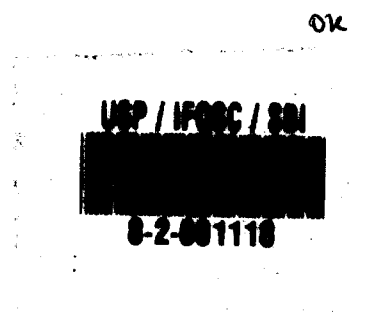


UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**“MEDIDAS DE INTENSIDADES DE SATURAÇÃO
POR REFRAÇÃO NÃO-LINEAR TRANSIENTE”**

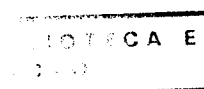
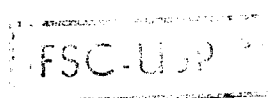
VIVIANE PILLA



Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Mestre em ciências Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. TOMAZ CATUNDA

São Carlos/1996



Pilla, Viviane

Medidas de intensidades de saturação por refração não-linear
transiente--São Carlos, 1996.

80 p.

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

Orientador: Prof. Dr. Tomaz Catunda

1-Óptica não-linear.I-Título



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE VIVIANE
PILLA APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO, EM 28 DE JUNHO DE 1996.

COMISSÃO JULGADORA:

Tomaz Catunda

Prof.Dr. Tomáz Catunda/IFSC-USP

Sérgio Carlos Zilio

Prof. Dr. Sérgio Carlos Zilio/IFSC-USP

Nilson Dias Vieira Junior

Prof.Dr.Nilson Dias Vieira Junior/IPEN-SP

'O êxito nasce de duas virtudes: a audácia e a paciência. Audácia para vencer os obstáculos. Paciência para vencer as injustiças'

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Tomaz Catunda, pelo incentivo, compreensão, auxílio e pela paciência.

Ao Prof. Gerson A. Santarine, pelas discussões a cerca do trabalho.

As amigas Selma, Eduarda, Marli pela paciência e incentivo.

Ricardo, Marcelo, Beto, William e Edson, pelo companheirismo e alegria.

Patrício, Maria José e Cristina pelas discussões do trabalho e amizade.

Samuel e Benê, auxílio com as figuras .

Alexandre pelo entusiasmo.

Josimar, Manuel, Beto e Bel, pelo auxílio técnico e bom humor.

Aos funcionários do instituto, que de uma forma direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho.

Prof. Michel pelo empréstimo do laser de argônio.

Aos professores Luiz A. O. Nunes e Rosemary Sanches, pelo primeiro contato com o ambiente científico são-carlense.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	v
LISTA DE TABELAS.....	x
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xii
CAPÍTULO 1	
1-INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2	
2-INTRODUÇÃO À ÓTICA NÃO-LINEAR.....	3
2.1-INTRODUÇÃO.....	3
2.2-EQUAÇÕES DE MAXWELL.....	7
2.3-PROPAGAÇÃO DE FEIXE GAUSSIANO.....	9
2.4-EFEITO DE AUTO-FOCALIZAÇÃO E AUTO-DEFOCALIZAÇÃO.....	11
CAPÍTULO 3	
3.1-TÉCNICA DE Z-SCAN.....	14
3.2-ARGUMENTOS TEÓRICOS DA TÉCNICA DE VARREDURA-Z.....	18
3.2.1-CASO ESTRITAMENTE REFRACTIVO.....	18
3.2.2-CASO DE ABSORÇÃO NÃO-LINEAR.....	30
3.3-EXTENSÃO DA TÉCNICA Z-SCAN.....	34

CAPÍTULO 4

4.1-ESTRUTURA CRISTALINA E CARACTERÍSTICAS ESPECTROSCÓPICAS DOS CRISTAIS DOPADOS COM Cr^{+3}	36
4.1.1-RUBI($Al_2O_3:Cr^{+3}$).....	36
4.1.2-ALEXANDRITA($BeAl_2O_4:Cr^{+3}$).....	40
4.2-SISTEMAS DE TRÊS NÍVEIS PARA CRISTAIS DOPADOS COM Cr^{+3}	45
4.3-TRABALHOS RELATIVOS A n_2 EM CRISTAIS DOPADOS COM Cr^{+3}	50
4.4-Z-SCAN EM ABSORVEDORES SATURADOS.....	52

CAPÍTULO 5

5.1-MONTAGEM EXPERIMENTAL.....	54
5.2-CALIBRAÇÃO DO SISTEMA DE AQUISIÇÃO.....	57

CAPÍTULO 6

6.1-RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	59
6.1.1-RESULTADOS EM CRISTAL DE RUBI.....	60
6.1.2-RESULTADOS EM CRISTAL DE ALEXANDRITA.....	63

CAPÍTULO 7

7.1-CONCLUSÕES.....	74
7.1.1-VANTAGENS DA TÉCNICA UTILIZADA.....	74

BIBLIOGRAFIA.....	77
-------------------	----

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1- Geração de 2^o harmônico e 3^o harmônico.....7
- Figura 2- Esquema de um feixe de laser passando por uma lente de distância focal f ...11
- Figura 3- Ilustração de uma derivação simplificada da expressão para potência crítica do “self-Trapping”.....13
- Figura 4-Esquema experimental da técnica Z-Scan na qual a razão D_2/D_1 é apresentada como função da posição da amostra A , sendo S , divisor de feixes e D_1 e D_2 , detetores [6].....15
- Figura 5- Efeito lente na técnica de varredura-Z para material com $n_2 > 0$16
- Figura 6- Curva de Z-Scan, de amostra de CS_2 (espessura 1 mm), $\lambda = 10.6 \mu m$, laser de CO_2 de pulsos de 300 ns, abertura da fenda em 60% ($n_2 < 0$).....17
- Figura 7-Propagação de feixe Gaussiano, onde os parâmetros ω_0, ω_z são os valores do raio do feixe, respectivamente em posição $z=0$ e z arbitrário, onde a amplitude do campo cai por $1/e$ comparado com seu valor no eixo.....20
- Figura 8- Esquema da propagação de dois feixes Gaussianos, real e imaginário, onde ω_{00} representa o raio do feixe na cintura do feixe de laser e ω_{01} o raio do feixe do campo imaginário que surge após a incidência do laser sobre a amostra.(A).....23

<u>Figura 9-</u> Δt_{pv} calculado em função da mudança de fase no foco ($\Delta\Phi_0$).....	28
<u>Figura 10-a)</u> varredura-Z em amostra de ZnSe de 1mm de espessura, má qualidade óptica (\diamond) medida realizada em baixa intensidade, (+) medida em alta intensidade. b) medida por normalização das medidas do detector referência [16].....	29
<u>Figura 11-</u> Scan em amostras que apresentam absorção de dois fótons em a) medida realizada com a abertura $S < 1$, b) medida feita sem a abertura $S = 1$ e em c) razão entre as curvas a)/b) [16].....	33
<u>Figura 12-</u> Esquema experimental da técnica “Top-Hat”	34
<u>Figura 13-</u> Arranjo experimental da técnica Z-Scan eclipsante.....	35
<u>Figura 14-</u> Estrutura cristalina da alumina.....	37
<u>Figura 15-</u> Espectro de absorção do rubi, onde a densidade óptica é dada em escala arbitrária (u.a.).....	38
<u>Figura 16-</u> Diagrama de níveis de energia do rubi	39
<u>Figura 17-</u> Medida de tempo de vida em cristal de rubi, espessura de 1.3 mm, em $\lambda = 514$ nm, obtém-se $\tau_0 = 3.77$ ms.....	39
<u>Figura 18-</u> Esquema ao longo da estrutura do Chysoberil, onde M representa os planos de simetria tipo espelho.....	40
<u>Figura 19-</u> Espectro de absorção da alexandrita à temperatura ambiente.....	41

<u>Figura 20</u> - Espectro de excitação da linha da alexandrita R_{1i} , sobre temperatura ambiente.....	42
<u>Figura 21</u> -Espectro de excitação da linha R_1 da alexandrita na região espectral, entre a maior banda de absorção a uma temperatura de 300 e 10 K.....	43
<u>Figura 22</u> - Espectro de fluorescência da alexandrita, em função do comprimento de onda da luz de bombeio.....	44
<u>Figura 23</u> - Medida de tempo de vida em cristal de alexandrita, espessura de 0.234 cm, em $\lambda=488\text{nm}$, o ajuste resulta em $\tau_0=328\ \mu\text{s}$, utilizou-se uma frequência do chopper igual a 433 Hz (sítio de espelho).....	45
<u>Figura 24</u> -Diagrama de energia do sistema de 3 níveis.....	46
<u>Figura 25</u> - Arranjo experimental, para medidas de tempo de vida.....	54
<u>Figura 26</u> - Arranjo experimental empregado para as medidas de varredura-Z, e medidas em função do tempo.....	55
<u>Figura 27</u> - Arranjo experimental empregado para as medidas de varredura-Z do cristal, em função do tempo, para duas aquisições simultaneamente.....	56

- Figura 28- Calibração do programa de aquisição, por armazenamento de uma função periódica tipo dente-de-serra, com frequência de 1kHz, obtemos que o intervalo entre cada dois pontos é de 0.3 μ s, sendo necessário multiplicar pelos números de pontos (N° Pontos), 1000 e dividir pelo valor do contador de tempo arbitrário, no caso é 32000.58
- Figura 29- No gráfico à esquerda, fizemos a medida no ponto de vale em função do tempo, para fenda circular com uma abertura de 50%, em uma amostra de rubi.....59
- Figura 30- Gráficos de medidas em função do tempo, para várias potências (1), (2), (3), (4) e (5), respectivamente 0.2, 0.4, 0.8, 1.1 e 1.4 kW/cm² em amostras de rubi em $\lambda=514.5$ nm (ponto de vale).....61
- Figura 31-Gráfico do cristal de rubi, de espessura $L=1.3$ mm, cujo ajuste em linha sólido fornece os valores de I_s e n_2 , de 1.4 kW/cm² com 60% de imprecisão e 1.1×10^{-8} cm²/W, respectivamente.....62
- Figura 32-Gráfico do cristal de rubi ($L=1.3$ mm), $\lambda=514.5$ nm, fornecendo os valores de $\tau=3.7$ ms e $I_s=1.5$ kW/cm² com 6% de imprecisão, cujo linha sólida corresponde ao ajuste de regressão linear ($S=0.5$).....62
- Figura 33-Medida de fluorescência em cristal de alexandrita, $\lambda=488$ nm.65
- Figura 34-Medida em cristal de alexandrita no sítio de espelho, $\lambda=488$ nm, em potência de 140 mW, na figura à esquerda, mostramos os sinais adquiridos simultaneamente, com fendas abertas em 50% e 100%.67
- Figura 35- Medidas de Z-Scan em $\lambda=488$ nm com abertura $S = 50\%$68

- Figura 36-** Medidas de absorção não-linear por Z-Scan com abertura $S = 100\%$, $\lambda=488\text{nm}$68
- Figura 37-** Medidas transiente em ponto de vale, sítio de espelho na alexandrita em $\lambda=488\text{nm}$, resultando em $n_{2m}'=1.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{W}$, $I_s = (40 \pm 4) \text{ kW/cm}^2$ $\tau_o=395\mu\text{s}$. em acordo com o obtido em medidas Z-Scan.....69
- Figura 38-** Medida em função do tempo (ponto de vale), em cristal de alexandrita, no sítio de espelho, sob $\lambda=457.9 \text{ nm}$, com fenda circular frente ao detector em 50% de abertura.....70
- Figura 39-** Medida em função do tempo (ponto de vale), em cristal de alexandrita, no sítio de espelho, sob $\lambda=457.9 \text{ nm}$, com fenda circular frente ao detector em 100% de abertura.....71
- Figura 40-** Medidas em função do tempo, em ponto de transmitância mínima (ponto de vale), em $\lambda=514.5 \text{ nm}$, sítio de espelho da alexandrita com abertura $S = 50\%$...72
- Figura 41-** Medidas em cristal de alexandrita, $\lambda=476.5 \text{ nm}$, em ponto de vale, no sítio de espelho, obtemos $\tau_o=(330 \pm 10)\mu\text{s}$ e $I_s=(41 \pm 4) \text{ kW/cm}^2$ e $n_{2m}'=1.45 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{W}$.72

LISTA DE TABELAS

<u>Tabela 1</u> - Medidas de z_0 e ω_0 através de curvas de Z-Scan, com fenda em 50% de abertura, para dois comprimentos de ondas diferentes.....	60
<u>Tabela 2</u> -Resultados de (I_{fm}/I_{fi}) , obtidos para cristal de alexandrita para vários comprimentos de onda.....	65
<u>Tabela 3</u> -Medida transiente em cristal de alexandrita, em ponto de vale, no sítio de espelho, em S=50% de abertura.....	73
<u>Tabela 4</u> - Resultados para cristal de alexandrita, em sítio de inversão, em $\lambda=514.5$ nm.....	75

RESUMO

Em sólidos dopados com Cr^{+3} , o efeito não-linear ocorre devido a população de íons dopantes no estado metaestável, o qual possui uma polarizabilidade diferente do estado fundamental. Nestes materiais, o índice de refração não-linear n_2 é proporcional a $\Delta\alpha/I_s$, onde $\Delta\alpha$ é a diferença de polarizabilidade, entre os estados, excitado (metaestável) e o fundamental, e I_s a intensidade de saturação da transição. A técnica conhecida como Z-Scan é na atualidade a mais popular para medidas de n_2 e foi recentemente aplicada em cristais dopados com Cr^{+3} . Nestes materiais, o tempo de resposta do meio não-linear é dado pelo longo tempo de vida espontâneo do estado excitado τ_0 (usualmente $\tau_0 > 100 \mu\text{s}$) tornando possível medidas da resposta transiente do sinal. Isto torna possível a normalização do sinal pela medida em $t=0$ (quando o efeito não-linear ainda não se manifestou) com o intuito de eliminar efeitos lineares parasíticos (devido a imperfeições da superfície da amostra, não paralelismo, etc.). Neste trabalho nós usamos o método de Z-Scan resolvido no tempo para determinar não apenas n_2 , mas também a intensidade de saturação I_s . Nós introduzimos um novo método para determinação de I_s através da medida de Z-Scan transiente. Os valores de n_2 e I_s podem ser usados para calcular a seção de choque da absorção no estado fundamental σ_1 , $\Delta\alpha$ e $\Delta\sigma$ (a diferença de seção de choque de absorção entre o estado excitado e metaestável). Fizemos medidas em cristais de rubi e alexandrita usando um laser de Ar modulado por um "chopper". No caso da alexandrita, o Cr^{+3} pode ocupar dois sítios que apresentam propriedades bastantes diferentes. A técnica resolvida no tempo permite que se diferencie estes dois sítios, e então se determine n_2 , τ_0 , $\Delta\alpha$, $\Delta\sigma$ e I_s para o íon de Cr^{+3} em cada tipo de sítio (no caso do sítio de espelho os valores de n_2 e $\Delta\alpha$ são inéditos).

ABSTRACT

In Cr^{+3} doped solids, the nonlinearity originates from the population of dopant ion metastable excited state, which has a polarizability different from that of ground state. In these materials, the non-linear refractive index n_2 is proportional to $\Delta\alpha/I_s$, where $\Delta\alpha$ is polarizability difference between excited and ground states and I_s is the transition saturation intensity. The technique known as Z-Scan, is nowadays the most popular one for n_2 measurements and was recently applied to Cr^{+3} doped solids. In these materials, the nonlinearity response time is given by the excited state spontaneous lifetime τ_0 (usually $\tau_0 > 100 \mu\text{s}$) permitting transient response measurements. This allows signal normalization at $t=0$ (when the nonlinear effect did not appear yet) in order to eliminate parasitic linear effects (due to nonparallel sample surfaces, surface imperfections, etc.). In the present work we used a time resolved Z-Scan method to determine not only n_2 but also the saturation intensity I_s and these values can be used to calculate the ground state absorption cross section σ_1 , $\Delta\alpha$ and $\Delta\sigma$ (where $\Delta\sigma$ is the absorption cross section difference between excited and ground states). We introduced a new method to measure I_s through transient Z-Scan measurements. We performed measurements in ruby and alexandrite using a chopped Ar^+ ion laser. In the alexandrite crystal the Cr^{+3} ion can occupied two different sites that have very different spectroscopic properties. The time resolved technique allowed us to distinguished these two sites and then determine n_2 , τ_0 , $\Delta\alpha_i$, $\Delta\sigma$ and I_s for the Cr^{+3} ion in each kind of site (our n_2 , $\Delta\alpha_i$ and I_s results for the mirror site are original contributions of these work).

CAPÍTULO 1

1-INTRODUÇÃO

O efeito não-linear em cristais dopados foi estudado por várias técnicas, tais como mistura de ondas [1], biestabilidade óptica [2], medida interferométrica de n_2 [3], modulação transversal de fase [4], espectroscopia de mistura de muitas ondas [5] e mais recentemente a técnica conhecida como Z-Scan [6]. Esta técnica desenvolvida por Sheik-Bahae está sendo muito utilizada em diversos tipos de materiais, tais como: semicondutores, vidros e materiais orgânicos. A grande aplicabilidade desta técnica se deve ao fato dela ser muito simples e ao mesmo tempo extremamente sensível.

A técnica Z-Scan consiste basicamente em variar-se a posição do meio não linear, em torno do ponto focal de um feixe de laser focalizado e medir a transmissão da amostra. Ela permite medir distorções de fase $\Delta\phi = \Delta n L \sim 10^{-4}$ rad, onde $\Delta n = n_2 I$ é a variação de índice de refração, I a intensidade do laser e L o comprimento do meio. O fato do experimento ser bastante simples, comparado as medidas de mistura de ondas, possibilita sua repetição por seguidas vezes e conseqüentemente o aumento da precisão das medidas.

Neste trabalho estudamos o efeito não linear de 3ª ordem (n_2) em cristais dopados com Cr^{+3} , rubi ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{+3}$) e alexandrita ($\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{+3}$). Em sólidos dopados com Cr^{+3} , o tempo de vida do estado excitado geralmente é maior que $100\mu\text{s}$, por isso o efeito não-linear é lento o suficiente para que possamos medir sua evolução temporal. Neste caso, podemos usar um “chopper” e fazer a varredura conhecida como Z-Scan, normalizando o sinal em relação ao tempo inicial [7], [8]. Nós utilizamos a técnica Z-Scan resolvida no tempo e introduzimos uma

metodologia para medida de I_s , através da medida do tempo de resposta do efeito não-linear [9]. Esta metodologia consiste em posicionar a amostra na posição de máximo ou mínimo da varredura-Z ($z = \pm 0.86z_0$) e medir a evolução temporal da transmissão $T(t)$ normalizada a $t = 0$. Nós mostramos que em meios saturáveis, o inverso do tempo de resposta τ^{-1} aumenta linearmente com a intensidade I/I_s (onde I_s representa a intensidade de saturação), possibilitando a determinação de I_s . Isto é muito importante para identificarmos o tipo de mecanismo que está gerando a variação de índice de refração, tal como, efeito térmico ou efeito da população do estado excitado, pois geralmente estas duas contribuições tem tempos de respostas diferentes.

Nos cristais de rubi e alexandrita, nós medimos a evolução temporal $T(t)$ e confirmamos que a única contribuição relevante era devido a diferença de polarizabilidade $\Delta\alpha$. Os resultados experimentais obtidos para o rubi, estão em acordo com outras medidas publicadas e os valores encontrados para o cristal de alexandrita, no sítio de espelho, são novos na literatura.

A dissertação está dividida em capítulos, resumidamente descritos a seguir:

Capítulo 1 - Introdução.

Capítulo 2- Introdução à óptica não-linear : descrevemos alguns conceitos básicos de óptica não-linear, necessários para compreensão deste trabalho.

Capítulo 3- A técnica de Z-Scan : apresentamos argumentos teóricos e algumas extensões desta técnica.

Capítulo 4- Cristais dopados com Cr^{+3} :descrevemos as características dos cristais dopados com cromo, utilizados neste trabalho, e uma pequena revisão de trabalhos já realizados com esses materiais.

Capítulo 5- Montagem experimental: descrevemos as montagens experimentais de medidas de tempo de vida e Z-Scan.

Capítulo 6 -Resultados experimentais .

Capítulo 7- Conclusões

CAPÍTULO 2

2-INTRODUÇÃO À ÓPTICA NÃO-LINEAR

2.1-INTRODUÇÃO

Investigações em óptica não-linear [10] têm por objetivo observar a variação das propriedades ópticas da matéria, em função da intensidade luminosa, e estudar como os diversos campos de luz interagem entre si por intervenção do meio material.

Antes do aparecimento do laser, via utilização de fontes tradicionais de luz, a intensidade dessas fontes não era suficiente para a observação de efeitos não-lineares, então o estudo das propriedades ópticas eram feitos por variação da frequência ou comprimento de onda da luz incidente, denominado campo de estudo da óptica linear. Após 1960, com o advento dos primeiros lasers [11], ocorreu o desenvolvimento da óptica não-linear, com estudos de geração de segundo harmônico, amplificação paramétrica, absorção de muitos fótons, auto-focalização e espalhamento estimulado. Uma quantidade ainda maior de investigações foram possíveis, assim que os lasers sintonizáveis e de pulsos ultracurtos surgiram (1969-1975).

Alguns fenômenos físicos que provocam o surgimento do índice de refração não -linear são [12] e [13]:

-modificações na polarizabilidade (redistribuição e reorientação molecular, redistribuição eletrônica);

-modificações na densidade populacional (electrostricção, calor);

Os mecanismos de reorientação e redistribuição molecular, e distorção eletrônica, predominante nos líquidos e gases, são muito mais rápidos que a eletrostricção e a transferência de calor.

É conhecido como eletrostricção. o efeito de minimizar a energia livre do sistema, através da redistribuição da densidade induzida, ou deslocamento das moléculas para as regiões de maior intensidade do campo elétrico, via aplicação de um campo óptico que aumenta a densidade do meio

Para uma visão mais abrangente dos efeitos não-lineares, descreveremos em termos matemáticos, a expansão da susceptibilidade $\chi(E)$ numa série de potência de E , para baixas intensidade desse campo, onde E é o campo elétrico do campo de luz incidente.

$$\chi(E) = \chi^{(1)} + \chi^{(2)} E + \chi^{(3)} EE + \dots \quad (1)$$

Portanto a polarização induzida no material pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} P &= \epsilon_0 \chi(E) E \\ &= \epsilon_0 (\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} EE + \chi^{(3)} EEE + \dots) \end{aligned} \quad (2)$$

onde ϵ_0 representa a permissividade dielétrica no vácuo.

Nesta situação $\chi^{(1)}$ é o tensor susceptibilidade linear e é muito maior que os tensores $\chi^{(2)}, \chi^{(3)}, \dots$

A polarização P total do sistema é dado pela expressão abaixo:

$$P = P_l + P_{nl} \quad (3)$$

onde a polarização linear é dada por:

$$P_l = \epsilon_0 \chi^{(1)} E \quad (4)$$

e a polarização não-linear é relacionada por:

$$P_{nl} = \epsilon_0 (\chi^{(2)} EE + \chi^{(3)} EEE + \dots) \quad (5)$$

Os termos $\chi^{(n)}$ dependem da frequência de cada um dos campos e do tipo de processo não-linear que ocorre. Este termo é um tensor de ordem n cujos elementos dependem da direção e frequência dos n campos incidentes no meio E_1, E_2, \dots, E_n que interagem gerando um campo E_{n+1} .

Convém ressaltar que na ressonância mesmos os termos de altas ordens são importantes e não podem ser desprezados.

O símbolo $\chi^{(1)}$ representa as propriedades lineares tais como o índice de refração, absorção, ganho e birrefringência. Em um meio linear, as ondas de luz não sofrem influência mútua. A saturação desses efeitos lineares é um processo não-linear descrito por termos de ordem mais alta.

Já, $\chi^{(2)}$ representa as propriedades lineares de segunda ordem, que se originam de transições do dipolo elétrico e devido às restrições de simetria, as susceptibilidades de dipolo elétrico pares são nulas, em materiais com simetria de inversão.

