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

APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE VARREDURA Z AO ESTUDO DE NÃO-LINEARIDADES ÓPTICAS EM ABSORVEDORES SATURÁVEIS

LUIMAR CAVALCANTI DE OLIVEIRA

USP / IFQSC / SBI
8-2-001095

Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Doutor em Ciências – "Física Aplicada".

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Carlos Zílio

São Carlos – SP

1995

UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos

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

Fone (0162) 72-6222
Fax (0162) 72-2218

C:\WINWORD\WLA\OFDEF.DOC

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Sérgio Carlos Zilio

Prof. Dr. Tomaz Catunda

Prof. Dr. Frederico Dias Nunes

Prof. Dr. Nilson Dias Vieira Junior

Prof. Dr. Niklaus Ursus Wetter

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

Aos verdadeiros heróis da minha luta para a realização deste trabalho, Marta, Andrei, Andira e Adyla, pelo apoio e compreensão.

AGRADECIMENTOS

- Ao *Prof. Sérgio Carlos Zílio* pela orientação, incentivo e amizade.
- Ao *Prof. Tomáz Catunda* pelas discussões acerca do formalismo alternativo da varredura z.
- Aos professores *Jarbas Caiado* e *Luís Antônio* pelo apoio.
- Aos professores *Máximo S. Li* e *Vanderlei Bagnato* pelos lasers gentilmente cedidos.
- Ao *Prof. Amilcar Carelli* do Departamento de Engenharia Elétrica pelo empréstimo do laser de He-Ne.
- Ao *Sílvio Tonissi* pela amizade e ajuda indispensável na parte eletrônica deste trabalho.
- A *Henrique J. P. Freire* pela ajuda na parte computacional.
- A *Gilberto Vitorino* e *Rui Carlos Pietronero* pelo apoio técnico e à *Isabel Sertori* (*Bel*) pelo apoio administrativo.
- Aos técnicos das oficinas mecânica e de óptica, em especial a *Edivaldo Cardoso*, pelos cuidados e presteza na confecção de peças e componentes.
- Aos amigos *Josias C. Penaforte* (*"Chokito"*), *Carlos Alberto F. Leite*, *Júlio Flemming* ("*Rosado*") e *Ilde Guedes* (*"Incitatus"*), pelas discussões e ajuda em algumas medidas.
- Aos amigos *Evandro Gouveia* (*"Gargamel"*), *Nilton Guedes* (*"Lobinho"*), *Ricardo Santana* (*"Hooligan"*), *Maria Teresa* (*"Teleu"*), *Aparecida Tuboy*, *Mônica Santos* ("*Poleka*"), *Débora Milori* e *Liliane Ventura* ("*Tia*") pela amizade e incentivo.
- Aos *funcionários* do DFCM, em especial às *funcionárias da biblioteca*, pela atenção que me dispensaram no decorrer deste trabalho.
- À *Universidade Federal da Paraíba* e à *CAPES/PICD* pelo suporte financeiro.

RESUMO

Neste trabalho investigamos o comportamento da técnica de varredura z no caso onde a fase do campo elétrico se afasta do perfil Gaussiano devido a saturação da não-linearidade óptica. A teoria usual da varredura z, baseada no método da decomposição Gaussiana, não pode descrever os resultados obtidos com os bem caracterizados absorvedores saturáveis com tempos lentos de resposta (milisegundos): $Al_2O_3:Cr^{3+}$ (rubí), $BeAl_2O_4:Cr^{3+}$ (alexandrita) e $GdAlO_3:Cr^{3+}$ (aluminato de gadolínio dopado com cromo). Este objetivo pode ser alcançado por meio de uma teoria baseada na transformada de Hankel do campo elétrico que se propaga através da amostra e pela inclusão da saturação da fase nesta teoria. O formalismo alternativo também permite a inclusão de outros efeitos como por exemplo, térmico.

Como no caso do meio Kerr, o índice de refração não-linear pode ser obtido da medida da diferença entre o pico e o vale da transmitância, na determinação da refração não-linear, ou da transmitância de pico, na determinação da absorção não-linear.

Em relação à parte experimental, é introduzida uma técnica de varredura z com um único feixe resolvida no tempo para caracterizar, com radiação cw, a refração não-linear dos materiais citados. Devido a eliminação dos efeitos lineares parasíticos, a técnica é capaz de medir distorções de frente de onda tão pequenas quanto $\lambda/10^4$. A demonstração experimental da técnica alternativa é realizada com um laser de Ar^+ com baixa potência e um laser de He-Ne.

IFSC SERVIÇO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO

ABSTRACT

In this work we investigated the behavior of the Z-scan technique in the case where the phase of the electric field departs from Gaussian due to the saturation of the optical nonlinearity. The usual theory of Z-scan, based on Gaussian decomposition method, cannot describe experimental results obtained with well-characterized chromium-doped saturable absorbers of slow (milisecond) response: $Al_2O_3:Cr^{3+}$ (ruby), $BeAl_2O_4:Cr^{3+}$ (alexandrite) e $GdAlO_3:Cr^{3+}$ (chromium doped gadolinium aluminate). This aim can be accomplished by means of a theory based on the Hankel transform of the electric field passing through the sample and the inclusion of the phase saturation. The alternative formalism also allows the inclusion of thermal effects.

As in the case of Kerr media, the nonlinear refractive index can be obtained from the measurement of the transmittance difference betwen peak and valley, in the refractive case, or of the transmittance peak, in the absorptive case.

Concerning to experimental part, a single-beam time-resolved Z-scan is introduced to characterize thr nonlinear refraction of the above materials. Owing to the elimination of parasitic linear effects, the technique is able to measure induced wave front as small as $\lambda/10^4$. We demonstrate this method on several materials using low power Ar^+ and He-Ne lasers.

ÍNDICE

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

1.1 Introdução 2

1.2 Referências 6

CAPÍTULO II – NOÇÕES BÁSICAS DE ÓPTICA NÃO-LINEAR

2.1 Introdução 9

2.2 Origens da não-linearidade óptica 9

2.3 Equações de Maxwell 11

2.4 Expansão generalizada da polarização 12

2.5 Determinação da susceptibilidade não-linear 13

2.6 Processos não-lineares específicos 17

2.6.1 Termo linear 18

2.6.2 Termo de segunda ordem 18

2.6.3 Termo de terceira ordem 20

2.7 A auto-focalização 23

2.8 Equações de Maxwell num meio não-linear centro-simétrico 27

2.9 Redução à forma SVEA 32

2.10 Mecanismos de não-linearidades e o índice de refração 34

2.10.1 Redistribuição e reorientação molecular 36

2.10.2 Distorção eletrônica 39

2.10.3 Eletrostricção 40

2.10.4 Calor 42

2.11 Referências 44

CAPÍTULO III – A AUTO-MODULAÇÃO TRANSVERSAL DE FASE

3.1 Introdução 46

3.2 Os efeitos da auto-ação 47

3.3 Propagação de um feixe Gaussiano num meio homogêneo 52

3.4 A integral de difração de Fresnel-Kirchhoff 53

3.5 A auto-modulação transversal de fase 59

3.6 Referências 64

CAPÍTULO IV – A TÉCNICA DE VARREDURA Z

4.1 Introdução 66

4.2 A técnica de varredura z 67

4.3 Refração não-linear 70

4.4 Absorção não-linear 78

4.5 Extensões experimentais do método de varredura z original 84

4.6 Aplicação da técnica de varredura z a absorvedores saturáveis 85

4.7 Referências 92

CAPÍTULO V – CARACTERIZAÇÃO CRISTALOGRÁFICA E ESPECTROSCÓPICA DAS AMOSTRAS E DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE M^2

5.1 Introdução 95

5.2 Estrutura cristalina e características espectroscópicas das amostras 95

5.2.1 Rubí 96
5.2.2 Alexandrita 99
5.2.3 Aluminato de gadolínio dopado com cromo 101
5.3 Montagens experimentais 103
5.4 Determinação da constante M^2 com a técnica de varredura z 109
5.4.1 A constante M^2 109
5.4.2 Determinação de M^2 via varredura z com uma amostra de $GdAlO_3:Cr^{3+}$ 112
5.5 Referências 116

CAPÍTULO VI – RESULTADOS E CONCLUSÕES

6.1 Introdução 119
6.2 Absorvedores saturáveis dopados com cromo investigados pela técnica de varredura z 120
6.2.1 Resultados da varredura z com o $GdAlO_3:Cr^{3+}$ 120
6.2.2 Resultados da varredura z com o rubí 137
6.2.3 Resultados da varredura z com a alexandrita 146
6.3 Resultados da varredura z com o chá chinês e filtro neutro de inconel 149
6.4 Conclusões 152
6.5 Referências 155

APÊNDICE A
Cálculo da população de estado excitado nas matrizes dopadas com cromo 157

APÊNDICE B

Derivação das equações para a intensidade e fase do campo no interior da amostra na técnice de varredura z 160

APÊNDICE C

Transferência de energia assistida por um fóton não ressonante 164

Referências 167

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1 INTRODUÇÃO

Fenômenos ópticos de natureza não-linear vinculados à investigação do índice de refração têm suscitado o aparecimento de diferentes técnicas espectroscópicas não-lineares. A técnica de varredura z (*"Z-scan"*), introduzida por Sheik-Bahae *et al.* [1.1-2], tem ultimamente se destacado dentre diversas técnicas espectroscópicas (onde podemos citar: interferometria não-linear [1.3-4], mistura degenerada de quatro ondas [1.5], mistura degenerada de três ondas [1.6], rotação elipsoidal [1.7], medidas de distorção do feixe [1.8]) por sua capacidade de determinar o sinal e a magnitude de não-linearidades refrativas com simplicidade experimental e alta sensibilidade.

Numa varredura z, a propriedade não-linear de uma amostra é medida pela transmissão através de uma abertura distante, em função da posição da amostra. Se apenas a refração não-linear está presente, uma curva de transmitância com um máximo (pico) e um mínimo (vale), antissimétrica em relação à cintura é obtida. A diferença pico-vale na transmitância, ΔT_{pv}, é aproximadamente proporcional ao deslocamento de fase não-linear no eixo, $\Delta\Phi_o$ [1.1-2]. Tal fato possibilita a determinação do índice de refração não-linear sem um ajuste teórico detalhado dos dados experimentais.

A não-linearidade de um meio absorvedor está vinculada à diferença de susceptibilidade entre os estados fundamental e excitado e na dependência da população destes estados com a intensidade do campo da radiação. Os materiais dopados com cromo, em particular, $Al_2O_3:Cr^{3+}$ (rubí), $BeAl_2O_4:Cr^{3+}$ (alexandrita) e $GdAlO_3:Cr^{3+}$ (aluminato de gadolínio dopado com cromo), têm sido amplamente investigados pelas técnicas de mistura de quatro ondas [1.9] e mistura de duas ondas [1.10-11]. Este trabalho tem o propósito de estudar a aplicabilidade da técnica de varredura z a meios absorvedores saturáveis. O

conhecimento das características das matrizes dopadas com cromo acima citadas, obtido com outras técnicas, as capacita como guias no estudo em apreço.

O formalismo convencional da varredura z, baseado no método da decomposição Gaussiana [1.12], não descreve de forma adequada os meios absorvedores saturáveis, em virtude do "achatamento" verificado no índice de refração destes meios devido a saturação [1.13]. Por outro lado, um formalismo baseado na integral de difração de Kirchhoff – que em coordenadas cilíndricas se transforma numa transformada de Hankel de ordem zero – usado anteriormente no estudo de auto-modulação tranversal de fase [1.14-15], permite a inclusão do efeito da saturação [1.16].

Até aonde vai o nosso conhecimento, a substituição de parte da teoria convencional da varredura z por uma transformada de Hankel, ainda não foi implementada, embora a transformada de Hankel de ordem zero tenha sido citada na referência 1.1 como uma maneira de se obter o padrão do campo no plano da abertura colocada numa posição distante.

O formalismo alternativo da varredura z, baseado numa transformada de Hankel, exibe no estudo de absorvedores saturáveis, algumas vantagens em relação ao convencional, baseado no método da decomposição Gaussiana:

- Segundo simulações computacionais, no regime de baixa intensidade ($I/I_s \ll 1$, I_s indica intensidade de saturação) ou na ausência de saturação, o formalismo alternativo da varredura z recai no formalismo convencional.
- Para intensidades arbitrárias, inclusive nos casos $I \sim I_s$ ou $I \gg I_s$, o formalismo alternativo permite a descrição correta dos dados experimentais, em oposição ao formalismo convencional onde isto não ocorre.
- Possibilidade de se incluir no cerne do formalismo alternativo efeitos diversos como por exemplo, térmico ou o processo PAORET ("*Photo-*

Assisted Off-Ressonance Energy Transfer") exibido pelo $GdAlO_3:Cr^{3+}$ [1.17], o que não é possível no formalismo convencional.

Em relação à parte experimental, temos que nas medidas realizados com lasers pulsados, a sensibilidade da varredura z está limitada pelas flutuações estatísticas da irradiância do laser e pelas imperfeições na amostra, que levam a uma mudança espúria na transmitância linear com a posição z, o que pode mascarar a refração não-linear. Estes efeitos podem ser minimizados, embora não cancelados completamente, pelo uso de um segundo detector para normalizar a potência do laser e pela subtração de uma varredura com baixa irradiância de uma com alta, para compensar as imperfeições da superfície.

No caso de medidas com lasers cw, como as que realizamos, a potência e o perfil do modo transversal são bastante estáveis, e podem ser otimizados com a utilização de eliminadores de ruído ("*noise eaters*") e filtros espaciais, porém o problema da variação da transmitância com a posição ainda permanece.

Para absorvedores lentos, o efeito linear parasítico pode ser eliminado em qualquer posição z sem a necessidade de uma varredura z com baixa potência, mediante a detecção temporal do sinal [1.18]. A montagem experimental desta extensão da técnica original é conseguida através de uma pequena modificação na montagem convencional, pela introdução de um "chopper" diante da lente focalizadora na amostra. Os resultados obtidos são promissores. A técnica de detecção resolvida no tempo permite medidas bastante precisas em absorvedores saturáveis lentos. Apesar de não termos conseguido uma descrição satisfatória da absorção não-linear do $GdAlO_3:Cr^{3+}$ no regime de alta intensidade, possivelmente em virtude de falhas na teoria do processo PAORET, obtivemos com o este material, numa situação oposta, i.e., no regime de baixa intensidade, um resultado com alta sensibilidade: uma variação ΔT_{pv} que corresponde a uma

distorção de frente de onda de apenas $\lambda/940$. Vale ressaltar que tal medida foi realizada com um laser de He-Ne.

Em relação às medidas efetuadas no rubí e na alexandrita – que não exibem o processo PAORET – constatamos uma perfeita adequabilidade da teoria alternativa para descrever as não-linearidades ópticas destes materiais e encontramos relações empíricas que possibilitam a determinação das partes real e imaginária de n_2 mediante uma medida direta de ΔT_{pv} e T_p .

No capítulo II, apresentamos algumas noções básicas acerca dos processos ópticos não-lineares, comentamos a origem física da não-linearidade óptica, introduzimos a aproximação SVEA, mostramos como a susceptibilidade não-linear está ligada à diferença de susceptibilidade dos estados fundamental e excitado e fazemos uma breve explanação sobre a vinculação entre alguns mecanismos de não-linearidade e o índice da refração. No capítulo III, após rápida discussão sobre a auto-modulação transversal de fase, introduzimos o formalismo da integral de difração de Kirchhoff, que é utilizado no capítulo seguinte para substituir parte do formalismo original da técnica. No capítulo IV, discorremos sobre a técnica de varredura z e exibimos simulações computacionais comparando os formalismos convencional e alternativo da mesma. O capítulo V mostra algumas características cristalográficas e espectroscópicas das amostras e a determinação da constante M^2, que mede a qualidade de um feixe, via técnica de varredura z. No capítulo VI, apresentamos os resultados obtidos com as matrizes dopadas com cromo, com uma amostra de chá chinês, um filtro neutro de inconel, tecemos as considerações finais e apresentamos algumas sugestões para trabalhos futuros, alguns dos quais já em andamento.

1.2 REFERÊNCIAS

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

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

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

1.4 M. J. Moran, C. Y. She and R. L. Carman, IEEE J. Quantum Electron. **QE-11**, 259 (1975).

1.5 S. R. Friberg and P. W. Smith, IEEE J. Quntum Electron. **QE-23**, 2089 (1987).

1.6 R. Adair, L. L. Chase and S. A. Payne, J. Opt. Soc. Am. **B4**, 875 (1987).

1.7 A. Owyoung, IEEE J. Quntum Electron. **QE-9**, 1064 (1973).

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

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

1.10 S. A. Boothroyd, J. Chrostowski and M. S. O'Sullivan, Opt. Lett. **14**, 946 (1989).

1.11 J. C. Penaforte, E. A. Gouveia and S. C. Zílio, Opt. Lett. **16**, 452 (1991).

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

1.13 T.Catunda and L. A. Cury, J. Opt. Soc. Am. **B7**, 1445 (1990).

1.14 E. Santamato and Y. R. Shen, Opt. Lett. **9**, 546 (1984).

1.15 I. C. Khoo, P. Y. Yan, T. H. Liu, S. Shepard and J. Y. Hou, Phys. Rev. **A29**, 2756 (1984).

1.16 L. C. Oliveira, T. Catunda and S. C. Zílio, "*Saturation effects in Z-scan measurements*", submetido ao Opt. Commun.

1.17 M. J. V. Bell and S. C. Zílio, Phys. Rev. **B47**, 6116 (1993).

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

1.18 L. C. Oliveira and S. C. Zílio, Appl. Phys. Lett. **65**, 2121 (1994).

CAPÍTULO II

NOÇÕES BÁSICAS DE ÓPTICA NÃO-LINEAR

2.1 INTRODUÇÃO

A óptica não-linear – campo de estudo que envolve a resposta não-linear de um meio à radiação eletromagnética intensa – tem se expandido bastante desde a invenção do laser. As primeiras demonstrações da resposta não-linear da matéria à uma radiação óptica intensa surgiram em 1961 [2.1], contudo, efeitos não-lineares devidos a campos elétricos estáticos (Efeito Kerr) já tinham sido observados em 1875 [2.2].

A interação da luz com a matéria é produzida através da polarização induzida pelo campo incidente, o qual deve ser da ordem do campo elétrico inter-atômico que atua no elétron – cerca de $3x10^8 V/cm$. Como as fontes térmicas produzem campos menores do que $10^3 V/cm$, a resposta do meio a tais campos é linear. Um pulso de laser com $100MW$ de potência de pico e focalizado num diâmetro de $100\mu m$ produz, no vácuo, um campo elétrico de $\sim 3x10^7 V/cm$. Assim, com lasers pode-se obter campos tão intensos quanto o campo inter-atômico, o que possibilita a ocorrência de efeitos não-lineares. Esta análise é correta apenas para frequências ópticas distantes da ressonância. Perto da ressonância, efeitos não-lineares podem ser detectados com intensidades luminosas muito mais fracas. Um exemplo deste mecanismo é a excitação ressonante do bombeamento óptico que, induzindo uma redistribuição populacional, muda as propriedades do meio.

2.2 ORIGENS DA NÃO-LINEARIDADE ÓPTICA

As não-linearidades ópticas originam-se da polarização (momento de dipolo elétrico por unidade de volume) induzida no meio proveniente do movimento de elétrons e núcleos em resposta aos campos elétricos das ondas

incidentes. Quando a intensidade óptica é baixa, as polarizações induzida são proporcionais aos campos elétricos das ondas incidentes e a resposta do meio é linear. Quando a intensidade é alta, a resposta do meio muda qualitativamente do seu comportamento à baixa intensidade produzindo o efeito não-linear. Em relação à magnetização (momento de dipolo magnético por unidade de volume), no intervalo das frequências ópticas quase sempre podemos negligenciar a magnetização induzida no meio pelas ondas incidentes [2.3].

Num modelo simplificado para a matéria [2.4] os elétrons e os íons estão ligados à barreiras de potenciais que, para pequenos deslocamentos do equilíbrio, são aproximadamente harmônicas, i.e., têm uma energia potencial que depende do quadrado do deslocamento em relação ao ponto de equilíbrio mas não são harmônicas para deslocamentos maiores. Quando a intensidade da radiação incidente é baixa, os elétrons ou íons se movem na parte harmônica do potencial. Neste regime, as polarizações induzidas oscilam apenas nas frequências das ondas incidentes e a resposta é linear. Quando a intensidade é bastante alta, as cargas podem se mover na região não harmônica da barreira de potencial . Nesta situação são introduzidas, na polarização induzida, termos que dependem das potências de ordens iguais ou superiores a três, originando a resposta não-linear.

A resposta não-linear pode também resultar de uma mudança em alguma propriedade do meio, o que por sua vez afeta a propagação da onda que a causou. Um exemplo de tal resposta é a mudança no índice de refração do meio provocada pela orientação das moléculas anisotrópicas ao longo dos campos incidentes, devido as variações na densidade do meio pela eletrostricção (deformação do meio dielétrico sob a influência de um campo elétrico) ou como resultado de uma variação de temperatura ocasionada pela absorção.

Cada processo não-linear consiste de duas partes: a radiação intensa primeiro induz uma resposta não-linear no meio, e então a reação do mesmo modifica os campos ópticos de uma forma não-linear. A primeira parte do

processo é governada pelas equações constitutivas e a segunda pelas equações de Maxwell.

2.3 EQUAÇÕES DE MAXWELL

Um campo eletromagnético no espaço é classicamente descrito por dois vetores de campo, $\boldsymbol{E}$ e $\boldsymbol{H}$, chamados de vetores elétrico e magnético, respectivamente. A inclusão do efeito do campo sobre a matéria é obtido pela introdução de um segundo par de vetores, $\boldsymbol{D}$ e $\boldsymbol{B}$, respectivamente denominados de deslocamento elétrico e indução magnética. Em unidades SI tais vetores estão relacionados pelas equações de Maxwell:

$$\nabla \times \boldsymbol{E} = -\partial \boldsymbol{B} / \partial t \ , \tag{2.1}$$

$$\nabla \times \boldsymbol{H} = \partial \boldsymbol{D} / \partial t + \boldsymbol{J} \ , \tag{2.2}$$

$$\nabla \cdot \boldsymbol{D} = \rho \ , \tag{2.3}$$

$$\nabla \cdot \boldsymbol{B} = 0 \ , \tag{2.4}$$

onde $\boldsymbol{J}$ é a densidade de corrente elétrica e ρ é a densidade de carga elétrica. Para permitir uma determinação única dos vetores do campo, as equações acima devem ser suplementadas pelas relações constitutivas, que descrevem o efeito do campo eletromagnético no meio material e são dadas por:

$$D = \varepsilon_o E + P \tag{2.5}$$

$$B = \mu_o H + M \tag{2.6}$$

sendo os parâmetros ε_o e μ_o conhecidos como permissividade e permeabilidade do vácuo, respectivamente. P e M são, respectivamente, as polarizações elétrica e magnética.

2.4 EXPANSÃO GENERALIZADA DA POLARIZAÇÃO

O problema da propagação de uma onda num meio é completamente especificado se, dadas as relações constitutivas, é possível encontrar a solução para o conjunto das equações de Maxwell com as condições de contorno adequadas. Isto raramente é possível. Contudo, através de suposições simplificadoras, podemos expressar para várias situações físicas, a polarização induzida no meio na forma de uma série de potências do campo elétrico da radiação incidente [2.5].

$$\begin{aligned} P(\omega) = {} & \varepsilon_o \chi^{(1)}(\omega) : E_1(\omega) + \varepsilon_o \chi^{(2)}(\omega = \omega_1 + \omega_2) : E_1(\omega_1) E_2(\omega_2) + \\ & \ldots + \varepsilon_o \chi^{(n)}(\omega = \omega_1 + \omega_2 + \ldots + \omega_n) : E_1(\omega_1) E_2(\omega_2) \ldots E_n(\omega_n) \end{aligned} \tag{2.7}$$

A expansão (2.7) é tradicionalmente considerada em meios transparentes, onde a resposta não-linear é pequena. Os coeficientes da expansão, $\chi^{(n)}$, denominados susceptibilidades de n-ésima ordem, são entidades tensoriais que relacionam o vetor de polarização não-linear de n-ésima ordem às várias componentes dos campos e caracterizam as propriedades de simetria do meio.

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

Num meio isotrópico, a polarização induzida é sempre paralela ao campo elétrico e a susceptibilidade é independente da direção do campo aplicado. Pelo exposto, se $\chi^{(n)}$ é conhecida então pelo menos em princípio, o efeito não-linear de n-ésima ordem pode ser calculado via equações de Maxwell. Vale observar que sendo P e E vetores e consequentemente de ordens ímpares sob simetria de inversão, as susceptibilidades de ordens pares devem se anular para qualquer material centro-simétrico, o qual é invariante frente a uma operação de inversão [2.6].

2.5 DETERMINAÇÃO DA SUSCEPTIBILIDADE NÃO-LINEAR

Para ilustrar a origem física da não-linearidade e algumas características da susceptibilidade são utilizados os modelos do oscilador não harmônico e de gás de elétrons. Contudo, uma determinação mais precisa de $\chi^{(n)}$ pode ser efetuada apenas com emprego da mecânica quântica, via formalismo da matriz densidade. Para mostrar o procedimento usado, consideremos a ação de um campo eletromagnético sobre um sistema cuja função de onda é ψ. O operador densidade é definido como a média sobre o produto dos vetores de estado:

$$\rho = \overline{|\psi\rangle\langle\psi|} \tag{2.8}$$

A evolução temporal do operador matriz densidade é descrita pela equação de Liouville:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar}[H, \rho] \tag{2.9}$$

onde a Hamiltoniana do sistema é composta de três partes:

$$H = H_o + H_{int.} + H_{relax.} \tag{2.10}$$

H_o é a Hamiltoniana do sistema não perturbado com auto-estados $|n\rangle$ i.e., $H_o\ |n\rangle = E_n\ |n\rangle$. A Hamiltoniana da interação da luz com a matéria, $H_{int.}$, na aproximação de dipolo elétrico tem a forma

$$H_{int.} = -er.E \tag{2.11}$$

e a Hamiltoniana $H_{relax.}$ é responsável pelas relaxações das excitações do meio. Sob tais considerações, a equação de Liouville pode ser reescrita como:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar}[H_o + H_{int.}, \rho] + \left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_{relax.} \tag{2.12}$$

onde

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_{relax.} = \frac{1}{i\hbar}[H_{relax.}, \rho] \tag{2.13}$$

representa as taxas de relaxação de população e coerência e está relacionada com as transições entre os estados induzidas pelas interações com o reservatório térmico.

Se $|\Psi\rangle$ pode ser expressa como uma combinação linear dos auto-estados $|n\rangle$, ou seja,

$$|\psi\rangle = \sum_n a_n |n\rangle \tag{2.14}$$

então ρ_{nn} representa a população do sistema no estado $|n\rangle$ e $\rho_{nn'}$ indica que o estado possui uma mistura coerente de $|n\rangle$ e $|n'\rangle$. No equilíbrio térmico $\rho_{nn}^{(o)}$ é dada pela distribuição de população térmica e $\rho_{nn'}^{(o)} = 0$ para $n \neq n'$.

Lembrando que a média da polarização é escrita na forma:

$$\langle P \rangle = \overline{\langle \psi | P | \psi \rangle} = Tr(\rho P) \tag{2.15}$$

podemos em príncipio, determinar as susceptibilidades se H_o, $H_{int.}$ e as taxas de relaxação populacional e de coerência são conhecidas. Para resolver a equação de Liouville supõe-se que a matriz densidade possa ser expandida numa série de potências da forma:

$$\rho = \rho^{(0)} + \rho^{(1)} + \rho^{(2)} \ldots \tag{2.16}$$

e que a polarização possa ser expressa por:

$$\langle P\rangle = Tr(\rho^{(1)}P) + Tr(\rho^{(2)}P) + \ldots \tag{2.17}$$

onde $\rho^{(o)}$ é o operador matriz densidade no equilíbrio térmico e a polarização permanente do meio é suposta nula ($\langle P^{(0)}\rangle = 0$). A inserção de ρ na equação de Liouville, gera um conjunto de equações na ordem crescente da perturbação. A equação de n-ésima ordem é:

$$\frac{\partial\rho^{(n)}}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar}\left[H_o, \rho^{(n)}\right] + \frac{1}{i\hbar}\left[er.E, \rho^{(n-1)}\right] + \left(\frac{\partial\rho^{(n)}}{\partial t}\right)_{relax.} \tag{2.18}$$

A suposição adicional que o campo elétrico pode ser decomposto em componentes de Fourier da forma:

$$E(r,t) = \sum_i \mathscr{E}(r)_i \exp\left[i(k_i.r - \omega_i t)\right] \tag{2.19}$$

implica em:

$$\frac{\partial\rho^{(n)}}{\partial t} = -i\omega_j \rho^{(n)}(\omega_j) \tag{2.20}$$

o que possibilita, de forma iterativa, o cálculo de $\rho^{(n)}$ a partir dos termos de ordens mais baixas e, por intermédio das equações (2.7) e (2.15), a

susceptibilidade de n-ésima ordem é então calculada. Conhecidos os elementos da matriz densidade, a determinação da susceptibilidade de n-ésima ordem é obtida de (2.7).

2.6 PROCESSOS NÃO-LINEARES ESPECÍFICOS

As interações não-lineares podem ser classificadas conforme são desencadeadas por campos elétricos ou magnéticos, se envolvem a geração de campos em novas freqências, se mudam as propriedades de propagação dos campos incidentes e se permitem a troca de energia com o meio não-linear. A maioria das interações ópticas comumente observadas são produzidas por campos elétricos e são classificadas conforme envolvam conversão de frequência (i.e., a geração de uma nova onda numa nova frequência) ou auto-ação - quando afetam a propagação da onda incidente. As interações com conversões de frequências são ainda classificadas como paramétricas ou inelásticas. Paramétricas se não envolvem a troca de energia com meio não-linear; caso contrário, são chamadas de inelásticas.

Os efeitos de auto-ação envolvem mudanças, que são ocasionadas por sua própria intensidade, na propagação característica de uma onda luminosa. Tais efeitos também podem envolver processos elásticos ou inelásticos e podem mudar as distribuições espaciais ou temporais, os estados de polarização e afetar a absorção e focalização das ondas incidentes. A breve exposição abaixo de alguns processos ópticos está baseada na análise dos três primeiros termos da equação (2.7).

2.6.1 TERMO LINEAR

O termo em $\chi^{(1)}$ corresponde às propriedades ópticas lineares do meio incluindo a birrefringência, o índice de refração e a absorção. A birrefringência é observada em meios anisotrópicos e está vinculada ao caráter tensorial de $\chi^{(1)}$. O índice de refração (n_o) e a absorção (α) lineares estão respectivamente relacionados, com as partes real [2.3] e imaginária [2.7] da susceptibilidade linear por:

$$n_o = \left(1 + Re\,\chi^{(1)}\right)^{1/2} \tag{2.21}$$

$$\alpha = \frac{\omega}{n_o^2 c} Im\,\chi^{(1)} \tag{2.22}$$

As propriedades acima citadas constituem objeto de estudo da óptica clássica entretanto, a saturação de um processo linear é um processo não-linear descrito pelos termos de ordens mais altas.

2.6.2 TERMO DE SEGUNDA ORDEM

Um dos fenômenos descobertos no início da década de 60 foi a geração do segundo harmônico da luz ($347,15nm$) proveniente de um laser de Rubí ($694.30nm$) ao atravessar um cristal de quartzo. O termo em $\chi^{(2)}(\omega_3=\omega_1+\omega_2;\ \omega_1, \omega_2)$ é responsavel por este e pelos demais efeitos de segunda ordem, também chamados de mistura de três ondas. A polarização de segunda ordem associada a esta susceptibilidade atua como fonte nas equações de Maxwell dando origem

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

à emissão de radiação na frequência ω_3 com intensidade proporcional a $\chi^{(2)}$. Devido às restrições de simetria, as susceptibilidades de ordens pares se anulam em meios que possuem simetria de inversão [2.6]. Desta forma, os processos de interação não-lineares de segunda ordem são comumente observados em materiais que não apresentam este tipo de simetria.

Usando o tratamento descrito na seção 2.5 é possível encontrar que para um sistema com N moléculas independentes por unidade de volume, no estado fundamental $|g\rangle$ [2.8]:

$$\chi^{(2)}_{xxx}(\omega_3;\omega_1,\omega_2)=\frac{Ne^3}{2\hbar^3}\sum_{ij}\frac{x_{gi}x_{ij}x_{jg}}{(\omega_{ig}-\omega_1-i\Gamma_{ig})(\omega_{jg}-\omega_3-i\Gamma_{jg})} + perm.(1,2,3) \tag{2.23}$$

onde ω_{ig} é a separação de energia entre os estados $|i\rangle$ e $|g\rangle$, x_{ig} é o elemento de matriz de dipolo elétrico e Γ_{ig} é a taxa de relaxação entre os estados $|i\rangle$ e $|g\rangle$. Relações semelhantes, e que podem ser obtidas pela substituição de x por y e z, existem para as outras componentes do tensor $\chi^{(2)}$ A permutação dos índices corresponde às diferentes ordens em que os fótons ω_1 e ω_2 são aniquilados e o fóton ω_3 é emitido. Da expressão acima vê-se que podem ocorrer ressonâncias em $\chi^{(2)}$ para valores de ω_1, ω_2 e ω_3 que minimizam os denominadores. Nesta situação o valor da susceptibilidade de segunda ordem aumentará, num efeito chamado de "*acentuação ressonante por um fóton*". As vezes é inconveniente explorar este fato pois em consequência da ressonância, podem ocorrer outros efeitos que perturbam o processo de geração tais como o possível aquecimento do cristal devido à absorção do feixe óptico incidente.

Desde que o campo eletromagnético contém componentes de frequências positivas e negativas, podemos investigar o comportamento de $\chi^{(2)}$ para diversas

combinações de ω_1 e ω_2. A tabela abaixo indica algumas combinações de interesse.

Tabela 2.1 – Efeitos não-lineares descritos por $\chi^{(2)}$.

