UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

"Desenvolvimento e Aplicação da Técnica de Varredura - Z resolvida em Frequência".

CLEBER RENATO MENDONÇA

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências "Física Básica".

USP / IFQSC / SBI
8-2-000890

Orientador: Prof.Dr. Sérgio Carlos Zilio

OK.

SÃO CARLOS SÃO PAULO
1996

IFSC - SERVIÇO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO

Mendonça, Cleber Renato
Desenvolvimento e aplicação da técnica de varredura-z resolvida em frequência/Cleber Renato Mendonça.—São Carlos, 1996.
117 p.

Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, 1996.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Carlos Zilio

1. Óptica não-linear. 2. Varredura-z.
I. Título.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
CEP 13560-250 - São Carlos - SP
Brasil

Fone (016) 272-6222
Fax (016) 272-2218

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **CLEBER RENATO MENDONÇA** APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 23 DE AGOSTO DE 1996.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof.Dr. Sérgio Carlos Zilio/IFSC-USP

Tomaz Catunda

Prof. Dr. Tomaz Catunda/IFSC-USP

Prof.Dr.Hugo Luis Fragnito/UNICAMP

À Regina pelo amor e compreensão, e aos meus pais pela oportunidade e sacrifícios.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Sérgio Carlos Zilio pela valiosa orientação, apoio e confiança durante a realização desse trabalho.
- Ao professor Vanderlei Salvador Bagnato pelo apoio.
- Aos Prof. Máximo S. Li e Luiz Antonio pelos lasers e equipamentos gentilmente cedidos.
- Ao Prof. Amilcar do Departamento de Engenharia Elétrica pelo empréstimo do laser de He-Ne sintonizável.
- Aos amigos e companheiros de experimentos, Lino Misoguti e Fernando Fuzinatto Dall' Agnol, pela ajuda e discussões.
- Aos amigos Silvio Tonissi e Marcelo Urso pela ajuda indispensável na parte eletrônica.
- A Gilberto e Rui pelo apoio técnico e à Isabel (Bel) pelo apoio administrativo.
- Aos técnicos da oficina mecânica e de óptica pelo apoio na parte técnica.
- Aos amigos do grupo: Aparecida, Daniel, Débora, Esponja, Flávio, Flemming, Gustavo, Humberto, Liliane, Lobinho, Marcassa, Mônica, Nório, Paulo, Raul, Reginaldo e Serginho, incluindo Marcel e Ricardinho, pela amizade e incentivos.
- Aos demais amigos do IFSC, em especial aos meus companheiros de graduação.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS i

LISTA DE TABELAS v

RESUMO vi

ABSTRACT vii

INTRODUÇÃO **1**

I. NOÇÕES BÁSICAS DE ÓPTICA NÃO-LINEAR **7**

1.1 INTRODUÇÃO 7

1.2 ORIGENS DA NÃO-LINEARIDADE ÓPTICA EM MATERIAIS TRANSPARENTES 8

1.3 EXPANSÃO DA POLARIZAÇÃO 9

1.4 DETERMINAÇÃO DA SUSCEPTIBILIDADE NÃO-LINEAR 11

1.5. PROCESSOS NÃO-LINEARES 16

1.5.1 Termo linear *17*

1.5.2 Termo de segunda ordem *17*

1.5.3 Termo de terceira ordem *19*

1.6. NÃO-LINEARIDADES ÓPTICAS DE TERCEIRA ORDEM 22

1.6.1 Introdução *22*

1.6.2 Geração de terceiro harmônico e auto-modulação de fase *23*

1.7 EFEITO DE SATURAÇÃO DA NÃO-LINEARIDADE 28

1.8 REDUÇÃO A FORMA SVEA 32

1.9 REFERÊNCIAS 35

II. A TÉCNICA DE VARREDURA-Z **36**

2.1 INTRODUÇÃO 36

2.2 TÉCNICA DE VARREDURA-Z 37

2.3 REFRAÇÃO NÃO-LINEAR 40
2.4 ABSORÇÃO NÃO-LINEAR 47
2.5 EXTENSÕES EXPERIMENTAIS DO MÉTODO DE VARREDURA-Z 52
2.6 REFERÊNCIAS 56

III. VARREDURA-Z RESOLVIDA EM FREQUÊNCIA 58

3.1 INTRODUÇÃO 58
3.2 ANÁLISE ESPECTRAL DA EVOLUÇÃO TEMPORAL DA TRANSMITÂNCIA 59
3.3 REFERÊNCIAS 69

IV. DEMONSTRAÇÃO EXPERIMENTAL DA TÉCNICA 70

4.1 INTRODUÇÃO 70
4.2 ESTRUTURA CRISTALINA E CARACTERÍSTICAS ESPECTROSCÓPICAS DAS AMOSTRAS 70
4.2.1 Rubi *72*
4.2.2 Aluminato de gadolínio dopado com cromo *73*
4.3 MONTAGEM EXPERIMENTAL 75
4.4 RESULTADOS OBTIDOS COM A TÉCNICA DE VARREDURA-Z RESOLVIDA EM FREQUÊNCIA EM ABSORVEDORES SATURÁVEIS DOPADOS COM CROMO 77
4.4.1 Resultados da varredura-z com o $GdAlO_3:Cr^{+3}$ *77*
4.4.2 Resultados da varredura-z com o rubi *80*
4.5 CONCLUSÕES 84
4.6 REFERÊNCIAS 85

V. MEDIDAS DE VARREDURA-Z RESOLVIDA EM FREQUÊNCIA EM UMA AMOSTRA DE VIDRO FLUOROINDATO DOPADO COM CROMO. 86

5.1 INTRODUÇÃO 86
5.2 PROPRIEDADES ÓPTICAS LINEARES 87
5.2.1 Aspectos gerais *87*
5.2.2 Espectro de absorção do íon Cr^{+3} *na matriz de vidro fluoroindato* *89*
5.2.3 Espectro de Emissão *94*
5.2.4 Medidas do tempo de vida da fluorescência *96*
5.3 PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO-LINEARES 97
5.4 REFERÊNCIAS 103

VI. CONCLUSÕES FINAIS 105

APÊNDICE A - CÁLCULO DA POPULAÇÃO DO ESTADO EXCITADO NAS MATRIZES DOPADAS COM CROMO 108

APÊNDICE B - DERIVAÇÃO DAS EQUAÇÕES PARA A INTENSIDADE E FASE DO CAMPO NO INTERIOR DA AMOSTRA NA TÉCNICA DE VARREDURA-Z 110

APÊNDICE C - DECOMPOSIÇÃO ESPECTRAL DA EVOLUÇÃO TEMPORAL DA TRANSMITÂNCIA 112

APÊNDICE D - POPULAÇÃO REMANESCENTE NO ESTADO EXCITADO116

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - NÃO-LINEARIDADE DE TERCEIRA ORDEM 23

FIGURA 1.2 - UM MEIO NÃO-LINEAR DE TERCEIRA ORDEM AGE COMO UMA LENTE CUJO FOCO DEPENDE DA INTENSIDADE. 27

FIGURA 2.1 - ARRANJO EXPERIMENTAL DA VARREDURA-Z. DF:DIVISOR DE FEIXE,(D1 E D2):DETETORES 37

FIGURA 2.2 - EFEITO LENTE NA TÉCNICA DE VARREDURA-Z PARA O CASO $N_2 > 0$. QUANDO A AMOSTRA ESTÁ ANTES DO FOCO FIG.1(A) O FEIXE APARECE MAIS EXPANDIDO NA POSIÇÃO DO DIAFRAGMA. QUANDO ESTÁ APÓS O FOCO (FIG. 2.2B), O FEIXE TENDE A SER COLIMADO. NA FIG. 2.2C MOSTRAMOS A TRANSMITÂNCIA NORMALIZADA T(Z) EM FUNÇÃO DA POSIÇÃO DA AMOSTRA AO LONGO DO EIXO Z.39

FIGURA 2.3 - GRÁFICO ΔT_{PV} VERSUS $\Delta\Phi_0$. A SENSIBILIDADE INDICADA PELA INCLINAÇÃO DAS CURVAS DECRESCE COM O AUMENTO DA TRANSMITÂNCIA.....46

FIGURA 2.4 - SIMULAÇÃO TEÓRICA DA VARREDURA-Z PARA O CASO DE AMOSTRAS QUE APRESENTAM ABSORÇÃO NÃO-LINEAR. A CURVA COM TRACEJADO CURTO CORRESPONDE A MEDIDA COM S=0.4 .A CURVA COM TRACEJADO LONGO CORRESPONDE A MEDIDA SEM ABERTURA, S=1. A CURVA SÓLIDA É A RAZÃO ENTRE AS DUAS PRIMEIRAS.....52

FIGURA 3.1 - ARRANJO EXPERIMENTAL DA TÉCNICA DE VARREDURA-Z RESOLVIDA EM FREQUÊNCIA. E:ESPELHOS, D:DETECTOR, A:ABERTURA (NO CASO DA TÉCNICA CONVENCIONAL) OU UM DISCO OPACO (NO CASO DE "EZ-SCAN") 62

FIGURA 3.2 - DIAGRAMA MOSTRANDO A IDÉIA BÁSICA DA TÉCNICA. EM (A) TEMOS O SINAL DETETADO SEM O EFEITO NÃO-LINEAR; DE ACORDO COM EQ. (3.1) A TRANSMITÂNCIA É UMA ONDA QUADRADA QUE POSSUI APENAS COMPONENTES ÍMPARES DE FOURIER (B). EM (C), DEVIDO AO EFEITO NÃO-LINEAR, A TRANSMITÂNCIA POSSUI UM FORMATO EXPONENCIAL, GERANDO COMPONENTES PARES DE FOURIER (D). 64

FIGURA 4.1 - SISTEMA DE TRÊS NÍVEIS USADO PARA REPRESENTAR OS MATERIAIS DOPADOS COM CR^{+3}. A TAXA DE BOMBEIO DO ESTADO FUNDAMENTAL PARA O

ESTADO INTERMEDIÁRIO É W E T_1 É O TEMPO DE VIDA DO ESTADO META-ESTÁVEL ^2E. 71

FIGURA 4.2 - ESTRUTURA CRISTALINA DA SAFIRA 72

FIGURA 4.3 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE UMA AMOSTRA DE RUBI OBTIDO COM UM ESPECTRÔMETRO CARY 17. 73

FIGURA 4.4 - (A) CÉLULA DA ESTRUTURA PEROVSKITA IDEAL; (B) OCTAEDRO FORMADO PELOS ÂNIOS X EM TORNO DO CÁTION B E (C) CÉLULA UNITÁRIA FORMADA POR OITO OCTAEDROS AO REDOR DO CÁTION A 74

FIGURA 4.5 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE UMA AMOSTRA DE $GDALO_3:CR^{+3}$ OBTIDO COM UM ESPECTRÔMETRO CARY 17. 75

FIGURA 4.6 - TRANSMITÂNCIA NORMALIZADA DA VARREDURA-Z RESOLVIDA EM FREQUÊNCIA DE UMA AMOSTRA DE $GDALO_3:CR^{+3}$ EM 604NM, S=0.04, I_0=0.043KW/CM^2 E ω_0=26.4μM. A CURVA SÓLIDA FOI CALCULADA COM N_2'=7.1X10^{-5} CM^2/KW ATRAVÉS DA TEORIA BASEADA NA TRANSFORMADA DE HANKEL. 78

FIGURA 4.7 - TRANSMITÂNCIA NORMALIZADA DA VARREDURA-Z RESOLVIDA EM FREQUÊNCIA DE UMA AMOSTRA DE $GDALO_3:CR^{+3}$ EM 632.8NM, S=0.04, I_0=0.08KW/CM^2 E ω_0=26.4μM. A CURVA SÓLIDA FOI CALCULADA COM N_2'=0.34X10^{-5} CM^2/KW ATRAVÉS DA TEORIA BASEADA NA TRANSFORMADA DE HANKEL. 78

FIGURA 4.8 - DEPENDÊNCIA DE R_{PV} (DADO PELA EQ. 3.6) COM A FREQUÊNCIA PARA ΔT_{PV}=1.9%, E T_1=12MS. 80

FIGURA 4.9 - (A)TRANSMITÂNCIA DA VARREDURA-Z RESOLVIDA EM FREQUÊNCIA COMBINADA COM "EZ-SCAN" PARA UM AMOSTRA DE RUBI EM 632.8NM, S=0.98, I_0=0.03KW/CM^2 E ω_0=23μM. A CURVA SÓLIDA FOI CALCULADA COM N_2'=1.25X10^{-6}CM^2/KW ATRAVÉS DA TEORIA BASEADA NA TRANFORMADA DE HANKEL. (B) RESÍDUOS DA DIFERENÇA ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E A CURVA TEÓRICA, MOSTRANDO QUE A PRESENTE TÉCNICA É SENSÍVEL A DISTORÇÕES DA FRENTE DE ONDA DE $\lambda/10^5$. 82

FIGURA 4.10 - DEPENDÊNCIA DE R_{PV} (DADO PELA EQ. 3.6) COM A FREQUÊNCIA PARA ΔT_{PV}=2%, E T_1=3.4MS. 83

FIGURA 5.1- DIAGRAMA DE ENERGIA DE TANABE E SUGANO PARA O ÍON DE Cr^{+3} EM SIMETRIA OCTAÉDRICA. 88

FIGURA 5.2 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO VISÍVEL DE UMA AMOSTRA DE VIDRO FLUOROINDATO DOPADO COM CROMO (1.2 MM DE ESPESSURA), OBTIDO ATRAVÉS DE UM ESPECTRÔMETRO POR TRANSFORMADA DE FOURIER BOMEM DA8. 90

FIGURA 5.3- ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO VIDRO FLUOROINDATO DOPADO COM CROMO NA REGIÃO DA TRANSIÇÃO $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$. A LINHA PONTILHADA MOSTRA O AJUSTE CONSEGUIDO ATRAVÉS DA EQ. (5.2). 93

FIGURA 5.4 - ESPECTRO DE TRANSMISSÃO NA REGIÃO DO INFRA-VERMELHO EM UMA AMOSTRA DE VIDRO FLUOROINDATO DOPADO COM CROMO OBTIDO ATRAVÉS DE UM ESPECTRÔMETRO POR TRANSFORMADA DE FOURIER BOMEM DA8. 93

FIGURA 5.5 - TRANSIÇÃO $^4A_2 \rightarrow {}^2E$ PARA O VIDRO FLUOROINDATO DOPADO COM CROMO, APÓS SUBTRAÇÃO DA BANDA DE ABSORÇÃO LARGA. A LINHA PONTILHADA CORRESPONDE AO AJUSTE FEITO COM A EQ. (5.1). 94

FIGURA 5.6 - ESPECTRO DE EMISSÃO DA AMOSTRA DE VIDRO FLUOROINDATO DOPADO COM CROMO. A LINHA PONTILHADA CORRESPONDE AO AJUSTE EFETUADO COM A EQ. (5.2). 96

FIGURA 5.7 - GRÁFICO DE R_{PV} VERSUS F PARA A AMOSTRA DE VIDRO FLUOROINDATO DOPADO COM CROMO EM 514NM. A LINHA SÓLIDA É O AJUSTE CONSEGUIDO ATRAVÉS DA EQ. (3.6) COM ΔT_{PV}=0.6% E T_1=260μs. 98

FIGURA 5.8 - TRANSMITÂNCIA NORMALIZADA DA VARREDURA-Z RESOLVIDA EM FREQUÊNCIA EM UMA AMOSTRA DE VIDRO FLUOROINDATO DOPADO COM Cr^{+3}.... 99

FIGURA 5.9 - TRANSMITÂNCIA NORMALIZADA DA VARREDURA-Z RESOLVIDA EM FREQUÊNCIA EM UMA AMOSTRA DE VIDRO FLUOROINDATO DOPADO COM Cr^{+3}.. 100

FIGURA 5.10 - DEPENDÊNCIA DA PARTE REAL DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO NÃO-LINEAR COM O COMPRIMENTO DE ONDA PARA A AMOSTRA DE VIDRO FLUOROINDATO DOPADO COM CROMO (CÍRCULOS SÓLIDOS). A LINHA SÓLIDA REPRESENTA O COEFIICIENTE DE ABSORÇÃO LINEAR α. A LINHA TRACEJADA REPRESENTA O AJUSTE OBTIDO ATRAVÉS DA EQ. (5.4) 103

FIGURA A.1 - SISTEMA DE TRÊS NÍVEIS USADO NA EQUAÇÃO DE TAXA PARA ENCONTRAR A POPULAÇÃO DO ESTADO EXCITADO ^2E. A TAXA DE BOMBEAMENTO

DO ESTADO FUNDAMENTAL PARA O INTERMEDIÁRIO É W E T_1 É O TEMPO DE VIDA DO ESTADO METAESTÁVEL. 108

FIGURA C1 - A FUNÇÃO F(T) REPRESENTA A EVOLUÇÃO TEMPORAL DA TRANSMITÂNCIA 112

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1: EFEITOS NÃO-LINEARES DESCRITOS POR $\chi^{(2)}$ 19

TABELA 1.2: EFEITOS NÃO-LINEARES DESCRITOS POR $\chi^{(3)}$ 21

TABELA 5.1: NÍVEIS DE ENERGIA (NM) DO ÍON Cr^{+3} EM SIMETRIA OCTAÉDRICA PARA TRANSIÇÕES A PARTIR DO ESTADO FUNDAMENTAL $^4A_2$ ATÉ OS NÍVEIS INDICADOS. 91

TABELA 5.2: PARÂMETROS ESPECTROSCÓPICOS OBTIDOS ATRAVÉS DO AJUSTE MOSTRADO NA FIG 5.10 EM λ=608NM. ONDE (0) CORRESPONDE AO NÍVEL $^4A_2$, (1) À BANDA $^4T_2$, (2) A BANDA $^4T_{1A}$ E (3) A BANDA $^4T_{1B}$. 102

RESUMO

Neste trabalho, apresentamos uma extensão da técnica de varredura-z baseada na análise espectral da evolução temporal da transmitância, quando um feixe laser é modulado numa frequência f. As componentes de Fourier da evolução temporal da transmitância em f e 2f estão respectivamente relacionadas com os efeitos lineares e não-lineares e sua razão pode ser usada na eliminação de efeitos lineares. Este método, denominado varredura-z resolvida em frequência, permite um aumento significativo na sensibilidade da técnica de varredura-z em medidas de absorvedores lentos. Tal método se combinado com "EZ-scan" permite medidas de modulação de fase correspondentes a distorções da frente de onda de $\lambda/10^5$.

A aplicabilidade bem como a sensibilidade desta técnica foram demonstradas em medidas realizadas em absorvedores lentos, especificamente o rubi e o aluminato de gadolínio dopado com cromo. Tais materiais são convenientes para estes fins, pois já tiveram suas não-linearidades investigadas anteriormente por diversos métodos.

Como aplicação da técnica fizemos medidas das propriedades ópticas lineares e não-lineares em uma amostra de vidro fluoroindato dopado com cromo. Observamos que os valores de $|n_2(\lambda)|$ seguem a curva de absorção desse material, e propomos um modelo qua relaciona a origem da não-linearidade com as transições eletrônicas que ocorrem na região do visível.

ABSTRACT

This work presents an extension of the z-scan technique based on the spectral analysis of the transmittance time-evolution when the laser beam is modulated at a frequency f. The Fourier components of the transmittance time-evolution at f and 2f are respectively related to the linear and nonlinear effects and their ratio can be used to eliminate spurious linear effects. This method, known as frequency resolved z-scan, allows a significative increase in the sensitivity of the z-scan technique for measurements of slow absorbers. When combined with the EZ-scan technique, it can measure transmittance changes corresponding to wavefront distortions of $\lambda/10^5$.

The demonstration of the technique was carried out for slow absorbers, ruby and chromium-doped gadolinium aluminate. Such materials were conveniently chosen for this purpose since their optical nonlinearities are well stablished. As an application, we present linear and nonlinear optical properties of a chromium-doped fluorindate glass sample. We found that the values of $|n_2(\lambda)|$ follow the absorption curve in this material and we have proposed a model which relates the origin of the nonlinearity with the electronic transitions that occur in the visible region of the spectrum.

BIBLIOTECA E

Introdução

Antes do advento do laser, os materiais ópticos transparentes eram considerados essencialmente passivos, ou seja, não eram afetados pela luz que os atravessava. Com o desenvolvimento do laser em 1960, foi possível observar pela primeira vez que a presença de altas intensidades de luz pode provocar mudanças nas propriedades ópticas do meio, alterando, por exemplo, seu índice de refração ou coeficiente de absorção. Quando isso acontece, a luz que provocou a mudança nas propriedades do material também tem sua propagação afetada de uma maneira não-linear. Usualmente essa situação é descrita de modo aproximado por uma expansão da polarização em uma série de potências do campo elétrico, onde $\chi^{(1)}$ é a susceptibilidade linear e $\chi^{(2)}$,$\chi^{(3)}$, ... definem o grau de não-linearidade da resposta de um meio ao campo.

A geração de novas componentes de frequência (a partir principalmente de $\chi^{(2)}$) é um processo de extrema importância prática, pois os lasers disponíveis podem produzir radiação apenas em algumas frequências discretas, no caso de lasers de estado sólido, ou em pequenos intervalos de sintonia, no caso de lasers de corante. No entanto, muitas aplicações requerem frequências que não são disponíveis através de lasers. A maneira mais eficiente para converter a frequência fundamental de um

laser para outra frequência, mais alta ou mais baixa, é através de processos não-lineares de segunda ordem, tais como geração de segundo harmônico [1], amplificação paramétrica [2] e oscilação paramétrica [3].

A observação de que luz intensa poderia provocar alterações no material que atuam na própria propagação da luz, foi vista primeiramente como um problema para a transmissão de feixes de altas potências através de materiais. Alguns materiais que apresentam não-linearidades de terceira ordem, podem provocar auto-focalização ou auto-defocalização, o que pode tanto destruir o material quanto interromper a propagação da luz. Atualmente, fenômenos de óptica não-linear vêm sendo estudados devido ao interesse de usá-los em sistemas de comunicação, processamento de informação e chaveamento óptico, como por exemplo, um equivalente óptico para o transístor semicondutor. Não-lineridades de terceira ordem $\chi^{(3)}$ em meios transparentes resultam em uma mudança opticamente induzida no índice de refração que pode ser explorada para a construção de chaves ópticas. Diversos esquemas foram sugeridos para tais dispositivos, muitos deles baseados em não-linearidades de terceira ordem [4]. Mais recentemente, foram propostos transístores ópticos baseados no efeito cascata não-linear através de geração de segundo harmônico [5-6].

A investigação de fenômenos ópticos não-lineares de terceira ordem têm suscitado o aparecimento de diversas técnicas experimentais, dentre as quais podemos citar: interferometria não-linear [7], mistura degenerada de quatro ondas [8], mistura quase degenerada de duas ondas [9], rotação elíptica [10] e medidas de distorção do feixe [11]. A técnica de varredura-z, introduzida por Sheik-Bahae *et al.*, [12-13] destacou-se das demais devido a sua alta sensibilidade e a sua simplicidade experimental na determinação do sinal e magnitude de não-linearidades refrativas.

Num experimento de varredura-z mede-se a transmitância através de uma abertura em função da posição da amostra. Uma de suas principais características é permitir que se estime o índice de refração não-linear através de uma relação simples entre a variação da transmitância ΔT_{pv} e a distorção de fase induzida $\Delta\Phi_0$, sem o uso de ajustes teóricos detalhados.

Após a introdução da técnica de varredura-z, várias extensões vêm sendo propostas para torná-la aplicável à diferentes situações físicas bem, como para aumentar sua sensibilidade. Até o momento o método mais sensível para determinar o índice de refração não-linear é a técnica de "EZ-scan" [14], porém efeitos lineares parasíticos ainda limitam sua sensibilidade. No caso de meios absorvedores saturáveis, tais efeitos lineares podem ser eliminados através do método de detecção temporal do sinal proposto por L. C. Oliveira *et al.*[15].

A não-linearidade de um absorvedor saturável está relacionada à diferença de susceptibilidade entre os estados excitado e fundamental, e à dependência da população destes estados com a intensidade da radiação. Os materiais dopados com Cr^{+3}, entre eles $Al_2O_3:Cr^{+3}$ (rubi) e $GdAlO_3:Cr^{+3}$ (alumitado de gadolínio), já foram amplamente investigados em suas propriedades ópticas não-lineares [16-18]. Recentemente L. C. Oliveira *et al.* realizaram um trabalho onde viabilizam a aplicação da técnica de varredura-z a absorvedores saturáveis [19].

Neste trabalho propomos um método baseado na análise espectral da evolução temporal da transmitância, denominado varredura-z resolvida em frequência, que pode ser combinado com o "EZ-scan" ou com a técnica convencional de varredura-z. As componentes de Fourier da evolução temporal da transmitância em f e 2f, estão respectivamente relacionadas com os efeitos lineares e não-lineares, e

sua razão pode ser usada na eliminação de efeitos lineares. Este método é capaz de aumentar a sensibilidade da técnica permitindo que sejam feitas medidas de variações de fase não-linear de dezenas de μrad, o que corresponde a distorções de frente de onda menores que $\lambda/10^5$. Até onde temos conhecimento, medidas com tal sensibilidade nunca foram efetuadas. Além da maior sensibilidade, outra vantagem deste método em relação à detecção temporal, é que permite a realização do experimento com boa razão sinal/ruído em tempo bastante curto. Para demonstrarmos a aplicabilidade e a sensibilidade desta técnica realizamos medidas em absorvedores lentos, especificamente o rubi e o aluminato de gadolínio. Tais materiais são convenientes para estes fins, pois já tiveram suas não-linearidades investigadas anteriormente por diversos métodos.

Por outro lado, a investigação de materiais vítreos com propriedades não-lineares para aplicações em dispositivos ópticos, é uma área de enorme interesse científico e tecnológico. Assim, motivados por essas características e também pelo intuito de aplicar a nova técnica a um material ainda não investigado, realizamos medidas do índice de refração e do coeficiente de absorção não-linear em amostras de vidros fluoroindatos dopados com Cr^{+3}, com a técnica de varredura-z resolvida em frequência. Para entendermos os mecanismos responsáveis pelo efeito não-linear desse material, foi necessário fazermos algumas medidas de suas propriedades lineares, tais como espectro de absorção, espectro de emissão e medidas do tempo de vida. Como o objetivo dessa dissertação é apresentar e demonstrar a técnica de varredura-z resolvida em frequência, apresentamos apenas resultados preliminares obtidos com o vidro, já que o entendimento completo de seus mecanismos não-lineares é um trabalho complexo que ainda não está terminado.