Podemos representar a polarização de segunda ordem em notação tensorial, pela expressão

$$P_i(\omega_3) = \epsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)} E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) \quad (6)$$

O termo acima representa uma polarização na direção i , oscilando com frequência ω_3 , devido ao produto dos campos E_j na direção j (oscilando com frequência ω_1) e E_k na direção k (oscilando com frequência ω_2). O produto dos campos $E_j E_k$, oscila com frequência $\omega_3 = (\omega_1 \pm \omega_2)$

O caso em que oscila com o dobro da frequência das ondas incidentes (caso $\omega_1 = \omega_2 = \omega$), responde pelo efeito de geração de segundo harmônico (Figura 1).

$$\chi^{(2)}(2\omega; \omega, \omega) \quad \text{Geração do segundo harmônico}$$

Uma outra possibilidade é o caso da oscilação com a soma e diferença das frequências incidentes, fenômeno conhecido como oscilação paramétrica

$$\chi^{(2)}(\omega_1 \pm \omega_2; \omega_1, \pm \omega_2) \quad \text{Oscilação paramétrica}$$

E um terceiro caso possível é o responsável pelo efeito da retificação óptica, onde não há oscilação.

$$\chi^{(2)}(0; \omega, -\omega) \quad \text{Retificação óptica}$$

Processos de terceira ordem, podem ser observados independentemente das propriedades de simetria do meio. Embora sejam efeitos de mais alta ordem $\chi^{(3)}$ pode ser mais intenso que $\chi^{(2)}$ nos casos de interação quase ressonantes e em cristais de simetria de inversão, $\chi^{(2)}=0$.

Entre outros fenômenos de terceira ordem estão a geração de terceiro harmônico, mistura de 4 ondas, espalhamento Raman, espalhamento Brillouin, absorção de dois fótons, absorção não-linear, efeitos auto-induzidos como auto-modulação de fase, auto-focalização, auto-defocalização, efeito Kerr, etc.

Alguns desses efeitos, serão melhor analisados posteriormente.

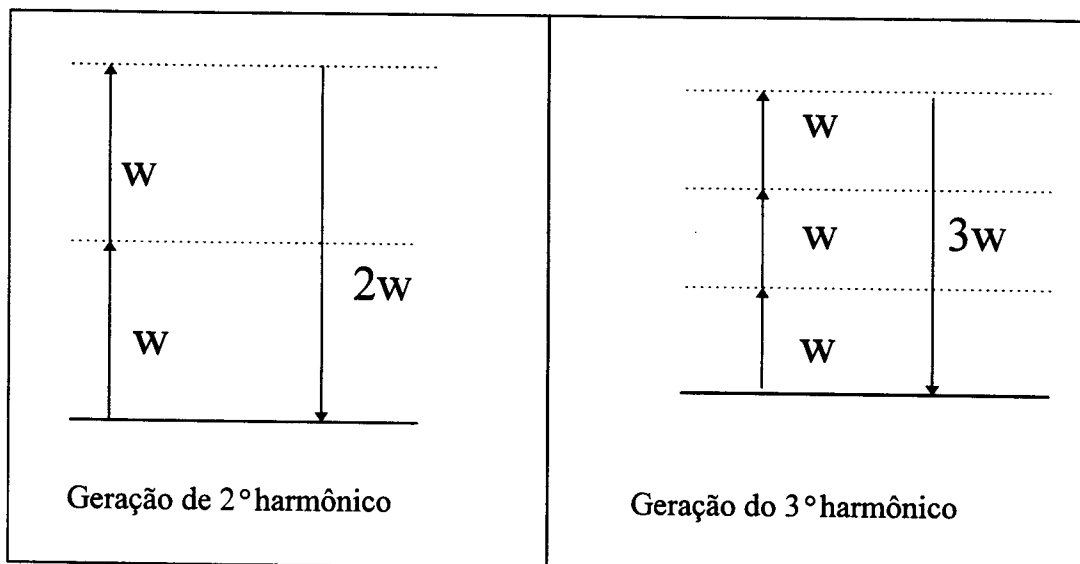


Figura 1- Geração de 2º harmônico e 3º harmônico. As linhas contínuas representam os níveis de energia reais do sistema e as linhas tracejadas os níveis de energia virtuais, níveis de energia do campo elétrico quantizado [14].

2.2-EQUAÇÕES DE MAXWELL

Um campo eletromagnético é classicamente descrito por dois vetores de campo, o vetor do campo elétrico E e o vetor campo magnético H . Eles estão diretamente relacionados pelos vetores deslocamento elétrico D e indução magnética B , e pelas relações abaixo, no caso de meio material:

$$D = \epsilon_0 E + P \quad (7)$$

$$B = \mu_0 H + M \quad (8)$$

onde P é o vetor polarização elétrica, M vetor polarização magnética e μ_0, ϵ_0 são respectivamente, permeabilidade e permissividade do vácuo.

As equações de Maxwell no SI são:

$$\nabla \times E = -\partial B / \partial t \quad (\text{Lei de Faraday}) \quad (9)$$

$$\nabla \times H = \partial D / \partial t + J \quad (\text{Lei de Ampere}) \quad (10)$$

$$\nabla \cdot D = \rho \quad (\text{Lei de Gauss}) \quad (11)$$

$$\nabla \cdot B = 0 \quad (\text{Pólos magnéticos individuais não existem}) \quad (12)$$

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

Das equações (9) e (10), para meios homogêneos, não magnéticos, não condutores e sem cargas livres, obtemos:

$$\nabla^2 E - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} \quad (13)$$

Lembrando que $P = P_l + P_{nl}$

$$P_l = \epsilon_0 \chi^{(1)} E \quad e \quad \mu_0 \epsilon_0 = 1/c^2$$

A equação (13), se torna:

$$\nabla^2 E - \frac{n_0^2}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 P_{nl}}{\partial t^2} \quad (14)$$

pois $n_0^2 = 1 + \chi$

Esta equação de onda é de grande utilidade para compreensão da propagação de feixe Gaussiano. A solução mais simples da equação de Maxwell (14) em um

meio linear ($P_{nl}=0$) é uma onda plana. A onda plana não existe na natureza, pois para isso seria necessário uma quantidade de energia infinita. Entretanto, no caso em que o diâmetro do feixe de luz, é muito maior que o comprimento de onda λ da luz incidente, a onda plana resultante se torna uma boa aproximação para algumas situações físicas.

2.3-PROPAGAÇÃO DE FEIXE GAUSSIANO

Neste trabalho estaremos restritos a solução da equação de onda (14), para o caso em que o campo do laser tem um perfil Gaussiano (TEM_{00}) do tipo [15]:

$$E(r, z) = E_0 \left(\frac{\omega_0}{\omega(z)} \right) \exp \left\{ -i \left[kz - \eta(z) + \frac{kr^2}{2R(z)} \right] - \frac{r^2}{\omega^2(z)} \right\} \quad (15)$$

onde

$$\omega^2(z) = \omega_0^2 \left(1 + \frac{z^2}{z_0^2} \right) \quad (16)$$

$$R = z \left(1 + \frac{z_0^2}{z^2} \right) \quad (17)$$

$$\eta(z) = \tan^{-1} \left(\frac{z}{z_0} \right) \quad (18)$$

$$z_0 = \frac{(\pi \omega_0^2)}{\lambda} \quad (19)$$

onde, ω_0 é a cintura do feixe em $z=0$, R o raio de curvatura da frente de onda, k , vetor de onda e r a coordenada polar do plano transversal a direção de propagação z .

A equação (15), representativa de um feixe Gaussiano, implica em uma modificação do raio de curvatura $R(z)$ e do diâmetro do feixe na direção de propagação z , conduzindo a uma divergência ou convergência do mesmo.

Para $z < 0$ o feixe está convergindo e $R(z) < 0$, enquanto que para $z > 0$ o feixe diverge e $R(z) > 0$.

Outro fator importante é que conhecendo-se o diâmetro do feixe $2\omega_1$ antes de atingir uma lente de distância focal f , podemos determinar a cintura ω_0 , após sua transmitância ilustrada na Figura 2, pela expressão:

$$\frac{\omega_0}{\omega_1} = \frac{f/z_{01}}{\sqrt{1 + \left(f/z_{01}\right)^2}} \quad (20)$$

Onde

$$z_{01} = \frac{(\pi\omega_1^2)}{\lambda}$$

A correção do diâmetro do feixe de laser, $2\omega_1$ e $2\omega_2$, para diferentes comprimentos de ondas λ_1 e λ_2 , é dado por:

$$\frac{\omega_1}{\omega_2} = \sqrt{\frac{\lambda_1}{\lambda_2}} \quad (21)$$

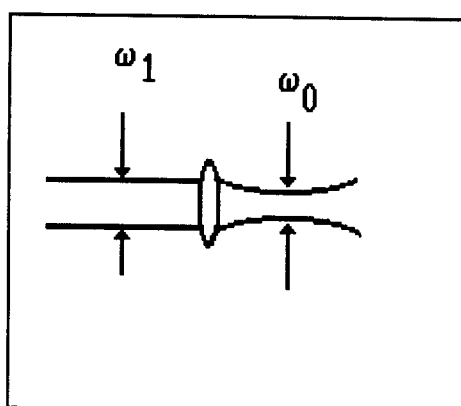


Figura 2- Esquema de um feixe de laser passando por uma lente de distância focal f .

2.4-EFEITOS DE AUTO-FOCALIZAÇÃO E AUTO-DEFOCALIZAÇÃO

Os efeitos onde ocorre uma alteração da forma do feixe de luz devido a variação do índice de refração induzida pela luz, é dito ser efeito de auto-focalização ou auto-defocalização.

A auto-focalização ocorre, devido a combinação entre a parte real positiva do índice de refração não-linear e o feixe incidente. O feixe de luz, por possuir a parte central mais intensa, provoca um índice de refração maior em seu centro, relativo às suas extremidades. Este fato implica numa diferença de caminho óptico, que

aumenta na região central do feixe, relativo as bordas, fazendo com que o meio se comporte como uma lente convergente, focalizando o feixe [13].

Para se compreender melhor o efeito de auto-focalização, é preciso considerar-se a difração do feixe de luz, conjuntamente com o efeito “lente” gerado pelo meio não linear. Pois o efeito de difração do feixe de luz, tende a compensar o efeito de auto-focalização, podendo suprimi-lo em campos suficientemente intensos. Este fenômeno é denominado auto-aprisionamento (“self-trapping”).

Na Figura 3, temos um raio incidindo no meio não-linear, representado na forma de um guia de ondas cilíndrico, com seção reta de diâmetro D , onde o índice refrativo fora do feixe é n_0 , e dentro do feixe é $n_0 + \delta n$, sendo δn , uma constante dentro do feixe. O feixe de luz fica preso no guia, quando ocorre reflexão total. O ângulo crítico correspondente é aquele dado por θ_0 , onde

$$\cos\theta_0 = \frac{n_0}{(n_0 + \delta n)} \approx 1 - \frac{\delta n}{n_0} \quad (22)$$

Se $\frac{\delta n}{n_0} \ll 1$ e $\theta_0 \ll 1$, a equação anterior se torna:

$$\theta_0 = \left(2 \frac{\delta n}{n_0} \right)^{1/2} \quad (23)$$

Os raios com $\theta > \theta_0$ emergem no exterior do guia, e os raios com $\theta < \theta_0$ retornam ao eixo. Sendo o ângulo de difração $\theta_d = 1.22 \lambda / D$.

A condição necessária para que ocorra o efeito de auto-focalização, é $\theta_0 = \theta_d$

Temos:

$$2 \frac{\delta n}{n_0} = \left(1.22 \frac{\lambda}{D} \right)^2 \quad (24)$$

$$D^2 = \frac{(1.22^2 \lambda^2 n_0)}{2\delta n} \quad (25)$$

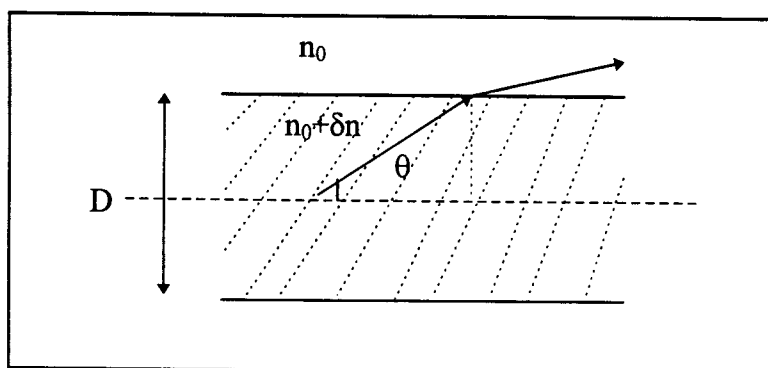


Figura 3-Ilustração de uma derivação simplificada da expressão para potência crítica do “self-trapping”. Onde D é o diâmetro do feixe do laser, ângulos maiores do que o ângulo necessário para ocorrer reflexão total, ângulo crítico (θ_0), os raios emergem no exterior do guia. Porém, com ângulos menores do que θ_0 retornam ao eixo [12].

Logo, a potência crítica de auto-focalização P_{crit} é

$$P_{crit} = \frac{\pi 1.22^2 \lambda^2 n_0}{8n_2} \quad (26)$$

Assim, quando $P > P_{crit}$, ocorre somente o efeito de auto-focalização, no meio não linear e no caso $P = P_{crit}$, o feixe se propaga no meio não-linear, sem alterar seu diâmetro (processo “self-trapping”). Para $P < P_{crit}$ o feixe diverge com um ângulo $\theta < \theta_d$ (onde $\theta = \theta_d$ para $P=0$). Observe que a condição de auto-focalização, depende da potência P do feixe de luz e não de sua intensidade I .

O efeito de auto-defocalização, ocorre devido a combinação de um valor negativo do índice de refração não linear real e um feixe que possui intensidade maior no seu centro, por exemplo o feixe Gaussiano. Desta forma, o meio se comporta como uma lente divergente, pois o índice de refração é menor relativo as extremidades.

A discussão sobre efeitos de auto-focalização apresentada acima é bastante simplificada por isso tem um caráter qualitativo. Um tratamento mais rigoroso deste problema pode ser encontrado na referência [12].

CAPÍTULO 3

3.1-TÉCNICA DE Z-SCAN

Neste trabalho usamos a técnica experimental para medida de índice de refração não-linear n_2 conhecida como Z-Scan, desenvolvida em 1989 por Sheik-Bahae et. al [6]. A idéia básica consiste em medir a variação de fase devido a n_2 através da medida da intensidade do centro do feixe, no campo distante. Este método se destaca pela simplicidade experimental e sua alta sensibilidade.

A Figura 4, ilustra o esquema experimental da técnica de varredura-Z. A variável medida num experimento de varredura-Z é a potência transmitida através de uma abertura circular (Pt), posicionada frente ao detetor D2, quando um feixe gaussiano atravessa um meio não linear, se deslocando ao longo do seu eixo de propagação, juntamente com a potência de luz incidente (Pi) sobre o detetor referência (D1). A técnica consiste em se registrar a transmitância normalizada (Pt/Pi) em função da posição da amostra, em relação ao plano focal ($z=0$). O gráfico da transmitância em função da posição, nos permite determinar o valor de índice de refração não-linear do material.

Para uma compreensão mais detalhada, a respeito da técnica de varredura Z-scan, consideraremos na próxima seção um meio tipo Kerr. A espessura da amostra a ser analisada deve ser menor do que o comprimento de difração do feixe de laser (z_0 dado pela equação (19)). O feixe deve estar operando num modo fundamental TEM_{00}

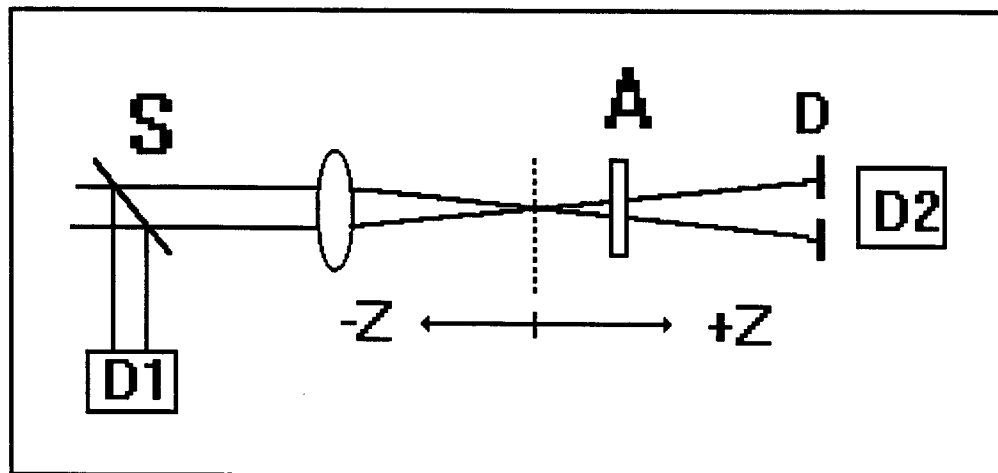


Figura 4- Esquema experimental da técnica Z-Scan na qual a razão $D2/D1$ é apresentada como função da posição da amostra A, sendo S, divisor de feixes e D1 e D2, detetores [6].

Como podemos ver na Figura 5(a), quando uma amostra possuindo $n_2 > 0$ esta situada, longe do foco, a intensidade do feixe do laser é insuficiente para produzir efeitos não lineares, comporta-se como se o detetor não percebesse a presença da amostra em seu caminho. Continuando-se a varredura-Z, quando a amostra se aproxima do foco (Figura 5(b)), a focalização adicional provocada por mudança do índice de refração, faz com que haja diminuição na intensidade de luz que chega ao detetor. Na Figura 5(c), a amostra se deslocou depois do foco, neste caso sua presença tende a colimar o feixe de luz, provocando um aumento de intensidade de luz no detetor.

Durante o experimento, o detetor D2 mede as flutuações do laser e os efeitos linear e não linear produzidos pelo meio, enquanto que o detetor D1 monitora apenas as flutuações do laser. O sinal de D₂ deve ser normalizado em relação ao sinal de D₁.

Como podemos ver na Figura 6, a forma da curva característica da varredura Z-Scan, para material com $n_2 < 0$, apresenta um máximo de transmitância (pico), seguido por um mínimo de transmitância (vale). O inverso é obtido para um material que presente $n_2 > 0$.

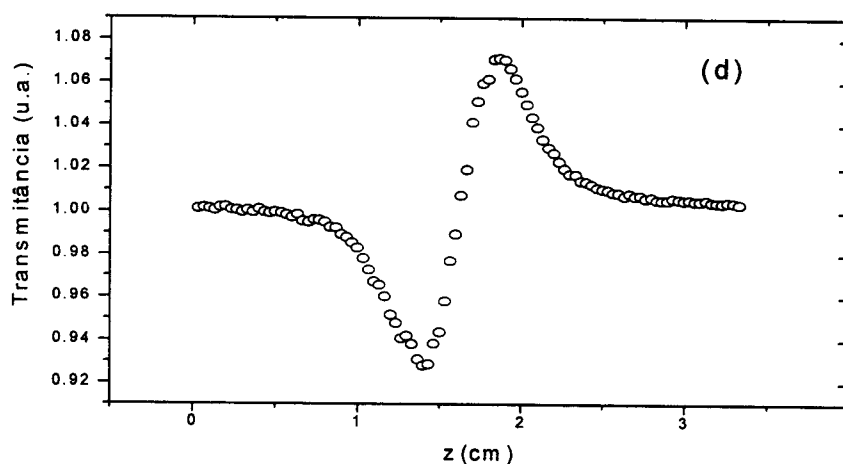
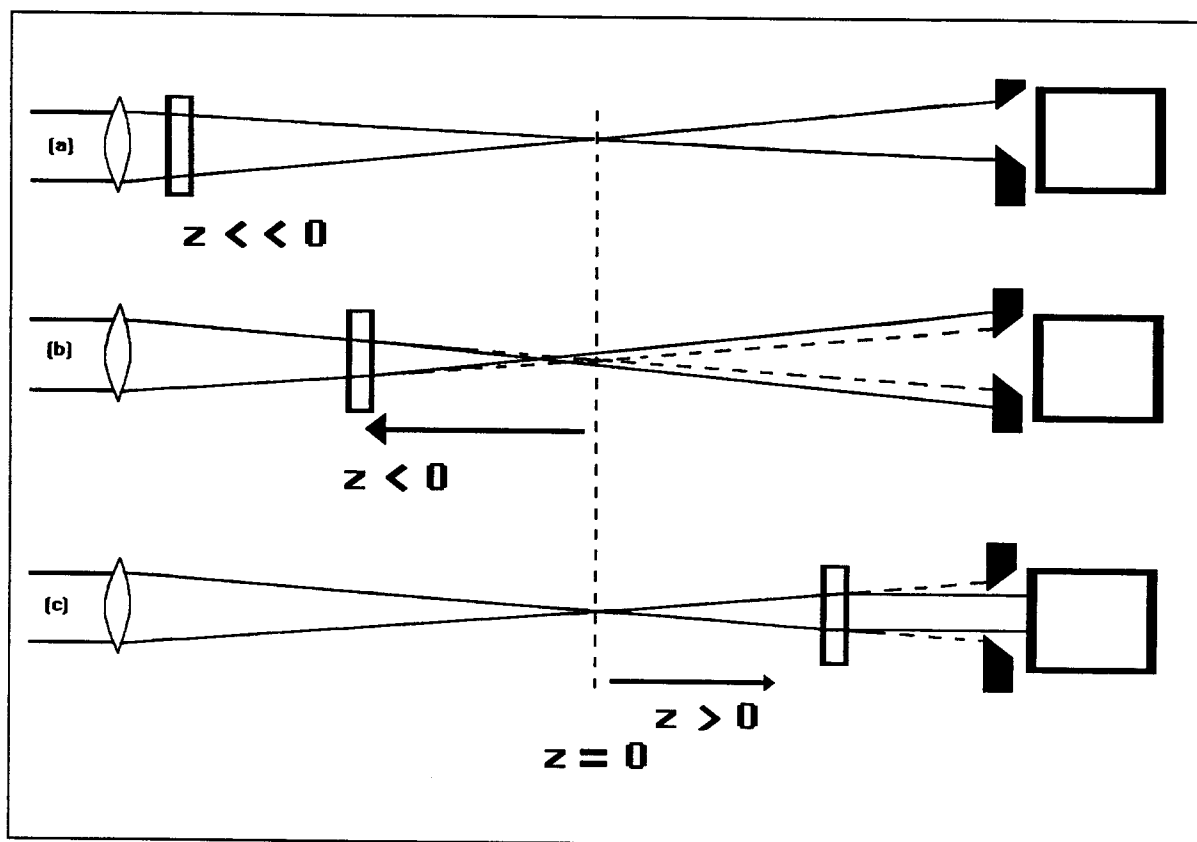


Figura 5- Efeito lente na técnica de varredura-Z para material com $n_2 > 0$

(a) Amostra situada distante do foco, o feixe gaussiano não percebe a presença da amostra, pois a intensidade do feixe é insuficiente para produzir efeitos não lineares.

(b) Amostra próxima do foco ($z < 0$), o feixe aparece expandido na posição da abertura.

(c) Amostra após o foco ($z > 0$), o feixe tende a ser colimado.

(d) Curva de Z-Scan em cristal de alexandrita, no sítio de inversão em $\lambda = 514.5$ nm, $n_2 > 0$ (maiores detalhes descritos no capítulo de resultados experimentais).

A curva pontilhada representa a posição do foco do feixe no regime linear.