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

2.6.3 TERMO DE TERCEIRA ORDEM

Os efeitos de $\chi^{(3)}(\omega_4=\omega_1+\omega_2+\omega_3;\omega_1,\omega_2,\omega_3)$ ocorrem independentemente do material possuir ou não simetria de inversão. Nos meios com simetria de inversão as susceptibilidades de ordens pares são identicamente nulas e assim $\chi^{(3)}$ descreve a não-linearidade de ordem mais baixa. Analogamente ao caso de segunda ordem, a polarização cúbica, oscilante na frequência ω_4, atuará como termo fonte de radiação de acordo com as equações de Maxwell.

A susceptibilidade $\chi^{(3)}$ calculada pela teoria de perturbação tem a forma [2.8]:

$$\chi^{(3)}_{xxxx}(\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = \frac{Ne^4}{4\hbar} \sum_{lmn} \frac{x_{gl} x_{lm} x_{mn} x_{ng}}{D(\omega_1) D(\omega_1 + \omega_2) D(\omega_4)} \tag{2.24}$$

$$+ \ 47 \ \textit{termos semelhantes}$$

onde

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

$$D(\omega_1 + \omega_2) = \omega_{mg} - \omega_1 - \omega_2 - i\Gamma_{mg} \tag{2.25}$$

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

Além das ressonâncias associadas a ω_i (i=1,2,3,4) existem também as associadas a $\omega_i+\omega_j$ (i,j=1,2,3). Na ressonância de alguns denominadores, $D(\omega_i+\omega_j)$ ou $D(\omega_i)$, a parte ressonante sobressai-se em relação aos demais termos, que são relativamente pequenos, possibilitando então investigar as excitações associadas a tais ressonâncias. Uma grande variedade de efeitos pode ser prevista mediante a escolha de valores adequados para as frequências dos campos eletromagnéticos. A descrição completa de $\chi^{(3)}$ exige o conhecimento de 81 elementos tensoriais. Entretanto, devido a propriedades de simetria o número de elemento independentes pode ser consideravelmente reduzido. Por exemplo, nos cristais com simetria cúbica, dos 21 elementos não nulos apenas quatro são independentes. A tabela 2.2 indica alguns efeitos associados a $\chi^{(3)}$.

Tabela 2.2 – Efeitos não-lineares descritos por $\chi^{(3)}$.

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

2.7 A AUTO-FOCALIZAÇÃO

O efeito Kerr é caracterizado por um índice de refração, n, dependente da intensidade,

$$n = n_0 + n_2 I \tag{2.26}$$

onde n_0 e n_2 são, respectivamente, os índices linear e não-linear de refração do meio, e é responsável pela auto-focalização do feixe quando uma variação transversal (x,y) de intensidade do campo que se propaga na direção z produz uma variação transversal correspondente no índice de refração, o que pode ser pensado como uma lente formada no material. Para um feixe espacialmente suave, p.ex., Gaussiano, um $n_2 \rangle 0$ do meio induz uma lente positiva, o que acarreta numa auto-focalização do feixe. Para um material com $n_2 \langle 0$, ocorre a auto-defocalização .

A difração do feixe tende a compensar a auto-focalização. É possível que, para campos suficientemente intensos, os dois efeitos se anulem mutuamente e a onda se propague no meio sem espalhar. Este fenômeno é conhecido como auto-aprisionamento ("*self-trapping*"). Para uma análise deste fenômeno imaginemos o meio não-linear como um guia de ondas cilíndrico, com seção reta com diâmetro D, onde o índice de refração na região interna vale $n_o+\Delta n$ e na região externa, n_o (Fig. 2.1). Um raio incidente no contorno do guia move-se de um meio opticamente mais denso para um meio menos denso. Para um ângulo φ suficientemente grande a reflexão interna total é possível. O ângulo crítico para a reflexão total, θ_o , satisfaz à relação [2.9]:

$$\cos\theta_o = \frac{n_o}{n_o+\Delta n} \simeq 1 - \frac{\Delta n}{n_o} \tag{2.27}$$

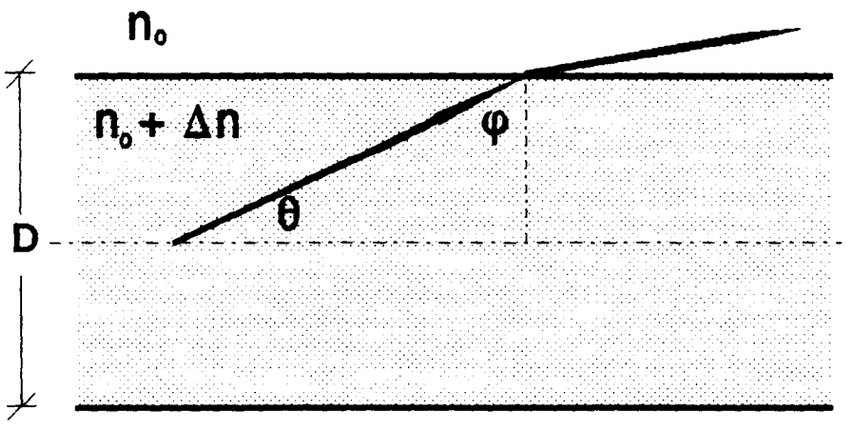

Figura 2.1 Ilustração para a derivação simplificada da expressão da potência crítica de auto-aprisionamento. A área pontilhada representa o feixe. Para ângulos maiores do que θ_o (ângulo crítico), os raios emergem no exterior do guia. Raios com ângulos menores do que θ_o retornam ao eixo.

Se $\Delta n / n_o \ll 1$ e $\theta_o \ll 1$, a eq. 2.27 se reduz à:

$$\theta_o = \left(\frac{2\Delta n}{n_o} \right)^{1/2} \tag{2.28}$$

Os raios com $\theta > \theta_o$ emergem no exterior do guia, e os raios com $\theta < \theta_o$ retornam ao eixo. Se $\theta_d = 0{,}61\lambda/D$ é o ângulo de difração, a condição para que o efeito focalizante neutralize a difração (condição de auto-focalização) é $\theta_o = \theta_d$. Considerando que $\Delta n = n_2 |E_o|^2$, pode-se demonstrar que a potência crítica de auto-focalização é dada por [2.9]:

$$P_{cr} = \frac{(1{,}22)^2}{128} \frac{\lambda^2 c}{n_2} \tag{2.29}$$

onde P_{cr} representa a potência crítica de auto-focalização e n_2 é expresso em unidades *esu*. Quando $P > P_{cr}$, o efeito focalizante vence a difração e o feixe é focalizado após percorrer uma distância z_{fd}, que numa descrição grosseira de primeira ordem dos fenômenos de auto-ação, é expressa por [2.9]:

$$z_{fd} = \frac{1}{2} a^2 n_o \sqrt{\frac{c}{n_2}} \frac{1}{\sqrt{P} - \sqrt{P_{cr}}} \tag{2.30}$$

onde a é o raio do feixe no plano de entrada do meio.

Se $P=P_{cr}$ os dois efeitos se neutralizam e o feixe se propaga no meio sem alterar o diâmetro i.e., ocorre o auto-aprisionamento. Quando $P\langle P_{cr}$, o feixe diverge com um ângulo $\theta\langle\theta_d$.

Na teoria estacionária da auto-difração, a potência crítica de um feixe Gaussiano vale:

$$(P_{cr})_G = \frac{c\lambda^2}{16\pi^2 n_2(esu)} \tag{2.31}$$

Uma teoria mais elaborada supõe que a amplitude do feixe Gaussiano é dada por [2.9]:

$$E(r,z) = \frac{E_o}{f^2(z)} exp\left[-\frac{r^2}{\omega^2} f^2(z)\right] \tag{2.32}$$

onde

$$f^2(z) = 1 - \left(\frac{z}{a}\right)^2 \left(\frac{1}{(2n_o/n_2)E_o} - \frac{1}{k}\right) \tag{2.33}$$

sendo a o raio do feixe no plano de entrada do meio e $k=2\pi/\lambda$.

Sob tal enfoque, $(P_{cr})_G$ é a potência crítica de um feixe Gaussiano na qual $df/dz=0$. Isto se traduz como a potência onde a intensidade do feixe permanece constante durante sua propagação no interior do meio.

Quando $P>(P_{cr})_G$, a intensidade no eixo aumenta enquanto o feixe se propaga e o feixe focaliza em $z=Z_{fd}$ onde

$$Z_{fd}=\frac{ka^2}{\left[P/(P_{cr})_G-1\right]} \tag{2.34}$$

Vale ressaltar que os resultados acima se aplicam apenas nas proximidades do eixo do feixe. Por esta razão a teoria é também denominada de teoria de auto-focalização sem aberração.

2.8 EQUAÇÕES DE MAXWELL NUM MEIO NÃO-LINEAR CENTRO-SIMÉTRICO

Na presente seção e nas demais partes deste trabalho confinaremos nossa atenção num meio não-magnético onde $J = \rho = 0$. Isto conduz à redução do conjunto de equações de Maxwell (2.1-4) para:

$$\nabla^2 \boldsymbol{E} - \mu_o \varepsilon_o \frac{\partial^2 \boldsymbol{E}}{\partial t^2} = \mu_o \frac{\partial^2 \boldsymbol{P}}{\partial t^2} \tag{2.35}$$

Estamos interessados no caso:

(a) degenerado (todas as ondas têm o mesmo ω),

(b) cristais centro-simétricos ($\chi^{(2n)}=0$) e isotrópicos.

Observando que $I=cn\,\varepsilon_o EE^*/2$, as considerações acima resultam na seguinte expressão para a Eq.(2.7):

$$P=\varepsilon_o\left[\chi^{(1)}+\frac{2}{cn\varepsilon_o}\chi^{(3)}I+\left(\frac{2}{cn\varepsilon_o}\right)^2\chi^{(5)}I^2+\ldots+\left(\frac{2}{cn\varepsilon_o}\right)^n\chi^{(2n+1)}I^n\right]E \quad (2.36)$$

A expansão acima é boa apenas quando $\chi^{(n)}\ll\chi^{(n+1)}$, o que ocorre sempre que o laser está longe das transições eletrônicas. Na ressonância devemos considerar muitos termos da somatória e isto não é prático. A substituição de (2.36) em (2.35) resulta:

$$\nabla^2 E-\mu_o\varepsilon_o(1+\chi^1)\frac{\partial^2 E}{\partial t^2}=\mu_o\frac{\partial^2 P^{(NL)}}{\partial t^2} \quad (2.37)$$

onde

$$P^{(NL)}=\varepsilon_o\chi^{(NL)}E=\varepsilon_o\sum_{n=1}^{\infty}\left(\frac{2}{cn\varepsilon_o}\right)^n\chi^{(2n+1)}I^nE \quad (2.38)$$

A Eq.(2.37) mostra como um campo elétrico (possivelmente novo) evolui na presença de uma polarização não-linear. Na ausência de uma polarização não-linear (2.37) se reduz à equação de onda linear. Neste caso, se existirem várias ondas incidindo simultaneamente no meio não haverá influência mútua entre

elas resultando na geração de uma nova onda. O acoplamento entre as ondas concomitantemente incidentes num meio pode ocorrer apenas através de uma interação que cria uma polarização não-linear.

Nos absorvedores, temos efeitos por população que ocorrem em qualquer material laser ativo bombeado opticamente (p.ex.: rubí, alexandrita, corante, etc). Com o propósito de mostrar como o crescimento da população dá origem a $\chi^{(NL)}$, consideremos o meio é representado por um sistema de dois níveis, cuja susceptibilidade total é $\chi = n_g \chi_g + n_e \chi_e$, onde χ_g é a susceptibilidade do sistema se todos os átomos estiverem no estado fundamental, χ_e é a susceptibilidade do nível excitado se todos os átomos estiverem neste estado, $n_g = N_g/N_o$ e $n_e = N_e/No$ denotam as populações relativas dos estados fundamental e excitado, respectivamente; N_g e N_e são as populações dos estados fundamental e excitado e $N_o = N_g + N_e$ é o número total de átomos do sistema. Temos então que:

$$\chi = 1 + \chi_g + n_e(\chi_e - \chi_g) \tag{2.39}$$

onde, no regime estacionário (Ver Apêndice A),

$$n_e = \frac{I/I_s}{1 + I/I_s} \tag{2.40}$$

com I_s indicando a intensidade de saturação do meio.

Em geral, a contribuição não-linear para o índice de refração total é pequena de forma que $n_2 I \langle\langle n_o$. Observando que as susceptibilidades podem ser vinculadas ao índice de refração total do meio pela relação

$$n = \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_o}\right)^{1/2} = \left[1 + \chi_g + n_e(\chi_e - \chi_g)\right]^{1/2}, \tag{2.41}$$

definindo

$$\Delta\chi = (\chi_e - \chi_g)/I_s \tag{2.42}$$

é simples mostrar que se

$$n_2 = \frac{(\chi_e - \chi_g)}{2n_o} \tag{2.43}$$

então

$$n = n_o + \frac{n_2 I}{1 + I/I_s} \tag{2.44}$$

A Eq.(2.~~49~~44) exibe um dado importante: *a existência de um índice de refração não-linear está vinculada à diferença de susceptibilidades entre os estados excitado e fundamental.* Podemos portanto definir $\chi^{(NL)} = \chi_e - \chi_g$.

Se nos restringirmos a feixes com pequenas divergências angulares e a meios com índices de refração que não variam apreciavelmente na direção transversal, podemos escrever para a intensidade de um feixe Gaussiano de raio ω e intensidade de pico I_o :

$$I = I_o e^{(-2r^2/\omega^2)} \simeq I_o\left(1 - \frac{2r^2}{\omega^2}\right) \tag{2.45}$$

Considerando $E(z,t) \propto \mathcal{E}(z)exp(-i\omega t)$, substituindo (2.38) e (2.45) em (2.37) e levando em conta que $n_2 I_o \langle\langle n_o$ resulta:

$$\nabla^2 E + k^2\left(1 - \frac{4n_2 I_o}{n_o \omega^2} r^2\right) E = 0 \tag{2.46}$$

que é a equação de Helmholtz para um meio tipo lente com índice de refração dado por [2.7]:

$$n^2(r) = n_o^2\left(1 - \frac{4n_2 I_o}{n_o \omega^2} r^2\right) \tag{2.47}$$

Desde que o deslocamento de fase de uma onda que se propaga num meio com índice de refração n com espessura dz é $(2\pi dz/\lambda)n$, um meio fino com índice dado por (2.53) atuará como uma lente fina, introduzindo um deslocamento de fase proporcional a r^2.

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

2.9 REDUÇÃO À FORMA SVEA (SLOWLY VARYING ENVELOPE APROXIMATION) [2.10]

Muitas vezes é complicado e desnescessário manipular equações de onda não-lineares de segunda ordem; consequentemente, geralmente as reduzimos a equações mais simples de primeira ordem mediante uma aproximação na qual é suposto que a amplitude da onda óptica varia lentamente no espaço quando comparada com comprimento de onda e, varia lentamente no tempo quando comparada com frequência óptica.

Consideremos que o campo envolvido na interação é do tipo:

$$E(z,t) = \frac{1}{2}\mathscr{E}(z)\exp[i(kz-\omega t)] + c.c. \qquad (2.48)$$

onde $\mathscr{E}(z)$ é a amplitude da onda que se propaga ao longo da direção z, com frequência ω, vetor de onda $k = 2\pi n_o/\lambda$, sendo λ o comprimento de onda no vácuo, n_o o índice de refração linear do meio e c.c. o complexo conjugado.

Para desenvolver uma expressão de primeira ordem, consideremos ondas planas e escrevamos a polarização não-linear num modo especial, escolhendo aquela porção da polarização não-linear – denominada porção de fase casada – cuja função modulação se propaga com a mesma frequência e vetor de onda (mesmos ω e k) que a função modulação do campo elétrico:

$$P^{(NL)} = \frac{1}{2}\mathcal{P}(z,t)\exp[\pm i(\omega t - kz)] + c.c. + (outros\ termos) \qquad (2.49)$$

Podemos desprezar os outros termos da equação acima pois eles correspondem a outras modulações em frequências ou outros vetores de onda e não se acoplam ao campo particular.

Substituindo (2.39-40) em (2.35) e aplicando as condições de variação lenta:

$$|k^2\mathscr{E}| > \left|k\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial z}\right| > \left|\frac{\partial^2\mathscr{E}}{\partial z^2}\right| \qquad (2.50)$$

(Estas condições podem ser equivalentemente reescritas pela substituição de z por t e k por ω).

Após aplicar as condições de variação lenta, multiplicar a equação resultante por $exp[\mp i(\omega t-kz)]$ e integrar num periódo óptico, encontramos:

$$\left(\frac{\partial}{\partial z}+\sqrt{\mu_o\varepsilon}\frac{\partial}{\partial t}\right)\mathscr{E}=\mp i\frac{\omega}{2}\sqrt{\frac{\mu_o}{\varepsilon}}\rho \qquad (2.51)$$

A generalização da discussão acima para incluir o caso no qual muitas ondas estão presentes no meio é feita pela decomposição do campo elétrico num número finito de ondas planas i.e.,

$$E(r,t)=\frac{1}{2}\sum_i \mathscr{E}(r,t)\exp\left[\mp i(\omega_i t-k_i.r)\right]+c.c. \qquad (2.52)$$

Semelhantemente, a polarização não-linear será escrita como:

$$P^{(NL)} = \frac{1}{2}\sum_i \rho_i(r,t)\exp\left[\mp i(\omega_i t - \boldsymbol{k}_i.\boldsymbol{r})\right] \tag{2.53}$$

$$+ c.c + (\textit{outros termos})$$

Ao generalizar a polarização não-linear, devemos atentar para separar os termos que acoplam as ondas na Eq.(2.43). Os resultados da SVEA, quando generalizados ao longo de cada direção de propagação, devem ser independentemente aplicados para cada subscrito i. O desenvolvimento de uma onda modulada numa frequência particular e num dado vetor $\boldsymbol{k}$ ($k=2\pi/\lambda$) é determinado apenas pela polarização não-linear que tem uma modulação na mesma frequência e tem o mesmo $\boldsymbol{k}$.

2.10 MECANISMOS DE NÃO-LINEARIDADES DA AUTO-AÇÃO E O ÍNDICE DE REFRAÇÃO [2.9]

Discutiremos a seguir alguns mecanismos físicos que podem ser responsáveis pela variação induzida no índice de refração, $\Delta n = n - n_o$.

De acordo com a relação de Lorentz-Lorenz, o índice de refração total de um meio, n, pode ser escrito como:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}=\frac{4\pi}{3}N\langle p\rangle \tag{2.54}$$

onde N é a densidade populacional média dos átomos (moléculas) e $\langle p\rangle$ é a polarizibilidade média dos átomos (moléculas). Conforme (2.54), as seguintes causas contribuem para produzir Δn:

- mudanças na polarizibilidade (redistribuiçao e reorientação molecular, redistribuição eletrônica) e,
- mudanças na densidade populacional (eletrosticção, calor).

Deve-se ter em mente que a resposta do meio à aplicação de um campo externo não é instantânea. O tempo τ de resposta do meio pode ser obtido através da equação de Debye:

$$\tau\frac{\partial\Delta n}{\partial t}+\Delta n=n_2 I \tag{2.55}$$

Os mecanismos de reorientação (e redistribuição) molecular e distorção eletrônica, em geral predominantes nos líquidos e gases, são muito mais rápidos que a eletrostricção e a transferência de calor. Em particular, a variação do índice de pelo aumento de temperatura do meio é significante apenas com radiação cw e leva a uma focalização ou defocalização do feixe dependendo de $\partial n/\partial T\langle 0$ ou $\partial n/\partial T\rangle 0$.

2.10.1 REDISTRIBUIÇÃO E REORIENTAÇÃO MOLECULAR

Nos líquidos contendo moléculas anisotrópicas a redistribuição e reorientação molecular podem fornecer uma contribuição para Δn maior do que a não-linearidade eletrônica. A teoria da redistribuição molecular não é simples de ser estabelecida. Já a reorientação molecular pode ser compreendida se considerarmos que o sistema é formado por moléculas alongadas, com simetrias cilíndricas e com polarizibilidades $p_{/}$ e $p_{\perp}$ ($p_{/} > p_{\perp}$) ao longo e perpendicular ao eixo de simetria da molécula.

Supondo que o eixo de simetria da molécula faz um ângulo θ com o campo E, a polarizibilidade média da molécula na direção do campo é dada por

$$\langle p \rangle = p_{/}\langle cos^2\theta \rangle + p_{\perp}\langle sen^2\theta \rangle \tag{2.56}$$

$$\langle p \rangle = \Delta p\langle cos^2\theta \rangle + p_{\perp} \tag{2.57}$$

onde $\Delta p = p_{/} - p_{\perp}$. A interação entre os momentos de dipolos induzidos e o campo tende a alinhar a molécula na direção do campo ($\theta \rightarrow 0$) onde a energia potencial $U(\theta)$ é mínima. No equilíbrio térmico, a distribuição angular das moléculas é dada por:

$$f(\theta,T) = \frac{e^{-\Delta U(\theta)/2k_B T}}{\int_0^{\pi} e^{-\Delta U(\theta)/2k_B T} sen\theta d\theta} \tag{2.58}$$

com

$$\Delta U(\theta) = -\frac{1}{2}\Delta p cos^2\theta \langle E_l^2 \rangle \tag{2.59}$$

sendo T a temperatura do sistema, k_B a constante de Boltzman, E_l é o campo local e $\langle E_l^2 \rangle$ é entendido como a média num período óptico.

Da relação de Lorentz-Lorenz e de (2.57) segue:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} - \frac{n_o^2-1}{n_o^2+2} = \frac{4\pi}{3} N(\Delta p)\left[\langle cos^2\theta \rangle - \frac{1}{3}\right] \tag{2.60}$$

substituindo $n = n_o + \Delta n$ em (2.60) e desprezando os termos proporcionais a $(\Delta n)^2$, podemos expressar a mudança induzida no índice de refração na forma

$$\Delta n = \frac{3}{2}\Delta n_{sat}\left[\langle cos^2\theta \rangle - \frac{1}{3}\right] \tag{2.61}$$

onde

$$\Delta n_{sat} = \left(\frac{n_o^2+2}{9n_o}\right)\frac{4\pi}{3}N(\Delta p) \tag{2.62}$$

O significado de Δn_{sat} pode ser entendido estabelecendo-se $E_l \rightarrow \infty$. Nesta situação $\theta = 0$ e $\Delta n = \Delta n_{sat}$. Assim, Δn_{sat} é o valor da variação do índice de refração não-linear no alinhamento completo das moléculas. O valor médio de $cos^2\theta$ na distribuição estatística é determinado por

$$\langle cos^2\theta \rangle = \int_0^{\pi} f(\theta) cos^2\theta \, sin\theta d\theta \tag{2.63}$$

$$\langle cos^2\theta \rangle \simeq \frac{1}{3} + \frac{2}{45kT}\langle E_l^2 \rangle \tag{2.64}$$

e, observando que $\langle E_l^2 \rangle = [(n_o^2 + 2)/3]^2 \langle E^2 \rangle$ temos:

$$n_2 = \frac{1}{15n_o}\left[\frac{(n_o^2+2)^2}{3}\right]^2 \frac{4\pi}{3}N\frac{(p_l - p_\perp)^2}{kT} \tag{2.65}$$

O índice acima calculado representa o índice reorientacional Kerr na direção do campo aplicado. Usando um procedimento análogo é possível demonstrar que para uma direção perpendicular ao campo

$$\Delta n_{\perp} = -\frac{\Delta_I}{2} . \qquad (2.66)$$

2.10.2 DISTORÇÃO ELETRÔNICA

A mudança no índice de refração pode também ser resultante da distorção de carga eletrônica produzida pela aplicação de um campo óptico. Fora da ressonância, um líquido ou um sólido típico exibe um $\chi^{(3)} \sim 10^{-13} - 10^{-15}$ *esu*. Este valor pode ser aumentado de muitas ordens de grandeza quando a radiação incidente se aproxima de uma banda de absorção do meio em virtude da redistribuição populacional induzida pela excitação ressonante.

Nos semicondutores o mecanismo responsável pelo alto valor de $\chi^{(3)}$ é diferente do exibido pelos sistemas atômicos dada a estrutura de banda dos mesmos. O campo óptico ressonante promove elétrons para a banda de condução e deixa buracos na banda de valência. Após rápida termalização a distribuição populacional induzida produz uma variação na absorção que está relacionada ao índice de refração.

Nos materiais fotorefrativos, um feixe óptico produz uma redistribuição das cargas aprisionadas nos vários sítios do cristal. Tal redistribuição estabelece um campo eletrônico intenso que induz um Δn tão forte quanto 10^{-5} *esu*.

Embora a redistribuição eletrônica seja a contribuição dominante para $\chi^{(3)}$ quando a frequência da radiação incidente está próxima da ressonância, existem

materiais onde a contribuição não ressonante pode ser relevante devido os altos momentos de dipolos das transições. Este é o caso de alguns cristais dopados com cromo que investigaremos neste trabalho.

2.10.3 ELETROSTRICÇÃO

A aplicação de um campo óptico a um meio produz um aumento na densidade, ρ, do mesmo. A redistribuição da densidade induzida com o propósito de minimizar a energia livre do sistema é conhecida como eletrostricção. Da relação de Lorentz-Lorenz podemos obter a variação no índice de refração correspondente a uma variação $\Delta\rho$ [2.9]:

$$\Delta n = \frac{(n_o^2-1)(n_o^2+2)}{6n_o}\frac{\Delta\rho}{\rho} \tag{2.67}$$

A contribuição para $\Delta\rho$ devido a eletrostricção é calculada através da equação de onda acústica com um termo fonte proveniente da variação de pressão no meio.

$$\left(-\nabla^2+\frac{1}{v^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}-\frac{2\Gamma}{v^2}\frac{\partial}{\partial t}\right)\Delta\rho = -\frac{1}{8\pi}\frac{\gamma}{v^2}(\nabla^2|\mathscr{E}|^2) \tag{2.68}$$

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

onde

$$v = (\rho\beta)^{-1/2}$$

$$\gamma = 2n_o\rho\frac{\partial n}{\partial \rho} \tag{2.69}$$

aqui v é a velocidade da onda acústica, β é a compressibilidade, $2\Gamma/v$ é o amortecimento da onda acústica, γ e a constante eletrostrictiva e $\mathscr{E}$é a amplitude do campo elétrico. A solução de (2.68) no caso de uma onda estacionária plana é

$$\Delta\rho = \frac{1}{2}K_\rho\lambda|\mathscr{E}|^2 = \frac{1}{2}n_2|\mathscr{E}|^2 \tag{2.70}$$

onde $K_\rho = \gamma^2\beta/8\pi n_o\lambda$ é o coeficiente de eletrostricção.

Num meio transparente, a contribuição eletrostrictiva é muitas vezes maior do que a eletrônica sendo porém um mecanismo relativamente lento ($\tau \sim 10^{-8}$ - 10^{-9}) e por isso ocorre apenas para pulsos incidentes com durações maiores do que os tempo s acima citados. Outra característica da eletrostricção é a ausência de rotação da elipse (presente nos outro mecanismos) haja visto que Δn independe da polarização do campo elétrico.

2.10.4 CALOR

A absorção óptica pelo meio induz a um aumento de temperatura que certamente provoca uma mudança no índice de refração. A contribuição para Δn em virtude do aquecimento pode ser obtida da equação

$$\Delta n = \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)\Delta T \tag{2.71}$$

onde a variação na temperatura satisfaz a equação de condução de calor

$$\rho c_p \frac{\partial \Delta T}{\partial t} = Q + k\nabla^2 \Delta T \tag{2.72}$$

na Eq.(2.72), k é o coeficiente de condutividade térmica, ρc_p é o calor específico por unidade de volume e Q representa o calor.

Analogamente ao caso da eletrostricção, a resposta do meio tem um caráter não-local. Para um pulso com duração mais curta que o tempo de difusão do calor no meio temos:

$$n_2 = \frac{\alpha c}{4\pi\rho c_p}\frac{\partial n}{\partial T}t \tag{2.73}$$

onde α é o coeficiente de absorção e c é a velocidade da luz.

Para tempos muito maiores do que τ a Eq.(2.73) continua válida contanto que t seja substituído pelo tempo de relaxação.

No próximo capítulo comentaremos a técnica de varredura z bem como as modificações teóricas e experimentais que introduzimos visando investigar não-linearidades ópticas em absorvedores saturáveis com a mesma.

2.11 REFERÊNCIAS

1. P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters and G. Weinreich, Phys. Rev. Lett. 7, 118 (1961)
2. E. Hecht and A. Zajac, *"Optics"*, Addison-Wesley Publishing Co., (1979)
3. G. C. Baldwin, *"An Introduction to Nonlinear Optics"*, Plenum Press (1969)
4. J. F. Reintjes, *"Enciclopedia of Science and Technology"*, vol. 9, Academic Press (1980).
5. Y. R. Shen, *"The Principles of Nonlinear Optics"*, John Wiley & Sons, Inc. (1984).
6. D. L. Mills, *"Nonlinear Optics"*, Springer-Verlag (1991).
7. A. Yariv, *"Quantum Electronics"*, John Wiley & Sons, 2nd edition (1975).
8. Cid B. de Araújo, *"Óptica Não-linear"*, IV Escola de Verão Jorge André Swica, UNICAMP (1994).
9. O. Svelto, *"Self-focusing, Self-trapping and Self-phase Modulation of Laser Beams"*, Progress in Optics, edited by E. Wolf, North-Holand (1974).
10. A. Yariv and R. A. Fisher, *"Optical Phase Conjugation"*, edited by R. A. Fisher, Academic Press (1983).

CAPÍTULO III

A AUTO-MODULAÇÃO TRANSVERSAL DE FASE

3.1 INTRODUÇÃO

A propagação de pulsos ópticos em meios não-lineares pode modificar as características temporais, espectrais ou espaciais do pulso inicial. O efeito Kerr, p.ex., dá origem a auto-modulação de fase devido ao índice de refração não-linear, produzindo um alargamento espectral do pulso sem contudo alterar sua duração temporal. O alargamento espectral depende da intensidade óptica, comprimento da interação e valor de n_2. Quando analisado no domínio espacial, o efeito Kerr provoca, como já citado anteriormente, a auto-focalização ou auto-defocalização do feixe. O entendimento destes efeitos permite controlar a duração dos pulsos e/ou perfil espacial do feixe óptico para corrrigir distorções. Mais recentemente, os efeitos acima citados têm sido investigados em virtude de suas possíveis aplicações espectroscópicas e em dispositivos fotônicos.

Na seção 3.2, a auto-modulação de fase e a auto-modulação transversal de fase serão discutidas. A propagação de um feixe Gaussiano num meio homogêneo será brevemente comentada na seção 3.3. Na seção 3.4 analisaremos o emprego da integral de difração de Fresnel-Kirchhoff na difração de um feixe Gaussiano por uma abertura circular. Em seguida, na seção 3.5, o efeito da auto-modulação transversal de fase num meio não-linear será calculada mediante o uso da integral de difração de Fresnel-Kirchhoff.

3.2 OS EFEITOS DE AUTO-AÇÃO

A descrição matemática do efeito de auto-modulação de fase é feita através da equação não-linear de Schrödinger [3.1]:

$$i\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial z} = \frac{\beta_2}{2}\frac{\partial^2 \mathscr{E}}{\partial t^2} - \gamma |\mathscr{E}|^2 \mathscr{E} \tag{3.1}$$

onde $\mathscr{E}$ representa a envoltória do pulso, β_2 é proporcional à dispersão de velocidade de grupo, t é o tempo no sistema de coordenadas que se move com a velocidade de grupo, z é a coordenada ao longo da direção de propagação do pulso e $\gamma=\omega_o\, n_2 /cA_{eff}$, sendo ω_o a frequência central, c a velocidade da luz e A_{eff} a área transversal efetiva do feixe óptico. De acordo com a Eq.(3.1), os efeitos devido à dispersão da velocidade de grupo e a auto-modulação de fase se superpõem podendo eventualmente se compensarem quando n_2 e β_2 tiverem sinais opostos. Isto é possível, p.ex., em fibras ópticas onde $n_2 > 0$ e $\beta_2 < 0$.

A auto-modulação de fase pode ser tratada mediante um modelo simples [3.2] onde se considera um pulso de laser $|E(t)|^2$ que se propaga num filamento auto-aprisionado de comprimento L. Se a mudança no índice de refração no filamento tem resposta instantânea, $\Delta n(t)= n_2\, |E(t)|^2$, e a fase da onda é dada por $\phi(t,z=L)= \omega t-knL$, surge uma modulação de fase $\Delta\phi(t)=k\Delta n(t)L$. Isto gera uma modulação de frequência $\Delta\omega(t)=\partial(\Delta\phi)/\partial t$, que acarreta um alargamento espectral o qual pode ser determinado através da transformada de Fourier:

$$|E(\omega)|^2 = \left| \int_0^{\infty} \mathscr{E}(t) e^{i[\omega_0 t - \Delta\phi(t)]} dt \right|^2 \tag{3.2}$$

Considerando que o pulso tem uma forma temporal Gaussiana, o espectro tem as seguintes características (ver Fig. 3.1):

- Como $\Delta\phi(t)$ é simétrica, o espectro de potência deve ser simétrico em relação à frequência do laser ω_o .
- Dados dois pontos com a mesma frequência, em geral suas fases são diferentes. Pode-se associar a tais pontos a duas ondas com mesma frequência mas diferentes fases. Dependendo da diferença de fase, estas ondas interferirão construtivamente ou destrutivamente. O espectro deve então apresenter uma estrutura contendo picos e vales.
- Os picos mais afastados nos dois lados do espectro de potência surgem do ponto de inflexão da curva $\Delta\phi(t)$ e são os mais altos. Para pulsos curtos, o tempo de resposta do meio não pode ser considerado instantâneo. Isto provoca uma assimetria na curva $\Delta\phi(t)$ e a consequente assimetria no espectro.

