuperação é suficientemente curto a transmitância volta a diminuir quando passa a parte posterior do pulso.

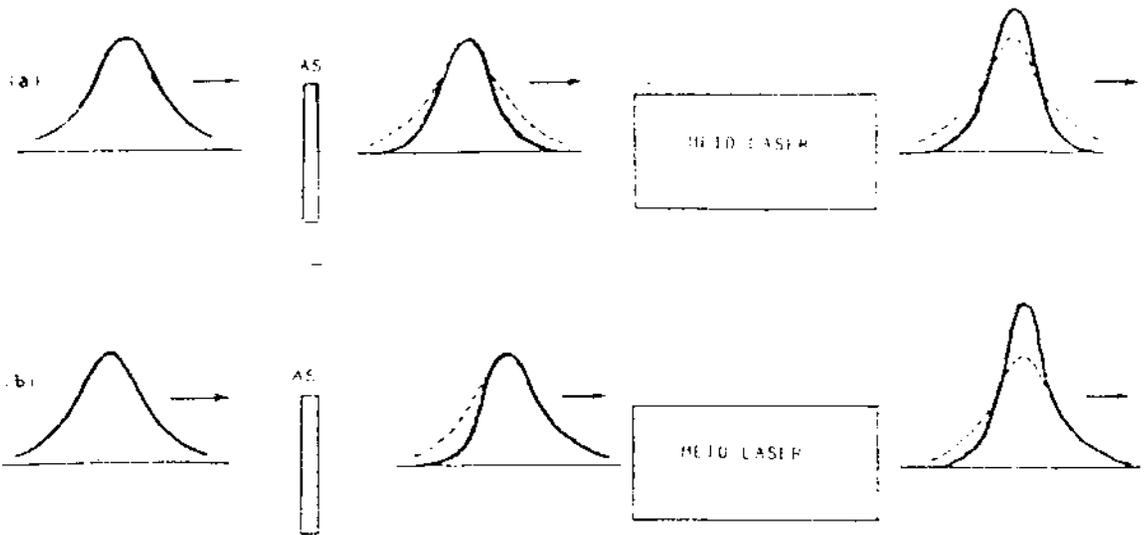


Fig. V.2.1 - Compressão temporal de pulsos em lasers com absorvedor saturável intracavidade. (a) com AS rápido e ganho linear. (b) AS lento e ganho saturável. (Qualitativo).

A duração final do pulso é ditado pelo tempo de recuperação do corante usado como AS e a largura de banda do ganho do laser. Isto é o que acontece nos lasers de Nd e Rubi. A segunda possibilidade é que o AS seja lento, neste caso o AS não se recupera do efeito da saturação produzida pela parte central do pulso, e fica "aberto" durante a passagem da parte posterior. O pulso sofre então uma deformação assimétrica (Fig. V.2.1(b)), recortando-se apenas a parte anterior. Se durante o regime de perdas não lineares temos também saturação do ganho no laser, então a parte posterior do pulso se amplifica menos do que as partes anterior e central, comprimindo ainda mais a duração do pulso. Um exemplo deste último caso é o laser de Rh66 com DODCI como AS, aqui o tempo de recuperação do AS é - 1.2 nSeg,

mas os pulsos gerados podem ser de duração inferior a 0.1 pSeg.

Vamos analisar agora o fenômeno de compressão temporal de pulsos no AS desde o ponto de vista do domínio das frequências. No DF o encurtamento de pulsos implica em alargamento espectral e fase definida. A geração de um trem de pulsos de duração ultracurta corresponde, no DF, à oscilação em fase de um grande número de modos cujas amplitudes se distribuem numa envolvente mais ou menos suave. Quanto maior é a largura do envolvente, i.e. quanto maior é o número de modos oscilantes, menor é a duração de cada pulso do trem. As teorias existentes sobre o mode locking com AS em lasers com alargamento do ganho tanto homogêneo [10] como inhomogêneo [11] descrevem o AS com uma polarização não linear de terceira ordem que acopla os modos adjacentes (i.e., com frequências ω_n e $\omega_{n\pm 1} = \omega_n \pm nc/L$). Esta não linearidade explica os efeitos de "enclavinador" ("locker") de diferenças de fases e de "expansor" de modos, i.e., a medida que as ondas passam pelo AS, as diferenças de fases entre modos consecutivos tornam-se iguais entre si, e novos modos são gerados expandindo o espectro do campo [12]. É importante assinalar aqui que o efeito de expansor modal é imprescindível nos lasers com ganho alargado homogeneamente pois quando o modo dominante começa a oscilar ele satura toda a curva de ganho até o nível das perdas e, como não há "hole burning", os outros modos não conseguem oscilar.

Em muitos aspectos a teoria de terceira ordem é similar à teoria de interações coerentes (mistura de frequências) exposta no capítulo IV; vejamos um resumo dos pontos em

comum, estes são os pontos onde não se manifesta a saturação:

- * Dois modos geram um terceiro: a banda imagem (expansor)
- * O modo imagem é gerado com fase bem definida (enclavinador).

No caso de AS rápido as diferenças de frequência entre modos vizinhos é menor que a inversa do tempo de recuperação e a interação entre modos acontece no que temos chamado limite de "modulações lentas", no qual temos, além dos pontos acima,

- * O modo imagem é gerado com fase adequada para aumentar a modulação em amplitude (AM).
- * Os modos com relação de fase que resulta em modulação em frequência (FM) são atenuados mais do que modos com relações de fase apropriados para AM, os quais podem, inclusive, ser amplificados.
- * As taxas de geração e amplificação de modos são proporcionais ao coeficiente de absorção a baixo sinal.