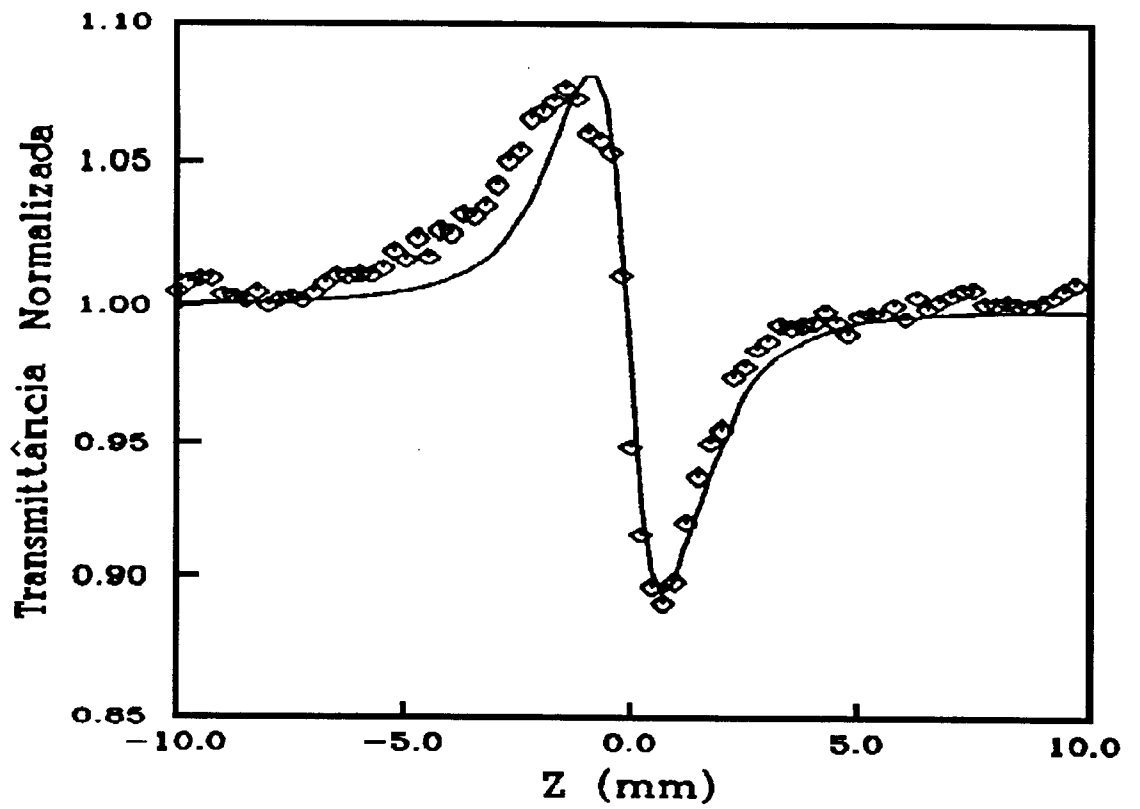


Figura 6- Curva de Z-Scan, de amostra de CS_2 (espessura 1mm), $\lambda=10.6 \mu\text{m}$, laser de CO_2 de pulsos de 300 ns, abertura da fenda em 60% ($n_2 < 0$). Figura retirada da referência [16].

3.2-ARGUMENTOS TEÓRICOS DA TÉCNICA DE VARREDURA-Z.

3.2.1-CASO ESTRITAMENTE REFRATIVO

Nesta seção será discutido a teoria relativa à refração não-linear, em amostras que não apresentem absorção não-linear. Consideremos um material de espessura L , cujo índice de refração é dado por

$$n = n_0 + n_2 I \quad (27)$$

Sendo n_0 o índice de refração linear, n_2 o índice de refração não-linear, I a intensidade dentro na amostra.

Pela expressão seguinte, podemos converter as unidades de CGS para MKS.

$$\gamma(esu) = \frac{cn_0}{40\pi} n_2 \left(\frac{m^2}{W} \right) \quad (28)$$

Nos dois sistemas de unidades, temos:

$$n = n_0 + (\gamma/2) |E_{esu}|^2 = n_0 + n_2 I \quad (29)$$

onde E_{esu} representa o valor do campo elétrico em unidades esu.

Considerando um feixe Gaussiano operando no modo TEM_{00} [17], propagando na direção e sentido $+z$ (Figura 7), a equação (15) pode ser escrita como:

$$\mathbf{E}(\mathbf{z}, \mathbf{r}) = E_0 \frac{\omega_0}{\omega(\mathbf{z})} \exp \left[-\frac{\mathbf{r}^2}{\omega^2(\mathbf{z})} - \frac{i\mathbf{kr}^2}{2\mathbf{R}(\mathbf{z})} - i\mathbf{kz} + i \tan^{-1}(\mathbf{z}/\mathbf{z}_0) \right]$$

A expressão acima pode ser reescrita como:

$$\mathbf{E}(\mathbf{z}, \mathbf{r}) = \mathbf{E}(\mathbf{z}) \exp \left[-\frac{\mathbf{r}^2}{\omega^2(\mathbf{z})} - \frac{i\mathbf{kr}^2}{2\mathbf{R}(\mathbf{z})} \right] \quad (30)$$

onde:

$$k=2\pi/\lambda$$

$$\omega(\mathbf{z}) = \omega_0 \sqrt{1 + \mathbf{z}^2 / \mathbf{z}_0^2} \quad (31)$$

$$\mathbf{R}(\mathbf{z}) = \mathbf{z}(1 + \mathbf{z}_0^2 / \mathbf{z}^2) \quad (32)$$

onde E_0 é denominado a intensidade do campo elétrico no foco.

As equações de onda não-lineares de segunda ordem (13) e (14), podem ser (numa forma aproximada) reduzidas a uma equação mais simples de primeira ordem. Nesta aproximação é suposto que a amplitude da onda óptica varia lentamente no espaço, quando comparada com comprimento de onda, e varia lentamente no tempo quando comparado com a frequência óptica. Esta aproximação é denominada aproximação do envelope variando lentamente (AEVL).

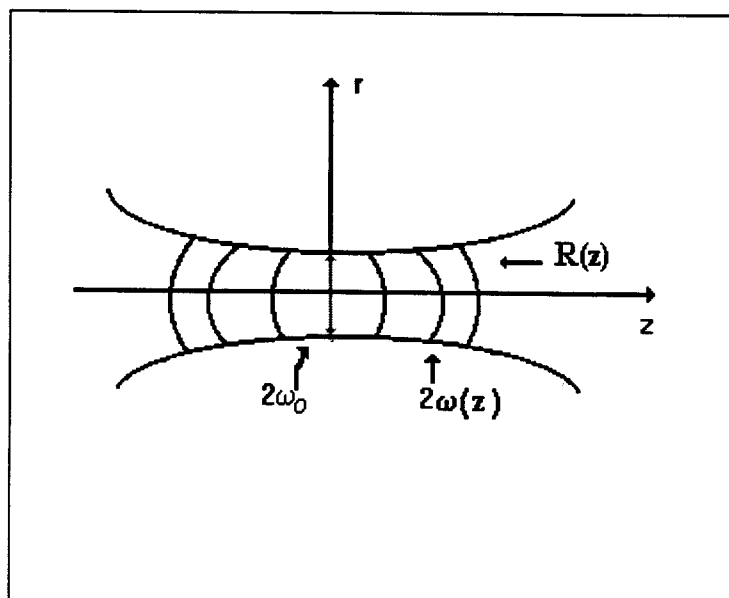


Figura 7- Propagação de feixe gaussiano, onde os parâmetros ω_0 , $\omega(z)$ são os valores do raio do feixe, respectivamente em posição $z=0$ e z arbitrário, onde a amplitude do campo cai por $1/e$ comparado com seu valor no eixo. R é o raio de curvatura da frente de onda quase esférica em z , e $z_0=(k\omega_0^2)/\lambda$ é o parâmetro de Rayleigh do feixe, $k=2\pi/\lambda$, onde λ é o comprimento de onda da radiação [18].

Considerando a espessura do material $L \ll z_0$, para garantir a aplicabilidade do método, que é governado no regime AEVL por 2 equações:

$$\frac{\partial I}{\partial z} = -aI \quad (33)$$

$$\frac{\partial \Delta\phi}{\partial z} = \Delta nk \quad (34)$$

Onde z é a coordenada de propagação dentro da amostra, a é o coeficiente de absorção da amostra.

$$\Delta\phi(z,r) = \Delta\phi_0(z) \exp\left\{-\frac{2r^2}{\omega^2(z)}\right\} \quad (35)$$

onde

$$\Delta\phi_0(z) = \frac{\Delta\Phi_0}{\left(1 + \frac{z^2}{z_0^2}\right)} \quad (36)$$

com

$$\Delta\Phi_0 = kn_2 I_0 L_{\text{eff}} \quad (37)$$

Onde $\Delta\phi_0$ representa a diferença de fase entre o centro do feixe ($r=0$) e a borda ($r \gg \omega$), sendo máxima no foco ($z=0$) onde a intensidade é expressa $I(z=0, r=0) = I_0 = 2P/\pi\omega_0^2$, a representa a absorção linear do meio e L_{eff} a espessura efetiva da amostra. Em situações em que a amostra apresenta um coeficiente de absorção a não desprezível, a intensidade média ao longo da amostra (sempre

assumindo que $L \ll z_0$) pode ser escrita como $I_m = \frac{I}{L} \int_0^L e^{-az} dz = (1 - e^{-aL})/aL$. Logo,

$$L_{\text{eff}} = LI_m/I.$$

Assim,

$$\Delta\phi(z,r,t) = kn_2 I(z,r) L_{\text{eff}} \quad (38)$$

$$L_{\text{eff}} = (1 - e^{-aL})/a \quad (39)$$

lembrando que $I(z,r) = 1/2 \epsilon_0 c |E(z,r)|^2$

O campo elétrico do feixe Gaussiano incidente na amostra na posição z , pode ser escrito pela equação (30). Supondo que $\Delta\phi \ll 1$, podemos expressar o campo no

plano de saída da amostra $E_{out}(z,r)$, pela superposição de dois feixes Gaussianos, que apresentam o mesmo raio de curvatura ($R(z)$), mas diferentes raios dos feixes [19].

Assim, o campo no plano de saída da amostra pode ser expresso pela seguinte expressão:

$$E_{out}(z,r) = E(z,r) \exp\{i\Delta\phi(z,r)\} \approx E(z,r)[1+i\Delta\phi(z,r)] \quad (40)$$

onde $E(z,r)$ representa a amplitude do campo incidente na amostra.

Substituindo as equações (30), (35) e (36) em (40), obtemos que o campo elétrico na saída da amostra pode ser escrito da seguinte forma:

$$E_{out}(z,r) = E(z) \exp\left[-\frac{r^2}{\omega^2(z)} - \frac{ikr^2}{2R(z)}\right] + E_1(z) \exp\left[-\frac{3r^2}{\omega^2(z)} - \frac{ikr^2}{2R(z)}\right] \quad (41)$$

onde

$$E_1(z) = i\Delta\phi_o(z)E(z) = iE(z)kn_2 \frac{\omega_0^2}{\omega^2(z)} L_{eff} I_0 \quad (42)$$

Tomando:

$$\omega_1(z) = \omega(z) / \sqrt{3} \quad (43)$$

a equação (41) pode ser escrita da seguinte forma:

$$E_{out}(z,r) = E(z) \exp\left[-\frac{r^2}{\omega^2(z)} - \frac{ikr^2}{2R(z)}\right] + E_1(z) \exp\left[-\frac{r^2}{\omega_1^2(z)} - \frac{ikr^2}{2R(z)}\right] \quad (44)$$

Na Figura 8, temos a representação de dois feixes Gaussianos que acumulam fases diferentes quando se propagam até a posição do plano do diafragma, que fica em frente ao detector de aquisição de dados, que esta a uma distância z_a da cintura do feixe no regime linear.

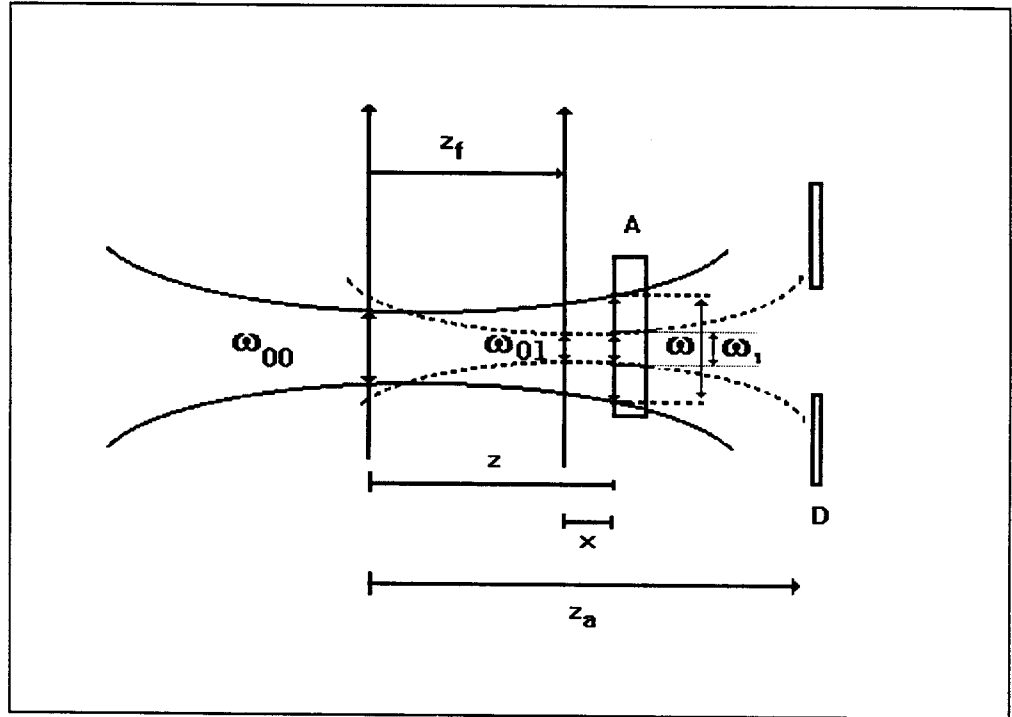


Figura 8-Esquema da propagação de dois feixes Gaussianos, real e imaginário, onde ω_{00} representa o raio do feixe na cintura do feixe de laser e ω_{01} o raio do feixe do campo imaginário que surge após a incidência do laser sobre a amostra (A). Sendo ω e ω_1 , respectivamente o raio das duas componentes do campo elétrico (real e imaginária) em uma posição z e x , das respectivas cinturas de cada feixe. D representa o diafragma e z_a é sua posição relativa a cintura do feixe de laser incidente (**Note que a figura está fora de escala**)

Utilizando as equações (31) e (43), obtemos o valor do parâmetro confocal do feixe E_1 .

$$z_1 = 3z_0 \left(\frac{1 + z^2 / z_0^2}{9 + z^2 / z_0^2} \right) \quad (45)$$

O plano focal do feixe E_1 se encontra na posição z_f :

$$z_f = \frac{8z_0}{\left(9 + \frac{z^2}{z_0^2}\right)} \quad (46)$$

A intensidade no plano do diafragma é proporcional ao quadrado da soma dos campos elétricos dos dois feixes. Supondo que $|E_1| \ll |E|$, na posição da abertura (no campo distante $z \gg z_a$), temos:

$$|E(z_a, r) + E_1(z_a, r)|^2 \approx |E(z_a, r)|^2 + 2\text{Re}\{E^*(z_a, r) E_1(z_a, r)\} \quad (47)$$

Portanto no eixo do diafragma ($r=0$) a transmitância normalizada é aproximadamente:

$$T(z) \approx \frac{|E(z_a)|^2 + 2\text{Re}\{E^*(z_a) E_1(z_a)\}}{|E(z_a)|^2} = 1 + \frac{2\text{Re}\{E^*(z_a) E_1(z_a)\}}{|E(z_a)|^2} \quad (48)$$

$$T(z) = 1 + 2 \left| \frac{E_1(z_a)}{E(z_a)} \right| \cos \Delta\phi(z_a) \quad (49)$$

onde $\Delta\phi(z_a) = \phi_1(z_a) - \phi(z_a)$ é a diferença de fase entre os campos $E_1 = |E_1|e^{i\phi_1}$ e $E = |E|e^{i\phi}$. A equação (49), indica que a variação da transmitância normalizada ($T-1$), é proporcional ao termo de interferência entre o campo inicial e o campo gerado pela não-linearidade.

Um ponto interessante de se destacar é que se os campos elétricos que se propagam, fossem ondas planas ou esféricas não haveria interferência em nenhum outro ponto do eixo z , além da posição da amostra, onde estes campos estão em quadratura de fase ($\Delta\phi(z) = \pi/2$), pois iriam se propagar mantendo a diferença de fase constante.

Em nosso caso de feixes Gaussianos, temos que $\phi(z_a) = -kz_a + \tan^{-1}(z_a/z_0)$

$$\text{e } \phi_1(z_a) = \phi_1(z) - k(z_a - z) + \tan^{-1}\left(\frac{(z_a - z_f)}{z_1}\right) - \tan^{-1}\left(\frac{(z - z_f)}{z_1}\right) \quad (50)$$

$$\text{onde } \phi_1(z) = \phi(z) + \frac{\pi}{2} = -kz + \tan^{-1}\left(\frac{z}{z_0}\right) + \frac{\pi}{2}$$

Na região do campo afastado ($z_a \gg z_0$), temos:

$$\Delta\phi(z_a) \approx \frac{\pi}{2} + \tan^{-1}\left(\frac{(z - z_f)}{z_1}\right) - \tan^{-1}\left(\frac{z}{z_0}\right) \quad (51)$$

ou, rescrevendo temos:

$$\Delta\phi(z_a) \approx \frac{\pi}{2} - \tan^{-1}\left(\frac{z}{3z_0}\right) + \tan^{-1}\left(\frac{z}{z_0}\right) \quad (52)$$

Substituindo (52) em (49) e usando a (36), temos:

$$\mathbf{T}(z) \approx 1 + \frac{4\Delta\Phi_0 \frac{z}{z_0}}{\left[1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2\right] \left[9 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2\right]} \quad (53)$$

Resolvendo $\frac{d\mathbf{T}(z)}{d\left(\frac{z}{z_0}\right)} = 0$, determinamos os pontos críticos de (53), que

são:

$$z = \pm 0.858 z_0$$

(54)

Substituindo (54) em (53), obtemos:

$$\Delta T = 0.203 |\Delta \Phi_0|$$

Desta forma:

$$\Delta T_{pv} = 0.406 |\Delta \Phi_0|$$

(55)

Numa varredura-Z, o parâmetro que podemos medir com facilidade é a variação de transmitância normalizada, $\Delta T_{pv} = T_p - T_v$, onde para uma não-linearidade puramente refrativa existe uma relação linear entre ΔT_{pv} e $\Delta \Phi_0$. Considerando os vários tamanhos de abertura, que relaciona a sensibilidade na medida da variação da transmitância melhorando para S menores, é expressa por [16]:

$$\Delta T_{pv} = 0.406(1-S)^{0.25} |\Delta \Phi_0|$$

para $|\Delta \Phi_0| < \pi$

(56)

Observe que sendo r_a o raio da abertura da fenda circular, posicionada frente ao detector, a transmitância linear da abertura é $S = 1 - \exp(-2r_a^2/\omega_a^2)$, onde ω_a é o raio da abertura do feixe no regime linear.

A relação entre a variação de transmitância normalizada ΔT_{pv} e a variação de fase calculadas para vários tamanhos da abertura é mostrada na Figura 9. Podemos, concluir que para uma dada ordem da não-linearidade, estas curvas são independentes do comprimento de onda do laser, da geometria ($(z - z_0) \gg z_0$), e do sinal da não-linearidade.

Como sabemos, a variação entre o pico e vale está relacionado com o índice de refração não linear n_2 . Substituindo $|\Delta\Phi_0|$ da equação (37), encontramos:

$$n_2 = \frac{\Delta T_{pv}\lambda}{0.81(1-S)^{0.25}\pi I_0 L_{eff}} \quad (57)$$

Se o sistema de aquisição e a qualidade óptica da amostra forem capazes de determinar a mudança de transmitância em precisão de 1%, as variações de fase correspondentes menor do que $\lambda/250$ da distorção da frente de onda podem ser medidas.

Todas as equações anteriores foram obtidas com base em uma não-linearidade cúbica (isto é, um efeito de $\chi^{(3)}$). Uma análise similar pode ser realizada para não linearidade de ordens superiores.

Para um efeito de quinta ordem $\chi^{(5)}$, assumindo as mesmas condições anteriores e utilizando a aproximação da decomposição Gaussiana (DG)[20], o pico e o vale estão separados por $1.2 z_0$. Procedendo-se analogamente ao caso $\chi^{(3)}$ obtém-se [16]:

$$\Delta T_{pv} = 0.21(1-S)^{0.25} |\Delta\Phi_0| \quad (58)$$

$$|\Delta\Phi_0| = k \eta I^2 (1 - e^{-2aL}) / (2a) \quad (59)$$

onde $\Delta n = \eta I^2$

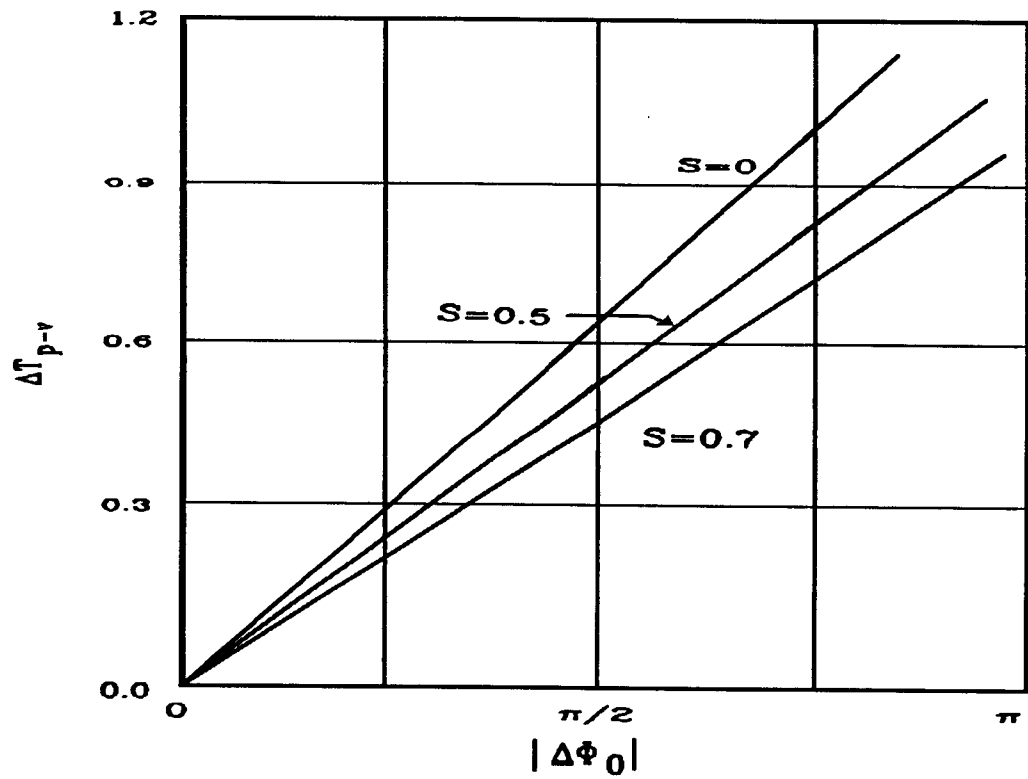


Figura 9- ΔT_{pv} calculado em função da mudança de fase no foco ($\Delta\Phi_0$). A sensibilidade, indicada pela declividade das curvas, decresce com o aumento do fator de abertura S [16].

É importante salientar que um perfeito alinhamento e uma boa qualidade óptica são fundamentais para obtenção de curvas características da varredura-Z, Figura 10.

