

[Espectroscopia Molecular com Pentas de Frequências Ópticas]

Palavras-Chave: [espectroscopia molecular], [pentas de frequências], [sensoriamento]

Autores:

Leandro M. Fernandes [IFGW]

Prof. Dr. Flávio C. da Cruz (orientador) [IFGW]

INTRODUÇÃO:

A espectroscopia com dois pentas de frequências ópticas (DCS, *dual-comb spectroscopy*)¹ é uma técnica moderna capaz de criar um espectro preciso e de alta resolução de uma amostra em um curto período de tempo. Essa ferramenta apresenta grande vantagem em relação às técnicas de espectroscopia convencionais, que requerem varreduras lentas e complexas, podendo por exemplo necessitar de estágios de translação mecânicos.

Cada pente de frequências consiste em uma série de linhas espectrais bem definidas que correspondem a diferentes comprimentos de onda. Ao combinar esses dois pentas, é possível gerar um espectro completo com uma resolução muito alta².

Uma das principais vantagens da espectroscopia com dois pentas é sua capacidade de obter informações espectrais com alta taxa de aquisição, o que a torna extremamente útil para aplicações que exigem alta velocidade, como análises em tempo real, assim como aplicações que envolvem grandes conjuntos de dados, como segmentação por inteligência artificial³.

Além disso, essa técnica permite a medição precisa de parâmetros físicos e químicos de uma amostra, como composição química, concentração de gases e propriedades ópticas de maneira não intrusiva, sendo interessante para aplicações em monitoramento de gases e diagnósticos médicos.

METODOLOGIA:

Pentas de frequências ópticas (OFC, optical frequency combs)

OFC é a denominação que se dá ao espectro de um trem de pulsos ultracurtos (i.e. de femtossegundos), para os quais a fase entre o campo elétrico e o envelope de cada pulso (ϕ_0 , *carrier-envelope phase*) é estabilizada ativamente por um servo-mecanismo de controle (figura 1). Com a taxa de repetição também estabilizada de forma ativa, o espectro do trem de pulsos passa a ser composto por milhares de frequências ópticas resolvidas espectralmente e muito bem definidas, cada qual dada por $f_n = n f_r + f_0$, onde n é um número inteiro, f_r é a frequência de repetição dos pulsos e f_0 é a frequência associada à fase citada acima. Tanto f_r como f_0 são radiofrequências, que podem ser medidas

¹ I. Coddington *et al.* "Dual-comb spectroscopy", *Optica*, 3,4 (2016) 414.

² S. Diddams. "The evolving optical frequency comb," *J. Opt. Soc. Am. B* 27, B51 (2010).

³ S. Helal *et al.* "Signal Processing and Machine Learning Techniques for Terahertz Sensing: An Overview", *Rev. IEEE Sign. Proc. Mag.* 39, n.5 (2022) 42-62; doi: 10.1109/MSP.2022.3183808; <https://doi.org/10.1109/MSP.2022.3183808>

diretamente em contadores de frequências ou analisadores de espectros, de forma que a equação acima permite a medida de frequências ópticas (centenas de THz), impossíveis de serem feitas por meios eletrônicos.