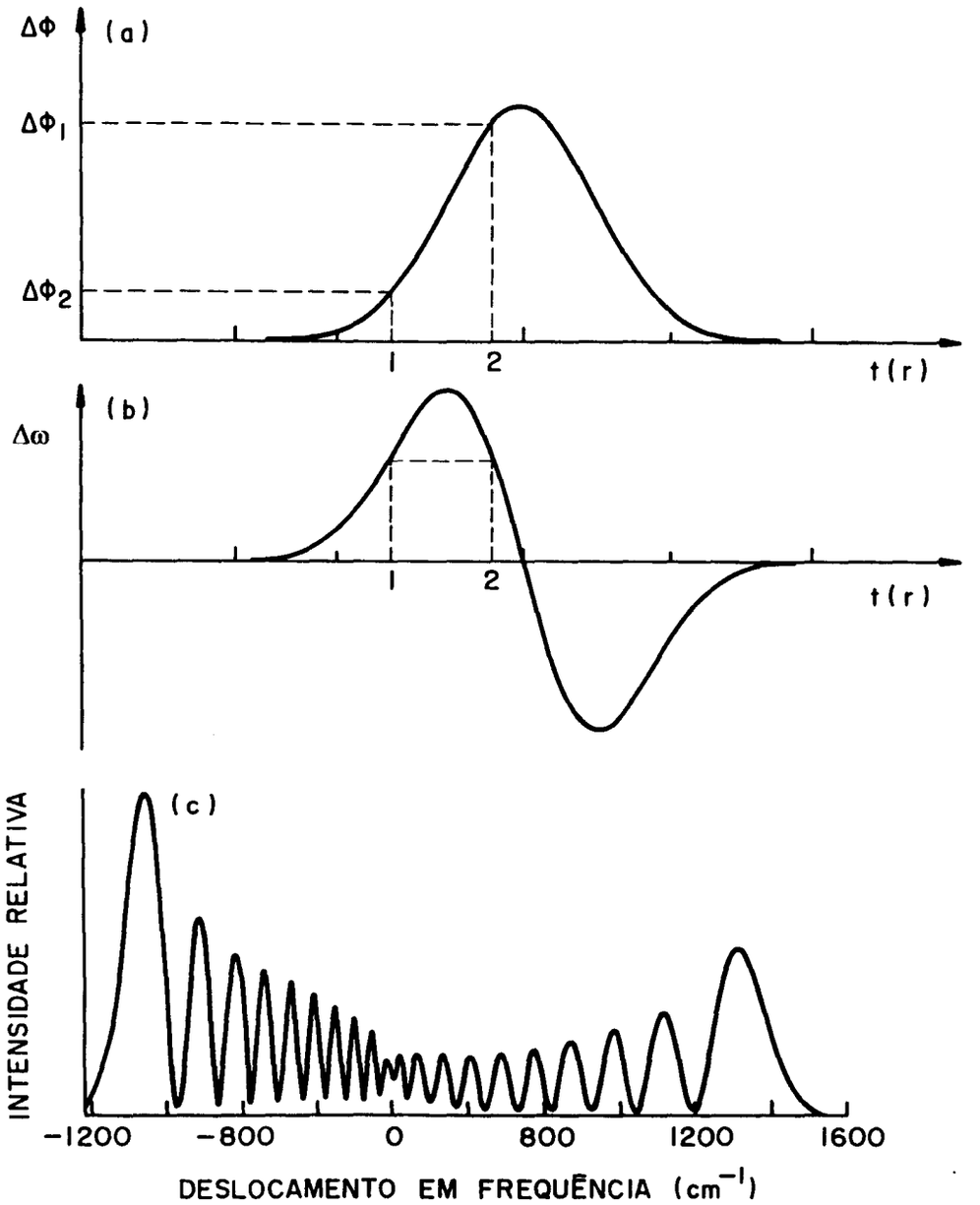

Figura 3.1 Efeito da Modulação de Fase Temporal (Espacial). (a) Perfil de fase *versus* tempo para um pulso Guassiano (considerando a resposta do meio instantânea). (b) Variação de frequência intantânea do pulso $\Delta\omega = \partial\Delta\phi/\partial t$. Para dois instantes 1 e 2 temos o mesmo valor de $\Delta\omega$ porém o valor da fase é diferente. (c) Espectro de um pulso auto-modulado. A figura também serve para explicar o efeito da modulação espacial de fase. Neste caso em (a) temos um perfil espacial transversal de fase $\Delta\phi(r)$ em função da posição r.

A auto-modulação de fase espacial no perfil transversal de um feixe também é possível e introduz uma auto-focalização (ou auto-defocalização) se o meio é suficientemente longo. Num meio fino, embora com um maior grau de dificuldade, estes efeitos ainda podem ocorrer e são semelhantes a auto-modulação temporal de fase. Semelhantemente ao que ocorre no caso da auto-modulação de fase, para um feixe com perfil Gaussiano, a variação transversal de fase produz um espectro que exibe picos e vales resultantes das interferências construtivas e destrutivas

Para analisar a mudança no perfil espacial de um feixe óptico durante sua propagação consideremos um meio Kerr isotrópico e de resposta instantânea. A equação de onda que descreve a propagação de um campo elétrico neste meio tem a forma [3.1]:

$$\nabla^2 E = \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\left[(n_o + \Delta n)^2 E\right] \tag{3.3}$$

Considerando que o campo tem a forma:

$$E(r,t) = \mathscr{E}(r)\exp i(kz - \omega t) \tag{3.4}$$

na condição SVEA (Slowly Varying Envelope Aproximation) i.e.,

$$|k^2\mathscr{E}| > \left|k\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial z}\right| > \left|\frac{\partial^2\mathscr{E}}{\partial z^2}\right|, \tag{3.5}$$

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

a Eq.(3.3) adquire a forma:

$$i\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial z}=\frac{1}{2k}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\mathscr{E}-\frac{kn_2}{n_o}|\mathscr{E}|^2\mathscr{E} \tag{3.6}$$

A analogia formal entre as variáveis tempo e espaço é evidente ao compararmos as equações (3.1) e (3.6). A Tabela 3.1 abaixo ilustra tal analogia.

Tabela 3.1 – Comparação entre as grandezas temporais e espaciais da auto-modulação de fase e a da auto-modulação transversal espacial.

Domínio Temporal	Domínio Espacial
direção de propagação z variável independente: tempo t	direção de propagação z variável independente: posição transversal x e y
envoltória temporal $\mathscr{E}(t) \propto exp(-t^2/2t_o^2)$	perfil espacial $\mathscr{E}(x) \propto exp(-x^2/2\omega_o^2)$
dispersão compressão alargamento	difração focalização defocalização
auto-modulação de fase	auto-focalização auto-defocalização

Na seção 3.5 voltaremos a falar da auto-modulação transversal de fase ao determinarmos o perfil de um feixe Gaussiano após o mesmo atravessar um meio não-linear fino.

3.3 PROPAGAÇÃO DE UM FEIXE GAUSSIANO NUM MEIO HOMOGÊNEO

Num meio homogêneo, a propagação de um feixe Gaussiano no modo TEM_{00} é dada por uma distribuição radialmente simétrica cujo campo elétrico varia conforme [3.3]:

$$E(r,z) = E_o \frac{\omega_o}{\omega(z)} exp\left\{-i\left[kz - arctan\left(\frac{z}{z_o}\right)\right]\right\}$$

$$X \left\{-r^2\left[\frac{1}{\omega^2(z)} + \frac{ik}{2R(z)}\right]\right\} \tag{3.7}$$

as equações que descrevem o raio do feixe Gaussiano e o raio de curvatura da frente de onda são, respectivamente, $\omega^2 = \omega_o^2 (1 + z^2/z_o^2)$ e $R = z(1 + z_o^2 / z^2)$. O parâmetro ω_o representa o raio do feixe em $z=0$ e $k=2\pi/\lambda$ (λ é o comprimento de onda da radiação). A combinação dos parâmetros ω_o e k define o intervalo de Rayleigh, $z_o = k\omega_o^2/\lambda$. E_o representa o campo elétrico no foco.

3.4 A INTEGRAL DE DIFRAÇÃO DE FRESNEL-KIRCHHOFF

Ao atravessar uma fenda de dimensões comparáveis ao comprimento de onda da radiação eletromagnética, a luz não obedece às leis da óptica geométrica, sendo desviada sem modificar o índice de refração do meio. O princípio de Huygens, segundo o qual no processo de propagação, de cada ponto da frente de onda novas ondas são emanadas, explica qualitativamente este fenômeno. A abordagem quantitativa precisa deste fenômeno é efetuada através da integral de Kirchhoff e a escolha da onda incidente como esférica permite reescrever a fórmula de Kirchhoff numa forma mais adequada para resolver os problemas de difração. Neste caso, o resultado obtido, chamado integral de difração de Fresnel-Kirchhoff estabelece que o campo elétrico num ponto (x_1, y_1, z_1) em termos do campo incidente em (x_o, y_o, 0) é dado por (ver Fig.3.2) [3.4]:

$$E(x_1,y_1) = \frac{i}{\lambda}\iint_S E(x_o,y_o)\frac{e^{-ikr_{01}}}{r_{01}} \times \left(\frac{\cos\alpha + \cos\beta}{2}\right)dx_o dy_o \qquad (3.8)$$

onde a origem está localizada no plano da abertura, com (x_o, y_o, 0) representando as coordenadas de qualquer ponto neste plano e (x_1, y_1, z_1) indicando as coordenadas de qualquer ponto no plano de observação. A distância entre (x_1, y_1, z_1) e (x_o, y_o, 0) é denotada por r_{01} e $z_1 = Z$.

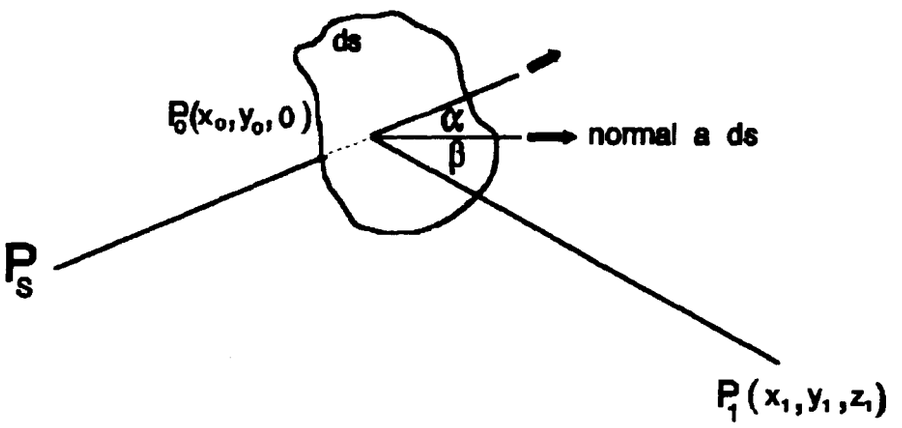

Figura 3.2 Geometria para o cálculo da integral de difração de Fresnel-Kirchhoff. P_s indica a fonte, P_0 está localizado no plano da abertura e P_1 no plano de observação.

A integral (3.8) pode ser simplificada se as seguintes aproximações forem consideradas:

- as distâncias da fonte de luz e do plano de observação são muito maiores do que a dimensão linear máxima da abertura possibilitando a substituição de $1/r_{01}$ por $1/Z$ (ver Fig.3.3) e,

– a fonte está centralmente localizada em relação à abertura e os raios são para-axiais, o que acarreta: $\cos\alpha \approx \cos\beta \approx 1$.

É crucial ressaltar que na exponencial r_{01} não pode ser aproximado por Z pois desde que para a luz visível $k \sim 10^5 cm^{-1}$ isto geraria erros maiores do que 2π na fase. Tais aproximações resultam em:

$$E(x_1,y_1) = \frac{i}{\lambda Z}\iint_S e^{-ikr_{01}} E(x_0,y_0)\,dx_0\,dy_0 \tag{3.9}$$

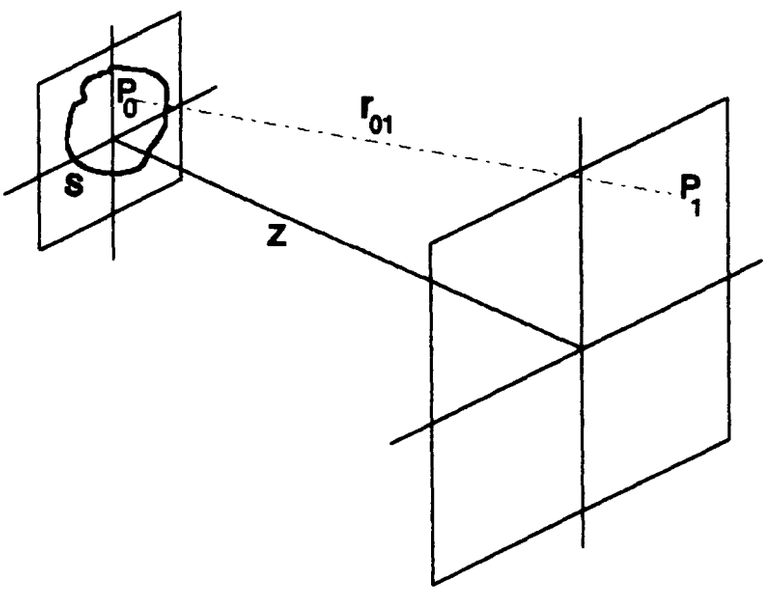

Figura 3.3 Geometria para o cálculo da difração de Fresnel-Kirchhoff no caso onde a fonte está centralmente localizada e $r_{01} \approx Z$. r_{01} indica a distância entre um ponto no plano da abertura e um ponto no plano de observação e Z é a separação entre tais planos.

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

A Eq.(3.9) pode ser interpretada como a forma matemática do *Princípio de Huygens*. A despeito de sua aparente simplicidade, há apenas um limitado número de casos para os quais a integração pode ser realizada e mesmos nestes casos o cálculo da integral pode ser muito complicado para ser prático. Uma aproximação adicional é então necessária.

Na região onde $(x_o - x_1)^2 + (y_o - y_1)^2 \ll Z^2$, a seguinte expansão binomial é aplicável:

$$r_{01} = \sqrt{Z^2 + (x_o - x_1)^2 + (y_o - y_1)^2} = Z\sqrt{1 + \frac{(x_o - x_1)^2 + (y_o - y_1)^2}{Z^2}} \qquad (3.10)$$

Lembrando que se $x^2 \leq 1$ então $(1+x^2) = 1 + x/2 + x^2/8 + \ldots$, segue:

$$r_{01} = Z + \frac{(x_o - x_1)^2 + (y_o - y_1)^2}{2Z} - \frac{[(x_o - x_1)^2 + (y_o - y_1)^2]^2}{8Z^3} + \ldots \qquad (3.11)$$

logo,

$$r_{01} \approx Z + \frac{x_1^2 + y_1^2}{2Z} - \frac{x_1 x_o + y_1 y_o}{Z} + \frac{x_o^2 + y_o^2}{2Z} \qquad (3.12)$$

A região onde os três primeiros termos de (3.12) estão incluídos é chamada de região de campo distante ou região de Fraunhofer. A região onde

os quatro primeiros termos estão incluídos é chamada de região de campo próximo ou região de Fresnel. Na região muito próxima da abertura nenhuma destas aproximações é válida pois o uso da expansão não é mais justificado.

É o valor do quarto termo na Eq.(3.12) que determina qual aproximação – de Fresnel ou de Fraunhofer – deve ser usada. Esta determinação é realizada conforme o valor de $k(x_o^2 + y_o^2)/2Z$ é maior (Fresnel) ou menor (Fraunhofer) do que $\pi/2$ [3.5]. Por exemplo, para uma abertura quadrada de lado D, $k(x_o^2 + y_o^2)/2Z = \pi/2$ quando $Z = D^2/\lambda$. Tal valor de Z é muitas vezes usado como critério para distinguir a região de Fresnel da região de Fraunhofer. A distância Z para atingir a região de Fraunhofer é muito grande, p.ex., para $D = 6mm$ e $\lambda = 600nm$, o valor de Z é igual a $60m$. É possível, contudo, obter o padrão de Fraunhofer na região de Fresnel através do uso de uma lente convergente que tem o efeito de cancelar o quarto termo da equação (3.12).

Daqui em diante nos confinaremos na região de Fresnel, isto implica em escrever

$$E(x_1,y_1) = \frac{i}{\lambda Z} exp - ik\left[Z + \left(\frac{x_1^2 + y_1^2}{2Z}\right)\right]$$

$$X \iint_S exp - \left[ik\left(\frac{2x_1x_o + 2y_1y_o - x_o^2 - y_o^2}{2Z}\right)\right] E(x_o,y_o)\,dx_o\,dy_o \qquad (3.13)$$

Para investigar a difração produzida por um feixe Gaussiano é conveniente, dada a simetria cilíndrica do feixe, o uso de coordenadas polares.

Sejam (r , ψ) e (R_1 , ϕ) as coordenadas dos pontos nos planos da abertura e de observação, respectivamente:

$$x_o = r\cos\psi \qquad x_1 = R_1\cos\phi$$
$$y_o = r\,sen\,\psi \qquad y_1 = R_1 sen\phi \tag{3.14}$$

Substituindo (3.14) em (3.13) e observando que a função de Bessel de ordem zero, J_o , pode ser definida como:

$$J_o(u) = \frac{1}{2\pi}\int_o^{2\pi} e^{iu\cos v}dv \tag{3.15}$$

resulta:

$$E(R_1,\phi) = \frac{i}{\lambda Z}exp\left[-ik\left(Z+\frac{R_1^2}{2Z}\right)\right]\int_o^a exp\left(-\frac{ikr^2}{2Z}\right)$$
$$X\ E(r,\psi)J_o\left(\frac{kR_1r}{Z}\right)rdr \tag{3.16}$$

A suposição que o feixe tem perfil Gaussiano implica:

$$E(R_1,\phi) \propto \frac{i}{\lambda Z}\frac{\omega_o}{\omega}E_o$$

$$X \int_0^a exp\left[-ik\left(\frac{1}{2Z}+\frac{1}{2R_1}\right)r^2\right]exp\left(-\frac{r^2}{\omega^2}\right)J_o\left(\frac{kR_1r}{Z}\right)rdr \tag{3.17}$$

que é fórmula da difração de Fresnel-Kirchhoff de um feixe Gaussiano numa abertura de raio a.

3.5 A AUTO-MODULAÇÃO TRANSVERSAL DE FASE

Ao se propagar através de um meio não-linear espessura L, um feixe Gaussiano induz um deslocamento de fase ϕ_{NL}, devido a variação transversal no índice de refração $\Delta n(r)$. O deslocamento de fase citado pode ser determinado por:

$$\phi_{NL} = k\int_o^L \Delta n(r,z)\,dz \tag{3.18}$$

Esta modulação transversal de fase resulta no aparecimento de anéis no padrão da luz transmitida quando $\Delta\phi_o \sim 2\pi$ (ou $\Delta\phi_o \rangle 2\pi$), sendo o número

destes aproximadamente igual a $\Delta\phi_o/2\pi$ ($\Delta\phi_o$ é o valor máximo de $\phi_{NL}(r)$). A interferência dos vários raios com diferentes fases que constituem o feixe é a responsável pelo aparecimento destes anéis [3.6].

Embora não usualmente considerada, a difração associada à obstáculos transparentes também é possível e podemos empregar a integral de difração de Fresnel-Kirchhoff para investigar a propagação de um feixe luminoso após sua passagem por um meio fino cujo índice de refração depende da posição, $n = n(x_o, y_o)$, p.ex., um meio não-linear onde $n = n_o + n_2 I(x_o, y_o)$.

A integral de difração de Fresnel-Kirchhoff, embora determine o valor da amplitude complexa do campo, $E(R_1, \phi)$, a uma distância Z de onde conhecemos o campo $E(r, \psi)$, não considera nenhum efeito não-linear. O emprego desta expressão para determinar o padrão de intensidade transmitido por um meio onde $n=n(r)$ está vinculado à inclusão do deslocamento de fase ϕ_{NL} no termo da fase de (3.17) e à mudança no limite superior da integral ($a \Rightarrow \infty$) em virtude do perfil Gaussiano do feixe. O campo elétrico $E(\phi_{NL}, R_1, Z)$ no plano de observação a uma distância Z do material é então dado por:

$$E(\phi_{NL}, R_1, Z) \propto \frac{i}{\lambda Z}\frac{\omega_o}{\omega}E_o \int_0^{\infty} J_o\left(\frac{kR_1 r}{Z}\right) r dr \tag{3.19}$$

$$X \; exp\left[-i(\phi_L + \phi_{NL}) - \left(\frac{r^2}{\omega^2}\right)\right]$$

com

$$\phi_L = \frac{k}{2}\left(\frac{1}{Z} + \frac{1}{R}\right) r^2 \tag{3.20}$$

e,

$$\phi_{NL} = kL_{eff}\Delta n(r) \tag{3.21}$$

Na equação cima, a substituição de L por $L_{eff}=(1-e^{-\alpha L})/\alpha$ tem o propósito de levar em conta a absorção linear do meio.

Se o meio for um absorvedor saturável com intensidade de saturação I_s, temos de acordo com (2.50) que a variação induzida no índice de refração é escrita em termos da intensidade como:

$$\Delta n(r) = \frac{n_2 I(r)}{1 + I(r)/I_s} \tag{3.22}$$

observando que $I(r)=I_o\ exp(-2r^2/\omega^2)$ segue:

$$\phi_{NL} = kL_{eff}\frac{n_2 I_o e^{-2r^2/\omega^2}}{1 + (I_o/I_s)e^{-2r^2/\omega^2}} \tag{3.23}$$

A transformação $y=r/\omega$ [3.7] possibilita reescrever (3.19) como:

$$E(\phi_{NL}, R_1, Z) \propto \frac{i}{\lambda Z}\frac{\omega_o}{\omega}E_o \int_0^\infty J_o(\Theta y) r dr \tag{3.24}$$

$$X\ exp\left\{-i\left[C_a(y)e^{-2y^2}+C_b y^2\right]-y^2\right\}$$

onde

$$C_a = kL_{eff}\frac{n_2 I_o}{1+I_o/I_s e^{-2y^2}} \quad , \tag{3.25}$$

$$C_b = \frac{k\omega^2}{2}\left(\frac{1}{Z}+\frac{1}{R}\right) \quad , \tag{3.26}$$

$$\Theta = \frac{k\omega}{Z}R_1 \quad . \tag{3.27}$$

A Eq.(3.24) será retomada na seção 4.6 quando tratarmos da aplicação da técnica de varredura z a meios absorvedores saturáveis.

Catunda [3.6] mediu o padrão de intensidade de um feixe de laser de Argônio após sua passagem através de cristais de $GdAlO_3:Cr^{3+}$ e $Al_2O_3:Cr^{3+}$ e observou a formação de anéis espaciais numa evidência da auto-modulação transversal de fase. O problema da auto-modulação transversal de fase foi também estudado num meio térmico não-linear [3.8] e num filme não-linear fino [3.7]. A diferença fundamental entre o trabalho de Catunda [3.6] e os outros acima citados está ligada a sua necessidade de considerar o efeito da saturação do índice de refração não-linear no formalismo da integral de difração de Fresnel-Kirchhoff.

No próximo capítulo utilizaremos a integral de difração de Fresnel-Kirchhoff - que em virtude da simetria cilíndrica torna-se uma transformada de Hankel de ordem zero de 1ª espécie [3.5] - para substituir parte do formalismo utilizado pela técnica de varredura z convencional. Acreditamos ser esta a primeira vez que tal modificação teórica na técnica de varredura z é considerada. Isto propociona a ampliação dos limites de aplicação da técnica desde que efeitos tais como saturação ou térmico agora podem ser incluídos no formalismo. Além disso, a eliminação do termo da fase não-linear da integral permite a reprodução dos resultados obtidos pelo formalismo convencional da varredura z.

3.6 REFERÊNCIAS

1. Cid B. de Araújo, *"Óptica Não-linear"*, IV Escola de Verão Jorge André Swieca, UNICAMP (1994).
2. Y. R. Shen, *"Principles of Nonlinear Optics"*, John Wiley & Sons (1984).
3. A. Yariv, *"Quantum Electronics"*, John Wiley & Sons, 2nd edition (1975).
4. Miles V. Klein, *"Optics"*, John Wiley & Sons (1970).
5. Keigo Iizuka, *"Engineering Optics"*, edited by T. Tamir, Springer Series in Optical Sciences, vol. 35, 2nd edition, Springer-Verlag (1983).
6. T. Catunda and L. A. Cury, J. Opt. Soc. Am. **B7**, 1445 (1990).
7. I. C. Khoo, J. Y. Hou, T. H. Lin, P. Y. Yan, R. R. Michael and G. C. Finn, J. Opt. Soc. Am. **B4**, 886, (1987).
8. F. W. Dabby, T. K. Gustafson, J. R. Whinnery, Y. Kohanzadeh and P. L. Kelley, Appl. Phys. Lett. **6**, 362 (1970).

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

CAPÍTULO IV

A TÉCNICA DE VARREDURA Z

4.1 INTRODUÇÃO

O índice de refração de um material pode ser medido através de diferentes técnicas. As técnicas existentes até meados de 1989 quando sensíveis – interferometria não-linear [4.1], mistura degenerada de quatro ondas [4.2] e mistura quese degenerada de três ondas [4.3] – exigem um aparato experimental complexo e, quando simples no arranjo experimental – rotação elipsiodal [4.4] e medida da distorção do feixe [4.5] – não são suficientemente sensíveis ou requerem uma detalhada análise da propagação da onda no interior da amostra.

Em 1889 Sheik-Bahae *et al.* [4.6] desenvolveram um método para determinar o sinal e a magnitude do índice de refração não-linear de materiais ópticos. Denominado de Varredura Z ("*Z-scan*"), o método que alia simplicidade experimental a alta sensibilidade, está baseado na distorção espacial do feixe e possui como uma de suas principais características a capacidade de poder estimar o índice de refração não-linear através de uma relação linear simples entre a variação observada na transmitância e a distorção de fase induzida, sem a necessidade de um ajuste teórico detalhado dos dados experimentais.

A quantidade medida num experimento de varredura z é a potência transmitida através de uma abertura de raio r_a quando um feixe Gaussiano atravessa um meio não-linear que se move ao longo do seu eixo de propagação. O resultado da medida é expresso pela transmitância normalizada, definida como a razão entre as potências transmitidas quando a amostra está numa posição z e quando a amostra está longe do foco. Numa posição distante do foco, o efeito induzido pelo feixe é predominantemente linear. A divisão das potências busca eliminar a componente linear da medida.

Nas seções 4.2 e 4.3 apresentaremos uma descrição detalhada do método. As modificações experimentais posteriormente introduzidas no mesmo visando aperfeiçoá-lo e adaptá-lo às diferentes situações e materiais serão comentadas na

seção 4.4. A teoria original da técnica de varredura z não prevê o seu emprego em meios absorvedores saturáveis. O emprego da integral de difração de Fresnel-Kirchhoff, na seção 4.5, como parte do formalismo varredura z pretende contornar este problema.

4.2 A TÉCNICA DE VARREDURA Z

Consideremos um meio tipo Kerr com índice de refração não-linear negativo e espessura menor do que o comprimento de difração do feixe (meio fino) colocado inicialmente numa posição distante aquém do foco (-*z*) de uma lente (Fig 4.1).

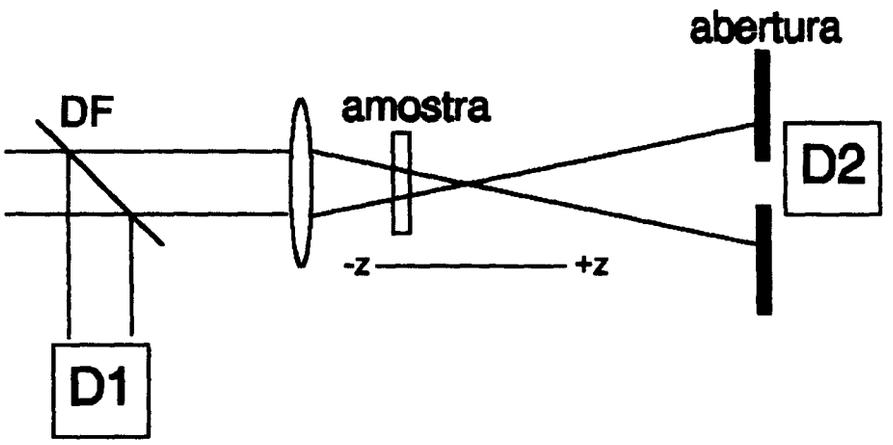

Figura 4.1 Arranjo experimental da varredura z. DF = Divisor de Feixe, (D1,D2)= Detectores.

Na situação acima exposta, inicialmente a irradiância do feixe é baixa e uma refração não-linear desprezível ocorre; por conseguinte, a transmitância ($D2/D1$) permanece relativamente constante enquanto a amostra se move nesta região em direção ao foco. Quando a mostra se aproxima do foco, o efeito lente produz a auto-focalização do feixe que o estreitará na abertura resultando num aumento da transmitância. Continuando a varredura z, quando a amostra passa para o lado de z positivo, o efeito lente agora defocalizará o feixe provocando um alargamento do mesmo na abertura e um consequente decréscimo na transmitância. A varredura é completada quando a amostra é movida para longe do foco tal que a transmitância torna-se constante pois a irradiância é novamente baixa.

Em cada estágio da medida, o detector D2 mede as flutuações do laser e os efeitos linear e não-linear produzidos pelo meio. O detector D1 monitora apenas as flutuações do laser. A divisão $D2/D1$ elimina as flutuações do laser.

A assinatura característica de uma varredura z de um material com $n_2 \langle 0$, exibida na Fig.(4.2), apresenta um máximo de transmitância (pico) seguido por um mínimo (vale). Uma configuração oposta é observada se $n_2 \rangle 0$. Deve ser observado que ativemo-nos na análise acima apenas a materiais com não-linearidades puramente refrativas i.e., nenhuma não-linearidade do tipo absorção de multi-fótons ou saturação da absorção estavam presentes. Qualitativamente, a absorção de multi-fótons suprime o pico e aumenta o vale enquanto que a saturação da absorção produz o efeito oposto.

A sensibilidade de um experimento de varredura z é inteiramente devida à abertura colocada na frente do detector e a remoção da mesma elimina completamente o efeito. Contudo, a medida ainda será sensível à absorção não-linear e, em consequência disto o coeficiente de absorção não-linear pode ser extraído de tal experimento sem a abertura.

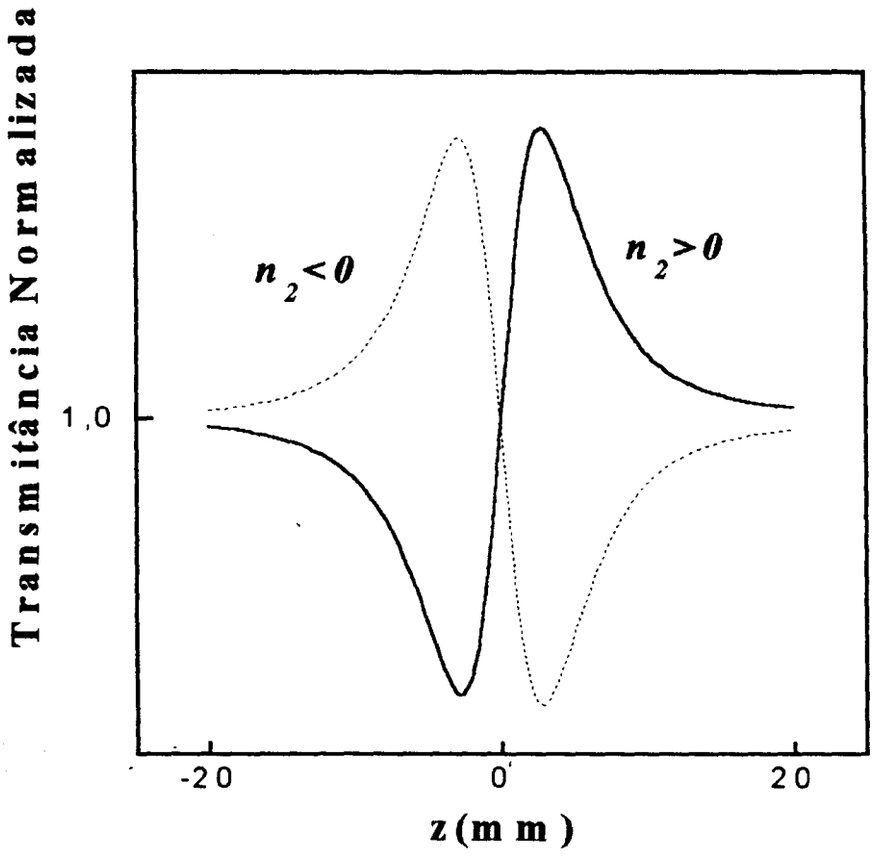

Figura 4.2 Simulações teóricas baseadas no formalismo convencional da varredura z [4.6-7] com $n_2\langle 0$ e $n_2\rangle 0$ para meios que não exibem absorção não-linear. $S=0,5$.

4.3 REFRAÇÃO NÃO-LINEAR

Seja um material de espessura L, cujo índice de refração é dado por

$$n = n_o + \frac{n_2}{2}|E_{esu}|^2 = n_o + \gamma I \tag{4.1}$$

onde n_o é o índice de refração linear, E_{esu} é o valor de pico do campo elétrico em unidades esu, I indica a irradiância na amostra em W/m^2, n_2 em esu e γ em m^2/W indicam nos dois sistemas de unidades o índice não-linear. A fórmula de conversão é: $n_2\ (esu)=(cn_o/40\pi)\gamma(m^2/W)$, sendo $c(m/s)$ a velocidade da luz no vácuo. Supondo um feixe Gaussiano operando no modo TEM_{00} deslocando-se na direção $+z$ podemos escrever

$$E(z,r,t) = E_o \frac{\omega_o}{\omega(z)} exp\left[-\frac{r^2}{\omega^2(z)} - \frac{ikr^2}{2R(z)}\right] e^{-i\phi(z,t)} \tag{4.2}$$

onde o termo $e^{-i\phi(z,t)}$ contém todas as variações de fase radialmente uniformes. Os demais parâmetros da Eq.(4.2) já foram previamente definidos na seção 3.3. A condição $L \langle z_o$ é suficiente para garantir a aplicabilidade do método o qual é governado no regime SVEA (ver Apêndice B) por:

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha(I)I \tag{4.3}$$

$$\frac{d\Delta\phi}{dz'} = \Delta n(I)I \tag{4.4}$$

onde $\alpha(I)$ inclui as absorções linear e não-linear e z' é a coordenada de propagação dentro da amostra. O sistema (4.3-4) determina a seguinte variação de fase introduzida pelo meio:

$$\Delta\phi(z,r,t) = \Delta\phi_o(z,t)\exp\left(-\frac{2r^2}{\omega^2(z)}\right) \tag{4.5}$$

onde

$$\Delta\phi_o(z,t) = \frac{\Delta\Phi_o(t)}{1+z^2/z_o^2} \tag{4.6}$$

e

$$\Delta\Phi_o(t) = k\gamma I_o(t)L_{eff} \tag{4.7}$$

com α representando a absorção linear do meio e $I_o(t)$ é a irradiância no foco $(z=r=0)$.