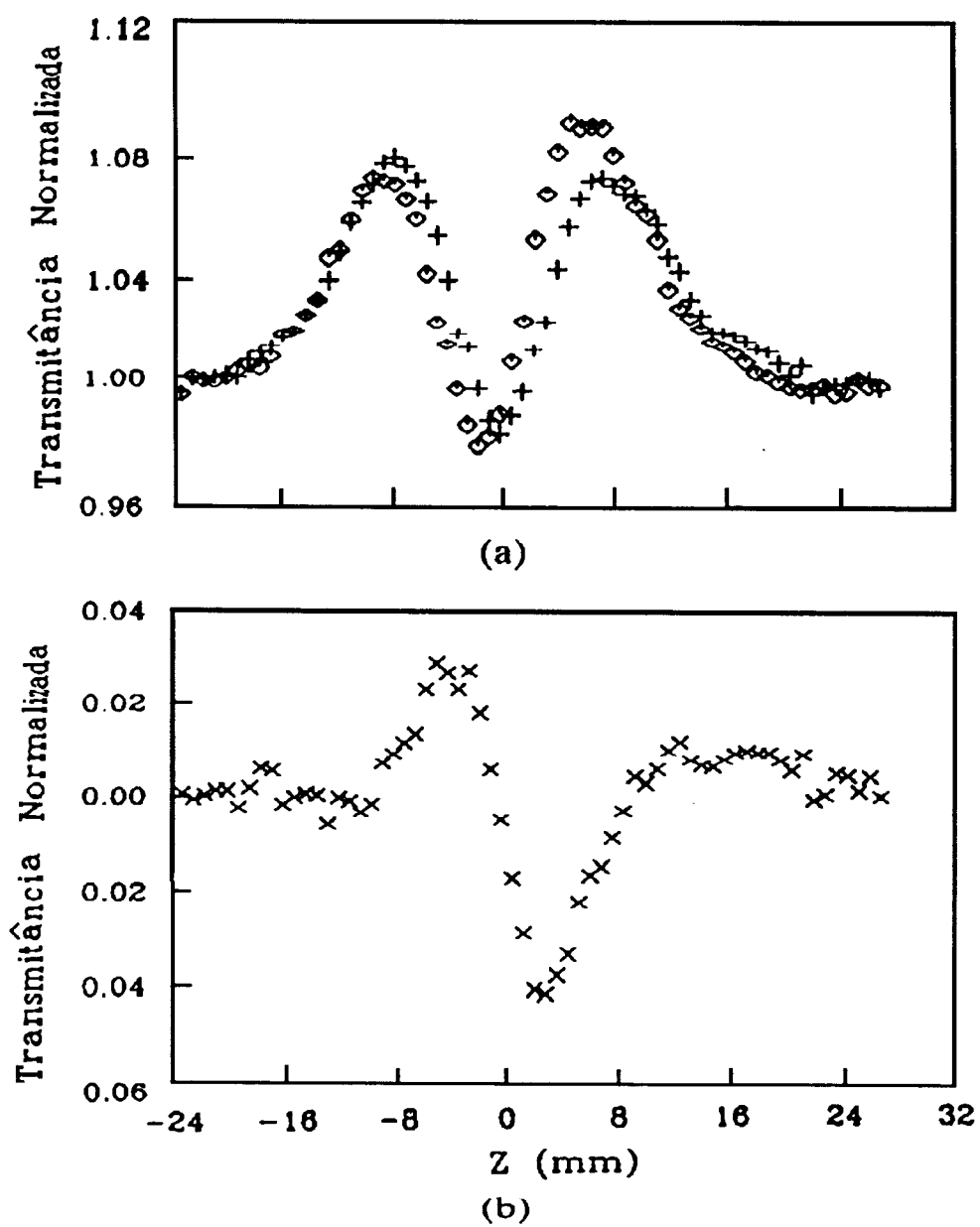


Figura 10 a) varredura-Z em amostra de ZnSe de 1mm de espessura, com má qualidade óptica. A curva (\diamond) indica uma medida realizada em baixa intensidade, (+) medida em alta intensidade. b) medida por normalização das medidas do detector referência [16].

3.2.2-CASO DE ABSORÇÃO NÃO-LINEAR

A aplicação da técnica de Z-Scan, com a fenda totalmente aberta ($S=1$), em amostras que apresentam absorção não-linear, a determinação do coeficiente de absorção não-linear. Nesta situação a técnica se torna insensível à casos estritamente refrativos.

A curva do deslocamento-Z com a fenda aberta, é simétrica com respeito a posição $z=0$ (plano focal), onde a curva possui a transmitância mínima, no caso de absorção de vários fótons, ou transmitância máxima, no caso da saturação da absorção.

Altas não-linearidades em materiais podem ser associadas às transições ressonantes, por natureza de um único ou vários fótons [16]. Já a absorção não-linear origina-se da absorção de multifótons, saturação da absorção de um único fóton, ou dinâmica da absorção de portadores livres.

Considerando o caso da absorção não-linear de dois fótons, a intensidade dentro de uma amostra é atenuada segundo a equação

$$\frac{dI}{dz} = -aI - \beta I^2 \quad (60)$$

onde β é o coeficiente de absorção de dois fótons.

Por integração da equação (60), temos:

$$I_{\text{out}}(z + z', r) = \frac{I(z, r)e^{-az'}}{1 + \beta I(z, r)(1 - e^{-az'}) / a} \quad (61)$$

lembrando que z é a posição da amostra e z' a coordenada ao longo da amostra ($0 < z' < L$).

A intensidade média na amostra é obtida pela integral abaixo descrita:

$$I_m(z, r) = \frac{1}{L} \int_0^L I(z', r) dz' = \frac{\ln[1 + \beta L_{\text{eff}} I(z, r)]}{\beta L} \quad (62)$$

Consideremos agora o caso geral onde n_2 é complexo e sua parte imaginária n_2'' é proporcional a β :

$$n_2'' = \frac{\lambda}{4\pi} \beta \quad (63)$$

A variação de fase pode ser expressa da seguinte forma:

$$\Delta\phi(z, r) = kn_2' \text{Im}(z, r)L = \frac{kn_2' \ln[1 + \beta L_{\text{eff}} I(z, r)]}{\beta} \quad (64)$$

Analogamente ao procedimento da seção anterior, podemos obter a equação do campo elétrico no plano de saída da amostra. Logo, obtemos a equação (65):

$$E_{\text{out}} = \frac{E(z, r, t) \exp\{-aL/2\} e^{i\Delta\phi(z, r)}}{\sqrt{1 + \beta L_{\text{eff}} I(z, r)}} \approx E(z, r, t) e^{-aL/2} \left[1 + \left(\mathbf{ikn}_2' - \frac{\beta}{2} \right) I(z, r) L_{\text{eff}} \right]$$

onde a aproximação acima é feita considerando-se $\Delta\phi$ e $\beta L_{\text{eff}} I(z, r)$ pequenos.

Isto pode ser analisado como uma superposição de dois campos Gaussianos, onde a diferença de fase inicial não é $\pi/2$, como no caso estritamente refrativo ($\beta=0$) onde mostramos que $\phi_1(z)=\phi(z) + \pi/2$. No caso $\beta \neq 0$ ($n_2'' \neq 0$), temos $\phi_1(z)=\phi(z) + \tan^{-1}(n_2'/n_2'')$.

A expressão para transmitância normalizada é obtida similarmente ao caso refrativo, na forma:

$$T(z) \approx T_{n_2}(z) - \frac{2\Delta\theta_0 \left(3 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2\right)}{\left[1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2\right] \left[9 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2\right]} \quad (66)$$

sendo

$$\Delta\theta_0 = \frac{\beta I_0 L_{\text{eff}}}{2} = \epsilon \Delta\Phi_0 \quad (67)$$

onde $T_{n_2}(z)$ é a transmitância normalizada dada pela equação (53), deduzida na seção anterior para o caso estritamente refrativo ($\beta=0$). O parâmetro $\epsilon = \beta/2kn_2$ é uma medida da relação da não-linearidade absorptiva em relação à não-linearidade refrativa.

Podemos obter o valor do coeficiente não-linear β , fazendo-se uma varredura Z , com a fenda aberta. Realizando-se esta medida agora com a fenda $S < 1$, determinamos o valor do coeficiente de refração não-linear n_2 .

A Figura 11 mostra duas medidas de Z-Scan numa amostra com absorção não-linear devido a absorção de dois fótons. A curva (a) foi obtida no caso $S=0.4$. A curva (b) foi obtida com a fenda totalmente aberta, é simétrica em relação a $z=0$. A curva (c) representa uma normalização $(a)/(b)$, onde obtém-se uma curva anti-simétrica como no caso $\beta=0$ [16].

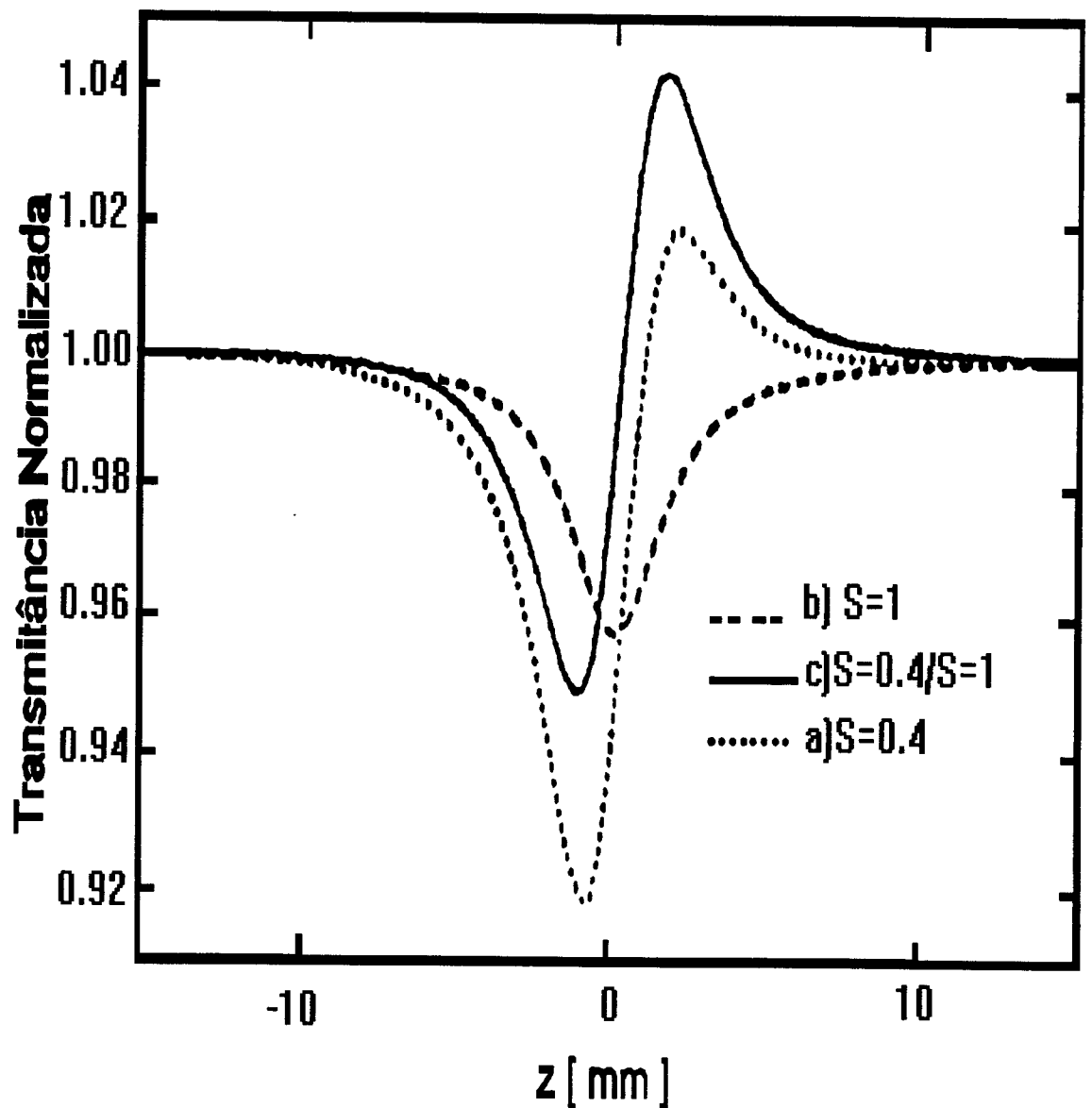


Figura 11- Scan em amostras que apresentam absorção de dois fótons em a) medida realizada com a abertura $S < 1$, b) medida feita sem a abertura $S=1$ e em c) razão entre as curvas a)/b) [16].

3.3-EXTENSÃO DA TÉCNICA Z-SCAN

A técnica Z-Scan original com a utilização de um único feixe para medidas de refração não linear, sofreu algumas modificações, permitindo o aumento da sensibilidade das medidas não-lineares. Esta técnica inclui a medida em meios com não-linearidades saturáveis [8], Z-Scan de duas cores para o estudo de não-linearidades não degeneradas [21], o Z-Scan resolvido no tempo [22] e [7] (técnica utilizada neste trabalho, com descrição experimental no capítulo 5).

Técnicas alternativas como o uso de um feixe com perfil “top-hat” permite um aumento da sensibilidade de cerca de 2.5 vezes de uma varredura-Z relativa à uma medida similar, utilizando-se um feixe Gaussiano [23] (Esquema experimental 12).

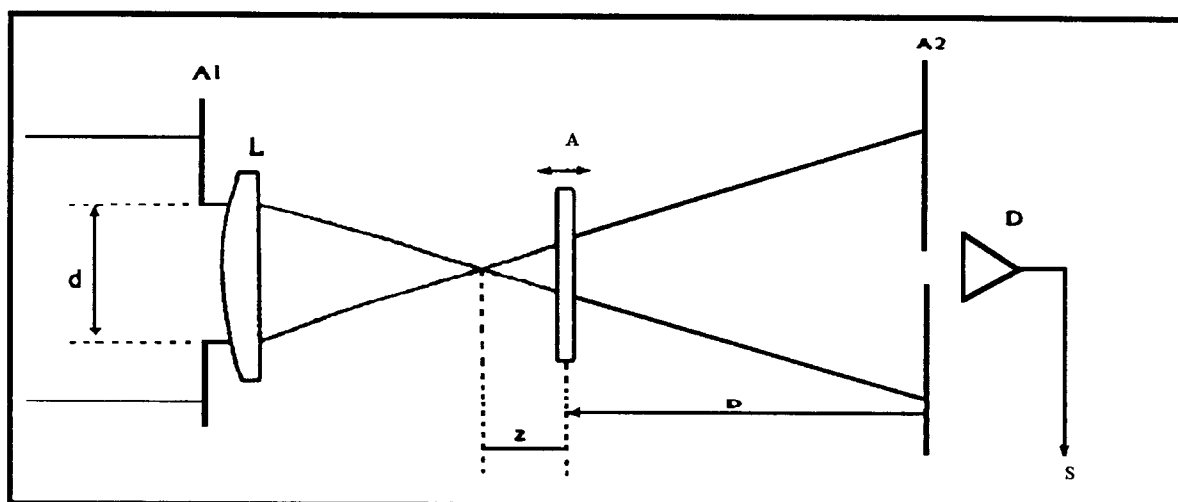


Figura 12- Esquema experimental da técnica “top-hat”. Onde A1 e A2 são aberturas, D fotodetector. S representa o sistema de aquisição de dados de uma amostra A, situado numa posição D da abertura A2, e z da distância focal f, de uma lente L (Referência [23])

Fazendo-se a troca da abertura por um disco escuro que bloqueia a maior parte do feixe, proposto inicialmente por Xia e colaboradores [24] e usando-se um laser pulsado com uma frequência próxima de 10 Hz, observa-se uma sensibilidade de distorção de fase de $\lambda/10^4$. Esta técnica denominada varredura-Z eclipsante

(“eclipsing Z-Scan”), esta baseado no aspecto experimental que lembra uma auréola de luz de uma eclipse solar ilustrada no esquema experimental 13.

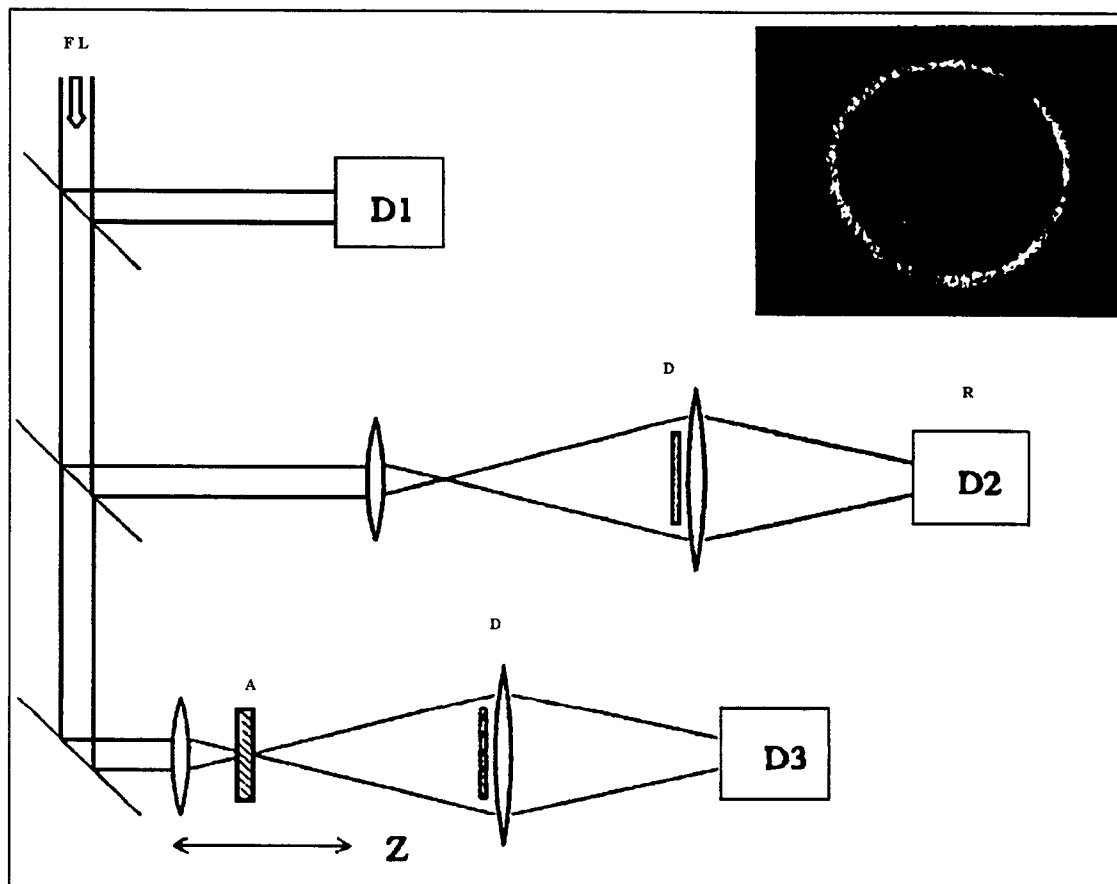


Figura 13- Arranjo experimental da técnica Z-Scan eclipsante. Onde D1, D2 e D3 são detetores de potência, referência e do sinal, respectivamente. A é a amostra analisada e D representa o disco (referência [24]).

CAPÍTULO 4

4-CRISTAIS DOPADOS COM CROMO (Cr^{+3})

4.1.-ESTRUTURA CRISTALINA E CARACTERÍSTICAS ESPECTROSCÓPICAS DOS CRISTAIS DOPADOS COM Cr^{+3} .

As amostras estudadas neste trabalho, Rubi ($\text{Al}_2\text{O}_3: \text{Cr}^{3+}$) e Alexandrita ($\text{BeAl}_2\text{O}_4: \text{Cr}^{3+}$), são cristais dopados com Cr^{3+} , íon que tem a mesma estrutura eletrônica do Ar e mais três elétrons de valência na camada externa 3d. Os níveis de energia do Cr^{3+} são bem conhecidos tanto para o íon livre [25], bem como para o íon submetido a um campo cristalino de simetria octaédrica [26].

4.1.1-Rubi ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$)

O rubi consiste numa matriz de safira (Al_2O_3), onde uma pequena parte dos íons de Al^{3+} são substituídos por íons de Cr^{3+} pela adição de Cr_2O_3 ao fundido de alumina altamente pura. A rede hospedeira (Al_2O_3) é uniaxial e possui uma célula unitária hexagonal (Figura 14).

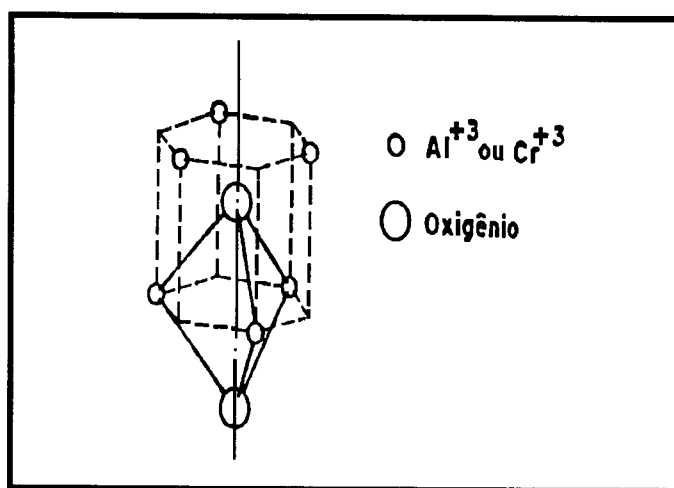


Figura 14-Estrutura cristalina da alumina

O eixo de simetria, denominado de eixo c, define o eixo óptico do cristal que passa pelas faces do hexágono.

Na figura 15, temos o espectro de absorção do rubi. Este cristal apresenta duas bandas com largura de 1000 Å, sendo que as bandas de absorção para os estados 4T_2 e 4T_1 estão localizadas, respectivamente em torno de 18.000 cm^{-1} (555 nm) e 25.000 cm^{-1} (400 nm). Este cristal ainda apresenta uma banda de absorção larga em torno de 39.000 cm^{-1} (256 nm) na região do ultra-violeta, e uma banda de transferência de carga (CT) em torno de 48.000 cm^{-1} (208 nm), bastante intensa.

Como podemos ver no esquema de níveis de energia Figura 16, a absorção de um fóton de energia de aproximadamente $1.8 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, provoca a transição do estado fundamental 4A_2 para a banda de absorção 4T_2 . Ocorrendo um decaimento não-radiativo para o nível 2E , seguido de um decaimento radioativo para o estado fundamental 4A_2 , com um tempo de vida de emissão espontâneo de 3.8 ms, como se mostra no gráfico da Figura 17.

No rubi, a inversão de população com respeito ao nível 2E é obtida pelo bombeamento óptico dos íons Cr^{+3} a partir do estado fundamental 4A_2 para as bandas 4T_2 e 4T_1 . O tempo de relaxação da população nestas bandas é bastante curto, depois de aproximadamente $5 \times 10^{-8} \text{ s}$, sua população é transferida para o duplete 2E .

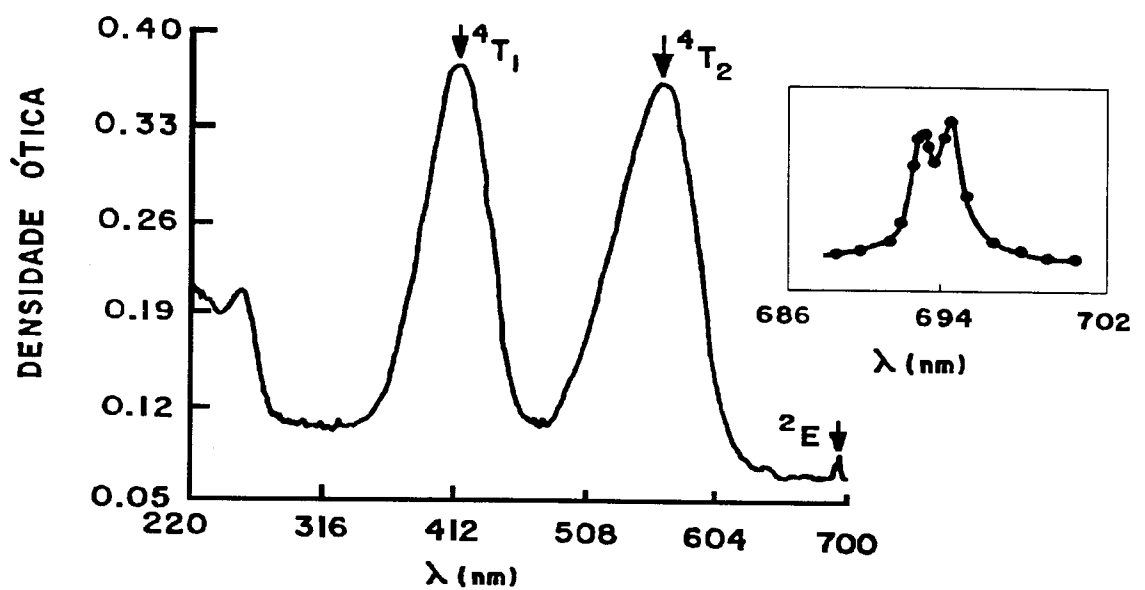


Figura 15-Espectro de absorção do rubi, onde a densidade óptica é dada em escala arbitrária (u.a.) [27].