A estas propriedades gerais de interação de modos nos absorvedores saturáveis, devemos adicionar os efeitos da saturação, que faz diminuir não somente a absorção mas também a resposta não linear do meio. Como consequência, deve existir um valor da intensidade do campo onde a não linearidade é máxima. Nós temos visto por exemplo no capítulo IV que as bandas laterais de uma onda puramente AM podem ser amplificadas se o parâmetro de saturação é $S > 1$ mas a taxa de crescimento é máxima se $S = 3$. Vimos também que um modo forte e um fraco geram a banda ou modo "imagem" ainda se $S < 1$, mas a taxa de crescimen

to do modo imagem é máxima para $S = 1$.

Gostaríamos de ver como a presença do meio laser modifica estas propriedades e, vice-versa, como estas propriedades influenciam na evolução do pulso no laser. Aparentemente, as interações coerentes entre modos no AS explicam as características essenciais no "mode locking": o enclavinamento de fases vem por causa do AS favorecer apenas um tipo de relação de fases (a AM); a mistura de frequências no AS tem o efeito de "expansor de modos", e finalmente, a menor atenuação dos modos mais fracos pode compensar a redução do ganho nos lasers com alargamento homogêneo.

Por ser o meio laser também um sistema ressonante, a interação coerente entre modos pode acontecer também por modulação das populações dos níveis laser e, de fato, isto explica o "mode locking espontâneo" que ocasionalmente acontece nos lasers sem AS [1-3]. É fácil ver que a análise de efeitos coerentes em AS do capítulo IV pode ser traduzida ao caso de meio invertido trocando o sinal do coeficiente de absorção linear α_L . Para não complicar as coisas vamos deixar de lado as não linearidades no meio laser e no que segue consideraremos apenas as interações coerentes no AS.

V.3. Interações Coerentes para um Número Arbitrário de Modos

Vamos deduzir e analisar aqui as equações que determinam o acoplamento de um número arbitrário de componentes Fourier (equidistanciadas) de um campo óptico que interage com um sistema de dois níveis com alargamento homogêneo. Estas fórmulas não envolvem aproximações perturbativas e são portanto

válidas para quaisquer valores das amplitudes Fourier.

Consideremos como no capítulo IV, um campo

$$E(x,t) = \sum_n E_n \cos(\omega_n t - k_n z + \phi_n) = \frac{1}{2} \sum_n \tilde{E}_n e^{i\omega_n t} + cc, \quad V.3.1$$

uma polarização induzida

$$P(z,t) = \frac{1}{2} \sum_n P_n \exp[i(\omega_n t - k_n z + \phi_n)] + cc = \frac{1}{2} \sum_n \tilde{P}_n e^{i\omega_n t} + cc, \quad V.3.2$$

e a diferença de populações

$$\Delta N = \frac{1}{2} N_0 + \frac{1}{2} \sum_{q \geq 1} N_q e^{iq\bar{\omega}t} + cc. \quad V.3.3$$

Substituindo estas expressões nas equações para o sistema de dois níveis (IV.2.1 e 2) e igualando termos da mesma frequência obtemos, se $\omega_{n \pm 1} = \omega_n \pm \bar{\omega}$,

$$N_0 = \Delta N^e + \frac{iT_1}{2\hbar\Omega} \sum_n \omega_n (\tilde{E}_n \tilde{P}_n^* - \tilde{E}_n^* \tilde{P}_n) \quad V.3.4$$

$$N_q = \frac{iT_1}{\hbar\Omega(1+iq\bar{\omega}T_1)} \sum_n (\omega_{n-q} \tilde{E}_n \tilde{P}_{n-q}^* - \omega_{n+q} \tilde{E}_n^* \tilde{P}_{n+q}) \quad V.3.5$$

$$\tilde{P}_n = \frac{\epsilon_0 \chi_n}{\Delta N^e} (N_0 \tilde{E}_n + \frac{1}{2} \sum_q N_q \tilde{E}_{n-q} + N_q^* \tilde{E}_{n+q}) \quad V.3.6$$

onde T_1 , Ω e χ_n são, respectivamente, o tempo de recuperação a frequência de ressonância e a susceptibilidade linear à frequência ω_n ; ΔN^e é a diferença de populações no equilíbrio ($E=0$).

Estas equações não representam a solução do problema; porém, escritas desta forma nos servirão para analisar alguns dos aspectos gerais das interações coerentes nos lasers. As pulsações de população à frequência $q\bar{\omega}$, descrita por N_q , se combinam com os modos a ω_{n-q} e ω_{n+q} para dar uma contribuição à polarização a ω_n , mas todos os modos contribuem a N_q . Todos os modos se acoplam entre eles, então, de uma forma intrincada que gostaríamos de desemaranhar.

O termo com $N_0 \bar{E}_n$ na equação para P_n representa sempre absorção e acoplamento incoerente (i.e., saturação devido aos outros modos). As contribuições coerentes, associadas à parte modulada de ΔN , podem agir de modo de aumentar ou diminuir esta absorção e, ainda compensá-la com o resultado global de uma amplificação do modo a ω_n . Tudo depende das amplitudes e fases dos modos interatuantes.