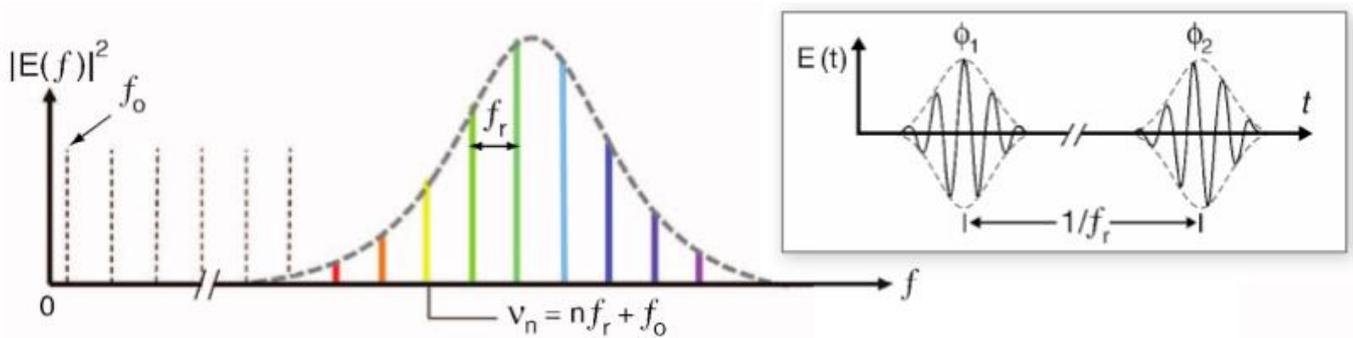


Figura 1. Diagrama de um pente de frequências ópticas. A figura da direita mostra a seqüência de pulsos de um laser de femtossegundos, com variações de fase φ do campo elétrico em relação ao envelope do pulso, de um pulso ao seguinte. A figura da esquerda mostra o espectro do trem de pulsos com esta fase estabilizada, constituído de um pente de frequências ópticas onde cada frequência é dada por $f_n = n f_r + f_0$.

Espectrômetros baseados em dois pentes de frequências ópticas

DCS é uma técnica de heterodinagem de múltiplas frequências, naturalmente apropriada para uso com OFCs. A técnica DCS resolve o problema da baixa taxa de aquisição associada ao uso de estágios de translação em espectroscopia por transformada de Fourier (FTS, *Fourier-transform spectroscopy*), usando a chamada *deteção assíncrona*. Dois lasers de pulsos ultracurtos, com uma pequena diferença entre suas taxas de repetição, são utilizados.

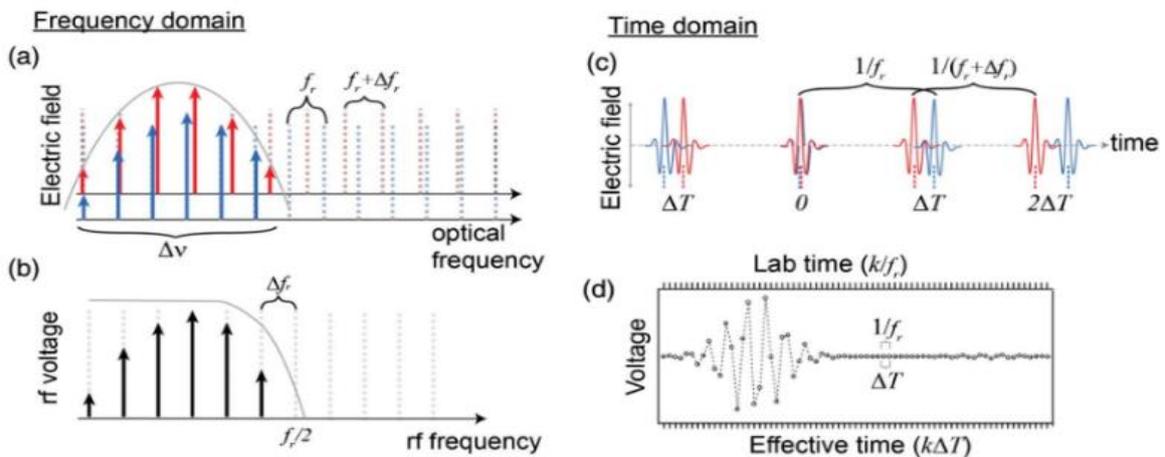


Figura 2. Diagramas da técnica de espectroscopia com dois pentes (dual-comb spectroscopy) nos domínios espectral e temporal

Esta diferença é usualmente estabilizada de forma ativa, ou seja, a taxa de repetição de um laser é “travada” à do outro. Um deles excita a amostra e atinge o fotodetector juntamente com o outro laser, de forma que o estágio de translação não é utilizado. A figura 2 mostra um diagrama da técnica de DCS, vista tanto no domínio temporal como espectral. No primeiro caso, a diferença de taxas de repetição faz com que os pulsos de cada laser (digamos no detector) se atrasem e voltem a coincidir após um tempo $(\Delta f_r)^{-1}$. Isto equivale a ter um estágio de translação com uma taxa de varredura igual a Δf_r e com uma excursão máxima dada pelo tamanho da cavidade dos lasers.

No domínio de frequência, os dois pentes produzem múltiplos batimentos, de forma a produzir um pente de áudio ou radiofrequências de sinal elétrico no detector, com linhas separadas por Δf_r . Estas frequências podem ser medidas diretamente por analisadores de espectros elétricos ou medidores de frequência, proporcionando grande precisão às medidas.