Este trabalho está organizado da seguinte forma: no Capítulo I, apresentamos algumas noções básicas de óptica não-linear, comentamos as origens físicas da não-linearidade óptica e expomos alguns conceitos fundamentais desse assunto. A técnica de varredura-z é descrita no Capítulo II, onde apresentamos os aspectos teóricos envolvidos e as principais extensões introduzidas nesta técnica. Uma descrição detalhada da técnica de varredura-z resolvida em frequência, que foi desenvolvida neste trabalho, é apresentada no Capítulo III. No Capítulo IV, mostramos algumas características cristalográficas e espectroscópicas das amostras de rubi e aluminato de gadolínio, e apresentamos os resultados obtidos através da técnica de varredura-z resolvida em frequência. Os resultados obtidos com o vidro fluoroindato dopado com Cr^{+3}, bem como o modelo proposto para a origem da não-linearidade, são apresentados no Capítulo V. Por fim, no Capítulo VI, tecemos considerações finais e propomos sugestões para extensão desse trabalho a meios rápidos (1μs).

Referências

[1] P. A. Fraken, A. E. Hill, C. W. Peters and G. Weinreich, Phys. Rev. Lett. **7**, 118 (1961)

[2] C. C. Wang and G. W, Racette, Appl. Phys. Lett. **6**, 169 (1965)

[3] J. A. Giordmaine and R. C. Miller, Physc. Lett. **14**, 973 (1965)

[4] P. A. Fraken, A. E. Hill, C. W. Peters and G. Weinreich. Phys. Rev. Lett. **7**,118,(1961)

[5] Y. Baek, R. Schiek, and G. I. Stegerman, Opt. Lett. **20**, 2168 (1995)

[6] G. Assanto, I. Torelli, and S. Trillo, Opt. Lett. **19**, 1720 (1994)

[7] M. J. Weber, D. Milam and W. L. Smith, Opt. Eng. **17**, 463 (1978)

[8] S. R. Friberg and P.W. Smith, IEEE J. Quantum Electronics. **QE-23**, 2098 (1986)

[9] R. Aidar, L. L. Chase and S.A. Payne, J. Opt. Soc. Am. **B4**, 875 (1987)

[10] A. Owyoung, IEEE J. Quantum Electronics. **QE-9**, 1064 (1973)

[11] W. E. Williams, M. J. Soileau and E. W. Van Stryland, Opt. Commun, **50**, 256 (1984)

[12] M. Sheik-Bahae, A. A. Said and E. W. Van Stryland, Opt. Lett. **14,** 995 (1989)

[13] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. Wei, D. Hagan and E. W. Van Stryland, IEEE J. Quantum Electronics. **QE-26**, 760 (1990)

[14] T. Xia, D. J. Hagan, M. Sheik-Bahae and W. Van Stryland, Opt. Lett. **19**, 317 (1994)

[15] L. C. Oliveira and S. C. Zilio, Apl. Phys. Lett **65** (17), 1994

[16] T. Catunda and J. C. Castro, Opt. Commun **63**, 185 (1987)

[17] S. A. Boothroyd, J. Chrostowski and M. S. O. Sullivan, Opt. Lett, **14**, 946 (1989)

[18] J. C. Penaforte, E. A. Gouveia and S. C. Zilio, Opt. Lett, **16**, 452 (1991)

[19] L. C. Oliveira, T. Catunda and S. C. Zilio, Jpn. Apll. Phys, **35** (1996)

Capítulo I

Noções básicas de óptica não-linear

1.1 Introdução

Óptica não-linear é um ramo da óptica que estuda a resposta não-linear de um meio à radiação eletromagnética. Tal resposta manifesta-se pela mudança das propriedades ópticas devido à presença de altas intensidades de luz. Assim, em geral, a observação de efeitos não-lineares requer a aplicação de lasers. As primeiras demonstrações da resposta não-linear de um meio à radiação óptica intensa, surgiram em 1961 [1], em experimentos de geração de segundo harmônico em quartzo.,

Um processo óptico não-linear é gerado em duas etapas. A incidência de luz intensa induz uma polarização não-linear no meio que agindo como fonte, modifica os campos ópticos de forma não-linear. A primeira parte deste processo é governada pelas equações constitutivas e a segunda pelas equações de Maxwell.

A maior parte dos efeitos não-lineares conhecidos pode ser descrita em termos da teoria eletromagnética clássica, com susceptibilidades não-lineares incluídas nas relações constitutivas, que relacionam a polarização elétrica com as amplitudes dos campos eletromagnéticos.

Neste capítulo apresentaremos alguns fundamentos de óptica não-linear que serão usados posteriormente.

1.2 Origens da não-linearidade óptica em materiais transparentes

Quando a luz se propaga através de um material transparente, o campo eletromagnético oscilante exerce uma força sobre os elétrons do meio. Como os elétrons estão fortemente ligados ao núcleo, a maior resposta a este estímulo vem dos elétrons exteriores ou de valência. Com fontes de luz ordinárias o campo de radiação é muito menor que o campo inter-atômico (cerca de $3x10^8$ V/cm) e assim a radiação age como uma pequena perturbação. As cargas do meio comportam-se como osciladores harmônicos e a polarização induzida **P**, tem um comportamento linear como função da amplitude do campo elétrico **E**. Para fontes térmicas, por exemplo, os campos produzidos são da ordem de 1kV/cm, e portanto, a resposta do meio a tais campos é linear.

Quando a intensidade de luz é alta, tal que o campo da radiação é comparável com os campos inter-atômicos, as cargas do meio comportam-se como osciladores não harmônicos e a polarizacão induzida tem um comportamento não-linear em função da amplitude do campo. Os campos necessários para que tais efeitos sejam observados são obtidos apenas com lasers. Um pulso laser de 100MW de potência de pico, focalizado num diâmetro de 100μm produz, no vácuo, um campo elétrico da ordem de 10^7 V/cm. Assim a resposta do meio a tais campos é não-linear.[2]

A resposta não-linear resulta na mudança de alguma propriedade do material, o que por sua vez afeta a propagação da onda que a causou. Um exemplo de tal resposta é a mudança no índice de refração do meio provocada pela orientação das

moléculas ao longo do campo incidente, devido às variações na densidade do meio pela eletrostricção (deformação no meio dielétrico sob a influência de um campo elétrico) ou como resultado de uma variação na temperatura ocasionada pela absorção.

1.3 Expansão da polarização

As equações de Maxwell relacionam os vetores de campo elétrico e magnético **E** e **H**, que descrevem um campo eletromagnético no espaço, com os vetores **D** e **B**, denominados de deslocamento elétrico e indução magnética que descrevem o efeito do campo sobre a matéria. Todos os fenômenos eletromagnéticos são governados por estas equações, que em unidades cgs são escritas como:

$$\nabla x \mathbf{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \qquad \textbf{(1.1a)}$$

$$\nabla x \mathbf{B} = \frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c}\mathbf{J} \qquad \textbf{(1.1b)}$$

$$\nabla . \mathbf{E} = 4\pi\rho \qquad \textbf{(1.1c)}$$

$$\nabla . \mathbf{B} = 0 \qquad \textbf{(1.1d)}$$

onde **J** é a densidade de corrente elétrica e ρ é a densidade de carga elétrica.

Para que este conjunto de equações possa ser resolvido, devemos suplementá-lo com as equações constitutivas, que descrevem o efeito do campo eletromagnético no meio material e são dadas por:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \tag{1.2a}$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \mathbf{M} \tag{1.2b}$$

sendo ε_0 a permissividade elétrica no vácuo e μ_0 a permeabilidade magnética no vácuo. **P** e **M** são, respectivamente, as polarizações elétrica e magnética. Em geral **P** é uma função de **E**, e **M** é uma função de **H,** que descrevem completamente a resposta do meio ao campo aplicado. Se pudermos escrever as equações constitutivas e encontrar a solução para o conjunto das equações de Maxwell com condições de contorno adequadas, todos os fenômenos ópticos poderão ser preditos e entendidos. Infelizmente isto raramente é possível. Contudo, usando algumas aproximações podemos entender a ocorrência de várias situações práticas [3].

Como vimos anteriormente, no regime de altas intensidades a polarização induzida tem um comportamento não-linear com a amplitude do campo elétrico. Isto é equivalente a dizer que a susceptibilidade elétrica é uma função do campo, ou seja:

$$\mathbf{P} = \chi(\mathbf{E})\mathbf{E} \tag{1.3}$$

Usualmente descrevemos esta situação de modo aproximado por uma expansão da polarização em série de potências do campo elétrico [3]:

$$\mathbf{P} = \chi^{(1)}.\mathbf{E} + \chi^{(2)}:\mathbf{EE} + \chi^{(3)}:\mathbf{EEE} + \ldots \tag{1.4}$$

onde $\chi^{(1)}$ é o tensor susceptibilidade linear e $\chi^{(2)}$,$\chi^{(3)}$, ..., $\chi^{(n)}$ são os tensores que definem o grau de não-linearidade da resposta do meio ao campo e são caracterizados pelas propriedades de simetria do meio. Este tipo de expansão é geralmente válida para meios transparentes onde a resposta não-linear é pequena.

Conhecendo-se $\chi^{(n)}$ podemos calcular, pelo menos em princípio, o efeito não-linear de n-ésima ordem através das equações de Maxwell. Na verdade, dependendo do processo de interesse, **P** pode conter apenas um número limitado de termos e a solução das equações de Maxwell fica simplificada. Por exemplo, para materiais com simetria de inversão, os termos $\chi^{(n)}$, com n par, são nulos e o termo não-linear mais importante é o $\chi^{(3)}$.

1.4 Determinação da susceptibilidade não-linear

Fisicamente $\chi^{(n)}$ está relacionado com a estrutura microscópica do meio e seu cálculo completo exige o emprego da Mecânica Quântica, via formalismo de matriz densidade [3]. Contudo, alguns modelos simples podem ser usados para ilustrar as origens das não-linearidades ópticas e algumas características de $\chi^{(n)}$. Entre estes modelos simples, os mais conhecidos são o modelo de osciladores não harmônicos e o modelo do gás de elétrons livres. Não apresentaremos aqui tais modelos, pois nos ateremos a uma discussão mais geral da susceptibilidade não-linear, partindo da teoria microscópica.

Sabemos que as susceptibilidades ópticas não-lineares são características do meio e dependem de detalhes da estrutura eletrônica e molecular deste. Lançaremos mão de cálculos de Mecânica Quântica para encontrarmos expressões para a

susceptibilidade não-linear microscópica, através de um formalismo semi-clássico onde o campo eletromagnético é tratado classicamente e o átomo como um sistema quântico. Usaremos o formalismo da matriz densidade por ser mais conveniente e certamente mais correto quando relaxações de excitações estão presentes.

Seja $|\Psi\rangle$ a função de onda de um sistema material sobre a influência de um campo eletromagnético. O operador densidade é definido como a média sobre os produtos dos vetores de estado de acordo com:

$$\rho = \overline{|\Psi><\Psi|} \tag{1.5}$$

e a polarização elétrica média é dada por:

$$<P> = \overline{<\Psi|P|\Psi>} = Tr(\rho P) \tag{1.6}$$

O significado físico da matriz densidade será discutido posteriormente. Através da definição de ρ em (1.5) e da equação de Schrödinger para $|\Psi\rangle$, podemos escrever a evolução temporal do operador matriz densidade através da equação de Liouville:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar}[H, \rho] \tag{1.7}$$

As interações dos campos eletromagnéticos com a matéria são descritas pelo Hamiltoniano H, que é composto de três partes,

$$H = H_0 + H_{int} + H_{rela} \tag{1.8}$$

onde H_0 é o Hamiltoniano do sistema não perturbado com autoestados $|n\rangle$ e energias E_n , tal que $H_0 |n\rangle = E_n |n\rangle$. H_{int} é o Hamiltoniano que descreve a interação da luz com a matéria e na aproximação de dípolo elétrico tem a forma:

$$H_{int} = -e\mathbf{r}.\mathbf{E} \tag{1.9}$$

e H_{relax} é o Hamiltoniano que descreve a interação do sistema com o "reservatório térmico" que o cerca. Este Hamiltoniano descreve as relaxações das excitações do material.

Assim, podemos re-escrever a equação de Liouville (1.7) como:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar}[H_0 + H_{int}, \rho] + \left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_{relax} \tag{1.10}$$

onde

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_{relax} = \frac{1}{i\hbar}[H_{relax}, \rho] \tag{1.11}$$

Se os autoestados $|n\rangle$ são usados como vetores de base e escrevermos $|\Psi\rangle$ como uma combinação linear de $|n\rangle$, ou seja,

$$|\Psi> = \sum_n a_n |n> \qquad \textbf{(1.12)}$$

o significado físico dos elementos da matriz ρ fica claro. Os elementos diagonais, $\rho_{nn} = \langle n|\rho|n\rangle = |a_n|^2$ representam a população média do sistema no estado $|n\rangle$. Os elementos fora da diagonal $\rho_{nm} = \langle n|\rho|m\rangle = \overline{a_n a_m^*}$ indicam que o estado do sistema tem uma mistura coerente de $|n\rangle$ e $|m\rangle$. Neste caso, se a fase relativa de a_n e a_m é aleatória (ou incoerente) então $\rho_{nm} = 0$ em média. No equilíbrio térmico $\rho_{nn}^{(0)}$ é dado pela distribuição de população térmica, por exemplo, a distribuição de Boltzman no caso de átomos ou moléculas, e $\rho_{nm}^{(0)} = 0$ para $n \neq m$.

Se conhecemos H_0, H_{int} e $(\partial\rho/\partial t)_{relax}$, a equação de Liouville (1.10), juntamente com (1.6) descrevem completamente a resposta do meio a um campo eletromagnético. Contudo, em geral não é possível combinar (1.10) e (1.6) em uma única equação que descreva a evolução temporal de $\langle \mathbf{P} \rangle$. Nesta seção consideraremos somente a resposta no estado estacionário, com $\langle \mathbf{P} \rangle$ expandido em uma série de potências de **E**. Para encontrarmos as polarizações e susceptibilidades não-lineares de várias ordens usaremos expansões perturbativas:

$$\rho = \rho^{(0)} + \rho^{(1)} + \rho^{(2)} + \ldots \qquad \textbf{(1.13)}$$

e

$$< P > = < P^{(1)} > + < P^{(2)} > + \ldots \qquad \textbf{(1.14)}$$

com

$$< P^{(n)} >= Tr(\rho^{(n)} P) \tag{1.15}$$

onde $\rho^{(0)}$ é o operador matriz densidade para sistemas no equilíbrio térmico, e assumimos que o meio não possui polarização permanente $\langle P^{(0)} \rangle = 0$. Colocando a expansão em série de ρ na expressão (1.10) e agrupando os termos de mesma ordem, com H_{int} tratado com uma perturbação de primeira ordem, temos:

$$\frac{\partial \rho^{(1)}}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar}[(H_0, \rho^{(1)}) + (H_{int}, \rho^{(0)})] + \left(\frac{\partial \rho^{(1)}}{\partial t}\right)_{relax} \tag{1.16a}$$

$$\frac{\partial \rho^{(2)}}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar}[(H_0, \rho^{(2)}) + (H_{int}, \rho^{(1)})] + \left(\frac{\partial \rho^{(2)}}{\partial t}\right)_{relax} \tag{1.16b}$$

Se o campo elétrico for decomposto em componentes de Fourier de acordo com:

$$\mathbf{E} = \frac{1}{2}\sum_j \varepsilon_j \, exp(i\vec{k}_j.\vec{r} - i\omega_j t) \tag{1.17}$$

teremos:

$$H_{int} = \sum_j H_{int}(\omega_j) \ \alpha \ \sum_j \varepsilon_j \ exp(-i\omega_j t) \qquad \textbf{(1.18)}$$

de forma que o operador $\rho^{(n)}$ também pode ser expandido em série de Fourier:

$$\rho^{(n)} = \sum_j \rho^n(\omega_j) \qquad \textbf{(1.19)}$$

com $\frac{\partial \rho^{(n)}(\omega_j)}{\partial t} = -i\omega_j \rho^{(n)}(\omega_j)$. Assim, (1.16) pode ser resolvida explicitamente para $\rho^{(n)}(\omega_j)$ em sucessivas ordens. As expressões completas para a polarização não-linear $\langle P^{(n)} \rangle$ e para a susceptibilidade não-linear $\langle \chi^{(n)} \rangle$ seguem imediatamente das expressões para $\rho^{(n)}$.

1.5 Processos não-lineares

Podemos classificar as interações não-lineares de acordo com o tipo de campo que as cria, elétrico ou magnético, se envolvem a geração de campos em novas frequências, se mudam as propriedades de propagação dos campos incidentes ou se permitem a troca de energia com o meio não-linear. A maior parte das interações ópticas observadas são produzidas por campos elétricos e são classificadas como conversão de frequência (quando há geração de uma nova onda em uma nova frequência) ou auto-ação (quando afetam a propagação da onda incidente). As interações com conversão de frequência ainda se classificam como paramétricas ou inelásticas. A primeira envolve troca de energia com o meio não-linear e a segunda não. Os efeitos de auto-ação envolvem mudanças na propagação da onda causadas

por sua própria intensidade. Estes efeitos podem alterar as distribuições espaciais ou temporais, a polarização, a absorção e a focalização das ondas incidentes. A seguir exporemos alguns processos ópticos que envolvem até o termo de terceira ordem na expansão da polarização, eq. (1.4).

1.5.1 Termo linear

O termo $\chi^{(1)}$ é responsável pelas propriedades ópticas lineares do meio, incluindo a birrefringência, o índice de refração e a absorção. A birrefringência é observada em meios anisotrópicos e está ligada ao caráter tensorial de $\chi^{(1)}$. O índice de refração linear (n_0) e a absorção linear (α) estão relacionados respectivamente, com as partes real [4] e imaginária [5] da susceptibilidade linear por:

$$n_0 = \sqrt{1 + Re\ \chi^{(1)}} \tag{1.20}$$

$$\alpha = \frac{\omega}{n_0^2 c}\ Im\ \chi^{(1)} \tag{1.21}$$

Estas propriedades constituem objeto de estudo da óptica linear. Contudo, a saturação de um processo linear é um processo não-linear descrito por termos de ordens mais altas na expansão da polarização.

1.5.2 Termo de segunda ordem

No início da década de 60 observou-se a geração do segundo harmônico (347,15 nm) da luz proveniente de um laser de rubi (694.30 nm) ao atravessar um

cristal de quartzo. Este e demais efeitos de segunda ordem são descritos pelo termo $\chi^{(2)}$ ($\omega_3=\omega_1 + \omega_2$; ω_1; ω_2). A polarização de segunda ordem associada a este termo, atua como fonte nas equações de Maxwell, originando a emissão de radiação na frequência ω_3 com intensidade proporcional a $|\chi^{(2)}|^2$. Os processos de interação não-linear de segunda ordem são observados em materiais que não possuem simetria de inversão, haja visto que as susceptibilidades de ordem par se anulam em meios com tal simetria [6].

Através do tratamento descrito na seção 1.4, pode-se encontrar que para um sistema com N moléculas independentes por unidade de volume, no estado fundamental $|g\rangle$ [7]:

$$\chi^{(2)}_{xxx}(\omega_3,\omega_1,\omega_2) = \frac{Ne^3}{2\hbar^2}\sum_{ij}\frac{x_{gi}\,x_{ij}\,x_{jg}}{\left(\omega_{ig}-\omega_1-i\Gamma_{ig}\right)^2\left(\omega_{jg}-\omega_3-i\Gamma_{ijg}\right)} + perm.(1,2,3) \qquad \textbf{(1.22)}$$

onde ω_{ig} é a separação de energia entre os estados $|i\rangle$ e $|g\rangle$, x_{ig} é o elemento de matriz de dipolo elétrico e Γ_{ig} é a taxa de relaxação entre os estados $|i\rangle$ e $|g\rangle$. A permutação dos índices correspondem às diferentes ordens em que os fótons ω_1 e ω_2 são destruidos e o fóton ω_3 é emitido. Da expressão acima podemos notar que podem ocorrer ressonâncias em $\chi^{(2)}$ para valores de ω_1 , ω_2 e ω_3 que anulem as partes reais de algum dos denominadores. Neste caso, $\chi^{(2)}$ crescerá, dando origem a um efeito denominado "acentuação ressonante por um fóton". Nem sempre é conveniente explorar este processo, pois aliados à ressonância, podem ocorrer efeitos que

perturbem o processo de geração, tais como o possível aquecimento do cristal devido à absorção do feixe incidente.

Como o campo eletromagnético possui componentes de frequências positivas e negativas, podemos investigar o comportamento de $\chi^{(2)}$ para diferentes combinações de ω_1 e ω_2. A Tabela 1.1 indica algumas combinações de interesse.

Tabela 1.1: Efeitos não-lineares descritos por $\chi^{(2)}$

Processos associados a $\chi^{(2)}$	**Possíveis combinações de ω_1 e ω_2**
Geração de soma de frequências	ω_1 , ω_2 , $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$
Geração de Segundo harmônico	$\omega_1 = \omega_2 = \omega$, e $\omega_3 = 2\omega$
Mistura paramétrica	ω_1 , $-\omega_2$, $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$
Retificação óptica	$\omega_1 = -\omega_2 = \omega$, $\omega_3 = 0$
Efeito Pockels	$\omega_1 = 0$, $\omega_3 = \omega_2 = \omega$

É importante mencionar que o acoplamento entre três modos eletromagnéticos através de $\chi^{(2)}$, forma a base para a descrição de dispositivos tais como osciladores paramétricos.

1.5.3 Termo de terceira ordem

Os efeitos de terceira ordem são descritos pelos termos $\chi^{(3)}$ ($\omega_4=\omega_1 + \omega_2 + \omega_3$; ω_1; ω_2; ω_3). Nos meios onde há simetria de inversão, as susceptibilidades de ordem par são nulas e portanto $\chi^{(3)}$ descreve a não-linearidade de ordem mais baixa. A

polarização cúbica associada a $\chi^{(3)}$ atuará como fonte nas equações de Maxwell. A susceptibilidade $\chi^{(3)}$, calculada pelo tratamento descrito na seção 1.4, tem a forma [7]:

$$\chi^{(3)}_{xxxx}(\omega_4,\omega_1,\omega_2,\omega_3) = \frac{Ne^4}{4\hbar^3}\sum_{lmn}\frac{x_{gl}\,x_{lm}\,x_{mn}\,x_{ng}}{D(\omega_1)\,D(\omega_1+\omega_2)\,D(\omega_4)} + \ 47\ termos\ análogos \quad \textbf{(1.23)}$$

onde,

$$D(\omega_1) = \omega_{lg} - \omega_1 - i\Gamma_{lg} \quad \textbf{(1.24)}$$

$$D(\omega_1+\omega_2) = \omega_{mg} - \omega_1 - \omega_2 - i\Gamma_{mg} \quad \textbf{(1.25)}$$

$$D(\omega_4) = \omega_{ng} - \omega_4 - i\Gamma_{ng} \quad \textbf{(1.26)}$$

Neste caso, além das ressonâncias associadas a ω_1, ω_2, ω_3 e ω_4 existem também ressonâncias associadas a $\omega_i + \omega_j$ (i,j = 1,2,3). Em geral, incidindo-se sobre um meio material três ondas com frequências ω_1 , ω_2 e ω_3 obtém-se geração na frequência ω_4. Para situações onde ocorrem ressonâncias em algums dos denominadores, $D(\omega_i \pm \omega_j)$ ou $D(\omega_i)$, a parte ressonante de $\chi^{(3)}$ destaca-se sobre os termos restantes que são relativamente pequenos, o que possibilita o estudo das excitações associadas a tais ressonâncias intermediárias. Uma grande variedade de

efeitos pode ser prevista a partir da expansão explícita de $\chi^{(3)}$, mediante a escolha de valores adequados para as frequências dos campos eletromagnéticos.

Em geral a descrição completa de $\chi^{(3)}$ requer o conhecimento de 81 elementos tensoriais, porém, devido a propriedades de simetria da susceptibilidade, o número de elementos independentes pode ser reduzido consideravelmente.

A Tabela 1.2 indica alguns efeitos associados a $\chi^{(3)}$.

Tabela 1.2: Efeitos não-lineares descritos por $\chi^{(3)}$

Processos associados a $\chi^{(3)}$	Possíveis combinações de ω_1, ω_2 e ω_3
Geração de soma de frequências	ω_1, ω_2, ω_3, $\omega_4 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$
Geração de Terceiro harmônico	$\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \omega$, e $\omega_4 = 3\omega$
Absorção de dois fótons	$\omega_1 = -\omega_3$, $\omega_2 = \omega$, $\omega_4 = \omega$
Efeito Raman estimulado	$\omega_1 \neq \omega_2 \neq \omega_3$, $\omega_1 - \omega_2 = \omega_{mg}$
Efeito Kerr	$\omega_1 = \omega_2 = -\omega_3 = \omega$, $\omega_4 = \omega$

Os processos paramétricos associados a $\chi^{(4)}$, $\chi^{(5)}$, etc, são difíceis de serem observados em sólidos e líquidos, pois normalmente requerem intensidades de campo muito altas e usualmente próximas do limite de rigidez dielétrica dos sólidos e líquidos. Evidentemente, cada material tem certos limites característicos e as intensidades de luz não podem exceder certos limiares sem que ocorra a formação de plasma. Neste limite, a expansão representada na eq. (1.4) deixa de ser válida,

tornando-se necessário o uso de expressões para seções de choque de absorção, obtidas de teorias não perturbativas.

1.6 Não-linearidades ópticas de terceira ordem

1.6.1 Introdução

Nesta seção apresentaremos com mais detalhes apenas alguns fenômenos relacionados à susceptibilidade de terceira ordem, já que estes fenômenos estão diretamente relacionados aos índices de refração e absorção não-linear de materiais centro simétricos, bem como à técnica que usamos para determiná-los (varredura z). Vamos supor apenas um campo de frequência ω incidente ($\omega_1=\omega_2=\omega_3=\omega$).