Alguns dos modos poderão ser amplificados; a energia para isto, porém, não é fornecida pelo meio. A potência absorvida por unidade de volume é $E \frac{\partial P}{\partial Z}$ e, para a parte coerente da polarização, esta quantidade tem média nula quando promediada num intervalo de tempo longo comparado com $2\pi/\bar{\omega}$. A amplificação dos modos favorecidos é, portanto, às custas da maior atenuação dos outros. Se a V.3.1 representa um pulso (ou trem de pulsos) então os processos paramétricos descritos pelas polarizações coerentes tem o efeito de redistribuir a energia disponível entre os modos. No DT isto representa uma modificação da forma do pulso. ("pulse reshaping")

Notemos também que se um dado modo está ausente (por exemplo $E_m = 0$ em $Z = 0$), este será gerado e crescerá à medida que o pulso se propaga no absorvedor, alimentado pela parte coerente de P_m . Ainda mais, P_m tem uma fase definida, o

que implica que os efeitos coerentes tendem a alargar o espectro e correlacionar as fases, o que no DT significa compressão temporal do pulso. Esta ação do AS como "expansor de modos" e definidor de fases é precisamente a chave para entender, desde o ponto de vista do DF, a geração de pulsos ultracurtos nos lasers com mode locking passivo (ver por exemplo as Refs. 12 e 13 para discussões introdutórias sobre este ponto).^(*)

As teorias no DF sobre o mode locking passivo [10,11] tem sido desenvolvidas considerando apenas o acoplamento entre modos adjacentes (i.e., modos com frequências ω_n e $\omega_{n\pm 1} = \omega_n \pm \pi c/L$, onde L = comprimento da cavidade). Esta suposição parece razoável no caso de mode locking ativo [11], onde as perdas são moduladas (geralmente mediante um dispositivo acusto- ou eletro-óptico) por um sinal sinusoidal à frequência $\bar{\omega} = \pi c/L$. Em contraposição, no mode locking passivo não temos definido uma frequência de modulação imposta externamente. A transmitância do AS é comandada pelo próprio trem de pulsos, cujo espectro contém $\bar{\omega}$ mas também muitos dos harmônicos $2\bar{\omega}, 3\bar{\omega}, \dots$, e portanto a hipótese de acoplamento apenas entre modos adjacentes deve ser revisada.

A importância relativa das partes modulada e não modulada dependentes da intensidade da diferença de populações pode ser expressada mediante os quocientes $\frac{1}{2}N_q / (N_0 - \Delta N^e)$. Se

^(*) Em princípio, somente dois modos são necessários para gerar todos os restantes no AS. Durante a resposta transiente do sistema de dois níveis, porém, um modo isolado pode evoluir numa onda modulada com bandas laterais distanciadas da frequência de Rabi [14]. Este efeito (nu-tação óptica) não acontece no estado estacionário e não é considerado em nossas equações. Notamos porém que é de esperar algum tipo de ressonância na absorção e amplificação de bandas laterais quando estas batem à frequências perto da frequência de Rabi. (Ver por exemplo os picos do desdobramento Stark dinâmico na fig. IV.3.1(e)).

todos os modos sob a curva de absorção do AS tem amplitudes e fases iguais, então estes quocientes são da ordem de $[1+(q\bar{\omega}T_1)^2]^{-1/2}$. Numa cavidade laser de $L = 1\text{m}$ os modos longitudinais tem separação $\bar{\omega} \approx 9.4 \times 10^8$ rad/seg, e, se estes modos interagem num AS com tempo de recuperação de $T_1 \approx 10$ pSeg (o que é típico nos corantes usados para mode locking passivo de lasers de estado sólido) temos $[1+(q\bar{\omega}T_1)^2]^{-1/2} = 0.9999$ para $q = 1$, e 0,5 para $q = 184$. Isto significa não somente que os efeitos coerentes são importantes, mas, também, que o acoplamento entre os modos n e $n \pm q$ ($q \lesssim 200$) é tão importante quanto o acoplamento entre modos adjacentes. Centenas, e ainda milhares [7] de modos se acoplam simultaneamente nos lasers de estado sólido com mode locking passivo. Em vista disto, as teorias no DF que consideram apenas uns poucos modos [1] ou somente acoplamento adjacente [2-6] não são descrições válidas (exceto na parte qualitativa) da compressão temporal nestes lasers. A maior discrepância estará certamente na eficiência da compressão temporal (i.e., na rapidez com que o pulso se encurta), que determina a duração do transitório até que o pulso atinja a sua duração final; por isto, as teorias com acoplamento adjacente podem dar bons resultados para lasers com mode locking com excitação contínua, que operam num regime estacionário, mas não para lasers pulsados pois o acoplamento adjacente precisaria de um tempo muito grande (maior que a duração do flash de excitação) para uma compressão significativa.

V.4. Evolução de Bandas Laterais numa Cavidade Laser

A resolução das equações gerais expostas na seção VI.3 para um número razoável de modos (várias centenas) é ex-

tremamente difícil sem a força bruta de um computador de grande porte. O problema é complicado ainda mais pela dependência do ganho do laser com a frequência, tempo e intensidade. O caso mais simples de um modo forte e dois modos adjacentes fracos é tratável e, pelo menos do ponto de vista qualitativo, revela certas características básicas do mode locking passivo. Este tipo de modelo com poucos modos e acoplamento apenas adjacente tem sido usado no passado [1-6,12,13] para entender o papel do AS nos lasers.

Nesta seção vamos analisar os efeitos que resultam de acrescentar, neste modelo, a atenuação no AS e a saturação da não linearidade que acopla os modos. Apesar das críticas (duras) que fizemos a estes modelos, estes dois efeitos não foram consideradas no passado, e, como veremos, abrem novas e interessantes idéias sobre o papel do AS.