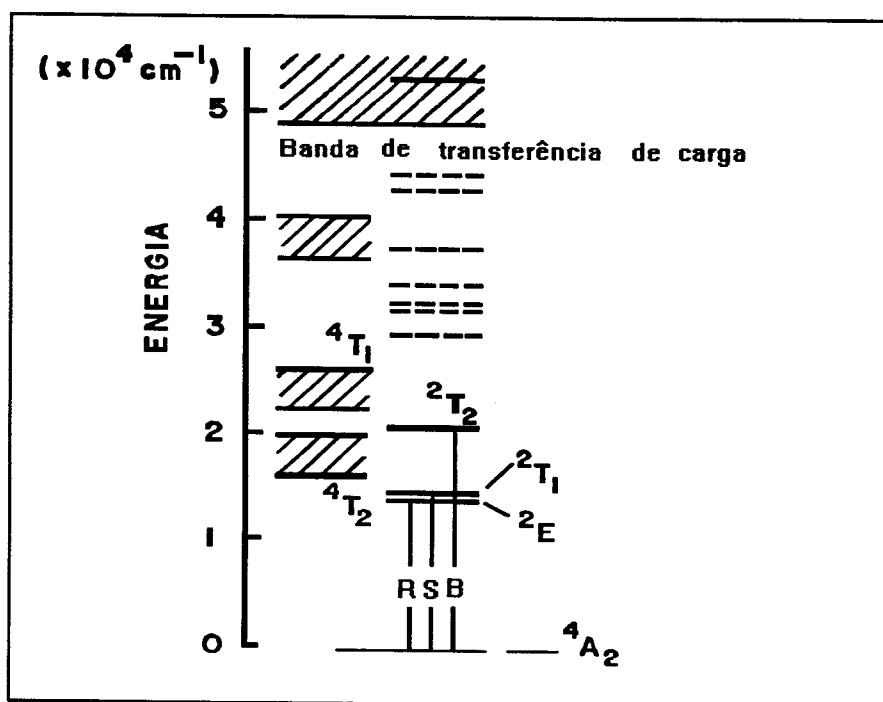


Figura 16-Diagrama de níveis de energia do rubi [27].

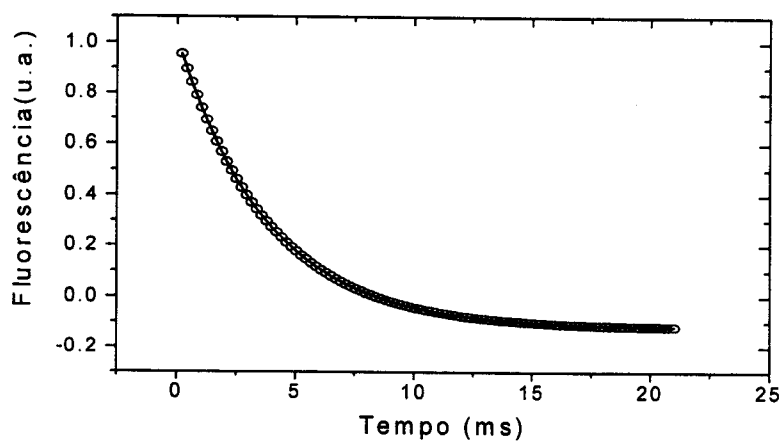


Figura 17- Medida de tempo de vida em cristal de rubi, espessura de 1.3 mm, em $\lambda=514$ nm, obtém-se $\tau_0=3.8$ ms.

4.1.2-ALEXANDRITA ($\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$)

As propriedades espectroscópicas do Cr^{3+} em alexandrita são similares as do Cr^{3+} em outros óxidos hospedeiros com simetria octaédrica. A matriz hospedeira, BeAl_2O_4 (Chrysoberil) tem uma estrutura hexagonal compacta (Figura 18), onde os íons Al^{3+} , podem ocupar duas posições não equivalentes da rede, sítios com simetria tipo espelho que pertencem ao grupo de simetria pontual C_s , ou sítio com simetria de inversão [28] que pertencem ao grupo pontual C_i . Os íons Cr^{3+} substituem os íons Al^{3+} na proporção de 78% dos íons Cr^{3+} ocupando os sítios com simetria tipo espelho, enquanto o restante ocupa os chamados sítios de inversão[29],[30].

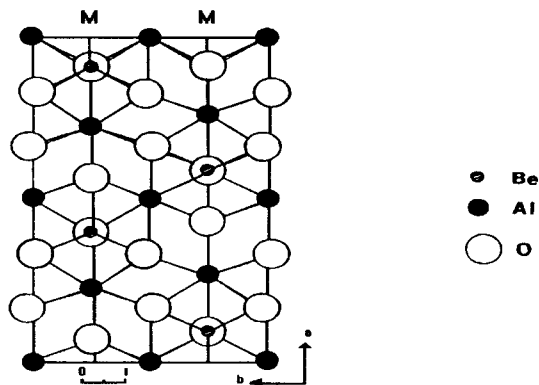


Figura 18-Esquema ao longo da estrutura do Chrysoberil, onde M representa os planos de simetria tipo espelho [28].

O espectro de absorção da alexandrita à temperatura ambiente é mostrado a seguir na Figura 19.

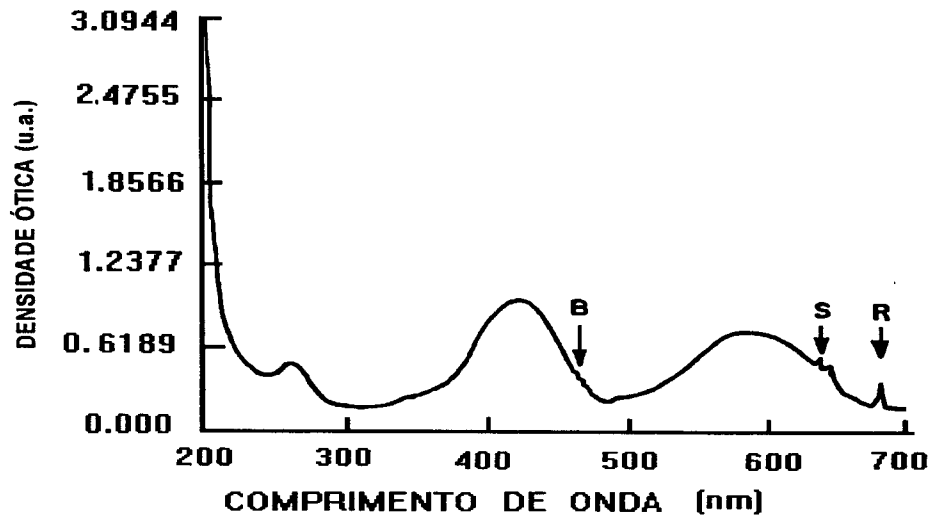


Figura 19- Espectro de absorção da alexandrita à temperatura ambiente [27]

O espectro da alexandrita à temperatura ambiente é dada pelos íons do Cr^{+3} e consiste em duas bandas largas centradas em torno de 420 e 580 nm que correspondem às transições do estado fundamental para 4T_1 e 4T_2 , respectivamente. É possível verificar a presença de três conjuntos de linhas, bem estreitas, localizadas próximo de 680, 650 e 470 nm e estão associadas as transições ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$ (linhas R), ${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_1$ (linhas S) e ${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_2$ (linhas B), respectivamente.

O par de linhas R para sítio de espelho são R_{1m} ($\lambda=680.4$ nm) e R_{2m} ($\lambda=678.5$ nm). Para o sítio de inversão temos R_{1i} ($\lambda=695$ nm) e R_{2i} ($\lambda=689$ nm). Os espectros de excitação das linhas R_{1i} e R_{1m} são mostradas nas Figuras 20 e 21. O espectro de emissão, para o sítio de espelho, em temperatura ambiente é essencialmente a mesma que obtemos no espectro de absorção. As duas bandas de excitação para os íons de sítio de inversão, são vistos na Figura 20, aproximadamente em 380 e 480 nm. Na figura 21, vemos características de excitação diferentes para os íons nos dois tipos de sítios.

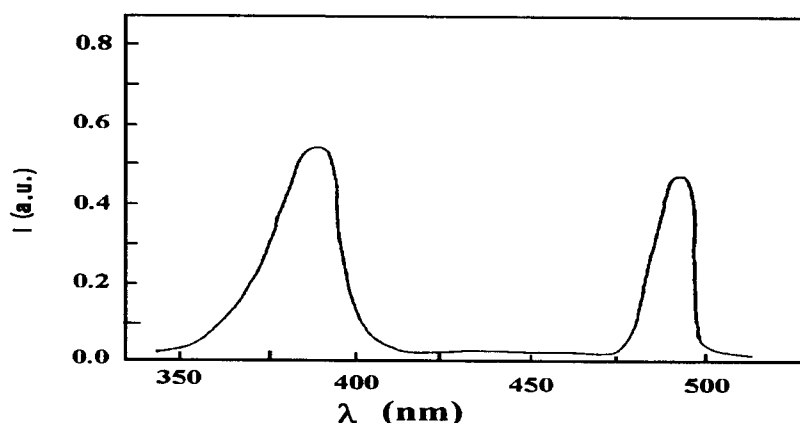


Figura 20-Espectro de excitação da linha da alexandrita R_{1i} , sobre temperatura ambiente [28].

Na Figura 22, temos o espectro de fluorescência da alexandrita em temperatura ambiente, para alguns comprimentos de ondas de bombeio, 457.9, 476.5, 488.0, 514.5 e 560 nm. A figura está em três dimensões, onde o terceiro eixo corresponde ao comprimento de ondas do feixe bombeado. No caso do bombeamento em 560 nm apenas os sítios de espelho são populados pois observa-se uma forte emissão no dubleto R_m porém o dubleto R_1 não é observado (além das linhas R_m existe uma banda satélite vibrônica em $\lambda \approx 700$ nm correspondendo a linha R). As Figuras 20 e 21 mostram que o espectro de excitação da linha R_{1i} é máxima em $\lambda \approx 480$ nm. Consequentemente os espectros de emissão das linhas 476.5, 488 e 496.5 nm apresentam linhas R_i intensas comparadas ao bombeamento em 514.5 e 457 nm.

Medidas de fluorescência dependentes do tempo garantem que 2 tipos de fluorescências estão ocorrendo na região de 678-730 nm. Após a incidência do feixe de bombeio, observa-se duas componentes de tempo de vida, curto e longa, de

aproximadamente 310 μs e 44 ms, respectivamente. Em 680 nm (dubleto R_m), há apenas a componente mais rápida e para $\lambda \approx 690$ nm (dubleto R_i), observa-se apenas o decaimento lento.

Na Figura 23, temos uma medida de fluorescência do cristal de alexandrita, realizada em $\lambda = 488$ nm, fornecendo o tempo de vida médio do sítio de espelho deste cristal.

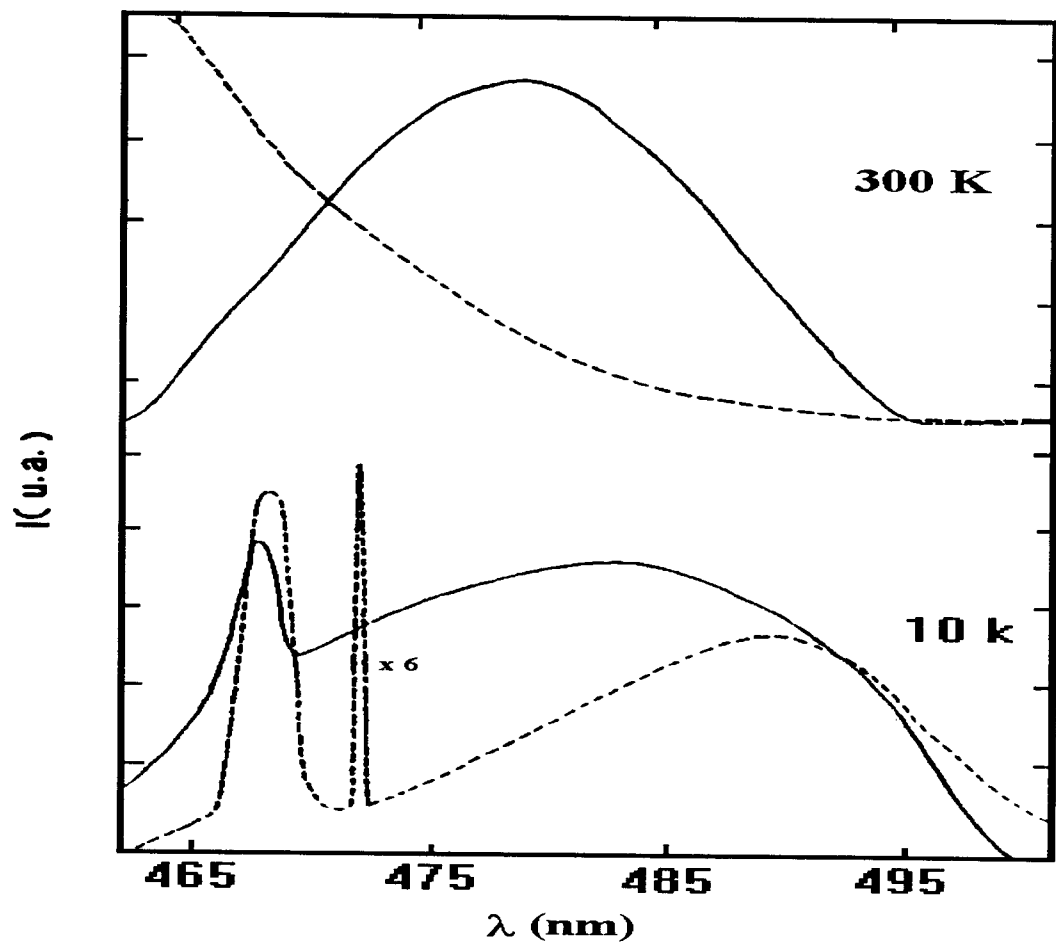


Figura 21- Espectro de excitação da linha R_1 da alexandrita na região espectral, entre a maior banda de absorção a uma temperatura de 300 e 10 K. A linha sólida é representativa da linha de R_{1i} e a linha pontilhada é para a linha de R_{1m} [28].

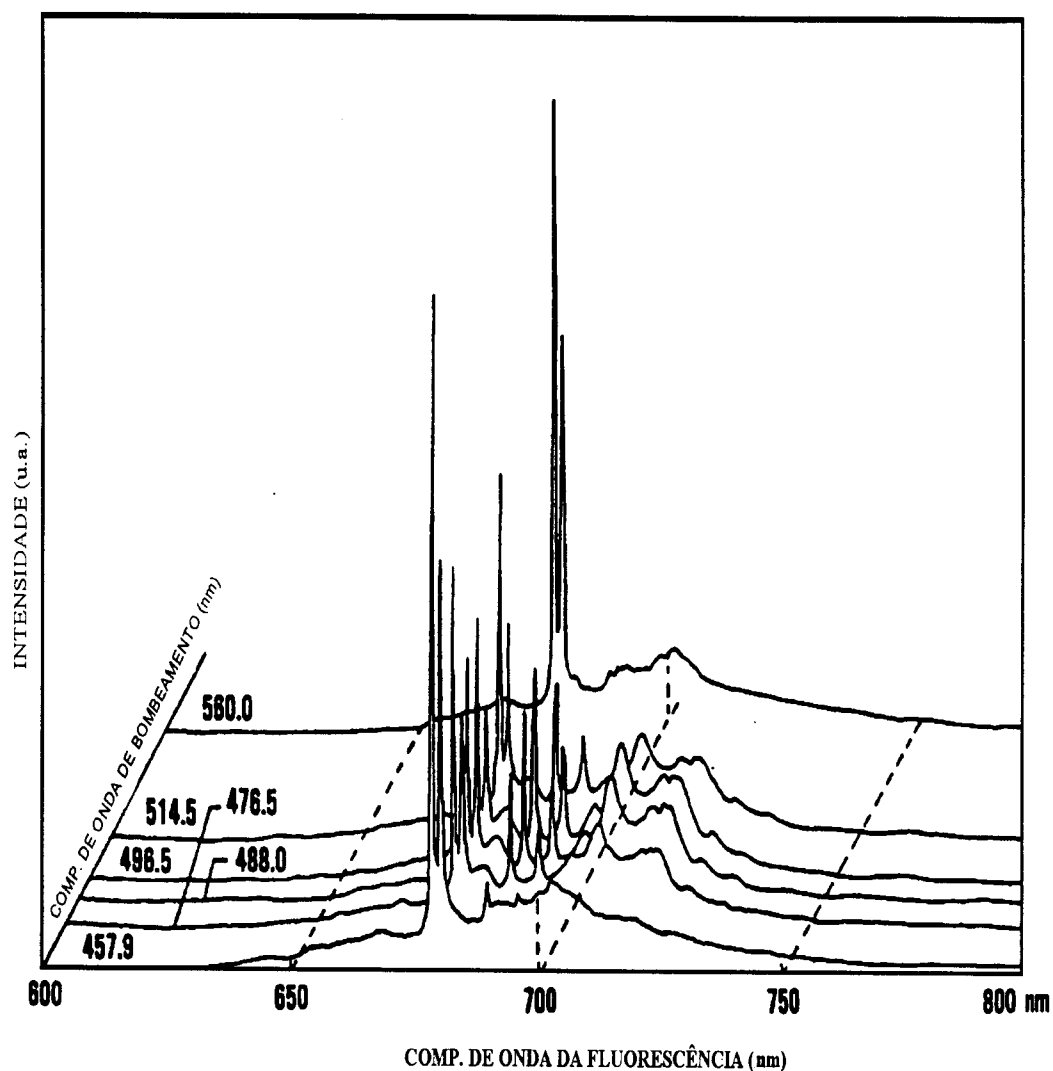


Figura 22- Espectro de fluorescência da alexandrita, em função do comprimento de onda da luz de bombeio. Espectro obtido em temperatura ambiente e sobre 50 mW de potência do feixe incidente. O campo elétrico E, incidente sobre o cristal foi paralelo ao seu eixo b, enquanto a fluorescência é devido ao campo incidente perpendicular à esse eixo, Figura 18 Referência [29].

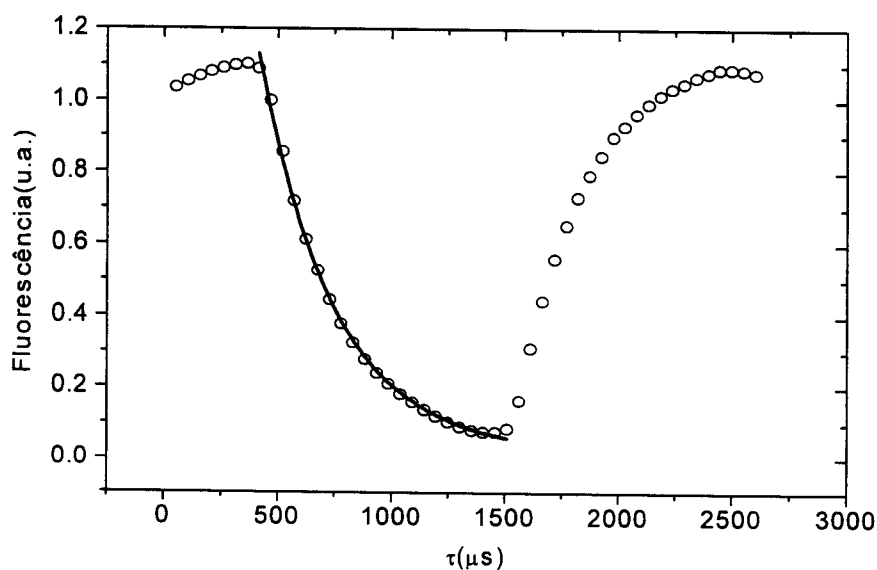


Figura 23- Medida de tempo de vida em cristal de alexandrita, espessura de 0.234 cm, em $\lambda=488\text{nm}$, o ajuste resulta em $\tau_0=328\ \mu\text{s}$, utilizou-se uma frequência do chopper igual a 433 Hz (sítio de espelho).

A amostra de alexandrita utilizada em nosso trabalho foi crescida por R.Morris (Allied Signal Inc.), fornecido por H.P.Jenssen.

4.2-SISTEMAS DE TRÊS NÍVEIS PARA CRISTAIS DOPADOS COM Cr^{+3}

Quando excitamos cristais dopados com Cr^{+3} com um laser de Ar ($\lambda \approx 500\text{nm}$), podemos considerar um sistema de 3 níveis [14].

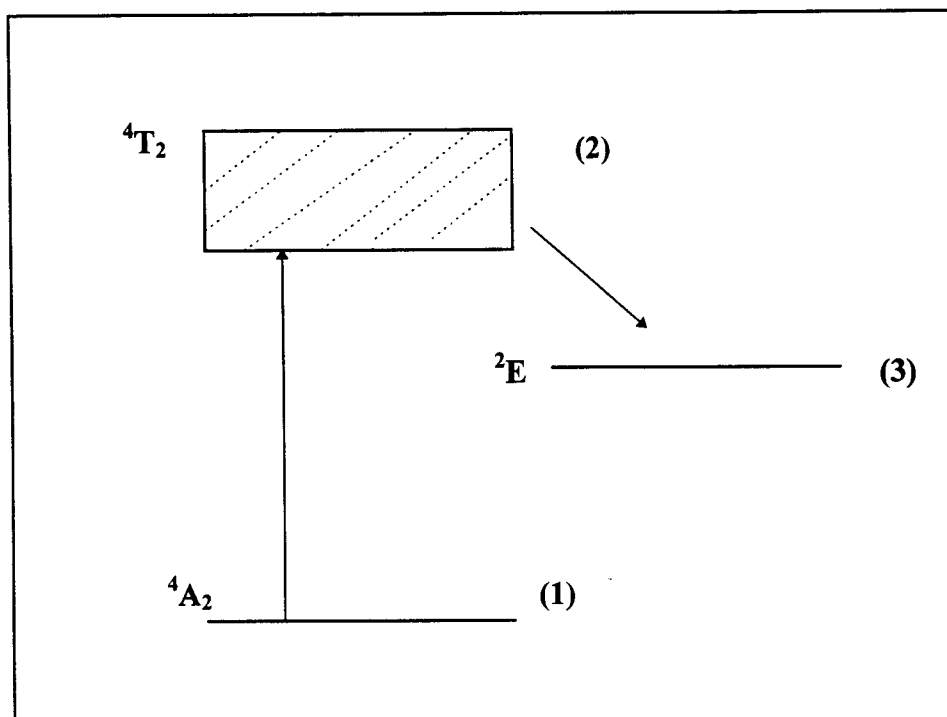


Figura 24-Diagrama de energia do sistema de 3 níveis.

Na Figura 24 acima, o estado fundamental é o nível 4A_2 , o estado intermediário 2 é a banda 4T_2 e o estado metaestável 3 é o nível 2E . O elétron é excitado do nível 1 para o 2 de onde decai rapidamente para o nível metaestável 3, e como esta transição é muito rápida a população do nível 2 é desprezível.

Podemos calcular as populações N_1 , N_2 e N_3 correspondentes aos níveis 1, 2 e 3 através das equações de taxa. Desprezamos o decaimento direto do nível 2 para o nível 3, pois a taxa de transição do nível 2 para o nível 3 é muito maior. Assim aproximaremos, a eficiência quântica para um de bombeio do nível 3.

