Universidade de São Paulo

Instituto de Física e Química de São Carlos

Um estudo sobre o índice de refração não linear de alguns cristais dopados com Cr^{3+}

Sérgio Carlos Zilio

USP / IFQSC / SBI
8-2-000965

Tese apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, para o Concurso de Livre-Docência.

Departamento de Física e Ciência dos Materiais

São Carlos - SP

- 1992 -

À Nêuri e à Débora

Agradecimentos

Este trabalho contou, direta e indiretamente, com a colaboração de várias pessoas, as quais gostaria de expressar meus agradecimentos:

- A Josias Cavalcanti Penaforte, Evandro A. Gouveia e Maria José V. Bell pela participação direta neste trabalho através da realização de várias medidas aqui apresentadas.

- Ao Prof. Vanderlei S. Bagnato, com quem tenho colaborado em pesquisas na área de Física Atômica, pela cessão de equipamentos e principalmente pela amizade, apoio e incentivo.

- Aos professores do Grupo de Optica do DFCM, Jarbas C. Castro, Máximo Siu Li, Tomaz Catunda, Luis Antonio O. Nunes, Marcos Oriá, Gregory Surdutovich e Ritta Vitlina, pela amizade e pela dedicação ao objetivo de fazer com que as pesquisas do Grupo se tornem cada vez melhores quanto à qualidade e quantidade.

- Ao Euclydes Marega Jr., Ilde Guedes e Luimar C. Oliveira pela amizade e apoio a outras pesquisas que tenho realizado.

- Às pessoas que dão suporte técnico e administrativo ao Grupo: Isabel Vitro, Sylvio Tonissi Jr., Gilberto Victorino, A. C. Romão, Jonas G. Ferreira Jr. e Rui C. Pitronero.

- Ao pessoal da Oficina de Óptica pelo polimento das amostras e confecção de vários componentes ópticos utilizados nesta pesquisa.

- À Nêuri pela datilografia deste trabalho.

- Ao Samuel pela confecção dos desenhos.
- Ao pessoal da Oficina Mecânica pela confecção de vários suportes para a montagem óptica.
- Aos demais alunos do grupo pela amizade e colaboração.

Indice

I. Introdução 1

II. Mistura de duas ondas quase degeneradas

2.1. Introdução 7
2.2. Transferência de energia entre duas ondas não degeneradas 8
2.3. Solução aproximada com feixe forte constante 12
2.4. Solução analítica exata para índice de refração não linear real 15

III. Auto-difração de feixes quase degenerados em absorvedores saturáveis

3.1. Introdução 19
3.2. Cálculo da polarização não linear 20
3.3. Solução da equação de ondas 24
3.4. Mistura de duas ondas 28
3.5. Determinação da fase do índice de refração não linear 33
3.6. Auto-difração em primeira ordem 35

IV. Experimento

4.1. Descrição do aparato experimental usado para mistura de duas ondas e auto-difração 37
4.2. Espectroscopia de absorção de estados excitados 46

4.3. Caracterização cristalográfica e espectroscópica das amostras

4.3.1. Rubi 50

4.3.2. Alexandrita 52

4.3.3. Aluminato de gadolínio 54

V. Resultados e Discussão

5.1. Considerações iniciais 57

5.2. Rubi

5.2.1. Mistura de duas ondas 58

5.2.2. Absorção do estado excitado 65

5.3. Alexandrita

5.3.1. Mistura de duas ondas 67

5.3.2. Absorção do estado excitado 70

5.4. $GdAlO_3:Cr^{3+}$

5.4.1. Considerações preliminares 71

5.4.2. Mistura de duas ondas 73

5.4.3. Absorção do estado excitado 78

5.4.4. Transferência de energia assistida por foton não ressonante 81

5.4.5. Auto-difração em primeira ordem 84

VI. Conclusões 87

Bibliografia 90

Anexo: Trabalhos relacionados com a presente tese 95

Resumo

Neste trabalho investigamos a natureza do índice de refração não linear no rubi ($Al_2O_3 : Cr^{3+}$), alexandrita ($Be\,Al_2O_4 : Cr^{3+}$) e aluminato de gadolínio dopado com Cr^{3+} ($Gd\,Al\,O_3 : Cr^{3+}$). Para tal fim, foram utilizadas as técnicas de mistura de duas ondas quase degeneradas (MDOQD), auto-difração dos feixes incidentes em redes de população e espectroscopia de absorção de estados excitados. Demonstramos pela primeira vez a tranferência de energia por mistura de duas ondas em alexandrita e $Gd\,Al\,O_3 : Cr^{3+}$, assim como verificamos neste último a difração em primeira ordem do feixe forte e medimos a variação de sua intensidade como função da velocidade de deslocamento da rede de população. Estes resultados nos permitiram obter o índice de refração não linear n_2 ($n_2 = n'_2 + i\,n''_2$), a intensidade de saturação para o bombeamento óptico, bem como o tempo de vida do estado metaestável ^2E do Cr^{3+} nas diversas redes hospedeiras. Concluímos que a banda de transferência de carga característica do Cr^{3+}, localizada no ultra-violeta, produz a contribuição mais importante para n_2 e possibilita, no caso de cristais bastante dopados, uma transferência de energia assistida por fóton não ressonante. Como conseqüência deste processo de transferência de energia, verificamos que a parte imaginária do índice de refração não linear (n''_2) do $Gd\,Al\,O_3 : Cr^{3+}$ varia com a intensidade da luz incidente.

Propusemos também um modelo teórico que possibilita o tratamento da mistura de várias ondas quase degeneradas em absorvedores saturáveis. Neste modelo, a MDOQD é encarada como a auto-difração de ordem zero dos feixes incidentes na rede de população e os efeitos de saturação são previstos corretamente.

Abstract

This work investigates the nature of the nonlinear refractive index in ruby ($Al_2O_3 : Cr^{3+}$), alexandrite ($Be Al_2 O_4 : Cr^{3+}$) and chromium-doped gadolinium aluminate ($Gd Al O_3 : Cr^{3+}$).We have used, for this purpose, the techniques of nearly degenerate two-wave mixing (NDTWN), self-diffraction of the incident beams in a population grating and excited state absorption spectroscopy. We demonstrated, for the first time, the energy transfer due to the two-wave mixing in alexandrite and $Gd Al O_3 : Cr^{3+}$, as well as we verified in the later the first-order self-diffraction of the strong beam and measured its intensity dependence on the population grating velocity. These results allowed us to obtain the nonlinear index n_2 ($n_2 = n'_2 + i\, n''_2$), the saturation intensity, and the lifetime of the ^2E metaestable state of Cr^{3+} in the different hosts. We came to the conclusion that the UV charge-transfer band characteristic of the Cr^{3+} gives the main contribution to n_2 and allows, in the case of heavely doped crystals, a photon-assisted off-resonance energy transfer. As a consequence of this energy transfer process, we observed the dependence of the imaginary part of the nonlinear index (n''_2) of $Gd Al O_3 : Cr^{3+}$ on the incident beam intensity.

We also proposed a theoretical model which allows the description of nearly degenerate multi-wave mixing in saturable absorbers. In this model, the NDTWM is regarded as the zero-order term of the intersecting beams self-diffraction in a saturate travelling wave and the saturation effects are correctly predicted.

I. Introdução

Desde a primeira demonstração de ação laser em rubi por Maiman em 1960, o estudo de processos ópticos não lineares tornou-se uma ferramenta importante para o entendimento e demonstrações de fenômenos ligados à interação da radiação com a matéria. Em particular, processos que envolvem mistura de ondas são bastante úteis na determinação de susceptibilidades ópticas não lineares de várias ordens, além de se prestarem a aplicações tecnológicas de indiscutível importância, entre as quais se incluem a geração de harmônicos, soma e diferença de freqüências, amplificação paramétrica, conjugação de fase e outras.

A amplitude de cada um destes efeitos depende da intensidade da luz incidente e da susceptibilidade não linear $\chi^{(n)}$ associada a ele, que por sua vez, depende das transições eletrônicas envolvidas no processo. Assim, para se caracterizar completamente o comportamento não linear de um determinado material é necessário o conhecimento de $\chi^{(n)}$ como função da freqüência, ou alternativamente, das transições eletrônicas a partir do estado fundamental e do estado excitado, como veremos posteriormente. A susceptibilidade não linear $\chi^{(n)}$ para um determinado processo de ordem **n** pode ser calculada através da equação de Liouville para a matriz densidade ou pelos diagramas duplos de Feynman [1], porém as técnicas que vamos utilizar medem a contribuição de processos de várias ordens e o efeito total está determinado por χ_{NL}, que engloba $\chi^{(3)}$, $\chi^{(5)}$, etc (a propósito, os materiais que estudamos possuem simetria de inversão e assim as susceptibilidades pares $\chi^{(2)}$, $\chi^{(4)}$, etc, são nulas). Posteriormente mostraremos que χ_{NL} está relacionado com as susceptibilidades dos estados

fundamental e excitado e que é importante a sua determinação para o conhecimento das propriedades ópticas não lineares dos materiais.

Dentre os vários processos de mistura de ondas, um que tem recebido considerável obtenção durante os últimos anos é o de mistura de duas ondas (MDO) em cristais fotorrefrativos (ex.: Li Nb O_3 : Fe^{2+}) , que permite a transferência de energia de um feixe forte (bombeio) para um feixe fraco (sonda). Isto pode possibilitar, através do uso de óptica integrada, a amplificação e multiplexação de sinais transmitidos por fibras ópticas em sistemas de telecomunicações, vindo daí o interesse nesse processo particular. Por outro lado, esta técnica mostrou-se adequada ao estudo do índice de refração não linear (n_2) em meios do tipo Kerr, nos quais o índice de refração total (n) é dependente da intensidade da luz incidente ($n = n_0 + n_2 I$), além de fornecer o tempo de decaimento radiativo do estado excitado e a intensidade de saturação do processo. Devido à limitação da técnica experimental que discutiremos posteriormente, as medidas estão no presente restritas a materiais cujos tempos de resposta são superiores a algumas dezenas de μs , como por exemplo, vários tipos de cristais contendo Cr^{3+} e algumas moléculas orgânicas (e.g. fluoresceína e acridina) hospedadas em vidros e polímeros.

A denominação mistura de duas ondas não é rigorosamente correta pois, como veremos adiante, trata-se de um processo onde pelo menos quatro ondas estão envolvidas. Entretanto, como apenas dois vetores de onda ($\mathbf{k}_0^+$ e $\mathbf{k}_0^-$) são necessários para especificar a geometria do experimento, o nome MDO tem sido tradicionalmente empregado. Como dissemos anteriormente, esta técnica permite a determinação do índice de refração não linear (n_2), que por sua vez nos leva ao conhecimento da

susceptibilidade não linear (χ_{NL}) e consequentemente ao conhecimento aproximado de $\chi^{(3)}$ (susceptibilidade não linear de terceira ordem), que produz a principal contribuição ao processo de MDO. Como é conhecido dos textos básicos de óptica não linear [1], a expressão para $\chi^{(3)}$ envolve a soma sobre várias transições eletrônicas e assim, medindo-se n_2 para diversas freqüências podemos, em princípio, descobrir qual transição eletrônica provoca a contribuição mais significativa para $\chi^{(3)}$. Nos casos do chrysoberil ($Be\ Al_2\ O_4$), GSGG ($Gd_3\ Sc_2\ Ga_3\ O_{12}$) e LMA ($La\ Mg\ Al_{11}\ O_{12}$) dopados com Cr^{3+}, experimento recente [2] utilizando a técnica de mistura de quatro ondas degeneradas (MQOD), mostrou conclusivamente que a diferença entre as polarizabilidades (que está ligada à parte real de n_2) do estado metaestável (^2E) e do fundamental ($^4A_2$) do íon Cr^{3+}, pode ser explicada pela grande força de oscilador de transições com transferência de carga no ultra-violeta (em torno de 50.000 cm^{-1}). Do ponto de vista destas transições no UV, um dos materiais estudados no presente trabalho, $Gd\ Al\ O_3 : Cr^{3+}$ é, em princípio, um sistema interessante, pois as bandas $^4T_1$ (b) e de transferência de carga superpõe-se com a banda de excitons do $Gd\ Al\ O_3$ e com transições UV de um centro de cor que surge durante o processo de crescimento do cristal [3]. Desta forma, pode-se esperar que a natureza de n_2, ou em outras palavras, as contribuições absorptiva e dispersiva de n_2, sejam diferentes daquelas encontradas nos materiais estudados na referência [2].

A técnica de MDO baseia-se na troca de energia entre dois feixes de luz coerente interceptando-se num meio não linear. A interferência entre as duas ondas gera uma modulação espacial na diferença de populações dos átomos opticamente ativos e se esta rede volumétrica de população

estiver fora de fase com o padrão de interferência que a originou, podemos ter uma transferência de energia efetiva entre os dois feixes. Em materiais fotorrefrativos, uma diferença de fase próxima de 90^{o} aparece naturalmente devido ao processo de formação da rede [4] e assim a transferência de energia pode ser facilmente observada. Em meios do tipo Kerr, a rede está em fase com o padrão de interferência e a transferência de energia não ocorre. Este impedimento pode ser contornado mudando-se levemente a freqüência de um dos feixes; neste caso, tem-se uma rede caminhante e em conseqüência ao tempo de resposta do meio, a rede de população fica atrasada (fora de fase) em relação ao padrão de interferência, resultando na troca de energia entre os feixes [5-8]. A este processo dá-se o nome de mistura de duas ondas quase degenerados (MDOQD). Como discutido anteriormente, a natureza da rede (dispersiva / absorptiva) está ligada as transições mais importantes que determinam $\chi^{(3)}$ e tem sido objeto de vários estudos recentes. Para o rubi, por exemplo, a parte dispersiva é predominante em 514 nm [9-10], enquanto que a parte absorptiva contribui com apenas 1% para n_2 e a rede térmica é desprezível [2].

Do ponto de vista teórico, o processo de MDOQD em meios não lineares do tipo Kerr foi inicialmente abordado por Silberberg e Bar-Joseph [11] através da solução da equação de ondas de Maxwell na aproximação de amplitudes que variam lentamente (SVEA - Slowly Varying Electric Amplitudes). A solução, embora aproximada, prevê corretamente o ganho de energia em função da freqüência experimentado pelo feixe fraco. Posteriormente, P. Yeh [12] desprezou os termos de auto-modulação de fase e encontrou uma expressão analítica exata para as intensidades dos feixes forte e fraco no caso em que n_2 é real, bem como para a variação de fase

que estes feixes sofrem ao se propagarem no meio não linear. Estas abordagens, entretanto, não são satisfatórias para descrever efeitos de saturação no meio e para preencher esta lacuna, H. Zhou et al. [13] propuseram recentemente uma análise teórica baseada num trabalho anterior de Pinard e Grynberg [14]. Ainda assim, as teorias existentes não consideram a presença de campos auto-difratados (forward four-wave mixing), nem são adequadas para tratamento de meios com ganho elevado (n_2 grande).