O campo elétrico complexo na saída da amostra é então expresso por

$$E_e(z,r,t) = E(z,r,t)e^{-\alpha L}e^{i\Delta\phi(z,r,t)} \ . \tag{4.8}$$

O primeiro passo para a obtenção do campo na abertura será a utilizacão do método da decomposição Gaussiana (MDG) [4.8] segundo o qual, E_e será decomposto numa soma de feixes Gaussianos através de uma expansão em série de Taylor da fase não-linear, i.e.,

$$e^{i\Delta\phi(z,r,t)} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\phi_o(z,t)]^m}{m!} e^{-2mr^2/\omega^2(z)} \quad , \tag{4.9}$$

Podemos em seguida calcular o campo na abertura E_a considerando as propagações isoladas de cada campo até a abertura, onde serão recombinadas para reconstituir o feixe conforme o procedimento que segue.

No planos 1 e 2 da Fig.(4.3), de acordo com Kogelnik [4.9], temos respectivamente:

$$\frac{1}{q_1} = \frac{1}{R} - \frac{i\lambda}{\pi\omega_{mo}^2} \tag{4.10}$$

$$\frac{1}{q_2} = \frac{1}{R_m} - \frac{i\lambda}{\pi\omega_m^2} \tag{4.11}$$

A lei ABCD estabelece:

$$q_2 = q_1 + d \tag{4.12}$$

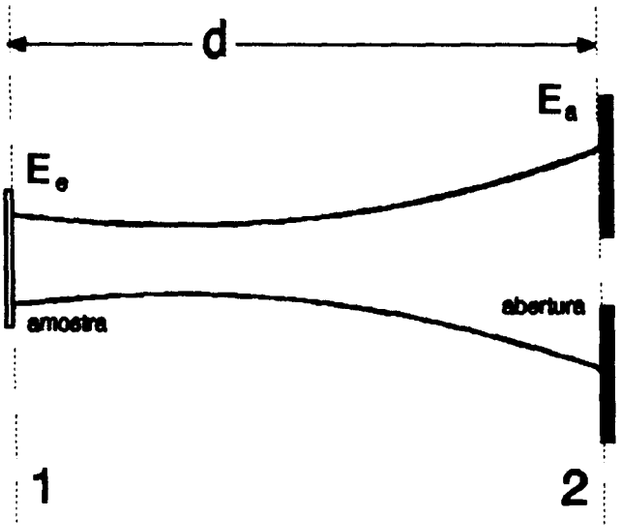

Figura 4.3 Propagação de um feixe Gaussiano do plano 1, na saída do cristal, até o plano 2, na abertura. E_e e E_a representam, respectivamente, os campos elétricos nos planos 1 e 2.

Substituindo (4.10-11) em (4.12) e analisando separadamente as partes real e imaginária da equação obtida, é simples demonstrar que o campo na abertura vale:

$$E_a(r,t)=E(z,r=0,t)\,e^{-\alpha L/2}\sum_{m=0}^{\infty}\frac{\left[i\Delta\phi_o(z,t)\right]^m}{m!}\frac{\omega_{mo}}{\omega_m} \tag{4.13}$$

$$X\ exp\left[-\frac{r^2}{\omega_m^2}-\frac{ikr^2}{2R_m}+i\theta_m\right]$$

onde d é a distância da amostra até a abertura,

$$g=1+\frac{d}{R(z)} \tag{4.14}$$

$$\omega_{mo}^2=\frac{\omega^2(z)}{2m+1} \tag{4.15}$$

$$d_m=\frac{k\omega_{mo}^2}{2} \tag{4.16}$$

$$\omega_m^2=\omega_{mo}^2\left[g^2+\frac{d^2}{d_m^2}\right] \tag{4.17}$$

$$R_m = d\left[1 - \frac{g}{g^2 + d^2/d_m^2}\right] \tag{4.18}$$

e,

$$\theta_m = arctan\left[\frac{d/d_m}{g}\right] \tag{4.19}$$

A transmitância normalizada da varredura z é definida como

$$T(z) = \frac{\int_o^{r_a} |E_a(\Delta\Phi_o, z, r, t)|^2 r\,dr}{S\int_o^{\infty} |E_a(0, z, r, t)|^2 r\,dr} \tag{4.20}$$

onde r_a é o raio da abertura e $S = 1 - exp\,(-2r_a^2 / \omega_a^2)$ é a transmitância linear da abertura para um feixe Gaussiano de raio ω_a. Se a radiação incidente for pulsada, a variação temporal do pulso será obtida efetuando-se separadamente integrações na variável tempo no numerador e no denominador desta equação.

É importante frizar que aumentos no tamanho da abertura diminuem a sensibilidade desde que reduzem as variações em $T(z)$. Tal diminuição é mais marcante no pico, onde o estreitamento do feixe ocorre e resulta numa transmitância de pico que não pode exceder $(1-S)$. O efeito desaparece para uma abertura muito grande ou na ausência de abertura onde $(S=1)$ e, $T(z) = 1$ para todo z e $\Delta\phi$ (se nenhuma absorção não-linear existe).

Para um dado $|\Delta\Phi| \ll 1$, o pico e o vale ocorrem à mesma distância do foco ($\approx 0{,}86\ z_o$). Assim, chamando a distância pico-vale de Z_{pv} temos:

$$Z_{pv} \simeq 1{,}7 z_o \tag{4.21}$$

Outra característica marcante da varredura z está relacionada com a diferença entre a transmitância normalizada do pico e do vale, $\Delta T_{pv} = T_p - T_v$. Para uma não-linearidade puramente refrativa existe uma relação quase linear entre ΔT_{pv} e $\Delta\Phi_o$:

$$\Delta T_{pv} \simeq 0{,}406(1-S)^{0{,}25}|\Delta\Phi_o| \quad para \quad |\Delta\Phi_o| \leq \pi \tag{4.22}$$

Substituindo (4.6-7) na equação acima encontramos:

$$n_2 = \frac{\Delta T_{pv}\lambda\alpha}{0{,}81(1-S)^{0{,}25}\pi I_o(1-e^{-\alpha L})} \tag{4.23}$$

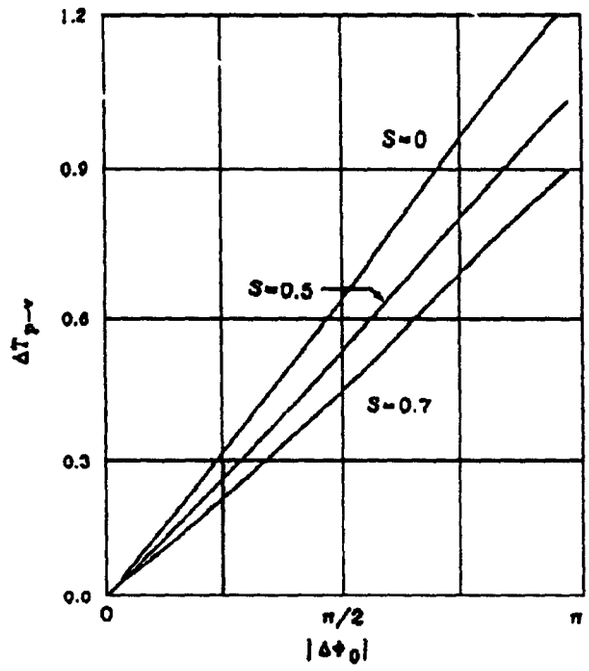

Figura 4.3 ΔT_{pv} versus $\Delta\Phi_0$. A sensibilidade, indicada pela declividade das curvas, decresce com o aumento da transmitância. (Figura extraída da Ref. 4.6).

Mediante a Eq.(4.23) pode-se estimar, com uma precisão de $\pm 2\%$, a parte real do índice de refração não-linear sem a necessidade de efetuar um ajuste teórico detalhado dos dados experimentais, bastando apenas determinar a variação pico-vale da transmitância normalizada medida. A alta sensibilidade da varredura z também é revelada por esta equação pois se a montagem experimental, o sistema de aquisição e a qualidade óptica da amostra forem capazes de resolver mudanças de aproximadamente *1%* na transmitância,

variações de fase correspondentes a menos do que $\lambda/250$ da distorção da frente de onda podem ser medidas.

Os efeitos lineares provenientes das imperfeições superficiais da amostra (p.ex., má qualidade de polimento, não paralelismo das faces, etc.) podem ser reduzidos por intermédio da divisão de uma medida de varredura z com irradiância alta pela medida com irradiância baixa.

Embora a Eq.(4.22) tenha sido obtida baseada numa não-linearidade cúbica do meio, uma análise semelhente pode ser realizada para ordens mais altas de não-linearidades. Para uma não-linearidade de quinta ordem, o pico e vale estão separados $\sim 1,2\ z_o$ e,

$$\Delta T_{pv} = 0,21(1-S)^{0,25}|\Delta \Phi_o| \qquad (4.24)$$

Na próxima seção será discutido como determinar a refração não-linear na presença de absorção não-linear por intermédio da medida separada da absorção numa varredura z sem a abertura.

4.4 ABSORÇÃO NÃO-LINEAR

Transições ressonantes de um ou vários fótons geralmente estão associadas à refração não-linear. Nos materiais que apresentam concomitantemente refração e absorção não-lineares, a absorção não-linear decorrente da absorção de multi-fótons , saturação da absorção de um único fóton, ou absorção dinâmica de portadores livres tem forte implicação nas medidas de refração não-linear. Como frizamos anteriormente, o método da varredura z com a abertura totalmente

IFSC — SEÇÃO ... BIBLIOTECA E ... VAÇÃO

aberta ($S=1$), embora seja insensível à refração não-linear, permite a determinação do coeficiente de absorção não-linear.

Consideremos o caso da absorção de dois fótons onde a susceptibilidade não-linear de terceira ordem é dada por:

$$\chi^{(3)} = \chi_R^{(3)} + i\chi_I^{(3)} = 2n_o^2 e_o c\gamma + i\frac{n_o^2 e_o c^2}{\omega}\beta \tag{4.25}$$

onde β é o coeficiente de absorção de dois fótons. A substituição de $\alpha(I) = \alpha + \beta I$ em (4.3) implica na seguinte expressão para a irradiância na saída da amostra:

$$I_e(z,r,t) = \frac{I(z,r,t)e^{-\alpha L}}{1+q(z,r,t)} \tag{4.26}$$

Se a condição

$$|q(z,r,t)| = |\beta I(z,r,t) L_{eff}| \langle 1 \tag{4.27}$$

for satisfeita, segue de (4.4) e (4.26) que o campo na saída da amostra vale:

$$E_e = E(z,r,t)e^{-\alpha L/2}\sum_{m=0}^{\infty}\frac{q^m}{m!}\left[\prod_{n=0}(ik\gamma/\beta - 1/2 - n + 1)\right] \tag{4.28}$$

O campo na abertura pode ser determinado do mesmo modo que no caso onde $n_2''=0$ e o resultado é novamente representado pela Eq.(4.13), agora modificada pela permuta

$$\frac{[i\Delta\phi_o(z,t)]^m}{m!} \Longrightarrow f_m = \frac{[i\Delta\phi_o(z,t)]^m}{m!} \prod_{n=0} \left[1 + i(2n-1)\frac{\beta}{2k\gamma}\right] \quad (4.29)$$

com $f_o = 1$. A razão $\beta/2k\gamma$ em (4.29) evidencia que as contribuições das partes imaginária e real do índice de refração para o perfil do feixe no campo longínquo e consequentemente para a transmitância da varredura z estão acopladas. Contudo, quando a abertura é removida, a transmitância não é mais sensível à distorção do feixe e é apenas uma função da absorção não-linear. A intensidade total transmitida pode ser obtida pela integração espacial de (4.26) excluindo o processo de propagação no espaço livre.

Integrando radialmente (4.26) obtemos a potência transmitida $P(z,t)$:

$$P(z,t) = P_i(t)\, e^{-\alpha L} \frac{ln[1 + q_o(z,t)]}{q_o(z,t)} \quad (4.30)$$

com

$$P_i(t) = \frac{\pi \omega_o^2 I_o(t)}{2} \quad (4.31)$$

representando a potência no foco (no interior da amostra) e,

$$q_o = \frac{\beta I_o(t)(1-e^{-\alpha L})}{\alpha(1+z^2/z_o^2)} \tag{4.32}$$

Para um pulso com perfil temporal Gaussiano, a Eq.(4.30) pode ser integrada para dar a tansmitância normalizada

$$T(z,S=1) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\, q_o} \int_{-\infty}^{\infty} ln\left[1+q_o(z,0)e^{-r^2}\right] dr \tag{4.33}$$

Quando $|q_o| < 1$, (4.33) pode ser expressa numa forma mais conveniente para a avaliação numérica:

$$T(z,S=1) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\left[-q_0(z,0)\right]^m}{(m+1)^{(3/2)}} \tag{4.34}$$

Retendo apenas os dois primeiros termos da soma da Eq.(4.34) obtemos:

$$T \approx 1 - \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{\beta L_{eff} I_o}{(1 + z^2/z_o^2)} \tag{4.35}$$

No caso de radiação incidente cw, como a que lidaremos neste trabalho, a expressão da transmitância reduzir-se-á a uma expressão bem mais simples:

$$T(z, S = 1) = \frac{P(z)}{P_i(z)} \tag{4.36}$$

Realizada uma varredura z com $S=1$, β será determinado pelo ajuste teórico dos dados experimentais à curva da transmitância normalizada (4.34) (ou (4.35)). Uma outra varredura z realizada com $S<1$ é então usada para calcular o coeficiente γ.

Simulações numéricas demonstram que se $q_o\ (0,0) \leq 1$ e $\beta \leq 2k\gamma$, é possível estimar γ sem um ajuste detalhado dos dados experimentais desde que as medidas com e sem abertura tenham sido realizadas nas mesmas condições. A divisão da curva normalizada com $S<1$ pela correspondente com $S=1$ (ver Fig. 4.4) resulta numa curva de varredura z onde ΔT_{pv} concorda com a do caso com $n_2''=0$ com uma incerteza máxima de 10%.

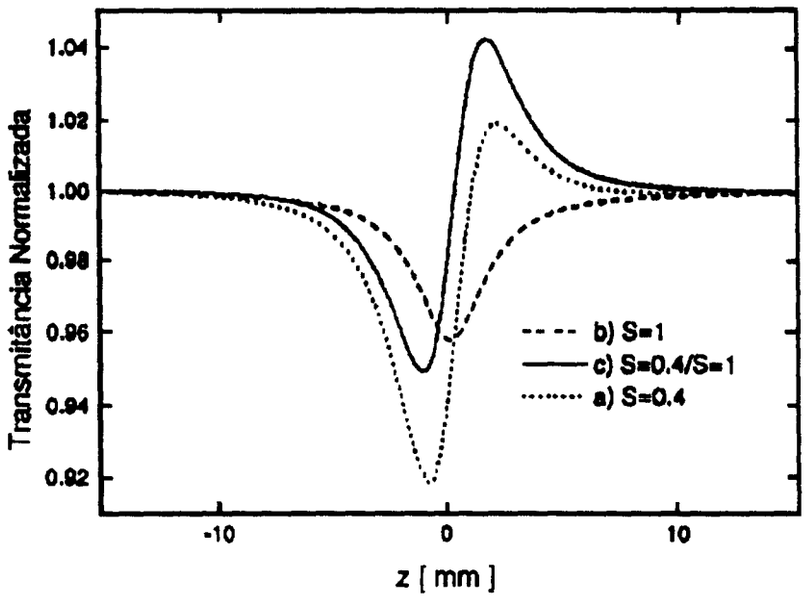

Figura 4.4 Simulação teórica da varredura z para o caso de amostras que apresentam absorção de dois fótons (a) medida com abertura ($S=0,4$), (b) medida sem abertura ($S=1$) e (c) razão entre as curvas (a) e (b). (Figura extraída da referência 4.10).

4.5 EXTENSÕES EXPERIMENTAIS DO MÉTODO DE VARREDURA Z ORIGINAL.

O método de varredura z foi originalmente aplicado nas regiões opticamente transparente e de absorção de dois fótons dos materiais. Extensões com dois comprimentos de onda foram introduzidas para caracterizar a refração não-linear na região absorciva [4.11-12]. Nestes experimentos, que requerem um alinhamento cuidadoso tal que os dois feixes se superponham exatamente no interior da amostra, um feixe forte bombeia o material na região absorciva enquanto que um feixe fraco investiga a não-linearidade óptica não degenerada induzida por modulação cruzada de fase.

No que tange ao aumento da sensibilidade, Hermann [4.13] sugeriu que a introdução de uma lente entre a amostra e o plano de detecção triplicaria a sensibilidade da medida. Contudo, até onde vai o nosso conhecimento, medidas com esta modificação ainda não foram realizadas. Já o uso de um feixe com perfil "*top-hat*" produz um aumento de aproximadamente 2,5 vezes na sensibilidade de uma varredura z em relação à mesma medida efetuada com um feixe Gaussiano [4.14]. Mais recentemente Xia e colaboradores [4.15] demonstraram, usando um laser pulsado com baixa taxa de repetição ($\approx 10Hz$), que a troca da abertura por um disco escuro que bloqueia a maior parte do feixe resulta numa sensibilidade capaz de medir distorções na frente de onda de $\lambda/10^4$ contanto que tal modificação esteja acompanhada por métodos que compensem as flutuações espaciais do perfil do feixe. A semelhança entre o padrão luminoso obtido no plano de detecção com o fino halo de luz de um eclipse solar inspirou a denominação deste método como Varredura Z Eclipsante ("*Eclipsing Z-scan*"). De acordo com Tian *et al.* [4.16] a varredura z eclipsante é mais sensível do que o método de varredura z com o feixe desalinhado em relação à abertura ("*Off-axis Z-scan*").

A capacidade do método de varredura z com duas cores de fazer medidas com resolução temporal de efeitos térmicos consequentes da absorção de um ou dois fótons foi recentemente relatada [4.17]. Como mostraremos no capítulo V, é possível em algumas situações efetuar medidas com resolução temporal empregando apenas um feixe numa montagem experimental bastante simples. Os materiais que investigaremos com tal aparato experimental são absorvedores saturáveis - rubí, alexandrita e aluminato de gadolínio - nos quais a susceptibilidade é alta devido a frequência da radiação incidente estar próxima da ressonância e assim até mesmo um laser cw pode ser utilizado. Isto constitui uma flagrante diferença em relação a todos os experimentes de varredura z até o presente realizados nos quais sistemas lasers pulsados em picosegundo ou nanosegundo, com baixas taxa de repetição ($\sim 10Hz$), foram empregados como fontes de bombeio. A sensibilidade obtida com tal modificação também foi capaz de medir variação de fase correspondente a distorção de $\lambda/940$ da frente de onda, mas a razão sinal/ruído indica a possibilidade de medir distorções tão pequenas quanto $\lambda/10^4$.

4.6 APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE VARREDURA Z A ABSORVEDORES SATURÁVEIS

A teoria convencional da técnica de varredura z não prevê o seu emprego em meios que apresentam propriedades ópticas que saturam com a intensidade da luz incidente, p.ex., absorvedores saturáveis. Quando $I \sim I_s$, a fase do campo elétrico que se propaga no interior da amostra se afasta do seu perfil Gaussiano usual e sofre um achatamento no topo devido a saturação [4.18]. A inclusão do efeito da saturação da absorção nas equações que governam o processo da varredura z não permite, exceto se $I/I_s \ll 1$ [4.19], a determinação de uma solução

analítica para a fase – o que inviabiliza o cálculo do campo elétrico na saída da amostra. Além disso, comportamento da fase no regime de altas intensidades impede o emprego do método da decomposição Gaussiana introduzido por Weaire [4.8] e a teoria desenvolvida por Sheik-Bahae não pode ser aplicada a esta situação experimental. Tal situação ainda não foi investigada pelo método da varredura z e o seu entendimento é importante sempre que a frequência do laser estiver próxima da ressonância, como ocorre nas pesquisas com materiais dopados com cromo, impurezas de terras-raras em diversas matrizes hospedeiras, vidros e polímeros dopados com corantes, silício poroso e amorfo, etc.

Conforme vimos no capítulo anterior, o padrão de difração de um feixe que se propaga num meio não-linear absorvedor saturável pode ser obtido através de uma transformada de Hankel de ordem zero. A consideração do efeito da saturação da fase neste formalismo capacita-o a substituir o método da decomposição Gaussiana da teoria convencional da varredura z em meios que apresentem tal propriedade [4.20].

De acordo com o exposto na seção 3.5, o campo elétrico $E_a(\phi_{NL},R_1,Z)$ na abertura, a uma distância Z de um material não-linear é dado pelas Eqs.(3.24-26). Considerando tal campo na expressão da transmitância normalizada e tomando $z=d-Z$ (d é a distância entre o foco e o plano da abertura e z é a posição da amostra relativa ao foco), temos que a transitância normalizada da teoria alternativa da varredura z será obtida de:

$$T(z)=\frac{\int_0^{r_a}|E_a(\phi_{NL},R_1,z)|^2R_1dR_1}{S\int_0^{\infty}|E_a(0,R_1,z)|^2R_1dR_1} \tag{4.37}$$

onde r_a é o raio e S é transmitância da abertura no regime linear. As figuras (4.5-7) seguintes foram extraídas de simulações teóricas efetuadas usando os formalismos baseados na transformada de Hankel (TH) e no método da decomposição Gaussiana (MDG).

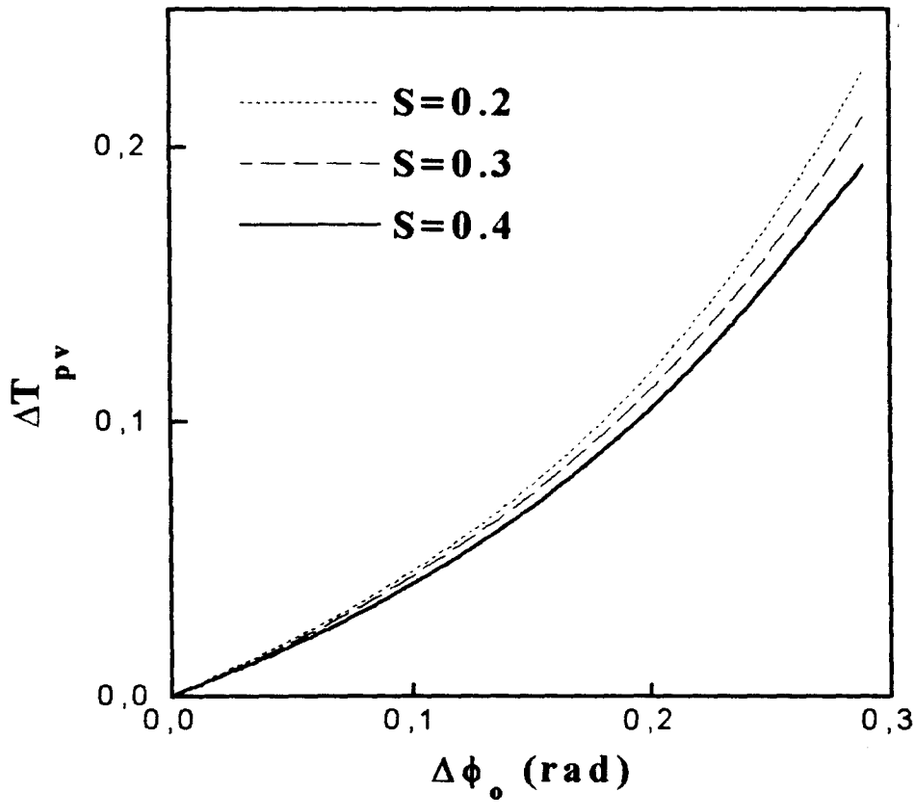

Figura 4.5 Dependência da variação pico-vale da transmitância ΔT_{pv} com o deslocamento máximo de fase $\Delta\phi_o$. As curvas pontilhada, tracejada e sólida foram calculadas $n_2'=1,2\ 10^{-5}cm^2/kW$, $\lambda=514,5nm$, $L_{eff}=0,14cm$, $I_s=1,6kW/cm^2$ e diferentes valores de S usando a teoria baseada na TH (cf Fig.4.3). I_o/I_s varia de 0 até $7,5$. ΔT_{pv} é uma função quase linear de $\Delta\phi_o$ apenas quando $I_o/I_s \ll 1$.

No formalismo baseado na TH, $\Delta\phi_o$ é definido como:

$$\Delta\phi_o = \left(kn_2 L_{eff} I_s\right)\frac{I_o/I_s}{1+I_o/I_s} \quad . \tag{4.38}$$

A Fig.(4.5), que exibe curvas calculadas com o formalismo baseado na TH para vários valores da transmitância linear S, mostra que a sensibilidade de uma medida de varredura z decresce com o aumento do raio da abertura. Porém, diferente da teoria convencional (ver Fig.4.3), a variação pico-vale é uma função quase linear do deslocamento máximo de fase $\Delta\phi_o$ apenas se $(I_o/I_s \ll 1)$. Para os valores usados na simulação isto ocorre quando $I_o/I_s \leq 0,18$.

As figuras seguintes exibem, respectivamente, a dependência da variação pico-vale da transmitância normalizada e da transmitância de pico da absorção não-linear com a intensidade da radiação. No gráfico ΔT_{pv} *versus* I_o (Fig.4.6) observamos que no regime de baixas intensidades $(I_o/I_s \ll 1)$ os resultados obtidos através do formalismo baseado na TH concordam com os obtidos pela teoria convencional, baseada no MDG, isto é uma consequência de $\Delta n(r)$ possuir um perfil Gaussiano neste regime. Para intensidades altas $(I_o \sim I_s)$, os resultados obtidos dos dois formalismos diferem totalmente em virtude do achatamento no topo sofrido por $\Delta n(r)$, produzido pela saturação. É também mostrado que os dois formalismos fornecem os mesmos resultados quando não existe saturação da fase não-linear ϕ_{NL} na TH. Conclusões semelhantes podem também ser tiradas para a absorção não-linear (Fig.4.7) através do gráfico $(T_p\text{-}1)$ *versus* I_o.

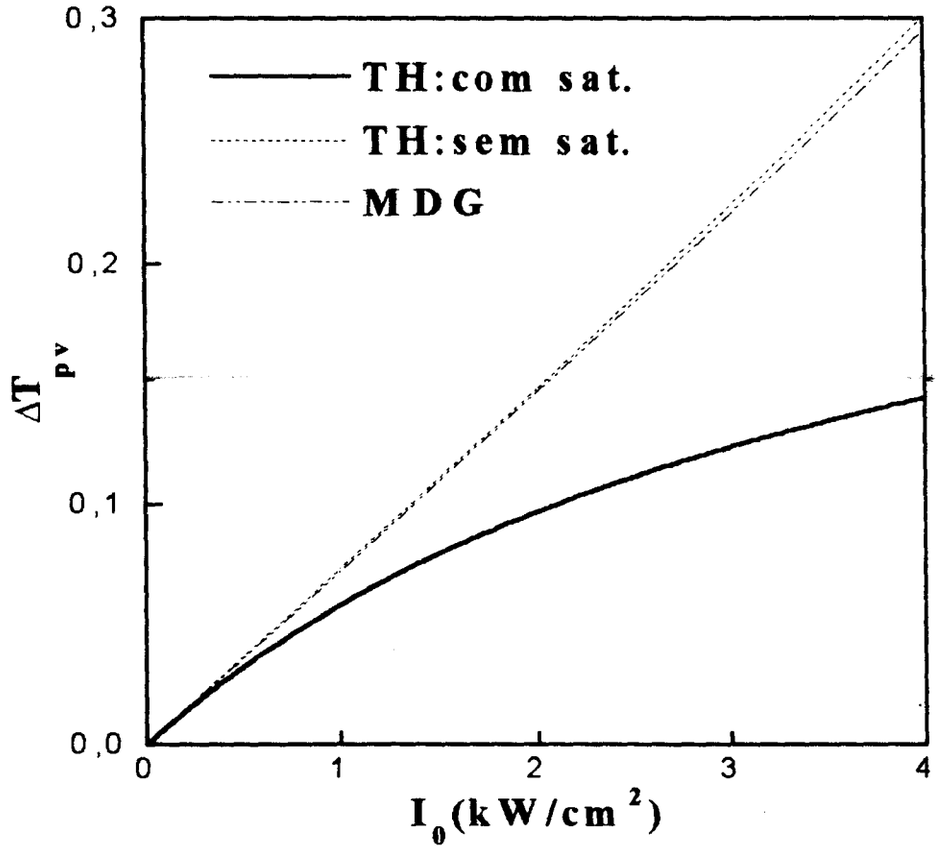

Figura 4.6 Dependência variação pico-vale da transmitância ΔT_{pv} com a intensidade. As curvas sólida e tracejada foram calculadas, respectivamente, com o formalismo baseado na TH com e sem saturação. A curva pontilhada foi calculada com o formalismo do MDG. Parâmetros usados na simulação: $\lambda=514,5nm$, $\omega_o=18\mu m$, $L_{eff}=0,14cm$, $n_2'=1,55 \times 10^{-5}cm^2/kW$, $I_s=1,6kW/cm^2$ e $S=0,3$.

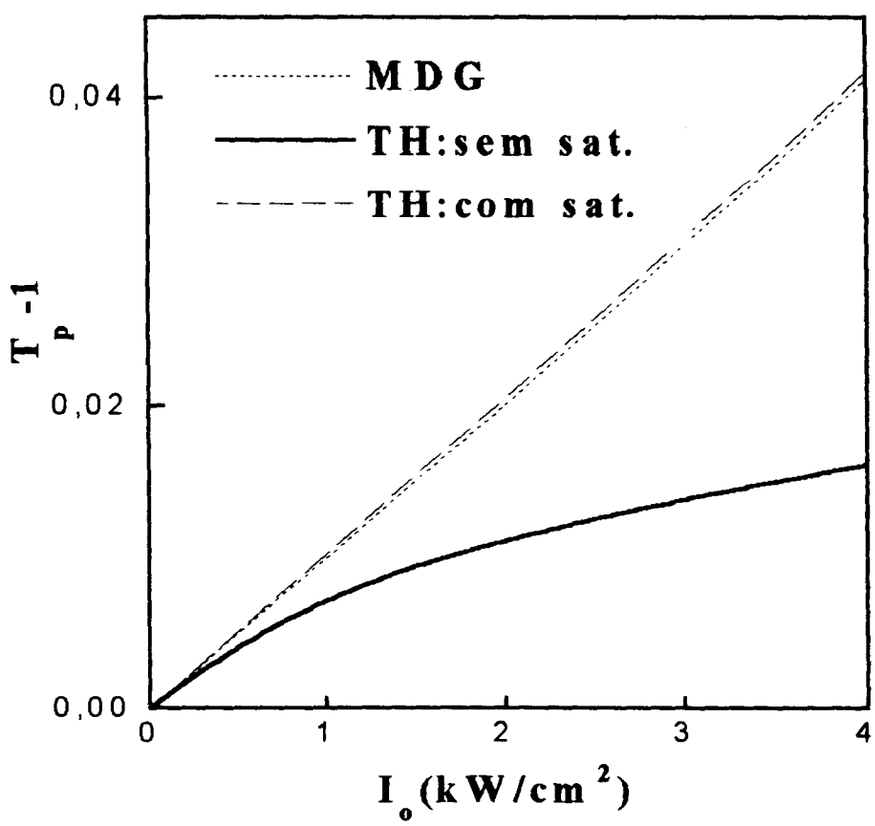

Figura 4.7 Dependência da transmitância de pico da absorção não-linear com a intensidade. As curvas sólida e tracejada foram calculadas, respectivamente, com a teoria baseado na TH com e sem saturação. A curva pontilhada foi calculada com a teoria do MDG. Parâmetros usados na simulação: $\lambda=514,5nm$, $\omega_o=18\mu m$, $L_{eff}=0,14cm$, $I_s=1,6kW/cm^2$, $n_2''=-6,0 \times 10^{-7}cm^2/kW$ e $S=1$.

Podemos concluir das Figs.(4.6-7) que é válida a substituição de parte do formalismo convencional da varredura z, mais especificamente, do método da decomposição Gaussiana, pelo formalismo baseado na transformada de Hankel. A citada permuta fornece uma teoria para a técnica da varredura z que é mais abrangente do que a convencional, permitindo investigar efeitos (eletrônicos) não-lineares em absorvedores saturáveis ou os efeitos produzidos por outros mecanismos, p.ex., térmicos.

No capítulo VI, ao apresentarmos os resultados deste trabalho, voltaremos a comparar as teorias baseadas no MDG e na TH e observaremos a adequabilidade do formalismo alternativo da varredura z para descrever meios absorvedores saturáveis.