Em um meio centro simétrico o termo não-linear de segunda ordem está ausente pois a polarização deve trocar de sinal quando se inverte o campo elétrico. Assim, a não-linearidade dominante é a de terceira ordem, dada por:

$$P_{NL} = \chi^{(3)} E^3 \qquad \textbf{(1.27)}$$

cujo comportamento em função do campo elétrico encontra-se mostrado na Fig. 1.1. Este tipo de material é chamado **meio Kerr**. Ele responde a campos ópticos com geração de terceiro harmônico e soma ou diferença de frequências, quando temos mais do que uma frequência envolvida [8].

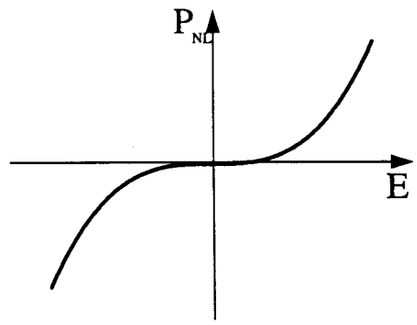


Figura 1.1 - Não-Linearidade de Terceira Ordem

1.6.2 Geração de terceiro harmônico e auto-modulação de fase

1.6.2.1 Geração de terceiro harmônico

De acordo com (1.27), a resposta de um meio não-linear de terceira ordem a um campo óptico monocromático $E(t) = Re\{E(\omega)\, e^{i\omega t}\}$ é uma polarização não-linear $P_{NL}(t)$ contendo uma componente na frequência ω e outra na frequência 3ω:

$$P_{NL}(\omega) = \frac{3}{4}\chi^{(3)}|E(\omega)|^2 E(\omega) \qquad \textbf{(1.28)}$$

$$P_{NL}(3\omega) = \frac{1}{4}\chi^{(3)}E^3(\omega) \qquad \textbf{(1.29)}$$

A presença de uma componente de polarização na frequência 3ω indica que ocorre a geração de luz no terceiro harmônico [8]. Contudo, na maioria dos casos a eficiência da conversão de energia é muito baixa.

1.6.2.2 Efeito Kerr óptico

A componente de polarização na frequência ω em (1.28), corresponde a um pequeno incremento na susceptibilidade $\Delta\chi$ na frequência ω dada por:

$$\varepsilon_0 \Delta\chi = \frac{P_{NL}}{E(\omega)} = \frac{3}{4}\chi^{(3)}|E(\omega)|^2 = \frac{3}{2}\frac{\chi^{(3)}}{n\varepsilon_0 c} I \qquad \textbf{(1.30)}$$

onde $I = \frac{|E(\omega)|^2}{2} n\varepsilon_0 c$ é a intensidade da onda inicial.

Como $n^2 = 1 + \chi$, isto equivale a um incremento no índice de refração $\Delta n = \frac{\partial n}{\partial \chi}\Delta\chi = \frac{\Delta\chi}{2n}$ tal que:

$$\Delta n = \frac{3}{4}\frac{\chi^{(3)}}{n^2 \varepsilon_0^2 c} I = n_2 I \qquad \textbf{(1.31)}$$

Assim a mudança no índice de refração é proporcional à intensidade óptica. O índice de refração total é, portanto, uma função linear da intensidade de acordo com:

$$n(I) = n + n_2 I \qquad \textbf{(1.32)}$$

onde

$$n_2 = \frac{3}{4} \frac{\chi^{(3)}}{n^2 \varepsilon_0 \, c} \tag{1.33}$$

Este efeito é conhecido como efeito Kerr óptico devido a sua similaridade com o efeito Kerr eletro-óptico (onde Δn é proporcional ao quadrado do campo elétrico aplicado). O efeito Kerr óptico é um efeito auto-induzido no qual a velocidade de fase da onda depende da própria intensidade da onda. A ordem de magnitude do coeficiente n_2 (em cm^2/KW) é de 10^{-16} a 10^{-14} em vidros, 10^{-17} a 10^{-7} em vidros dopados, 10^{-10} a 10^{-8} em materiais orgânicos e 10^{-10} a 10^{-2} em semicondutores. Ele é sensível ao comprimento de onda e depende da polarização [8].

1.6.2.3 Auto modulação de fase

Como resultado do efeito Kerr óptico, uma onda viajando num meio não-linear de terceira ordem sofre uma auto modulação de fase. A diferença de fase adquirida por um feixe de potência P e secção reta A, viajando uma distância L em um meio, é $\phi = \frac{2\pi \; n(I)L}{\lambda_0} = 2\pi(n + n_2 \frac{P}{A}) \frac{L}{\lambda_0}$, então ele é alterado por

$$\Delta\phi = 2\pi \; n_2 \frac{L}{\lambda_0 A} P \tag{1.34}$$

que é proporcional à potência P. A auto modulação é usada em aplicações onde luz controla luz. Para maximizar o efeito, L deve ser grande e A pequeno. Estas

condições são conseguidas em guias de onda ópticos. A potência na qual $\Delta\phi=\pi$ é conseguida é $P_\pi = \frac{\lambda_0 A}{2Ln_2}$. Materiais com grandes n_2 podem ser usados em guias da ordem de centímetros para conseguir uma mudança de fase da ordem de π com poucos mW de potência [8].

1.6.2.4 Auto focalização

Outro efeito interessante associado à auto-modulação de fase é a auto-focalização. Se um feixe intenso é transmitido através de um fino pedaço de material não-linear que exibe efeito Kerr óptico, como ilustrado na Fig. 1.2, o índice de refração muda de acordo com o padrão de intensidade do plano transversal à propagação.

Como já visto, o efeito Kerr é caracterizado por um índice de refração dependente da intensidade

$$n = n_0 + n_2 I \tag{1.35}$$

onde n_0 e n_2 são, respectivamente, os índices linear e não-linear de refração do meio. Esta dependência do índice de refração com a intensidade é responsável pela auto-focalização do feixe, quando este possui um perfil transversal não uniforme de intensidade. Ao se propagar na direção z, por exemplo, um feixe com um dado perfil transversal (x,y) de intensidade, produz uma variação transversal correspondente no índice de refração. Se o feixe tem sua maior intensidade no centro, por exemplo, a máxima mudança no índice de refração será também no centro. O meio age como um

classificador de índices de refração que dá para a onda um deslocamento de fase não uniforme, causando assim uma curvatura na frente de onda. Sob certas condições o meio pode agir como uma lente de distância focal dependente da potência. Então este fenômeno pode ser imaginado como uma lente induzida no material, que provoca a focalização do feixe.

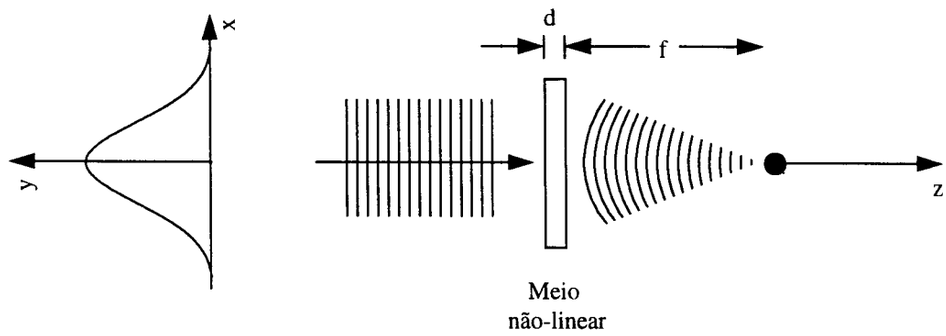


Figura 1.2 - Um meio não-linear de terceira ordem age como uma lente cujo foco depende da intensidade.

Para um feixe de perfil Gaussiano, por exemplo, um meio com $n_2 > 0$, induz uma lente positiva, o que acarreta uma auto-focalização do feixe. Para um material com $n_2 < 0$, ocorre a auto-defocalização. Contudo, um feixe de seção reta finita também pode difratar. Somente quando o efeito de auto-focalização for maior do que o de difração o feixe auto-focalizará. Assim, a difração do feixe tende a compensar a auto-focalização, sendo possível que para campos suficientemente intensos, os dois efeitos se anulem e a onda se propague no meio sem se espalhar. Este fenômeno é denominado auto-aprisionamento ("self - trapping") [3].

1.7 Efeitos de saturação da não-linearidade

Estudaremos um meio não magnético livre de cargas e correntes $\rho=J=0$. Assim, podemos simplicar as equações de Maxwell, escrevendo uma única equação de onda:

$$\nabla^2\mathbf{E} - \mu_0\varepsilon_0 \frac{\partial^2\mathbf{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2\mathbf{P}}{\partial t^2} \tag{1.36}$$

Estamos interessados no caso degenerado (todas as ondas com mesmo ω), cristais com simetria de inversão ($\chi^{(2n)}=0$) e isotrópicos. Lembrando que $I = \frac{cn\varepsilon_0}{2} EE^*$ e usando as considerações acima podemos reescrever a expressão para a polarização (1.4) como:

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \left[\chi^{(1)} + \left(\frac{2}{cn\varepsilon_0}\right)\chi^{(3)} I + \left(\frac{2}{cn\varepsilon_0}\right)^2 \chi^{(5)} I^2 + \ldots + \left(\frac{2}{cn\varepsilon_0}\right)^m \chi^{(2m+1)} I^m \right]\mathbf{E} \tag{1.37}$$

Esta expansão é boa somente se $\chi^{(n)} \langle\langle \chi^{(n+1)}$ o que acontece sempre que o laser está longe das transições eletrônicas. A substituição de (1.37) em (1.36) resulta em:

$$\nabla^2\mathbf{E} - \mu_0\varepsilon_0\left(1+\chi^{(1)}\right)\frac{\partial^2\mathbf{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2\mathbf{P}^{(NL)}}{\partial t^2} \tag{1.38}$$

onde introduzimos a polarização não-linear como :

$$\mathbf{P}^{NL} = \varepsilon_0 \chi^{(NL)} \mathbf{E} = \varepsilon_0 \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{2}{cn\varepsilon_0} \right)^n \chi^{(2n+1)} I^n \, \mathbf{E} \qquad \textbf{(1.39)}$$

A equação (1.38) mostra a evolução do campo elétrico na presença de uma polarização não-linear. Na ausência desta polarização, (1.39) se reduz à equação de onda linear. Se existirem várias ondas incidindo simultâneamente no meio, só haverá influência mútua entre elas resultando na geração de uma nova onda, se houver um acoplamento entre as ondas incidentes, causado por uma interação que cria uma polarização não-linear.

Nos absorvedores saturáveis, os efeitos não-lineares são gerados pela população de estados excitados. Para entendermos como o crescimento de população de um estado origina $\chi^{(NL)}$, consideremos um meio que pode ser representado por um sistema de dois níveis. Sendo χ_g a susceptibilidade do sistema se todos os átomos estiverem no estado fundamental e χ_e a susceptibilidade se todos os átomos estiverem no estado excitado, então a susceptibilidade total do sistema é $\chi = n_g \chi_g + n_e \chi_e$, onde $n_g = N_g / N_0$ e $n_e = N_e / N_0$ denotam as populações relativas dos estados fundamental e excitado, respectivamente, N_g e N_e são as populações do estado fundamental e excitado e $N_0 = N_g + N_e$ é o número total de átomos do sistema. Como $n_g + n_e = 1$ temos:

$$\chi = \chi_g + n_e (\chi_e - \chi_g) \qquad \textbf{(1.40)}$$

onde, no regime estacionário, para um sistema de três níveis (ver apêndice A),

$$n_e = \frac{\frac{I}{I_S}}{1 + \frac{I}{I_S}} \tag{1.41}$$

com I_s indicando a intensidade de saturação do meio.

Lembrando que a susceptibilidade está relacionada ao índice de refração total do meio pela relação:

$$n = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}} = \sqrt{1 + \chi_g + n_e\left(\chi_e - \chi_g\right)}, \tag{1.42}$$

e definindo:

$$\Delta\chi = \frac{\left(\chi_e - \chi_g\right)}{I_s} \tag{1.43}$$

pode-se mostrar pela expansão da eq. (1.42) para $n_2 I << n_0$ que

$$n = n_0 + \frac{n_2 I}{1 + \frac{I}{I_s}} \tag{1.44}$$

onde,

$$n_2 = \frac{\left(\chi_e - \chi_g\right)}{2n_0} \tag{1.45}$$

Da eq. (1.45) podemos ver que a existência de um índice de refração está vinculada à diferença de susceptibilidade entre os estados excitado e fundamental. Assim podemos definir $\chi^{(NL)} = \chi_e - \chi_g$.

Se trabalharmos apenas com feixes de pequenas divergências angulares e meios onde o índice de refração não varie apreciavelmente na direção transversal, podemos escrever a intensidade de um feixe Gaussiano de cintura ω e intensidade de pico I_0 como:

$$I = I_0 e^{-(2r^2/\omega^2)} \approx I_0\left(1 - \frac{2r^2}{\omega^2}\right) \qquad \textbf{(1.46)}$$

Considerando $E(z,t)\ \alpha\ \varepsilon(z)e^{-i\omega t}$, substituindo (1.39) e (1.46) em (1.38) e levando em conta que $n_2 I < n_0$, temos

$$\nabla^2\mathbf{E} + k^2\left(1 - \frac{4n_2 I_0}{n_0\omega_0^2}r^2\right)\mathbf{E} = 0 \qquad \textbf{(1.47)}$$

que é a equação de Helmholtz para um meio tipo lente com índice de refração dado por [5]:

$$n^2(r) = n_0^2\left(1 - \frac{4n_2 I_0}{n_0\omega_0^2}r^2\right) \qquad \textbf{(1.48)}$$

Sabendo que o deslocamento de fase de uma onda, que se propaga num meio de índice de refração n com espessura dz é $(2\pi\ dz\ /\ \lambda)n$, um meio fino com índice de refração dado por (1.48) atuará como uma lente fina, introduzindo um deslocamento de fase proporcional a r^2 .

1.8 Redução à forma SVEA("Slowly Varying Envelope Aproximation")

Devido à complexidade na manipulação de equações de onda não-lineares de segunda ordem, geralmente as reduzimos a equações mais simples, de primeira ordem [9]. Esta redução somente é válida quando as características da onda eletromagnética (amplitude e fase) variam muito pouco num período óptico. Com esta aproximação de "variação lenta", usaremos o símbolo ε para denotar o valor médio do campo elétrico num período óptico. Para desenvolvermos uma expressão de primeira ordem, supomos ondas planas,

$$E(z,t) = \frac{1}{2}\varepsilon(z)e^{i(kz-\omega t)} + c.c \qquad \textbf{(1.49)}$$

onde $\varepsilon(z)$ é a amplitude da onda que se propaga ao longo da direção **z,** com frequência ω, vetor de onda $k=2\pi n_0/\lambda$, onde λ é o comprimento de onda no vácuo e n_0 o índice de refração linear do meio. Então escrevemos a polarização não-linear num modo especial, escolhendo a porção da polarização não-linear (denominada de fase casada) cuja função de modulação se propaga com mesmo k e ω que a função de modulação do campo elétrico

$$P^{(NL)} = \frac{1}{2} P(z,t) e^{\pm i(\omega t - kz)} + c.c + \quad outros\ termos \tag{1.50}$$

Os outros termos da equação (1.50) são negligenciados pois correspondem a outras frequências de modulação ou outros vetores de onda que não se acoplam ao campo elétrico particular que estamos assumindo. Usando a aproximação de variação lenta

$$\left| k^2 \varepsilon \right| >> \left| k \frac{\partial \varepsilon}{\partial z} \right| >> \left| \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial z^2} \right| \tag{1.51}$$

ou equivalentemente,

$$\left| \omega^2 \varepsilon \right| >> \left| \omega \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} \right| >> \left| \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial t^2} \right| \tag{1.52}$$

e substituindo (1.49) e (1.50) em (1.36), obtemos uma equação que multiplicada por $e^{\pm i(\omega - kz)}$ e integrada num período óptico fornece:

$$\left(\frac{\partial}{\partial z} + \sqrt{\mu_0 \varepsilon} \frac{\partial}{\partial t} \right) \varepsilon = \mp i \frac{\omega}{2} \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon}} P \tag{1.53}$$

Esta é a equação de SVEA para uma onda plana viajando na direção z. Podemos generalizar esta discussão para incluir o caso onde várias ondas estão

presentes, fazendo-se a decomposição do campo elétrico num número finito de ondas planas,

$$E(r,t)=\frac{1}{2}\sum_{i}\varepsilon(r,t)e^{\pm i(w_i t-\vec{k}_i.\vec{r})} + c.c \qquad \textbf{(1.54)}$$

Analogamente, a polarização não-linear será escrita como:

$$P^{(NL)}=\frac{1}{2}\sum_{i}\mathbf{P}_i(r,t)\,e^{\pm i(\omega_i t-k_i\cdot r} + c.c + \textit{outros termos} \qquad \textbf{(1.55)}$$

Ao generalizarmos a polarização não-linear, devemos separar os termos que acoplam as ondas na equação (1.54). Os resultados de SVEA, quando generalizados ao longo de cada direção de propagação, devem ser independentemente aplicados para cada subscrito **i**. O desenvolvimento de uma onda modulada numa dada frequência e num dado vetor k, é determinado apenas pela polarização não-linear que tem uma modulação na mesma frequência e tem o mesmo k.

No próximo capítulo descreveremos a técnica de varredura-z e suas principais extensões.

1.9 Referências

[1] P.A. Fraken, A. E. Hill, C. W. Peters and G. Weinreich. Phys. Rev. Lett. **7**,118 (1961)

[2] Grant R. Fowles *"Introduction to Modern Optics"*, New York: Holt, Rinehart (1989)

[3] Y. R. Shen, *"The Principles of Nonlinear Optics"*, John Wiley & Sons Inc. (1984)

[4] G. C. Baldwin, *"An Introduction to Nonlinear Optics"*, Plenum Press (1969)

[5] A. Yariv, *"Quantum Electronics"*, John Wiley & Sons, 2nd edition (1975)

[6] D. L. Mills, *"Nonlinear Optics"* , Springer-Verlag (1991)

[7] Cid B. Araújo, " *Óptica Não-Linear"*, IV Escola de Verão Jorge André Swieca, UNICAMP (1994)

[8] B. E. A. Saleh, and M. C. Teich, *"Fundamentals of Photonics"*, John Wiley & Sons (1991)

[9] A. Yariv and R. A. Fisher, *"Optical Phase Conjugation"*, edited by R. A. Fhiser, Academic Press (1983)

Capítulo II

A técnica de varredura-z

2.1 Introdução

Várias técnicas têm sido usadas para a medida do índice de refração não-linear. Entre elas temos: interferometria não-linear [1], mistura de quatro ondas degeneradas [2], mistura de duas ondas quase degeneradas [3], rotação elíptica [4] e medidas de distorção do feixe [5]. Os três primeiros métodos denominados interferometria não-linear e mistura de ondas, são técnicas potencialmente sensíveis, mas requerem um aparato experimental complexo. Por outro lado, medidas de distorção de feixe são relativamente insensíveis e requerem uma análise detalhada da propagação da onda.

Em 1989 Sheik-Bahae *et al.* [6] desenvolveram um método para determinar o sinal e a magnitude do índice de refração não-linear. Esta técnica, denominada de varredura-z ("Z-scan"), está baseada em princípios de distorção espacial do feixe e oferece tanto sensibilidade quanto simplicidade experimental. Uma de suas principais características é permitir que se estime o índice de refração não-linear através de uma

relação simples entre a variação da transmitância observada e a distorção de fase induzida, sem a necessidade de ajustes teóricos detalhados.

Num experimento de varredura-z, o que se mede é a potência transmitida através de uma abertura de raio r_a, quando um feixe gaussiano focalizado atravessa uma amostra que se move ao longo do seu eixo de propagação. Para a eliminação de efeitos lineares, a potência transmitida para a amostra numa dada posição z, é dividida pela potência transmitida quando a amostra está distante do foco, onde os efeitos não-lineares não estão presentes. Tal quantidade é denominada transmitância normalizada $T(z)=P(z)/P(z_\infty)$. Assim, o resultado observado, é uma curva da transmitância normalizada em função da posição z da amostra.

2.2 Técnica de varredura-z

O aparato experimental da técnica de varredura-z é mostrado na Fig.(2.1). Usando um feixe de laser gaussiano com foco estreito, mede-se a transmitância de um meio não-linear, através de uma abertura finita colocada no campo distante como função da posição z da amostra, medida com respeito ao plano focal.

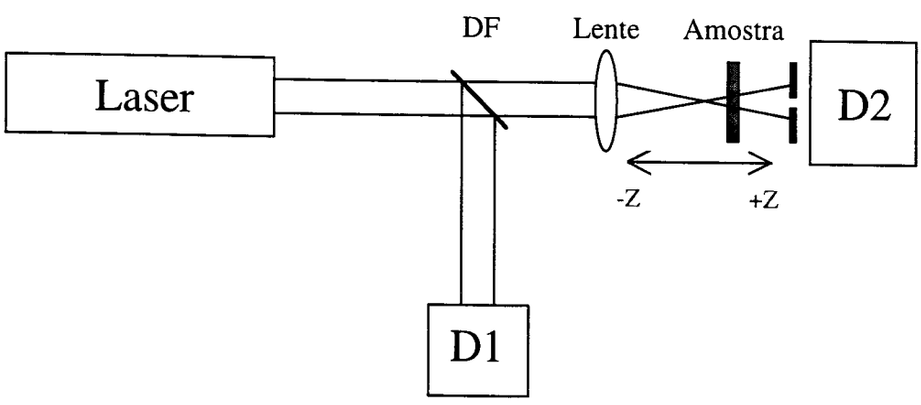


Figura 2.1 - Arranjo experimental da varredura-z. DF:Divisor de Feixe,(D1 e D2):Detetores

Consideremos um meio tipo Kerr, com índice de refração não-linear $n_2 > 0$, que inicialmente está distante do foco (- z). Nesta posição a intensidade do feixe é baixa e ocorre uma refração não-linear negligenciável e então T(z) = 1. Movendo a amostra em direção ao foco, o aumento da intensidade provoca um aumento no efeito de auto-modulação de fase, e assim o efeito de lente induzida na amostra torna-se importante. Uma lente convergente ($n_2 > 0$) colocada antes do plano focal (-z), tende a aumentar a difração do feixe e a transmitância na abertura é reduzida, como mostra a Fig. 2.2a. Com a amostra no lado positivo (+z) do foco, o efeito de lente colima o feixe e faz com que a transmitância na abertura aumente como se vê na Fig. 2.2b. Quando a amostra encontra-se muito próxima ao foco (z = 0) é como se colocássemos uma lente fina no foco, o que resulta numa mudança mínima no padrão observado no campo distante. Para finalizar a varredura, a amostra é levada muito distante do foco e a transmitância retorna ao valor linear original.

Um mínimo de transmitância pré-focal (pico), seguida por um máximo de transmitância pós-focal (vale) mostrado na Fig. 2.2c, é conhecida como assinatura "Z-scan" de uma não-linearidade refrativa positiva. Não-linearidades negativas ($n_2<0$) induzem lentes divergentes e o comportamento é completamente análogo ao anterior, fornecendo uma configuração pico-vale invertida. Este fato é um dos grandes méritos da técnica de "Z-scan", pois o sinal da não-linearidade é imediatamente encontrado a partir do resultado. Veremos posteriormente que a magnitude da não-linearidade também pode ser encontrada de maneira bastante simples.

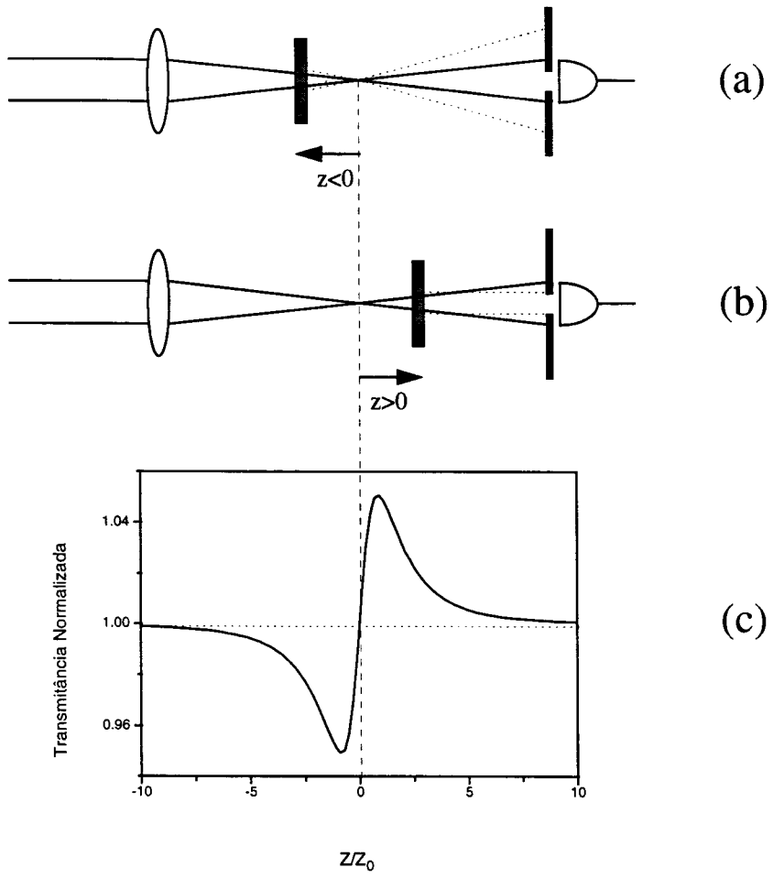


Figura 2.2 - Efeito lente na técnica de varredura-z para o caso $n_2 > 0$. Quando a amostra está antes do foco Fig.1(a) o feixe aparece mais expandido na posição do diafragma. Quando está após o foco (Fig. 2.2b), o feixe tende a ser colimado. Na Fig. 2.2c mostramos a transmitância normalizada T(z) em função da posição da amostra ao longo do eixo Z.

Durante toda a medida o detector D_2 mede os efeitos lineares, não-lineares e as flutuações do laser, enquanto o detector D_1 mede apenas as flutuações do laser. Assim a divisão D_2/D_1 procura eliminar as flutuações do laser.

No fenômeno anteriormente descrito, devemos alertar que consideramos somente não-linearidades refrativas, assumindo que não-linearidades absorcivas não estão presentes. A sensibilidade da técnica à refração não-linear deve-se inteiramente

à abertura e sua remoção elimina o efeito. Contudo, com a remoção da abertura, a técnica de "Z-scan" ainda será sensível à absorção não-linear. Desta forma, o coeficiente da absorção não-linear pode ser extraído em um experimento sem a abertura. Pode-se então, num experimento de "Z-scan", determinar separadamente a absorção e a refração não-linear.