Expansão espectral por efeitos não lineares

Broadband dual-comb spectroscopy é uma técnica avançada que utiliza efeitos ópticos não lineares para expandir a largura de banda dos pentes de frequências, o que aumenta o alcance da espectroscopia podendo cobrir boa parte do infravermelho próximo (NIR, *near-infrared region*). Essa faixa do espectro contém linhas de absorção de várias moléculas, como vapor de água, acetileno e metano, que são interessantes para aplicações industriais e meteorológicas, dentre outras.

Uma forma de se expandir o espectro consiste em acoplar pulsos ultracurtos (como OFCs) em fibras altamente não lineares, onde vários efeitos não lineares ocorrem devido à alta concentração de campo elétrico num curto espaço de tempo, gerando novos comprimentos de onda.

Esses efeitos são mais intensos quanto maior for a potência dos pulsos, sendo útil a utilização conjunta de um amplificador de fibra dopada (DFA, *doped fiber amplifier*), que intensifica o sinal dos pentes ópticos.

Esse dispositivo converte luz de uma alta frequência (gerada por lasers de bombeio) para frequências do pente óptico, a partir da excitação dos elétrons de uma fibra dopada com terras raras, como Er/Yt, e respectiva emissão estimulada, liberando fótons na banda do pente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

O espectrômetro DCS foi montado a partir de dois lasers *mode-locked* (MLL)⁴ fabricados pelo Grupo de Lasers e Aplicações do DEQ-IFGW, que produzem pentes de frequências com taxa de repetição de aproximadamente 500 MHz, com uma diferença de taxa de repetição Δf_r na ordem de kHz. Essa diferença corresponde ao espaçamento do pente de radiofrequências gerado pelo batimento dos dois lasers, conforme observado na figura 3. A taxa de repetição de cada laser foi estabilizada a partir de dispositivos piezoelétricos, os quais respondem a um sinal de erro do sinal de cada laser em relação a uma referência externa regulável em torno de f_r , alterando o tamanho da cavidade dos lasers. Isso possibilita escolher a resolução do pente e o tempo de varredura, já que dependem de Δf_r .

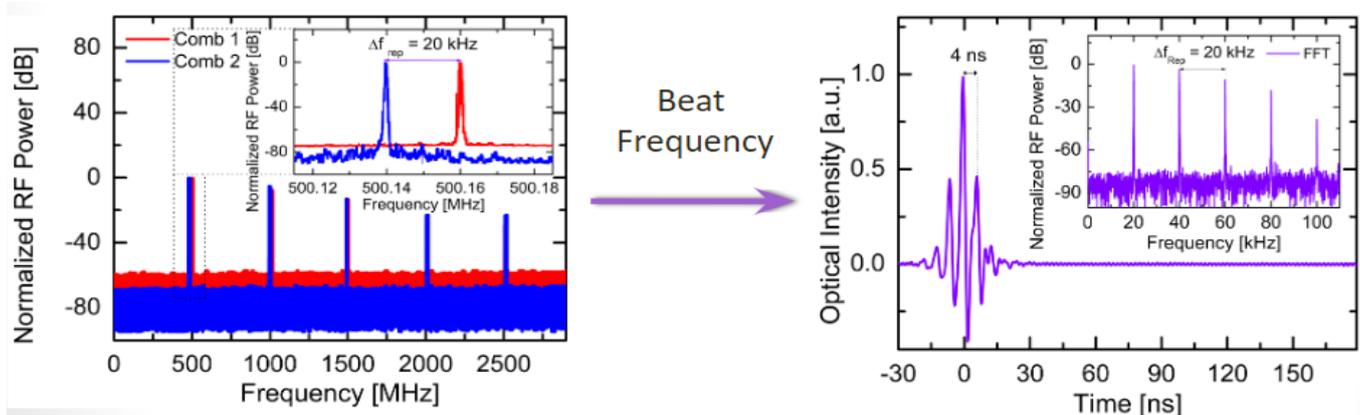


Figura 3. À esquerda: pentes de frequências ópticas gerados por 2 lasers *mode-locked* com diferença das taxas de repetição $\Delta f_r = 20$ kHz. À direita: batimento dos pentes e respectiva transformada de Fourier, que corresponde à interferência dos pares de dentes análogos resultando num pente em radiofrequências espaçado por Δf_r .