Consideremos três modos (propagantes) adjacentes, com $\bar{\omega}T_1 \ll 1$, e tais que somente o modo central tem intensidade suficiente como para saturar o absorvedor. Tal como fizemos na seção IV.6, tomamos uma relação de fases adequada para modulações AM; assim, as equações daquela seção poderão ser aproveitados para descrever as interações coerentes no AS. Suporemos que a ação do meio laser é apenas a de multiplicar a amplitude de cada modo pelo mesmo fator G em cada ciclo ("round trip") da cavidade; em G incluímos também todas as perdas exceto aquela devida ao AS. Vamos ignorar toda dependência do ganho com a frequência e com a intensidade (saturação). Um ganho de laço constante é uma boa aproximação [9,15] em lasers de estado sólido pulsados, pelo menos enquanto a energia do pulso não produz uma diminuição significativa no número de átomos invertidos. Se o ganho fosse maior que as

perdas, os modos laterais cresceriam sem limite; eventualmente as amplitudes destes atingiriam valores comparáveis à amplitude do modo central e nossas equações não seriam válidas. Conseqüentemente nos limitaremos a valores de G um pouco menores do que o necessário para compensar as perdas no AS. O caso de compensação exata é tratável analiticamente e será analisado no fim desta seção.

Para os cálculos numéricos apresentados nas figs. V.4.1 e 2 temos usado uma transmitância a baixo sinal da cela com o AS de $e^{-\alpha_0 l} = e^{-1}$ por passo, que é o valor típico usado nos lasers de estado sólido [16]. Como fizemos na seção IV.6, vamos discutir separadamente os casos de "geração do modo imagem" e "ondas AM".

Geração do modo imagem: Este é o papel do AS como "expansor" de modos. Se inicialmente um dos modos laterais está ausente, o campo total tem iguais componentes AM e FM. Por mistura de frequências ressonante no AS, o modo imagem será gerado no AS com fase adequada para AM; este modo será amplificado tanto no meio laser como no AS, e o campo evoluirá numa onda AM. Na fig. V.4.1(a) G é baixo demais e a depleção do modo central não é compensado, ele é porém suficiente para permitir a amplificação de ambos modos laterais (lembramos, em contraste com o visto na seção IV.6, que a amplificação do modo lateral pré-existente no AS é possível somente se o parâmetro de saturação é maior que 7). Quando a perda no AS é quase compensado o parâmetro de saturação (e portanto a intensidade do modo central) se mantém quase constante por um número apreciável de ciclos (figs. V.4.1(b) e 1(c)); neste caso as amplitudes dos modos laterais são igualadas em poucos ciclos, indicando

uma onda aproximadamente AM pura.