O presente trabalho aborda principalmente o estudo da mistura de ondas com luz quase degenerada em alguns materiais dopados com Cr^{3+} (rubi, alexandrita e aluminato de gadolínio), visando o entendimento da natureza da susceptibilidade não linear. Em outras palavras, buscamos determinar quais as transições eletrônicas que contribuem de maneira mais significativa para χ_{NL} e como elas influenciam no valor de n_2. Em particular, o $Gd\,Al\,O_3 : Cr^{3+}$ mostrou ser um sistema bastante interessante, pois seu índice de refração não linear é bastante elevando, sendo uma ordem de grandeza maior que a do rubi. Sua rede de população tem uma contribuição apreciável do tipo absorptiva (13%) e a razão entre as partes imaginária e real de n_2 ($r = n_2''/n_2'$), obtida através das medidas de MDOQD, é dependente da intensidade [15]. Por outro lado, feixes auto-difratados (em direções diferentes das dos feixes incidentes) podem ser facilmente observados. As teorias existentes, apresentadas no Capítulo II, não são adequadas para explicar tais resultados e assim procuramos desenvolver uma descrição teórica alternativa, baseada na auto-difração dos feixes incidentes pela rede de população. De acordo com esta teoria, apresentada no Capítulo III, a MDO é encarada como a difração de ordem

zero do feixe forte pela rede viajante e os efeitos de saturação são previstos corretamente. A teoria fornece ainda a variação das fases dos campos propagantes no meio não linear, que é um dado importante para o entendimento de resultados experimentais obtidos com a técnica de MDO transiente, que é uma variação da técnica usual de MDO, específica para a medida da fase do índice de refração não linear e que será descrita oportunamente.

No entanto, mesmo considerando a presença dos campos auto-difratados, esta abordagem teórica não é suficiente para explicar a variação de $r = n_2''/n_2'$ com a intensidade. A única justificativa plausível que encontramos para esta variação é que devido ao fato de nossas amostras terem uma alta concentração de cromo, pode estar ocorrendo um processo de transferência de energia assistida por fótons em pares de Cr^{3+}, que modifica o valor de n_2''.

No Capítulo IV encontram-se os dados cristalográficos e espectroscópicos das amostras usadas, bem como a descrição do aparato experimental utilizado na medida da MDO, da fase de n_2, dos feixes difratados e de espectroscopia de absorção do estado excitado. Os resultados e respectivas análises são apresentados no Capítulo V. Os cristais que medimos, além do interesse tecnológico que despertam por serem meios ativos para laser, são adequados à técnica utilizada, pois possuem tempos de relaxação superiores a ms. O rubi, por ser um material bastante estudado e conhecido, também foi incluído no presente trabalho, pois serve como teste do equipamento e teoria desenvolvidos. Finalmente, no Capítulo VI são apresentadas as conclusões finais e sugestões para trabalhos futuros.

II. Mistura de Duas Ondas Quase Degeneradas

2.1. Introdução

A propagação de luz em meio do tipo Kerr pode dar origem a vários tipos de fenômenos interessantes tais como: auto-modulação de fase [16], auto-focalização [17], "mode-locking" [18], bistabilidade óptica [11], mistura de ondas [11], etc. Um meio do tipo Kerr é aquele no qual o índice de refração depende da intensidade da onda eletromagnética de acordo com:

$$n = n_0 + n_2 I \qquad (2.1)$$

onde n_0 é o índice de refração linear e n_2 é o coeficiente de Kerr ou índice de refração não linear. Este pode ter diversas origens, porém neste trabalho estamos interessados apenas no caso em que n_2 se deve a $\chi^{(3)}$, desprezando efeitos térmicos, eletrostricção e outros.

A situação que pretendemos abordar nesta seção é aquela em que dois feixes de luz coerente interceptam-se num meio do tipo Kerr e trocam energia entre si. Inicialmente mostraremos a maneira pela qual Silberberg e Bar-Joseph [11] trataram este problema e posteriormente apresentaremos a solução analítica encontrada por P. Yeh [12] para o caso em que n_2 é real. A notação que utilizamos aqui é diferente daquela encontrada nas referências [11] e [12], porém está de acordo com a do Capítulo III, de maneira a mantermos uma notação uniforme ao longo deste trabalho. Por outro lado, tomamos a onda plana do tipo $\exp\{i[\mathbf{k}.\mathbf{r} - \omega t]\}$, ao contrário do que fazem aquelas referências que trabalham com o complexo conjugado, de

forma que sinais negativos devem ocorrer quando comparamos aqueles resultados com os obtidos aqui.

2.2. Transferência de energia entre duas ondas não degeneradas

Consideremos o caso no qual duas ondas planas $\mathbf{E}_0^+$ e $\mathbf{E}_0^-$ interceptam-se num meio do tipo Kerr, formando um ângulo 2θ pequeno, como mostrado na Figura 2.1. Vamos supor que os campos não são degenerados, tem freqüências ω_+ e ω_- e a mesma polarização s:

$$E_0^+ = \epsilon_0^+ \exp\{i[\mathbf{k}_0^+ . \mathbf{r} - \omega_+ t]\} \qquad (2.2.a)$$

$$E_0^- = \epsilon_0^- \exp\{i[\mathbf{k}_0^- . \mathbf{r} - \omega_- t]\} \qquad (2.2.b)$$

onde E_0^+ é um feixe forte (bombeio) e E_0^- é fraco (sonda).

Na região em que os campos se superpõem, a interferência entre eles gera uma rede holográfica do tipo:

$$I = \frac{1}{2} c \eta \varepsilon_0 \left[\epsilon_0^+ \epsilon_0^{+*} + \epsilon_0^- \epsilon_0^{-*} + \epsilon_0^+ \epsilon_0^{-*} \exp\left\{ i[Kx - \Omega t] \right\} + c.c. \right] \qquad (2.3)$$

onde η é o índice de refração do substrato, ε_0 é a permissividade do vácuo, $\mathbf{K} = Kx = \mathbf{k}_0^+ - \mathbf{k}_0^-$, $\Omega = \omega_+ - \omega_-$ e c.c. denota o complexo conjugado. Devemos notar que $\mathbf{K}$ é o vetor de onda da rede, cujo módulo vale $K = 2\pi/\Lambda$, onde $\Lambda = \lambda / (2 \operatorname{sen} \theta)$ e λ é o comprimento de onda da luz coerente no

caso em que $\Omega \ll \omega_+ - \omega_-$. É fácil perceber que esta é uma rede que se desloca com velocidade $v_x = \lambda \Omega / (4\pi \text{ sen } \theta)$. Os dois primeiros termos de (2.3) representam um nível D.C. responsável pela modulação de fase dos campos incidentes, enquanto que os dois últimos termos (holográficos) dão origem à mistura entre as ondas.

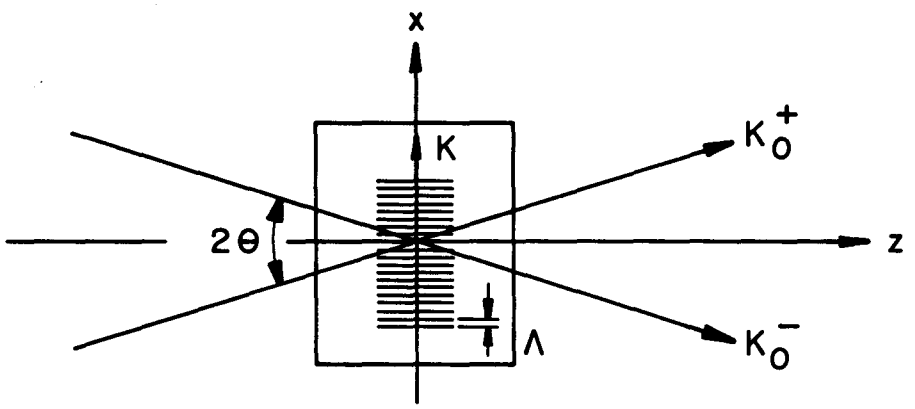

Figura 2.1. Geometria da mistura de duas ondas num meio do tipo Kerr.

Para encontrarmos as amplitudes dos campos elétricos das ondas propagantes no meio não linear podemos resolver a equação de ondas na aproximação em que estas amplitudes variam lentamente (ver pg. 47 da referência [1]). Nesta aproximação fazemos a suposição de que a troca de energia entre as ondas só é relevante quando ela percorre, dentro do meio, uma distância muito maior que o comprimento de onda da luz. Matematicamente, isto significa que $|\partial^2 \in / \partial z^2| \ll |k\, \partial \in / \partial z|$ e assim,

$$\frac{\partial \in}{\partial z} = \frac{i \omega^2 p^{NL}(\omega, z)}{2 \varepsilon_0 c^2 k_z} \exp\left\{-i\left[kz - \omega t\right]\right\} \qquad (2.4)$$

Levando em conta que $p_{NL} = \varepsilon_0 \chi^{(3)} E$ e $\chi^{(3)} \simeq 2\eta\, n_{NL}$, podemos coletar na Eq. (2.4) termos com mesma dependência temporal e espacial e assim obter as equações que nos dão a evolução de ϵ_0^+ e ϵ_0^- ao se propagarem pelo meio. Antes porém temos que levar em conta o tempo de resposta T_1 finito no meio (tempo que a população demora para relaxar) e supor que n_{NL} satisfaz uma equação do tipo Debye (Ref. [1], pg. 198):

$$T_1 \frac{dn_{NL}}{dt} + n_{NL} = n_2 \langle I(t) \rangle \qquad (2.5)$$

que pode ser resolvida por integração direta, com $I(t)$ dada pela Eq. (2.2). Desta forma, obtemos:

$$n_{NL}(t) = \frac{n_2}{T_1} \int_{-\infty}^{t} \langle I(t') \rangle \exp\left[(t' - t) / T_1\right] dt'$$

$$= \frac{n_2 c \eta \varepsilon_0}{2} \left[\epsilon_0^+ \epsilon_0^{+*} + \epsilon_0^- \epsilon_0^{-*} + \left(1 - i\Omega T_1\right)^{-1} \epsilon_0^+ \epsilon_0^{-*} \exp\left\{i\left[Kx - \Omega t\right]\right\} \right.$$

$$\left. + \left(1 + i\Omega T_1\right)^{-1} \epsilon_0^{+*} \epsilon_0^- \exp\left\{-i\left[Kx - \Omega t\right]\right\} \right] \qquad (2.6)$$

de onde vemos novamente a presença de dois termos constantes (bias) e dois termos holográficos, que representam uma rede móvel defasada do padrão de interferência devido ao fator complexo que aparece ligado ao tempo de resposta do meio. Substituindo (2.6) em (2.4), obtemos:

$$\frac{d\,\epsilon_0^-}{dz} = \frac{i\,\eta\,n_2}{k_{0z}^-}\left(\frac{\omega_-}{c}\right)^2\left[\left(I_0^+ + I_0^-\right)\epsilon_0^- + \frac{I_0^+\,\epsilon_0^-}{1+i\Delta}\right] \qquad \textbf{(2.7.a)}$$

$$\frac{d\,\epsilon_0^+}{dz} = \frac{i\,\eta\,n_2}{k_{0z}^+}\left(\frac{\omega_+}{c}\right)^2\left[\left(I_0^+ + I_0^-\right)\epsilon_0^+ + \frac{I_0^-\,\epsilon_0^+}{1-i\Delta}\right] \qquad \textbf{(2.7.b)}$$

onde $\Delta = \Omega T_1$ e $I_0^{\pm} = \frac{1}{2}\,c\,\eta\,\varepsilon_0\left|\epsilon_0^{\pm}\right|^2$. O último termo entre colchetes é o responsável pela transferência de energia entre as duas ondas. Notamos que para $\Delta \gg 1$ este termo tende a zero e assim só teremos troca de energia quando $\Omega\ T_1 \quad 1$, ou seja, quando $\omega_+ - \omega_- \quad T_1^{-1}$. Nos meios que estamos interessados em estudar, $T_1 >$ ms, de forma que $\omega_+ - \omega_- <$ kHz e assim podemos dizer que as ondas são quase degeneradas ($\Omega \ll \omega_+ , \omega_-$). Portanto, na Eq. (2.7) podemos tomar $\omega_+ = \omega_- = \omega$ e $k_{0z}^+ = k_{0z}^- = \eta\,(\omega/c)\cos\theta$.

Da maneira que este problema foi originalmente tratado nas referências [11] e [12], n_2 é um número real puro. Entretanto, sabemos que em certos materiais n_2 pode ser um número complexo e assim, para resolvermos a Eq. (2.7) de maneira mais geral vamos tomar $n_2 = n_2' + i\,n_2''$. Considerando $\frac{dI}{dz} = \frac{1}{2}\,c\,\eta\,\varepsilon_0\left(E^*\frac{dE}{dz} + E\frac{dE^*}{dz}\right)$ temos:

$$\frac{dI_0^-}{dz} = -\frac{2}{\cos\theta}\left(\frac{\omega}{c}\right)\left\{ n_2''\left(I_0^+ + I_0^-\right) I_0^- + \left(\frac{n_2'' - n_2'\Delta}{1+\Delta^2}\right) I_0^+ I_0^- \right\} - \alpha I_0^- \quad \textbf{(2.8.a)}$$

$$\frac{dI_0^+}{dz} = -\frac{2}{\cos\theta}\left(\frac{\omega}{c}\right)\left\{ n_2''\left(I_0^+ + I_0^-\right) I_0^+ + \left(\frac{n_2'' + n_2'\Delta}{1+\Delta^2}\right) I_0^+ I_0^- \right\} - \alpha I_0^+ \quad \textbf{(2.8.b)}$$

onde o coeficiente α de absorção linear foi introduzido fenomenologicamente. Estas equações diferenciais não lineares e acopladas descrevem as variações das intensidades $I_0^+(z)$ e $I_0^-(z)$ conforme as ondas se propagam pelo meio não linear. Sua solução analítica exata é difícil, mas existem duas soluções aproximadas que são úteis e que descrevemos a seguir.