A técnica de "Z-scan" é um método simples para medirmos mudanças de fase do campo elétrico da luz. No campo distante, a transmitância do diafragma é uma medida direta da redistribuição de intensidade induzida pela não-linearidade. Porém, tal redistribuição é devida à mudança de fase induzida no campo próximo, ou seja, na amostra que está próxima ao foco. Assim, podemos concluir, que há uma limitação à sensibilidade intrínseca à técnica de "Z-scan" em relação a outras técnicas onde a amostra permanece fixa, pois todas as amostras possuem inomogeneidades em sevolume e irregularidades nas suas superfícies que mudam a fase da frente de onda de maneira independente da intensidade à medida que a amostra desloca-se (efeitos lineares). Se tais efeitos são pequenos podemos sempre subtraí-los das medidas; porém se são grandes, podem alterar o perfil gaussiano de feixe dentro da amostra e a interpretação da medida torna-se inviável.

Nas próximas seções desenvolveremos uma análise quantitativa que permite determinar o valor de n_2 a partir das medidas experimentais.

2.3 Refração não-linear

Nesta seção discutimos os aspectos teóricos usados na análise dos resultados obtidos em uma medida de varredura-z. Examinaremos não-linearidades cúbicas onde o índice de refração n é expresso em termos do índice não-linear n_2 (m^2/W),

através da eq.(2.25). Um feixe Gaussiano no modo TEM_{00} deslocando-se na direção +z, incidindo na amostra numa posição z, pode ser escrito como:

$$E(z,r,t) = E_0(t)\frac{\omega_0}{\omega(z)}exp\left[\frac{-r^2}{\omega^2(z)} - \frac{ikr^2}{2R(z)}\right]e^{-i\phi(z,t)} \qquad \textbf{(2.1)}$$

onde

$$\omega^2(z) = \omega_0^{\,2}\left(1 + z^2 / z_0^{\,2}\right) \qquad \textbf{(2.2)}$$

é o raio do feixe

$$R(z) = z\left(1 + z_0^{\,2} / z^2\right) \qquad \textbf{(2.3)}$$

é o raio de curvatura da frente de onda; ω_0 é conhecido como raio mínimo do feixe, $z_0 = k\omega_0^2/2$ é o parâmetro de Rayleigh do feixe, $k=2\pi/\lambda$ e $E_0(t)$ representa o campo elétrico no foco. O termo $e^{-i\phi(z,t)}$ contém todas as variações de fase radialmente uniformes. A intensidade do feixe Gaussiano é dada por:

$$I(z,r) = \frac{1}{2}n_0\varepsilon_0 c\left|E(z,r)\right|^2 = \frac{\omega_0^{\,2}}{\omega^2(z)}I_0\, exp\left[\frac{-2r^2}{\omega^2(z)}\right] \qquad \textbf{(2.4)}$$

onde I_0 é a intensidade no foco (z = r = 0).

Se a espessura da amostra é suficientemente pequena de modo que, mudanças no diâmetro do feixe dentro da amostra devido à difração ou refração não-linear possam ser desprezadas, o meio é considerado fino, ou seja, $L < z_0$. Estas suposições simplificam o problema de modo que a amplitude e a fase do campo elétrico como função de z', são governadas no regime de SVEA (ver Apêndice B) por:

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha(I)I \tag{2.5}$$

$$\frac{d\Delta\phi}{dz'} = \Delta n(I)k \tag{2.6}$$

onde z' é a coordenada de propagação dentro da amostra e $\alpha(I)$ inclui os termos de absorção linear e não-linear. No caso de não-linearidades cúbicas, desprezando termos de absorção, esse sistema pode ser resolvido e fornece a seguinte mudança de fase $\Delta\phi$ na saída da amostra:

$$\Delta\phi(z,r,t) = \Delta\phi_0(z,t)exp\left[\frac{-2r^2}{\omega^2(z)}\right] \tag{2.7}$$

com

$$\Delta\phi_0(z,t) = \frac{\Delta\Phi_0(t)}{1 + z^2 / z_0^{\,2}} \tag{2.8}$$

e

$$\Delta\Phi_0(t) = kn_2 I_0(t) L_{eff} \tag{2.9}$$

onde $L_{eff} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha$, α representa a absorção linear do meio e $I_0(t)$ é a irradiância no foco (z = r = 0). O campo no plano de saída da amostra E_s, que contém a distorção de fase não-linear pode ser escrito como:

$$E_s(z,r,t) = E(z,r,t)e^{-\alpha L/2} e^{i\Delta\phi(z,r,t)} \tag{2.10}$$

Para obtermos o padrão do feixe no campo distante no plano da abertura, utilizamos o método de decomposição Gaussiana [8], no qual decompomos o campo elétrico complexo no plano de saída da amostra como uma soma de feixes Gaussianos, através de uma expansão em série de Taylor da fase não-linear:

$$e^{\Delta\phi(z,r,t)} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\phi_0(z,t)]^m}{m!} exp\left[\frac{-2mr^2}{\omega^2(z)}\right] \tag{2.11}$$

Podemos assim, encontrar o campo no plano da abertura E_a, fazendo a propagação de cada feixe gaussiano isoladamente através da Lei ABCD [9] e reconstruindo o campo na abertura através da recombinação dos campos isolados. Assim o campo na abertura vale:

$$E_a(r,t) = E(z,r=0,t)e^{-\alpha L/2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\phi_0(z,t)]^m}{m!} \frac{\omega_{m0}}{\omega_m} exp\left[\frac{-r^2}{\omega_m{}^2} - \frac{ikr^2}{2R_m} + i\theta_m\right] \tag{2.12}$$

onde d é a distância da amostra até a abertura e

$$\omega_m^2 = \omega_{m0}^2 \left[g^2 + \frac{d^2}{d_m^2} \right] \tag{2.13}$$

$$R_m = d \left[1 - \frac{g}{g^2 + d^2 / d_m^2} \right] \tag{2.14}$$

$$\theta_m = tan^{-1} \left[\frac{d / d_m}{g} \right] \tag{2.15}$$

$$g = 1 + \frac{d}{R(z)} \tag{2.16}$$

$$\omega_{m0}^2 = \frac{\omega^2(z)}{2m+1} \tag{2.17}$$

$$d_m = \frac{k\omega_{m0}^2}{2} \tag{2.18}$$

A transmitância normalizada T(z) pode ser obtida através de:

$$T(z)=\frac{\int_0^{ra}\left|E_a(\Delta\phi_0,z,r,t)\right|^2 r\,dr}{S\int_0^{\infty}\left|E_a(0,z,r,t)\right|^2 r\,dr} \qquad \textbf{(2.19)}$$

onde r_a é o raio de abertura, $S=1-\exp[-2r^2/\omega_0^2]$ é a transmitância linear da abertura e ω_a representa o raio do feixe na abertura no regime linear.

Para um dado $\Delta\Phi_0$, a magnitude e forma de T(z) não dependem do comprimento de onda ou geometria desde que a condição, de que o plano da abertura esteja no campo distante ($d >> z_0$), seja satisfeita. O tamanho da abertura S é um parâmetro importante. Aumentos nesta abertura diminuem a sensibilidade devido à redução das variações em T(z). Esta diminuição da sensibilidade é mais marcante no pico, onde ocorre o estreitamento do feixe. O efeito desaparece para uma abertura muito grande ou na ausência de abertura onde S =1 e T(z) = 1 para todo z e $\Delta\Phi_0$, se nenhuma absorção não-linear existe.

Para valores pequenos de $|\Delta\Phi_0|$, o pico e o vale ocorrem na mesma distância em relação ao foco e para não-linearidades cúbicas vale $\cong 0.86z_0$. Desta forma, denominando a distância entre o pico e o vale de Δz_{pv} temos:

$$\Delta z_{pv} = 1.7 z_0 \qquad \textbf{(2.20)}$$

Uma grandeza facilmente medida num experimento de varredura-z é Δ_{Tpv}, que é definido como a diferença entre a transmitância normalizada no pico e no vale. A variação desta quantidade em função de $|\Delta\Phi_0|$ para várias aberturas S, exibe uma relação linear do tipo:

$$\Delta T_{pv} = 0.406(1-S)^{0.25}|\Delta\Phi_0| \quad para \quad |\Delta\Phi_0| \leq \pi \qquad \textbf{(2.21)}$$

que está apresentada na Fig. 2.3 para diferentes valores de S.

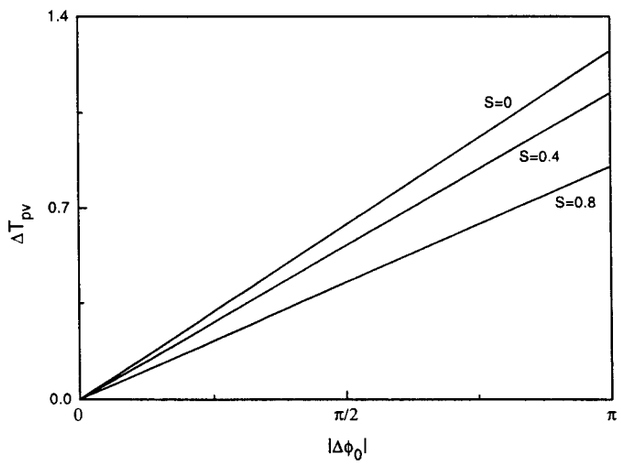


Figura 2.3 - Gráfico ΔT_{pv} versus $\Delta\Phi_0$. A sensibilidade indicada pela inclinação das curvas, decresce com o aumento da transmitância.

Desta forma, usando a eq.(2.9) com $I_0=2P/\pi\omega_0^2$ podemos encontrar o valor de n_2 com uma precisão de ± 2%, sem a necessidade de efetuar ajustes teóricos detalhados. Além disso, pode-se notar que tal técnica possui alta sensibilidade, pois se o sistema experimental for capaz de resolver mudanças de 1% na transmitância, variações de fase correspondentes a menos de $\lambda/250$ podem ser medidas [10].

A teoria acima apresentada, que utiliza o formalismo da decomposição Gaussiana, não prevê o emprego da técnica em meios que apresentam propriedades ópticas que saturam com a intensidade da luz incidente - absorvedores saturáveis.

Quando $I \approx I_S$ (intensidade de saturação), a fase do campo elétrico que se propaga no interior da amostra afasta-se do seu perfil gaussiano e sofre um achatamento no topo devido à saturação [11]. Este problema foi tratado na referência [12] com o uso do formalismo baseado na transformada de Hankel. Porém, para baixas intensidades ($I_0 << I_S$), os resultados obtidos pelos dois formalismos concordam.

2.4 Absorção não-linear

Alguns materiais apresentam simultâneamente refração e absorção não-linear. Em tais materiais, a presença dessa absorção não-linear causa alterações nas medidas feitas para a determinação da refração não-linear. Sabemos que altas não-linearidades em materiais estão relacionadas à transições ressonantes de um ou vários fótons. A absorção não-linear nestes materiais pode ser decorrente da absorção de multi-fótons, saturação da absorção de um fóton ou absorção dinâmica de portadores livres.

Como já dissemos anteriormente, podemos realizar uma medida de "Z-scan" sem a abertura (S = 1) para determinarmos o coeficiente de absorção não-linear. Tal experimento é insensível à refração não-linear. As curvas de transmitância obtidas neste caso são simétricas com relação ao plano focal, onde possuem uma transmitância mínima (no caso de absorção de vários fótons) ou transmitância máxima (no caso de saturação da absorção). Através dessas curvas pode-se determinar os coeficientes de absorção não-linear das amostras.

Apresentamos apenas a análise do processo de absorção de dois fótons.[13] Neste processo, dois fótons são simultâneamente absorvidos, excitando um sistema material. A secção de choque de absorção deste processo é muitas ordens de grandeza menor do que a secção de choque do processo de absorção de um fóton.

Assim, aquele processo torna-se importante à medida que a intensidade de luz incidente no material aumenta. [14]

Neste caso podemos escrever a susceptibilidade não-linear de terceira ordem como uma quantidade complexa:

$$\chi^{(3)} = \chi_R^{(3)} + i\chi_I^{(3)} \tag{2.22}$$

onde a parte real está relacionada à refração não-linear através de:

$$\chi_R^{(3)} = 2n_0^2\varepsilon_0 c\gamma \tag{2.23}$$

(aqui γ está relacionado com n_2 através da seguinte fórmula de conversão: $n_2(esu)=cn_0/40\pi\ \gamma(m^2/W)$, onde c é a velocidade da luz no vácuo em (m/s)) e a parte imaginária está relacionada ao coeficiente de absorção de dois fótons, β, através da relação:

$$\chi_I^{(3)} = \frac{n_0^2\varepsilon_0 c^2}{\omega}\beta \tag{2.24}$$

Escrevendo o coeficiente de absorção do material como uma função da intensidade desta forma:

$$\alpha(I) = \alpha + \beta I \tag{2.25}$$

podemos reavaliar as equações (2.5) e (2.6). Esta alteração produzirá uma distribuição de intensidades e uma mudança de fase na superfície de saída da amostra dados por:

$$I_S = \frac{I(z,r,t)e^{-\alpha L}}{1+q(z,r,t)} \tag{2.26}$$

e

$$\Delta\phi(z,r,t) = \frac{k\gamma}{\beta} ln\left[1+q(z,r,t)\right] \tag{2.27}$$

onde $q(z,r,t)=\beta\ I(z,r,t)L_{eff}$ (z é a posição da amostra). Através da equações (2.26) e (2.27) e da condição $q<1$, podemos encontrar que o campo na saída da amostra expresso como uma soma de feixes gaussianos vale:

$$E_S = E(z,r,t)e^{-\alpha L/2}\sum_{m=0}^{\infty}\frac{q(z,r,t)^m}{m!}\left[\prod_{n=0}\left(\frac{ik\gamma}{\beta}-\frac{1}{2}-n+1\right)\right] \tag{2.28}$$

O perfil espacial gaussiano está implícito em q(z,r,t) e E(z,r,t). Da mesma forma que no caso refrativo, podemos calcular o campo na abertura através da lei ABCD. O resultado é igual ao da equação (2.12) substituindo o termo

$$\frac{\left[i\Delta\phi_0(z,t)\right]^m}{m!} \tag{2.29}$$

na soma por:

$$f_m = \frac{\left[i\Delta\phi_0(z,t)\right]^m}{m!}\prod_{n=0}^{m}\left(1+i(2n-1)\frac{\beta}{2k\gamma}\right) \qquad \textbf{(2.30)}$$

com f_0=1. O termo $\beta/2k\gamma$, que é a razão entre a parte imaginária e real da susceptibilidade de terceira ordem $\chi^{(3)}$, evidencia o acoplamento entre as contribuições refrativas e absorcivas no perfil do feixe na abertura, e consequentemente na transmitância da varredura-z. Quando a abertura é removida, a transmitância será sensível apenas à absorção não-linear. Desta forma, integrando espacialmente a equação (2.26) para uma dada posição z, obtemos a potência transmitida P(z,t):

$$P(z,t) = P_i(t)e^{-\alpha L}\frac{ln[1+q_0(z,t)]}{q_0(z,t)} \qquad \textbf{(2.31)}$$

onde

$$P_i(t) = \frac{\pi\omega_0^2 I_0(t)}{2} \qquad \textbf{(2.32)}$$

e

$$q_0 = \frac{\beta I_0(t)(1-e^{-\alpha L})}{\alpha(1+z^2/z_0^2)}. \qquad \textbf{(2.33)}$$

Para um pulso com perfil temporal gaussiano, a eq.(2.33) pode ser integrada, fornecendo a transmitância normalizada:

$$T(z,S=1)=\frac{1}{\sqrt{\pi}q_0}\int_{-\infty}^{\infty} ln\left[1+q_0(z,0)e^{-r^2}\right]\,dr \qquad \textbf{(2.34)}$$

Quando $|q_0|<1$, podemos escrever a expressão acima como:

$$T(z,S=1)=\sum_{m=0}^{\infty}\frac{\left[-q_0(z,0)\right]^m}{(m+1)^{3/2}} \qquad \textbf{(2.35)}$$

No caso da radiação incidente ser cw, a expressão da transmitância fica numa forma bem simples:

$$T(z,S=1)=\frac{P(z)}{P_i(z)} \qquad \textbf{(2.36)}$$

Na prática, podemos extrair os dois efeitos da medida de varredura-z. Primeiramente, realiza-se uma medida sem abertura (S=1), que é sensível apenas à absorção não-linear, tendo um mínimo em z=0, linha com tracejado longo na Fig. 2.4. Em seguida, nas mesmas condições, realiza-se uma medida com a abertura na frente do detector (S<1), ou seja, o experimento é sensível também à refração não-linear, linha com tracejado curto na Fig. 2.4. Neste caso, a curva tem características diferentes do caso puramente refrativo, pois a absorção não-linear suprime o pico e

intensifica o vale. Para obtermos apenas o coeficiente de refração não-linear n_2', fazemos a divisão da curva normalizada com S<1 pela correspondente com S=1, linha sólida na Fig 2.4, o que resulta numa curva de varredura-z onde ΔT_{pv} concorda com o caso puramente refrativo.

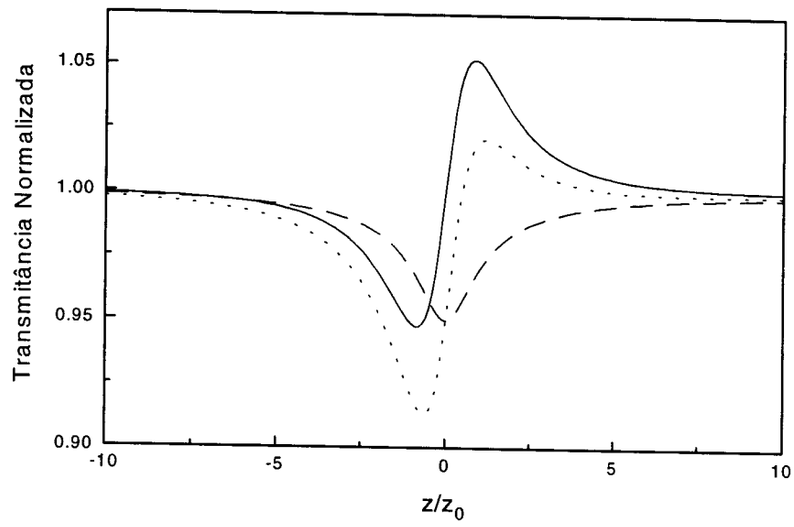


Figura 2.4 - Simulação teórica da varredura-z para o caso de amostras que apresentam absorção não-linear. A curva com tracejado curto corresponde a medida com S=0.4 .A curva com tracejado longo corresponde a medida sem abertura, S=1. A curva sólida é a razão entre as duas primeiras.

2.5 Extensões experimentais do método de varredura-z

Desde a introdução da técnica de "Z-scan", que foi originalmente aplicada em meios transparentes e de absorção de dois fótons, várias extensões vêm sendo introduzidas para torná-la aplicável às diferentes situações físicas, bem como para aumentar sua sensibilidade. Extensões denominadas "Z-scan" com duas cores vêm sendo usadas para a determinação do coeficiente de absorção não degenerada de dois fótons e do índice de refração não-linear não degenerado [15-16]. Nestes

experimentos, onde é necessário que dois feixes se superponham perfeitamente no interior da amostra, um feixe forte bombeia a amostra na região absorciva, enquanto um feixe fraco investiga a não-linearidade óptica não degenerada, induzida por modulação cruzada de fase.

No que se refere ao aumento de sensibilidade da técnica de "Z-scan", foram propostas várias extensões. Herman *et al.*[17] propuseram que a colocação de uma lente entre a amostra e o plano de detecção triplicaria a sensibilidade da técnica. D. F. Grosz *et al.*[18] propuseram uma técnica denominada "Z-scan" com duas lentes, que permite medidas mais rápidas e sensíveis, onde o deslocamento da amostra é desnecessário. Até onde temos conhecimento tais técnicas não foram realizadas experimentalmente.

A utilização de um feixe com perfil "top hat" permite que a sensibilidade da técnica de "Z-scan" seja aumentada por um fator de 2.5 em relação ao mesmo experimento realizado com um feixe de perfil Gaussiano [19].

Em 1994, T. Xia *et al.*[20] introduziram uma modificação simples na técnica de "Z-scan", capaz de aumentar a sensibilidade de forma que seja possível medir distorções da frente de onda da ordem de $\lambda/10^4$, quando acompanhada por métodos que compensem as flutuações espaciais do perfil do feixe. Nesta técnica troca-se a abertura por um disco opaco. Assim, o padrão luminoso observado no plano de detecção assemelha-se ao halo de um eclipse solar. Usando-se esta modificação, pode-se aumentar em até 15 vezes a sensibilidade da técnica convencional. No entanto, devemos salientar que o uso dessa técnica requer que tenhamos um feixe Gaussiano de boa qualidade, além de um alinhamento bastante cuidadoso do disco.

A maioria dos experimentos realizados com a técnica de Z-scan foram feitos em meios tipo Kerr com resposta rápida e na região espectral onde a amostra é transparente. Nestes casos, a frequência do laser está longe de qualquer ressonância do meio, o que implica em susceptibilidade não-linear baixa, sendo necessária a utilização de altas intensidades para que o efeito seja observável.

Em 1994, L. C. Oliveira *et. al.* [21] propuseram uma extensão da técnica que possibilita a determinação do índice de refração não-linear na região absorciva com um único feixe (caso degenerado). Nesta técnica, denominada varredura-z resolvida no tempo com um único feixe, pode-se eliminar efeitos lineares parasíticos através da detecção temporal do sinal, o que aumenta a sensibilidade da técnica convencional. Usando-se um "chopper" para modular o sinal e um microcomputador para monitorar a evolução temporal da transmitância, pode-se eliminar os efeitos lineares da maneira que se segue. Imediatamente após a abertura do chopper, não houve tempo para que o efeito se manifestasse, então a transmitância é puramente linear em $t = 0$. Num tempo $t = \tau > T_1$, onde T_1 é o tempo característico da manifestação do efeito, o efeito não-linear já se manifestou por completo e a transmitância apresenta tanto as contribuições lineares quanto as não-lineares. O sistema de aquisição mede a intensidade em $t = 0$ e $t = \tau$, e calcula a razão entre esses valores, o que nos fornece a transmitância a cada ponto e elimina as contribuições lineares. Além disso, o microcomputador faz a média de vários pontos coletados em uma mesma posição ao longo do percurso para melhorar a relação sinal/ruído. A aplicabilidade desta técnica a meios rápidos é limitada pela velocidade com a qual é possível se efetuar a modulação. Esta extensão do método permite a medida de distorções não-lineares da frente de onda da ordem de $\lambda/10^4$.

No próximo capítulo apresentaremos uma extensão experimental à técnica de "Z-scan", denominada varredura-z resolvida em frequência, por nós desenvolvida, na qual fazemos uma resolução espectral dos efeitos lineares e não-lineares. Os materiais utilizados para mostrar o funcionamento e a sensibilidade dessa extensão foram os absorvedores saturáveis rubi e aluminato de gadolínio, que possuem susceptibilidades altas devido à frequência da radiação incidente estar próxima da ressonância, permitindo o uso de laser cw. Além disso, tratam-se de materiais cujas propriedades não-lineares já foram bastante estudadas. Tal extensão, quando combinada com o "EZ-Scan", permite a medida de variações de fase correspondente à distorção de $\lambda/10^5$ da frente de onda.

2.6 Referências

[1] M. J. Weber, D. Milam and W. L. Smith, Opt. Eng. **17**, 463 (1978)

[2] S. R. Friberg and P.W. Smith, IEEE J. Quantum Electronics. **QE-23**, 2098 (1987)

[3] R. Aidar, L. L. Chase and S.A. Payne, J. Opt. Soc. Am. **B4**, 875 (1987)

[4] A. Owyoung, IEEE J. Quantum Electronics. **QE-9**, 1064 (1973)

[5] W. E. Williams, M. J. Soileau and E. W. Van Stryland, Opt. Commun, **50**, 256 (1984)

[6] M. Sheik-Bahae, A. A. Said and E. W. Van Stryland, Opt. Lett. **14,** 995 (1989)

[7] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. Wei, D. Hagan and E. W. Van Stryland, IEEE J. Quantum Electronics. **QE-26**, 760 (1990)

[8] D. Weaire, B. S. Wherrett, D. A. B. Miller and S. D. Smith, Opt. Lett. **4**, 331 (1979)

[9] A. Yariv, *"Quantum Electronics"*, John Wiley & Sons, 2nd edition (1975)

[10] E. Palange, e H. L. Fragnito, *"Medida de n_2 com a técnica de Z-scan"* , IV Escola de Verão Jorge André Swieca de Óptica Quântica e Óptica Não-Linear, (1994)

[11] T. Catunda, and A. Cury, J. Opt. Soc. Am. **B7**, 1445 (1990)

[12] L. C. Oliveira, T. Catunda, and S. C. Zilio, Jpn. Appl. Phys., **35** (1996)

[13] A. S. Duarte, *"Desenvolvimento de um sistema de medição do índice de refração não-linear"*, Tese de Mestrado apresentada ao IFGW, UNICAMP (1992)

[14] Y. R. Shen, *"The Principles of Nonlinear Optics"*, John Wiley & Sons Inc. (1984)

[15] H. Ma, A. S. L. Gomea, Cid B. Araújo, Appl. Phys. Lett. **59**, 2666 (1991)

[16] M. Sheik-Bahae, J. Wang, R. DeSalvo, D. J. Hagan and W. Van Stryland, Opt. Lett. **17**, 258 (1991)

[17] J. A. Hermann and B. Chapple, Apll. Mod. Opt. **38**, 1035 (1991)

[18] D. F. Groz, H. L. Fragnito, and E. Palange, *"The Two Lenses Z-scan Technique"* (1994)

[19] W. Zhao and Palffy-Muhoray, Appl. Phys. Lett. **63**, 1613 (1993)

[20] T. Xia, D. J. Hagan, M. Sheik-Bahae and W. Van Stryland, Opt. Lett. **19**, 317 (1994)

[21] L. C. Oliveira, and S. C. Zilio, Appl. Phys. Lett., **65**,17, 2121 (1994)

Capitulo III

Varredura-z resolvida em frequência

3.1 Introdução

A técnica de varredura-z vem sendo aplicada a meios com tempos de resposta rápidos usando radiação pulsada. Alguns exemplos de materiais onde esta técnica foi aplicada são: semicondutores [1], vidros dopados com semicondutores [2], filmes finos [3], humor vítreo [4], etc.