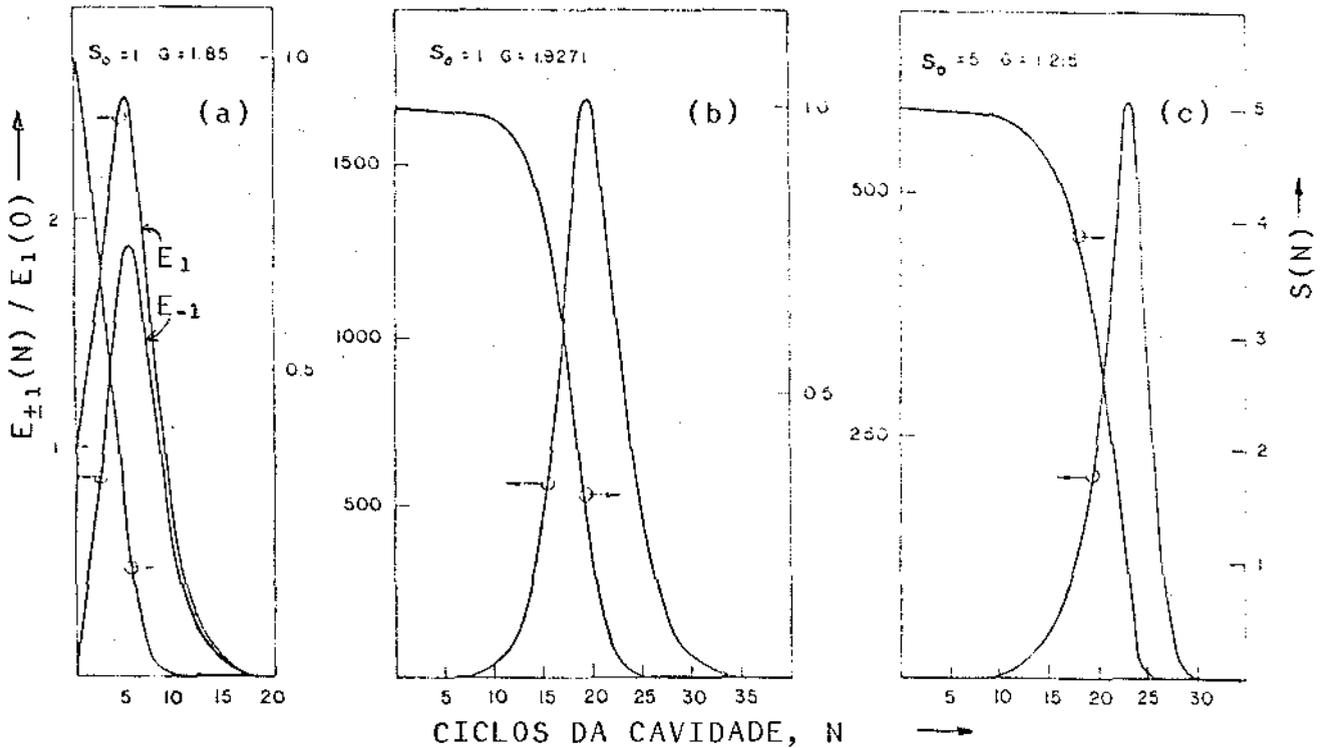


Fig. V.4.1 Geração e amplificação de BL's no interior da cavidade de um laser com um absorvedor saturável (obturador fototrópico) nas condições típicas para produzir o mode locking, como função do número de ciclos da cavidade (round trips). A evolução do parâmetro de saturação (modo dominante do laser) é uma indicativa do ganho G do laser em comparação com a atenuação no absorvedor. Quando G quase compensa as perdas figs. (b) e (c) o modo dominante se atenua pouco e os modos laterais se amplificam substancialmente. As amplitudes dos modos estão normalizadas ao valor do modo lateral inicialmente presente.

Modos laterais iguais (onda AM): Temos falado repetidas vezes que as componentes FM não gozam dos efeitos coerentes e se atenuam na mesma medida que a portadora. Assim, nas figuras V.4.2, a evolução do parâmetro de saturação indica também o que acontece com modos laterais com relação de fases adequada para modulação FM. Entanto estes mantêm-se constantes ou ate-

como a absorção da portadora $\bar{\epsilon}$ é reduzida, o fator de ganho do laser necessário para compensar as perdas também é reduzido. De fato, notemos que para $S_0 = 1$ no AS temos somente atenuação reduzida para os modos laterais, mas não amplificação; portanto, a amplificação observada na fig. V.4.2(a) é devida exclusivamente ao ganho do laser.

Caso de compensação exata das perdas: Chamemos $E_{\pm 1}(N)$ e $S(N)$ as amplitudes dos modos laterais e o parâmetro de saturação, respectivamente, da onda que entra na cela com o AS (comprimento ℓ) depois de N ciclos da cavidade (fig. V.4.3). Denotemos com $E'_{\pm 1}(N)$ e $S'(N)$ estes mesmos parâmetros depois de passar - de ida e de volta - pela cela. Depois das duas passagens

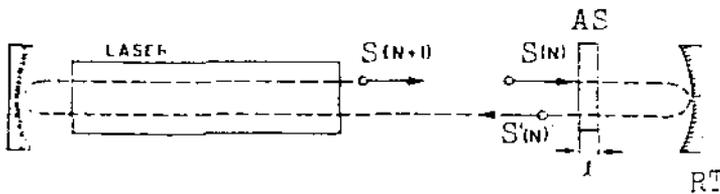


Fig. V.4.3 Definição dos parâmetros dentro do laser. O espelho da direita é um refletor total.

pelo laser as amplitudes dos modos se multiplicam por G :

$$E_{\pm 1}(N+1) = G E'_{\pm 1}(N)$$

V.4.1

$$S(N+1) = G^2 S'(N)$$

Os parâmetros antes e depois de passar as duas vezes pelo AS estão relacionadas por (ver as eqs. 5 e 6 da seção IV.6)

$$E'_{\pm 1}(N) = \frac{1}{2} \left[\frac{S'(N)}{S(N)} \right]^{1/2} \{ E_{AM}(N) \left[\frac{1+S(N)}{1+S'(N)} \right] \pm E_{FM}(N) \} \quad \text{V.4.2}$$

e

$$S'(N) = S(N) \exp[-2 \alpha_0 l + S(N) - S'(N)] \quad \text{V.4.3}$$

Para resolver estas equações precisamos expressar $S'(N)$ como função de $S(N)$. Infelizmente a V.4.3 é uma equação implícita e transcendente, podendo ser resolvida somente dentro de alguma aproximação. Por outro lado, se o ganho do laser compensa exatamente as perdas,

$$S(N+1) = S(N) = \text{constante} = S_0$$

então temos $S'(N) = S(N)/G^2$ e as equações podem ser resolvidas exatamente com o resultado

$$E'_{\pm 1}(N) = \frac{1}{2} [E_{AM}(N) G^2 \frac{(1+S_0)}{G^2+S_0} \pm E_{FM}(N)] \quad \text{V.4.4}$$

Desta relação pode-se ver que enquanto que a componente FM ($E_{FM} = E_1 - E_{-1}$) permanece constante em cada ciclo, a componente AM ($E_{AM} = E_1 + E_{-1}$) cresce em progressão geométrica:

$$E_{AM}(N) = \left[G^2 \frac{(1+S_0)}{G^2+S_0} \right]^N E_{AM}(0)$$

A razão desta progressão é máxima - e consequentemente os modos laterais crescem mais rapidamente - se $G = S_0$ ou, equivalentemente, se a transmitância da cela com AS é tal que o parâmetro de saturação cai de S_0 para $1/S_0$ em duas passa

gens (i.e., em cada ciclo). Nestas condições de otimização, os modos laterais de ondas AM são amplificados na primeira passagem e atenuados pelo mesmo fator na seguinte; portanto, o AS não produz nenhuma alteração sobre a amplitude dos modos laterais, os quais podem crescer devido ao ganho do laser.