2.3. Solução aproximada com feixe forte constante

No processo de MDOQD, se desprezarmos a absorção, a variação de intensidade do feixe forte (I_0^+) é igual a do feixe fraco (I_0^-), porém com sinais trocados devido à conservação de energia. Entretanto, a variação relativa do feixe fraco é muito maior que a do feixe forte e assim na técnica de MDOQD costuma-se medir o ganho de energia de I_0^- como função de Δ. No caso $I_0^+ \gg I_0^-$ que estamos tratando, uma maneira de se obter uma expressão aproximada para o feixe fraco é considerando o feixe forte constante ("undepleted") e desprezando o termo I_0^{-2} na Eq. (2.8.a). Desta forma, obtemos:

$$\frac{d I_0^-}{dz} = \left\{ -\frac{2}{\cos\theta}\left(\frac{\omega}{c}\right) n_2' I_0^+ \left[r + \left(\frac{r - \Delta}{1 + \Delta^2} \right) \right] - \alpha \right\} I_0^- \qquad \textbf{(2.9)}$$

onde $r = n_2''/n_2'$. Como o termo entre chaves é constante, a Eq. (2.9) tem uma solução fácil de ser encontrada:

$$I_0^-(L) = I_0^-(0) \exp\left\{ -g\left[r + \left(\frac{r - \Delta}{1 + \Delta^2} \right) \right] - \alpha L \right\} \qquad \textbf{(2.10)}$$

onde L é a espessura da amostra e $g = \frac{2}{\cos\theta}\left(\frac{\omega}{c}\right) n_2' I_0^+ L$. O termo proporcional a Δ entre os parênteses é o responsável pelo ganho/ perda da MDO enquanto que os termos proporcionais a r estão ligados com a diferença de absorção entre os estados excitado e fundamental. O último termo, proporcional a α, corresponde à perda devido à absorção linear e é independente da intensidade.

Uma maneira bastante tradicional de apresentar os resultados das medidas de MDO é através do ganho relativo a $\Delta = 0$, definido como:

$$\Gamma_1(\Delta) = n \frac{I_0^-(L, \Delta)}{I_0^-(L, 0)} = g \frac{\Delta + r\Delta^2}{1 + \Delta^2} \qquad \textbf{(2.11)}$$

Desta forma, elimina-se o efeito da absorção linear do meio e a expressão para $\Gamma_1(\Delta)$ nos dá apenas o ganho como função da diferença entre as freqüências dos feixes. Para $\Delta = 0$, $\Gamma_1(0) = 0$ independente do valor de r.

Gráficos de $\Gamma_1(\Delta)$ para alguns valores de r estão mostrados na Figura 2.2. Vemos que para redes puramente dispersivas ($r = 0$) o ganho é uma função anti-simétrica de Δ e o desvio da anti-simetria reflete a presença de termos absorptivos. As posições do máximo e do mínimo desta curva também nos dão informações sobre r. Estes pontos de extremos são dados por:

$$\Delta_{max} = \sqrt{r^2 + 1} - r \qquad \textbf{(2.12.a)}$$

$$\Delta_{min} = -\sqrt{r^2 + 1} - r \qquad \textbf{(2.12.b)}$$

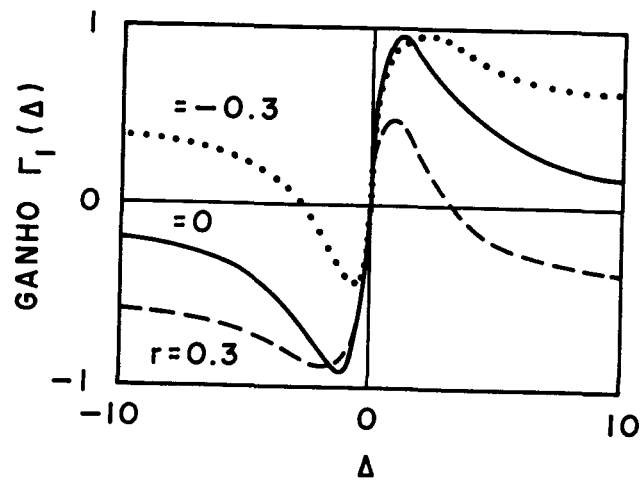

Figura. 2.2. Ganho do feixe fraco como função da diferença de freqüências dos feixes incidentes.

2.4. Solução analítica exata para índice de refração não linear real

No caso em que n_2 é real, os dois primeiros termos da Eq. (2.7) provocam apenas variações nas fases dos campos incidentes enquanto que o último termo é o que produz a transferência de energia, alterando as intensidades dos feixes. Assim, considerando apenas este último termo, P. Yeh propôs uma solução analítica exata das equações diferenciais não lineares acopladas [12]. Neste caso, a Eq. (2.7) pode ser escrita, no caso quase degenerado $\left(\omega_+ \approx \omega_- = \omega\right)$, simplesmente como:

$$\frac{d\,\epsilon_0^-}{dz} = \frac{i\,n_2}{\cos\theta}\left(\frac{\omega}{c}\right)\frac{I_0^+\,\epsilon_0^-}{\sqrt{1+\Delta^2}}\,e^{-i\phi} \qquad \textbf{(2.13.a)}$$

$$\frac{d\,\epsilon_0^+}{dz} = \frac{i\,n_2}{\cos\theta}\left(\frac{\omega}{c}\right)\frac{I_0^-\,\epsilon_0^+}{\sqrt{1+\Delta^2}}\,e^{i\phi} \qquad \textbf{(2.13.b)}$$

onde $\phi = tg^{-1}\,\Delta$ e n_2 é real. Definindo $\epsilon_0^- = 2\sqrt{I_0^-}\;e^{i\phi_0^-} / \left(\eta\,c\,\varepsilon_0\right)$ e $\epsilon_0^+ = 2\sqrt{I_0^+}\;e^{i\phi_0^+} / \left(\eta\,c\,\varepsilon_0\right)$ e substituindo em (2.13), obtemos pela igualdade das partes reais:

$$\frac{d\,I_0^-}{dz} = -\gamma\,I_0^+\,I_0^- - \alpha\,I_0^- \qquad \textbf{(2.14.a)}$$

$$\frac{d I_0^+}{d z} = \gamma I_0^+ I_0^- - \alpha I_0^+ \qquad \textbf{(2.14.b)}$$

onde $\gamma = \frac{2 n_2 (\omega/c)}{\cos\theta} \frac{\Delta}{1+\Delta^2}$ e a absorção linear α foi novamente introduzida. Igualando as partes imaginárias encontramos equações que nos dão a evolução das fases dos campos que se propagam no meio:

$$\frac{d \phi_0^-}{dz} = \beta I_0^+ \qquad \textbf{(2.15.a)}$$

$$\frac{d \phi_0^+}{dz} = \beta I_0^- \qquad \textbf{(2.15.b)}$$

onde $\beta = \frac{n_2 (\omega/c)}{\cos\theta} \frac{1}{1+\Delta^2}$. Estas equações diferem em sinal das encontradas na referência [12], mas isto se deve ao fato de que lá a onda tomada foi a complexa conjugada; se fizermos $k \rightarrow -k$ recuperamos aqueles resultados. Após alguma manipulação algébrica, a Eq. (2.14) se transforma na equação de Bernouilli, cuja solução é conhecida (ver apêndice da referência [12]) e dada por:

$$I_0^-(z) = I_0^-(0) \frac{(1+m)\, e^{-\alpha z}}{1 + m \exp\left[-\frac{\Gamma}{\alpha}\left(1 - e^{-\alpha z}\right)\right]} \qquad \textbf{(2.16.a)}$$

$$I_0^+(z) = I_0^+(0)\ \frac{\left(1+m^{-1}\right)\ e^{-\alpha z}}{1+m^{-1}\ \exp\left[\ \frac{\Gamma}{\alpha}\left(1-e^{-\alpha z}\right)\right]} \qquad \textbf{(2.16.b)}$$

onde $m = I_0^+(0) / I_0^-(0)$ e $\Gamma = \gamma\,[\,I_0^+(0) + I_0^-(0)]$. No caso particular em que $m \gg 1$ e $\alpha z \ll 1$, o resultado da Eq. (2.10) com $r = 0$ é recuperado. Conhecendo-se $I_0^+(z)$ e $I_0^-(z)$ podemos substituí-los na Eq. (2.15) e obter as expressões para as fases dos campos:

$$\phi_0^-(z) = \phi_0^-(0) + \frac{\beta}{\gamma}\,\ell n\left\{\frac{1+m}{1+m\ \exp\left[-\frac{\Gamma}{\alpha}\left(1-e^{-\alpha z}\right)\right]}\right\} \qquad \textbf{(2.17.a)}$$

$$\phi_0^+(z) = \phi_0^+(0) - \frac{\beta}{\gamma}\,\ell n\left\{\frac{1+m^{-1}}{1+m^{-1}\ \exp\left[\frac{\Gamma}{\alpha}\left(1-e^{-\alpha z}\right)\right]}\right\} \qquad \textbf{(2.17.b)}$$

Novamente, fazendo $m \gg 1$ e $\alpha z \ll 1$, obtemos as equações aproximadas das fases, que serão úteis para compararmos com os resultados que apresentaremos no Capítulo IV. Assim, utilizando os valores de β, γ e Γ obtemos: para $z = L$:

$$\phi_0^-(L) = \phi_0^-(0) + \frac{n_2}{\cos\theta}\left(\frac{\omega}{c}\right)\frac{I_0^+ L}{1+\Delta^2} = \phi_0^-(0) + \frac{g}{2}\ \frac{1}{1+\Delta^2} \qquad \textbf{(2.18.a)}$$

$$\phi_0^+(L) \simeq \phi_0^+(0) \qquad \textbf{(2.18.b)}$$

onde o ganho g está definido em (2.10).

III. Auto-difração de feixes quase degenerados em absorvedores saturáveis

3.1. Introdução

Nesta seção apresentamos um tratamento teórico alternativo para descrever não só o processo de mistura de duas ondas, mas também o de auto-difração dos campos incidentes numa rede caminhante saturada [19]. Inicialmente deduziremos uma expressão para a onda difratada de ordem n e posteriormente abordaremos o caso particular em que n = 0, mostrando que corresponde ao processo de MDO. A dependência do sinal com a diferença entre as freqüências dos feixes concorda com os resultados obtidos no capítulo anterior, porém este modelo permite ainda a obtenção correta dos efeitos de saturação do processo e das fases dos campos. Esta teoria permite ainda a obtenção de feixe difratados de ordens superiores ("forward four-wave mixing"). Esta abordagem é até certo ponto similar à usada para a descrição de auto-difração com luz degenerada em redes de população [20] e portanto adotaremos a mesma notação usada naquele trabalho. Começaremos deduzindo uma expressão para a rede de população, que está diretamente ligada à polarização não-linear P_{NL}. Esta, por sua vez, é usada como fonte na equação de ondas, gerando os feixes difratados nas várias ordens.

SERVIÇO DE BIBLIOT

3.2. Cálculo da polarização não linear

No tratamento que segue suporemos, por simplicidade, o caso em que as ondas são planas e que a rede formada não se altera significantemente ao longo da direção z, isto é, suporemos que o contraste é o mesmo e que a rede não se deforma devido a variações nas fases dos campos propagantes no meio como previstas em (2.17). Esta hipótese, nem sempre verdadeira, como veremos posteriormente, corresponde ao caso em que a amostra é opticamente fina (g e αL muito menores que 1).

Da mesma forma que na seção 2.1 do Capítulo II, vamos considerar o padrão de interferência produzido pela superposição de um campo forte saturante $\mathbf{E}_0^+ e^{i\phi_0^+}$ e um campo de sondagem fraco $\mathbf{E}_0^- e^{i\phi_0^-}$ com as mesmas polarizações e propagando-se respectivamente nas direções $\mathbf{k}_0^+$ e $\mathbf{k}_0^-$, formando um ângulo 2θ pequeno dentro do meio não linear, como indica a Figura 3.1. Note que aqui, ao contrário do capítulo anterior, ϕ_0^+ e ϕ_0^- são as fases iniciais dos campos, sendo portanto constantes. Como os campos possuem uma diferença de freqüências $\Omega = \omega_+ - \omega_-$, o padrão de interferência é caminhante e dado por:

$$I^0(x,t) = \frac{1}{2}\,\varepsilon\,\eta\,c\,\left|\mathbf{E}_0\right|^2 = I_0 + I_1\cos\left[Kx - \Omega t + \Delta\phi\right] \qquad (3.1)$$

onde $\Delta\phi = \phi_0^+ - \phi_0^-$, $\mathbf{E}_0 = \mathbf{E}_0^+ \exp\left[i\mathbf{k}_0^+ \cdot \mathbf{r} - \omega_+ t + \phi_0^+\right] + \mathbf{E}_0^- \exp\left[i\mathbf{k}_0^- \cdot \mathbf{r} - \omega_- t + \phi_0^-\right]$,

$I_0 = I_0^+ + I_0^-$, $I_1 = 2\sqrt{I_0^+ I_0^-}$, $I_0^+ = \frac{1}{2}\varepsilon_0 \eta c \left|\mathbf{E}_0^+\right|^2$ e $I_0^- = \frac{1}{2}\varepsilon_0 \eta c \left|\mathbf{E}_0^-\right|^2$. As grandezas K, ε_0 e η já foram definidas anteriormente.

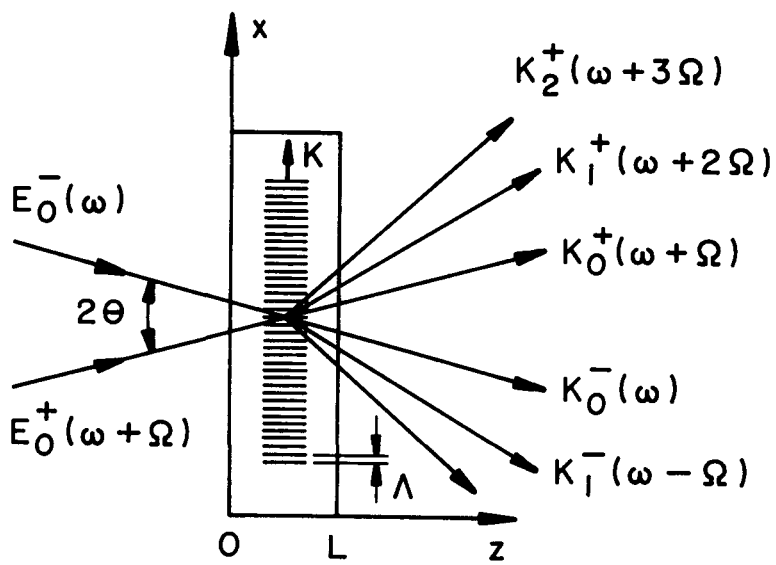

Figura 3.1. Geometria da mistura de ondas não degeneradas num absorvedor saturável de espessura L. Todas as ondas tem a mesma polarização linear e o período espacial da rede é Λ.