4.7 REFERÊNCIAS

1. M. J. Weber, D. Milam and W. L. Smith, Opt. Eng. **17**, 463 (1978).
2. S. R. Friberg and P. W. Smith, IEEE J. Quantum Electron. **QE-23**, 2089 (1987).
3. R. Adair, L. L. Chase and S. A. Payne, J. Opt. Soc. Am. **B4**, 875 (1987).
4. A. Owyoung, IEEE J. Quantum Electron. **QE-9**, 1064 (1973).
5. W. E. Williams, M. J. Soileau and E. W. Van Stryland, Opt. Commun. **50**, 256 (1984).
6. M. Sheik-Bahae, A. A. Said and W. Van Stryland, Opy. Lett. **14**, 955 (1989).
7. M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. Wei, D. J. Hagan and W. Van Stryland, IEEE J. Quantum Electron. **QE-26**, 760 (1990).
8. D. Weaire, B. S. Wherrett, D. A. B. Miller and D. Smith, Opt. Lett. **4**, 331(1979).
9. H. Kogelnik, Appl. Opt. **4**, 1562 (1965).
10. A. S. Duarte, *"Desenvolvimento de um sistema de medição do índice de refração não-linear"*, Tese de Mestrado apresentado ao IFGW, UNICAMP (1992).
11. H. Ma, A. S. L. Gomes, Cid B. de Araújo, Appl. Phys. Lett. **59**, 2666 (1991).
12. M. Sheik-Bahae, J. Wang, R. DeSalvo, D. J. Hagan and W. Van Stryland, Opt. Lett. **17**, 258 (1991).
13. J. A. Hermann and B. Chapple, Appl. Mod. Opt. **38**, 1035 (1991).
14. W. Zhao and Palffy-Muhoray, Appl. Phys. Lett. **63**, 1613 (1993).
15. T. Xia, D. J. Hagan, M. Sheik-Barae and W. Van Stryland, Opt. Lett. **19**, 317 (1994).
16. J. Tian, W. Zang and Zhang, Opt. Commun. **107**, 415 (1994).

17 J. Castillo, V. P. Kozich and Marcano, Opt. Lett. **19**, 171 (1994).

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

19. L. C. Oliveira and S. C. Zílio, Braz. J. Phys. **24**,498 (1994).

20. L. C. Oliveira T. Catunda and S. C. Zílio, "*Saturation effects in Z-scan measurements*", submetido ao Opt. Commun.

CAPÍTULO V

CARACTERIZAÇÃO CRISTALOGRÁFICA E ESPECTROSCÓPICA DAS AMOSTRAS E DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE M^2

5.1 INTRODUÇÃO

Até o presente, a técnica de varredura z tem sido aplicada em meios com tempos de resposta rápida (sub-nanosegundos) em regime de radiação pulsada. Exemplos de materiais investigados: semicondutores [5.1], vidros dopados com semicondutores [5.2], filmes finos [5.3], humor vítreo [5.4]. Por outro lado, cristais dopados com cromo tais como rubí, alexandrita e aluminato de gadolínio tiveram suas não-linearidades caracterizadas principalmente através de MD4O [5.5] e MQD2O [5.6]. Este conhecimento capacita tais materiais como guias para o estudo da aplicabilidade da técnica de varredura z a absorvedores saturáveis com tempos lentos de resposta. Adicionalmente, os efeitos térmicos desprezíveis que exibem ao serem bombeados em regime cw, torna exequível testar a técnica neste regime de radiação.

A estrutura cristalina e algumas características espectroscópicas das amostras utilizadas será apresentada na seção seguinte. Na seção 5.3 serão apresentadas descrições das montagens experimentais empregadas. A seção 5.4 aborda a determinação da constante M^2 – que caracteriza a qualidade do feixe – via técnica de varredura z.

5.2 ESTRUTURA CRISTALINA E CARACTERÍSTICAS ESPECTROSCÓPICAS DAS AMOSTRAS.

De forma geral, os materiais dopados com Cr^{3+} apresentam duas bandas largas de absorção na região do visível centradas em *400nm* ($^4T_1$) e *550nm* ($^4T_2$). O bombeamento numa dessas bandas é seguido por um decaimento não radiativo muito rápido ($\sim 10^{-9}s$) para um terceiro nível (^2E) que possui um tempo de decaimento relativamente longo ($\sim 10^{-3}s$). Praticamente não existe depopulação

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

direta do estado excitado para o estado fundamental, ou seja, a eficiência quântica é próxima da unidade [5.7]. Como consequência, estes materiais podem ser representados por um sistema de 3 níveis sendo o nível excitado, ^2E, chamado de meta-estável e o seu longo tempo de vida se deve a regra de seleção que proibe a transição por dipolo elétrico para o estado fundamental $^4A_2$. As características citadas permitem a inversão de população de população com intensidades relativamente baixas (*alguns* kW/cm^2) pois a intensidade de saturação é determinada pelo tempo de decaimento do estado meta-estável.

5.2.1 RUBÍ (Al_2O_3:Cr^{3+})

O rubí consiste de uma matriz de safira (Al_2O_3) onde uma pequena fração de íons 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 (Fig. 5.1). O eixo de simetria – que passa pelas faces do hexágono – define o eixo óptico do cristal, denominado de eixo c.

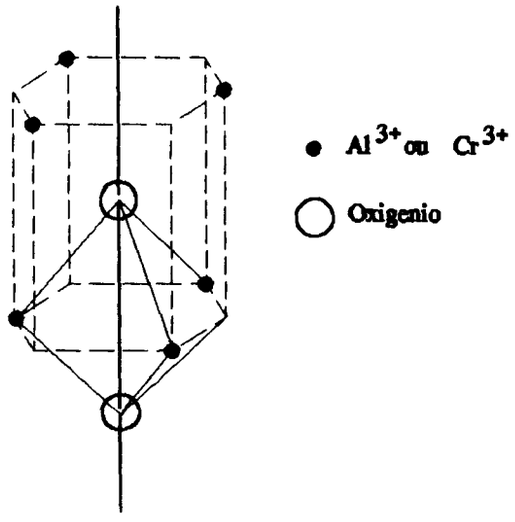

Figura 5.1. Estrutura cristalina da safira

O íon de Cr^{3+} tem a mesma estrutura do Al 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 [5.8] como para o íon da matriz hospedeira [5.9]. Na região do visível, o diagrama de níveis do rubí, Fig. 5.2, apresenta duas bandas largas com cerca de *1000Å* de largura e um conjunto de níveis discretos. As bandas – denominadas de $^4T_2$ e $^4T_1$ – estão localizadas, respectivamente, em torno de *18000* e *25000cm*$^{-1}$. Na região do ultra-violeta, o rubí tem uma banda de absorção bastante larga situada em torno de *39000cm*$^{-1}$. Acima desta banda existe uma outra muito intensa, que começa em torno de *48000cm*$^{-1}$, chamada de banda de transferência de carga [5.10].

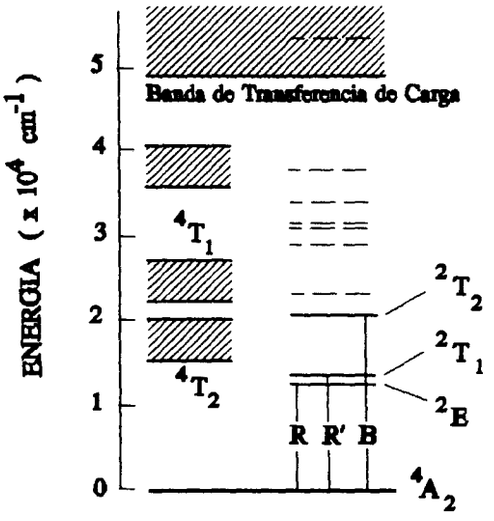

Figura 5.2. Diagrama de níveis do rubí (Ref. 5.10)

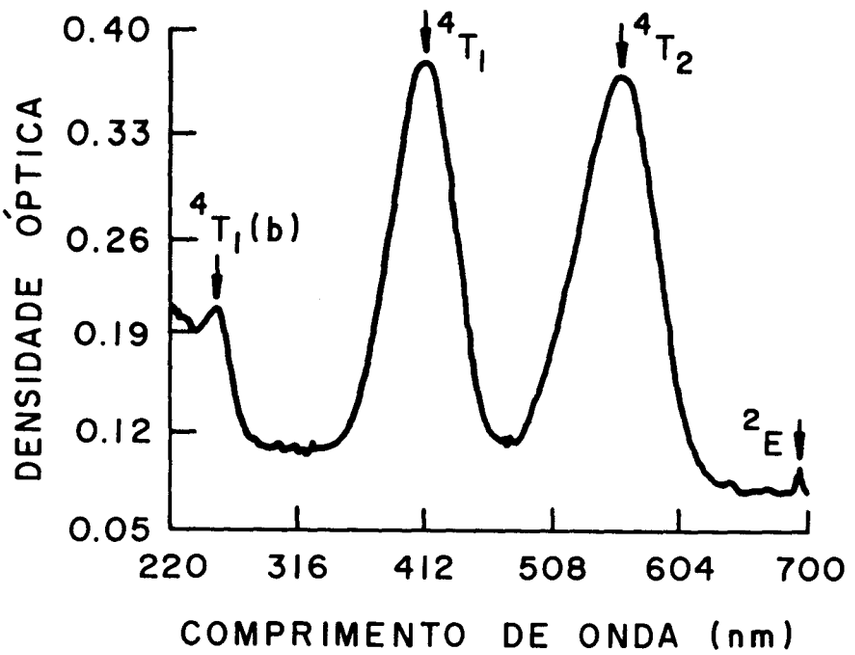

Figura 5.3. Espectro de absorção de uma amostra de rubí obtido com um espectrofotômetro dispersivo CARY 17. A amostra possui uma espessura de *5,7mm* e coeficiente de absorção linear α_o=*0,7cm*$^{-1}$ na linha *514,5nm* do laser de Ar^+.

O nível ^2E é meta-estável e origina a ação laser no rubí. A inversão de população é conseguida pelo bombeamento óptico dos íons de Cr^{3+} do estado fundamental, $^4A_2$, para as bandas $^4T_1$ e $^4T_2$. Nestas bandas, a população relaxa rapidamente para o nível ^2E, com eficiência quântica unitária. O nível ^2E é composto de dois sub-níveis separados de aproximadamente *29cm*$^{-1}$, que correspondem às linhas R_1 e R_2 da ação laser.

5.2.2 ALEXANDRITA ($BeAl_2O_4$:Cr^{3+})

A matriz hospedeira $BeAl_2O_4$ (Chrysoberil) possui uma estrutura hexagonal compacta conforme mostra a Fig. 5.4. Os íons Al^{3+} podem ocupar duas posições não equivalentes da rede, uma com simetria tipo espelho (simetria local C_s) e outra com simetria de inversão (simetria pontual C_i). Ao substituir o Al^{3+} *78%* dos íons Cr^{3+} ocupam sítios com simetria tipo espelho enquanto que o restante ocupa os chamados sítios de inversão [5.11].

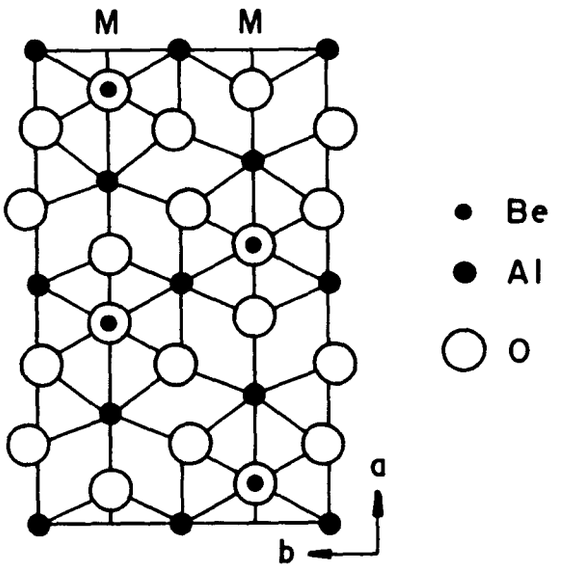

Figura 5.4 Estrutura do Chrysoberil ao longo do eixo c. M representa os planos de simetria tipo espelho.(Figura extraída da Ref. 5.11).

Na Fig. 5.5, que exibe o espectro de absorção à temperatura ambiente para uma amostra de alexandrita, observamos a existência de duas bandas largas centradas em torno de *420* e *580nm*, correspondentes às transições do estado fundamental $^4A_2$ para os estados $^4T_1$ e $^4T_2$, respectivamente. Os três conjuntos de linhas estreitas em *690*, *650* e *470nm* estão associadas às transições $^4A_2 \rightarrow {}^2E$ (linhas R), $^4A_2 \rightarrow {}^2T_1$ (linhas S) e $^4A_2 \rightarrow {}^2T_2$ (linhas B).

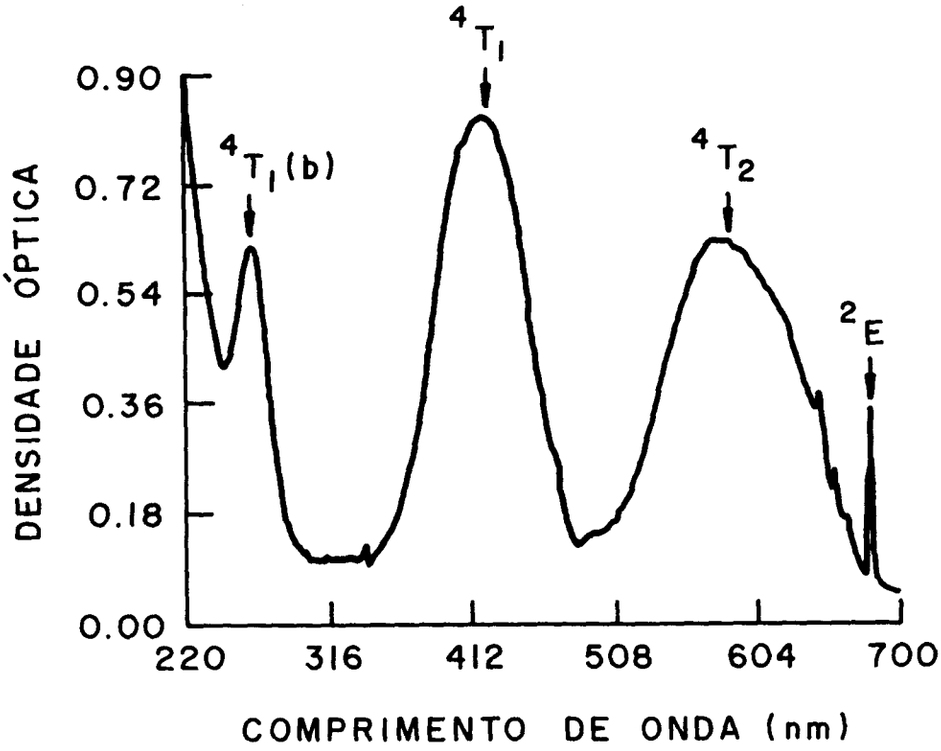

Figura 5.5 Espectro de absorção da alexandrita à temperatura ambiente, obtida com um espectrofotômetro dispersivo CARY 17 para uma amostra de *2,5mm* de espessura e coeficiente de absorção linear $\alpha_o = 1,45cm^{-1}$ em *514,5nm*.

5.2.3 ALUMINATO DE GADOLÍNIO DOPADO COM CROMO ($GdAlO_3:Cr^{3+}$)

O aluminato de gadolínio ($GdAlO_3$) pertence a uma classe de materiais cuja composição é do tipo ABX_3 que em geral possuem uma estrutura cristalina tipo perovskita [5.12]. Esta estrutura é constituída de cubos formados por três elementos químicos distintos – A, B e X – presentes na razão 1:1:3. Os átomos A e B são cátions e os átomos do tipo X são ânions. O cátion do tipo A situa-se no centro do cubo e os do tipo B ocupam os vértices (Fig. 5.6a). Os ânions X mais próximos de um dado cátion B, constituem os vértices de um octaedro formado ao redor desse cátion (ver Fig. 5.6b). O modelo no qual a unidade estrutural básica é constituída pelos octaedros, ligados pelos vértices, em torno do cátion A, também pode ser considerada (Fig. 5.6c)

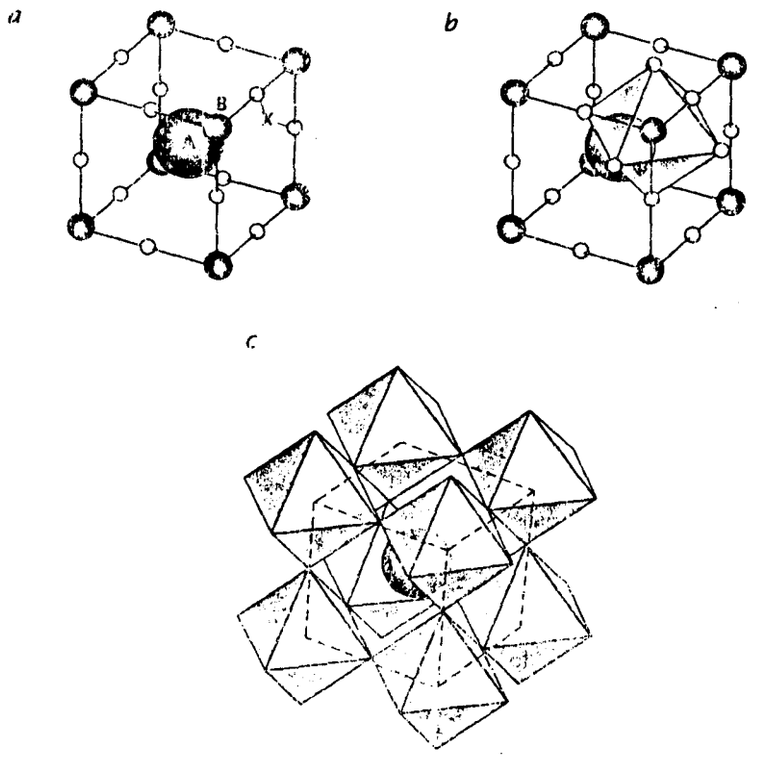

Figura 5.6 (a) Célula da estrutura perovskita ideal: (b) octaedro formado pelos ânions X em torno do cátion B e (c) célula unitária formada por oito octaedros ao redor do cátion A (Ref. 5.12).

O aluminato de gadolínio apresenta uma estrutura peroveskita distorcida em virtude da relação entre os raios iônicos de A e B – o raio iônico de A é maior do que o raio iônico de B [5.13].

Murphy e Ohlman [5.14] realizaram os primeiros estudos espectroscópicos, na região do visível, para o $GdAlO_3:Cr^{3+}$. Mais recentemente Basso e colaboradores efetuaram também tais estudos [5.15]. A estrutura de níveis de energia para o $GdAlO_3:Cr^{3+}$ é semelhante a do rubí com exceção da banda de absorção do Gd^{3+}, cujo máximo se encontra próxima de *290nm*. Como as características predominantes do espectro de absorção do $GdAlO_3:Cr^{3+}$ são fornecidas pelo íon Cr^{3+}, este material exibe um espectro de absorção semelhante ao apresentados pelo rubí e pela alexandrita. Conforme o espectro de absorção do aluminato de gadolínio abaixo, existem duas bandas largas localizadas em torno de *415* e *560nm* e que correspondem às transições $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ e $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$, respectivamente. Adicionalmente, em torno de *700nm* ocorre a tansição $^4A_2 \rightarrow {}^2T_1$. A linha ^2E situa-se em *732nm*.

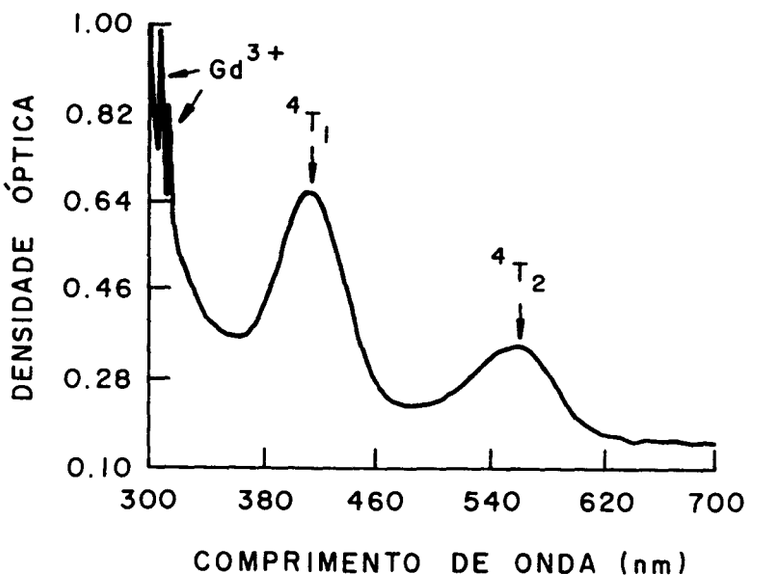

Figura 5.7 Espectro de absorção de uma amostra de $GdAlO_3:Cr^{3+}$ obtida com um espectrômetro dispersivo CARY 17. A espessura da amostra é de *1,4mm* e o coeficiente de absorção em *514,5nm* é *1,87cm*$^{-1}$.

5.3 MONTAGENS EXPERIMENTAIS

As figuras seguintes mostram as montagens experimentais utilizadas nas nossas medidas de varredura z. A montagem da Fig.5.8 segue o arranjo experimental tradicional da técnica.

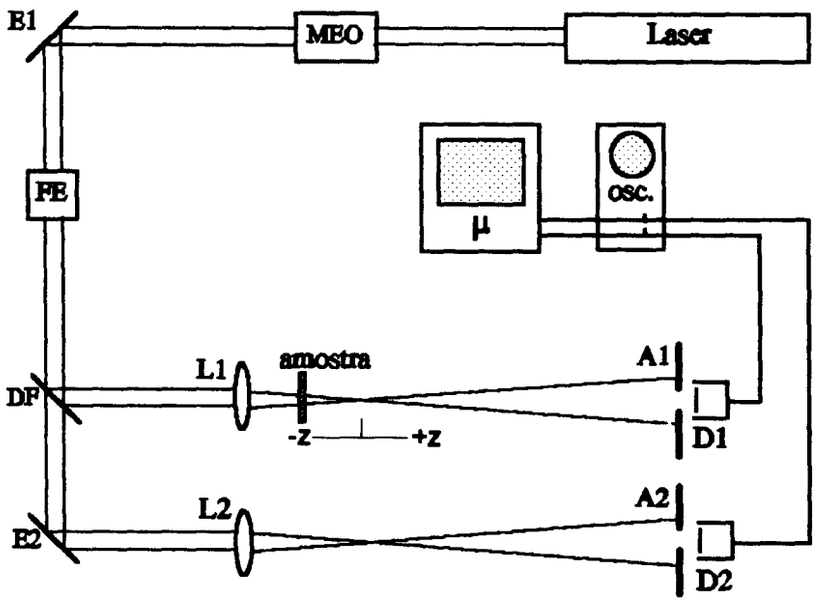

Figura 5.8 Arranjo experimental empregado para as medidas de varredura z. MEO: Modulador Eletro-óptico, FE: Filtro Espacial, DF: Divisor de Feixe, E1 e E2: Espelhos, L1 e L2: Lentes, A1 e A2: Aberturas, D1 e D2: Detectores.

A montagem exibida na Fig.5.9 abaixo apresenta as seguintes modificações em relação à montagem da figura anterior: (i) introdução de um "chopper" e, (ii) modificação na atribuição do detector D2.

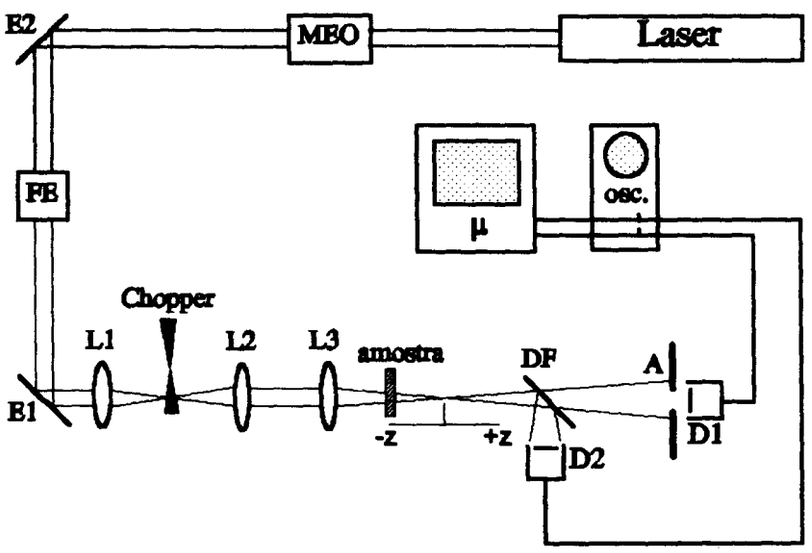

Figura 5.9 Arranjo experimental empregado para as medidas de varredura z. MEO: Modulador Eletro-óptico, FE: Filtro Espacial, DF: Divisor de Feixe, E1 e E2: Espelhos, L1, L2 e L3: Lentes, A: Abertura, D1 e D2: Detectores.

Foram empregados nas montagens os seguintes lasers:

Montagem da Fig.5.8:

- Laser de Ar^+, modelo Innova 200 da Coherent, equipado com etalon intra-cavidade para selecionar apenas um modo longitudinal (medidas em *514,5* e *488nm*).
- Laser de corante monomodo em anel, modelo 699 da Coherent, operando com rodamina 6G (medidas em *570, 580, 590* e *600nm*).

Montagem da Fig.5.9:

- Laser de Ar^+, modelo 164-5 da Spectra Physics (medidas em *514,5* e *488nm*).
- Laser de HeNe , da Particle Measuring System (medidas em *544, 594, 604, 611,9* e *632,8nm*).

Em ambas montagens, a fim de manter o mesmo alinhamento óptico, um modulador eletro-óptico (MEO) é usado para variar a intensidade da luz. Mediante este equipamento asseguramos que uma mesma região da amostra é investigada em diferentes intensidades. Ao atravessar um modulador eletro-óptico, em geral, a qualidade do feixe piora. O filtro espacial (FE) – constituído de duas lentes convergentes intercaladas por um "pinhole" de $100\mu m$ – recupera a qualidade do feixe.

Na montagem da Fig.5.8, após o filtro espacial, o feixe é dividido em duas partes que seguem caminhos aproximadamente iguais através das lentes (L1,L2), aberturas (A1,A2) e detectores (D1,D2) idênticos. A lente L1 produz um foco em $z=0$ e define o comprimento de Rayleigh do feixe, $z_o = \pi\omega_o^2/\lambda$. A amostra, montada no carrinho, se desloca ao longo da direção z do feixe. O detector D1 mede as flutuações do laser e os efeitos linear e não-linear oriundos do meio enquanto D2 monitora apenas as flutuações do laser. A divisão D1/D2 cancela

as flutuações do laser em cada medida. Ambos detectores estão ligados a um sistema de aquisição de dados baseado num microcomputador (μ) o qual também comanda o movimento do conjunto carrinho-motor de passo. Para a determinação de n_2'' as aberturas foram removidas.

Na montagem da Fig.5.9, após passar pelo filtro espacial (FE) o feixe é focalizado na pá de um "chopper" que modula mecanicamente a radiação incidente tal que a transição aberto-fechado é minimizada. A lente L2 recolima o feixe enquanto que L3 produz um foco em $z=0$ e define o parâmetro de Rayleigh. O divisor de feixe (DF) origina dois feixes: o feixe transmitido através da abertura A1 produz um sinal de varredura z com contribuições das partes real e imaginária do índice de refração não-linear. O outro feixe, medido por D2 produz um sinal com apenas a contribuição da parte imaginária.

Como comentamos na seção 4.3, a eliminação dos efeitos lineares parasitas, provenientes do mau polimento ou não paralelismo das faces da amostra, pode ser obtida pela divisão de uma medida realizada com intensidade alta por outra efetuada com intensidade baixa. Para um meio com tempo de resposta lenta esta eliminação pode ser conseguida com razoável resolução mediante o uso de um "chopper" [5.16].

Imediatamente após a abertura da pá do "chopper", em $t \cong 0$, os estados excitados com tempos de vida longos ainda não foram populados e/ou a amostra ainda não recebeu energia suficiente para aumentar sua temperatura. Assim, neste instante, a transmitância medida é puramente linear. Quando o tempo evolui, os estados excitados são populados e/ou a amostra se aqueceu, então os efeitos não-lineares começam a se manifestar. Para um tempo τ muito maior do que o tempo de relaxação característico T_1, o estado estacionário é atingido e a transmitância apresenta contribuições linear e não-linear.

A Fig.5.10 exibe o comportamento temporal do feixe transmitido por uma amostra de $GdAlO_3:Cr^{3+}$ em diferentes posições da mesma em relação ao foco

da lente L3 (ver Fig.5.8). Na Fig.5.10c, temos a forma do sinal observado no osciloscópio quando a amostra está se movendo na região linear da medida i.e., quando $|z| \gg z_o$. O material possui uma não-linearidade auto-focalizante ($n_2' \rangle 0$). Nas posições correspondentes a $0,85z_o$ (Fig.5.10a) e $-0,85z_o$ (Fig.5.10b), o efeito lente induzido pela não-linearidade produz as deformações do sinal que acarretam, respectivamente, o vale e o pico do traço da varredura z. O sistema de aquisição sincronizado com o sinal do "chopper", mede as intensidades em $t=0$ e em $t=\tau$ ($\tau \gg T_1$) e avalia a razão $T(z)=I(z,\tau)/I(z.0)$ tal que o efeito linear é eliminado em cada posição z. O arranjo em apreço pode ser empregado para medir índice de refração não-linear de uma amostra com tempos de relaxação maiores do que $100\mu s$. Acreditamos que a troca do "chopper" por um modulador mais rápido (eletro-óptico ou acústico-óptico) e o uso de um "box-car" para coletar os dados, possibilite o uso da técnica em amostras com tempos de relaxação de $1,0\mu s$.

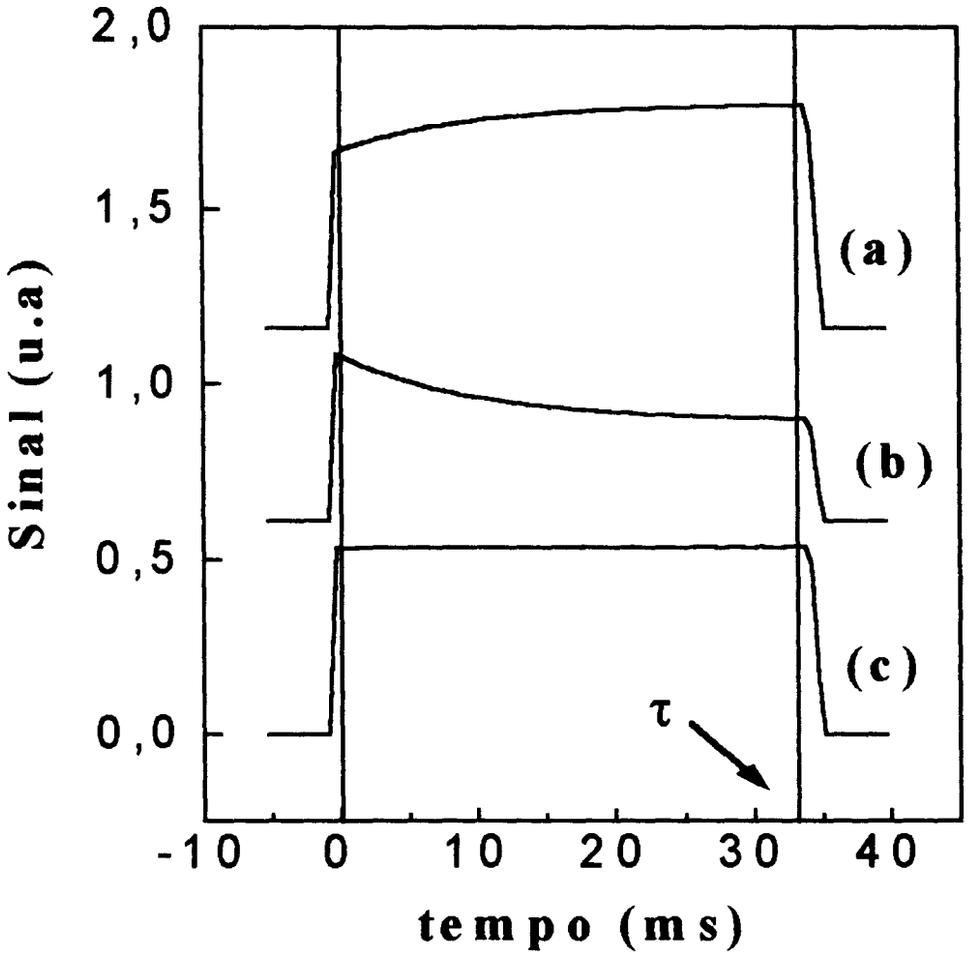

Figura 5.10 Evolução temporal da transmitância através de uma abertura ($S=0,1$) de uma amostra de $GdAlO_3:Cr^{3+}$ ($L=1,5mm$, $T_1=12ms$, $n_2'=1,8 \times 10^{-5} cm^2/kW$) colocada em (a) $z=0,85z_o$, (b) $z=-0,85z_o$ e (c) $z=7z_o$. $\lambda=514,4nm$, $I_o=1,0kW/cm^2$ e $\omega_o=23\mu m$. Em (a) e (b), as origens foram deslocadas verticalmente para melhor comparação das curvas.

5.4 DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE M^2 COM A TÉCNICA DA VARREDURA Z

5.4.1 A CONSTANTE M^2

O conhecimento das características de um feixe de laser que se propaga num dado meio é de crucial importância tanto nas aplicações científicas quanto nas tecnológicas. As equações ópticas referentes a propagação e composição de um feixe são úteis apenas se o feixe for Gaussiano. Contudo, a validade destas equações para um feixe real está assegurada se a relação entre os parâmetros de tal feixe e os do Gaussiano (TEM_{00}) for conhecida.

Derivado do princípio da incerteza e denominado de M^2, o produto do diâmetro mínimo (cintura) do feixe pelo seu ângulo de divergência mede a qualidade do feixe tomando como referência o feixe Gaussiano. O feixe Gaussiano tem $M^2=1$ enquanto que feixes contendo componentes de modos superiores admitem valores mais altos para M^2.

Após atravessar uma lente livre de aberrações, o ângulo de divergência, θ, de um feixe está relacionado ao comprimento de onda, λ, da luz incidente e à cintura S por [5.17]:

$$S = C_{\infty}\frac{\lambda}{\theta} \tag{5.1}$$

onde a constante C_{∞} depende da distribuição de intensidade da radiação no plano de entrada da lente. Considerando um feixe Gaussiano com cintura $S=2\omega_o$ e ângulo de divergência $\theta=2\lambda/\pi\omega_o$, encontramos $C_{\infty}=4/\pi$.