Discussão: O modelo usado para descrever o laser com AS intra cavidade, com ganho de laço constante e somente três modos é, por suposto, uma pobre aproximação dos sistemas reais, onde os parâmetros são dependentes da frequência, tempo e intensidade, e um grande número de modos podem oscilar. Apesar disto, este modelo sobre-simplificado pode nos dar algumas idêias so bre como funciona o AS nos lasers com mode locking passivo e amplificadores regenerativos. Nas teorias no DF o papel do AS no mode locking tem sido descrito como o de um expensor de mo dos e correlacionador de fases [12], e estes efeitos explicados como resultado do acoplamento adjacente de modos através de uma polarização não linear de 3ª ordem [3-6]. Como já discutimos na seção V.3 a hipótese de acoplamento adjacente é susceptível de severas críticas, mas ainda neste caso nossa análise com atenuação e saturação levados em conta indica que o AS pode jogar um papel importante como "filtro seletivo de modos". Em certo estágio da evolução do pulso, durante o regi me de perdas não lineares, os modos mais fortes, que não desfrutam das contribuições coerentes das pulsações de populações, são fortemente atenuados no AS inibindo o seu crescimento; em contraste, os modos mais fracos (gerados em parte no AS por mistura de frequências) são muito menos atenuados e ainda levemente amplificados no AS, podendo portanto crescer devido ao ganho do laser. A discriminação seletiva é contra os modos mais

fortes e contra os modos fracos que não tem a fase adequada para modulações em amplitude. O efeito total é o de suavizar a envolvente do espectro do pulso laser.

Esta ação do AS como filtro seletivo pode ajudar a compensar tanto as diferenças nas perdas dos modos da cavidade como - especialmente nos lasers com alargamento homogêneo - a redução do ganho causada pelo modo dominante.

Se as características gerais prevalecerem as mesmas quando fizermos a extrapolação a sistemas reais, podemos esperar que o mode locking eficiente seja ditado pela capacidade do sistema em prolongar a duração do regime de perdas não lineares, no qual a ação do AS como filtro seletivo de modos é mais eficiente. É interessante constatar que esta idéia está de acordo com a previsão da teoria no DT [7].

REFERÊNCIAS AO CAPITULO V

1. H. Statz, G.A. DeMars, and C.L. Tang, J. Appl. Phys. 38, 2212 (1967).
2. C.L. Tang and H. Statz, J. Appl. Phys. 38, 2963 (1967).
3. H. Statz, J. Appl. Phys. 38, 4648 (1967).
4. C.A. Sachi, G. Soncini and O. Svelto, Nuovo Cim. 48B, 58 (1967).
5. H. Statz and M. Bass, J. Appl. Phys. 40, 377 (1969).
6. S.E. Schwarz, IEEE-QE-4, 509 (1968).
7. G.H.C. New, Proc. IEEE 67, 380 (1979); ____, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A298, 247 (1980), and ____, IEEE-QE-14, 642 (1978).
8. V.S. Letokhov, Sov. Phys. JETP 28, 562 (1969) [Zh. Eksp. Teor. Fiz. 55, 1077 (1968)], and ____ Sov. Phys. JETP 28, 1026 (1969) [Zh. Eksp. Teor. Fiz. 55, 1943 (1968)].
9. J.A. Fleck, Jr., Phys. Rev. B 1, 84 (1970).
10. D.J. Kuizenga and A.E. Siegman, IEEE-QE-6, 694 (1970).
11. O.P. McDuff and S.E. Harris, IEEE-QE-3, 101 (1967).
12. M. Sargent III, M.O. Scully and W. Lamb Jr., "Laser Physics" (Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1974, 1977 and 1977).
13. A. Yariv, "Quantum Electronics" (Wiley, New York, 1967 and 1975).
14. M.D. Levenson, "Introduction to Nonlinear Laser Spectroscopy" (Academic Press, New York, 1982) Chap. 6.
15. W.R. Sooy, Appl. Phys. Lett. 7, 361 (1965).
16. C.H. Brito Cruz, F. DeMartini, H.L. Fragnito and E. Palange, Opt. Commun. 40, 298 (1982).

APÊNDICE 1

POLARIZAÇÃO ÓPTICA E EQUAÇÕES DE PROPAGAÇÃO

A polarização óptica \vec{P}_{TOT} estabelece as diferenças entre os campos no vácuo e no meio através da equação de ondas

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{P}_{TOT}$$

Uma vez conhecido \vec{P}_{TOT} podemos determinar todas as propriedades ópticas do meio. A potência absorvida por unidade de volume é dada pela meia temporal

$$\frac{1}{T} \int_0^T \vec{E}(t) \cdot \frac{\partial}{\partial t} \vec{P}_{TOT}(t)$$

e, portanto, a absorção da luz pela matéria deve ser descrita por uma polarização que (1º) é paralela ao vetor $\vec{E}(t)$, (2º) oscila a mesma frequência que este e (3º) está em quadratura de fase com o campo. Nesta tese consideramos sempre ondas quasi monocromáticas, planas e linearmente polarizadas, que se propagam na direção z em meios (não lineares) macroscopicamente homogêneos e isotrópicos. Se \hat{x} é a direção de polarização do campo, então escrevemos

$$\vec{E}(z, t) = \hat{x} \frac{E(z, t)}{2} \exp[i(\omega t - kz + \phi)] + cc$$

$$\vec{P}_{TOT}(z, t) = \hat{x} \frac{P_{TOT}(z, t)}{2} \exp[i(\omega t - kz + \phi)] + cc$$