Para encontrarmos a polarização não linear que aparece na equação de ondas, vamos considerar o sistema de três níveis mostrado na Figura 3.2, onde a transferência de população do nível $|2\rangle$ para o nível $|1\rangle$ é extremamente rápida, com eficiência quântica unitária. Este sistema de níveis é adequado para os íons Cr^{3+} em diversas matrizes hospedeiras. A polarização ótica pode ser escrita como:

$$P = \varepsilon_0 \left(\eta^2 - 1\right) E + \varepsilon_0 \left(n_0 \chi_0 + n_1 \chi_1\right) E = \varepsilon_0 \left(\eta^2 - 1 + \chi_0\right) E + P_{NL} \quad (3.2)$$

onde $P_{NL} = \varepsilon_0 n_1 \chi_{NL} E$, $\chi_{NL} = \chi_1 - \chi_0$, $n_0 N_0$ e $n_1 N_0$ são respectivamente as populações dos estados fundamental e excitado ($n_0 + n_1 = 1$), N_0 é o número de átomos opticamente ativos por unidade de volume dispersos na rede hospedeira e χ_0 (χ_1) é a contribuição à susceptibilidade total do meio correspondente à situação em que todos os átomos opticamente ativos encontram-se no estado fundamental (excitado).

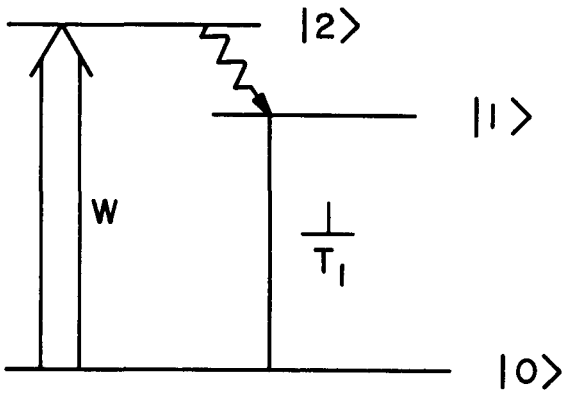

Figura 3.2. Sistema quântico de três níveis usado na equação de taxas para encontrar a população do estado |1>. No caso do íon Cr^{3+}, os estados |0>, |1> e |2> correspondem respectivamente aos níveis $^4A_2$, ^2E e $^4T_1$ ou $^4T_2$. W é a taxa de bombeamento de |0> para |2> e T_1 é o tempo de vida do estado meteestável |1>.

A população do nível $|1\rangle$ pode ser encontrada através das equações de taxas para o sistema quântico mostrado na Figura 3.2:

$$\frac{d n_1}{dt} = n_0 W - \frac{n_1}{T_1} = (1 - n_1) W - \frac{n_1}{T_1} \qquad (3.3)$$

onde a igualdade $n_0 + n_1 = 1$ foi utilizada. Nesta equação T_1 é o tempo de relaxação longitudinal, $W = (\sigma I)/(\hbar\omega)$ é a taxa de bombeamento do estado fundamental para o nível $|2\rangle$, $\sigma = (\mu^2 \omega T_2) / (\hbar c \eta \varepsilon_0)$ é a seção de choque para a freqüência utilizada, $\omega_+ \quad \omega_- = \omega$ e T_2 é o tempo de relaxação transversal. A Eq. (3.3) é não linear, pois W é proporcional a I, que de acordo com a Eq. (3.1) depende de x e t. Para resolvê-la, vamos expandir $n_1(x,t)$ em série de Fourier de acordo com:

$$n_1(x,t) = \frac{1}{1 + S_0} \sum_{n=-\infty}^{\infty} A_n \exp\left[in \left(Kx - \Omega t + \Delta\phi\right)\right] \qquad (3.4)$$

onde $S_0 = I_0/I_s$ e $I_s=(\hbar\omega)/(\sigma T_1)$. Esta forma de expansão de $n_1(x,t)$ admite que a rede de populações possui termos não harmônicos que, como veremos adiante, provocam auto-difração dos campos incidentes. Substituindo (3.4) em (3.3) teremos um conjunto de equações diferenciais lineares acopladas envolvendo os coeficientes A_n. Na situação particular em que $I_1 \ll I_0$ ($I_0^- \ll I_0^+$), que é o caso dos experimentos realizados neste trabalho, os coeficientes A_n para o estado estacionário ($t \gg T_1$) são dados por:

$$A_0 = S_0 \qquad (3.5.a)$$

$$A_n = (-1)^{n+1} \left(\frac{S_1/2}{1+S_0} \right)^{|n|} \left[\prod_{m=1}^{|n|} \left(1 - \text{sign}\,(n)\, \text{im}\, \Delta'\right) \right]^{-1}, \quad n = 0 \qquad (3.5.b)$$

onde $S_1 = I_1/I_s$, $\Delta' = \Omega T_1'$ e $T_1' = T_1/(1 + S_0)$. O termo A_0 representa apenas um nível D.C., enquanto que os termos com $n=0$ nos dão os contrastes das várias redes com diferentes períodos espaciais. Note que se $S_1 \ll 1$, a rede de população pode ser aproximada por:

$$n_1(x,t) = \frac{S_0}{1+S_0} + \frac{S_1}{(1+S_0)^2} \frac{\cos\left[Kx - \Omega t + \Delta\phi + \phi'\right]}{\sqrt{1+\Delta'^2}} \qquad (3.6)$$

onde $\phi' = tg^{-1}\,\Delta'$. Como se vê, esta é uma rede defasada de ϕ' do padrão de interferência e que inclui a saturação do meio. Conforme se aumenta a diferença de freqüências entre os feixes, o termo de modulação diminui em virtude do tempo de resposta finito do meio. Isto surge naturalmente da solução da equação de taxas, não sendo necessária a introdução da relaxação do tipo Debye como feito no capítulo anterior.

3.3. Solução da equação de ondas

Uma vez conhecido $n_1(x,t)$, podemos determinar $P_{NL} = \varepsilon_0 \chi_{NL} n_1(x,t) E = \sum_n P_{NL}(nK, n\Omega)$ e substituí-lo na equação de ondas, resultando em:

$$\left(\frac{c}{\omega}\right)^2 \nabla^2 E + \left\{ \eta^2 + \chi_0 + \frac{\chi_{NL}}{1+S_0} \sum_{n=-\infty}^{\infty} A_n \exp\left[in\left(Kx - \Omega t + \Delta\phi\right)\right] \right\} E = 0 \quad (3.7)$$

Para resolvermos esta equação, adotaremos o mesmo procedimento usado na referência [20], que consiste em expandir E em termos de seus coeficientes de Fourier, que nos dão as ondas espalhadas nas várias ordens. Desta forma,

$$E = E_0 + \delta E = \sum_{n=0}^{\infty} \left[\epsilon_n^{+} \exp\left\{ i\left[\left(n + \tfrac{1}{2}\right) Kx - (n+1)\Omega t \right] \right\} + \right.$$

$$\left. \epsilon_n^{-} \exp\left\{ -i\left[\left(n + \tfrac{1}{2}\right) Kx - n\,\Omega t \right] \right\} \right] e^{i\beta_n z} \quad (3.8)$$

onde $\beta_n = \left(\omega/c\right) \eta \sqrt{1 - (2n+1)^2 \operatorname{sen}^2\theta}$ é definido de maneira a satisfazer a relação de dispersão $k_{nx}^2 + k_{nz}^2 = \left(\omega\,\eta/c\right)^2$. Substituindo (3.8) em (3.7) e considerando $\partial \epsilon_n^{\pm} / \partial x = \partial \epsilon_n^{\pm} / \partial y = 0$ e $\partial \epsilon_n^{\pm} / \partial z \ll \beta_n \epsilon_n^{\pm}$, obtemos a equação que descreve a evolução espacial das amplitudes dos campos elétricos:

$$2i\left(\frac{c}{\omega}\right)^2 \sum_{n=0}^{\infty} \beta_n \left[\frac{d\epsilon_n^+}{dz} \exp\left\{ i\left[\left(n+\tfrac{1}{2}\right) Kx - (n+1)\Omega t \right] \right\} + \right.$$

$$\left. \frac{d\epsilon_n^-}{dz} \exp\left\{ -i\left[\left(n+\tfrac{1}{2}\right) Kx - n\Omega t \right] \right\} \right] \bullet$$

$$e^{i\beta_n z} = -\left(\chi_0 + \frac{\chi_{NL}}{1+S_0} \sum_{\ell=-\infty}^{\infty} A_\ell \exp\left\{ i\ell\left(Kx - \Omega t + \Delta\phi\right) \right\} \right) \bullet$$

$$\sum_{n'=0}^{\infty} \left[\epsilon_{n'}^+ \exp\left\{ i\left[\left(n'+\tfrac{1}{2}\right) Kx - (n'+1)\Omega t \right] \right\} + \right.$$

$$\left. \epsilon_n^- \exp\left\{ -i\left[\left(n'+\tfrac{1}{2}\right) Kx - n'\Omega t \right] \right\} \right] \bullet e^{i\beta_{n'} z} \qquad (3.9)$$

Os termos proporcionais a A_ℓ produzem o espalhamento direto da rede não harmônica. A interferência entre as ondas geradas e as ondas incidentes, que produzem uma contribuição adicional à formação da rede de população, foi considerada no trabalho de Liu e Khoo [21] e se quisermos levar este efeito em conta no presente trabalho, não podemos simplificar a solução de (3.3) como fizemos. Esta contribuição para as ondas espalhadas é importante apenas para altas intensidades ($I > I_s$) e será desprezada aqui.

Considerando em (3.9) termos com a mesma dependência em x e t, obtemos um conjunto de equações diferenciais acopladas:

$$\frac{d\,\epsilon_n^-}{dz} = \frac{i}{2\,\beta_n}\left(\frac{\omega}{c}\right)^2\left\{\chi_0\;\epsilon_n^- + \frac{\chi_{NL}}{1+S_0}\sum_{\ell=0}^{\infty}\left[\left(A^*_{\ell+n+1}\;\epsilon_\ell^+\exp\left\{-i\,(\ell+n+1)\,\Delta\phi\right\} + A_{\ell-n}\;\epsilon_\ell^-\exp\left\{i\,(\ell-n)\,\Delta\phi\right\}\right)\exp\left\{i\left(\beta_\ell-\beta_n\right)z\right\}\right]\right\} \quad (3.10.a)$$

$$\frac{d\,\epsilon_n^+}{dz} = \frac{i}{2\,\beta_n}\left(\frac{\omega}{c}\right)^2\left\{\chi_0\;\epsilon_n^+ + \frac{\chi_{NL}}{1+S_0}\sum_{\ell=0}^{\infty}\left[\left(A^*_{\ell-n}\;\epsilon_\ell^+\exp\left\{-i\,(\ell-n)\,\Delta\phi\right\} + A_{\ell+n+1}\;\epsilon_\ell^-\exp\left\{i\,(\ell+n+1)\,\Delta\phi\right\}\right)\exp\left\{i\left(\beta_\ell-\beta_n\right)z\right\}\right]\right\} \quad (3.10.b)$$

onde usamos o fato que $A_{-\ell} = A_\ell^*$ pela própria definição de A_ℓ dada em (3.5). Com o conjunto de equações (3.10) qualquer ordem de feixe difratado pode, em princípio, ser calculada. Uma das vantagens do presente tratamento está ligada à linearidade das equações diferenciais acopladas, em contraste com outros cálculos [11,12], onde um par de equações não lineares devem ser resolvidas. Outra vantagem aqui presente é que efeitos de saturação do processo de auto-difração já estão automaticamente incorporados nos coeficientes A_ℓ.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC

3.4. Mistura de duas ondas

Dentre os vários feixes auto-difratados, o mais fácil de ser medido é o de ordem zero. Neste caso, apenas os feixes ϵ_0^+ e ϵ_0^- são relevantes e o que se estuda é a troca de energia entre eles, ou seja, o processo de MDO. Esta situação ocorre principalmente em materiais com ganhos moderados, como por exemplo o rubi, onde para intensidades abaixo da de saturação e com ϵ_0^- muito menor que ϵ_0^+, nenhum termo de ordem superior é visualmente observado. Considerando apenas os termos com $n = \ell = 0$, a Eq. (3.10) se transforma em:

$$\frac{d\,\epsilon_0^-}{dz} = \frac{i}{2\,\beta_0}\left(\frac{\omega}{c}\right)^2\left\{\frac{\chi_{NL}\,A_1^*}{1+S_0}\;\epsilon_0^+\;e^{-i\Delta\phi} + \left(\chi_0 + \frac{\chi_{NL}\,A_0}{1+S_0}\right)\epsilon_0^-\right\} \qquad (3.11.a)$$

$$\frac{d\,\epsilon_0^+}{dz} = \frac{i}{2\,\beta_0}\left(\frac{\omega}{c}\right)^2\left\{\left(\frac{\chi_0 + \chi_{NL}\,A_0^*}{1+S_0}\right)\epsilon_0^+ + \frac{\chi_{NL}\,A_1}{1+S_0}\;\epsilon_0^-\;e^{i\Delta\phi}\right\} \qquad (3.11.b)$$