A teoria convencional da técnica de varredura-z não prevê seu emprego em meios que apresentam saturação, como por exemplo os absorvedores saturáveis. Quando $I \approx I_S$, a fase do campo elétrico que se propaga no interior da amostra afasta-se do perfil gaussiano, sofrendo um achatamento no topo devido à saturação [5]. A inclusão do efeito de saturação da absorção nas equações que governam o processo de varredura-z não permite, exceto se $I \ll I_S$, a determinação de uma solução analítica para a fase, impossibilitando o cálculo do campo na saída da amostra. Além disso, este comportamento da fase não permite a utilização do método da decomposição gaussiana, o que impede o uso da teoria desenvolvida por Sheik-Bahae *et al.* [6].

Recentemente L.C. Oliveira *et al.* [7] realizaram um trabalho onde viabilizam a aplicação da técnica de varredura-z a absorvedores saturáveis. Neste trabalho eles propõem uma teoria alternativa para a técnica de varredura-z, pelo cálculo do padrão

de difração de um feixe que se propaga num meio não-linear absorvedor saturável. Este padrão pode ser obtido através de um transformada de Hankel de ordem zero. Os resultados obtidos através do formalismo da transformada de Hankel, no regime onde $I \ll I_S$, concordam com os obtidos pela teoria convencional baseada no método da decomposição gaussiana. Neste trabalho, também foi introduzida uma valiosa contribuição experimental à técnica da varredura-z, denominada varredura-z resolvida no tempo [8], capaz de eliminar efeitos lineares espúrios.

Neste capítulo apresentaremos um método por nós desenvolvido, denominado varredura-z resolvida em frequência, que possibilita a eliminação dos efeitos lineares parasíticos, permitindo um aumento significativo na sensibilidade da técnica de varredura-z. Este método de detecção faz uma análise espectral da evolução temporal da transmitância, quando o feixe laser é modulado numa frequência f. Mostraremos adiante que as componentes de Fourier em f e 2f estão respectivamente relacionadas com os efeitos lineares e não-lineares, e sua razão é usada para eliminar efeitos lineares espúrios. Isoladamente este método é capaz de medir distorções da frente de onda de $\lambda/10^4$, e se combinado com "EZ-scan" [9], pode medir distorções da frente de onda de $\lambda/10^5$.

3.2 Análise espectral da evolução temporal da transmitância

Após a introdução da técnica de varredura-z por Sheik-Bahae *et al.* [6], um grande número de modificações vêm sendo propostas para torná-la aplicável a diferentes situações físicas, bem como para torná-la mais sensível. Até o momento, o método mais sensível para determinar o índice de refração não-linear é a técnica de "EZ-scan"[9]. Contudo sua sensibilidade ainda é limitada por efeitos lineares

espúrios. Para meios absorvedores lentos, estes efeitos lineares indesejáveis podem ser eliminados através da detecção temporal do sinal [8]. Este método de detecção temporal é capaz de eliminar de maneira bastante boa os efeitos lineares espúrios, conseguindo medir distorções da frente de onda de $\lambda/10^4$. Porém, para pequenas não-linearidades há a necessidade de se efetuar um grande número de médias para que uma boa relação sinal/ruído seja obtida, o que torna a medida muito demorada. Como dissemos anteriormente, este tipo de detecção baseia-se na evolução temporal da transmitância na abertura, o que leva o sistema de aquisição a efetuar as médias na mesma velocidade da modulação do sinal. Assim este método apresenta o inconveniente de tornar as medidas de materiais com pequenas não-linearidades muito demoradas.

Neste trabalho propomos um método baseado na análise espectral da evolução temporal da transmitância, que pode ser combinado com "EZ-scan" ou com a técnica convencional de "Z-scan". Este método é capaz de aumentar a sensibilidade da técnica através da eliminação de efeitos lineares, permitindo que medidas de distorções da frente de onda de $\lambda/10^5$ sejam realizadas, podendo ser realizado num tempo bem menor do que a detecção temporal. A seguir descreveremos como este método funciona.

Num experimento de varredura-z (com eclipse ou convencional) de absorvedores saturáveis com luz modulada, o sinal que chega ao detector para uma dada posição z da amostra tem duas componentes distintas que podem ser escritas como:

$$I_d = F(z)\left[I + \beta(z,t)I^2\right] \qquad \textbf{(3.1)}$$

onde o primeiro e o segundo termo entre colchetes na expressão acima, estão respectivamente realcionados com a transmitância linear e não-linear. A função F(z) inclui a integração radial (de r_a até ∞ nos experimentos de "EZ-scan" e de 0 até r_a nos experimentos convencionais) e sua dependência em z leva em conta o espalhamento de luz devido as imperfeições superficiais da amostra. O termo $\beta(z,t)$ está relacionado com a transmitância não-linear de acordo com $\Delta T(z,t)= \beta(z,t)I$, onde I é a intensidade no centro do feixe na posição focal (r=z=0). A dependência temporal deste termo considera o tempo característico T_1, necessário para que o efeito não-linear se manifeste. No caso de um efeito eletrônico, T_1 é o tempo de relaxação do estado excitado ou para que a amostra se aqueça no caso de um efeito térmico.

O aparato experimental que utilizamos é mostrado na Fig. 3.1. O feixe de laser é modulado numa frequência f através de um "chopper" e focalizado na amostra que desloca-se ao longo do eixo z. Este aparato é bastante semelhante ao usado na técnica resolvida no tempo [8], porém aqui utilizamos dois amplificadores síncronos.

A idéia principal desse método é discriminar, através da utilização de lock-ins, as componentes de Fourier da evolução temporal da transmitância. Como mostraremos a seguir, as componentes pares de Fourier estão associadas exclusivamente ao sinal não-linear, enquanto que as componentes ímpares estão associadas principalmente ao sinal linear. Desta forma, fazendo uma discriminação entre as componentes de Fourier estaremos fazendo uma discriminação entre os efeitos linear e não-linear.

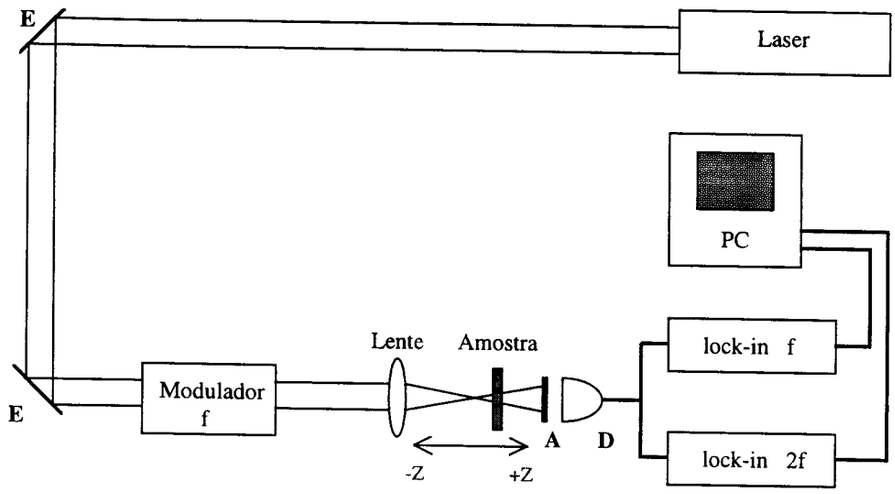


Figura 3.1 - Arranjo experimental da técnica de varredura-z resolvida em frequência. E:espelhos, D:detector, A:abertura (no caso da técnica convencional) ou um disco opaco (no caso de "EZ-scan")

Se não houvesse efeito não-linear, de acordo com a eq.(3.1), a intensidade no detector seria apenas uma onda quadrada, que como sabemos possui apenas componentes de Fourier ímpares, como mostra a Fig. 3.2 (a) e (b). Assim, um lock-in é colocado para amplificar apenas a componente em f do sinal, ou seja, a primeira componente de Fourier da onda quadrada. Na verdade, para um material não-linear, mesmo distante do foco, o segundo termo da eq.(3.1) também contribui para a componente na frequência f, porém como as não-linearidades são baixas este termo é completamente negligenciável (ver Apêndice C). Assim, a componente em f deve-se basicamente aos efeitos lineares. Então a saída do lock-in em f será:

$$I_{1f} = g_1 F(z) \frac{2}{\pi} I \qquad \textbf{(3.2)}$$

onde g_1 é o ganho do lock-in em f, o termo IF(z) está ligado à amplitude do sinal e o termo $(2/\pi)$ é a componente de Fourier de uma onda quadrada na frequência f (ver Apêncie C).

O segundo termo na eq.(3.1) deve-se ao efeito não-linear. No caso de um efeito não-linear eletrônico com tempo de relaxação T_1 finito, este termo tem forma exponencial e portanto apresenta componentes de Fourier pares e ímpares, como mostra a Fig. 3.2 (c) e (d). Assim, devemos notar que devido ao efeito não-linear, surgem componentes de Fourier nas frequências pares que não apareciam no caso anterior. Tais componentes, portanto, são puramente não-lineares, de forma que colocando um lock-in para amplificar apenas a componente em 2f da evolução temporal do sinal, podemos isolar a não-linearidade. A saída do lock-in em 2f será:

$$I_{2f} = 2g_2F(z)IfT_1\left(\frac{1-e^{-1/2fT_1}}{\sqrt{1+(4\pi fT_1)^2}}\right)\Delta T(z,f) \qquad \textbf{(3.3)}$$

onde g_2 é o ganho do segundo lock-in, o termo IF(z) está ligado à amplitude do sinal e os termos restantes correspondem à componente de Fourier na frequência 2f de uma onda com perfil exponencial (ver Apêndice C).

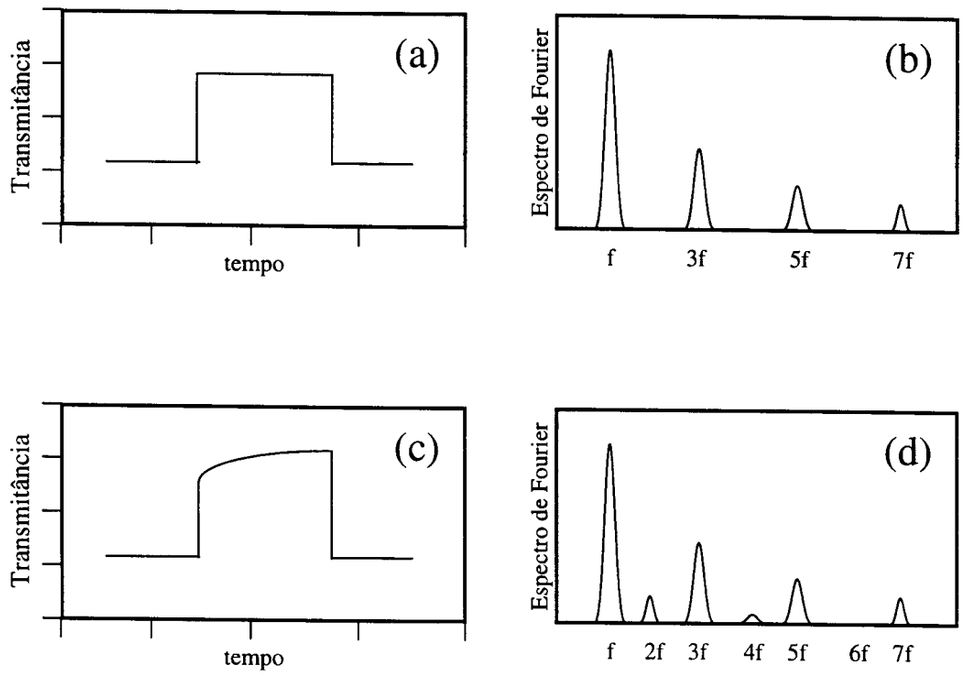


Figura 3.2 - Diagrama mostrando a idéia básica da técnica. Em (a) temos o sinal detetado sem o efeito não-linear; de acordo com eq. (3.1) a transmitância é uma onda quadrada que possui apenas componentes ímpares de Fourier (b). Em (c), devido ao efeito não-linear a transmitância possui um formato exponencial, gerando componentes pares de Fourier (d).

Tendo discriminado a componente linear da não-linear, as saídas dos dois lock-ins são coletadas pelo sistema de aquisição que faz a divisão entre elas, eliminando assim a função F(z) e compensando eventuais flutuações do laser. Então como resultado, temos:

$$R(z,f) = \frac{I_{2f}}{I_f} = \frac{g_2}{g_1}\pi f T_l \frac{\left(1 - e^{-1/2fT_l}\right)}{\sqrt{1 + (4\pi f T_l)^2}} \Delta T(z,f) \qquad \textbf{(3.4)}$$

A expressão acima relaciona o sinal medido através dos lock-ins R(z,f), com a transmitância não-linear $\Delta T(z,f)$, em função de alguns parâmetros experimentais e do tempo de relaxação do material.

A dependência de ΔT com f, deve-se ao tempo finito de relaxação do meio, ou seja, no final de um ciclo da modulação o sinal não-linear não desapareceu completamente quando o "chopper" já está pronto para abrir novamente. Observamos que este efeito é importante para frequências maiores que $0.2/T_1$. Para calcularmos esta dependência de ΔT com f, no caso específico de cristais dopados com Cr^{+3} por exemplo, devemos considerar um sistema de três níveis e encontrar a população do estado excitado através da equação de taxa. Como $\Delta T(z,0)$ é proporcional à população do estado excitado, temos (ver Apêndice D):

$$\Delta T(z,f) = \left(\frac{1 - e^{-1/2fT_1}}{1 - e^{-1/fT_1}} \right) \Delta T(z,0) \qquad \textbf{(3.5)}$$

onde $\Delta T(z,0)$ é a transmitância não-linear no regime estacionário. Neste caso, a eq. (3.4) fica:

$$R(z,f) = \frac{g_2}{g_1} \pi f T_1 \frac{1 - e^{-1/2fT_1}}{\sqrt{1 + (4\pi f T_1)^2}} \left(\frac{1 - e^{-1/2fT_1}}{1 - e^{-1/fT_1}} \right) \Delta T(z,0) \qquad \textbf{(3.6)}$$

e desde que T_1 é conhecido, podemos encontrar a transmitância não-linear ΔT_{pv} e a fase não-linear induzida $\Delta\Phi_0$, para uma dada frequência de modulação f.

Esta equação é um tanto quanto complexa, mas para propósitos práticos podemos realizar o experimento apenas em $f_{max}=0.147/T_1$, que corresponde à frequência onde R (z,f) é máximo. Neste caso a eq.(3.6) simplifica-se para:

$$R(z, f_{max}) = 0.206 \frac{g_2}{g_1} \Delta T(z,0) \tag{3.7}$$

e o valor de ΔT_{pv} pode ser facilmente determinado.

Em suma, conhecendo-se o valor de T_1, efetuamos a medida de varredura-z em f_{max} e através da eq.(3.7) podemos relacionar o sinal medido pelo lock-in $R(z,f_{max})$ com a transmitância não-linear $\Delta T(z,0)$, encontrando assim a variação de transmitância não-linear pico-vale ΔT_{pv} e a fase não-linear induzida $\Delta\Phi_0$.

Se o valor de T_1 é desconhecido, de forma que f_{max} não é conhecido, podemos medir a diferença pico-vale do sinal $R_{pv}(z,f)$, para várias frequências f. Através de um ajuste desses pontos experimentais à eq.(3.6) podemos determinar, além de ΔT_{pv}, o valor de T_1.

Assim, apresentamos uma extensão à técnica de varredura-z que elimina os efeitos lineares espúrios através da discriminação espectral entre o sinal linear e o não-linear. Como mostraremos nos próximos capítulos, esta técnica permite a realização de medidas muito sensíveis em materiais com tempos de resposta lentos. Se utilizarmos moduladores rápidos (acusto-óptico) e um detector rápido, esta técnica permite que sejam medidos materiais com tempos de relaxação menores que 1μs, dependendo da máxima frequência para a qual o lock-in responde. Este método para eliminação de efeitos não-lineares, tem como vantagem o uso de amplificadores lock-

in que proporcionam a discriminação das componentes de Fourier e que efetuam média muito mais rapidamente do que no caso da detecção temporal. O esquema que apresentamos aqui pode ser usado tanto com "EZ-scan", quanto com "Z-scan". A única diferença é a dependência entre $\Delta T(z,0)$ e $\Delta\Phi_0$ para cada um desses casos.

Pode-se também implementar este método sem a utilização de amplificadores lock-in, apenas com o uso de um micro-computador. Nesta configuração, o sistema de aquisição faz a digitalização da evolução temporal da transmitância. Esses dados são transferidos para o computador que através do algoritmo de FFT ("Fast Fourier Transform"), desenvolvido por Cooley e Tukey [10], faz o cálculo da transformada de Fourier discreta desse sinal. Tendo em mãos o espectro de Fourier, o computador efetua a divisão entre a amplitude do sinal em f pela amplitude do sinal em 2f. Este processo deve ser repetido para cada posição da amostra. Esta configuração simplifica bastante o aparato experimental, eliminando a necessidade dos dois amplificadores lock-in; porém traz alguns inconvenientes no que diz respeito aos recursos computacionais necessários para que a configuração seja viável. Para que tenhamos uma boa resolução na transformada de Fourier do sinal, é necessário que um número muito grande de pontos sejam aquisicionados no processo de digitalização, o que torna este processo muito demorado, além de ser necessário um grande espaço de memória disponível para que o algoritmo de FFT possa efetuar seus cálculos. Outro problema é que o algoritmo de FFT, embora tenha bom desempenho comparado com outros algoritmos, gasta um tempo considerável para efetuar seus cálculos quando o conjunto de dados é muito grande, o que dificulta a aplicação dessa configuração com os recursos computacionais que dispomos no laboratório.

Este tipo de configuração foi testada em algumas medidas efetuadas, embora não a tenhamos utilizado nas medidas que serão mostradas nos capítulos IV e V.

Nos próximos capítulos mostraremos os resultados obtidos através da técnica de varredura-z resolvida em frequência. Foram feitas medidas em absorvedores saturáveis lentos tais como o rubi e o aluminato de gadolínio, além de medidas em vidro fluoroindato dopado com Cr^{+3}. Estas medidas visam demonstrar o funcionamento e a sensibilidade deste método.

3.3 Referências

[1] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. Wei, D. Hagan and E. W. Van Stryland, IEEE J. Quantum Electronics. **QE-26**, 760 (1990)

[2] H. Ma, A. S. L. Gomea, Cid B. Araújo, Appl. Phys. Lett. **59**, 2666 (1991)

[3] L. Yarg Opt. Lett **17**, 323 (1993)

[4] B. A. Rockwell Opt. Lett. **18**, 1792 (1993)

[5] T. Catunda and A. Cury, J, Opt. Soc. Am. **B7**, 1445 (1990)

[6] M. Sheik-Bahae, A. A. Said and E. W. Van Stryland, Opt. Lett. **14,** 995 (1989)

[7] L. C. Oliveira, T. Catunda, and S. C. Zilio, Jpn. Appl. Phys. **35** (1996)

[8] L. C. Oliveira, and S. C. Zilio, Appl. Plys. Lett. **65** (1994)

[9] T. Xia, D. J. Hagan, M. Sheik-Bahae and W. Van Stryland, Opt. Lett. **19**, 317 (1994)

[10] E. O. Brigham, *"The Fast Fourier Transform"*, Prentice-Hall, Inc., Englewoud Cliffs, NJ (1974)

Capítulo IV

Demonstração experimental da técnica de varredura-z resolvida em frequência

4.1 Introdução

Neste capítulo apresentaremos e comentaremos os resultados de medidas do índice de refração não-linear obtidos com a técnica de varredura-z resolvida em frequência. Para demonstrarmos o funcionamento e a sensibilidade deste método, realizamos medidas das não-linearidades de absorvedores saturáveis, no caso, o rubi e o aluminato de gadolínio dopado com cromo. Tais materiais são convenientes para estes fins pois já tiveram suas não-linearidades investigadas anteriormente por diversos métodos.

4.2 Estrutura cristalina e características espectroscópicas das amostras

Antes de mostrarmos os resultados experimentais obtidos com a técnica de varredura-z resolvida em frequência, é conveniente que apresentemos brevemente algumas características espectroscópicas e a estrutura cristalina das amostras utilizadas.

Cristais dopados com cromo, tais como o rubi e o aluminato de gadolínio, já foram caracterizados através de mistura degenerada de quatro ondas [1], mistura quase degenerada de duas ondas [2] e também pela técnica de "Z-scan" [3]. Desta forma, estes materiais podem ser usados para demonstrar a aplicabilidade e a sensibilidade da técnica de varredura-z resolvida em frequência.

De maneira geral, os materiais dopados com Cr^{+3} possuem duas bandas de absorção largas centradas em 400nm ($^4T_{1a}$) e 550nm ($^4T_2$). O bombeamento para uma dessas bandas é seguido por um decaimento não radiativo rápido ($< 10^{-12}$s) para um terceiro nível (^2E) que possui um tempo de decaimento longo ($\approx 10^{-3}$s). A eficiência do decaimento das bandas de absorção para o nível (^2E) é próxima de um, ou seja, não há depopulação direta para o estado fundamental ($^4A_2$) [4]. Assim, estes materiais podem ser representados por um sistema de três níveis, como mostra a Fig. 4.1. O nível excitado ^2E, chamado de meta-estável e seu longo tempo de vida deve-se à regra de seleção que proíbe as transições por dipolo elétrico para o estado fundamental $^4A_2$.

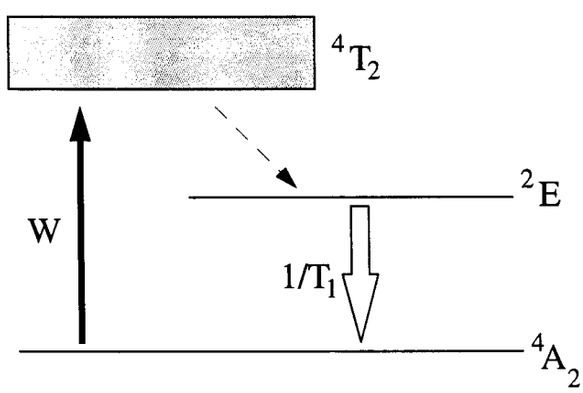


Figura 4.1 - Sistema de três níveis usado para representar os materiais dopados com Cr^{+3}. A taxa de bombeio do estado fundamental para o estado intermediário é W e T_1 é o tempo de vida do estado meta-estável ^2E.

4.2.1 Rubi ($Al_2O_3 : Cr^{+3}$)

Consiste de uma matriz de safira (Al_2O_3) onde uma pequena fração dos íons de Al^{+3} são substituídos por íons de Cr^{+3}. A rede hospedeira (Al_2O_3) é uniaxial e possui uma célula unitária hexagonal. O eixo de simetria que passa pelas faces do hexágono define o eixo óptico do cristal.

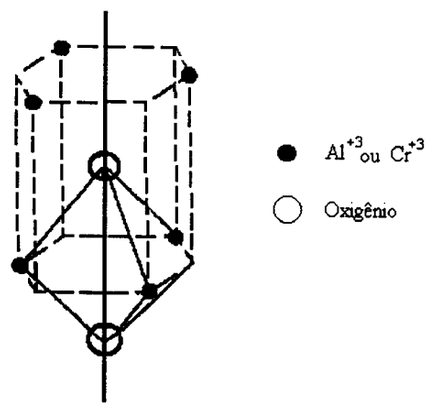


Figura 4.2 - Estrutura cristalina da safira

O íon Cr^{+3} possui a mesma estrutura eletrônica do Al e mais três elétrons na camada 3d. Seus níveis de energia são bem conhecidos tanto para o íon livre [5] quanto para o íon na presença de um campo cristalino [6].

O espectro de absorção do rubi, Fig. 4.3, apresenta duas bandas largas denominadas $^4T_1$ e $^4T_2$, localizadas por volta de 400nm e 555nm respectivamente, além de um conjunto de níveis discretos. Na região do ultra-violeta pode-se observar uma banda de absorção bastante larga, em torno de 256nm. Acima desta banda temos outra que se inicia em 208nm, denominada banda de transferência de carga.

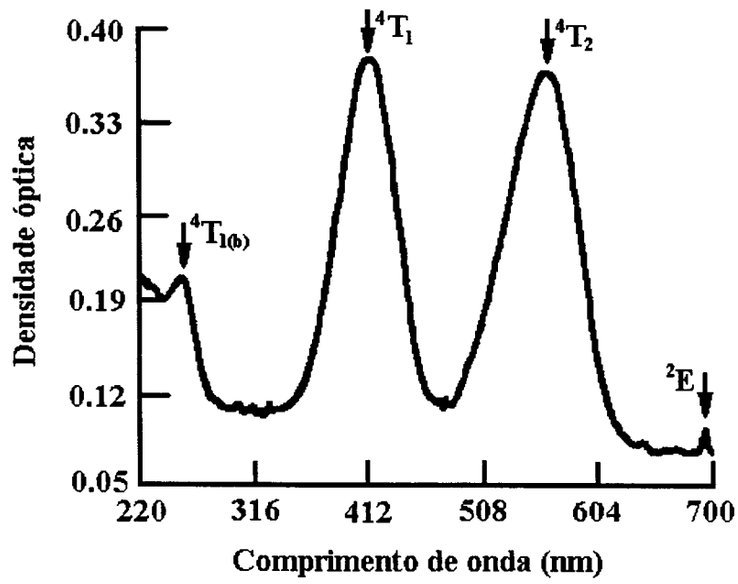


Figura 4.3 - Espectro de absorção de uma amostra de rubi obtido com um espectrômetro Cary 17.

O nível ^2E é meta-estável e origina a ação laser no rubi. Obtém-se a inversão de população pelo bombeamento óptico dos íons Cr^{+3} do estado fundamental $^4A_2$, para as bandas $^4T_1$ e $^4T_2$. A partir dessas bandas a população relaxa rapidamente para o nível ^2E, com eficiência quântica um. Este nível ^2E é composto de dois subníveis que correspondem às linhas R_1 e R_2 da ação laser.