A saída dos lasers de femtossegundos é aproximada por uma secante, e seu espectro foi verificado a partir de um analisador de espectro óptico (OSA, *optical spectral analyzer*), sendo a largura a meia altura (FWHM, *full width at half maximum*) de 12.84 nm e 9.79 nm para os pentes numerados 1 e 2, respectivamente (apresentado na figura 4). Já no domínio temporal os pulsos apresentam uma

⁴ N. Nardelli *et al.* "Optical and Microwave Metrology at the 10–18 Level with an Er/Yb:glass Frequency Comb", *Laser Photonics Rev.* 17, 2200650 (2023)

largura mínima de acordo com a transformada de Fourier de seu espectro, da ordem de 200 fs para as largas de banda obtidas, porém isso não foi medido devido à falta de equipamento apropriado.

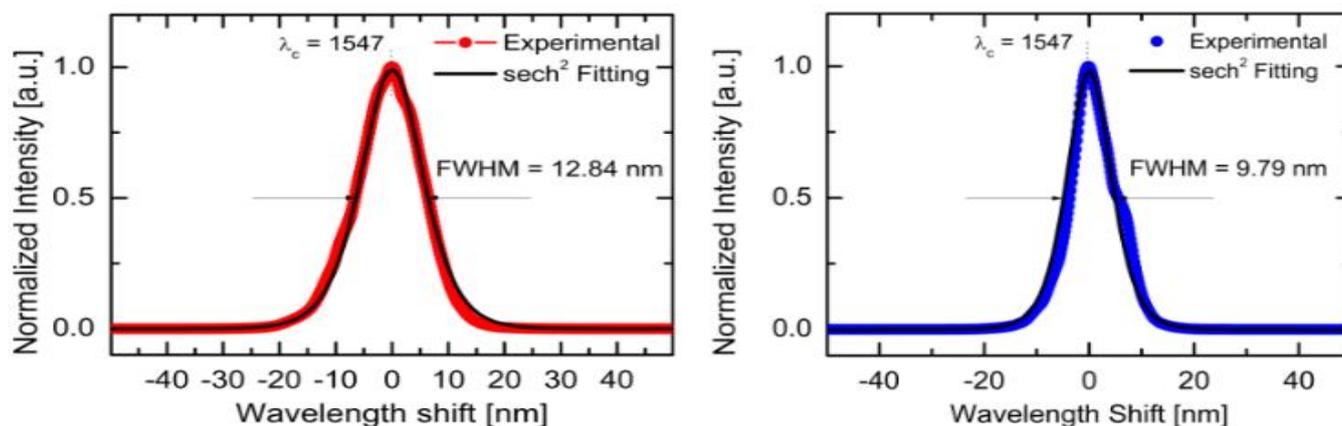


Figura 4. Medidas com analisador de espectro óptico. Pulso gerado pelo “laser 1” em vermelho e “laser 2” em azul.

Os pulsos na saída dos lasers seriam capazes de realizar DCS, porém essa espectroscopia estaria limitada pela banda, que como observado corresponde a poucos nanômetros. Para contornar isso foi utilizado um Erbium-DFA acoplado a 1 m de fibra altamente não linear, além de fibras compensadoras de dispersão. Esse método possibilitou expandir o espectro de cada pente em cerca de 500 nm, sendo mostrado o pulso gerado pelo pente 1 na figura 5, em conjunto com a simulação utilizando a biblioteca *laserfun*, disponível em <https://github.com/laserfun/laserfun>.

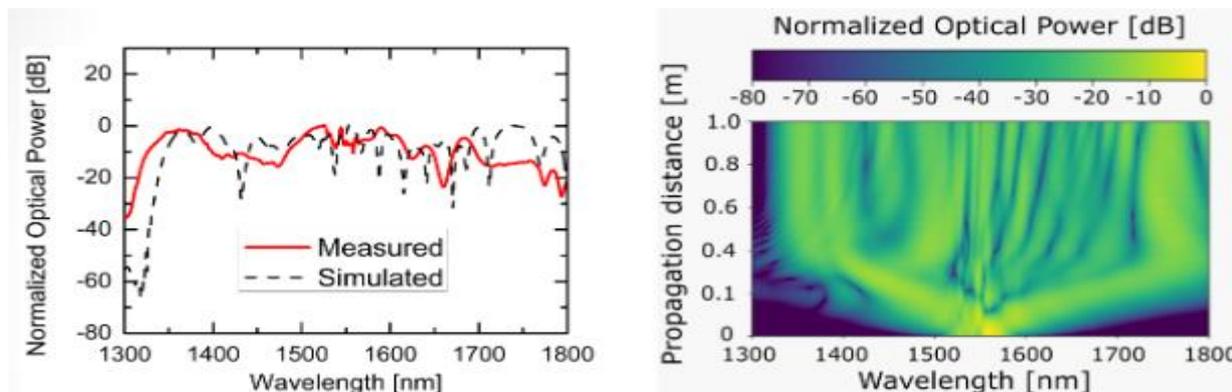


Figura 5. Medida da geração de super contínuo. À esquerda: pulso ultracurto de um laser mode-locked após 1 m de fibra altamente não linear. À direita: simulação da propagação do pulso pela fibra.