Como $\epsilon_0^+ \sim e^{i\phi_0^+}$ e $\epsilon_0^- \sim e^{i\phi_0^-}$, as exponenciais dependentes da fase se cancelam. Definindo $\rho = \frac{1}{2\,\beta_0}\left(\frac{\omega}{c}\right)^2$, $\sigma = \rho\left(\chi_0 + \frac{\chi_{NL}\,A_0}{1+S_0}\right)$ e notando que $A_0^* = A_0$, a Eq. (3.11) pode ser re-escrita como:

$$\frac{d\,\tilde{\epsilon}_0^{-}}{dz} = i\rho\,\frac{\chi_{NL}\,A_1^{*}}{1+S_0}\,\tilde{\epsilon}_0^{+} \equiv a_1^{-}\,\tilde{\epsilon}_0^{+} \qquad (3.12.a)$$

$$\frac{d\,\tilde{\epsilon}_0^{+}}{dz} = i\rho\,\frac{\chi_{NL}\,A_1}{1+S_0}\,\tilde{\epsilon}_0^{-} \equiv a_1^{+}\,\tilde{\epsilon}_0^{-} \qquad (3.12.b)$$

onde $\tilde{\epsilon}_0^{\pm} = \epsilon_0^{\pm} e^{-i\sigma z}$ e $a_1^{\pm}$ são os coeficientes de transferência ou espalhamento. Usando as definições de A_1 e r podemos mostrar que:

$$a_1^{\pm} = \pm A + iB \qquad (3.13)$$

onde:

$$A = \left(\frac{\omega}{c}\right)\frac{n_2'}{2\cos\theta}\,\frac{S_1}{(1+S_0)^2}\,\frac{\Delta' - r}{1+\Delta'^{2}} \qquad (3.14.a)$$

$$B = \left(\frac{\omega}{c}\right)\frac{n_2'}{2\cos\theta}\,\frac{S_1}{(1+S_0)^2}\,\frac{1+r\Delta'}{1+\Delta'^{2}} \qquad (3.14.b)$$

Como $\epsilon_0^{-} \ll \epsilon_0^{-}$, podemos supor que $\tilde{\epsilon}_0^{-}(z)$ é constante (undepleted), isto é, $\tilde{\epsilon}_0^{+}(z) = \tilde{\epsilon}_0^{+}(0)$. Desta forma, a Eq. (3.12.a) pode ser facilmente resolvida, resultando em:

$$\epsilon_0^{-}(z) = \left[\epsilon_0^{-}(0) + a_1^{-}\,\epsilon_0^{+}(0)\,z\right] e^{i\sigma z} \qquad (3.15)$$

onde a definição de $\tilde{\epsilon}_0^{\pm}$ foi usada. O primeiro termo entre colchetes é o campo fraco transmitido pela amostra, enquanto que o segundo é o feixe forte espalhado na direção do fraco. A parte real da exponencial nos dá a modulação da fase do feixe fraco devido basicamente ao feixe forte, enquanto que a parte imaginária é responsável pela absorção, inclusive a do estado excitado, como veremos a seguir.

Na aproximação em que a amostra é opticamente fina, o feixe espalhado é bem menos intenso que o feixe transmitido e o campo fraco ao sair da amostra em $z = L$ pode ser aproximado por:

$$\bar{\epsilon}_0(L) = \bar{\epsilon}_0(0)\left[1 + \bar{a}_1 m L\right] e^{i\sigma L} = \bar{\epsilon}_0(0)\, \exp\left\{\left(\bar{a}_1 m + i\sigma\right) L\right\} \quad \textbf{(3.16)}$$

onde $m = \epsilon_0^{+}(0) / \epsilon_0^{-}(0)$. Substituindo a_1^{-} dado pela Eq. (3.13) obtemos:

$$\bar{\epsilon}_0(L) = \bar{\epsilon}_0(0)\, \exp\left\{\left[A m + i\left(B m + \sigma\right)\right] L\right\} \quad \textbf{(3.17)}$$

a partir do qual podemos encontrar a intensidade $I_0^{-}(L)$ do feixe fraco:

$$\bar{I}_0(L) = \frac{1}{2} c \eta \varepsilon_0 \left|\bar{\epsilon}_0(L)\right|^2 = \bar{I}_0(0)\, \exp\left\{G \frac{\Delta' - r}{1 + \Delta'^2} - 2\sigma'' L\right\} \quad \textbf{(3.18)}$$

onde a definição de A (Eq. 3.14.a) foi usada e $G = \frac{2}{\cos\theta}\left(\frac{\omega}{c}\right)\frac{n'_{20}\, I_0^{+} L}{\left(1 + S_0\right)^2}$ é similar ao g usado na seção 2.3, exceto pelo termo de saturação no

denominador. Como n'_2 é adimensional, introduzimos $n'_{20} = n'_2/I_s$, que possui as dimensões de cm^2/w encontradas usualmente na literatura. Usando a definição de σ, encontramos um coeficiente de absorção efetivo dado por:

$$\alpha_{eff} = 2\sigma'' = \frac{1}{\cos\theta}\left(\frac{\alpha_0}{1 + I_0^+/I_s} + \frac{\alpha_1 I_0^+/I_s}{1 + I_0^+/I_s}\right) \qquad (3.19)$$

onde $\alpha_0 = \omega/(\eta c)\,\chi_0''$, $\alpha_1 = \omega/(\eta c)\,\chi_1''$ e a aproximação $I_0 \approx I_0^+$ foi usada. Neste ponto convém salientarmos algumas das características interessantes dos resultados que obtivemos. Inicialmente podemos destacar que o coeficiente de absorção α_{eff} prevê a saturação da absorção α_0 do estado fundamental, bem como a absorção α_1 do estado excitado. Podemos comparar a expressão (3.18) com os resultados do Capítulo II através do ganho Γ_1 definido na Eq. (2.11):

$$\Gamma_1(\Delta') = \ell n \frac{I_0^-(L,\Delta')}{I_0^-(L,0)} = G\,\frac{\Delta' + r\Delta'^2}{1 + \Delta'^2} \qquad (3.20)$$

Se compararmos esta expressão com a Eq. (2.11) obtido pelo método de Silberberg e Bar-Joseph, notamos duas diferenças significativas: **(i)** no presente trabalho, o fator de ganho G satura de acordo com $I_0^+/(1 + I_0^+/I_s)^2$, enquanto que aquele tratamento não prevê saturação e **(ii)** como o valor de T_1' varia com a intensidade, Δ' também varia e a curva de ganho tem a propriedade de se expandir para

intensidades mais altas. No Capítulo V mostraremos que estas características inerentes ao nosso modelo coincidem bem os resultados experimentais.

Uma outra informação importante que a presente teoria nos fornece refere-se à variação da fase do campo fraco durante o processo de transferência de energia. Esta fase pode ser medida através da técnica de MDO transiente que discutiremos adiante. De acordo com a Eq. (3.17), a fase do campo $\in_0^-(L)$ é dada por:

$$\phi^-(L) = B\,m\,L + \sigma' L = \phi_0^-(L) + \sigma' L \qquad (3.21)$$

onde a fase $\sigma'L$ já foi discutida anteriormente e $\phi_0^-(L)$ é a variação da fase do feixe fraco por ocasião da troca de energia. Usando a expressão para B (Eq. 3.14.b) encontramos:

$$\phi_0^-(L) = \frac{G}{2}\,\frac{1 + r\,\Delta'}{1 + \Delta'^{\,2}} \qquad (3.22)$$

Devemos notar que para $r = 0$ este resultado coincide com aquele derivado na seção 2.4, Eq. (2.18.a), exceto pela saturação prevista em nosso modelo. Voltaremos a abordar o problema da fase na seção seguinte.

3.5. Determinação da fase do índice de refração não linear

A determinação de r ($r = n_2''/n_2'$) ou equivalentemente, da fase ψ ($\psi = tg^{-1} r$) do índice de refração não linear como função do comprimento de onda do laser utilizado nas medidas de MDO é importante pois pode, em princípio, indicar quais transições eletrônicas contribuem de maneira mais significativa para χ_{NL}. Já abordamos este assunto na Introdução e voltaremos a falar sobre ele na discussão dos resultados experimentais. No momento, vamos nos ater aos métodos de determinação da fase e derivar as expressões teóricas pertinentes.

Existem duas maneiras de se medir o valor de r com a técnica de MDO. A mais óbvia é através da medida de Γ_1 (Δ') e um ajuste posterior dos pontos experimentais com a expressão teórica (3.20). Este procedimento entretanto não é muito preciso, pois vários parâmetros entram no ajuste da curva e também o valor de r depende fortemente do valor de I_0^- (L, 0), o qual notamos variar um pouco durante as medidas.

Uma maneira alternativa e direta para a medida de r foi proposta por Boothroyd et al [22] e consiste no seguinte procedimento: inicialmente os feixes são mantidos degenerados ($\Delta'=0$) por um tempo muito maior que T_1', de forma que a rede de população se desenvolve completamente. A seguir, muda-se subitamente a freqüência do feixe fraco ($\Delta' \gg 1$) e mede-se o batimento do feixe forte difratado na rede de população (que pode ser considerada estática durante a medida) e o feixe fraco transmitido pela amostra. A teoria que desenvolvemos neste capítulo pode ser utilizada para entendermos os resultados de tal experimento. O feixe

forte difratado na rede é dado pelo segundo termo entre colchetes da Eq. (3.15), no caso particular em que $\Delta' = 0$. Assim, temos:

$$\delta \bar{\epsilon}_0 = \bar{a}_1(\Delta' = 0)\, \epsilon_0^{+}(0)\, L\, e^{i\sigma L} = -i\frac{G}{2}\, \bar{\epsilon}_0(0)\, (1 + i r)\, e^{i\sigma L}$$

$$= \frac{G}{2}\, \bar{\epsilon}_0(0)\, \sqrt{1 + r^2}\, \exp\left\{ i \left[\psi - \frac{\pi}{2} + \sigma L \right] \right\} \qquad (3.23)$$

onde $\psi = tg^{-1} r$. Depois que a rede está completamente formada, a freqüência do feixe fraco é mudada bruscamente e este campo transmitido pela amostra interfere com o campo do feixe forte difratado na rede estática, produzindo batimento. A intensidade medida pelo detetor monitorando o feixe fraco é dada por:

$$\bar{I}_0(L) = \frac{1}{2}\, c\, \eta\, \varepsilon_0 \left| \bar{\epsilon}_0(0)\, e^{-i\delta(t)} + \frac{G}{2} + \bar{\epsilon}_0(0)\, \sqrt{1 + r^2}\; e^{i(\psi - \pi/2)} \right|^2 e^{-\alpha_{eff} L}$$

$$= \bar{I}_0(0) \left[1 + \left(\frac{G}{2} \right)^2 \left(1 + r^2 \right) + G \sqrt{1 + r^2}\; \operatorname{sen}\left(\delta(t) + \psi \right) \right] e^{-\alpha_{eff} L} \qquad (3.24)$$

onde $\delta \Omega = d\, \delta(t)/dt$ é a variação de frequência do feixe fraco. Na montagem experimental que empregamos $\delta(t)$ é negativo, de forma que o termo de batimento pode ser escrito como $-\operatorname{sen}\left(|\delta(t)| - \psi \right)$. Desta forma, medindo-se a fase inicial do batimento, podemos determinar o valor de r. A expressão (3.24) é análoga à Eq. (3) da referência [22].

3.6. Auto-difração em primeira ordem

As equações diferenciais acopladas descritas em (3.10) podem ser utilizadas, em princípio, para encontrar o feixe difratado em qualquer ordem. Para isto, em geral é necessário o uso de um computador para resolver o sistema de equações, que embora lineares, são acopladas. Nesta seção entretanto, queremos analisar o caso onde apenas três campos estão envolvidos: o feixe forte $\in_0^+$, o de sonda $\in_0^-$ e o feixe difratado em primeira ordem $\in_1^+$. Esta é realmente a situação que se verifica no $Gd\,Al\,O_3 : Cr^{3+}$ para intensidades abaixo da intensidade de saturação. Buscamos uma solução analítica, mesmo que aproximada e para isto, faremos algumas hipóteses simplificadoras: **(i)** suporemos que $\tilde{\in}_0^+(z)$ é constante (undepleted), como já fizemos anteriormente, isto é, $\tilde{\in}_0^+(z) = \tilde{\in}_0^+(0)$ e **(ii)** tomaremos $\phi_0^+ = \phi_0^-$, o que pode ser conseguido na prática com um realinhamento da montagem óptica. Fazendo $n = 1$ na Eq. (3.10.b), pode-se notar que a intensidade do campo difratado na direção $\mathbf{k}_1^+$ é dada por [23]:

$$I_1^+(L,\Delta') = \left[\frac{2\pi |n_2| I_0^+(0) L}{\lambda \cos\theta (1+S_0)^2}\right]^2 \frac{I_0^-(0)}{1+\Delta'^2} \left[\frac{\operatorname{sen}^2\left(\Gamma/2\right) + \operatorname{senh}^2\left(\Gamma/4\right)}{\left(\Gamma/4\right)^2 + \left(\Gamma/2\right)^2}\right]$$

$$\cdot \exp\left\{\frac{\Gamma_1}{2} - \alpha_{eff} L\right\} \qquad (3.25)$$

onde $\Gamma_1 = \Gamma_1(\Delta')$ foi definido anteriormente e

$$P(\Delta') = -\delta \pi \eta \ \text{sen}\ \theta\ (L/\lambda) - \frac{d \bar{\phi}_0}{dz}\ (z = 0, \Delta')\ L \qquad (3.26)$$

No Capítulo V compararemos esta expressão teórica aproximada com os dados de auto-difração observados no $Gd\ Al\ O_3 : Cr^{3+}$ e veremos que ela é capaz de descrever razoavelmente bem os pontos experimentais.

IV. Experimento

4.1. Descrição do aparato experimental usado para mistura de duas ondas e auto-difração

A Figura 4.1 apresenta um esboço da montagem experimental usada tanto para a mistura de duas ondas como para a auto-difração dos feixes incidentes. Nas medidas em 514.5 nm e 488 nm utilizamos um laser de Ar^+ modelo 2020, da Spectra Physics e para medidas no violeta (457.9 nm) lançamos mão de um laser de Ar^+ modelo Innova 200, da Coherent. Em ambos os casos, os lasers estavam equipados com um étalon intracavidade de maneira a termos apenas um modo longitudinal. Para comprimentos de onda mais longos (570 a 610 nm) usamos um laser de corante monomodo em anel, operando com rodamina 6G. Neste caso, o comprimento de onda foi medido com um medidor de onda Burleigh Wavemeter Jr. Para melhorar a qualidade do feixe gaussiano fundamental (modo TEM_{00}) fazemos uma filtragem espacial com um "pin-hole" de 50 μm e duas lentes de 10 cm de distância focal (FE). O par de espelhos entre o laser e o filtro espacial facilita bastante o alinhamento do sistema.

O feixe espacialmente filtrado é dividido através de um divisor de feixes (DF), que reflete cerca de 10% da radiação incidente. A luz refletida é atenuada por um filtro neutro (FN) tal que sua intensidade fique 1% da do feixe transmitido, que será então o feixe forte nos experimentos de MDO e nas medidas de auto-difração em primeira ordem (forward four-wave mixing).