4.2.2 Aluminato de gadolínio dopado com cromo ($GdAlO_3:Cr^{+3}$)

O aluminato de gadolínio ($GdAlO_3$) possui uma estrutura de bandas do tipo perovskita [7]. Tal estrutura é constituída de cubos formados por três elementos químicos diferentes - ABX, na razão 1:1:3, onde A e B são cátions e X é um ânion.

Os átomos do tipo A ocupam o centro do cubo, os do tipo B os vértices e os do tipo X o meio das arestas (Fig. 4.4).

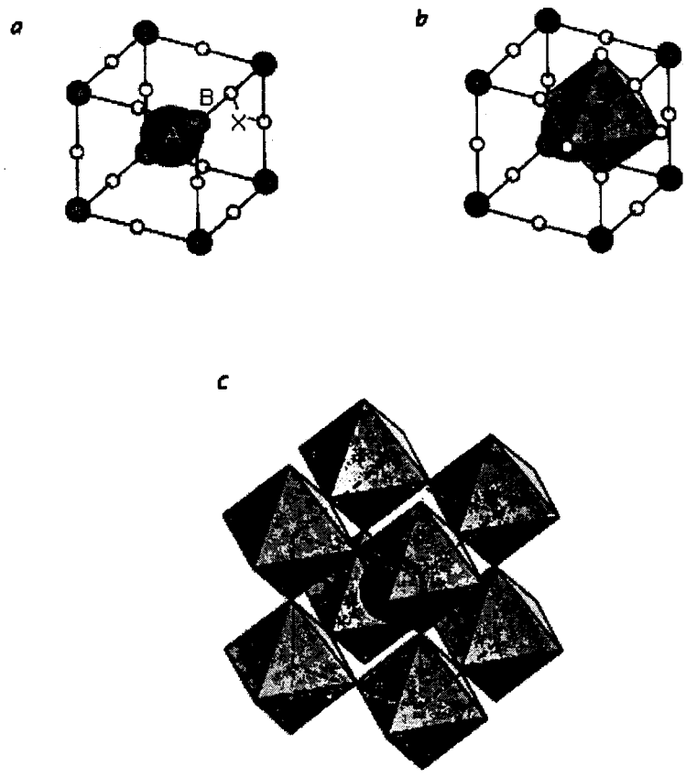


Figura 4.4 - (a) Célula da estrutura perovskita ideal; (b) octaedro formado pelos ânios X em torno do cátion B e (c) célula unitária formada por oito octaedros ao redor do cátion A

A estrutura perovskita do aluminato de gadolínio é distorcida, pois o raio iônico de A é maior do que o de B [8]. Os primeiros estudos espectroscópicos em $GdAlO_3:Cr^{+3}$ foram realizados por Murphy e Ohlmam [9], mais recentemente Basso *et al.* [10] também obtiveram dados espectroscópicos deste material. Já que as principais características do espectro de absorção do $GdAlO_3:Cr^{+3}$ são fornecidas pelo íon de Cr^{+3}, este material possui um espectro de absorção semelhante ao do rubi, com exceção da banda de absorção do Gd^{+3}, que tem um máximo próximo de

290nm. Pode-se observar no espectro de absorção (Fig. 4.5) duas bandas largas, $^4T_2$ e $^4T_1$ em 560nm e 415nm. A linha ^2E situa-se em 732nm. Em torno de 700nm ocorre a transição $^2T_1 \rightarrow {}^4A_2$.

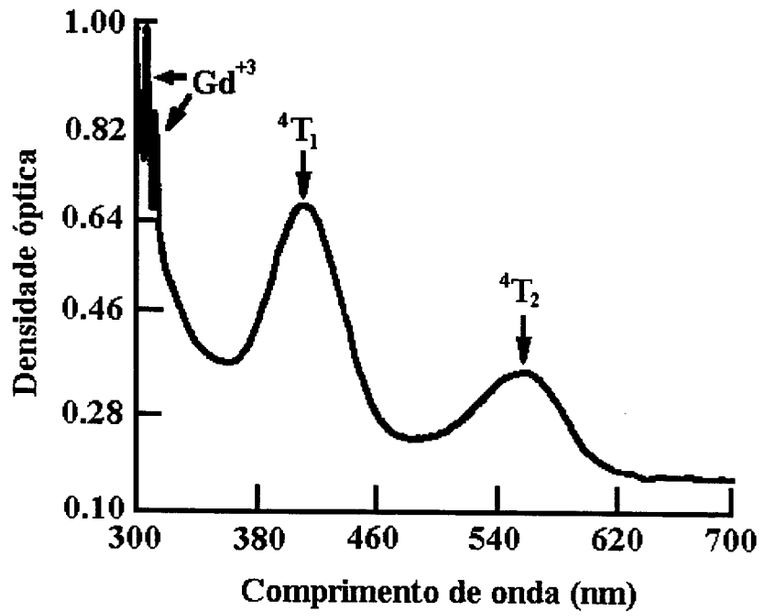


Figura 4.5 - Espectro de absorção de uma amostra de $GdAlO_3:Cr^{+3}$ obtido com um espectrômetro CARY 17.

4.3 Montagem Experimental

A Fig. 3.1 mostra a montagem experimental utilizada nas medidas de varredura-z resolvida em frequência. Podemos observar a introdução de um "chopper" e de dois amplificadores lock-in, em relação a montagem experimental da técnica de varredura-z resolvida no tempo [3].

Nos experimentos foi utilizado um laser de He-Ne sintonizável, da Particle Measuring System, que opera em 544, 594, 611.9 e 632.8nm. Na montagem da Fig.

3.1, o feixe passa por um sistema de modulação que consiste de um polarizador de calcita e de uma lâmina de cristal líquido. O polarizador de calcita está com polarização cruzada em relação à luz do laser, e a lâmina de cristal líquido responde à aplicação de uma tensão como um lâmina de $\lambda/2$. Desta forma, aplicando uma tensão alternada a essa lâmina de cristal líquido, teremos a modulação do feixe. Este sistema de modulação tem um tempo de subida de 30μs.

A lente **L** produz um foco em z=0 e define o intervalo de Rayleigh do feixe, $z_0=\pi\omega_0^2/\lambda$. O elemento **A** pode ser uma íris, no caso da técnica de varredura-z convencional, ou um disco opaco no caso da técnica de "EZ-scan". O feixe transmitido através de **A**, produz um sinal de varredura-z com contribuições das partes real e imaginária do índice de refração não-linear. Como apresentamos no Capítulo III, a eliminação dos efeitos lineares parasíticos, provenientes do mal polimento ou não paralelismo das faces da amostra, pode ser obtida através da discriminação espectral entre o efeito linear e o não-linear, com a utilização de dois amplificadores lock-in. O microcomputador faz a divisão entre o sinal do lock-in em 2f (não-linear) pelo sinal do lock-in em f (linear).

O arranjo experimental que usamos pode ser empregado para medir índices de refração de amostras com tempos de relaxação da ordem de 100μs. Esta limitação deve-se ao tempo de modulação do "chopper" que utilizamos. Para um meio com tempo de resposta mais rápido (≈1μs), devemos substituir o elemento modulador por um modulador eletro-óptico.

4.4 Resultados obtidos com a técnica de varredura-z resolvida em frequência em absorvedores saturáveis dopados com Cr^{+3}

4.4.1 Resultados da varredura-z com o $GdAlO_3:Cr^{+3}$

Os resultados apresentados a seguir foram obtidos com a técnica de varredura-z resolvida em frequência para uma amostra de $GdAlO_3:Cr^{+3}$ (T_1=12ms) de 1.5mm de espessura e coeficientes de absorção linear α=0.86cm^{-1} @ 632.8nm e α=16cm^{-1} @ 604nm. Nesta seção aplicamos a técnica de varredura-z resolvida em frequência convencional, ou seja, o elemento **A** utilizado na montagem experimental (Fig. 3.1) foi uma íris. A radiação incidente na amostra foi gerada por um laser de He-Ne operando em 604 e 632.8nm. As Figs. 4.6 e 4.7, que exibem as medidas de refração não-linear dessas amostras, demonstram a alta sensibilidade da técnica de varredura-z resolvida em frequência. É notável que na medida realizada em 632.8 nm (Fig. 4.7), a variação pico-vale, ΔT_{pv}, corresponde a uma distorção de fase induzida de apenas $\lambda/1550$ ($\Delta\Phi_0$=4x10^{-3}rad), porém, o espalhamento dos dados experimentais devido ao ruído mostra que é possível realizar medidas com sensibilidade de $\lambda/10^4$. Na medida realizada em 604nm (Fig. 4.6) temos uma distorção de fase induzida de $\lambda/132$.

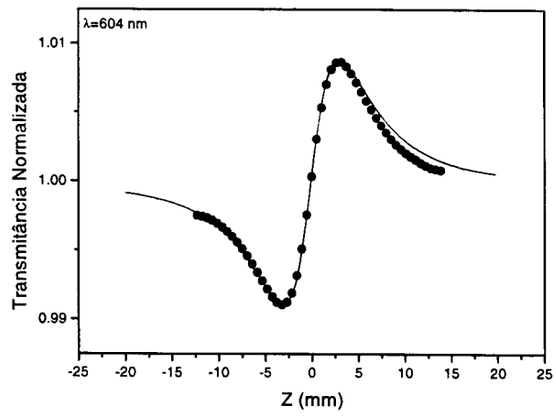


Figura 4.6 - Transmitância normalizada da varredura-z resolvida em frequência de uma amostra de $GdAlO_3:Cr^{+3}$ em 604nm, S=0.04, I_0=0.043kW/cm^2 e ω_0=26.4μm. A curva sólida foi calculada com n_2'=7.1x10^{-5} cm^2/kW através da teoria baseada na transformada de Hankel.

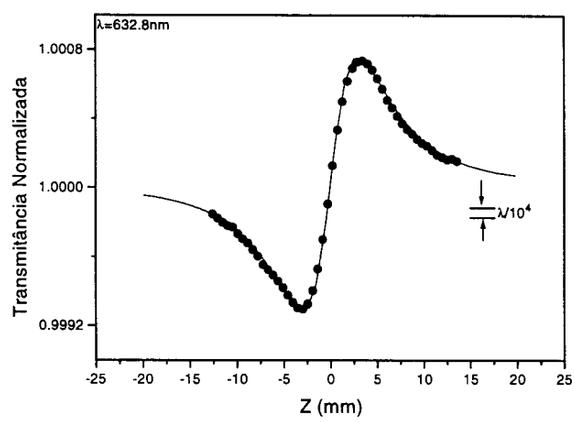


Figura 4.7 - Transmitância normalizada da varredura-z resolvida em frequência de uma amostra de $GdAlO_3:Cr^{+3}$ em 632.8nm, S=0.04, I_0=0.08kW/cm^2 e ω_0=26.4μm. A curva sólida foi calculada com n_2'=0.34x10^{-5} cm^2/kW através da teoria baseada na transformada de Hankel.

Como já dissemos anteriormente (seção 2.3), as teorias de varredura-z baseadas no método da decomposição gaussiana e na transformada de Hankel, fornecem os mesmos resultados quando $I \ll I_S$. Os ajustes teóricos (curvas sólidas) das medidas mostradas na Figs. 4.6-7, foram efetuados com a teoria baseada na transformada de Hankel e fornecem os seguintes valores para $n_2'=7.1\times10^{-5}$ cm^2/kW @ 604nm (Fig. 4.6) e $n_2'=0.34\times10^{-5}$ cm^2/kW @ 632.8nm (Fig. 4.7).

A parte imaginária do índice de refração não-linear da amostra de $GdAlO_3:Cr^{+3}$ empregada, não mostrou qualquer contribuição para as medidas sem abertura (S=1) efetuadas neste regime de baixas intensidades. Esses resultados estão em boa concordância com os resultados obtidos na referência [11].

Para verificarmos a validade da eq. (3.6), fizemos uma série de medidas em função da frequência de modulação do feixe laser. Na Fig. 4.8 mostramos um gráfico da quantidade R_{pv}, relacionada com a diferença de transmitância entre o pico e o vale ΔT_{pv}, como função da frequência f, para o aluminato de gadolínio em 604nm. A linha sólida nesta figura mostra o ajuste feito através da eq. (3.6). Neste experimento usamos um intensidade de $I_0=0.043kW/cm^2$ e uma boa concordância com a teoria foi conseguida para $\Delta T_{pv}=1.9\%$, que corresponde a uma distorção da frente de onda de $\lambda/132$ ($\Delta\Phi_0=4.7\times10^{-2}rad$) e $T_1=12ms$. Este valor ajustado para ΔT_{pv} fornece um valor de $n_2=7.1\times10^{-5}$ cm^2/kW que concorda com os valores encontrados na literatura [11]. Além disso, o valor ajustado de $T_1=12ms$, corresponde exatamente ao valor do tempo de relaxação deste material que já foi obtido através de outras técnicas [2].

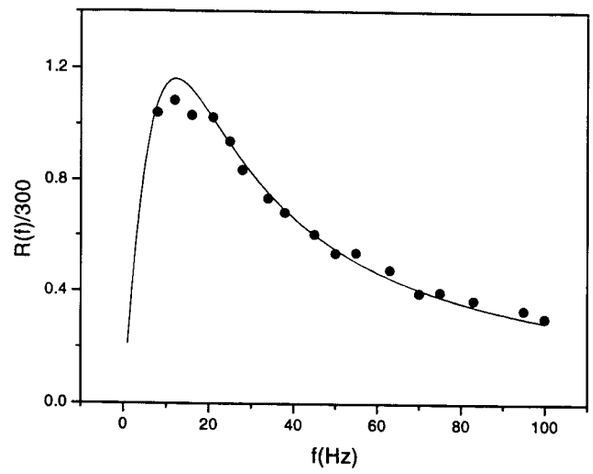


Figura 4.8 - Dependência de R_{pv} (dado pela eq. 3.6) com a frequência para ΔT_{pv}=1.9%, e T_1=12ms.

4.4.2 Resultados da varredura-z com o rubi

A seguir apresentaremos os resultados obtidos com a ténica de varredura-z resolvida em frequência combinada com "EZ-scan", ou seja, o elemento **A** da montagem experimental é um disco opaco. Foi utilizada uma amostra de rubi (T_1=3.4ms) de 2.1mm de espessura e coeficiente de absorção linear α=0.1cm^{-1} @ 632.8nm, bombeada com o laser de He-Ne operando em 632.8nm.

A Fig.4.9 (a) mostra a medida de refração não-linear efetuada, onde observa-se uma configuração pico-vale invertida devido ao uso da técnica de "EZ-scan". Esta medida apresenta uma variação pico-vale ΔT_{pv}, correspondente a uma variação de fase induzida de apenas $\lambda/10^4$ ($\Delta\Phi_0$=6x10^{-4}rad), mas o espalhamento dos pontos experimentais, devido ao ruído, indica a possibilidade de medirmos $\lambda/10^5$ ($\Delta\Phi_0$<60μrad). Isto pode ser verificado através do resíduo conseguido pela subtração da curva teórica dos pontos experimentais Fig. (4.9.(b)). Foi efetuado um ajuste teórico desta medida com a teoria baseada na transformada de Hankel, o que forneceu n_2'=1.25x10^{-6}cm^2/kW em 632.8nm. Esse resultado está de acordo com o

resultado obtido na referência [12], onde através da técnica de interferometria diferencial, mede-se a mudança de fase no feixe do laser de He-Ne, induzida através de um laser de Argônio.

É importante observarmos que, até onde temos conhecimento, medidas com tal sensibilidade nunca foram efetuadas, haja visto que o método mais sensível até o momento, "EZ-scan", indica a possibilidade de se efetuar medidas com sensibilidade de $\lambda/10^4$. Além disso, a relação sinal/ruído obtida em nossos experimentos é da ordem de 15, enquanto que nos experimentos de "EZ-scan" a relação é da ordem de 5.

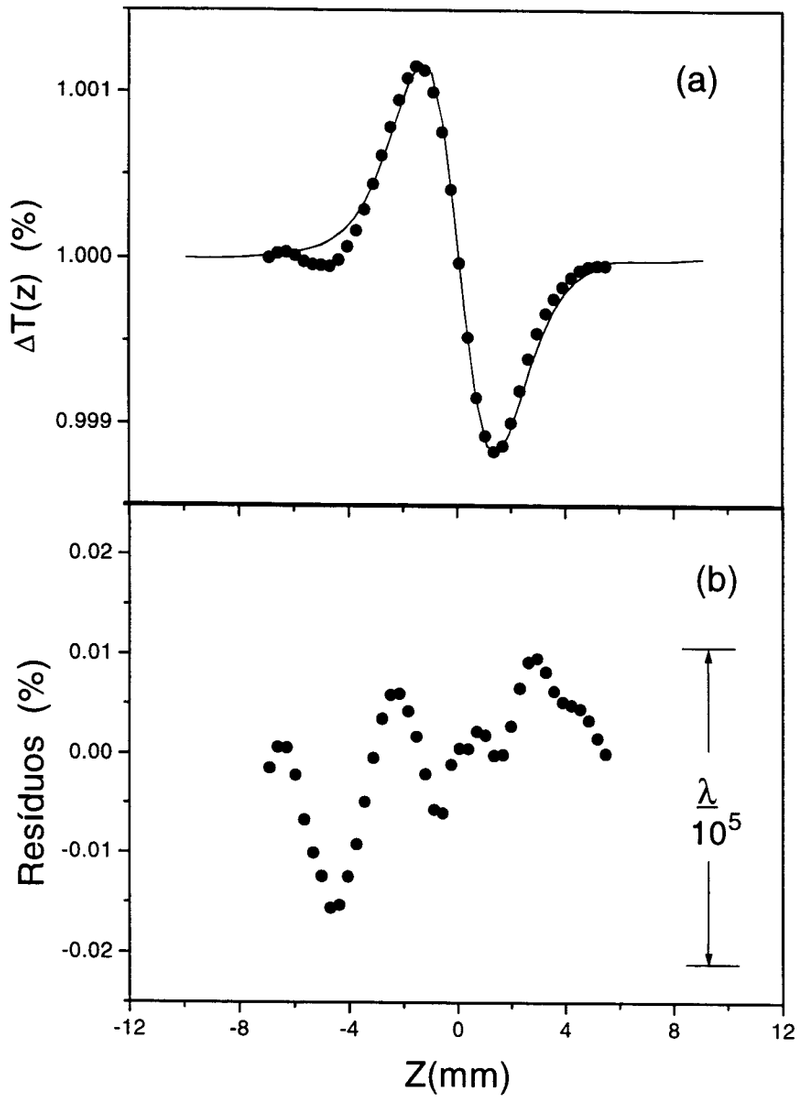


Figura 4.9 - (a)Transmitância da varredura-z resolvida em frequência combinada com "EZ-scan" para um amostra de rubi em 632.8nm, S=0.98, I_0=0.03kW/cm^2 e ω_0=23μm. A curva sólida foi calculada com n_2'=1.25x10^{-6}cm^2/kW através da teoria baseada na tranformada de Hankel. (b) Resíduos da diferença entre os dados experimentais e a curva teórica, mostrando que a presente técnica é sensível a distorções da frente de onda de $\lambda/10^5$.

Para verificarmos a validade da eq.(3.6), fizemos um série de medidas em função da frequência de modulação do laser. Na Fig. 4.10 mostramos um gráfico de R_{pv} em função de f, para a amostra de rubi em 632.8 nm. A linha sólida nesta figura mostra o ajuste feito através da eq. (3.6). Nestes experimentos usamos um laser de He-Ne com potência de 2mW (I_0=0.24kW/cm^2) e uma boa concordância com a teoria foi obtida para ΔT_{pv}=2%, o que corresponde a uma distorção da frente de onda de $\lambda/1200$ ($\Delta\Phi_0=5\times10^{-3}$rad), e T_1=3.4ms. Este valor encontrado pelo ajuste para ΔT_{pv} fornece um valor de $n_2=1.25\times10^{-6}$ kW/cm^2 que concorda com os valores encontrados na literatura [12]. Além disso, o valor encontrado pelo ajuste de T_1=3.4ms, corresponde exatamente ao valor do tempo de relaxação deste material que já foi obtido através de outras técnicas[2].

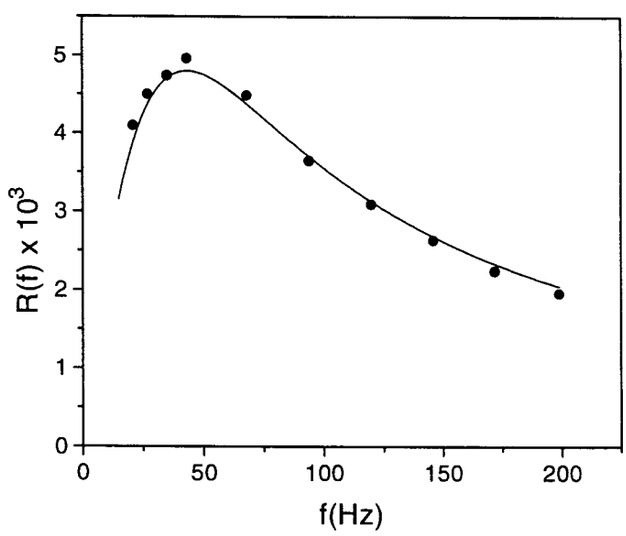


Figura 4.10 - Dependência de R_{pv} (dado pela eq. 3.6) com a frequência para ΔT_{pv}=2%, e T_1=3.4ms.

4.5 Conclusões

Os resultados apresentados neste capítulo, mostram que a técnica de varredura-z resolvida em frequência que introduzimos, possibilita a execução de medidas com alta sensibilidade em materiais com tempo de resposta lento. A sensibilidade das medidas aqui efetuadas, até onde temos conhecimento, não tem precedentes. Os valores encontrados para n_2, tanto para o rubi ($Al_2O_3:Cr^{+3}$), quanto para o aluminato de gadolínio ($GdAlO_3:Cr^{+3}$), concordam com os valores encontrados em outros trabalhos. Além disso, como foi mostrado nos resultados obtidos nas Fig. 4.10 e 4.8, a eq.(3.6) descreve de maneira bastante adequada o comportamente de R_{pv} em função da frequência de modulação f. Esse tipo de experimento permite também que determinemos, além do valor de n_2, o tempo de relaxação do material T_1, quando este é desconhecido. No próximo capítulo, apresentaremos os resultados obtidos com a amostra de vidro fluoroindato dopado com cromo.

4.6 Referências

[1] T. Catunda and J. C. Castro, Opt. Comun **63**, 185 (1987)

[2] J. C. Penaforte, E. A. Gouveia, S. C. Zilio, Opt. Lett. **16**, 452 (1991)

[3] L C. Oliveira, and S. C. Zilio, Appl. Phys. Lett. **65** (1994)

[4] D. F. Nelson and M. D. Sturge, Phy. Rev. **A137,** 1117, (1965)

[5] G. F. Ibush, *"Luminescence of Inorganics Solids"*, edited by B. Di Bartolo, Plenum Press (1978)

[6] Y. Tanabe and S. Sugano, J. Phys. Soc. Japan, **9,** 753, (1954)

[7] R. M. Hazen, Scientific American **52**, June (1988)

[8] S. Geller, J. Chem. Phys. **24**, 1236 (1956)

[9] J. Murphy and R. C. Ohlmann, *"Spectrum of Cr^{+3} in $GdAlO_3$:Cr^{+3}"*, in *"Optical Properties of Ions in Crystals"*, Interscience Publishers, John Wiley & sons, (1976)

[10] H. C. Basso, *"Propriedades ópticas dos íons isolados e dos pares de Cr^{+3} em $GdAlO_3$:Cr^{+3}"*, Tese de Mestrado apresentada ao IFQSC, USP, São Carlos, (1980)

[11] L. C. Oliveira, *"Aplicação da técnica de varredura-z ao estudo de não-linearidades ópticas em absorvedores saturáveis"*, Tese de Doutorado apresentado ao IFSC, USP, São Carlos, (1995)

[12] T. Catunda, J. P. Andreeta, and J. C. Castro, Appl. Opt., **25**, 2391 (1986)

Capítulo V

Medidas de varredura-z resolvida em frequência em uma amostra de vidro fluoroindato dopado com cromo

5.1 Introdução

Materiais vítreos com propriedades não-lineares vêm sendo amplamente investigados devido ao interesse de se desenvolver dispositivos ópticos, meios ativos para lasers, amplificadores ópticos com fibras, etc. Os vidros fluoroindatos têm sido intensamente estudados devido a sua alta transparência na região do infra-vermelho próximo, o que os torna materiais adequados para a fabricação de fibras ópticas, especiais para lasers nesta região do espectro. Verificou-se recentemente que sistemas vítreos fluoroindatados pseudo-ternários à base de InF_3-GdF_3-GaF_3 com (20% ZnF_2, 16% BaF_2, 20% SrF_2 e 2% NaF_2), são mais estáveis à devitrificação e tem melhores propriedades ópticas em relação a vidros de outros sistemas [1].

Nossas medidas foram realizadas em uma amostra de vidro fluoroindato dopado com Cr^{+3} [2], com a seguinte composição (% molar): 22% InF_3, 2% GdF_3, 18% GaF_3, 20% ZnF_2, 15.8% BaF_2, 20% SrF_2, 2% NaF_2 e 0.2% CrF_3. As matrizes vítreas dopadas com cromo têm grande interesse devido a possibilidade de serem

usadas como meio ativo para lasers sintonizáveis na região do infra-vermelho próximo.

Neste capítulo apresentaremos as medidas das propriedades ópticas lineares e os resultados preliminares das medidas de varredura-z resolvida em frequência, obtidos com o vidro fluoroindato dopado com cromo.

5.2 Propriedades ópticas lineares

5.2.1 Aspectos gerais

Antes de realizarmos as medidas do índice de refração não-linear do vidro fluoroindato dopados com Cr^{+3}, foi necessário que fizéssemos algumas medidas de suas propriedades ópticas lineares, para que os mecanismos responsáveis pelas não-linearidades pudessem ser entendidos. Como vimos no capítulo anterior, as primeiras investigações das propriedades ópticas do íon de Cr^{+3} foram feitas em matrizes cristalinas com campos suficientemente fortes tal que, o nível $^4T_2$ está situado acima do nível ^2E, como por exemplo no rubi (Al_2O_3:Cr^{+3}) e aluminato de gadolínio dopado com cromo ($GdAlO_3$:Cr^{+3}). Para outros meios cristalinos, os níveis ^2E e $^4T_2$ são vizinhos e suas populações estão em equilíbrio térmico, como é o caso da alexandrita ($BeAl_2O_4$:Cr^{+3}). Uma última categoria de materiais, é aquela onde os íons Cr^{+3} estão sujeitos a um campo cristalino fraco (matrizes vítreas), de forma que o nível $^4T_2$ está situado abaixo do nível ^2E.