A aplicação da Eq.(5.1) a um feixe real com cintura $S=2W_o$ e ângulo de divergência Λ fornece para M^2 o resultado:

$$M^2 = \frac{C}{C_{oo}} = \left(\frac{\pi}{4}\right)\Lambda\left(\frac{2W_o}{\lambda}\right) \tag{5.2}$$

onde o fator $\pi/4$ advém da normalização pela constante do modo fundamental.

Quando modos de ordens mais altas são gerados num ressonador laser, todos os seus perfis compartilham de um fator Gaussiano comum e se expandem à mesma taxa i.e., todos os feixes possuem o mesmo comprimento de Rayleigh. O diâmetro $2W$ de um feixe multimodo é M vezes maior do que o diâmetro 2ω do modo fundamental gerado pelo mesmo ressonador. Tal modo fundamental do mesmo ressonador é denominado *Gaussiano Imerso* – um feixe construído para derivar os parâmetros do feixe multimodo das expressões conhecidas do modo fundamental do feixe Gaussiano.

O raio de um feixe Gaussiano puro varia com a distância z, medida em relação à cintura segundo a equação $\omega^2 = \omega_o^2\ (1 + z^2/z_o^2\ )$ A expressão equivalente para o modo misto é obtida pela substituição de ω e ω_o por W/M e W_o/M, respectivamente, resultando:

$$W^2(z) = W_o^2\left(1 + \frac{z^2}{z_o^2}\right) \tag{5.3}$$

É importante ressaltar que o parâmetro de Rayleigh z_o é o mesmo tanto para o feixe real quanto para o Gaussiano imerso pois ambos feixes são supostos gerados pelo mesmo ressonador.

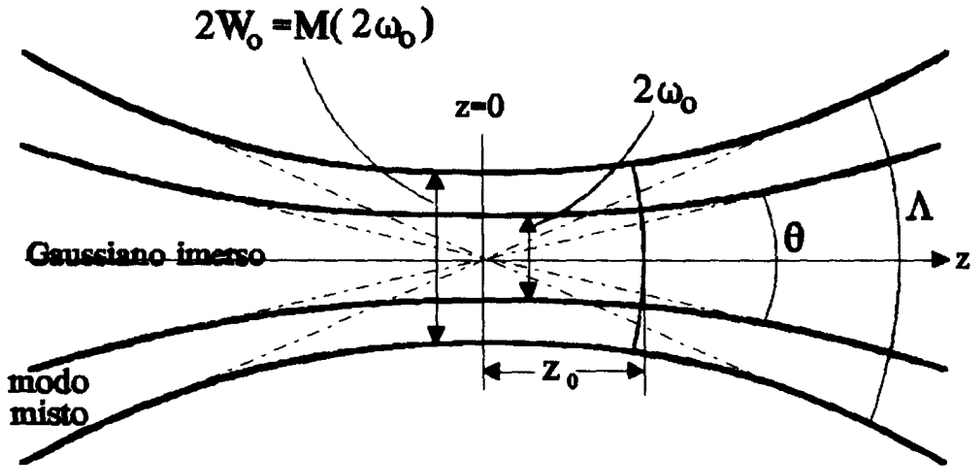

Figura 5.11 Representação esquemática de um feixe real. O diâmetro $2W$ de um feixe real é M vezes maior do que o diâmetro 2ω do feixe Gaussiano imerso gerado pelo mesmo ressonador. Em particular, na cintura, $2W_o=M(2\omega_o)$.

5.4.2 DETERMINAÇÃO DE M^2 VIA VARREDURA Z COM UMA AMOSTRA DE $GdAlO_3:Cr^{3+}$

Agnesi *et al.* [5.18] propuseram a utilização da técnica de varredura z, de uma amostra não-linear conhecida, como um novo método para determinar a constante M^2 mediante a estimativa do parâmetro de Rayleigh do feixe Gaussiano imerso, visando a obtenção de sua cintura para compará-la com a do feixe real.

Conforme comentamos no capítulo anterior, as partes real e imaginária do índice de refração não-linear de um meio podem ser obtidos através da técnica de varredura z com $S<1$ e $S=1$, respectivamente. Isto propicia dois caminhos para a determinação do fator de qualidade do feixe. Consideraremos apenas varredura z com $S<1$ e realizaremos o experimento com e sem uma abertura adicional colocada diante da lente L1 (ver Fig.5.8).

Mediante a projeção do feixe num anteparo inferimos ser o perfil do feixe livre quase Gaussiano. Contudo, a presença da abertura adicional degrada espacialmente a qualidade do feixe, o que pode ser constatado pelo valor de M^2 medido nesta configuração.

Da lei de propagação (Eq.5.3) é simples mostrar que

$$M^2 = \frac{\pi z_o}{\lambda}\left(\frac{W_i}{f}\right)^2 \tag{5.4}$$

onde W_i é o raio do feixe real antes da lente L1, de distância focal f. A determinação do parâmetro de Rayleigh via varredura z não pode ser efetuada da equação da transmitância normalizada (Eq.4.20), devido a não ocorrência

explícita de z_o nesta expressão. Para contornar tal problema, o parâmetro de Rayleigh é deduzido do melhor ajuste dos dados experimentais à equação (4) da referência [5.18], que fornece a variação da transmitância:

$$\Delta T(z/z_o) = \frac{4\,(z/z_o)\,\Delta\phi_o}{[\,(z/z_o)^2+1\,]\,[\,(z/z_o)^2+9\,]} \tag{5.5}$$

O padrão de difração produzido por uma abertura circular é constituído por um disco central (disco de Airy) circundado alternadamente por anéis brilhantes e escuros com intensidades que decrescem rapidamente dependendo da razão $a_{ab}/(0,5\ \omega_i^{un})$ (raio da abertura de corte/raio do feixe Gaussiano truncado). É suposto que o primeiro disco de Airy, cujo perfil é aproximadamente Gaussiano, induz a lente não-linear que produz o traço da varredura z.

Objetivando reproduzir o experimento de Agnesi em regime cw, realizamos uma medida de varredura z com uma amostra de $GdAlO_3:Cr^{3+}$ de $1,5mm$ de espessura. No arranjo experimental, mostrado na Fig.5.8, a amostra foi bombeada com uma radiação de $514,5nm$ de um laser de Ar^+. Semelhantemente ao ocorrido no experimento de Agnesi, quando truncamos o feixe através da colocação de uma abertura diante de L1, observamos um aumento na separação pico-vale concomitante com uma redução na variação da transmitância. Medindo as potências antes e depois de um diafragma colocado transversalmente no eixo do feixe estimamos, respectivamente, os seguintes diâmetros para o feixe livre e truncado, $1,8mm$ e $1,5mm$. A figura seguinte exibe os resultados do experimento para uma radiação incidente de $8,0mW$.

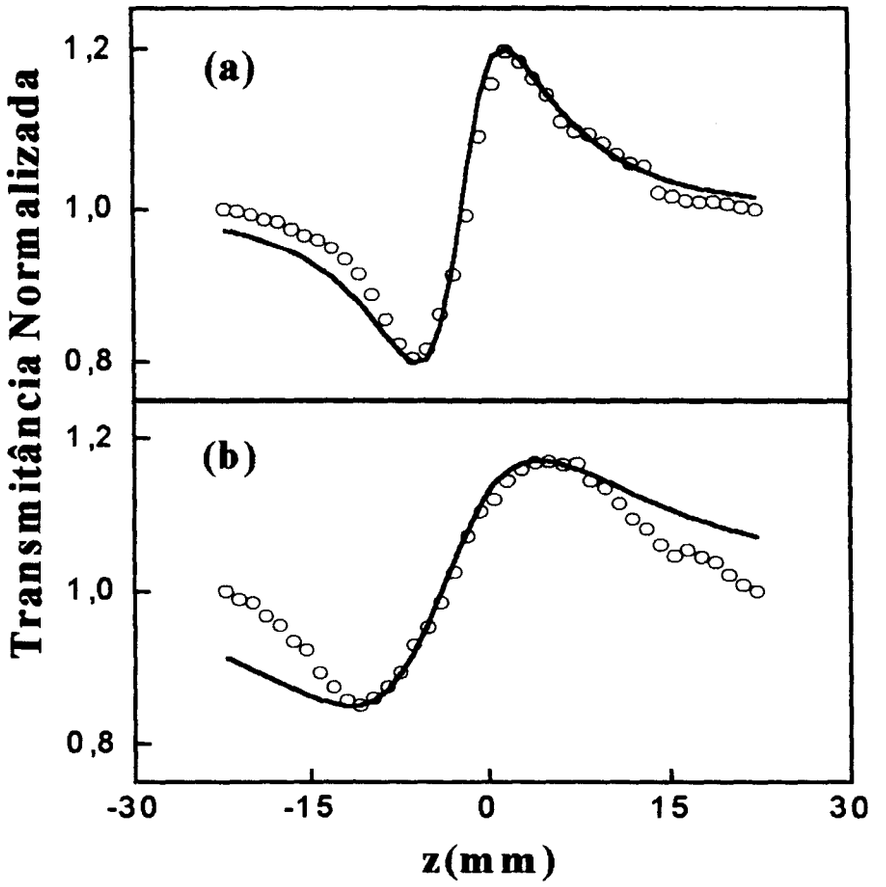

Figura 5.12 Transmitância Normalizada em função da posição para uma amostra de $GdAlO_3:Cr^{3+}$ de *1,5mm* de espessura. (a) varredura z com feixe livre (b) varredura z com feixe truncado devido a inserção de uma abertura de *1,5mm* de diâmetro diante da lente L1 (ver Fig. 5.8). λ=*514,5nm*. Potência da radiação incidente, *8,0mW*. As aberturas idênticas (A1,A2) tinham transmitâncias lineares iguais a *0,4*.

As curvas sólidas representam os melhores ajuste dos dados experimentais à Eq.(5.5) de onde extraímos um parâmetro de Rayleigh igual a $3,80 \pm 0,55mm$ para o feixe livre e $8,10 \pm 1,20mm$ para o truncado. A substituição destes valores na Eq.(5.4) resultou:

$$M^2(feixe\ livre) = 0,84 \pm 0,12$$
$$M^2(feixe\ truncado) = 1,24 \pm 0,18 \qquad (5.6)$$

Embora tenhamos conseguido um resultado realístico ($M^2 \rangle 1$) para o feixe real (feixe truncado), a obtenção de $M^2 \langle 1$ para o feixe livre provavelmente decorre da não consideração da saturação da absorção no formalismo empregado haja visto que a potência incidente corresponde à uma intensidade de radiação igual a $0,85kW/cm^2$ e de acordo com o exposto na seção 4.5 nesta região de intensidade já existe uma discrepância entre o formalismo original da varredura z e o baseado na integral de Kirchhoff (Fig.4.5). Uma possível solução para este problema seria realizarmos o experimento à baixa intensidade. Entretanto, a configuração experimental empregada não permite a consecução de uma boa assinatura para a varredura z em tal situação dada a baixa razão sinal/ruído.

No capítulo que segue apresentaremos alguns resultados obtidos com a técnica de varredura z com as montagens experimentais convencional (Fig.5.8) e modificada (Fig.5.9). É flagrante, como veremos, a melhoria do traço da varredura z com a montagem modificada em virtude da eliminação ponto a ponto dos efeitos lineares parasíticos.

5.5 REFERÊNCIAS

1. M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. Wei, D. Hagan and E. W. Stryland, IEEE J. Quantum Electron. QE-26, 760 (1990).
2. H. Ma, A. S. L. Gomes and Cid B. de Araújo, Appl. Phys. Lett. **59**, 2666 (1991).
3. L. Yang, R. Dorsinville, Q. Z. Wang, P. X. Ye and R. R. Alfano, Opt. Lett. **17**, 323 (1992).
4. B. A. Rockwell, W. P. Roach, M. E. Rogers, M. W. Mayo and C. A. Toth, Opt. Lett. **18**, 1792 (1993).
5. T. Catunda and J. C. Castro, Opt. Commun. **63**, 185 (1987).
6. J. C. Penaforte, E. A. Gouveia and S. C. Zílio, Opt. Lett. **16**, 452 (1991).
7. D. F. Nelson and M. D. Struge, Phys. Rev. **A137**, 1117 (1965).
8. G. F. Ibush, *"Luminescence of Inorganic Solids"*, edited by B. Di Bartolo, Plenum Press (1978).
9. Y. Tanabe and S. Sugano, J. Phys. Soc. Japan **9**, 753 (1954). Y. Tanabe and S. Sugano, J. Phys. Soc. Japan **9**, 766 (1954).
10. T. Kushida, J. Phys. Soc. Japan, 21,1331 (1966).
11. R. C. Powell, L. Xi, X. Gang, G. J. Quarles and J. C. Walliing, Phys. Rev. **B32**, 2788 (1985).
12. R. M. Hazen, Scientific American **52**, June (1988).
13. S. Geller, J. Che. Phys. **24**, 1236 (1956).
14. J. Murphy and R. C. Ohlmann, *"Spectrum of Cr^{3+} in $GdAlO_3$:Cr^{3+}"*, in *"Optrical Properties of Íons in Crystals"*, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, (1976).
15. H. C. Basso, *"Propriedades ópticas dos íons isolados e dos pares de Cr^{3+} em $GdAlO_3$:Cr^{3+}"*, Tese de mestrado apresentado ao IFQSC, USP, S. Carlos (1980).

16. L. C. Oliveira and S. C. Zílio, Appl. Phys. Lett. **65**, 2121 (1994).

17 T. F. Johnston, Jr., Laser Focus World. **26**, 173 (1990).

18. A. Agnesi, G. C. Reali and A. Tomaselli, Opt. Lett. **17**, 1764 (1992).

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

CAPÍTULO VI

RESULTADOS E CONCLUSÕES

6.1 INTRODUÇÃO

Até agora, maior parte das medidas realizadas empregando a técnica da varredura z (com um único feixe) estão restritas a meios tipo Kerr com tempos rápidos de resposta e na região espectral onde as amostras são transparentes. Neste caso, a frequência do laser está distante de qualquer ressonância do meio, a susceptibilidade não-linear é muito pequena e sua medida requer uma luz de alta intensidade, apenas atingida com laser "Q-switched" ou de modos travados ("mode-locked"). Extensões da técnica com dois comprimentos de onda foram introduzidas para caracterizar a refração não-linear na região de absorção [6.1] e uma modificação na técnica para efetuar medidas resolvidas no tempo de efeitos térmicos produzidos pela absorção de um e dois fótons foi registrada recentemente [6.2].

Cristais dopados com cromo tais como rubí, alexandrita e aluminato de gadolínio já foram bastante investigados por diferentes técnicas espectroscópicas; isto os viabiliza como guias para o estudo da aplicabilidade da técnica de varredura z a absorvedores saturáveis com tempos lentos de resposta. O aumento da intensidade luminosa provoca a saturação na população do estado meta-estável ^2E e no índice não-linear destes meios. Como consequência, a fase do campo elétrico que se propaga através dos mesmos perde o seu usual perfil Gaussiano e achata no topo (próximo a $r=0$) [6.3]. Esta situação ainda não foi investigada com a técnica da varredura z e o seu conhecimento é importante nas pesquisas com vidros e polímeros dopados com corantes, silício poroso e amorfo, etc.

Neste capítulo apresentaremos e comentaremos os resultados obtidos com a técnica de varredura z com amostras de $GdAlO_3:Cr^{3+}$, rubí, alexandrita, chá chinês e filtro neutro de inconel. A análise dos dados foram realizados ora pela teoria convencional da varredura z, baseada no método da decomposição

Gaussiana (MDG) [6.4], e, ora pela teoria baseada na transformada de Hankel (TH) [6.5].

Na seção 6.2 são mostrados os resultados conseguidos com amostras de $GdAlO_3:Cr^{3+}$, rubí e alexandrita. A seção 6.3 exibe os resultados obtidos com o chá chinês e com um filtro neutro de inconel, investigados objetivando aplicações didáticas ou de calibração da montagem experimental. As conclusões e propostas para trabalhos futuros são apresentadas na seção 6.4.

6.2 ABSORVEDORES SATURÁVEIS DOPADOS COM CROMO INVESTIGADOS PELA TÉCNICA DA VARREDURA Z

6.2.1 RESULTADOS DA VARREDURA Z COM O $GdAlO_3:Cr^{3+}$

Na primeira parte da nossa investigação acerca da aplicabilidade da técnica de varredura z a absorvedores saturáveis foi empregada a montagem experimental convencional, esquematicamente mostrada na Fig.(5.8), onde a radiação incidente é proveniente de um laser de Ar^+ (operando em *488* ou *514,5nm*) ou um laser de corante cw em anel (operando em *570, 580, 590* ou *600nm*).

As figuras (6.1) e (6.2) exibem as medidas das partes real e imaginária de uma amostra de $GdAlO_3:Cr^{3+}$. O rubí e a alexandrita apresentam curvas semelhantes para a parte real de n_2 porém, as contribuições da parte imaginária não foram observadas (com esta montagem). A curva tracejada na Fig.(6.1) representa a transmissão normalizada da varredura z obtida da teoria baseada no MDG (Eq.(4.20)) para um índice não-linear refrativo igual a $18\ 10^{-5} cm^2/kW$ (ver Tabela 6.1, extraída da referência 6.6). A discrepância entre esta curva e os

pontos experimentais é uma clara indicação que a análise teórica para um meio tipo Kerr não é razoável para descrever absorvedores saturáveis. Mesmo se tomarmos um valor para n_2' diferente do apresentado na Tabela 6.1, a fim de termos uma transmitância de mesma ordem, observamos que a curva teórica (linha sólida) não segue os dados experimentais.

Tabela 6.1 – Dados característicos dos cristais: Concentracão de íons de Cr^{3+} (N_o), espessura (L), intensidade de saturação (I_s), absorção linear (α) e índices não-lineares (n_2' e n_2'') em $514{,}5nm$.

Amostra	Rubí	Alexandrita	$GdAlO_3:Cr^{3+}$ [c]
$N_o X\ 10^{19}\ (cm)$	$1{,}1$	$8{,}0$	$15{,}0$
$L\ (cm)$	$0{,}32$	$0{,}25$	$0{,}14$
$I_s\ (kW/cm^2)$	$1{,}6$	$0{,}8$	$1{,}2$
$\alpha\ (cm^{-1})$	$0{,}8$	$1{,}2$	$4{,}2$
$n_2'\ (cm^2/kW)$	$1{,}25\ 10^{-5}$ [a]	$4{,}0\ 10^{-5}$	$18{,}0\ 10^{-5}$
$n_2''\ (cm^2/kW)$	$0{,}05\ 10^{-5}$ [b]	$0{,}12\ 10^{-5}$	$1{,}4\ 10^{-5}$

[a] Referência 6.7, [b] Referência 6.8, [c] Referência 6.9.

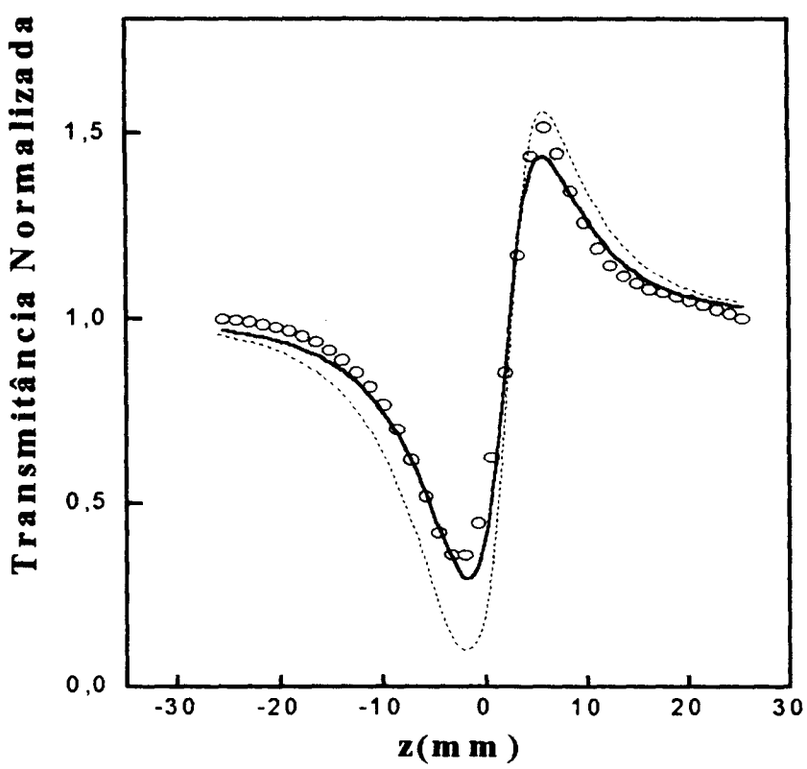

Figura 6.1 Contribuição da parte real do índice de refração não-linear para transmitância normalizada da varredura z em *514,5nm* com uma amostra de $GdAlO_3:Cr^{3+}$ ($\alpha_0=1,4cm^{-1}$) com $L=1,5mm$ de espessura e $I=1,6kW/cm^2$. A curva tracejada representa a curva teórica para um meio Kerr com o valor de $n_2'=18\ 10^{-5}cm^2/kW$, extraído da Tabela 6.1, enquanto que para a curva sólida foi considerado $n_2'=11\ 10^{-5}\ cm^2/kW$.

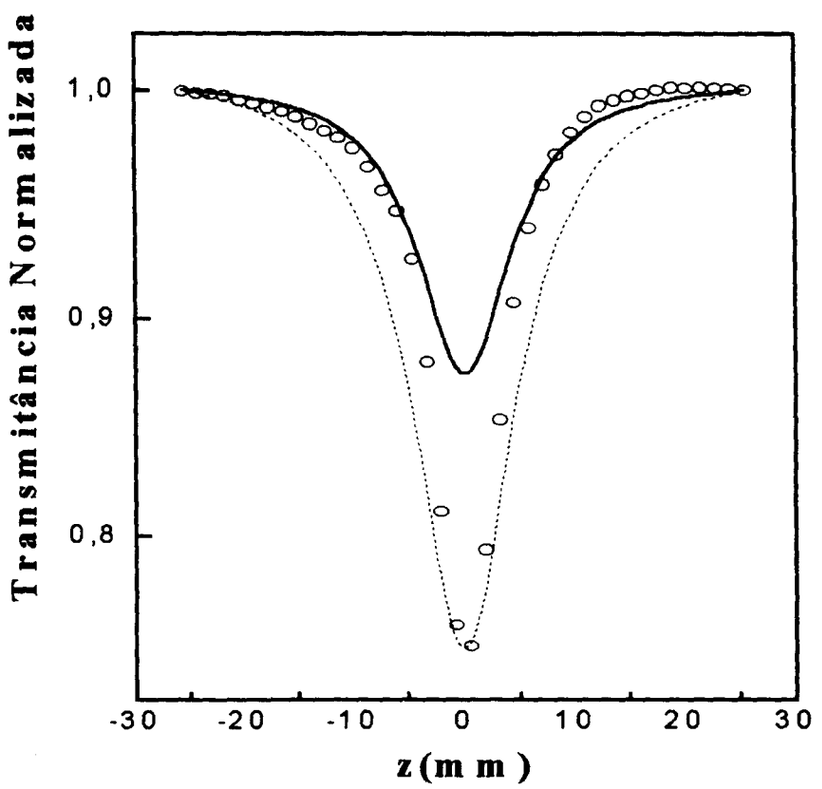

Figura 6.2 Contribuição da parte imaginária do índice de refração não-linear para a transmitância normalizada da varredura z em *514,5nm* com uma amostra de $GdAlO_3:Cr^{3+}$ (α_o=*1,4cm*$^{-1}$) com *L=1,5mm* e *I=1,6kW/cm*^{2}. A curva sólida representa a curva teórica para um meio Kerr com o valor de n_2'' =*1,4 10*$^{-5}$*cm*^{2}*/kW*, extraído da Tabela 6.1, enquanto que para a curva tracejada foi considerado n_2''=*3,5 10*$^{-5}$*cm*^{2}*/kW*.

A dificuldade de eliminarmos de forma eficaz os efeitos lineares parasíticos, mesmo após a divisão da medida efetuada numa dada intensidade pela medida de mais baixa intensidade, impossibilitou-nos de efetuar com a montagem experimental convencional da varredura z, medidas a baixas intensidades em virtude da baixa razão sinal/ruído. Isto motivou-nos a buscar uma outra extensão para a varredura z – a qual denominamos de técnica de varredura z com um único feixe resolvida no tempo – e que resultou no aparato experimental alternativo apresentado na seção 5.3.

A absorção não-linear do $GdAlO_3:Cr^{3+}$ exibe um efeito bastante peculiar, não observado no rubí e na alexandrita, devido a transferência de energia assistida por um fóton fora da ressonância ("*Photo-Assisted Off-Resonance Energy Transfer*" – PAORET) [6.10] entre estados excitados vizinhos dos Cr^{3+}.

O processo PAORET produz uma dependência da absorção não-linear com a intensidade conforme a expressão (Apêndice C) [6.11]:

$$n_2''(I) = r(0)\, n_2'\left(1 - \beta \frac{I/I_s}{1 + I/I_s}\right) \tag{6.1}$$

onde $r(0) = n_2''(0)/n_2'$ e β está relacionado com a concentração de íons de Cr^{3+} da rede, N_o, com a função forma de linha da banda de transferência de carga, F_ν, e com as seções de choque dos estados fundamental e excitado, σ_g e σ_e, respectivamente.

No regime de baixas intensidades, o termo no denominador da Eq.(6.1) é desprezível e a transmitância normalizada da varredura z com $S=1$ apresenta um aumento na intensidade transmitida quando $z \rightarrow 0$ (saturação da absorção). Por outro lado, no caso de intensidades mais altas, o segundo termo no denominador

predomina e a transmitância tem um comportamento oposto, apresentando um decréscimo de intensidade.

As Figs.(6.3-6) seguintes foram extraídas das medidas no $GdAlO_3:Cr^{3+}$ (T_1=*12ms*) em *514,5nm* com tal aparato experimental alternativo. Em virtude da inadequação da teoria convencional para explicar o sinal da varredura z no $GdAlO_3:Cr^{3+}$, os ajustes teóricos (linhas sólidas) foram realizados com a teoria alternativa da varredura z, baseada na TH. Mais especificamente, pela Eq.(4.37) com o campo $E_d(\phi_{NL}, R_1, z)$ expresso pela Eq.(3.24). Nos ajustes das transmitâncias normalizadas da refração não-linear, no termo da fase não-linear que aparece na Eq.(3.23) foi considerado apenas a parte real do índice não-linear resultando:

$$\phi_{NL} = kL_{eff} \frac{n_2' I_o e^{-2r^2/\omega^2}}{1 + (I_o/I_s)\, e^{-2r^2/\omega^2}} \quad , \tag{6.2}$$

enquanto que no ajuste teórico da contribuição da absorção não-linear para transmitância normalizada foi levado em conta a parte imaginária do índice juntamente com a consideração do processo PAORET expresso pela Eq.(6.1), o que resultou:

$$\phi_{NL} = i\,kL_{eff} \frac{r(0)\, n_2' I_o e^{-2r^2/\omega^2}}{1 + (I_o/I_s)\, e^{-2r^2/\omega^2}} \times \left(1 - \beta \frac{I/I_s}{1 + I/I_s}\right) \quad . \tag{6.3}$$

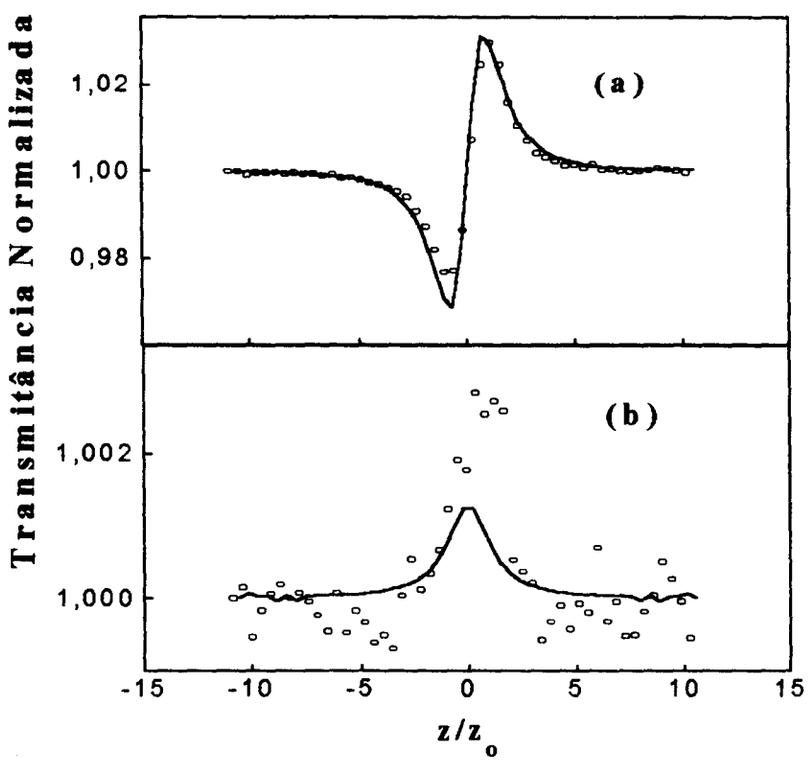

Figura 6.3 Medida da varredura z numa amostra de $GdAlO_3:Cr^{3+}$ ($\alpha_0=1,4cm^{-1}$, $T_1=12ms$) de $1,5mm$ de espessura em $514,5nm$, $S=0,5$, $I_0=0,08kW/cm^2$ e $\omega_0=20\mu m$. As curvas sólidas foram calculada via TH com (a) $n_2'=17\ 10^{-5}cm^2/kW$ e (b) $r(0)=0,009$ e $\beta=5,8$.

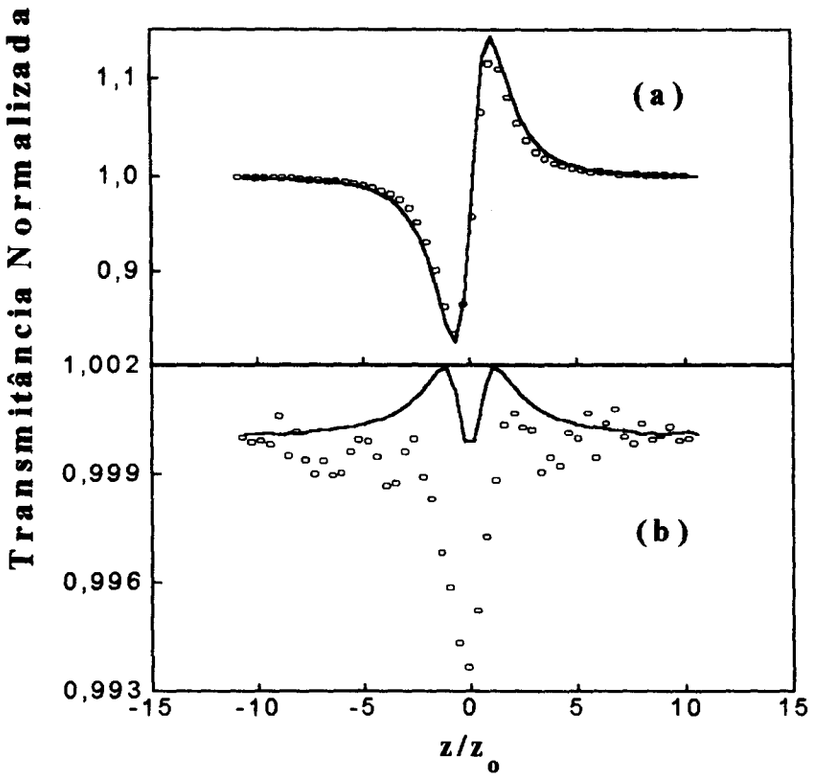

Figura 6.4 Medida da varredura z numa amostra de $GdAlO_3:Cr^{3+}$ ($\alpha_0=1,4cm^{-1}$, $T_1=12ms$) de $1,5mm$ de espessura em $514,5nm$, $S=0,5$, $I_0=0,42kW/cm^2$ e $\omega_0=20\mu m$. As curvas sólidas foram calculada via TH com (a) $n_2'=17\ 10^{-5}cm^2/kW$ e (b) $r(0)=0,009$ e $\beta=5,8$.

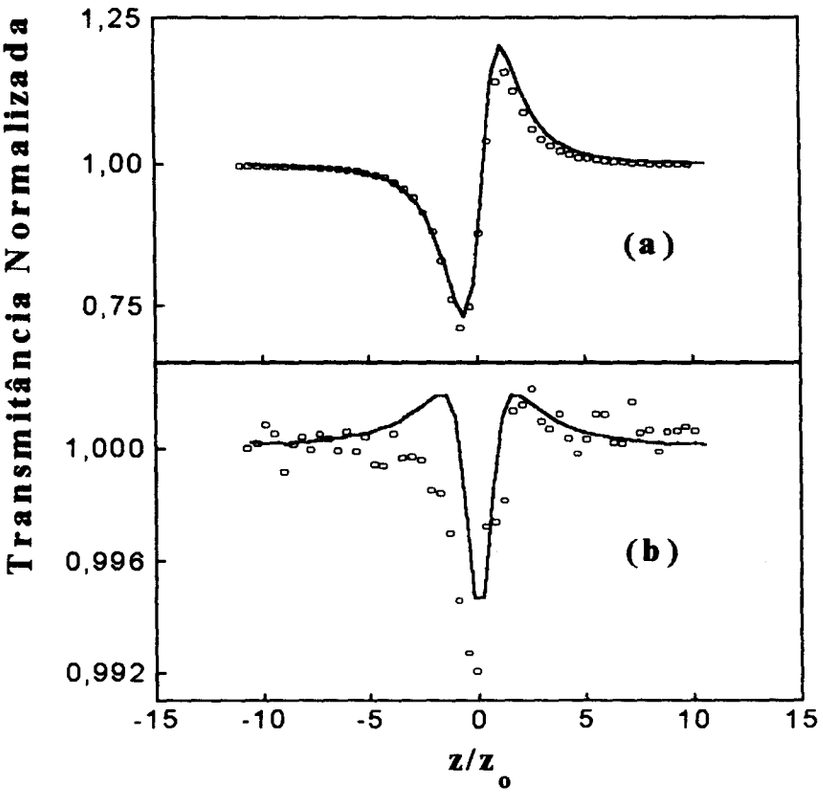

Figura 6.5 Medida da varredura z numa amostra de $GdAlO_3:Cr^{3+}$ (α_o=*1,4cm*$^{-1}$, T_1=*12ms*) de *1,5mm* de espessura em *514,5nm*, S=0,5, I_o=*0,68kW/cm*^{2} e ω_o=*20μm*. As curvas sólidas foram calculada via TH com (a) n_2'=*17 10*$^{-5}$*cm*^{2}*/kW* e (b) *r(0)=0,009* e *β=5,8*.