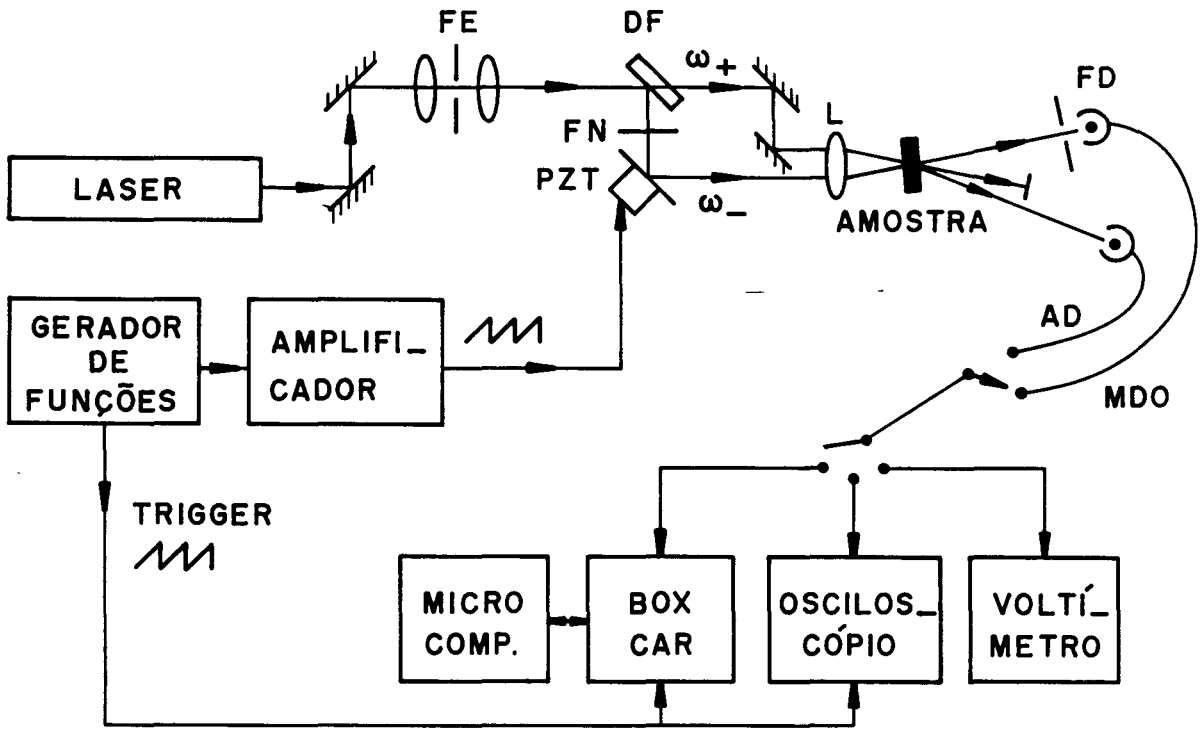

Fig. 4.1. Montagem experimental usada em medidas de MDO e auto-difração.

O feixe atenuado (fraco) reflete num espelho acoplado a um transdutor piezoelétrico (PZT) que ao movimentar-se produz uma variação na freqüência deste feixe devido ao efeito Doppler. Em geral, o PZT desloca-se de maneira a executar um movimento periódico do tipo rampa (dente de serra), para medidas de MDO ou onda triangular, para alinhamento. A tensão no transdutor é ajustada tal que a máxima variação de caminho óptico é λ. Assim, a variação na freqüência do laser de prova é dada por:

$$\Omega = \omega_+ - \omega_- = -k\,v = k\,\frac{\lambda}{\tau} = 2\pi f \qquad (4.1)$$

onde τ é o período do movimento do PZT, $f = \tau^{-1}$ sua freqüência e v é a velocidade do espelho, definida como positiva quando o PZT se mover de encontro ao feixe do laser. Para se obter Ω positivo, basta a inversão do sinal da derivada da rampa, o que gera uma velocidade negativa para o espelho. Nos experimentos de MDO é importante que a máxima variação de caminho ótico, igual ao dobro do deslocamento do PZT, seja λ (ou múltiplo deste). Desta forma, quando o espelho retorna à origem, existe uma variação na fase do feixe fraco igual a 2π e assim a rede óptica não é destruída após cada ciclo do movimento do PZT.

Após reflexão em dois espelhos, o feixe forte propaga-se paralelamente ao feixe fraco, separado deste por uma distância de cerca de 2 cm. Uma lente (L) com distância focal de 60 cm focaliza os dois feixes, que se interceptam na amostra formando um ângulo de 2^{o} entre si. O diâmetro da mancha focal medido com um "pin-hole" é de 0,26 mm. O feixe forte é barrado por um obstáculo (beam stop), enquanto que o feixe fraco incide sobre um fotodetector rápido (EGG-FND100) dotado de pré-amplificador. Uma íris colocada em frente ao detetor elimina boa parte da luz espalhada pelas imperfeições nas superfícies da amostra e dos espelhos deste sistema óptico. É comum o uso de filtros de intensidade na frente do detector para evitar que este sature.

Nas medidas de MDOQD mede-se um sinal D.C. de forma que o detector pode ser acoplado diretamente a um multímetro de 3 1/2 dígitos. Para efetuarmos o alinhamento dos feixes, aplicamos uma onda triangular ao PZT e o sinal medido pelo detector é uma onda quadrada, que para poder ser visualizada é injetada num osciloscópio. Nas medidas de auto-difração, o procedimento é o mesmo que nas de MDOQD, exceto que o sinal é coletado

por um detetor no feixe ϵ_1^+, com os feixes ϵ_0^+ e ϵ_0^- bloqueados. Já para as medidas de determinação da fase de n_2 detectamos uma senóide de período muito curto e para sua aquisição torna-se necessário o uso de um box-car acoplado a um microcomputador que armazena os pontos experimentais em função do atraso do "gate". O aparato experimental é completado por um gerador de funções e amplificador de construção própria, que geram a voltagem responsável pelo movimento do PZT e o trigger que alimenta o sistema de aquisição de dados.

Para que os resultados obtidos com estas técnicas experimentais sejam precisos é necessário que os dois feixes estejam bem alinhados, isto é, superpondo-se perfeitamente no interior da amostra. Isto pode ser conseguido de maneira relativamente simples, fazendo-se uso da modulação da fase que ocorre nestes cristais não lineares para intensidades próximas a de saturação. Com o feixe forte bloqueado, expandimos e projetamos o feixe fraco sobre um anteparo e notamos que nesta situação ele apresenta um perfil gaussiano. Desbloqueando-se o feixe forte, vemos uma variação na largura da gaussiana ou mesmo o aparecimento de franjas de interferência devido à modulação da fase do feixe fraco provocada pelo forte. O alinhamento ideal ocorre quando a contração do perfil gaussiano ou o aparecimento das franjas tem simetria circular em torno do eixo de propagação do feixe fraco, definido pelo vetor de onda $\mathbf{k}_0^-$.

Um outro fator determinante da precisão dos resultados está ligado à excursão máxima do PZT, que deve gerar uma diferença de caminhos ópticos igual a λ. Para encontrarmos a tensão correta a ser aplicada ao PZT podemos utilizar dois procedimentos. No primeiro, substitui-se a amostra por um pedaço de vidro riscado que espalha os dois feixes. Com

dente de serra aplicada ao PZT, a interferência dos dois feixes sobre o detector originará um sinal temporal tipo senóide se a voltagem estiver correta ou uma senóide truncada se houver erro nesta voltagem. Isto se deve ao fato de que na excursão máxima existe uma diferença de fase ϕ no feixe fraco e quando o PZT volta à origem, esta fase é zero e o padrão de interferência só não se altera se $\phi = 2\pi$. Estas duas situações estão mostradas na Figura 4.2.

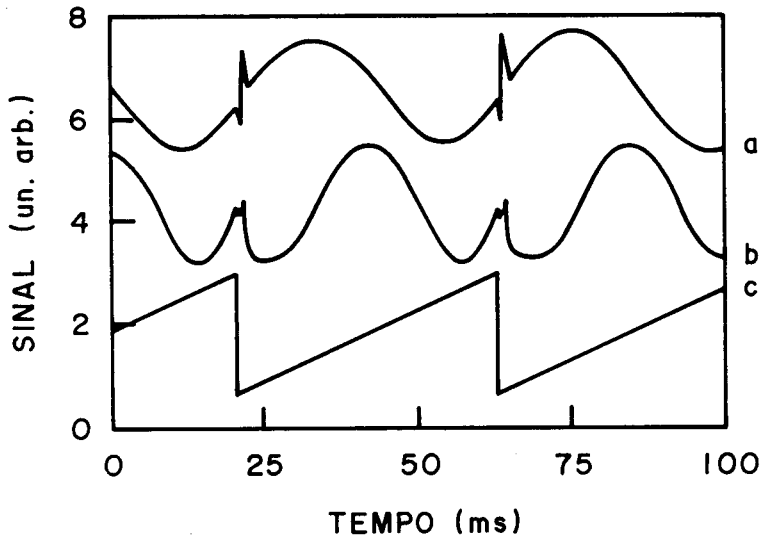

Fig. 4.2. Determinação da voltagem a ser aplicada ao PZT pelo método interferométrico: **(a)** voltagem correta; **(b)** voltagem incorreta e **(c)** tensão dente de serra usada nesta determinação.

Uma segunda maneira de determinação da voltagem correta é fazendo uso da própria técnica de MDO. Aplicando-se uma onda triangular sobre o PZT, quando a inclinação da onda for positiva ($\Omega > 0$) haverá ganho e quando for negativa ($\Omega < 0$) haverá atenuação do sinal, originando-se assim uma onda quadrada. A Figura 4.3 mostra esta situação e demonstra a técnica de MDO no $GdAlO_3:Cr^{3+}$. Se a voltagem não estiver correta, a onda quadrada se deforma.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA

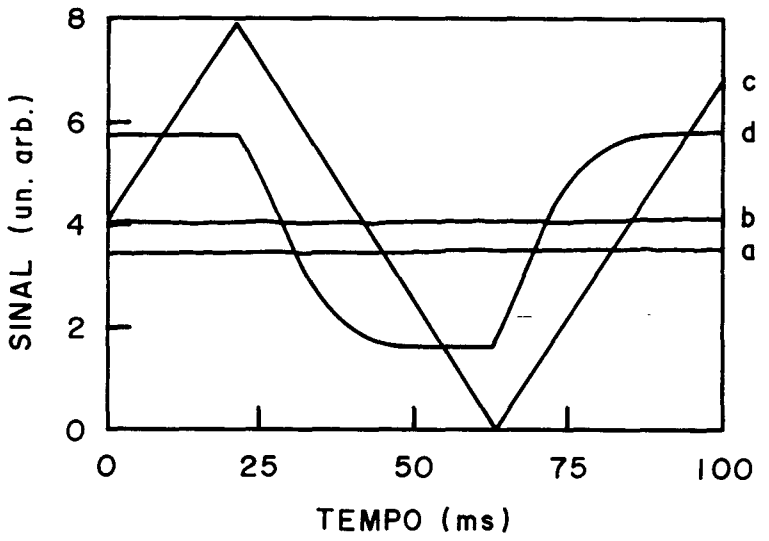

Fig. 4.3. Demonstração de atenuação e ganho do feixe fraco na técnica de MDO em $GdAlO_3 : Cr^{3+}$ a 514.5 nm. Em **(a)**, o fotodetector monitora a intensidade do feixe fraco com o forte bloqueado. Em **(b)**, o feixe forte é desbloqueado e a intensidade do feixe fraco aumenta devido à saturação da absorção (tanto em **(a)** como em **(b)** não existe tensão aplicada no PZT e $\Omega = 0$). A curva **(c)** mostra a onda triangular que dá origem à variação de freqüiencia Ω, enquanto que em **(d)** vemos a atenuação e ganho do feixe de prova.

Uma vez que os feixes estão posicionados corretamente sobre a amostra e a tensão aplicada no PZT está devidamente calibrada, podemos dar seqüência à coleta de dados. Na técnica convencional de MDO, o objetivo é a medida de $\Gamma_1(\Delta')$. Para este fim, inicialmente fixamos o comprimento de onda e intensidade do feixe de laser e submetemos o PZT a uma voltagem tipo dente de serra. O sinal temporal medido pelo detector e mostrado na Figura 4.4, é determinado com precisão através de um multímetro digital. Para cada freqüência da rampa, tomamos os valores de $I_0^-(L, \Delta')$, $I_0^-(L, -\Delta')$ e $I_0^-(L, 0)$, com os quais calculamos $\Gamma_1(\Delta')$ e $\Gamma_1(-\Delta')$. Um ajuste destes

pontos experimentais com a expressão teórica (3.23) permite a determinação de n'_2, r, T_1 e I_s. Este último parâmetro pode ser medido com grande precisão se variarmos a intensidade do laser e definirmos o ganho Γ_2 como:

$$\Gamma_2(I, \Delta') = \Gamma_1(\Delta') - \Gamma_1(-\Delta') = G \frac{2\Delta'}{1+\Delta'^2} \qquad (4.2)$$

para $\Delta' > 0$. Se tomarmos apenas as freqüências para as quais $\Delta' = 1$, isto é, $\Omega = T'^{-1}_1$, $\Gamma_2(I)$ será dado por:

$$\Gamma_2(I) = G = \frac{4\pi n'_{20} L}{\lambda \cos\theta} \frac{I_0^+}{\left(1 + I_0^+/I_s\right)^2} \qquad (4.3)$$

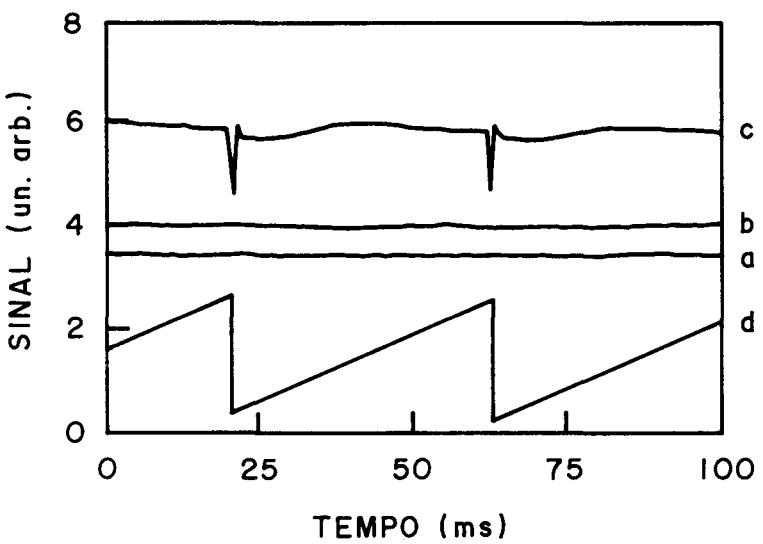

Fig. 4.4. Medida de ganho na técnica de MDO convencional no $GdAlO_3:Cr^{3+}$. Em **(a)**, o feixe forte está bloqueado e $\Omega = 0$, em **(b)** o feixe forte está desbloqueado e vemos a saturação na absorção do feixe fraco ($\Omega = 0$), **(c)** mostra o ganho para a tensão dente de serra vista em **(d)**.

e o ajuste desta expressão com os pontos experimentais nos fornece os valores de I_s e n'_2, que servem de ponto de partida para o ajuste de $\Gamma_1(\Delta')$ com a Eq. (3.23). Variando-se a freqüência do laser podemos estudar como estes parâmetros variam com o comprimento de onda, o que nos dá um indicativo sobre quais transições eletrônicas são importantes para a susceptibilidade não linear.