Os íons de metais de transição 3d possuem configuração eletrônica : $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3d^n$, onde n varia de 1 até 9, dependendo do elemento. Para estes íons, contrariamente aos lantanídios $4f^n$, os elétrons 3d não são protegidos por outras

camadas eletrônicas. Neste caso, a influência do campo cristalino é preponderante, sendo comparável à repulsão eletrostática. Desta forma, as propriedades do íon Cr^{+3} dependem das interações do íon livre e da natureza da simetria do campo cristalino, ao qual ele está sujeito. Estas interações vão modificar os termos do íon livre de acordo com os sítios cristalográficos ocupados pelo cátion Cr^{+3}. A simetria nas vizinhanças dos íons Cr^{+3} não é bem conhecida, porém as bandas do espectro de absorção podem ser descritas, aproximadamente, através do diagrama de Tanabe e Sugano [3] para simetria octaédrica. Tanabe e Sugano demonstraram como os termos do íon livre são decompostos pelo campo cristalino. Cada um desses termos possui um nível de energia cujo valor pode ser expresso em função do parâmetro de campo cristalino Dq e dos parâmetros de Racah B e C. Os valores de Dq, B e C dependem da intensidade do campo cristalino e da natureza dos ligantes. Um diagrama dos níveis de energia mostrando como a energia E (em unidades de B) varia com a razão Dq/B, foi calculado por Tanabe e Sugano, para todos os íons de metais de transição. Na Fig. 5.1 mostramos o diagrama de Tanabe-Sugano para o Cr^{+3}.

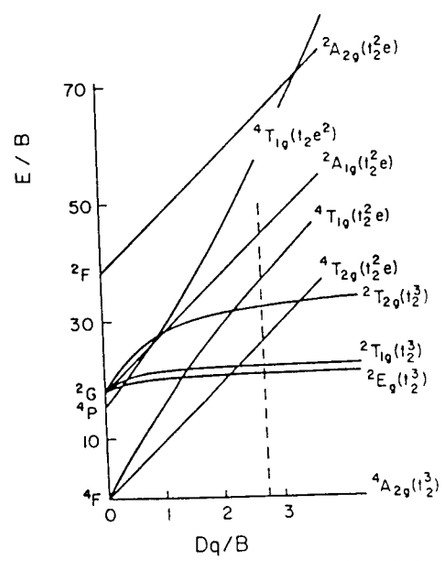


Figura 5.1- Diagrama de energia de Tanabe e Sugano para o íon de Cr^{+3} em simetria octaédrica.

A partir desse diagrama podemos constatar que a energia do nível ^2E é pouco sensível à intensidade do campo cristalino, enquanto que a do nível $^4T_2$ aumenta fortemente com o campo cristalino.

Para interpretar o espectro de emissão do íon Cr^{+3} em uma determinada matriz, podemos utilizar o diagrama de Tanabe e Sugano, no qual distinguimos três casos, considerando que a excitação se dê em direção ao nível $^4T_2$. No caso de campo fraco, o nível $^4T_2$ está abaixo do nível ^2E. O espectro de emissão consiste de uma banda larga que estende-se até grandes comprimentos de onda. Após a excitação em direção ao nível $^4T_2$, os íons voltam ao estado fundamental de acordo com os seguintes mecanismos: i) de-excitação não-radiativa através dos fônons da rede, ii) emissão radiativa e iii) relaxação não-radiativa até o estado fundamental. Para o caso de um campo intermediário, as energias das curvas correspondentes aos níveis ^2E e $^4T_2$ são vizinhas e a emissão será, neste caso, constituída de um pico $^2E \rightarrow {}^4A_2$ e de uma banda vibrônica $^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$. Este é o caso, por exemplo, da alexandrita. Para o caso de campo forte, o nível $^4T_2$ é sempre superior ao ^2E. Após a excitação, temos uma relaxação não-radiativa rápida de $^4T_2$ para ^2E e uma emissão a partir daí. Este é o caso do rubi e aluminato de gadolínio dopado com cromo.

5.2.2 Espectro de absorção do íon Cr^{+3} na matriz de vidro fluoroindato

A Fig. 5.2 mostra o espectro de absorção na região do visível do vidro fluoroindato dopado com Cr^{+3}. Podemos observar três bandas principais de absorção em torno de 280nm, 440nm e 660nm, que correspondem, respectivamente, às transições $^4A_2 \rightarrow {}^4T_{1b}$, $^4A_2 \rightarrow {}^4T_{1a}$ e $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$. Superposta à banda $^4T_2$, observamos duas depressões correspondentes às anti-ressonâncias de Fano, devido à

interferência entre a banda larga $^4T_2$ e os níveis ^2E e $^2T_1$, insensíveis ao campo cristalino da matriz.

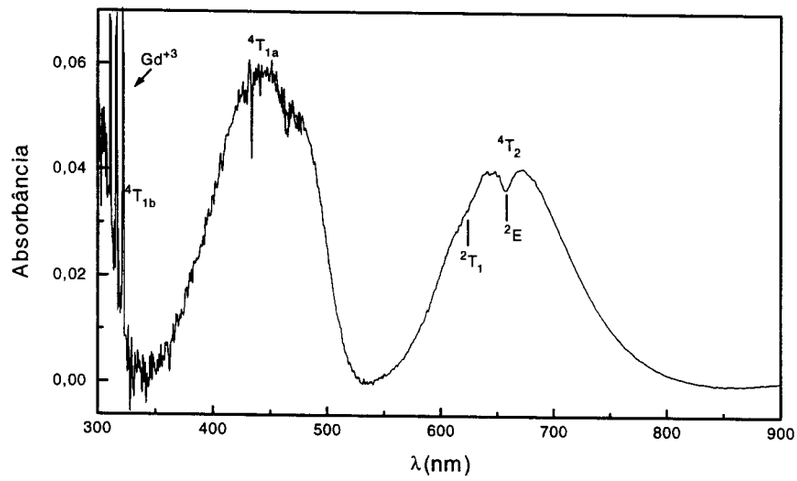


Figura 5.2 - Espectro de absorção na região do visível de uma amostra de vidro fluoroindato dopado com cromo (1.2 mm de espessura), obtido através de um espectrômetro por trasnformada de Fourier BOMEM DA8.

Atribuímos os mínimos observados em 657.3nm e 620.3nm às transições $^4A_2 \rightarrow {}^2E$ e $^4A_2 \rightarrow {}^2T_1$, respectivamente. O máximo da banda referente à transição $4A_2 \rightarrow {}^4T_{1a}$, localiza-se em 444nm. A posição do máximo da banda correspondente à transição $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ é mal definida, devido a interferência entre os níveis ^2E e $^2T_1$ com a banda $^4T_2$. Então, somente as energias dos níveis ^2E, $^2T_1$ e $^4T_{1a}$ são apresentadas na Tabela 5.1. Nesta tabela, a energia é expressa em termos do parâmetro de campo cristalino Dq e dos parâmetros de Racah B e C. Os valores de Dq, B e C calculados a partir das energias observadas para as transições $^4A_2 \rightarrow {}^2E$,

$^4A_2 \rightarrow {}^2T_1$ e $^4A_2 \rightarrow {}^4T_{1a}$ foram: Dq=1547.7cm^{-1}, B=735.073cm^{-1}, C=3447.82cm^{-1} o que nos fornece Dq/B=2.11.

Tabela 5.1 Níveis de energia (nm) do íon Cr^{+3} em simetria octaédrica para transições a partir do estado fundamental $^4A_2$ até os níveis indicados.

Nível	Energia	Valor observado
$^4A_2$	-12Dq	0
^2E	-12Dq+9B+3C-50B^2/10Dq	657.3nm
$^4T_2$	-12Dq	—
$^2T_1$	-12Dq+9B+3C-24B^2/10Dq	620.3nm
$^4T_{1a}$	7.5B+3Dq-0.5(225B^2+100Dq^2-180DqB)$^{1/2}$	444nm

Este valor Dq/B=2.11, que caracteriza a força de campo cristalino, é essencialmente o mesmo encontrado para os vidros BYZT e ZBLA [4]. De acordo com o diagrama de Tanabe e Sugano, para esse valor de Dq/B, os níveis ^2E, $^2T_1$ e $^4T_2$ têm energias muito próximas. Em particular o nível $^4T_2$ posiciona-se entre o ^2E e o $^2T_1$. Isto está de acordo com o espectro de absorção (Fig. 5.2), o que mostra que a aproximação de que os íons de Cr^{+3} estão em simetria octaédrica é válida. O baixo valor obtido para a razão Dq/B deve-se ao fato de que, em geral, vidros formam matrizes de campo fraco. Isto deve-se a ausência de periodicidade à longas distâncias, ou seja, os vidros tendem a formar estruturas abertas. Como resultado, a distância média Cr-ligante é mais longa conduzindo a um campo cristalino médio de fraca intensidade.

A seguir, faremos uma análise mais detalhada da anti-ressonância de Fano associada à interferência da banda $^4T_2$ com nível ^2E (≈660nm). De acordo com Fano [5], quando uma banda de absorção contínua $\alpha_B(\omega)$ varia suavemente nas vizinhanças de uma linha estreita, o coeficiente de absorção total $\alpha(\omega)$ é dado por:

$$\alpha(\omega) = \alpha_B(\omega) + \alpha_0 \frac{(Q^2 + 2\xi Q - 1)}{(1+\xi^2)} \qquad \textbf{(5.1)}$$

onde $\alpha_0=b\alpha_B$, $\xi=(\omega-\omega_r)/\gamma$ com $\hbar\omega_r$ sendo a diferença de energia entre o estado fundamental e o nível excitado modificado pela interação com a banda larga, γ^{-1} é o tempo de vida do estado estreito quando decai para a banda vibrônica e $Q^2\gamma$ é uma medida da força da transição modificada para o nível estreito relativo à banda. A banda vibrônica larga, desconsiderando a transição estreita, pode ser ajustada pela forma Pekariana [6]

$$\alpha(\omega) = \alpha_0 \frac{e^{-S} S^p}{\Gamma(p+1)} \qquad \textbf{(5.2)}$$

onde $p=(\omega-\omega_0)/\omega_f$ e α_0, S, ω_0 e ω_f são parâmetros ajustáveis. S é o número médio de fônons emitidos na transição com energia média $\hbar\omega_f$. A linha pontilhada na Fig. 5.3 mostra o ajuste da eq. (5.2) à banda larga de absorção $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$, sem considerar o efeito de anti-ressonância. Este ajuste fornece S=3, $\omega_0=2.5\times10^{15}$rad/s (754nm) e $\omega_f=0.13\times10^{15}$rad/s, que corresponde ao comprimento de onda de 15μm. Este valor encontrado para a frequência dos fônons está de acordo com o espectro de

transmissão no infra-vermelho, mostrado na Fig 5.4, onde uma forte absorção inicia-se em torno de 9μm.

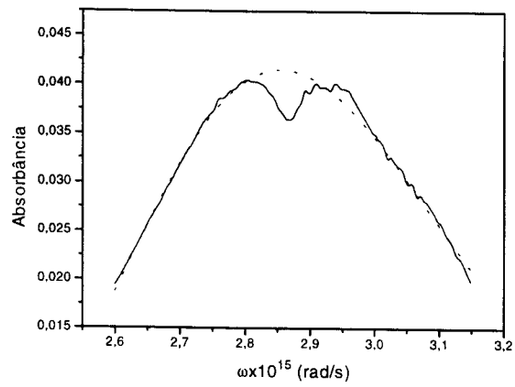


Figura 5.3- Espectro de absorção do vidro fluoroindato dopado com cromo na região da transição $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$. A linha pontilhada mostra o ajuste conseguido através da eq. (5.2).

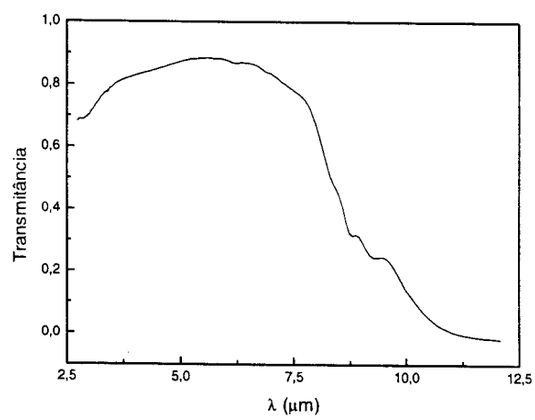


Figura 5.4 - Espectro de transmissão na região do infra-vermelho em uma amostra de vidro fluoroindato dopado com cromo obtido através de um espectrômetro por transformada de Fourier BOMEM DA8.

Tendo efetuado o ajuste da banda vibrônica larga $^4T_2$, podemos subtrair essa banda dos pontos experimentais, isolando assim a antiressonância. Através da eq.

(5.1) podemos realizar um ajuste da anti-ressonância, como mostra a Fig. 5.5. O ajuste da eq. (5.1) fornece a frequência da transição modificada $^4A_2 \rightarrow {}^2E$ com ω_t=2.8x10^{15} rad/s, o que corresponde à λ=657.4nm e Q=0.08 e γ=0.028x10^{15} rad/s.

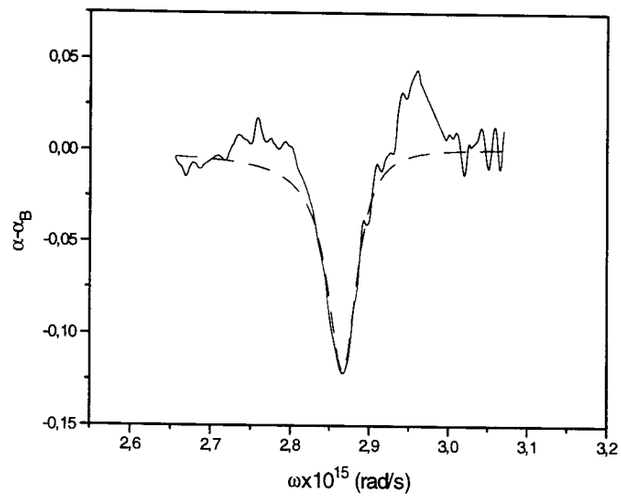


Figura 5.5 - Transição $^4A_2 \rightarrow {}^2E$ para o vidro fluoroindato dopado com cromo, após subtração da banda de absorção larga. A linha pontilhada corresponde ao ajuste feito com a eq. (5.1).

5.2.3 Espectro de Emissão

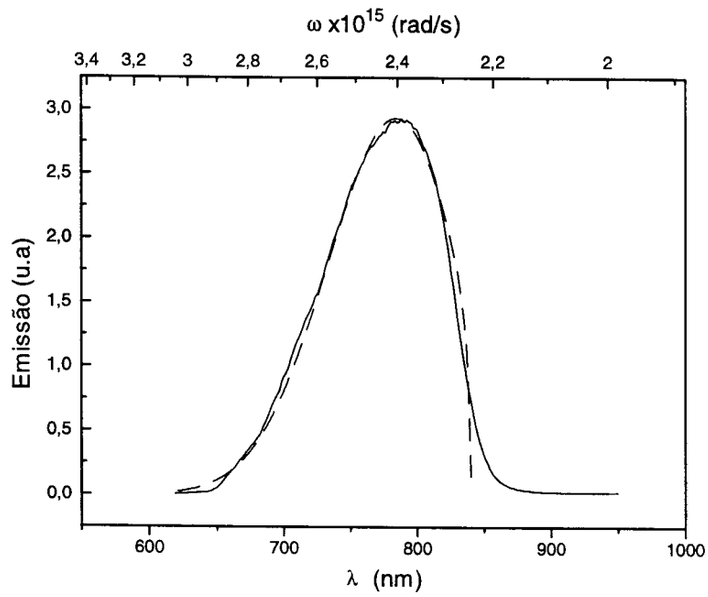
O espectro de emissão do vidro fluoroindato dopado com cromo, foi medido através de um monocromador, após a excitação da amostra com um laser de Argônio. A Fig. 5.6 mostra o espectro de emissão à temperatura ambiente do vidro fluoroindato dopado com Cr^{+3} (0.2% molar). Sua excitação foi realizada em 488nm, ou seja, na sua banda de absorção mais intensa $^4A_2 \rightarrow {}^4T_{1a}$. Observamos uma banda de emissão larga situada no infra-vermelho próximo, que se estende de 650 até

850nm, correspondendo à transição $^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$. Pode-se observar também que esta banda apresenta um deslocamento de Stokes em relação à banda de absorção correspondente. Este deslocamento pode ser usado para calcular o termo Dq/B relativo ao processo de excitação-relaxação, através de:

$$\left(\frac{Dq}{B}\right)_{ER} = \frac{\bar{v}(^4T_2 \rightarrow {}^4A_2)}{10B} \qquad \textbf{(5.3)}$$

onde ν é o número de onda correspondente à banda de emissão $^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ e B é o parâmetro de Racah determinado na seção anterior. Desta forma, conseguimos $(Dq/B)_{ER}$=1.72. Nenhuma raia de emissão correspondente à transição $^2E \rightarrow {}^4A_2$ que deve estar em 657.3nm (valor obtido na absorção) foi observada, o que confirma que a energia do nível ^2E é superior a do nível $^4T_2$ no processo de emissão.

O espectro de emissão apresentado na Fig. 5.6 foi ajustado de acordo com a eq. (5.2), o que nos forneceu S=2, ω_0=2.24x10^{15}rad/s (841nm) e ω_f=0.11x10^{15}rad/s (18μm).



Fiura 5.6 - Espectro de emissão da amostra de vidro fluoroindato dopado com cromo. A linha pontilhada corresponde ao ajuste efetuado com a eq. (5.2).

5.2.4 Medidas do tempo de vida da fluorescência

Medimos o tempo de vida da fluorescência do vidro fluoroindato dopado com Cr^{+3}. O comprimento de onda da excitação que utilizamos foi 488nm, que corresponde ao bombeio do nível $^4T_{1a}$. O nível emissor $^4T_2$ é povoado por de-excitação não-radiativa rápida. Observamos um comportamento não estritamente exponencial para o declínio da fluorescência, o que inviabilizou nossas tentativas de um ajuste exponencial ao pontos experimentais. Definimos então um tempo de vida médio, como o tempo necessário para que 80% da fluorescência desapareça, apenas para estimarmos seu valor. Esses tempos de vida são da ordem de 250μs e devem ser característicos da excitação do nível emissor $^4T_2$ em campo fraco [7]. O caráter não

exponencial, característico de matrizes vítreas, explica-se pela existência de sítios não equivalentes que estão estatisticamente ocupados pelos íons Cr^{+3}.

5.3 Propriedades ópticas não-lineares

Nesta seção, apresentaremos as medidas de varredura-z resolvida em frequência, em função do comprimento de onda feitas no vidro fluoroindato dopado com cromo. A montagem experimental é a mesma mostrada na Fig 3.1.

Como mencionamos no Capítulo IV, quando o tempo de relaxação do material é desconhecido, podemos fazer várias varreduras para diferentes frequências de modulação e através do ajuste do gráfico de R_{pv} versus f à eq. (4.6) determinamos tanto o valor de n_2, quanto o tempo de relaxação T_1. Realizamos este procedimento com a amostra de vidro fluoroindato dopado com cromo em 514nm, para encontrarmos o valor de T_1 e consequentemente f_{max} ($f_{max}=0.147/T_1$). Assim, conhecendo-se f_{max} podemos efetuar as demais varreduras apenas neste valor de frequência. O resultado obtido é apresentado na Fig. 5.7, onde a linha sólida representa o ajuste feito através da eq. (3.6). Encontramos $T_1=260\mu s$ para o tempo de relaxação e $n_2=-2.44x10^{-8}$ cm^2/kW. Este valor de T_1 está em bom acordo com o tempo de vida da fluorescência ($T_1=250\mu s$) apresentado na seção 5.2.4. É interessante notar que, embora a relaxação não tenha um caráter estritamente exponencial, a análise de Fourier desenvolvida no Capítulo III ainda fornece bons resultados. Isso mostra que para esse material a componente em 2f da evolução temporal da transmitância, não é fortemente afetada pelo caráter não puramente exponencial.

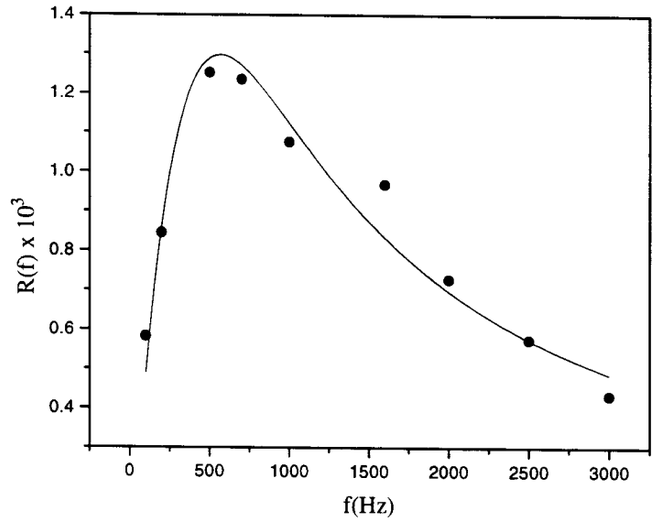


Figura 5.7 - Gráfico de R_{pv} versus f para a amostra de vidro fluoroindato dopado com cromo em 514nm. A linha sólida é o ajuste conseguido através da eq. (3.6) com ΔT_{pv}=0.6% e T_1=260μs.

As medidas de varredura-z para os diferentes comprimentos de onda são mostradas nas Figs 5.8-9. A partir dessas medidas obtivemos o valor da variação de transmitância entre o pico e o vale (ΔT_{pv}) que, juntamente com o valor da intensidade do feixe, nos permite calcular o índice de refração não-linear para cada comprimento de onda.

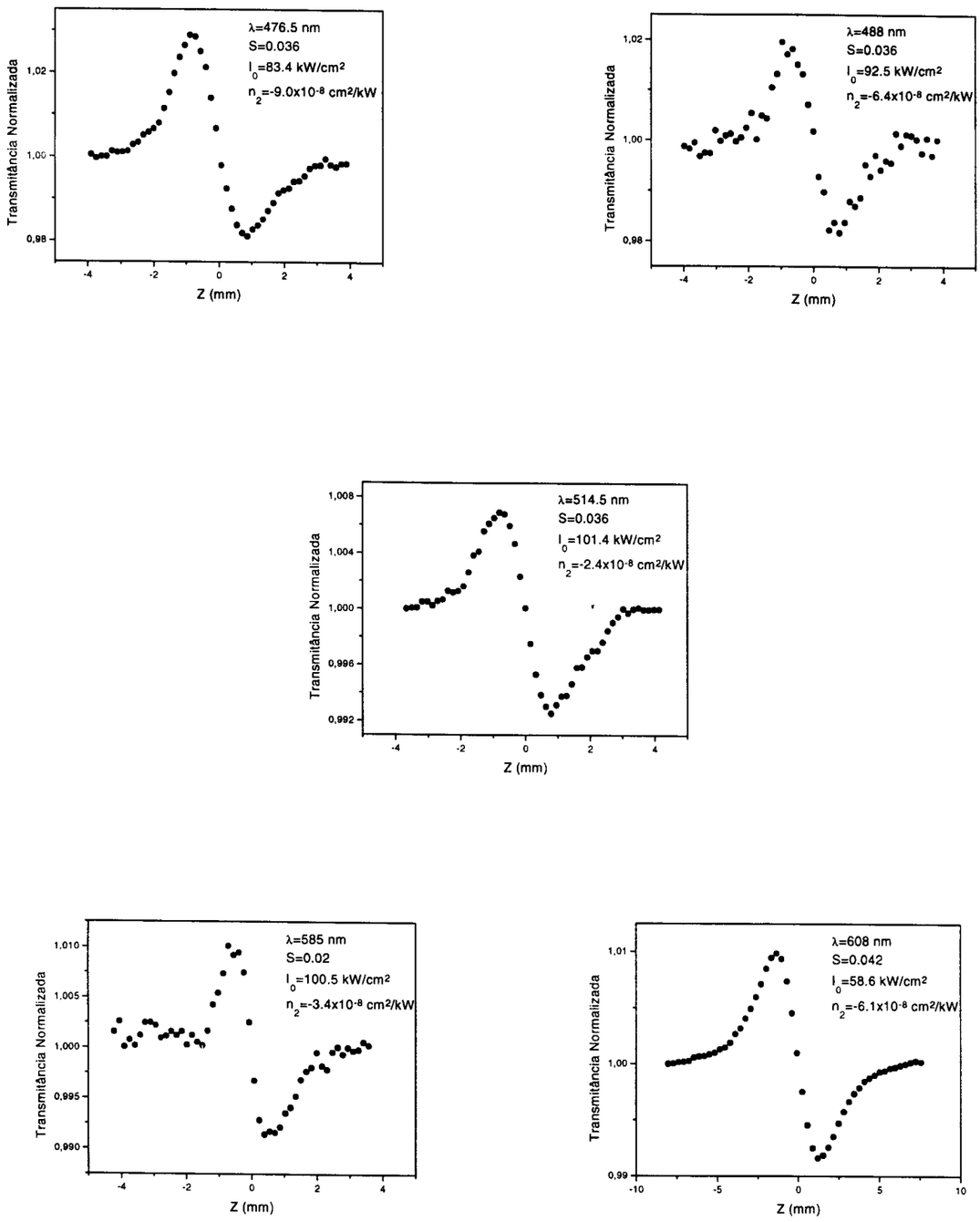
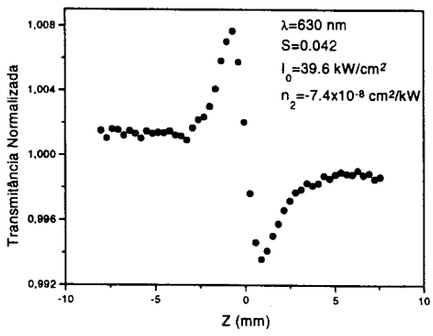
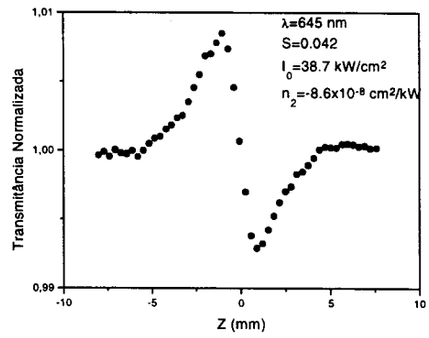
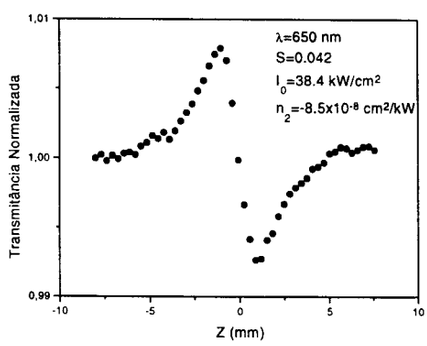


Figura 5.8 - Transmitância normalizada da varredura-z resolvida em frequência em uma amostra de vidro fluoroindato dopado com Cr^{+3}.