Logo,

$$\frac{\partial N_1}{\partial t} = -\frac{\sigma I}{\hbar \omega} N_1 + \frac{N_3}{\tau_0} \quad (68)$$

$$\frac{\partial N_3}{\partial t} = \frac{\sigma I}{\hbar \omega} N_1 - \frac{N_3}{\tau_0} \quad (69)$$

$$N_0 = N_1 + N_3 \quad (\text{pois } N_2 \approx 0) \quad (70)$$

Onde I é a intensidade de luz de frequência ω na transição entre os níveis 1 e 2, σ a seção de choque desta transição e τ_0 o tempo de vida espontâneo no estado metaestável 3 e $\hbar = h/2\pi$, onde h é a constante de Planck. Como a população total N_0 é constante, obtemos de (70) :

$$\frac{\partial N_1}{\partial t} = - \frac{\partial N_3}{\partial t} \quad (71)$$

Substituindo (70) na equação (69), obtemos:

$$\frac{\partial N_3}{\partial t} = \frac{I N_0}{I_s \tau_0} - (1 + I / I_s) \frac{N_3}{\tau_0} \quad (72)$$

onde

$$\boxed{I_s = \frac{\hbar \omega}{\sigma \tau_0}} \quad (73)$$

Se o sistema está no estado fundamental em $t=0$, ou seja, $N_1=N_0$ e $N_3=0$, e neste instante é bombeado o laser com intensidade I , das equações (72) e (70), obtemos:

$$N_3(t) = N_0 \left[\frac{I/I_s}{\left(1 + I/I_s\right)} \right] \left(1 - e^{-t/\tau}\right) \quad (74)$$

$$N_1(t) = \left[\frac{N_0}{\left(1 + I/I_s\right)} \right] \left(1 + \frac{I e^{-t/\tau}}{I_s}\right) \quad (75)$$

com $\tau = \frac{\tau_0}{1 + I/I_s}$ (76)

Devido a redistribuição das populações há uma variação na susceptibilidade do meio dada por:

$$\Delta\chi = (N_1\chi_1 + N_3\chi_3)/N_0 + \chi_m \quad (77)$$

onde χ_i é a susceptibilidade do Cr^{+3} no estado i ($i=1$ ou 3) e χ_m é a contribuição da matriz hospedeira (o cristal puro sem dopagem com Cr^{+3}). O índice de refração complexo n pode ser calculado através da equação de Claussius Mosoti (em CGS):

$$\frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{(N_1\chi_1 + N_3\chi_3)}{N_0} + \chi_m \right) \quad (78)$$

chamado n_0 o índice de refração quando $I=0$ (ou seja $N_1 = N_0$ e $N_3 = 0$), podemos escrever $n = n_0 + \Delta n$. Supondo $\Delta n \ll n_0$, podemos expandir a equação (78), utilizando (74) e (75), assim temos:

$$\frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} (\chi_1 + \chi_m) \quad (79)$$

$$\Delta \mathbf{n} = \frac{2\pi}{9} \left[\frac{(\mathbf{n}_0^2 + 2)^2}{\mathbf{n}_0} \right] \left[\frac{\chi_3 - \chi_1}{1 + \frac{\mathbf{I}}{\mathbf{I}_s}} \right] \frac{\mathbf{I}}{\mathbf{I}_s} (1 - \exp\{-t/\tau\}) \quad (80)$$

No caso estacionário ($t \gg \tau$) podemos escrever:

$$\mathbf{n} = \mathbf{n}_0 + \frac{\mathbf{n}_2 \mathbf{I}}{\left(1 + \frac{\mathbf{I}}{\mathbf{I}_s}\right)}$$

com

$$\mathbf{n}_2 = \frac{2\pi}{9} \left[\frac{(\mathbf{n}_0^2 + 2)^2}{\mathbf{n}_0} \right] \left[\frac{(\chi_3 - \chi_1)}{\mathbf{I}_s} \right] \quad (81)$$

A parte real de $\mathbf{n}_2 = \mathbf{n}_2' + i \mathbf{n}_2''$ é proporcional a diferença de polarizabilidade entre os estados 3 e 1 (α_3 e α_1).

$$\Delta \alpha = \alpha_3 - \alpha_1 = \text{Re} \left\{ \chi_3 - \chi_1 \right\} / N_0 \quad (82)$$

Rescrevendo (81), temos:

$$\mathbf{n}_2 = \frac{2\pi}{9} \frac{N_0 \Delta \alpha (\mathbf{n}_0^2 + 2)^2}{\mathbf{I}_s \mathbf{n}_0} \quad (83)$$

Onde χ_i é a susceptibilidade, e $\text{Re}\{\chi_i/N_i\}$ é a polarizabilidade atômica do Cr^{+3} no estado i , sendo $\alpha_i = \text{Re}\{\chi_i/N_i\}$.

A expressão que relaciona a e n é expressa por:

$$a = (4\pi\nu/c)n \quad (84)$$

*trav. de absorção
polarização*

Podemos rescrever a equação (84), da seguinte forma:

$$\alpha = (4\pi\nu/c)n_0'' + (4\pi\nu/c)n_2'' I \quad (85)$$

Analogamente à equação (77) e desprezando-se a absorção devido a matriz, o coeficiente de absorção pode ser escrito como: $\alpha = N_1\sigma_1 + N_3\sigma_3$, substituindo a expressão acima em (70), temos:

$$\alpha = N_0\sigma_1 + N_3(\sigma_3 - \sigma_1) \quad (86)$$

Substituindo (74) em (86) no caso estacionário obtemos:

$$\alpha \approx N_0\sigma_1 + \frac{N_0(\sigma_3 - \sigma_1)}{1 + I/I_s} \frac{I}{I_s} \quad (87)$$

A parte imaginária de n_2 pode ser escrita em termo das seções de choque σ_3 e σ_1 dos estados excitados e fundamental, comparando (85) e (87) temos:

$$n_2'' = (c/4\pi\nu) N_0(\sigma_3 - \sigma_1) / I_s \quad (88)$$

4.3- TRABALHOS RELATIVOS A n_2 EM CRISTAIS DOPADOS COM Cr^{+3}

Em 1967 BOERSCH e EICHLER [31] realizaram o primeiro experimento de rede induzida por lasers no cristal de rubi com o objetivo de demonstrar o efeito de "hole burning". Esta rede é formada devido a modulação de intensidade de luz que aparece devido a onda estacionária na cavidade de um laser de rubi. A formação da rede no laser de rubi foi monitorada através de um feixe de prova difratado por esta

rede. A sua taxa de decaimento era a mesma do tempo de vida do estado excitado 2E do rubi, por isso concluiu-se que a rede era originada pela diferença de susceptibilidade entre os estados fundamental e excitado do rubi. Ainda em 1967, GERRITSEN [32] usou um corante saturável como meio não-linear para observar o efeito de autodifração. Neste trabalho demonstrou-se a aplicação deste experimento como holografia de tempo real e processamento de imagens. Posteriormente, HILL [33] utilizou o cristal de rubi para formação de hologramas transientes através da interferência de dois feixes de um laser de Ar ($\lambda=514,5$ nm). EICHLER e colaboradores [34] estudaram o efeito da rede térmica no rubi utilizando o segundo harmônico de um laser pulsado de Nd:YAG e usando um feixe de He-Ne como feixe de prova. Eles observaram que a eficiência de difração da rede térmica (devido a dn/dT) é muito menor que a da rede devido a modulação de população, ou seja, no rubi o efeito térmico é desprezível em relação ao de n_2 . Em 1978, o cristal de rubi foi o primeiro sólido utilizado para a observação do fenômeno de Conjugação de Fase por Mistura Degenerada de Quatro Ondas (CFMD4O) [35].

Mais recentemente novos trabalhos têm sido desenvolvidos no estudo desses materiais. Em 1986, CATUNDA et. al utilizaram um método interferométrico para medir a parte real do índice de refração não-linear n_2' no rubi e $GdAlO_3:Cr^{+3}$. Neste trabalho mostrou-se que n_2' é uma ordem de grandeza maior que n_2'' o que comprovou o caráter dispersivo da não-linearidade [3]. No ano seguinte, realizaram medidas de CFMD4O em boa concordância com os valores de n_2 medidos pelo método interferométrico. Posteriormente foi observado que a saturação da eficiência da CFMD4O pode ser explicada teoricamente pela saturação da população do estado excitado [36]. Num experimento de modulação transversal de fase foi utilizada a medida transiente (a mesma que utilizamos neste trabalho) [4]. PENAFORTE et. al, [1], determinaram os valores de n_2' e n_2'' em rubi, alexandrita e $GdAlO_3:Cr^{+3}$ utilizando a técnica de mistura de 2 ondas.

Em 1994, CAVALCANTI e ZILIO, utilizaram a técnica de Z-Scan resolvida no tempo em cristais dopados com Cr^{+3} [7]. E mais recentemente em 1996, CAVALCANTI et. al [8] fizeram medidas de Z-Scan em cristais dopados com Cr^{+3} no regime de saturação ($I \sim I_s$) onde os cálculos usuais não se aplicam. O cálculo teórico deste trabalho foi feito numericamente através da integral de Kirchhoff (o

mesmo método usado no trabalho sobre modulação de fase) tal como mostraremos a seguir.

4.4-Z-SCAN EM ABSORVEDORES SATURADOS

A técnica de Z-Scan em absorvedores saturáveis necessita de uma correção do fator de saturação, pois a teoria da técnica de varredura-Z baseada no método da decomposição gaussiana, não é válida para meios que apresentam propriedades ópticas que saturam com a intensidade da luz incidente. Neste caso foi utilizado, o formalismo baseado na integral de difração de Kirchhoff, em coordenadas cilíndricas se transforma numa transformada de Hankel de ordem zero [8].

De acordo com a equação (80), em absorvedores saturáveis, a variação de índice de refração $\Delta n(r)$ é escrita como função da intensidade I , expressa por:

$$\Delta n(r) = \frac{n_2 I(r)}{\left(1 + \frac{I(r)}{I_s}\right)} \quad (89)$$

onde $I(r) = I_0 \exp(-2r^2/\omega^2)$, $n_2 = n_2' + in_2''$ é o índice de refração não-linear complexo e I_s a intensidade de saturação. Deve-se notar que devido ao termo no denominador, o perfil de índice de refração $\Delta n(r)$ deixa de ser gaussiano quando $I \sim I_s$ e por isso as expressões obtidas por Sheik-Bahae et. al. não podem ser usadas. Calculando-se numericamente a integral de difração obteve-se uma expressão empírica que generaliza a equação (56) para meios saturáveis [8]:

$$\Delta T_{pv} \approx 0.406(1-S) \frac{0.25 \left(1 + \frac{I_0}{I_s}\right)^{(1-S)} |\Delta\phi_0|}{\left(1 + \frac{I_0}{I_s}\right)^{0.525}} \quad (90)$$

onde

$$|\Delta\phi_0| = k n_2' L_{eff} I_0 \quad (91)$$

Também foi obtida uma expressão empírica para as medidas de absorção não-linear (com a fenda aberta $S=1$):

$$T_p - 1 \approx \frac{2\pi}{\lambda} n_2'' L_{eff} \frac{I_0}{\left(1 + \frac{I_0}{I_s}\right)^{0.76}} \quad (92)$$

CAPÍTULO 5

5.1-MONTAGEM EXPERIMENTAL

Na figura 25, temos o esquema experimental para medidas de tempo de vida ou fluorescência dos cristais estudados neste trabalho.

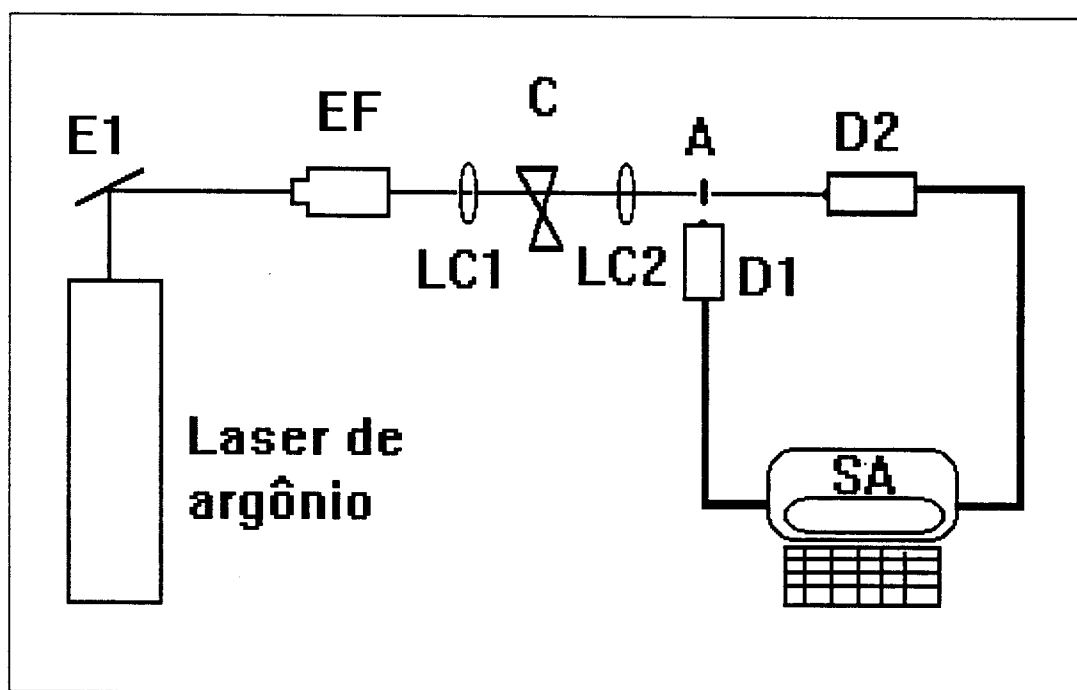


Figura 25- Arranjo experimental, para medidas de tempo de vida. Sendo E1, espelho, EF, expansor de feixes, LC1 e LC2, lentes convergentes, A, amostra, D1 e D2 detectores do sinal (fotodiodos de silício) e referência, respectivamente, C chopper e SA, sistema de aquisição.

As figuras (26) e (27), exibem as montagens experimentais utilizadas nas medidas de variação de transmitância, em função do deslocamento-Z e em função do tempo, com o cristal fixo.

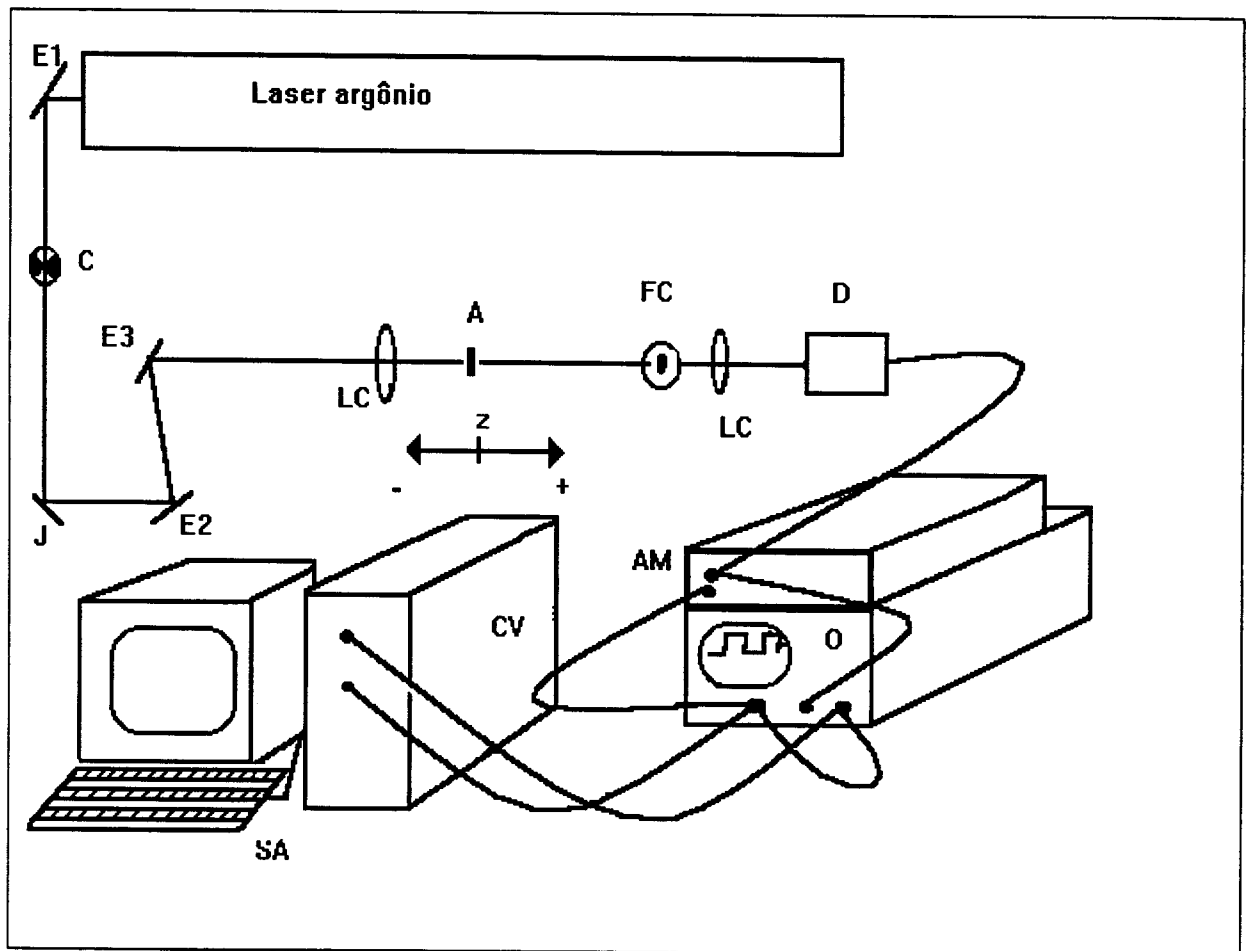


Figura 26-Arranjo experimental empregado para as medidas de varredura-Z, e medidas em função do tempo. Onde E1, E2 e E3 são espelhos, J janela, LC, lente convergente, FC, fenda circular ou diafragma, D, um detetor e SA, o sistema de aquisição, consistindo em um microcomputador, um osciloscópio O, amplificador AM e um conversor analógico digital CV.

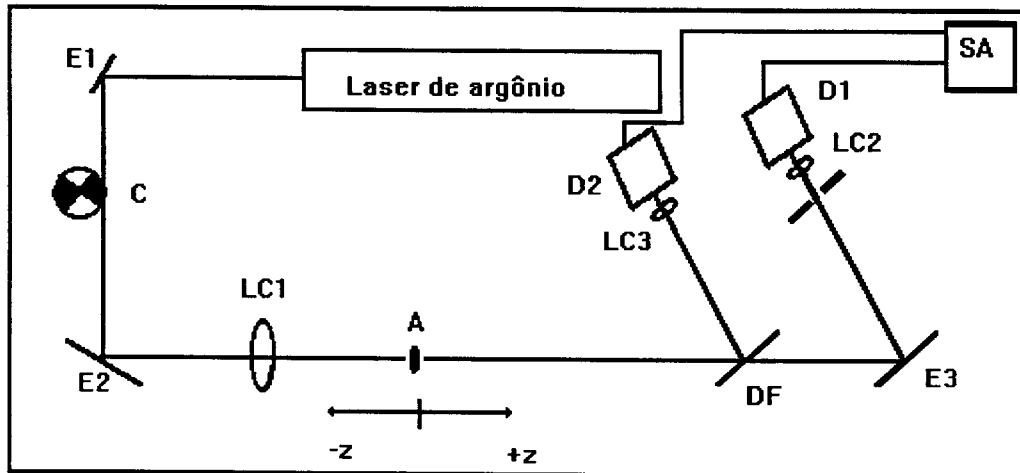


Figura 27- Arranjo experimental empregado para as medidas de varredura-Z do cristal, em função do tempo, para duas aquisições simultaneamente. Sendo E1, E2, e E3 espelhos, LC1, LC2 e LC3 lentes convergentes, D1 e D2 detectores, FC fenda circular ou diafragma, DF divisor de feixes, SA sistema de aquisição e C chopper.

Os lasers utilizados para este trabalho, foram: laser de argônio Innova 70, e Laser de argônio, modelo 2000 da Spectra Physics, em comprimentos de onda de 514.5 nm a 457.9 nm.

Na utilização da técnica, verificamos a necessidade de mantermos fixa a potência do feixe do laser, num valor de maior estabilidade e variarmos, por utilização de filtros, a potência do feixe do laser incidente sobre a amostra em estudo.

Incidindo um feixe de laser sobre uma janela e trabalhar com a reflexão do feixe constitui uma medida eficaz para obtenção de baixas potências.

Uma perfeita centralização do feixe do laser, sobre a fenda circular ou diafragma, é um fator limitante para bons resultados experimentais.

5.2-CALIBRAÇÃO DO SISTEMA DE AQUISIÇÃO

A aquisição das medidas realizadas neste trabalho é feita através de uma placa de interface, acoplada em microcomputador compatível com o IBM PC. Esta placa é responsável pela conversão do sinal vindo do detetor fotodiodo. O controle do sistema é realizado pelo uso de programas desenvolvidos em linguagem quick-BASIC com sub-rotinas em Assembler, que possibilita uma aquisição mais rápida.

A calibração do programa de aquisição das medidas transientes, foi realizada por armazenamento de funções periódicas (Figura 28) utilizando um gerador de função digital, modelo MFG-4200, da Minipa, de frequências conhecidas. O tempo $t=0$ é definido pelo “trigger” usado como ponto de sincronismo. Para acionar o “trigger” devemos injetar um sinal TTL na entrada digital e o programa permite a escolha de “trigger” na subida ou descida do sinal TTL. Por exemplo, o “trigger” na subida é acionado quando o sinal TTL muda de aproximadamente 0 Volts (0 binário) para aproximadamente 5 Volts (1 binário). Após o “trigger” ser acionado, o programa faz n aquisições onde o atraso (delay) pode ser variado em relação ao “trigger”. O sinal é então mostrado na tela do micro e armazenado em disco para posterior análise. Este arquivo lido no software “Origin”, permite a determinação do intervalo de tempo entre pontos que é o mínimo possível, estando restrito ao tempo de execução das instruções do programa de aquisição. A figura 28 ilustra como é feita a calibração. O intervalo de tempo total é dado pela variável mt_f , no caso deste exemplo $mt_f = 32000$. Uma vez que a frequência do sinal é conhecida, no caso 1kHz, determina-se o tempo total $9600 \mu s$, logo o menor intervalo do contador é $9600/32000=0.3 \mu s$. No exemplo da Figura 28, optou-se por graficar apenas 1000 pontos, portanto o intervalo entre cada ponto do gráfico representa 32 contagens ou seja, $32 \times 0.3 = 9.6 \mu s$. Para comprovar esta constante foram realizadas diversas aquisições com diferentes frequências do sinal.

Outro programa utilizado cuja aquisição é função da posição da amostra com relação ao emissor do sinal, possui também as sub-rotinas em linguagem assembler. Neste caso o intervalo de tempo entre as duas medidas de tensão realizadas em t_i e t_f é fixo, devendo ser realizado para cada posição da amostra analisada que esta sendo

deslocada pelo acionamento do motor de passos através da saída digital. O valor dessa rotação é determinado por variáveis de entrada. A calibração dessas medidas em função da posição, foi realizada com o auxílio de um paquímetro para determinar a razão números de passos/ deslocamento (cm) (na nossa montagem este valor era 3850 passos/cm).