onde E , ϕ e P_{TOT} são funções suaves do tempo e da coordenada z . Por dependência suave queremos dizer $|\frac{\partial}{\partial t} f(z,t)| \ll |\omega f|$ e $|\frac{\partial f}{\partial z}(z,t)| \ll |kf|$ (Na literatura inglesa, "slowly varying envelope approximation", SVEA). Para que estas variáveis sejam efetivamente suaves, k deve ser escolhido convenientemente; em gases a baixa pressão pode-se tomar $k = \omega/c$, mas em meio densos kc/ω deve ser o mais perto possível do índice de refração do meio. Em problemas não lineares o índice de refração depende da intensidade e por isto devemos escolher com cautela. Em geral podemos fazer a separação arbitrária

$$\vec{P}_{TOT} \equiv \epsilon_0 (\eta^2 - 1) \vec{E} + \vec{P} \quad ,$$

de modo que a equação de ondas pode ser reescrita na forma

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{\eta^2}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} \quad A.1-1$$

η chama-se o índice de refração de fundo (background index) e pode ser escolhido de maneira que $\epsilon_0 (\eta^2 - 1) \vec{E}$ coincide com a parte linear da polarização não ressonante. Em corantes diluídos η será o índice de refração do solvente.

Na aproximação de variáveis suaves a A.1-1 pode ser escrita na forma

$$2i(k \frac{\partial}{\partial z} + \eta^2 \frac{\omega}{c^2} \frac{\partial}{\partial t}) E e^{i\phi} = \frac{\omega^2}{\epsilon_0 c^2} P e^{i\phi}$$

e tomando partes real e imaginária (E e ϕ são reais, e $P = P' + iP''$)

$$\left(\frac{\partial}{\partial z} + \frac{\eta}{c} \frac{\partial}{\partial t}\right)E = \frac{\omega}{2\epsilon_0 \eta c} P'' \quad \text{A.1-2}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial z} + \frac{\eta}{c} \frac{\partial}{\partial t}\right)\phi = - \frac{\omega}{2\epsilon_0 \eta c} (P'/E) \quad \text{A.1-3}$$

Para uma onda estritamente monocromática $\frac{\partial E}{\partial t} = 0$ e a potência absorvida por unidade de volume \bar{e}

$$- \frac{\partial I}{\partial z} = - \frac{\omega}{2} EP''$$

onde $I = \frac{1}{2} \epsilon_0 \eta c E^2$ é a intensidade da onda. O coeficiente de absorção $\alpha \equiv - \frac{1}{I} \frac{\partial I}{\partial z}$ é então

$$\alpha = - \frac{\omega}{\epsilon_0 \eta c} \frac{P''}{E} \quad \text{A.1-4}$$

Notando que a fase espacial da onda é $-kz + \phi$ podemos usar a A.1-3 para determinar a correção ao índice de refração

$$\eta_{TOT} = \eta - \frac{c}{\omega} \frac{\partial \phi}{\partial z} = \eta + \frac{1}{2\epsilon_0 \eta} \frac{P'}{E} \quad \text{A.1-5}$$

APÊNDICE 2

SATURAÇÃO EM MEIOS COM ALARGAMENTO INOMOGÊNIO

A saturação de uma linha alargada inhomogeneamente exibe características bem diferentes das de uma linha homogênea; notavelmente o fenômeno de "hole burning".

Consideremos um meio com uma distribuição $g(\Omega, \Omega_0, \Delta\Omega_I)$ de moléculas com frequência de ressonância Ω , centrada em Ω_0 e largura a meia altura $\Delta\Omega_I$. Cada grupo de moléculas interage com o campo (frequência ω) com uma seção eficaz $\sigma_H(\omega, \Omega, \Delta\Omega_H)$, onde $\Delta\Omega_H = 2/T_2$ representa a largura de banda desta interação. (Fig. A.2-1)

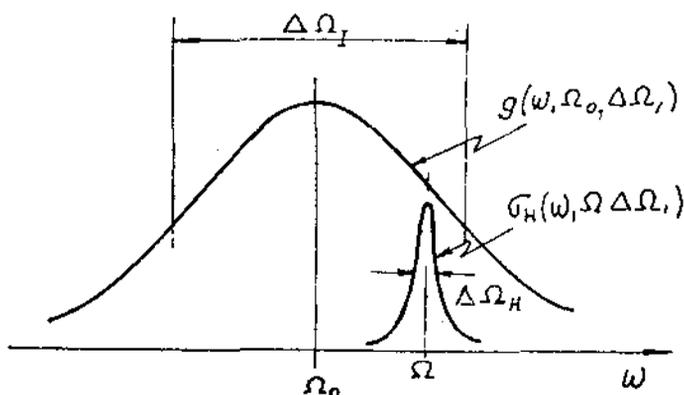


Fig. A.2-1 Linha inhomogênea e grupo de moléculas que interagem homogênea.