Ao realizar DCS com expansão espectral, a transformada de Fourier do batimento apresenta uma sobreposição dos espectros de cada pulso, representada pela interação dos dentes no eixo de radiofrequências. Dado que o interferômetro foi montado em espaço livre, ocorrem absorções de gases da atmosfera presentes no caminho óptico, sendo possível notar linhas de vapor de água na região entre 1340 nm e 1440 nm com a utilização de um OSA (figura 6).

A comparação entre a medida do OSA e DCS mostra que ainda existe alguma fonte de ruído na montagem, impossibilitando a resolução das linhas

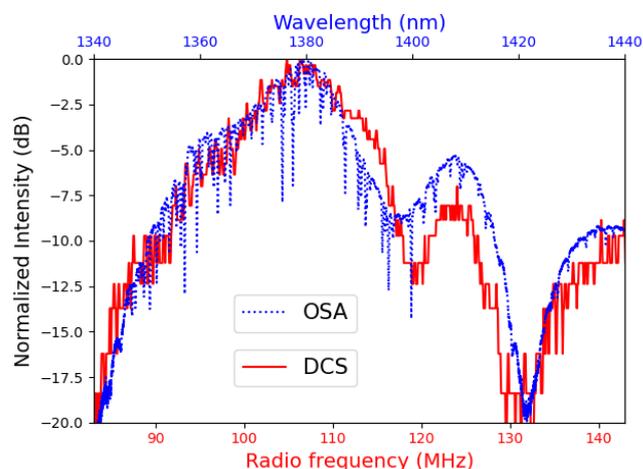


Figura 6. Comparação entre medidas de espectroscopia da interferência de dois pentes ópticos. Em azul foi utilizado um analisador de espectro e em vermelho a técnica DCS.

de absorção. Dado que a resolução de um OSA é da ordem de GHz, enquanto a de um DCS é Δf_r (~ kHz), a otimização das possíveis causas de ruído possibilitará um ganho considerável de desempenho da montagem em relação a um OSA convencional.

CONCLUSÕES:

De acordo com os resultados, a montagem experimental foi capaz de produzir pentes de frequências ópticos adequados para a DCS. A próxima etapa do projeto é a otimização da montagem de modo a obter medidas razoáveis de espectroscopia utilizando a fibra não linear.

Além disso, há a discussão sobre a utilização de um monocromador, dispositivo que separa a banda larga dos pentes em várias faixas, para que se detecte cada região separadamente. Essa abordagem seria capaz de separar o feixe em partes coerentes, já que comprimentos de onda distantes apresentam grande variação da dispersão, e essa separação poderia aumentar a razão sinal ruído (SNR, *signal-to-noise ratio*)⁵.

Com o espectrômetro operacional, espera-se obter resolução suficiente para observar linhas de absorção de vapor de água, além da possibilidade de medidas durante grandes intervalos de tempo, o que aumenta o SNR a partir de várias médias. Esse último ponto requer um tratamento de dados para correção do deslocamento de fase entre pulsos, além de boa estabilidade do sinal.

BIBLIOGRAFIA:

SIEGMAN, A. **Lasers**, University Science Books, 1986.

SHAPIRO, S, **Ultrashort light pulses: Picosecond techniques and applications (Topics in applied physics ; v. 18)**, Springer, 1977.

DEMTRODER, W. **Laser spectroscopy**, Springer, 2006.

VERDEYEN, J. **Laser electronics**, Pearson, 1995.

YARIV, A. **Optical Electronics**, Saunders College Publishing, 1995.

⁵ S. Camenzind *et al.* "Shot-Noise Limited 1-GHz Dual-Comb Supercontinuum from a Single-Cavity Dual-Comb and a Single ANDi Fiber". In: *Laser Congress 2023 (ASSL, LAC)*, Technical Digest Series (Optica Publishing Group, 2023), paper AW4A.1. <https://doi.org/10.1364/ASSL.2023.AW4A.1>