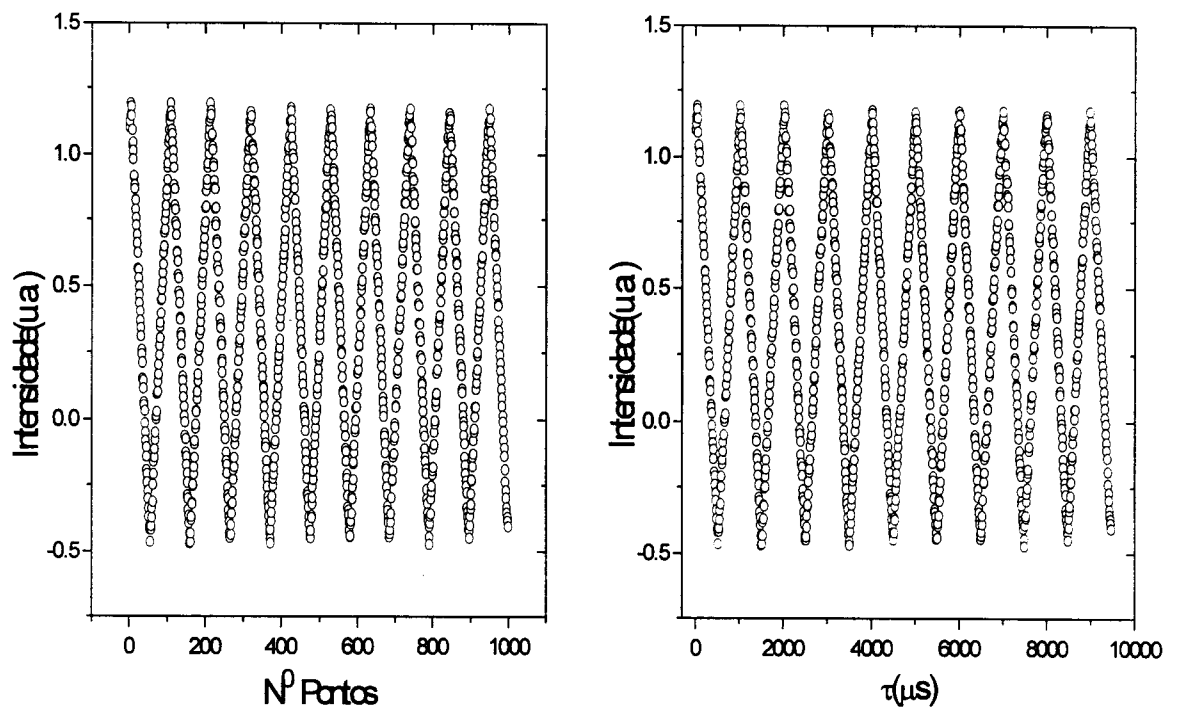


Figura 28-Calibração do programa de aquisição, por armazenamento de uma função periódica tipo dente-de-serra, com frequência de 1kHz.

CAPÍTULO 6

6.1-Resultados experimentais

Neste trabalho utilizamos a técnica de Z-Scan resolvida no tempo para determinarmos não apenas n_2 , mas também a intensidade de saturação I_s e tempo de resposta do meio não-linear, que neste trabalho é dado pelo tempo de emissão espontânea τ_0 .

Por medidas de Z-Scan transientes, colocamos a amostra na posição de variação de transmitância máxima ($z = \pm 0.86z_0$, pico ou vale respectivamente), tal como mostrado nas medidas da Figura 29, e medimos a resposta do sinal transiente.

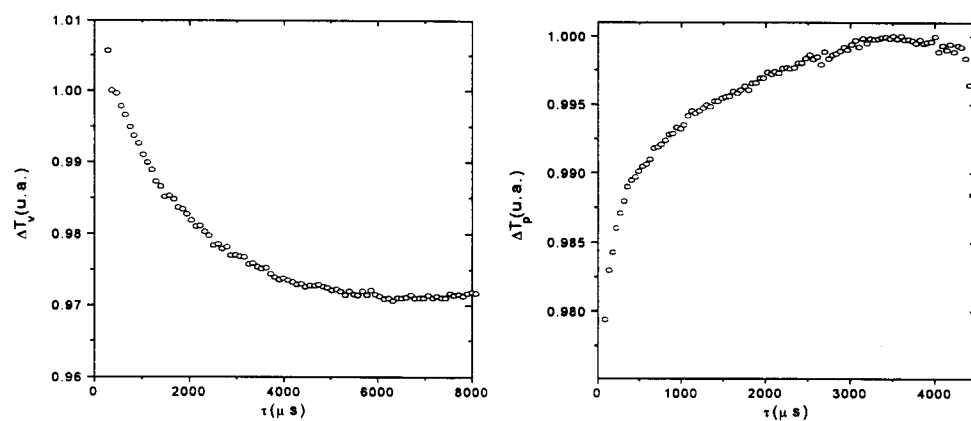


Figura 29- No gráfico à esquerda, fizemos a medida no ponto de vale em função do tempo, para fenda circular com uma abertura de 50%, em uma amostra de rubi. À direita, temos uma medida similar, só que em ponto de variação de transmitância máxima (ponto de pico). Note que a frequência do chopper neste caso é maior.

pp3

As medidas de Z-Scan ($\Delta T \times z$) foram feitas para determinação do parâmetro confocal z_0 . Na Tabela 1, mostramos os valores de ω_0 e z_0 , para dois comprimentos de ondas, com laser de Ar focalizado com lentes de distância focal de $f = 18$ e 11.5 cm.

LENTE f(cm)	z_0 (cm) $\lambda=488$ nm	z_0 (cm) $\lambda=457.5$ nm	ω_0 (cm) $\lambda=488$ nm	ω_0 (cm) $\lambda=457.5$ nm
18	0.38	0.3	0.0024	0.0021
11.5	0.27	0.27	0.002	0.002

Tabela 1- Medidas de z_0 e ω_0 através de curvas de Z-Scan, com fenda em 50% de abertura, para dois comprimento de ondas diferentes.

6.1.1- RESULTADOS EM CRISTAL DE RUBI

Para teste da aplicabilidade do método, utilizamos inicialmente cristais de rubi, pela segurança de ser bem conhecidos na literatura, os valores de τ_0 , I_s e n_2' . Outros fatores considerados para escolha deste cristal foram o fato de que a impureza de Cr^{+3} ocupa apenas um tipo de sítio e, tal como mencionado no capítulo 4, apresenta variação de índice de refração devido ao efeito térmico (dn/dT) desprezível.

A figura 30, exibe as medidas em função do tempo, no ponto de vale do cristal de rubi, para diferentes valores de potências incidentes sobre a amostra. Com estes resultados graficamos $\Delta T \times I_0$ (vide figura 31) e $\tau^{-1} \times I$ (figura 32). Tal como

discutido no Capítulo 4, Oliveira et. al [21] mostraram que num meio com não-linearidade saturável é possível determinar n_2' e I_s , ajustando resultados experimentais de $\Delta T \times I_0$ com a expressão:

$$\Delta T_v = \frac{AI_0}{\left(1 + \frac{I_0}{I_s}\right)^{0.525}} \quad (93)$$

onde A é um parâmetro proporcional n_2' que pode ser obtido através das equações (90) e (91).

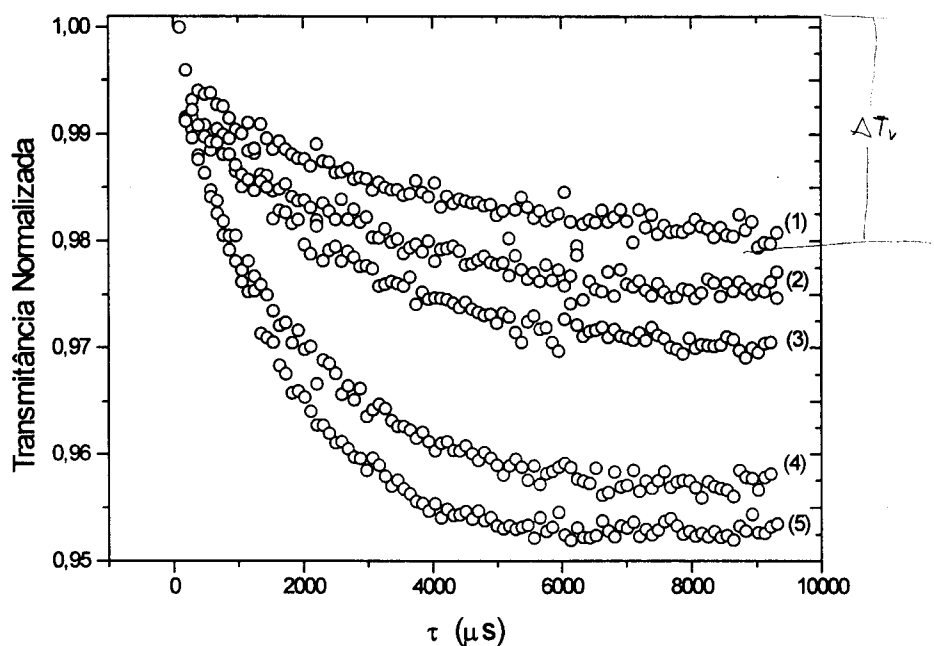


Figura 30-Gráficos de medidas em função do tempo, para várias potências (1), (2), (3), (4) e (5), respectivamente 0,2, 0,4, 0,8, 1,1 e 1,4 kW/cm^2 em amostra de rubi em $\lambda=514,5$ nm (ponto de vale).

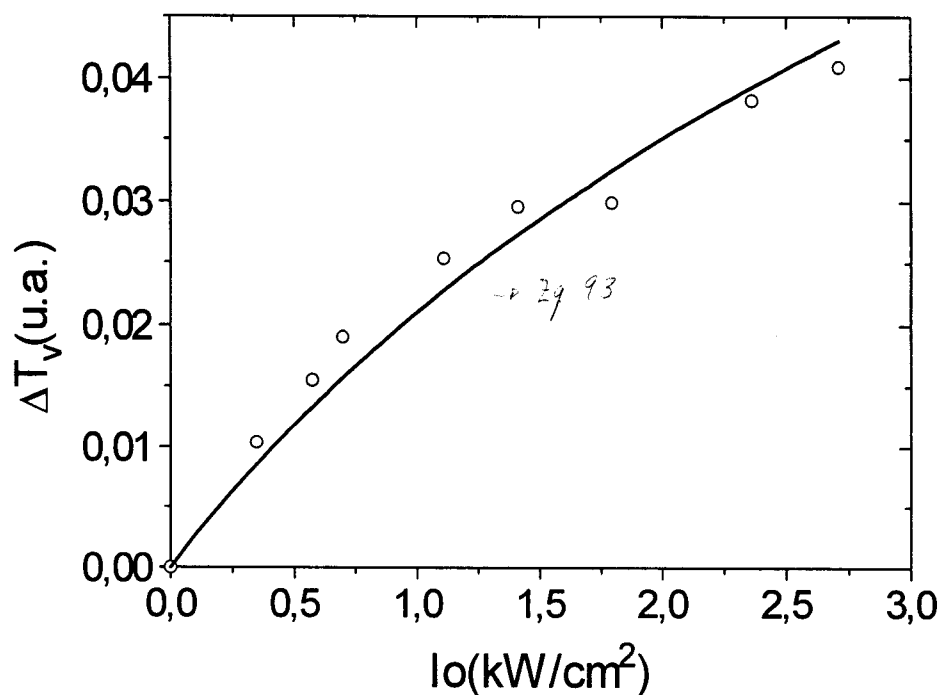


Figura 31-Gráfico do cristal de rubi , de espessura $L=1.3$ mm, cujo ajuste em linha sólida fornece os valores de I_s e n_2 , de 1.4 kW/cm^2 com 60% de imprecisão e 1.1×10^{-8} cm^2/W , respectivamente.

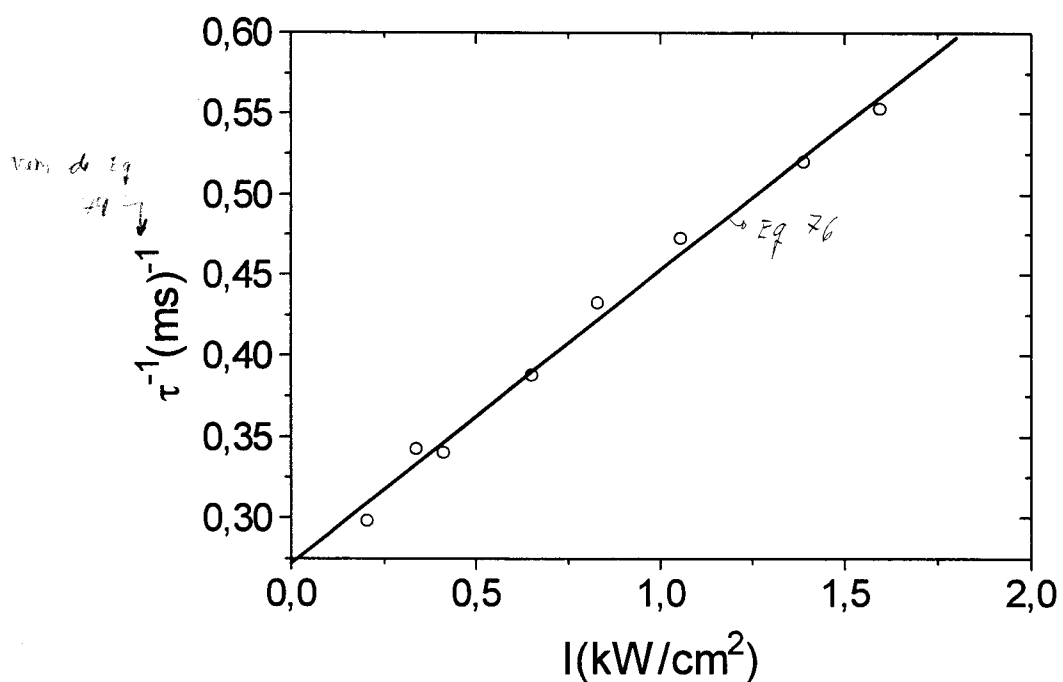


Figura 32-Gráfico do cristal de rubi ($L=1.3$ mm), $\lambda=514.5$ nm, fornecendo os valores de $\tau_0=3.7$ ms e $I_s=1.5$ kW/cm^2 com 6% de imprecisão, cujo linha sólida corresponde ao ajuste de regressão linear ($S=0.5$).

Para analisar as medidas transientes devemos lembrar que em cristais dopados a variação de índice de refração é proporcional a população do estado excitado, ou seja $\Delta T(t) \propto N_3(t)$, cuja resposta transiente é dada pelas equações (74 e 76). Na Figura 32 temos a confirmação experimental da dependência linear de $\tau^{-1} \times I$ prevista teoricamente. Desta maneira, por um ajuste de regressão linear do gráfico de $\tau^{-1} \times I$, obtemos I_s e τ_0 em excelente acordo com os dados da literatura. É importante salientar que $I_0 = 2P/\pi\omega_0^2$, a intensidade de pico no foco ($z = 0$) foi usado para ajustar a curva da Figura 31 enquanto que o ajuste da curva da Figura 32 é feito em termos de I , a intensidade na posição de vale em $z = -0.86z_0$ ($I = 0.575 I_0$).

6.1.2-RESULTADOS EM CRISTAL DE ALEXANDRITA

Uma vez que os resultados experimentais obtidos no rubi conferem com os previstos na literatura, aplicamos a mesma metodologia no cristal de alexandrita.

Nosso cristal de alexandrita tem concentração de Cr^{+3} $N_0=4 \times 10^{19}$ íons/cm⁺³ onde, tal como descrito no capítulo 4, aproximadamente 78% dos íons se encontram nos sítios com simetria de espelho e aproximadamente 22% nos sítios com simetria de inversão. Logo, temos $N_m=3.1 \times 10^{19}$ e $N_i=0.88 \times 10^{19}$ íons/cm³, onde N_k representa a concentração de íons Cr^{+3} , com $k=m$ ou i para o sítio de espelho ou de inversão, respectivamente.

Em cristais onde o íon ocupa somente um tipo de sítio, conhecendo-se N_0 , a seção de choque σ é facilmente determinado através da medida do coeficiente de

absorção $\alpha=N\sigma$. Entretanto, no caso da alexandrita o coeficiente de absorção a é dada por:

$$\alpha= N_m\sigma_m+ N_i\sigma_i \quad (94)$$

onde σ_k são as seções de choque com $k=m$ ou i para o sítio de espelho ou de inversão, respectivamente. Logo a medida de a não é suficiente para a determinação de σ_m e σ_i . A seguir veremos que isto pode ser feito medindo-se a resposta transiente da fluorescência $I_f(t)$ devido aos dois sítios.

Na figura 33, temos uma medida de fluorescência em cristal de alexandrita, bombeando em $\lambda=488$ nm, que pode ser descrita pela expressão:

$$I(t) = I_{fm} \cdot \exp(-t/\tau_m) + I_{fi} \cdot \exp(-t/\tau_i)$$

onde temos um termos de resposta rápida com amplitude I_{fm} , devido aos íons no sítio de espelho (N_m), e um termo de resposta lenta I_{fi} , devido aos íons no sítio de inversão (N_i). Neste trabalho todas as medidas com o cristal de alexandrita foram feitas com o laser linearmente polarizado paralelo ao eixo b, onde a absorção é maior.

Na Tabela 2, mostramos a razão das intensidade dos sítios de espelho (I_{fm}) e de inversão (I_{fi}), para o cristal de alexandrita, de espessura de 0.234 cm, obtida através de medidas de fluorescência, para vários comprimentos de ondas. Estes resultados estão em acordo com as figuras 20 a 22, onde observou-se que em torno de 488nm obtém-se uma maior população do estado excitado para o sítio de inversão.

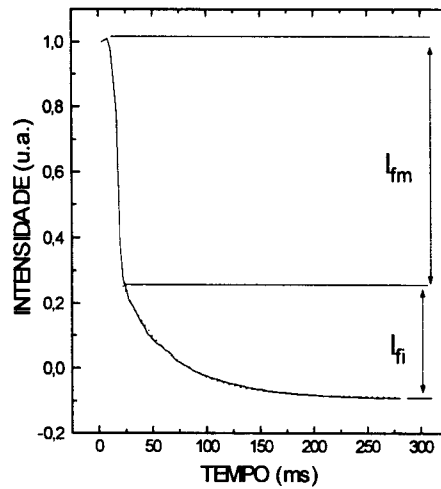


Figura 33- Medida de fluorescência em cristal de alexandrita, $\lambda=488\text{nm}$. Neste caso obtivemos a relação das amplitudes rápida e lenta (I_{fm}/I_{fi})=2.6 .

$\lambda(\text{nm})$	(I_{fm}/I_{fi})	I_s^* (kW/cm^2)	$\sigma_i(\text{cm}^2)$ $\times 10^{-20}$	$\sigma_m(\text{cm}^2)$ $\times 10^{-20}$
514.5	10.9	26	1.3	4.1
488	2.6	60	2.5	1.9
476.5	9.7	41	1.0	2.7
457.5	16.9	18	1.4	6.7

Tabela 2- Resultados de (I_{fm}/I_{fi}) , valores da razão entre as amplitudes de fluorescência entre os sítios de espelho e de inversão, I_{fm} e I_{fi} respectivamente, obtidos para cristal de alexandrita para vários comprimentos de onda, e os correspondentes valores de intensidade de saturação e seção de choque para os sítios de inversão e de espelho.

A intensidade de fluorescência devido a cada sítio é proporcional a população do estado excitado, naquele sítio, a qual por sua vez é proporcional a I/I_s . Lembrando que para cada sítio temos uma intensidade de saturação $I_{sk} = \frac{h\nu}{\sigma_k \tau_{ok}}$ (equação 73), temos:

$$N_{\text{exk}} = N_k \frac{I}{h\nu} \sigma_k \tau_{ok} (1 - e^{-t/\tau_{ok}}) \quad N_k = \frac{N_{0k}}{1 + I/I_{sk}} \quad \text{eq 74} \quad (95)$$

Uma vez que a amplitude do sinal de fluorescência I_{fk} (figura 33), com $k=m$ ou i para o sítio de espelho ou de inversão, é expresso por:

$$I_{fk} \propto \frac{dN_{\text{exk}}}{dt} \quad ? \quad (96)$$

$$\text{Obtemos que, } I_{fk} = N_k \frac{I}{h\nu} \sigma_k \quad I \gg I_{sk} \quad (97)$$

Logo, a relação entre as amplitudes das fluorescências dos sítios de espelho e de inversão é a seguinte:

$$\frac{I_{fm}}{I_{fi}} = \frac{\sigma_m N_m}{\sigma_i N_i} \quad (98)$$

É fácil determinar experimentalmente os valores do coeficiente de absorção a e (I_{fm}/I_{fi}) . Logo, usando as equações (94) e (98) obtemos σ_i e σ_m . } !

De acordo com a equação (83) para calcular a diferença de polarizabilidade para cada sítio $\Delta\alpha_k$, se faz necessário conhecer I_{sk} e n_{2k} . Analisando os gráficos seguintes, determinamos os valores de I_s e n_2 , para alguns comprimentos de onda do laser de Ar, para os íons de Cr^{+3} no sítio de espelho.

É interessante salientar, que antes de se iniciar as medidas em função do tempo no ponto de transmitância mínima, faz-se uma medida de Z-Scan para determinar este ponto, bem como para encontrar o valor de z_0 , o qual é usado para calcular I_0 . Apresenta-se na Figura 34, uma curva de Z-Scan para $\lambda=488\text{nm}$.

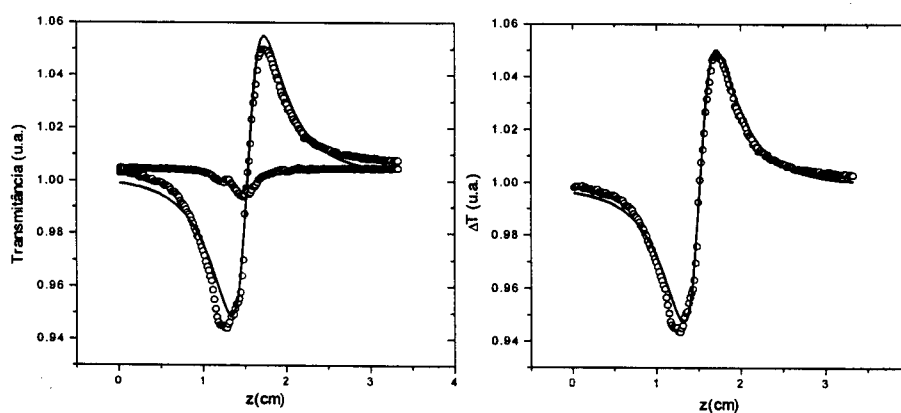


Figura 34-Medida em cristal de alexandrita no sítio de espelho, $\lambda=488$ nm, em potência de 140 mW, na figura à esquerda, mostramos os sinais adquiridos simultaneamente, com fendas abertas em 50% e 100%. Na figura à direita, temos a razão destas duas medidas. Obtemos $n_{2m}=8 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{W}$

Na Figura 35, temos o gráfico do cristal de alexandrita em $\lambda=488$ nm, de $\Delta T_{pv} \times I_0$. Neste caso, para cada ponto deste gráfico, fizemos uma varredura Z-Scan com o diafragma em 50% de abertura, variando a potência incidente sobre o cristal de alexandrita. Realizamos o mesmo procedimento na Figura 36, neste caso com a fenda circular frente ao detetor em 100% de abertura, afim de se determinar a absorção não-linear do cristal estudado.

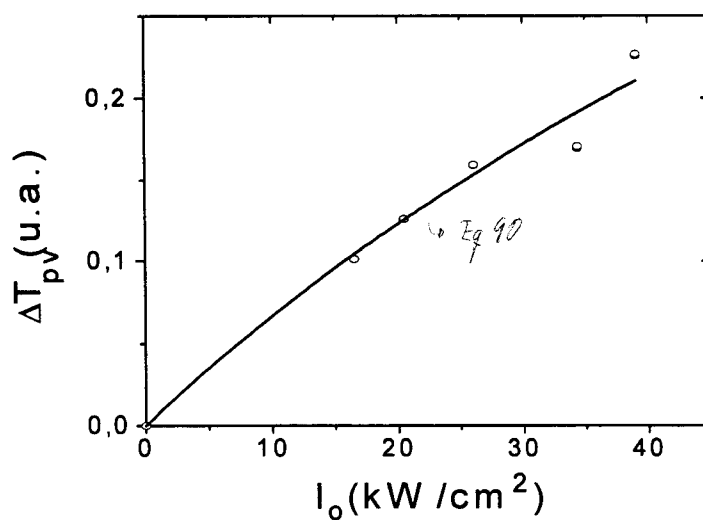


Figura 35- Medidas de Z-Scan em $\lambda=488$ nm com abertura $S = 50\%$. Sítio de espelho no cristal de alexandrita com $\omega_0=0.002$ cm. Ajustando o gráfico obtivemos $n_{2m}' = (8 \pm 2) \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{W}$ e $I_s=47 \text{ kW/cm}^2$.