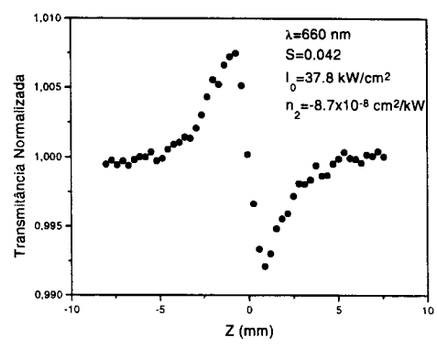


Figura 5.9 - Transmitância normalizada da varredura-z resolvida em frequência em uma amostra de vidro fluoroindato dopado com Cr^{+3}.

Nenhuma absorção não-linear foi observada para qualquer comprimento nas medidas efetuadas sem abertura (S=1). A dependência de $|n_2|$ com o comprimento de onda da amostra de vidro fluoroindato dopado com cromo, está representada pelos círculos sólidos na Fig. (5.10). Os valores de $|n_2(\lambda)|$ seguem, dentro do erro experimental, a curva de absorção deste material (linha sólida na Fig. (5.10)). Quando este fato ocorre, a principal contribuição para o índice de refração não-linear, deve-se usualmente à banda de transferência de carga localizada no ultra-violeta, tipicamente por volta de 200nm [8]. Contudo, neste caso os valores de n_2 são postivos, enquanto que em nossos experimentos obtivemos o sinal contrário. Além disso, resultados de espectroscopia de estado excitado em cristais fluoretos dopados com cromo [9], indicam a não existência da banda de transferência de carga na região do ultra-violeta, mas apenas uma fraca transição 3d→4s por volta de $56000cm^{-1}$, que não pode explicar nossos resultados pois produziria um valor posistivo de n_2. Desta forma, concluimos que nenhuma transição no ultra-violeta, tem qualquer efeito importante para a não- linearidade óptica. Como próximo passo devemos considerar a possibilidade de uma não-linearidade de origem térmica. Neste caso, os valores do índice de refração não-linear deveriam seguir a curva de absorção multiplicada pela diferença de energia entre o fóton absorvido e o emitido, de modo que n_2 deveria ser maior na região do ultra-violeta. Pela Fig. (5.10) podemos ver que tal comportamento não foi observado.

A análise anterior leva-nos a concluir que a única explicação possível para a origem do índice de refração não-linear deve estar relacionada com as transições eletrônicas que ocorrem na região do visível. Para confirmar esta hipótese, propomos um modelo onde n_2 pode ser relacionado com os coeficentes de absorção dos estados fundamental e excitados, posição e largura das transições eletrônicas acessíveis à radiação empregada. Desta maneira, obtemos uma expressão para n_2 como função da frequência da luz ν:

$$n_2(\nu) = \frac{\alpha(\nu)\tau c}{8\pi^2 h\nu^2}\left(\sum_{i>1}\frac{\sigma_{1i}^{(o)}\Delta_{1i}}{1+\Delta_{1i}^2} - \sum_{i\neq 0}\frac{\sigma_{0i}^{(o)}\Delta_{0i}}{1+\Delta_{0i}^2}\right) \qquad \textbf{(5.4)}$$

onde τ é o tempo de vida do estado excitado (250μs), $\sigma_{0i}^{(0)}$ e $\sigma_{1i}^{(0)}$ são respectivamente as seções de choque de absorção para as transições iniciadas no estado fundamental (0) e no primeiro estado excitado (1), que corresponde à banda $^4T_2$, e Δ_{01} e Δ_{1i} são as de-sintonias definidas como:

$$\Delta_{0i} = \frac{\nu_i^{\,2} - \nu^{\,2}}{\gamma_{0i}\nu} \tag{5.5a}$$

$$\Delta_{1i} = \frac{(\nu_i - \nu_1)^{\,2} - \nu^{\,2}}{\gamma_{1i}\nu} \tag{5.5b}$$

onde $h\nu_i$ é a energia do iésimo nível e γ_{0i} e γ_{1i} são as larguras de linha das transições iniciadas no estado fundamental e excitado que terminam no iésimo estado. Os estados com i=2 e i=3 correspondem, respectivamente, as bandas $^4T_{1a}$ e $^4T_{1b}$. Exceto pelos valores absolutos das seções de choque de absorção, todos os parâmetros relacionados ao estado fundamental podem ser encontrados a partir do espectro de absorção. Os parâmetros relacionados ao estado excitado e ainda os valores absolutos da seção de choque, podem ser encontrados através de um ajuste dos dados experimentais à eq.(5.4). Os resultados são mostrados pela linha tracejada na Fig.5.10 e os parâmetros espectroscópicos obtidos através desse procedimento estão apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Parâmetros espectroscópicos obtidos através do ajuste mostrado na Fig 5.10 em λ=608nm. Onde (0) corresponde ao nível $^4A_2$, (1) à banda $^4T_2$, (2) a banda$^4T_{1a}$ e (3) a banda $^4T_{1b}$.

Transição	0→1	0→2	0→3	1→2	1→3
$\sigma(10^{-19}\ cm^2)$	**1.3**	**1.9**	**2.0**	**1.9**	**1.3**
Δ	**0.2**	**3.0**	**10.1**	**-4.3**	**2.7**
$\gamma\,(10^{14}\ Hz)$	**1.0**	**1.5**	**2.0**	**1.0**	**1.0**

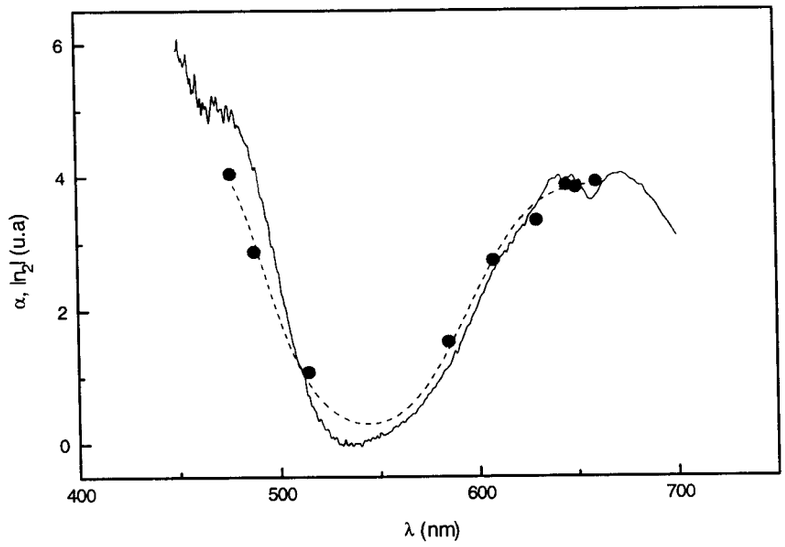


Figura 5.10 - Dependência da parte real do índice de refração não-linear com o comprimento de onda para a amostra de vidro fluoroindato dopado com cromo (círculos sólidos). A linha sólida representa o coefiiciente de absorção linear α. A linha tracejada representa o ajuste obtido através da eq. (5.4)

Para nos certificarmos que o modelo proposto para o mecanismo responsável pela não-linearidade é realmente adequado, precisamos realizar medidas de n_2 para outros comprimentos de onda, de forma que a possibilidade de uma não-linearidade térmica fique descartada.

Os resultados deste capítulo mostram que a técnica de varredura-z resolvida em frequência que introduzimos, possibilita a execução de medidas com alta sensibilidade em meios com tempo de resposta lentos. No próximo capítulo, teceremos as conclusões finais.

5.4 Referências

[1] R. P. de Melo Jr., B. J. P. da Silva, E. L. Falcão Filho, E. F. da Silva Jr, D. V. Petrov, Y. Messaddeq, and M. A. Aegert, Apll. Phys. Lett **67**(7), 886 (1995)

[2] B. Costa, Messaddeq, Y. *"Síntese e caracterização de novas composições de vidros de fluoretos à base de Índio"* (1995)

[3] Y. Tanabe and S. Sugano, J. Phys. Soc. Jpn. **9**, 753,756 (1954)

[4] J. L. Adam, P. le Gall, and J. Lucas, Phys. Chem. of Glass., **31** (1990)

[5] M. D. Sturge and H. J. Guggenheim, Phys. Rev. B **2** (1970)

[6] J. J. Markham, Ver. Mod. Phys. **31**, 956 (1959)

[7] M. A. Buñuel, V. M. Orera, R. Alcalá and R. Cases, *"Optical properties of Cr^{+3} sites in fluoroclorozirconate glasses"*

[8] E. A. Gouveia, I. Guedes and S. C. Zilio, Phys. Rev. **B46**, 14378 (1992)

[9] C. Weaver and S. Payne, Phys. Rev. B, **40** (1989) 10727.

Capítulo VI

Conclusões finais

Em conclusão, estendemos a técnica de varredura-z pela introdução de uma discriminação espectral entre o sinal linear e o não-linear, que permite a eliminação de efeitos lineares espúrios e provê medidas muito sensíveis em absorvedores lentos. Devemos salientar que, se usarmos modulação e detectores rápidos, podemos medir materiais com tempo de resposta menores do que 1μs, dependendo da máxima frequência para a qual o lock-in pode responder.

Demonstramos a aplicabilidade e a sensibilidade desta técnica em medidas realizadas em rubi e aluminato de gadolínio. Os valores obtidos para n_2 nestas medidas concordam com os encontrados na literatura e foi demonstrado que a sensibilidade da técnica permite medir distorções da frente de onda de $\lambda/10^5$, num tempo bem mais curto do que as medidas realizadas com varredura-z resolvida no tempo.

Foram feitas também medidas em vidros fluorindatos dopados com Cr^{+3} com o propósito de aplicar a nova técnica a um material ainda não investigado. Observou-se que os valores de $n_2(\lambda)$ seguem a curva de absorção desse material, e foi proposto um modelo que relaciona a origem da não-linearidade com as transições eletrônicas que ocorrem na região do visível.

Para finalizar, propomos uma extensão do método resolvido em frequência que permite medidas de não-linearidades rápidas (sub-nanosegundos). De acordo com a eq.(3.5), R é zero para meios com resposta rápida ($1/T_1 << f$), então a técnica apresentada na seção anterior não pode ser aplicada. Contudo, devido a diferente dependência com a intensidade nos termos da eq.(3.1), ainda podemos empregar uma análise de Fourier nesta situação. A idéia aqui é usar uma técnica similar à fluorescência intermodulada [11], empregada em espectroscopia de saturação. Consideremos que um feixe laser linearmente polarizado passe através de um interferômetro de Mach-Zehnder [12], onde os dois braços tem a mesma intensidade, mas são modulados em diferentes frequências f_1 e f_2, através de um "chopper" mecânico com dois conjuntos de furos. Neste caso, as frequências utilizadas podem ser bem menores que as usadas no método anterior. Uma lâmina de meia onda é colocada em um dos braços, de forma que não haja interferência entre os feixes recombinados na saída do divisor de feixe. O feixe resultante, constituído da soma de duas ondas quadradas em diferentes frequências, passa através da amostra e chega até o detector. De acordo com a eq.(3.1), onde agora β é independente do tempo, o primeiro termo corresponde à soma de duas ondas quadradas, apresentando apenas componentes ímpares de Fourier em f_1 e f_2. Neste caso os lock-ins serão usados para discriminar as componentes de frequência em f_1 e f_1+f_2, de maneira análoga ao esquema apresentado no Capítulo III. O primeiro lock-in, detectará a transmitância linear e sua saída será:

$$I_{f1} = g_1 F(z) \frac{2}{\pi} I \qquad \textbf{(6.1)}$$

enquanto que o segundo, detectará a transmitância não-linear e sua saída será, de acordo com a análise de Fourier :

$$I_{f_1+f_2} = g_2 F(z)\left(\frac{2}{\pi}\right)^2 \Delta T(z,0)I \qquad \textbf{(6.2)}$$

Através da razão entre I_{f1+f2} e I_{f1} podemos eliminar a função F(z), como no caso anterior. Este método pode ser usado para eliminar efeitos lineares espúrios, aumentando desta forma a sensibilidade da varredura-z. Esta extensão está sendo demonstrada em experimentos que estão em andamento.

Como perspectiva de trabalhos subsequentes, temos o estudo de não-linearidades rápidas (sub-nanosegundos), e a continuidade do estudo do vidro fluoroindato dopado com cromo, para compreensão dos mecanismos responsáveis por sua não-linearidade.

Apêndice A

Cálculo da população do estado excitado nas matrizes dopadas com cromo

Nos materiais cristalinos dopados com Cr^{+3} o estado fundamental é o nível $^4A_2$, o estado intermediário é a banda $^4T_2$ (ou $^4T_1$) e o estado excitado é o nível ^2E.

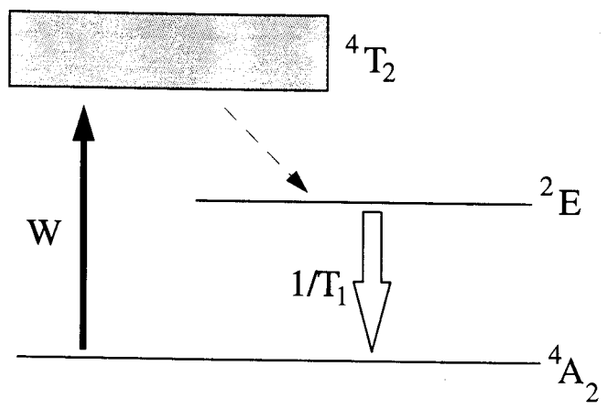


Figura A.1 - Sistema de três níveis usado na equação de taxa para encontrar a população do estado excitado ^2E. A taxa de bombeamento do estado fundamental para o intermediário é W e T_1 é o tempo de vida do estado metaestável.

Quando um elétron é bombeado do estado fundamental para o estado intermediário, ele decai rapidamente para o nível metaestável. Assim, a população do nível intermediário é desprezível.

Considerando que as populações dos estados fundamental e excitado são respectivamente, n_0N e n_eN, onde N é a população total do sistema e $n_0+n_e=1$, podemos determinar a população do nível ^2E, através da equação de taxa:

$$\frac{dn_e}{dt} = n_0 W - \frac{n_e}{T_1} = W(1-n_e) - \frac{n_e}{T_1} \qquad \textbf{(A.1)}$$

Na eq. (A.1) T_1 é o tempo de relaxação longitudinal, $W=2\pi\sigma I/h\omega$ é a taxa de bombeamento do estado fundamental para o nível intermediário e σ é a seção de choque. Tendo em vista que também é possível escrever $W=I/(T_1I_s)$, a solução para (A.1) é dada por:

$$n_e(t) = \frac{I/I_s}{1+I/I_s}(1-e^{-t/T_1}) \qquad \textbf{(A.2)}$$

onde $T_1'=T_1/(1+I/I_s)$. Para $t \gg T_1'$ temos:

$$n_e = \frac{I/I_s}{1+I/I_s} \qquad \textbf{(A.3)}$$

Apêndice B

Derivação das equações para a intensidade e fase do campo no interior da amostra na técnica de varredura-z

Através de um procedimento análogo ao da seção 1.7, pode-se demonstrar que no sistema CGS a equação de onda é expressa por:

$$\nabla^2\mathbf{E} - \left(\frac{n_0^2}{c}\right)^2 \frac{\partial^2\mathbf{E}}{\partial t^2} = \frac{4\pi}{c^2}\frac{\partial^2\mathbf{P}_{NL}}{\partial t^2} \qquad \textbf{(B.1)}$$

Aplicando as condições de variação lenta eq. (1.51), pode-se demonstrar que a redução da eq. (B.1) à forma SVEA se traduz por:

$$\left(\frac{\partial}{\partial z} - \frac{n_0}{c}\frac{\partial}{\partial t}\right)E = i\frac{2\pi k_0}{n_0^2}P_{NL} \qquad \textbf{(B.2)}$$

onde $k_0=(2\pi/\lambda)n_0$.

Escrevendo a amplitude do campo como

$$E(z) = \sqrt{I(z)}\,exp[i\Delta\phi(z)] \qquad \textbf{(B.3)}$$

e observando que

$$P_{NL} = \chi^{(3)}|E|^2 E \qquad \textbf{(B.4)}$$

temos, substituindo (B.3-4) em (B.2):

$$\frac{\partial\sqrt{I}}{\partial z} + i\sqrt{I}\frac{\partial\ \Delta\phi}{\partial z} = i\frac{2\pi k_0}{n_0^2}\chi^{(3)}|E|^2\sqrt{I} - \frac{\alpha(I)}{2}\sqrt{I} \qquad \textbf{(B.5)}$$

Na eq. (B.5) adicionamos fenomenológicamente um termo de atenuação para levar em conta a absorção do meio. O parâmetro α está ligado às absorções linear e não-linear do meio. Lembrando que $k=2\pi/\lambda$ e $\chi^{(3)}(esu)=n_0n_2(esu)/2\pi$, da comparação das partes real e imaginária da eq. (B.5), seguem-se as equações que governam o processo da varredura-z no formalismo convencional:

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha(I)I \qquad \textbf{(B.6a)}$$

$$\frac{d\Delta\phi}{dz} = \Delta nk \qquad \textbf{(B.6b)}$$

Apêndice C

Decomposição espectral da evolução temporal da transmitância

Num experimento de varredura-z em absorvedores saturáveis com luz modulada, pode-se observar que a evolução temporal da transmitância têm duas componentes distintas, de acordo com a eq. (3.1), ilustradas na Fig. C1.

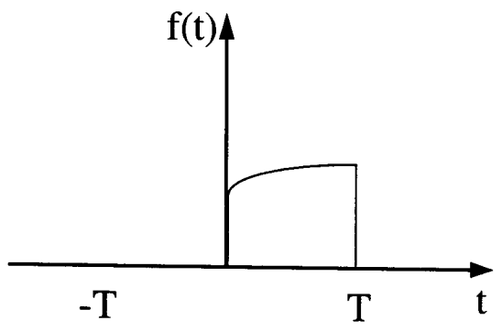


Figura C1 - A função f(t) representa a evolução temporal da transmitância

De maneira geral, podemos escrever a função mostrada na Fig. C1 por:

$$f(t) = \left(1 + \Delta T\left[1 - e^{-t/\tau_1}\right]\right) \qquad \textbf{(C1)}$$

Através da decomposição de Fourier da evolução temporal da transmitância, podemos isolar o sinal não-linear do linear. Usando as definições da série de Fourier:

$$f(t) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n e^{in\pi/T} \qquad -T < t < T \qquad \textbf{(C2)}$$

onde

$$C_n = \frac{1}{2T}\int_{-T}^{T} f(t)e^{-in\pi/T}\ dt \qquad \textbf{(C3)}$$

encontramos os coeficientes de Fourier da eq. (C1).

Para o termo exponencial da eq. (C1) temos:

$$C_n = -\Delta T f \frac{1-e^{-1/2f\tau_1}\ e^{-in\pi}}{\left(\frac{1}{\tau_1}+2in\pi f\right)} \qquad \textbf{(C4)}$$

onde f=1/2T, e para o termo constante

$$C_n = \begin{cases} 0 & para\ \ n\ \ par \\ \dfrac{2(1+\Delta T)}{n\pi} & para\ \ n\ \ impar \end{cases} \qquad \textbf{(C.5)}$$

C.1 Cálculo da componente de Fourier do sinal não-linear (componente em 2f)

Como queremos as componentes de Fourier em 2f devemos fazer n = ±2 na eq. (C4), então:

$$C_{\pm 2} = -\Delta T f\, \tau_1 \frac{\left(1-e^{-1/2f\tau_1}\right)}{\sqrt{1+\left(4\pi f\tau_1\right)^2}} exp\left(-i\ tan^{-1}(\pm 4\pi f\tau_1)\right) \qquad \textbf{(C6)}$$

O termo constante corresponde a uma caixa quadrada e portanto não possui componentes pares de Fourier, assim $C_{\pm 2} = 0$. A componente em 2f de f(t) pode ser escrita como:

$$f^{(2f)}(t) = 2\Delta T f \tau_1 \frac{\left(1 - e^{-1/2 f\tau_1}\right)}{\sqrt{1 + \left(4\pi f \tau_1\right)^2}} cos\left(4\pi f t - tan^{-1}(4\pi f \tau_1)\right) \qquad \textbf{(C7)}$$

Como pode ser visto no Apêndice D, ΔT(z,f) pode ser substituido na eq.(C7) de forma que ela possa ser reescrita como:

$$f^{(2f)}(t) = 2\Delta T(z,0) f \tau_1 \frac{\left(1 - e^{-1/2 f\tau_1}\right)^2}{\sqrt{1 + \left(4\pi f \tau_1\right)^2}} \frac{1}{\left(1 - e^{-1/f\tau_1}\right)} cos\left(4\pi f \tau_1 - tan^{-1}(4\pi f \tau_1)\right) \qquad \textbf{(C8)}$$

C.2 Cálculo da componente de Fourier do sinal linear (componente em f)

Se não houvesse o sinal não-linear, teríamos apenas uma caixa quadrada, cuja maior componente de Fourier está em f :

$$f^{(1f)}(t) = \frac{(1 + \Delta T)}{\pi} \; sen(2ptf) \qquad \textbf{(C9)}$$

Mesmo longe da plano focal ainda temos um pequeno caráter exponencial. Então, somada a componente em f da caixa, temos também uma componente não-linear em f. Porém, podemos mostrar que esta última é desprezível frente a primeira, ou seja, a componente em f deve-se somente ao sinal linear. Isto pode ser mostrado como se segue:

Fazendo n = ±1 em (C4) podemos encontrar a componente em f da exponencial

$$f^{(1f)}(t) = 2\Delta T f \tau_1 \frac{\left(1 + e^{-1/2 f\tau_1}\right)}{\sqrt{1 + \left(2\pi f \tau_1\right)^2}} cos\left(2\pi f \tau_1 - tan^{-1}(2\pi f \tau_1)\right) \qquad \textbf{(C10)}$$

A partir de (C9) e (C10) podemos observar que o módulo da componente em f devido a parte exponencial, eq. (C10), é muito menor do que aquela devido a caixa quadrada.

Como podemos observar na eq (C7), temos uma fase arbitrária incluída no sinal. Tal fase pode ser eliminada fazendo-se uma medida com o lock-in a 0 e 90 graus. A soma dos quadrados dessas medidas nos fornecem o módulo do sinal, que é independente da fase. Então o lock-in possibilita tanto a discriminação espectral quanto a eliminação da fase arbitrária.

Através do sistema de aquisição fazemos a razão entre o módulo do sinal em 2f pelo do sinal em f, o que resulta em:

$$R(f) = \frac{g_2}{g_1} \pi f \tau_1 \frac{\left(1 - e^{-1/2 f \tau_1}\right)^2}{\sqrt{1 + \left(4\pi f \tau_1\right)^2}} \frac{1}{\left(1 - e^{-1/f\tau_1}\right)} \Delta T(z,0) \qquad \textbf{(C11)}$$

onde g_1 e g_2 correspondem aos ganhos dos lock-ins operando em f e 2f respectivamente.

Esta função tem seu valor máximo em $f_{max}\tau_1=0.147$ e neste valor está relacionada com a transmitância por $R_{max}=0.206\ \Delta T(z,0)$.

Apêndice D

População remanescente no estado excitado

Quando a frequência da modulação é suficientemente alta, de forma que não há tempo para que o estado excitado seja de-populado, devemos levar em conta que o próximo ciclo de modulação iniciar-se-á com um efeito não-linear remanescente do ciclo anterior. A população remanescente no estado excitado pode ser calculada a partir da equação de taxa. De acordo com o Apêndice A temos:

$$N(t) = N_0 e^{-t/\tau_l} + W\tau_l\left(1 - e^{-t/\tau_l}\right) \qquad \textbf{(D1)}$$

Na eq.(D1) o primeiro termo deve-se à descarga dos estados remanescentes, enquanto o segundo corresponde ao bombeio. Imediatamente antes do fechamento do "chopper" (t=T/2), esta população é:

$$N(T/2) = N_0 e^{-T/2\tau_l} + W\tau_l\left(1 - e^{-T/2\tau_l}\right) \qquad \textbf{(D2)}$$

O "chopper" permanece um tempo T/2 fechado e a população decai de acordo com:

$$N(t) = N(T/2)e^{-t/\tau_l} \qquad \textbf{(D3)}$$

Quando t = T/2, ou seja, o "chopper" está na eminência de abrir novamente a população fica:

$$N_0 = N(T/2)e^{-T/2\tau_l} \qquad \textbf{(D4)}$$

que pode ser reescrito como:

$$N(T/2) = W\tau_l \; e^{-T/2\tau_l} \; \frac{\left(1 - e^{-T/2\tau_l}\right)}{\left(1 - e^{-T/\tau_l}\right)} \qquad \textbf{(D5)}$$

Como ΔT é proporcional a N, a partir da eq.(D2) podemos encontrar ΔT(z,f):

$$\Delta T(z,f,t) = \Delta T(t) - \Delta T(0) \qquad \textbf{(D6)}$$

então:

$$\Delta T(z,f,t) = \left(\frac{1 - e^{-1/2f\tau_l}}{1 - e^{-1/f\tau_l}}\right)\left(1 - e^{-t/\tau_l}\right) \qquad \textbf{(D7)}$$