Para as medidas do feixe difratado em primeira ordem, o procedimento é o mesmo que nas medidas de MDOQD, como dissemos anteriormente. Neste caso, definimos o ganho $\Gamma_d(\Delta) = \ell n \left[I_1^+(L,\Delta)/I_1^+(L,0) \right]$.

No experimento da determinação da fase de n_2, realizado com o box-car e microcomputador, aplica-se uma seqüência de pulsos tipo dente de serra sobre o PZT. No intervalo T_p entre um pulso de outro, os dois feixes estão degenerados e a rede de população se desenvolve completamente, já que se utiliza $T_p \gg T_1$. O pulso de duração de 180 μs e amplitude máxima de 280 V, não precisa ser necessariamente uma rampa linear, bastando apenas ser uma função monotônica crescente. A não linearidade provoca simplesmente uma variação do período da senóide. A Figura 4.5 mostra resultados típicos da técnica de determinação da fase de n_2 no caso do rubi e Gd Al O_3, ambos a 514.5 nm. O pequeno patamar no início de cada curva, indica que o pulso ainda não está presente; com a aplicação deste a função seno se desenvolve. A variação de período do seno se deve à não linearidade temporal do pulso curto aplicado, como mencionamos anteriormente.

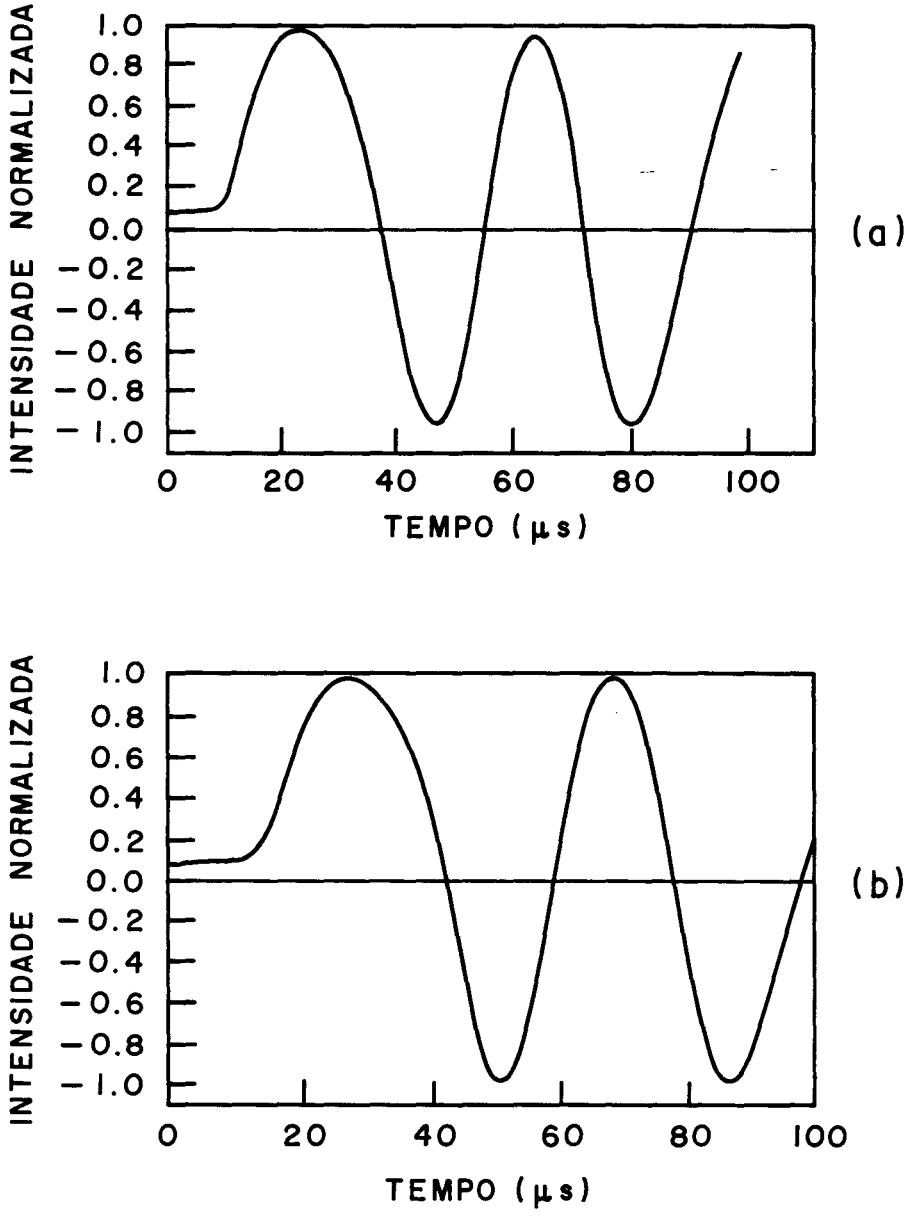

Fig. 4.5. Determineção da fase em 514.5 nm **(a)** do rubi com $I_0^+ = 0.7\ kw/cm^2$ ($r = 0.07$) e **(b)** do $GdAlO_3 : Cr^{3+}$ com $I_0^+ = 0.14\ kw/cm^2$ ($r = 0.08$).

4.2. Espectroscopia de absorção de estados excitados

Esta técnica visa a determinação das principais transições eletrônicas responsáveis por χ_0 e χ_1 e consequentemente, por χ_{NL}. Antes de discutirmos a metodologia utilizada nesta técnica, vamos recapitular alguns conceitos importantes que permitem relacionar a parte imaginária do índice de refração não linear (n''_2) com os coeficientes de absorção dos estados fundamental e excitado, ou alternativamente, com as seções de choque, posição e largura das transições eletrônicas acessíveis à radiação empregada. Lembrando que a susceptibilidade associada a uma ressonância na freqüência ν_i, com largura de linha γ_i é dada por [24]:

$$\chi_i(\nu) = \frac{\alpha_i \eta c \gamma_i}{\nu_i^2 - \nu^2 + i\gamma_i \nu} \qquad (4.4)$$

onde $\alpha_i = N_0 \sigma_i^{(0)}$ é o coeficiente de absorção linear ($\sigma_i^{(0)}$ é a seção de choque no centro da transição), as susceptibilidades dos estados fundamental e excitado podem ser escritas como:

$$\chi_0(\nu) = \sum_i \frac{\alpha_{0i} \eta c \gamma_{0i}}{\nu_{0i}^2 - \nu^2 + i\gamma_{0i} \nu} \qquad (4.5.a)$$

$$\chi_1(\nu) = \sum_{i>1} \frac{\alpha_{1i} \eta c \gamma_{1i}}{\nu_{1i}^2 - \nu^2 + i\gamma_{1i} \nu} \qquad (4.5.b)$$

onde os índices 0 e 1 especificam que uma dada transição se inicia no estado $|0\rangle$ ou $|1\rangle$, respectivamente. O somatório leva em conta todos os níveis eletrônicos que podem ser alcançados pela freqüência ν. De acordo com a Figura 3.2, em cristais com Cr^{3+} apenas a transição $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ contribui significativamente para χ_0, na região de freqüências que iremos estudar. Desta forma, χ_{NL} será dado por:

$$\chi_{NL} = \chi_1 - \chi_0 = \sum_{i>1} \frac{\alpha_{1i}\,\eta\,c\,\gamma_{1i}}{\nu_{1i}^2 - \nu^2 + i\,\gamma_{1i}\,\nu} - \frac{\alpha_{02}\,\eta\,c\,\gamma_{02}}{\nu_{02}^2 - \nu^2 + i\,\gamma_{02}\,\nu} \qquad (4.6)$$

onde as grandezas com índice 02 referem-se à transição $|0\rangle \rightarrow |2\rangle$ ($^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$). Tomando as partes real e imaginária da Eq. (4.6) e usando a relação $n_2 = \chi_{NL}/(2\,\eta\,I_s)$, obtemos:

$$n'_2(\nu) = \frac{N_0\,\lambda}{4\,\pi\,I_s(\nu)} \left(\sum_{i>1} \frac{\sigma_{1i}^{(0)}\,\Delta_{1i}}{1+\Delta_{1i}^2} - \frac{\sigma_{02}^{(0)}\,\Delta_{02}}{1+\Delta_{02}^2} \right) \qquad \textbf{(4.7.a)}$$

$$n''_2(\nu) = \frac{N_0\,\lambda}{4\,\pi\,I_s(\nu)} \left(\frac{\sigma_{02}^{(0)}}{1+\Delta_{02}^2} - \sum_{i>1} \frac{\sigma_{1i}^{(0)}}{1+\Delta_{1i}^2} \right) \qquad \textbf{(4.7.b)}$$

onde $\Delta_{1i} = \left[(\nu_i - \nu_1)^2 - \nu^2 \right] \Big/ \gamma_{1i}\,\nu$, $\sigma_{1i}^{(0)}$ é a seção de choque de transição entre o estado excitado $|1\rangle$ e um estado $|i\rangle$ acima deste, ν_1 é a energia do nível $|1\rangle$ e $\Delta_{02} = \left(\nu_{02}^2 - \nu^2 \right) \Big/ \gamma_{02}\,\nu$.

Como podemos ver da Eq. (4.7), o conhecimento de $n_2(v)$ permite determinarmos as seções de choque, largura de linha e posições das várias transições eletrônicas, inclusive daquelas que se iniciam no estado excitado. Alternativamente, se conseguirmos caracterizar as transições eletrônicas mais importantes, podemos prever as propriedades ópticas não lineares do meio. A seguir, vamos ver como a medida espectroscópica de absorção nos permite determinar n''_2. De acordo com a Eq. (3.19), o coeficiente da absorção de um material estruturável como função da intensidade é dado por:

$$\alpha(I) = \frac{\alpha_0}{1 + I/I_s} + n_1 \alpha_1 = \frac{\alpha_0 + \alpha_1 I/I_s}{1 + I/I_s} \qquad (4.8)$$

onde α_0 é o coeficiente de absorção do estado fundamental $|0\rangle$ e α_1 o do estado metaestável $|1\rangle$. Esta equação leva em conta a saturação da absorção do estado fundamental devido à sua depopulação e o surgimento da absorção do estado excitado quando este se torna populado. Se $I \ll I_s$, o experimento mede $\alpha_0(v)$ enquanto que se $I \gg I_s$, obtemos o valor de $\alpha_1(v)$.

O experimento foi realizado da maneira proposta por Szabo para medidas no rubi [25], onde apenas um laser é utilizado. Sem a focalização do feixe obtém-se intensidades baixas, adequadas para a medida de α_0, ao passo que usando-se uma lente de distância focal curta um regime de intensidade alta é obtido, possibilitando a determinação de α_1. A desvantagem deste método é que ele fica limitado a um intervalo de freqüências pequeno, ditado pelo tipo de laser em uso.

Tentamos utilizar um outro método, embora sem resultados definitivos, num espectrômetro com transformada de Fourier BOMEM DA8, utilizando-se um laser de Ar^+ (ou Nd^{3+} : YAG) de potência I para produzir a população do nível ^2E. Inicialmente, fazemos I = 0 (laser desligado) e medimos $\alpha(0) = \alpha_0$. A seguir, colocamos uma potência I no laser e obtemos α (I) como função da freqüência. A diferença entre estas duas medidas, feita no microcomputador do espectrômetro, nos fornece:

$$\Delta\alpha(I) = \alpha(I) - \alpha(0) = \frac{(\alpha_1 - \alpha_0)\, I/I_s}{1 + I/I_s} \qquad (4.9)$$

Como $\alpha_0(\nu)$ é conhecido da medida em que I = 0 , podemos medir $\Delta\alpha$ como função de I e ν e assim determinarmos $\alpha_1(\nu)$. O mesmo seria obtido se na Eq. (4.8) utilizássemos $I \gg I_s$, o que é muitas vezes conveniente evitar para que o cristal não fique danificado pela radiação. Como $\alpha_0 = (\omega/\eta\, c)\, \chi_0''$ e $\alpha_1 = (\omega/\eta\, c)\, \chi_1''$, podemos relacionar $n''_2(\nu)$ com $\Delta\alpha$ (I) através da expressão:

$$n''_2(\nu) = \frac{\lambda}{4\pi} \frac{\Delta\alpha(I, \nu)}{I} \left(1 + \frac{I}{I_s}\right) \qquad (4.10)$$

que é equivalente à Eq. (4.7.b). Consequentemente, verificamos que a medida do coeficiente de absorção como função da intensidade e sua posterior manipulação matemática, pode nos fornecer a parte imaginária do índice de refração não linear.

4.3. Caracterização cristalográfica e espectroscópica das amostras

4.3.1. Rubi

O rubi consiste numa matriz de safira ($Al_2 O_3$) onde uma pequena fração de íons Al^{3+} são substituídos por íons Cr^{3+}. Tal substituição é feita pela adição de $Cr_2 O_3$ ao fundido de alumina altamente pura. A rede hospedeira é uniaxial e possui uma célula unitária hexagonal, como mostrado na Figura 4.6. O eixo de simetria que passa pelas faces dos hexágonos define o eixo óptico do cristal, também chamado de eixo c.