O coeficiente de absorção total para a onda a frequência ω obtêm-se integrando sobre o perfil inhomogêneo as contribuições de cada grupo de moléculas com frequência de res

sonância entre Ω e $\Omega + d\Omega$

$$\alpha(\omega) = \int_0^{\infty} \frac{\sigma_H(\omega, \Omega, \Delta\Omega_H)}{[1 + \frac{2I}{\hbar\Omega} \sigma_H(\omega, \Omega, \Delta\Omega_H) T_1]} Ng(\Omega, \Omega_0, \Delta\Omega_I) d\Omega \quad (\text{A.2-1})$$

Se o alargamento inhomogêneo é dominante, $\Delta\Omega_I \gg \Delta\Omega_H$, podemos por $\Omega = \omega$ no argumento de g e obtemos

$$\alpha(\omega) = Ng(\omega, \Omega_0, \Delta\Omega_I) \int_0^{\infty} \frac{\sigma_H(\omega, \Omega, \Delta\Omega_H) d\Omega}{[1 + \frac{2I}{\hbar\Omega} \sigma_H(\omega, \Omega, \Delta\Omega_H) T_1]} \quad (\text{A.2-2})$$

Se a forma de $\sigma_H(\omega, \Omega, \Delta\Omega_H)$ é conhecida, esta integral pode ser resolvida usando cálculo de resíduos. Por exemplo, para uma forma Lorentziana

$$\sigma_H(\omega, \Omega, \Delta\Omega_H) = \frac{\sigma_0}{1 + 4(\omega - \Omega)^2 / \Delta\Omega_H^2} \quad (\text{A.2-3})$$

o resultado é

$$\alpha(\omega) = \frac{\alpha_L(\omega)}{\sqrt{1 + 2 \frac{I\sigma_0 T_1}{\hbar\Omega_0}}} \quad (\text{A.2-4})$$

onde $\alpha_L(\omega) = N\sigma_0 g(\omega, \Omega_0, \Delta\Omega_I)$ é o coeficiente de absorção a baixo sinal. Notemos que nesta equação a dependência com a intensidade é insensível a forma da linha inhomogênea, desde que $\Delta\Omega_I \gg \Delta\Omega_H$. Quando g é gaussiana e σ_H lorentziana o coeficiente de absorção não linear pode ser expressado em termos da função

de dispersão de plasma; o caso geral (relação arbitrária entre $\Delta\Omega_I$ e $\Delta\Omega_H$) está exposto na ref. [11.8], onde se mostra que se $\Delta\Omega_I \sim \Delta\Omega_H$ a linha satura como se fosse puramente homogênea.

Consideremos agora um laser de alta intensidade a frequência ω_0 saturando um meio com alargamento inhomogêneo. Apenas o grupo de moléculas com $|\omega_0 - \Omega| \leq \Delta\Omega_H (1+S_R)^{1/2}$ interage fortemente com o campo, onde $S_R = \frac{2I}{\hbar\omega_0} T_1 \sigma_0$ é o parâmetro de saturação. O fator $(1+S_R)^{1/2}$ leva em conta o alargamento por potência. Para estas moléculas as populações dos níveis diferem das do equilíbrio térmico. Um segundo laser de baixa intensidade e frequência sintonizável (ω) pode testar a nova distribuição de populações. O espectro de absorção para o laser de prova exibirá uma depressão ou buraco entorno a $\omega = \omega_0$ (Fig. A.2-2). Se diz que laser forte queimou um buraco na distribuição de populações.

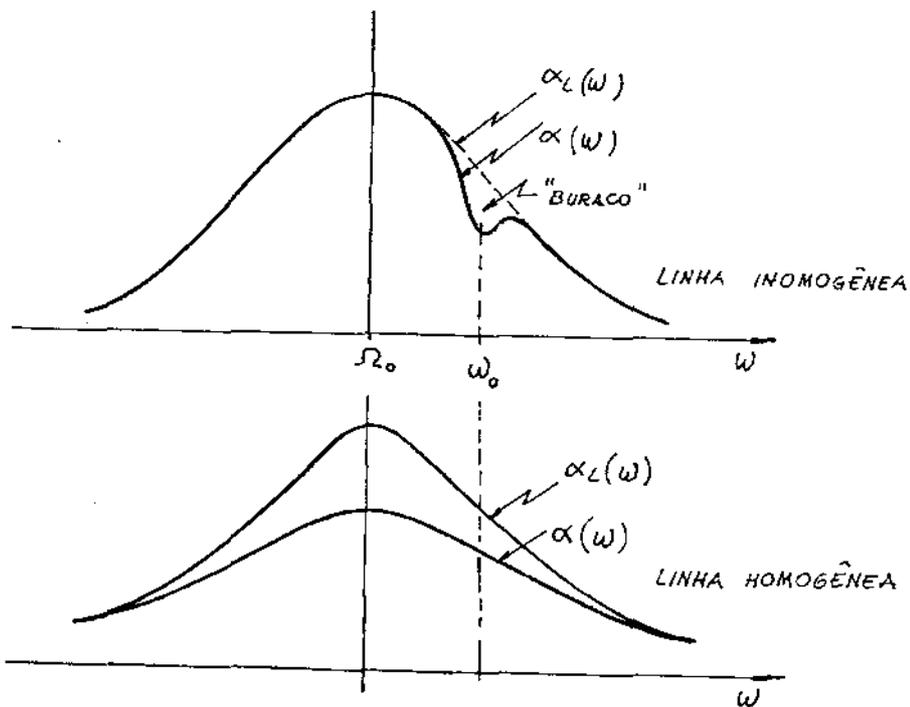


Fig. A.2-2 Saturação de linhas inhomogêneas e homogêneas com a mesma largura. No caso inhomogêneo se produz um buraco (hole burning) para $\omega \approx \omega_0$; no caso homogêneo a curva de absorção diminui uniformemente.

Se a linha for alargada homogeneamente não deveríamos esperar um buraco (Fig. A.2-2). Uma análise mais profunda (Cap. IV) mostra porém que existem "buracos coerentes", que são resultado do acoplamento entre as ondas de prova e de bombeio.