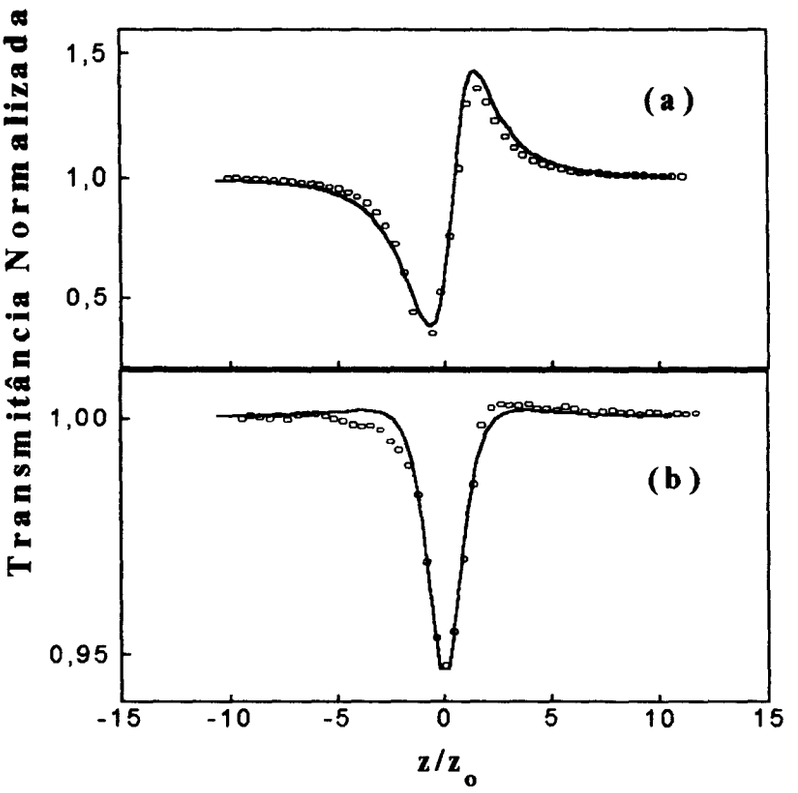

Figura 6.6 Medida da varredura z numa amostra de $GdAlO_3:Cr^{3+}$ (α_o=*1,4cm*$^{-1}$, T_1=*12ms*) de *1,5mm* de espessura em *514,5nm*, *S=0,5*, I_o=*2,60kW/cm*^{2} e ω_o=*20μm*. As curvas sólidas foram calculada via TH com (a) n_2'=*17 10*$^{-5}$*cm*^{2}*/kW* e (b) *r(0)=0,009* e *β=5,8*.

Os ajustes teóricos (curvas sólidas) das contribuições da parte real do índice de refração não-linear para as transmitâncias, Figs.(6.3a-6a), foram obtidos com a teoria baseada na TH com $n_2'=17\ 10^{-5}cm^2/kW$, o que está em boa concordância com o apresentado na Tabela 6.1. Com referência à parte imaginária do índice não-linear, o valor $\beta=5.8$ coincide com o usado por Bell *et al.* ao investigar a dependência da fase do índice não-linear em relação à intensidade da radiação luminosa no $GdAlO_3:Cr^{3+}$ [6.11]. Porém, o valor $r(0)=0,009$ é aproximadamente dez vezes menor do que o usado na referência citada e, embora tenhamos conseguido um razoável ajuste teórico quando $I_o=2,60kW/cm^2$ ((Fig.(6.6b)), observamos que os demais ajustes teóricos da parte imaginária do índice não-linear (Figs.6.3b-5b) não seguem os pontos experimentais. Não sabemos explicar a origem de tal discrepância. É possível que a mesma seja decorrente de um valor incorreto para a seção de choque do estado excitado e/ou de um efeito térmico não levado em conta.

As Figs.(6.7-10), que exibem medidas da refração não-linear na mesma amostra de $GdAlO_3:Cr^{3+}$ em diferentes comprimentos de onda de um laser de He-Ne (*632,8*, *611,9*, *604* e *594nm*), demonstram a alta sensibilidade da técnica de varredura z com um único feixe resolvida no tempo. É notável que na medida realizada em *632,8*nm, Fig.(6.7), a variação pico-vale, ΔT_{pv}, corresponde a uma distorção de fase induzida de apenas $\lambda/940$ ($\Delta\Phi_o = 6,7\ 10^{-3}rad$) porém, o espalhamento dos dados experimentais devido ao ruído é da ordem de $\lambda/10^4$. Nas demais medidas temos distorções de fases induzidas de $\lambda/80$ (*611,9nm*), $\lambda/100$ (*604nm*) e $\lambda/30$ (*594nm*).

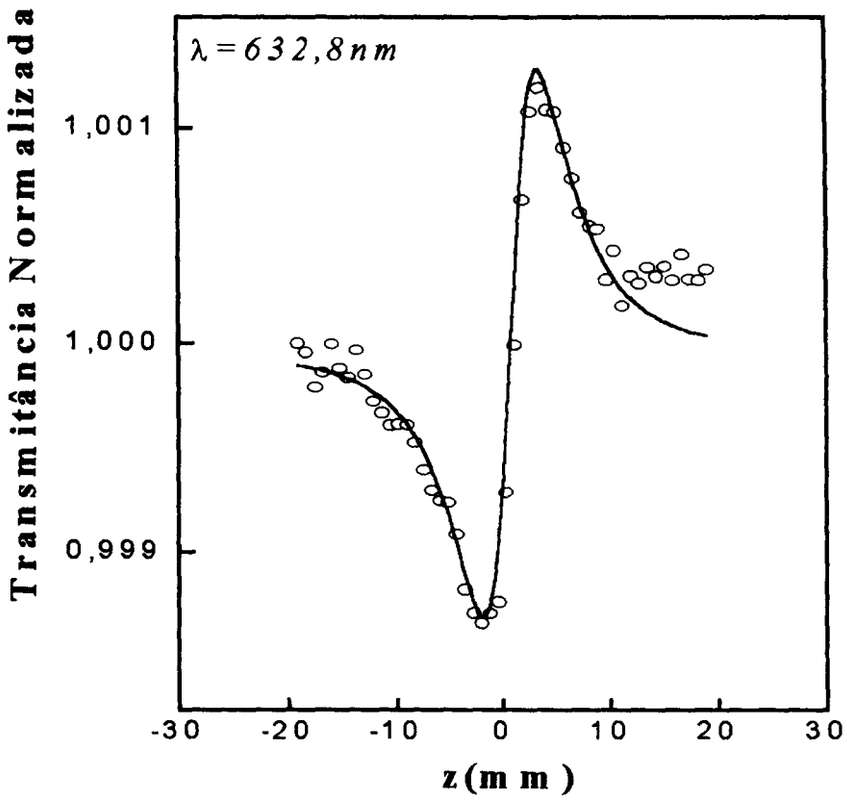

Figura 6.7 Transmitância normalizada da varredura z de uma amostra de $GdAlO_3:Cr^{3+}$ em *632,5nm* (α_o=*0,2cm*$^{-1}$), *S=0,1*, I_o=*0,12kW/cm*^{2} e ω_o=*25μm*. A curva sólida foi calculada com n_2'=*0,38 10*$^{-5}$*cm*^{2}*/kW* através da teoria convencional da varredura z, baseada no MDG. A variação ΔT_{pv} corresponde a uma distorção de fase induzida de *λ/940* ($\Delta\Phi_o$= *6,7 10*$^{-3}$*rad*).

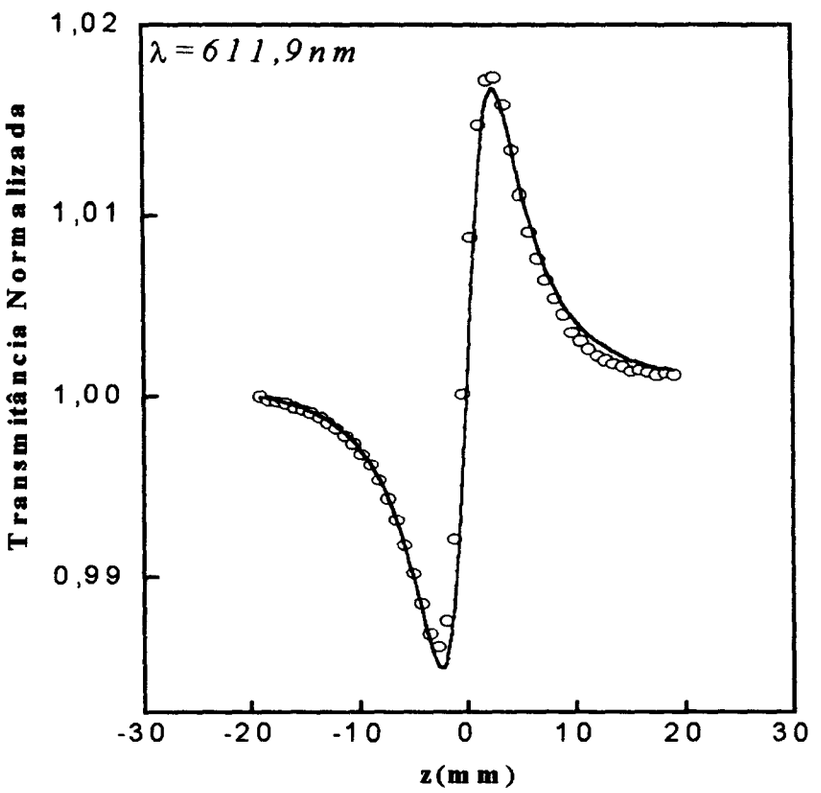

Figura 6.8 Transmitância normalizada da varredura z de uma amostra de $GdAlO_3:Cr^{3+}$ em *611,9nm* (α_0=*0,4cm*$^{-1}$), *S=0,1*, I_o=*0,15kW/cm*^{2} e ω_o=*24μm*. A curva sólida foi calculada com n_2'=*3,6 10*$^{-5}$*cm*^{2}*/kW* através da teoria convencional da varredura z, baseada no MDG.

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

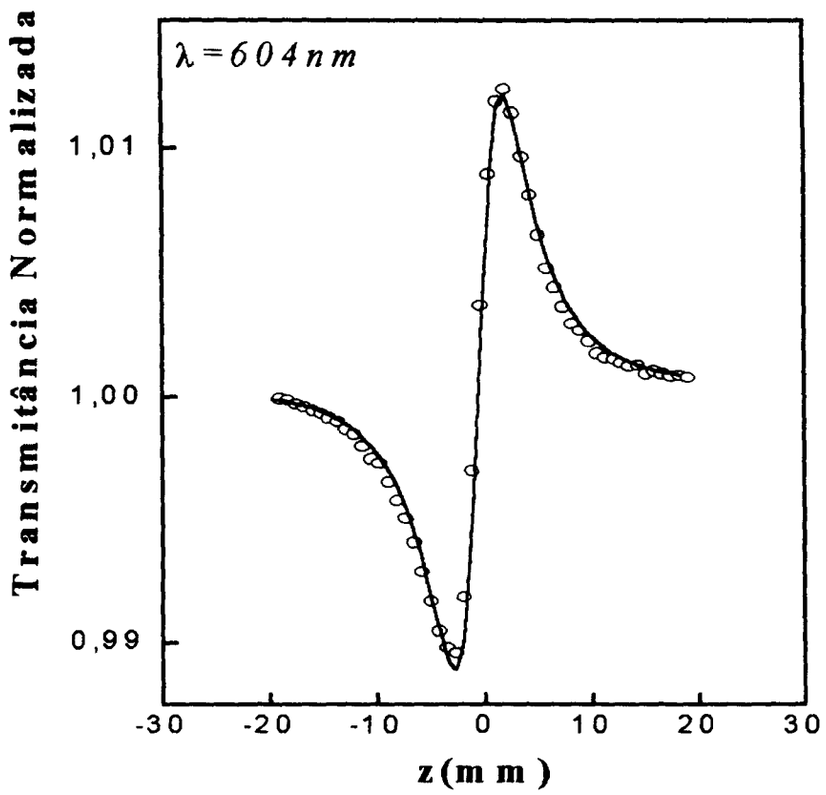

Figura 6.9 Transmitância normalizada da varredura z de uma amostra de $GdAlO_3:Cr^{3+}$ em *604nm* (α_0=*0,6cm*$^{-1}$), *S=0,1*, I_o=*0,03kW/cm*^{2} e ω_o=*24μm*. A curva sólida foi calculada com n_2'=*14 10*$^{-5}$*cm*^{2}*/kW* através da teoria convencional da varredura z, baseada no MDG.

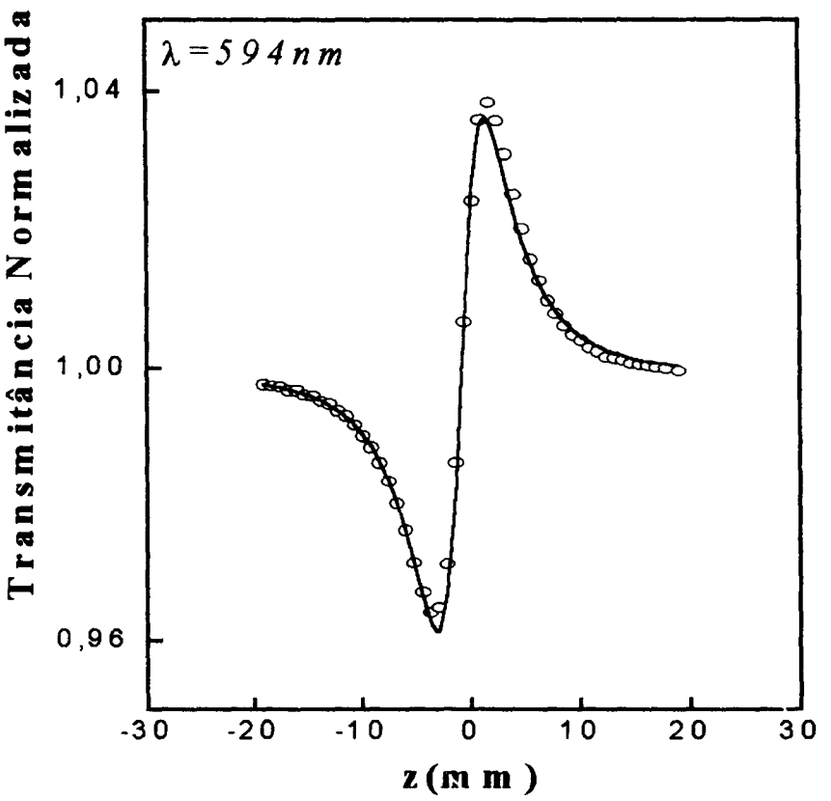

Figura 6.10 Transmitância normalizada da varredura z de uma amostra de $GdAlO_3:Cr^{3+}$ em *594nm* (α_o=*0,8cm*$^{-1}$), *S=0,1*, I_o=*0,07kW/cm*^{2} e ω_o=*22μm*. A curva sólida foi calculada com n_2'=*19 10*$^{-5}$*cm*^{2}*/kW* através da teoria convencional da varredura z, baseada no MDG.

Conforme mostrado na seção 4.5, as teorias da varredura z baseadas no método da decomposição Gaussiana e na transformada de Hankel fornecem os mesmos resultados quando $I \ll I_s$. Os ajustes teóricos (curva sólida) das medidas exibidas nas Figs.(6.7-10) foram efetuados com a teoria convencional da varredura z e fornecem os seguintes valores para n_2': $0,38\ 10^{-5}$ ($632,8nm$), 3,6 10^{-5} ($611,9nm$), $14\ 10^{-5}$ ($604nm$) e $19\ 10^{-5}$ ($594nm$) em unidades de cm^2/kW. A parte imaginária do índice não-linear, da amostra de $GdAlO_3:Cr^{3+}$ empregada, não mostrou qualquer contribuição para a medidas sem abertura ($S=1$) efetuadas nestes regimes de baixas intensidades.

A dependência de n_2' com o comprimento de onda da amostra de $GdAlO_3:Cr^{3+}$ está representada pelos círculos sólidos e abertos da Fig.(6.11). Os círculos sólidos são os resultados das medidas efetuadas com os laser de Ar^+ (488 e $514,5nm$) e de corante cw em anel (570, 580, 590 e $600nm$) [6.6] e os círculos abertos indicam os resultados das medidas realizadas com He-Ne (594, 604, $611,9$ e $632,8nm$). Os valores de $n_2'(\lambda)$ seguem a curva de absorção deste material. Este comportamento é consistente com o fato que a banda de transferência de carga, localizada em torno de $50.000cm^{-1}$, produz a principal contribuição para o índice não-linear dos materiais dopados com Cr^{3+} [6.9].

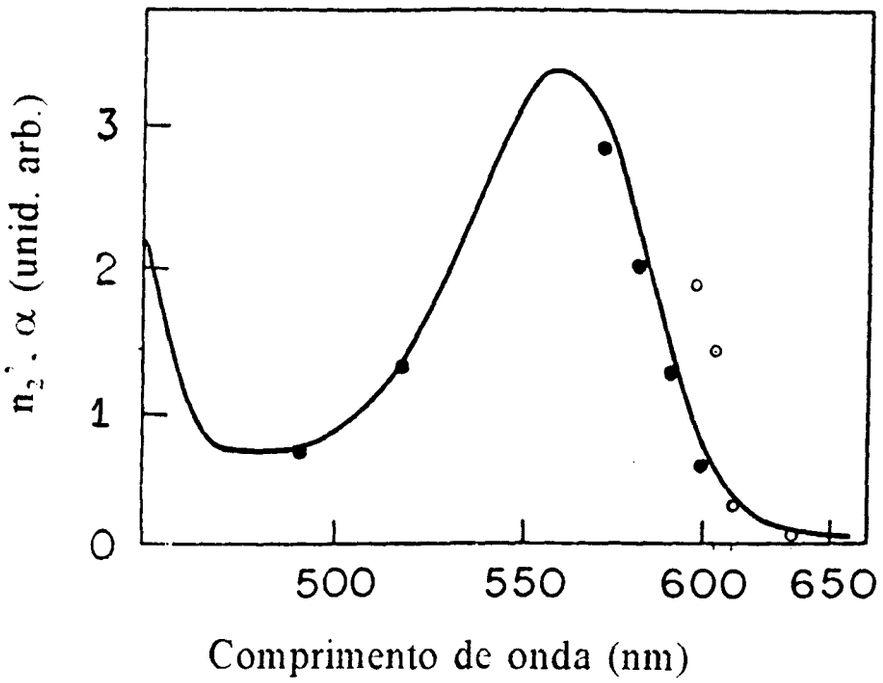

Figura 6.11 Dependência da parte real do índice não-linear com o comprimento de onda para a amostra de $GdAlO_3:Cr^{3+}$. Os círculos sólidos indicam as medidas efetuadas com laser de Ar^+ (*488* e *514,5nm*) e de corante (*570, 580, 590* e *600 nm*). Os círculos abertos representam as medidas realizadas com laser de He-Ne (*594, 604, 611,9* e *632,8nm*). A curva representa o coeficiente de absorção linear α.

Os resultados apresentados na presente seção mostram que a técnica de varredura z resolvida no tempo que introduzimos, possibilitam a consecução de medidas com alta sensibilidade em meios com tempos lentos de resposta. Entretanto, não obstante termos obtido, via teoria baseada na TH, um razoável ajuste teórico da componente refrativa do índice não-linear do $GdAlO_3:Cr^{3+}$, nossas considerações acerca da absorção não-linear não são apropriadas para descrever corretamente este material. Na próxima seção exibiremos os resultados obtidos com o rubí, o qual não apresentando as peculiaridades do $GdAlO_3:Cr^{3+}$, possibilita verificar a adequação da teoria alternativada varredura z baseada na TH, na investigação do índice não-linear dos absorvedores saturáveis com tempos lentos de resposta.

6.2.2 RESULTADOS DA VARREDURA Z COM O RUBÍ

Os resultados apresentados a seguir foram obtidos com a técnica de varredura z resolvida no tempo para uma amostra de rubí (T_1=3,4ms) de 1,4mm de espessura, bombeada com uma radiação de um laser de Ar^+ em 514,5nm.

As figuras (6.12) e (6.13) exibem medidas da parte real do índice não-linear já divididas pelas medidas correspondentes com $S=1$, efetuadas nas mesmas intensidades. O resultado com baixa intensidade (I_o=0,14kW/cm^2) mostrado na Fig.(6.12) pode ser teoricamente ajustado pela teoria baseada na TH (linha sólida) usando $n_2'=1,55\ 10^{-5}cm^2/kW$, o que está em razoável concordância com o valor listado na Tabela 6.1. Se o mesmo n_2' é usado para ajustar pela teoria baseada no MDG (linha tracejada), é observado uma discrepância menor do que 2% na variação pico-vale da transmitância em relação a calculada pela teoria baseada na TH. Esta pequena diferença entre os dois ajustes teóricos desaparece quando a intensidade tende a zero e o efeito da saturação pode ser desprezado completamente. Por outro lado, o comportamento oposto é observado quando a intensidade aumenta. A Fig.(6.13) mostra uma medida da varredura a alta intensidade (I_o=2,7kW/cm^2). Neste caso, usando o mesmo valor de n_2' obtido na Fig.(6.12), os dados experimentais podem ser descritos pela teoria baseada na TH (linha sólida) mas não pela teoria baseada no MDG (linha tracejada). Devido a saturação, a lente induzida é menos efetiva perto do foco e consequentemente a diferença pico-vale na transmitância torna-se menor, o que não é predito pela teoria baseada no MDG.

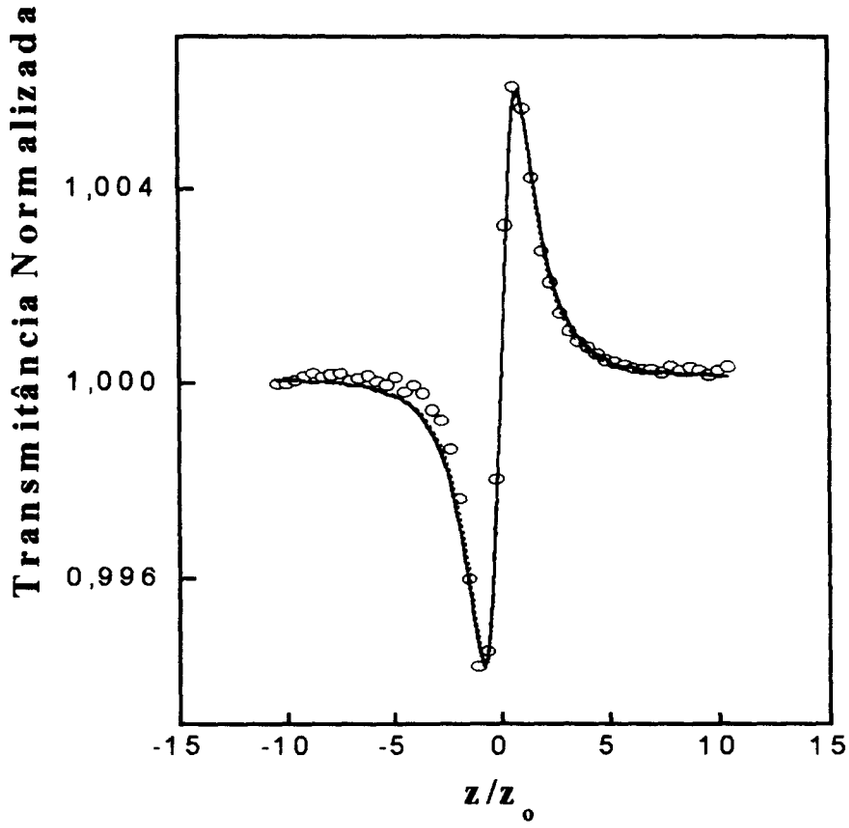

Figura 6.12 Transmitância normalizada da varredura z para uma amostra de rubí (α_o=*0,8cm*$^{-1}$, T_1=*3,4ms*) de *14mm* de espessura em *514,5nm*, *S=0,5*, I_o=*0,14kW/cm*^{2} e ω_o=*18μm*. As curvas sólida e tracejada resultam dos ajustes teóricos baseados nas teorias da TH e no MDG, respectivamente, para n_2'=*1,55 10*$^{-5}$*cm*^{2}*/kW*.

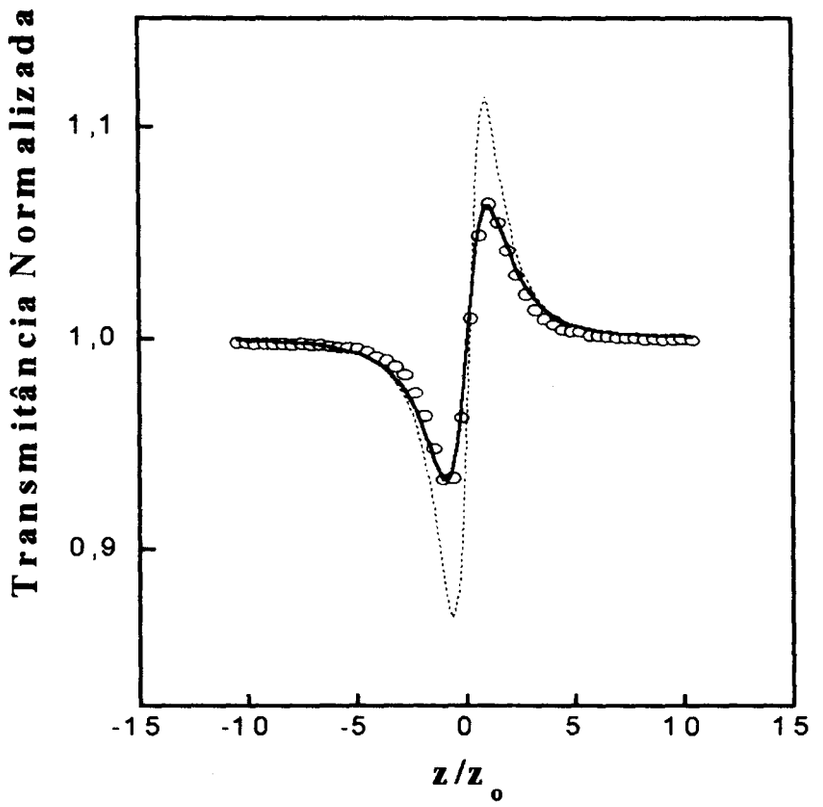

Figura 6.13 Transmitância normalizada da varredura z para uma amostra de rubí (α_o=0,8cm^{-1}, T_1=3,4ms) de 14mm de espessura em 514,5nm, S=0,5, I_o=2,7kW/cm^2 e ω_o=18μm. As curvas sólida e tracejada resultam dos ajustes teóricos baseados nas teorias da TH e no MDG, respectivamente, para n_2'=1,55 10^{-5}cm^2/kW.

É interessante, por propósitos práticos, obter-se o valor de n_2' da transmitância normalizada de uma varredura z sem a necessidade de realizar um ajuste teórico detalhado, mas apenas medindo a diferença pico-vale da transmitância $\Delta T_{pv}=T_p-T_v$. Definindo o deslocamento de fase insaturado no eixo quando $z=0$ como:

$$\Delta\phi_o^{(u)} = \frac{2\pi}{\lambda} n_2' L_{eff} I_o \tag{6.5}$$

a variação pico-vale ΔT_{pv} pode ser relacionada a $\Delta\phi_o^{(u)}$ segundo [6.12]:

$$\Delta T_{pv} \simeq 0,406\,(1-S)^{0,25\,(1+I_o/I_s)^{(1-S)}} \frac{|\Delta\phi_o^{(u)}|}{(1+I_o/I_s)^{0,525}} \tag{6.6}$$

para $\Delta\phi_o^{(u)}\leq\pi$ e $I\leq 2,5I_s$. Para $I\ll I_s$, a expressão correspondente (Eq.(6), Ref.(6.5)) para um meio tipo Kerr é recuperada. A Fig.(6.14) mostra quão bem os dados experimentais obtidos para o rubí podem ser descritos pelas Eq.(6.5-6). E, com o propósito de comparar as teorias convencional e alternativa da varredura z, a figura exibe também o resultado teórico (linha tracejada) esperado da teoria baseada no MDG (Eq.(13), Ref.(6.4)).

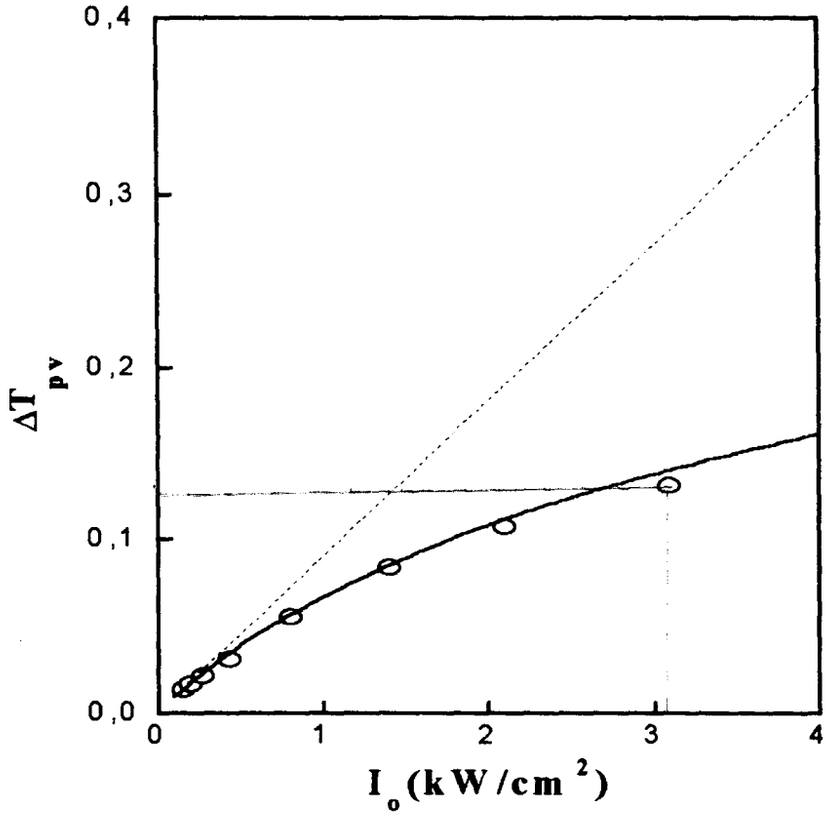

Figura 6.14 ΔT_{pv} teórico e experimental em função da intensidade da radiação para uma amostra de rubí com *1,4mm* de espessura. A curva sólida foi calculada da teoria da TH (equações (6.4) e (6.5)) com $n_2'=1,55\ 10^{-5}cm^2/kW$, $I_s=1,6kW/cm^2$, $S=0,5$ e $\lambda=514,5nm$. O resultado esperado da teoria do MDG (linha tracejada) foi calculada pela Eq.(6) da referência com os mesmos valores.

O sinal da absorção não-linear obtido para o rubí do experimento de varredura z sem abertura também apresenta saturação, como mostrado nas figuras (6.15) e (6.16) seguintes.

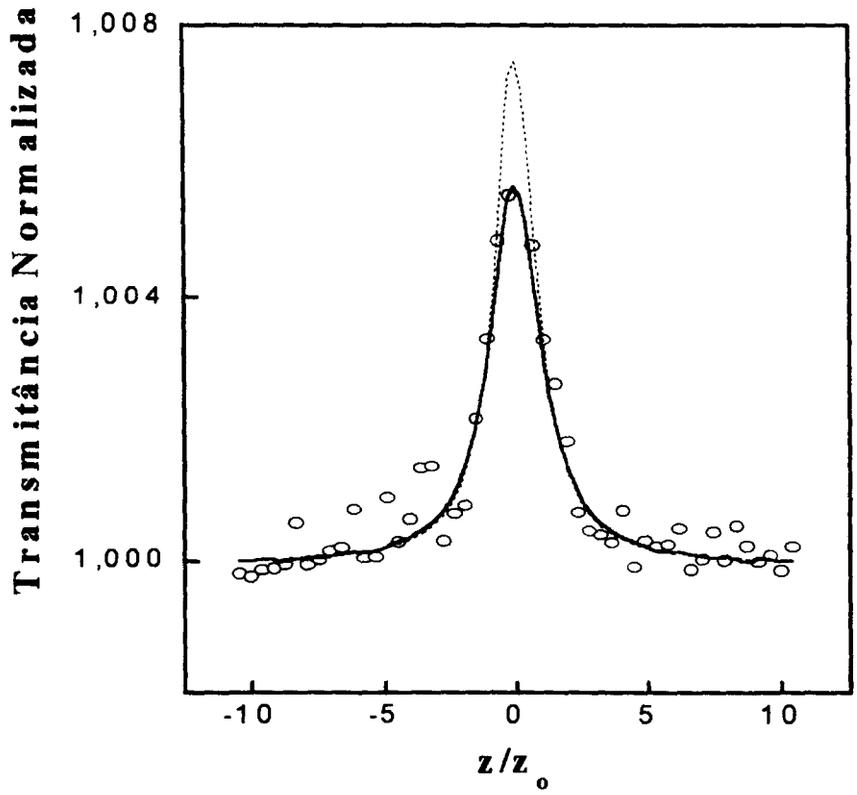

Figura 6.15 Transmitância normalizada da varredura z com $S=1$ para uma amostra de rubí ($\alpha_o=0,8cm^{-1}$, $T_1=3,4ms$) com $1,4mm$ de espessura em $514,5nm$. $I_o=0,74kW/cm^2$ e $\omega_o=18\mu m$. As curvas sólida e tracejada resultam dos ajustes teóricos com $n_2''=-0,06\ 10^{-5}cm^2/kW$ pelas teorias baseadas no MDG e da TH, respectivamente.