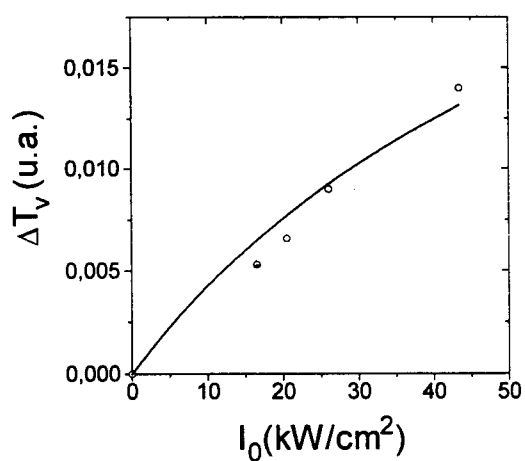


Figura 36- Medidas de absorção não-linear por Z-Scan com abertura $S = 100\%$, $\lambda=488$ nm. Sítio de espelho no cristal de alexandrita, com $\omega_0 = 0.002$ cm. O ajuste da curva resulta em $n_{2m}''=1.8 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{W}$.

Os resultados obtidos em $\lambda=488$ nm, para o sítio de espelho do cristal de alexandrita, estão em bom acordo com os resultados obtidos em medidas em função do tempo, em ponto de transmitância mínima (Figura 37).

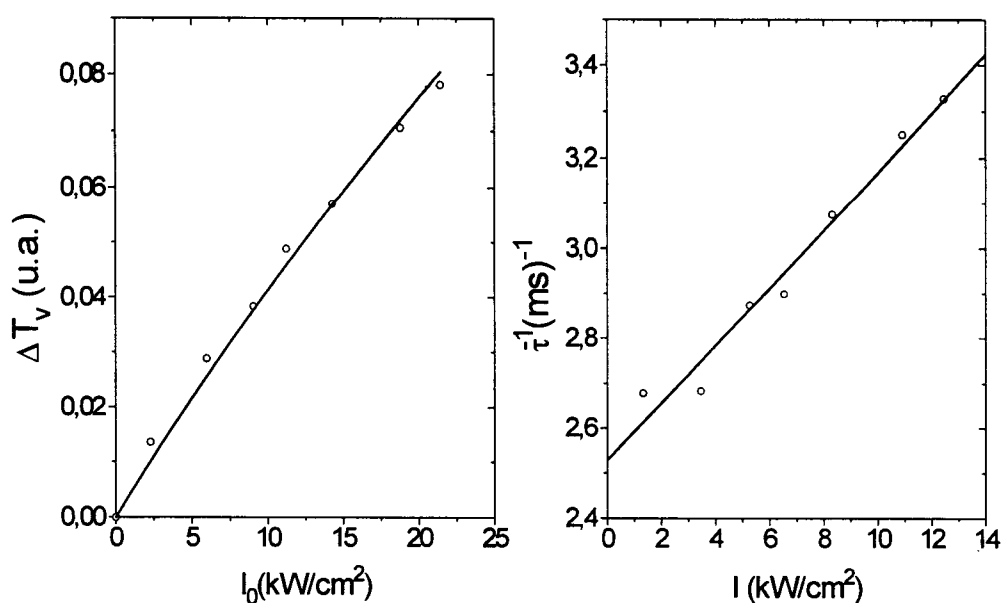


Figura 37-Medidas transiente em ponto de vale, sítio de espelho na alexandrita em $\lambda=488$ nm, resultando em $n_{2m}'=1.0 \times 10^{-9}$ cm²/W, $I_s = (40 \pm 4)$ kW/cm² $\tau_0=395\mu$ s em acordo com o obtido em medidas Z-Scan.

Na Figura 38, temos gráficos de medidas em função do tempo, em sítio de espelho, no cristal de alexandrita, para $\lambda=457.9$ nm. Estas medidas foram feitas com abertura $S = 50\%$. Obteve-se $n_{2m}' = 4.5 \times 10^{-9}$ cm²/W e $I_s = 20.1$ kW/cm².

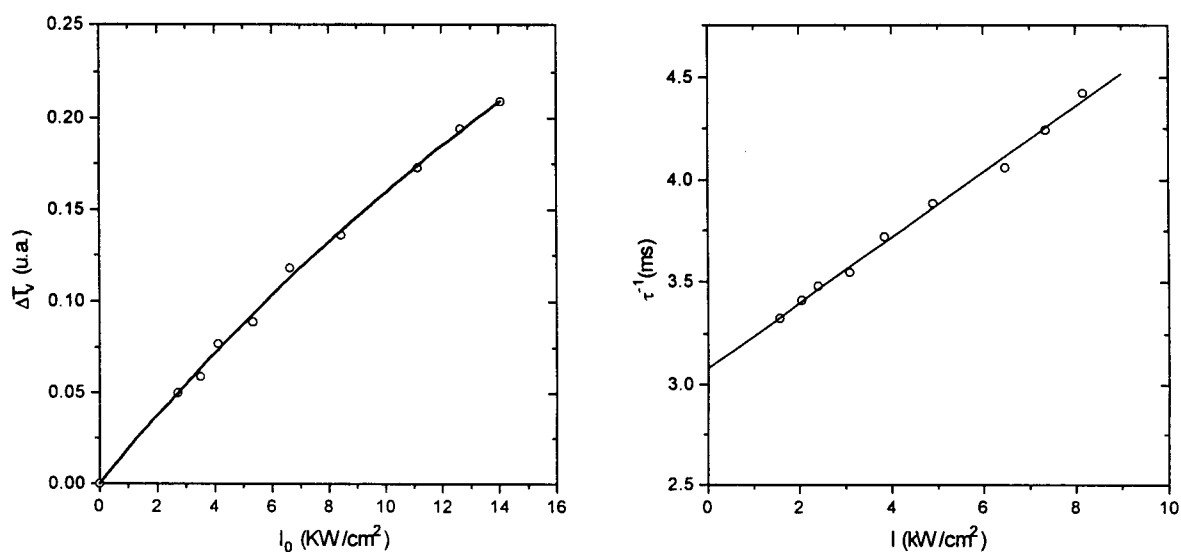


Figura 38- Medida em função do tempo (ponto de vale), em cristal de alexandrita, no sítio de espelho, sob $\lambda=457.9$ nm, com fenda circular frente ao detector em 50% de abertura. Obtém-se os valores de $I_s= 20.1$ kW/cm², $\tau_0=(325\pm 2)\mu\text{s}$ e $n_{2m}=4.5\times 10^{-9}$ cm²/W.

Na Figura 39, as medidas em função do tempo, em sítio de espelho, no cristal de alexandrita, para $\lambda=457.9$ nm, foram feitas com abertura $S = 100$ %. Obteve-se $n_{2m}=1.8\times 10^{-11}$ cm²/W e $I_s=17$ kW/cm². O valor da intensidade de saturação, obtido no caso de $S=0.5$, está em bom acordo com o resultado das medidas de absorção não-linear ($S=1$).

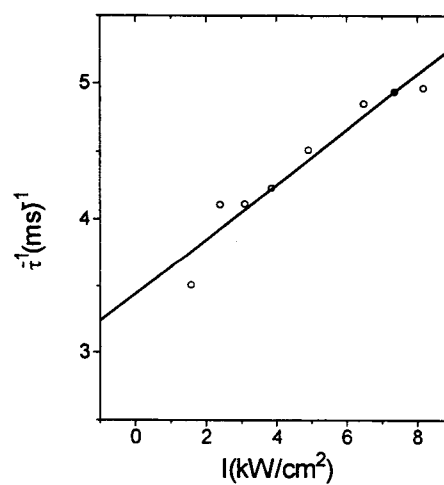


Figura 39- Medida em função do tempo (ponto de vale), em cristal de alexandrita, no sítio de espelho, sob $\lambda=457.9$ nm, com fenda circular frente ao detetor em 100% de abertura. Obtém-se os valores de $I_s=17$ kW/cm², $\tau_0=294$ μ s e $n_{2m}''=1.8 \times 10^{-11}$ cm²/W.

Na Figura 40, temos gráficos de medidas em função do tempo, em sítio de espelho, no cristal de alexandrita, para $\lambda=514.5$ nm. Estas medidas foram feitas com abertura $S = 50$ %.

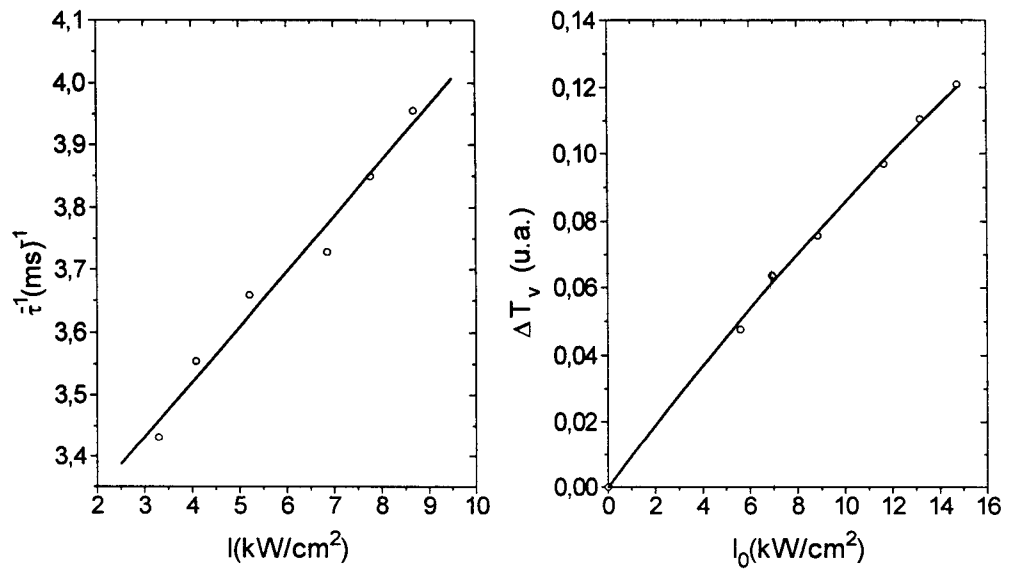


Figura 40-Medidas em função do tempo, em ponto de transmitância mínima (ponto de vale), em $\lambda=514.5$ nm, sítio de espelho da alexandrita com abertura $S = 50\%$. Obtivemos $I_s=(36\pm 3)\text{kW}/\text{cm}^2$, $\tau_0=(315\pm 5)\mu\text{s}$ e $n_{2m}'=2.4\times 10^{-9}\text{cm}^2/\text{W}$.

Na Figura 41, temos o resultado para $\lambda=476.5$ nm, no sítio de espelho da alexandrita, análise similar aos outros comprimentos de onda.

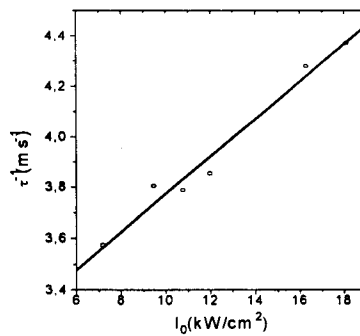


Figura 41-Medidas em cristal de alexandrita, $\lambda=476.5$ nm, em ponto de vale, no sítio de espelho, obtemos $\tau_0=(330\pm 10)\mu\text{s}$ e $I_s=(41\pm 4)\text{kW}/\text{cm}^2$ e $n_{2m}'=1.45\times 10^{-9}\text{cm}^2/\text{W}$.

Na Tabela 3, mostramos os valores calculados da diferença de polarizabilidade $\Delta\alpha$ para o cristal de alexandrita, no sítio de espelho, para vários comprimentos de onda, bem como os valores de coeficiente de absorção (a), parte real do índice de refração não-linear (n_{2m}), tempo de vida (τ_0) e intensidade de saturação (I_s).

λ (nm)	a (cm^{-1})	n_{2m} (cm^2/W)	τ_0 (μs)	I_s (kW/cm^2)	$\Delta\alpha$ (cm^3)	I_s^* (kW/cm^2)
514.5	1.4	2.4×10^{-9}	(315±5)	36±3	2.7×10^{-25}	26
488	0.8	1.0×10^{-9}	(395±6)	40±4	1.3×10^{-25}	60
476.5	0.94	1.45×10^{-9}	(330±10)	41±4	1.9×10^{-25}	41
457.9	2.2	4.5×10^{-9}	(325±2)	20.1±0.7	2.8×10^{-25}	18

Tabela 3-Medida transiente em cristal de alexandrita, em ponto de vale, no sítio de espelho, em S=50% de abertura. A coluna I_s^* foi retirada da Tabela 2, calculados através de medida da razão (I_{fm}/I_{fi}). Observa-se uma boa concordância para $\lambda=457.9$ e 476.5 nm.

CAPÍTULO 7

7.1-CONCLUSÕES

Nós introduzimos uma nova aplicação da técnica Z-Scan, que possibilita a medida de I_s através de medidas transientes com a amostra fixa. Aplicamos esta metodologia em cristal de rubi e obtivemos um excelente acordo com os resultados da literatura para I_s , n_2' e τ_0 . Então aplicamos esta técnica na alexandrita, onde o problema é mais complicado, pois a impureza de Cr^{+3} pode ocupar dois tipos de sítios e suas propriedades ópticas são muito diferentes (particularmente os espectros de excitação e os tempos de vida). Como os tempos de vida destes dois sítios são muito diferentes, pudemos discriminar temporalmente a contribuição de cada sítio, determinando os valores de n_2' e I_s , para então determinar $\Delta\alpha$ para cada sítio.

7.1.1-VANTAGENS DA TÉCNICA

A facilidade deste procedimento é o fato de conseguirmos medir simultaneamente I_s , τ_0 e n_2' com um mesmo conjunto de medidas.

O fato de trabalharmos com a amostra fixa, elimina o desalinhamento devido a translação da amostra que há nas medidas de Z-Scan.

A determinação de I_s permite a obtenção da seção de choque σ ou seja, não há necessidade de se conhecer previamente a concentração de íons N_0 para determinação de $\Delta\alpha$ e $\Delta\sigma$.

No caso do sítio de inversão na alexandrita, o valor de $\Delta\alpha$ havia sido primeiramente determinado por Weaver e Payne usando a técnica de mistura de quatro ondas [37], [38]. Entretanto, nós obtivemos valores de $\Delta\alpha$ uma ordem de grandeza maior que os obtidos por Weaver e Payne. Nós acreditamos que nossas medidas estejam corretas, porque nossos valores de n_2 estão em razoável acordo com o de outros autores (vide Tabela 4).

n_{2i}' (cm^2/W)	I_s (kW/cm^2)	$\Delta\alpha$ (cm^3)	método	Referência
2.6×10^{-8}	0.8	2.3×10^{-25}	Z-Scan	este trabalho
4×10^{-8}	0.8	3.5×10^{-25}	Z-Scan	Oliveira et al [13]
5.9×10^{-8}	0.7	4.6×10^{-25}	mistura de 2 ondas	Penaforte et al [1]
*	*	1.3×10^{-26}	mistura de 4 ondas	Weaver and Payne [38]

Tabela 4-Resultados para cristal de alexandrita, em sítio de inversão, em $\lambda=514.5$ nm (os valores indicados por * não foram mencionados na referência [38]).

Outro fator importante é o que nossos valores de intensidade de saturação medidos experimentalmente, estão em bom acordo com os valores de calculados a partir de estimativas da seção de choque σ_m feitas através de medidas da relação I_{fm}/I_{fi} . (vide na Tabela 3 o bom acordo entre I_s e I_s^*).

Usando a técnica de mistura de ondas, foram feitas medidas de $\Delta\alpha$ em diferentes tipos de sólidos, observou-se por exemplo para o Cr^{+3} , a $\Delta\alpha$ varia uma ordem de magnitude (entre 10^{-25} – 10^{-26} cm^3) dependendo da matriz hospedeira, sendo menor nos fluoretos do que nos óxidos. Nossos resultados na alexandrita, demonstram a superioridade da técnica que estamos usando, mostrando a necessidade de se refazer as medidas de $\Delta\alpha$ obtidas pelo método de mistura de ondas.

Com este objetivo, nosso grupo de pesquisa pretende dar continuidade a este trabalho, estando em andamento estudos de vidros dopados com érbio.

BIBLIOGRAFIA

- [1] PENAFORTE, J.C., GOUVEIA, E.A, and ZILIO,S.C. "Nondegenerate two-wave mixing in $\text{GdAlO}_3:\text{Cr}^{+3}$ ", Optics Letters, V.16, n-7 (1991).
- [2] VENKATESA, T.N.C. and McCALL,L.S."Optical bistability and differential gain between 77k and 296K in a Fabry-Perot containing Ruby". Appl. Phy.Lett. 30 (1977) 282.
- [3] CATUNDA,T. & ANDREETA, J.P. & CASTRO,J.C- 'The differential interferometric technique for the measurement of the nonlinear index of refraction of Ruby and $\text{GdAlO}_3:\text{Cr}^{+3}$ '. Appl.Opt.,25(14), 15 jul.1986.
- [4] CATUNDA, T. & CURY,L.A.-"Transverse self-phase modulation in Ruby and $\text{GdAlO}_3:\text{Cr}^{+3}$ crystals", J.Opt.Soc.Am.B, 7(8):1445-1455, 1990.
- [5] CATUNDA,T.,CANSIAN A.M.; CASTRO,J.C- "Saturation effects in the degenerate four wave mixing of Ruby and $\text{GdAlO}_3:\text{Cr}^{+3}$ ", J.Opt.Soc.Am.B, 8(4):820-823,1991.
- [6] SHEIK-BAHAE, M.; SAID, A.A. and STRYLAND, E.W.V. "High sensitivity single beam n_2 measurement", Opt.Lett., vol.14, pp.955-957, 1989.
- [7] OLIVEIRA,L.C. and ZILIO,S.C., "Single-beam time-resolved Z-Scan measurements of slow absorbers", Appl.Phys.Lett.65(17),1994.
- [8] OLIVEIRA,L.C., CATUNDA, T. and ZÍLIO,S.C., "Saturation effects in Z-Scan measurements", Jpn.Appl.Phys,vol.35 (1996)
- [9] PILLA,V., IMPINNISI, P.R. and CATUNDA,T., "Measurement of Saturation Intensities by Transient Nonlinear Refraction", submetido a conferência CLEO'96/Europa.

- [10] REINTJES, J.F.-Encyclopedia of Physical Science and Technology “Nonlinear Optical Processes”, vol.9 (1980)
- [11] REINTJES, J.F.-Encyclopedia of Physical Science and Technology, “Laser-Materials Interactions”, vol.7
- [12] SVELTO, O. “Self-Focusing, Self-Trapping, and Self-Phase Modulation of Laser Beams”, Progress In Optics, Wolf Editor, vol.XII.
- [13] OLIVEIRA, L.C., “Aplicação da técnica de varredura-Z ao estudo de não-linearidades ópticas em absorvedores saturáveis”- Tese de doutorado da Universidade de São Paulo, 1995.
- [14] CATUNDA, T., “Conjugação de fase e modulação transversal de fase em cristais dopados com Cr^{3+} ” -Tese de doutorado, USP, 1989.
- [15] YARIV, A. “Introduction to Optical Electronics”, cap.3.
- [16] SHEIK-BAHAE, M.; SAID, A.A., WEI, T., HAGAN, D. and STRYLAND, E.W.V, “Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a single Beam” IEEE J.Quantum Electronics, 760, vol.26, pp.760-769, 1990.
- [17] YARIV, A., Quantum Electronic, “The propagation of optical beams in Homogeneous and Lenslike Media”, cap.6.
- [18] ZILIO, S.C.-Notas de aula de óptica
- [19] PALANGE, E. e FRAGNITO, H.L., “Medida de n_2 com a técnica de Z-Scan”(notas de aula para a IV Escola de verão Jorge André Swieca de Óptica Quântica e Óptica Não-Linear)
- [20] WEAIRE, D., WHERRETT, B.S., MILLER, D.A.B. and SMITH, S.D. “Effect of low-power nonlinear refraction on laser-beam propagation in INSb”, Opt.Lett., vol 4, pp. 331-333, 1979.
- [21] MA, H., GOMES, A.S.L., AND ARAUJO, C.B., “Measurements of nondegenerate optical nonlinearity using a two-color single beam method”, Appl.Phys.Lett., 59 (21), 1991.

- [22] CASTILHO J., KOZICH V.P., and O. MARCANO A., "Thermal lensing resulting from one- and two-photon absorption studied with a two-color time-resolved Z-Scan", *Optics Letters*, vol 19, n° 3, pp-171-173 (1994)
- [23] ZHAO W, and MUHORAY P. P., "Z-Scan technique using top-hat beams", *Appl. Phys. Lett.*, 63(12), 1993, pp. 1613/1615.
- [24] XIA, T., HAGAN, D.J., BAHAE, M. S., and STRYLAND, E.W.V. "Eclipsing Z-Scan measurement of $\lambda/10^4$ wave-front distortion", *Optics Letters*, vol 19, N°5, pp. 317-319 (1994).
- [25] IBUSH, G.F., "Luminescence of Inorganic Solids", ed. B.Di Bartolo, Plenum Press (1978).
- [26] TANABE, Y. and SUGANO, S., *J.Phys. Soc. Japan* 9, 753 (1954).
TANABE, Y. and SUGANO, S., *J.Phys. Soc. Japan* 9, 766 (1954).
- [27] PENAFORTE, J.C., "Mistura de duas ondas quase degeneradas em absorvedores saturáveis" Tese de Doutorado, USP, 1991
- [28] POWELL, R.C., XI, L., GANG, X. and QUARLES, "Spectroscopic properties of alexandrite crystals" *G.J., Phys.Rev. B*, V.32, 2788 (1985).
- [29] SCHEPLER, K.L., "Fluorescence of inversion site Cr^{+3} ions in alexandrite". *J.Appl.Phys.* 56(5), 1314 (1984).
- [30] WALLING, J.C., PETERSON, O.G., JENSSEN, H.P., MORRIS, R.C. and DELL, E.W.O., "Tunable Alexandrite Lasers", *IEEE Journal of Quantum Electronics*, V.QE-16, N12 (1980)
- [31] BOERSCH, H. and EICHLER, H. "Beugung an einem mit stehenden lichtwellen gepumpten Rubin. *Z.Angew Phys.* 22 (1967) 378.
- [32] GERRITSEN, H.J. "Nonlinear effects in image formation" *Appl.Phys. Lett.* 10(1967) 239

- [34] EICHLER, H., SAILE, G. and STAHL, H. "Thermal diffusion measurements using spatially periodic temperature distribution induced by laser light" J. Appl. Phys. 44 (1973) 5383.
- [35] LIAO, P.F. and BLOOM, D.M. "Continuous-wave backward wave generation by degenerate four-wave mixing in ruby" Opt. Lett. 3 (1978) 4.
- [36] CATUNDA, T. and CASTRO, J.C. "Phase conjugation in $\text{GdAlO}_3:\text{Cr}^{3+}$ and Ruby", Optics Communications, volume 63, N-3.
- [37] POWELL, R. and PAYNE, S. "Dispersion effects in four-wave mixing measurements of ions in solids", Optics Letters, 15, 1233 (1990)
- [38] WEAVER, S.C. and PAYNE, S. "Determination of excited-state polarizabilities of Cr^{3+} -doped materials by degenerate four-wave mixing", Physical Review B, Volume 40, N°16, (1989).