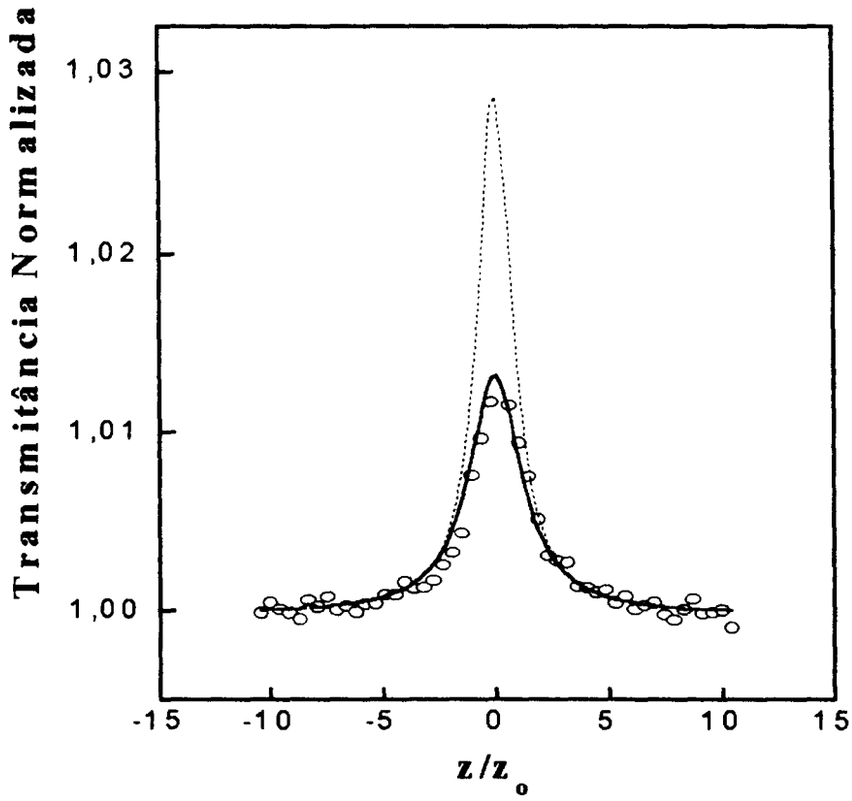

Figura 6.16 Transmitância normalizada da varredura z com $S=1$ para uma amostra de rubí ($\alpha_o=0,8cm^{-1}$, $T_1=3,4ms$) com $1,4mm$ de espessura em $514,5nm$. $I_o=2,7kW/cm^2$ e $\omega_o=18\mu m$. As curvas sólida e tracejada resultam dos ajustes teóricos com $n_2''=-0,06\ 10^{-5}cm^2/kW$ pelas teorias baseadas no MDG e da TH, respectivamente.

O valor de $n_2''=-0,06\ 10^{-5} cm^2/kW$ (cf. valor listado na Tabela 6.1) usado para calcular, através da teoria da TH, as curvas sólidas das figuras (6.15) e (6.16) permite um perfeito ajuste teórico aos dados experimentais para intensidades baixa e alta. Contudo, quando o mesmo valor é empregado na teoria baseada no MDG as curvas resultantes (linhas tracejadas) não se ajustam aos dados experimentais. E, como no caso da medida com $S\langle 1$, apenas quando $I \rightarrow 0$, o efeito da saturação pode ser completamente negligenciado e as duas teorias fornecem os mesmos resultados.

Semelhantemente ao caso com $S\langle 1$, é possível, via teoria baseada na TH, determinar o valor de n_2'' sem um ajuste teórico detalhado aos dados experimentais, através da seguinte relação empírica:

$$T_p - 1 \approx \frac{2\pi}{\lambda} n_2'' L_{eff} \frac{I_o}{(1+I_o/I_s)^{0,76}} \tag{6.7}$$

A Fig.(6.17) mostra a dependência do pico da absorção não-linear do rubí em função da intensidade (círculos abertos) bem como as curvas teóricas calculadas pela Eq.(6.7) (linha sólida) e pela teoria do MDG (Eq.(31) da referência 6.4, linha tracejada).

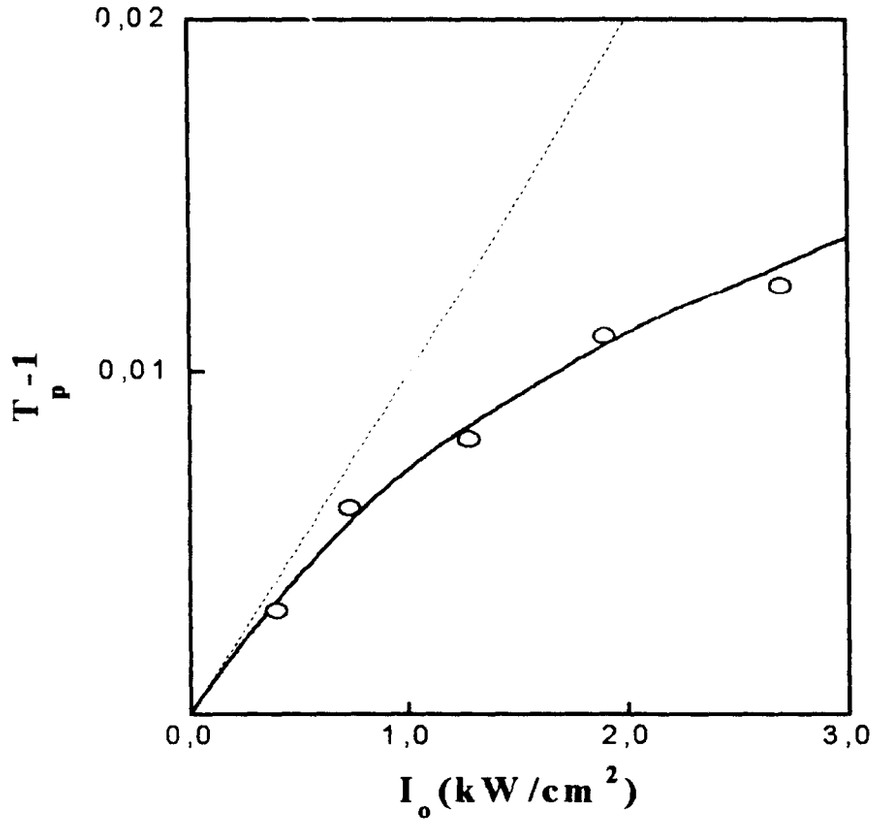

Figura 6.17 Dependência da transmitância de pico da absorção não-linear do rubí com a intensidade em 514,5nm (círculos abertos). A linha sólida representa o ajuste teórico com $n_2''=-0,06\ 10^{-5} cm^2/kW$ pela Eq.(6.7) enquanto que a linha tracejada é o resultado teórico predito pela teoria do MDG.

Os resultados apresentados nesta seção indicam que a teoria da varredura z baseada no MDG é incapaz de descrever os dados experimentais obtidos para o rubí. Por outro lado, a teoria alternativa – baseada na transformação de Hankel do campo elétrico que se propaga no meio – combinada com a inclusão da saturação da fase, permite tal descrição de forma plenamente satisfatória.

6.2.3 RESULTADOS DA VARREDURA Z COM A ALEXANDRITA

Os resultados da varredura z, em *514,5nm*, na alexandrita foram conseguidos com uma amostra de *0,23cm* de espessura e coeficiente de absorção linear, $\alpha=1,5cm^{-1}$ e intensidade de saturação $I_s=0,8kW/cm^2$. O procedimento adotado na obtenção dos dados experimentais empregou a técnica resolvida no tempo. As figuras (6.18) e (6.19) seguintes mostram traços da varredura z refrativa nas intensidades *0,05* e $1,50kW/cm^2$. Em consequência da incapacidade da teoria baseada no MDG para analisar os dados experimentais obtidos com intensidade alta, conforme expusemos nas seções anteriores, o ajuste teórico em cada uma das medidas (linha sólida) foi efetuado com a teoria alternativa da varredura z e resultou em $n_2'=3,5\ 10^{-5}cm^2/kW$, o que está em boa concordância com o valor listado na Tabela 6.1.

A absorção não-linear da alexandrita é muito pequena para ser observada com técnica de varredura z resolvida no tempo. Isto é uma consequência do índice não-linear ter a sua origem na banda de transferência de carga localizada na região ultra-violeta. Quando a frequência se aproxima da região visível, a parte imaginária de n_2 decresce mais rápido do que a parte real, tal que em torno de *500nm* ela é uma pequena fração da parte real.

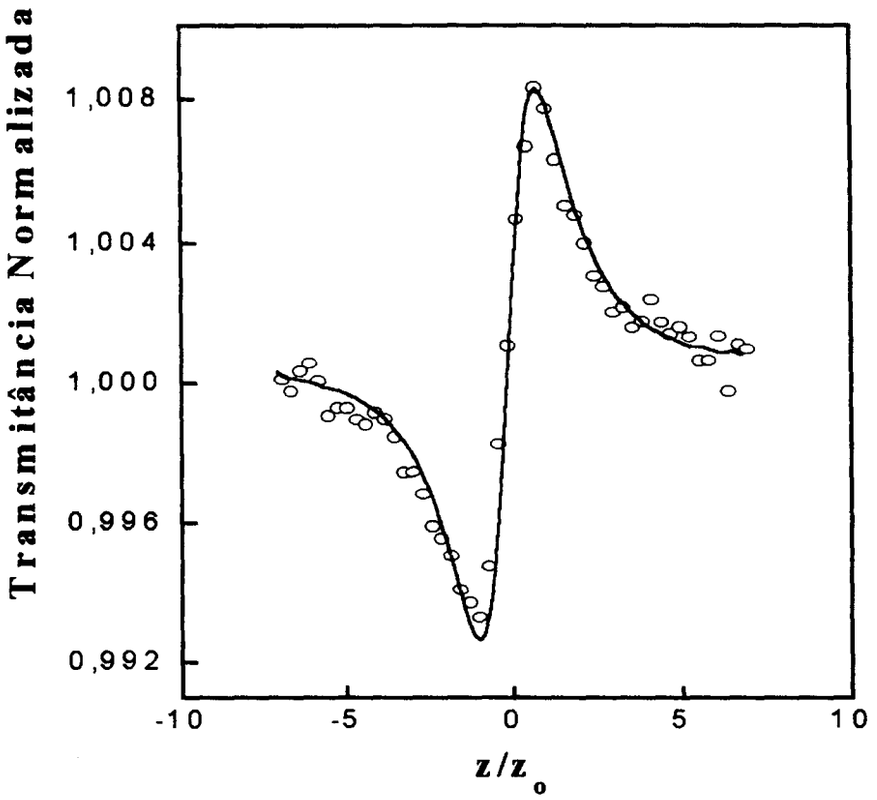

Figura 6.18 Transmitância normalizada da varredura z para uma amostra de alexandrita (I_s=0,8kW/cm^2, α_o=1,5cm^{-1}, T_1=25ms) com 2,3mm de espessura em 514,5nm. S=0,2, I_o=0,05kW/cm^2 e ω_o=23μm. A curva sólida resulta do ajuste teórico com n_2'=3,5 10^{-5}cm^2/kW pela teoria baseada na TH.

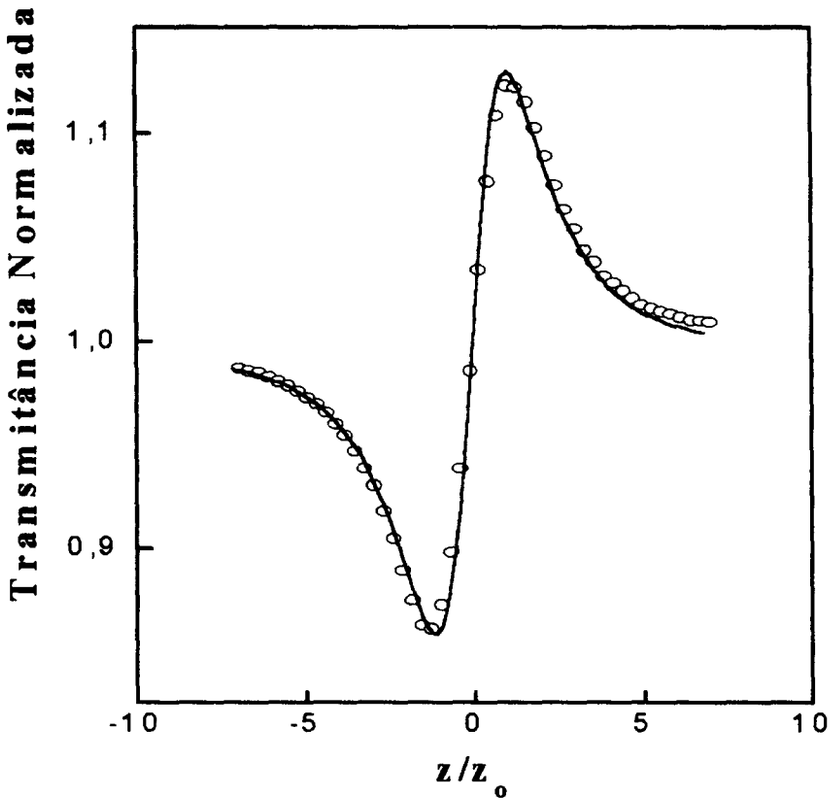

Figura 6.19 Transmitância normalizada da varredura z para uma amostra de alexandrita (I_s=0,8kW/cm^2, α_o=1,5cm^{-1}, T_1=25ms) com 2,3mm de espessura em 514,5nm. S=0,2, I_o=1,50kW/cm^2 e ω_o=23μm. A curva sólida resulta do ajuste teórico com n_2'=3,5 10^{-5}cm^2/kW pela teoria baseada na TH.

6.3 RESULTADOS DA VARREDURA Z COM O CHÁ CHINÊS E FILTRO NEUTRO DE INCONEL

A técnica de varredura z resolvida no tempo foi também aplicada em amostras de chá chinês e filtro neutro de inconel (*75,3% Ni, 15,5% Cr, 7% Fe*) expostas a radiação cw. O chá chinês foi preparado pela deposição de folhas no álcool em ebulição sendo a solução posteriormente filtrada num filtro de papel. A Fig.(6.20a) exibe a medida efetuada com um laser de He-Ne em $632,8nm$, incidindo com $0,8mW$ de potência no plano de entrada de uma amostra de $1,2mm$ de espessura colocada numa cubeta de vidro.

É interessante observar que o ajuste teórico aos dados experimentais pode ser realizado pelo MDG porém com um valor para o parâmetro de Rayleigh z_o diferente do obtido experimentalmente e que corresponde a $\omega_o=32\mu m$. Uma possível razão para esta discordância poderia estar relacionada às correntes de convecção comums num meio líquido e à condutividade térmica relativamente alta do álcool, o que contribuiria para distorcer o perfil idealmente Gaussiano do índice não-linear, tal que o MDG não se aplicaria exatamente. Se ignorarmos esta discrepância e tentarmos ajustar os dados à curva teórica, obtemos um valor do n_2' térmico igual a $-1,8\ 10^{-4}cm^2/kW$ que é o dobro do registrado por Zhang *et al.* [6.13]. Desde que não temos as concentrações relativas das duas soluções não podemos comparar os resultados.

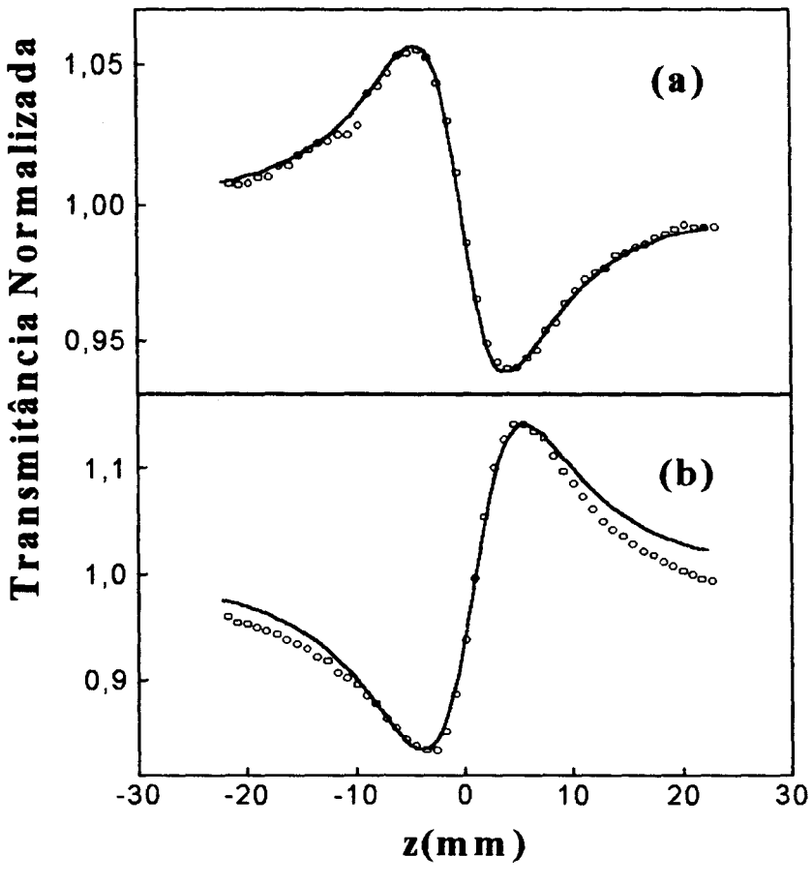

Figura 6.20 (a) Varredura z em *632,8nm* de uma amostra de chá chinês de *1,2mm* de espessura , $S=0,03$, $I_o=0,14kW/cm^2$ e $\omega_o=20\mu m$, o ajuste teórico com $n_2'=-1,8\ 10^{-4}cm^2/kW$ é representado pela linha sólida. (b) Varredura z em *514,5nm* de uma amostra de um filme de inconel de $0,1\mu m$ de espessura, $S=0,1$, $I_o=14kW/cm^2$ e $\omega_o=23\mu m$.

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

O filtro neutro de inconel – que também apresenta efeitos térmicos – é praticamente acromático e poderia, em princípio, ser usado para calibrar a montagem experimentel da varredura z com radiação cw. Novamente, encontramos que a medida da transmitância exibida na Fig.(6.20b) não segue a descrição teórica dada na referência 6.5 A distância pico-vale $\Delta Z_{pv}=3z_o$ é maior do que o valor $1,7z_o$ esperado para uma não-linearidade térmica usual e a transmitância nas asas do traço da varredura z desvia da curva teórica. Semelhante ao chá chinês, a boa condução de calor do filtro distorce a distribuição Gaussiana de temperatura esperada. no caso de baixa condutividade e a teoria do MDG não é adequada para descrever esta situação. Havendo pois a necessidade de um modelo mais completo, que inclua a mudança no índice de refração com a temperatura (dn/dT), a deformação geométrica do filtro em virtude da expansão térmica e o desvio do perfil Gaussiano.

6.4 CONCLUSÕES

Grande parte do presente trabalho trata de pesquisas que efetuamos com cristais dopados com Cr^{3+}, objetivando investigar a aplicabilidade da técnica de varredura z a tais materiais.

As abordagens teóricas até agora existentes para a técnica de varredura z se restringem a meios tipo Kerr e são inadequadas para descrever meios que apresentam absorção da saturação. Embora investigações adicionais ainda necessitem ser realizadas, acreditamos que o formalismo alternativo que introduzimos contribui de maneira significativa para a extensão da técnica a uma classe mais ampla de materiais, em virtude do seu caráter mais geral do que o formalismo convencional. O que é constatado pela possibilidade de inclusão, no termo da fase não-linear da integral de Kirchhoff, de diferentes efeitos tais como: absorção da saturação, PAORET, aquecimento, etc e, pela reprodução dos resultados obtidos com o formalismo convencional quando $I/I_s \rightarrow 0$.

Do ponto de vista experimental destacamos os seguintes pontos:

- introdução da técnica de varredura z com um único feixe resolvida no tempo;
- obtenção de medidas de varredura z com laser cw;
- observação de efeito não-linear com laser de He-Ne;
- observação de variação pico-vale da transmitância correspondente a uma distorção de frente de onda induzida da ordem de $\lambda/940$.

Os resultados obtidos para as partes real e imaginária de n_2 do rubí, via ajuste teórico detalhado com a teoria alternativa, estão em boa concordância com os registrados na literatura, porém para os obtidos com teoria convencional tal concordância ocorre apenas quando $I/I_s \rightarrow 0$. Em relação à parte real de n_2 da

alexandrita, a teoria alternativa forneceu um valor que está próximo do determinado pela técnica de mistura não degenerada. Paralelamente, as relações empíricas que encontramos permitem a determinação das partes real e imaginária do índice de refração não-linear das matrizes dopadas com Cr^{3+}, mediante a medida direta da variação pico-vale da transmitância ΔT_{pv} e da transmitância do pico T_p (ou do vale T_v), respectivamente.

Com referência às medidas feitas com o $GdAlO_3:Cr^{3+}$, observamos que este material requer um estudo adicional a fim de melhor se entender a natureza processo envolvido na sua absorção (PAORET, aquecimento, etc) e consequentemente suprir a integral de Kirchhoff com informações mais completas acerca deste material.

O chá chinês e ao filtro neutro de inconel, estudados visando posteriores usos didáticos ou como calibradores da montagem experimental, devido as suas facilidades de obtenção e altas não-linearidades, forneceram resultados que indicam falhas no formalismo baseado no MDG ao tentar descrever suas não-linearidades térmicas. O formalismo alternativo com informações mais completas, que incluissem, para o chá os efeitos térmicos e, para o filme a mudança dn/dT, a deformação geométrica do mesmo devido a expansão térmica e o desvio do perfil Gaussiano, poderia descrever de forma adequada estes meios.

Outros potenciais candidatos a serem estudados com a técnica resolvida no tempo são: impurezas de terras-raras em diferentes matrizes hospedeiras, polímeros dopados com corante, vidros dopados com moléculas de corante e silício poroso e amorfo. A alta sensibilidade da técnica também a capacita para o estudo de pequenos efeitos térmicos nos espelhos dielétricos através de uma mudança no aparato experimental que permita realizar a varredura z na reflexão. Outra possível aplicação para a técnica com resolução temporal seria a distinção de processos com diferentes tempos de relaxação p.ex. eletrônico e térmico ou produzidos pela relaxação de íons localizados em sítios diferentes como no caso

da alexandrita. Adicionalmente, acreditamos que a técnica resolvida no tempo poderia ser otimizada mediante os seguintes procedimentos:

- inclusão de um terceiro detector, que funcionaria como referência;
- troca do "chopper" por um modulador mais rápido (eletro-óptico ou acústico-óptico) e uso de um "boxcar";
- inclusão de dois "lockins" e um medidor de razão, para efetuar a divisão da medida realizada por um "lockin", em $t=\tau$, pela medida realizada pela outro "lockin", em $t=0$.

6.5 REFERÊNCIAS

1. H. Ma, A. S. L. Gomes and Cid B. de Araújo, Appl. Phys. Lett., **59**, 18 (1991).
2. J. Castillo, V. P. Kozich and A. Marcano, Opt. Lett., **19**, 171 (1994).
3. T. Catunda and L. A. Cury, J. Opt. Soc. Am. **B7**, 1445 (1990).
4. M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. Wei, D. J. Hagan and E. W. Van Stryland, IEEE J. Quantum Electron., **QE-26**, 760 (1990).
5. I. C. Khoo, P. Y. Yan, T. H. Liu, S. Shepard and J. Y. Hou, Phys. Rev. **A29**, 2756 (1984).
6. L. C. Oliveira and S. C. Zílio, Braz. J. Phys., **24**, 498 (1994).
7. T. Catunda, J. P. Andreeta and J. C. Castro, Appl. Opt. **25**, 2391 (1986).
8. J. C. Penaforte, E. A. Gouveia and S. C. Zílio, Opt. Lett., **16**, 452 (1991).
9. E. A. Gouveia, I. Guedes and S. C. Zílio, Phys. Rev. **B46**, 14387 (1992).
10. M. Altarelli and D. L. Dexter, Opt. Commun., **2**, 36 (1970).
11. M. J. Bell and S. C. Zílio, Phys. Rev. **B47**, 6116 (1993).
12. L. C. Oliveira T. Catunda and S. C. Zílio, "*Saturation effects in Z-scan measurements*", submetido ao Opt Commun.
13. H. J. Zhang, J. H. Wang and L. A. Wu, Opt. Lett., **14**, 695 (1989).

APÊNDICE A

APÊNDICE A

CÁLCULO DA POPULAÇÃO DO ESTADO EXCITADO NAS MATRIZES DOPADAS COM CROMO

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

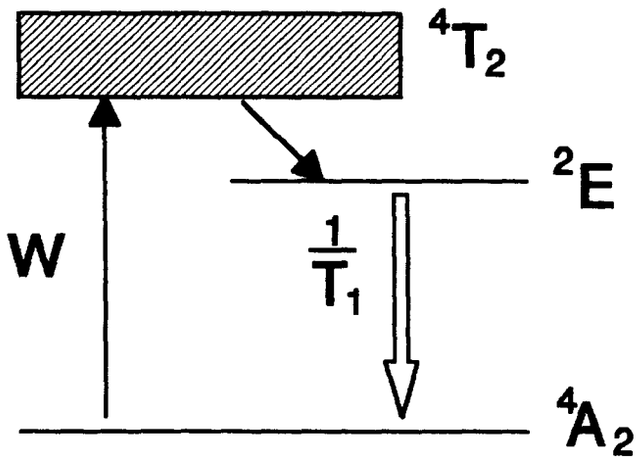

Figura A.1 Sistema de três níveis usado na equação de taxa para encontrar a população do estado ^2E. A taxa de bombeamento do estado fundamental para o intermediário é W e T_1 é o tempo de vida do estado metaestável ^2E.

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

Um elétron bombeado do estado fundamental para o estado intermediário decai rapidamente para o nível metaeatável. Em virtude disto, a população do nível intermediário é desprezível.

Considerando que as populações dos estados fundamental e excitado são respectivamente, $n_g N_o$ e $n_e N_o$, onde N_o é a população total do sistema e $n_g+n_e=1$, podemos determinar a população do nível ^{2}E, mediante a equação de taxa

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

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

$$n_e(t) = \frac{I/I_s}{1+I/I_s}\left(1-e^{-t/T_1'}\right) \qquad \textbf{(A.2)}$$

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

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

APÊNDICE B

APÊNDICE B

DERIVAÇÃO DAS EQUAÇÕES PARA A INTENSIDADE E FASE DO CAMPO NO INTERIOR DA AMOSTRA NA TÉCNICA DA VARREDURA Z

As quatro equações de Maxwell no sistema CGS são:

$$\nabla . \boldsymbol{D} = 4\pi \varrho \ ,$$

$$\nabla . \boldsymbol{B} = 0 \ ,$$

$$\nabla \times \boldsymbol{H} = \frac{4\pi}{c} \boldsymbol{J} + \frac{1}{c} \frac{\partial \boldsymbol{D}}{\partial t} \ , \tag{B.1}$$

$$\nabla \times \boldsymbol{E} = \frac{1}{c} \frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t} \ .$$

Usando um procedimento análogo ao utilizado na seção 2.8, pode-se demonstrar que no sistema CGS a equação de onda é expressa por:

$$\nabla^2 \boldsymbol{E} - \left(\frac{n_o^2}{c} \right)^2 \frac{\partial^2 \boldsymbol{E}}{\partial t} = \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 \boldsymbol{P}_{NL}}{\partial t^2} \tag{B.2}$$

Aplicando as condições de variação lenta, (2.41), pode-se demonstrar que a redução da Eq.(B.2) à forma SVEA se traduz neste sistema por:

$$\left(\frac{\partial}{\partial z}-\frac{n_o}{c}\frac{\partial}{\partial t}\right)\mathscr{E}=i\frac{2\pi k_o}{n_o^2}\wp \qquad \textbf{(B.3)}$$

onde $k_o=(2\pi/\lambda)n_o$.

Escrevendo a amplitude do campo como

$$\mathscr{E}(z)=\sqrt{I(z)}\,exp[i\,\Delta\phi(z)] \quad , \qquad \textbf{(B.4)}$$

e observando que

$$\wp=\chi^{(3)}|E|^2E \qquad \textbf{(B.5)}$$

temos, substituindo (B.4-5) em B.3:

$$\frac{\partial\sqrt{I}}{\partial z}+i\sqrt{I}\frac{\partial\Delta\phi}{\partial z}=i\frac{2\pi k_o}{n_o^2}\chi^{(3)}|E|^2\sqrt{I}-\frac{\alpha(I)}{2}\sqrt{I} \qquad \textbf{(B.6)}$$

Na Eq.(B.6) adicionamos fenomenológicamente um termo de atenuação para levar em conta a absorção do meio. O parâmetro α está vinculado às absorções linear e não-linear do meio. Lembrando que $k=2\pi/\lambda$ e

$\chi^{(3)}(esu)=n_o n_2(esu)/2\pi$, da comparação das partes real e imaginária da Eq.(B.6) seguem as equações que governam o processo da varredura z no formalismo convencional:

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha(I)I \ ,$$

$$\frac{d\Delta\phi}{dz} = \Delta nk \ . \qquad \textbf{(B.7)}$$

APÊNDICE C

APÊNDICE C

TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA ASSISTIDA POR UM FÓTON NÃO-RESSONANTE

O processo de transferência de energia assistida por um fóton não-ressonante (*"Photo-Assisted Off-Ressonance Energy Transfer"*), predito por Altarelli [C.1], produz um aumento no coeficiente de absorção do estado excitado. Para o caso do Cr^{3+}, o processo de transferência de energia pode ser representado pela Fig.C.1. Inicialmente, dois átomos vizinhos, A e B, são levados ao nível metaestável ^2E (ver Fig. B.1) através do decaimento da banda $^4T_2$ (ou $^4T_1$). Na presença de um fóton, a transferência de energia ocorre tal que o íon A termina no estado fundamental $^4A_2$ enquanto o íon B vai para a banda de transferência de carga (TC).

De acordo com a Ref.C.2, o coeficiente de absorção de estado excitado pode ser expresso na forma:

$$\begin{aligned} \alpha_{ET} &= C_{ET} N_e^2 \, \sigma_A^{em} \, \sigma_B^{ab} \left[1 + 4(\nu_o - \nu)^2 / \gamma_{CT}^2 \right]^{-1} \\ &= N_e^2 F(\nu) \, , \end{aligned} \tag{C.1}$$

onde $N_A = N_B = N_e$ é a concentração de Cr^{3+} no estado excitado, $F(\nu)$ indica a função forma de linha da banda de TC, ν é a frequência do fóton incidente, $\nu_o = \nu_{CT} - 2\nu_e$, com ν_{CT} representando a frequência central da banda de TC, ν_e está relacionada à energia do estado metaestávele e γ_{CT} é a largura de linha.

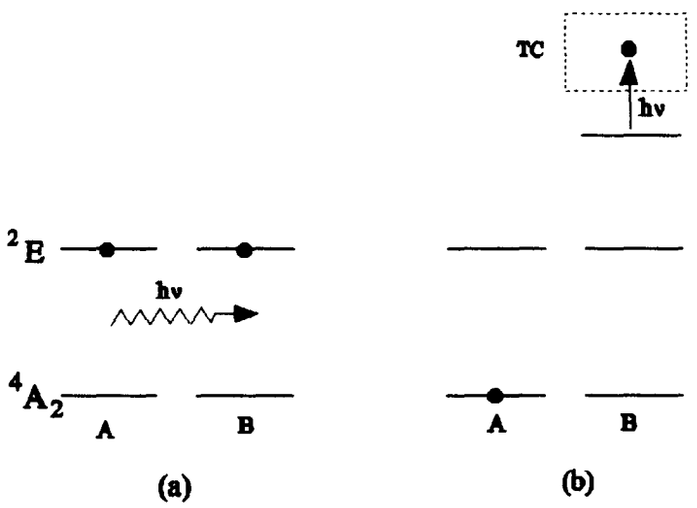

Figura C.1 Processo PAORET entre dois íons de Cr^{3+}; (a) os dois íons estão no estado excitado, com a absorção de um fóton um deles termina na banda de TC (b) e o outro no estado fundamental.

De acordo com o exposto, o coeficiente de absorção de estado excitado α_e tem uma contribuição adicional devido o processo PAORET, conforme:

$$\alpha_e = N_e[\sigma_e + N_e F(v)] = N_e \sigma_e^{eff} , \qquad \text{(C.2)}$$

onde $\sigma_e(\nu)$ denota a seção de choque do estado excitado dependente da frequência. É também mostrado na Ref.C.2 que a parte imaginária do índice não-linear satisfaz a seguinte relação:

$$n_2'' = \frac{N_o \lambda \sigma_g}{4\pi I_s}\left(1 - \frac{\sigma_e^{eff}}{\sigma_g}\right), \qquad \text{(C.3)}$$

onde N_o é a concentração de Cr^{3+} na rede, $\sigma_g(\nu)$ é a seção de choque do estado fundamental e $I_s = h\nu/\sigma_g(\nu)T_1$ é a intensidade de saturação com T_1 indicando o tempo de vida do estado excitado.

De acordo com o que foi discutido no Apêndice A (ver Eq.A.3), para um sistema de três níveis, a população do estado metaestável vale (ver Eq.A.3):

$$N_e = N_o \frac{I/I_s}{1 + I/I_s} \qquad \text{(C.4)}$$

Substituindo (C.4) e a definição de σ_g^{eff} em (C.3), encontramos:

$$n_2''(I) = n_2' r(0)\left(1 - \beta \frac{I/I_s}{1 + I/I_s}\right), \qquad \text{(C.5)}$$

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

onde segundo a Ref.C.2, $r(0)=n_2''(0)/n_2'$ e β é um parâmetro que depende da concentração de íons de Cr^{3+} , N_o, da função forma de linha da banda de TC, $F(\nu)$, e das seções de choque dos estados fundamental, σ_g, e excitado, σ_e.

Inferimos de (C.5) que o processo PAORET modifica a parte imaginária do índice não-linear por uma quantidade que é dependente da intensidade e satura de acordo com I_s.

REFERÊNCIAS

1. M. Altarelli and D. L. Dexter, Opt. Commun., **2**, 36 (1970).
2. M. J. V. Bell and S. C. Zílio, Phys. Rev.B, **47**, 6116 (1993).