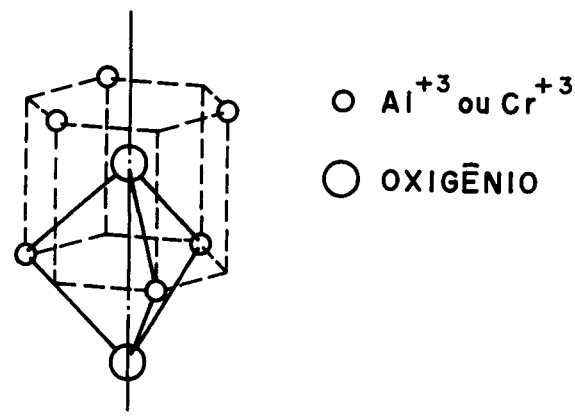

Fig. 4.6. Esboço da célula unitária da safira.

O íon Cr^{3+} tem a mesma estrutura eletrônica do Ar e mais três elétrons de valência na camada externa 3d. Seus níveis de energia são bem conhecidos, tanto para os íons livres [26], como para os íons na matriz hospedeira [27]. Estes níveis são mostrados na Figura 4.7. Na região do visível temos duas bandas largas medindo cerca de 1000 Å de largura e um

conjunto de níveis discretos. Estas bandas, denominadas de $^4T_2$ e $^4T_1$, estão localizadas em torno de 18.000 cm^{-1} e 25.000 cm^{-1}, respectivamente. Na região do ultra-violeta existe uma banda de absorção situada em torno de 39.000 cm^{-1} e além desta, uma outra muito intensa iniciando em 48.000 cm^{-1}, denominada de banda de transferência de carga (CT). Na Figura 4.8 temos o espectro de absorção do rubi obtido com um espectrômetro dispersivo CARY 17. Esta amostra possui 5.7 mm de espessura e coeficiente de absorção linear $\alpha_0 = 0.7\ cm^{-1}$ na linha 514.5 nm do laser de Ar^+.

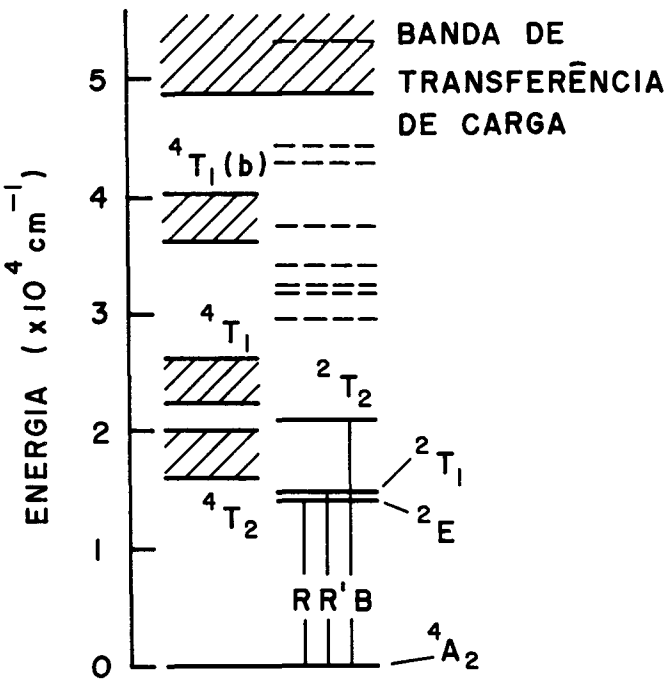

Fig. 4.7. Diagrama de níveis de energia do rubi (Ref. [27]).

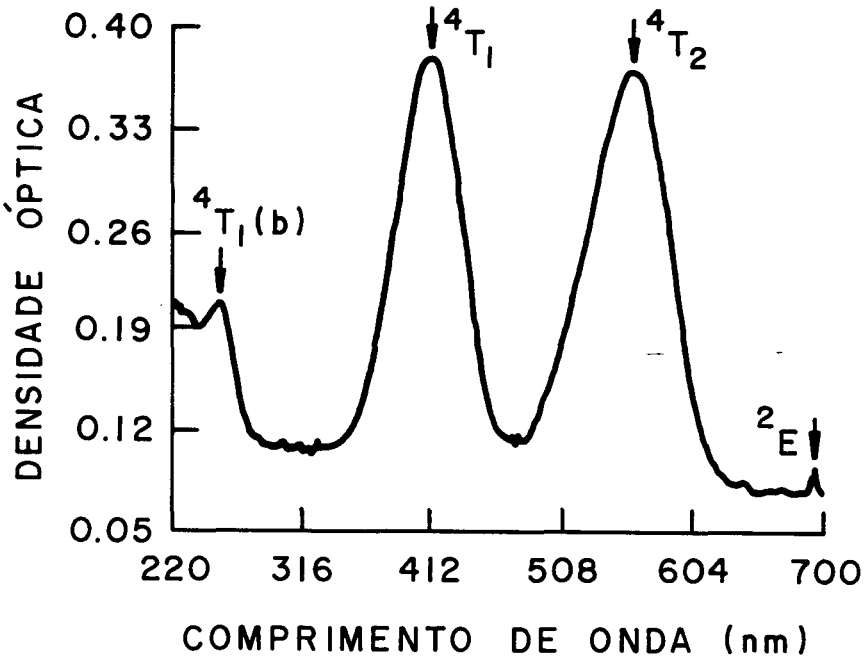

Fig. 4.8. Espectro de absorção do rubi.

O nível ^2E é metaestável e dá origem à ação laser no rubi. A inversão de população é obtida pelo bombeamento óptico dos íons Cr^{3+}, do estado fundamental $^4A_2$ para as bandas $^4T_1$ e $^4T_2$. A população nestas bandas relaxa rapidamente para o nível ^2E, com eficiência quântica unitária. O nível ^2E é composto de dois sub-níveis $\bar{E}$ e $2\bar{A}$, separados de 29 cm^{-1}, que correspondem as linhas R_1 e R_2 da ação laser.

4.3.2. Alexandrita

No caso da alexandrita, a matriz hospedeira é o Chrysoberil ($Be\,Al_2\,O_4$), que possui a estrutura hexagonal compacta mostrada na Fig. 4.9. 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 (grupo de simetria pontal 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 [28].

O diagrama de níveis de energia do Cr^{3+} na alexandrita é bastante parecido com a do rubi e seu espectro de absorção à temperatura ambiente está mostrado na Figura 4.10, para uma amostra de 2.5 mm de espessura e $\alpha = 1.45\ cm^{-1}$ em 514,5 nm. A principal característica deste espectro consiste nas duas bandas largas centradas em torno de 420 e 580 nm, correspondentes às transições do estado fundamental $^4A_2$ para os estados $^4T_1$ e $^4T_2$, respectivamente. Além disso, há ainda três conjuntos de linhas estreitas em 690, 650 e 470 nm que estão associadas as transições $^4A_2 \rightarrow {}^2E$ (linhas R), $^4A_2 \rightarrow {}^2T_1$ (linhas S) e $^4A_2 \rightarrow {}^2T_2$ (linhas B). A separação em energia das linhas R na alexandrita é de aproximadamente $40\ cm^{-1}$.

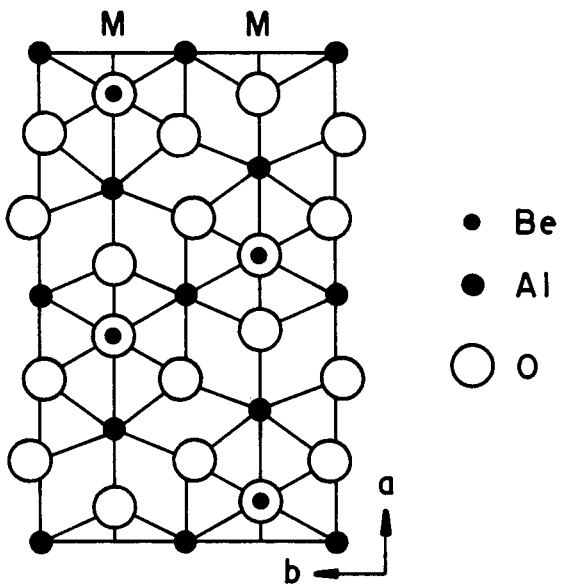

Fig. 4.9. Vista da estrutura do chrysoberil ao longo do eixo C (figura retirada da Ref. [28]).

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC

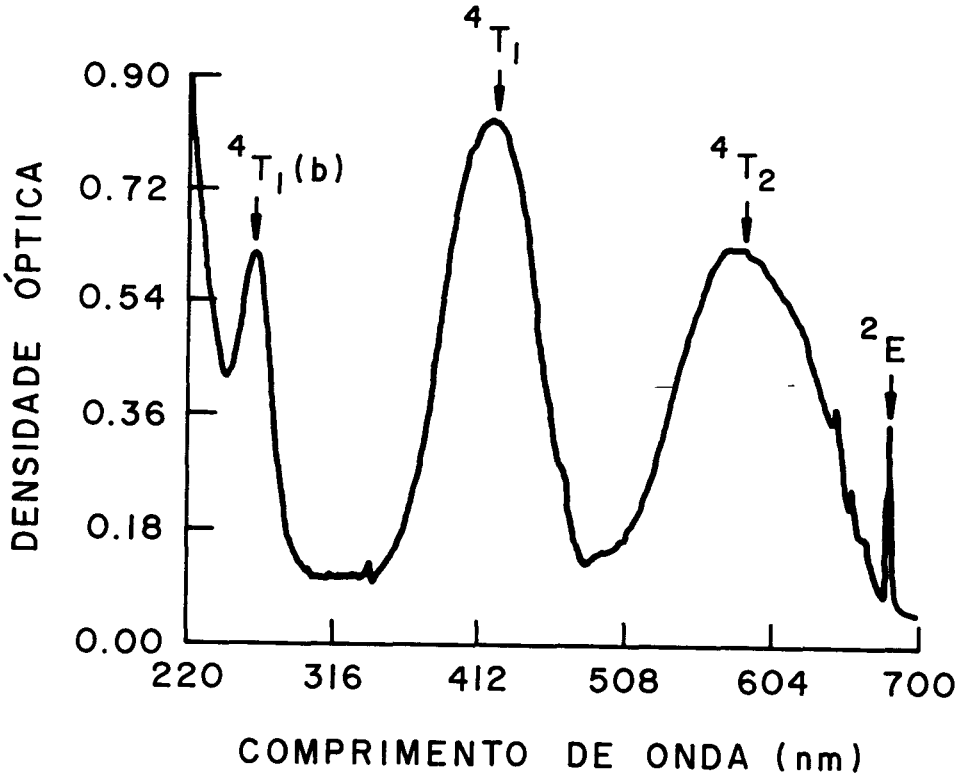

Fig. 4.10. Espectro de absorção da alexandrita à temperatura ambiente, obtido com um espectrômetro dispersivo CARY 17.

4.3.3. Aluminato de gadolínio dopado com Cr^{3+}

O aluminato de gadolínio (Gd Al O_3) pertence a uma classe de materiais cuja composição é do tipo AB X_3 e que em geral possuem uma estrutura cristalina do tipo perovskita. Tal estrutura consiste de cubos formados por três elementos químicos distintos (A , B e X), presentes na razão 1: 1: 3, como mostra a Figura 4.11. Os átomos A e B são cátions e os do tipo X são ânions. O cátion A situa-se no centro do cubo, os do tipo B ocupam os vértices e os ânions X estão dispostos nos pontos médios das 12 arestas do cubo [29]. Estes ânions formam um octaedro ao redor do cátion B e estes octaedros estão ligados pelos vértices em torno do cátion A, como indica a Figura 4.11.c.

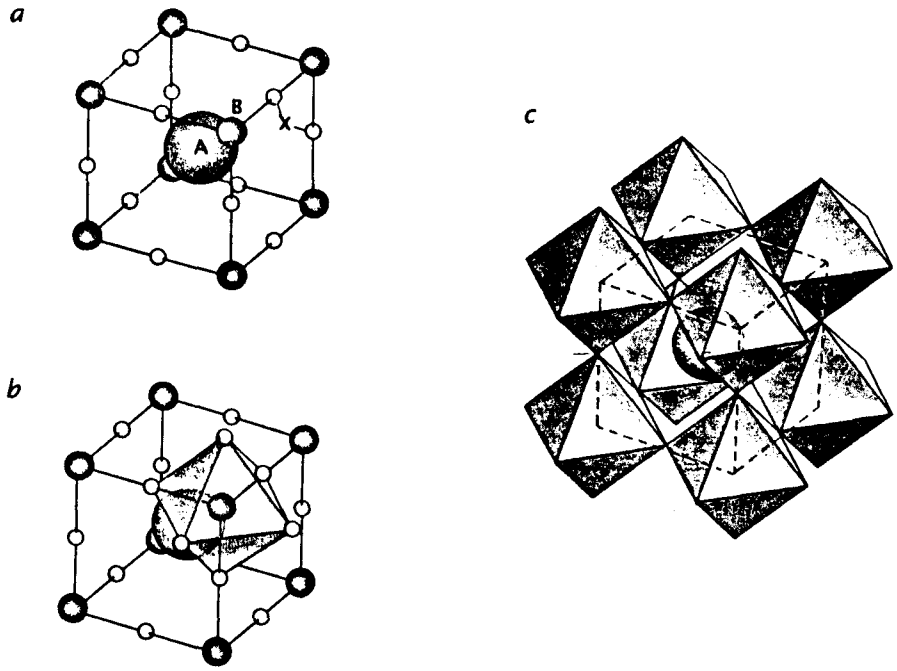

Fig. 4.11. **a)** célula da estrutura pervskita ideal; **b)** octaedro formado pelos ânions X em torno do cátion B e **c)** célula unitária formada por oito octaedros ao redor do cátion A (Ref. [29]).

Dados espectroscópicos do $GdAlO_3:Cr^{3+}$ foram obtidos na região do visível por Murphy e Ohlmann [31], apresentando uma estrutura de níveis bastante similar à do rubi, exceto pelas linhas de absorção do Gd^{3+} próximas de 300 nm. De acordo com o espectro mostrado na Figura 4.12, as bandas $^4T_2$ e $^4T_1$ localizam-se respectivamente em 560 e 415 nm, a transição $^4A_2 \rightarrow {}^2T_1$ ocorre em torno de 700 nm enquanto que a linha ^2E situa-se em 723 nm. Um espectro com resolução mais alta mostra que a separação entre as linhas R ($\bar{E}$ e $2\bar{A}$) é de cerca de 18 cm^{-1}.

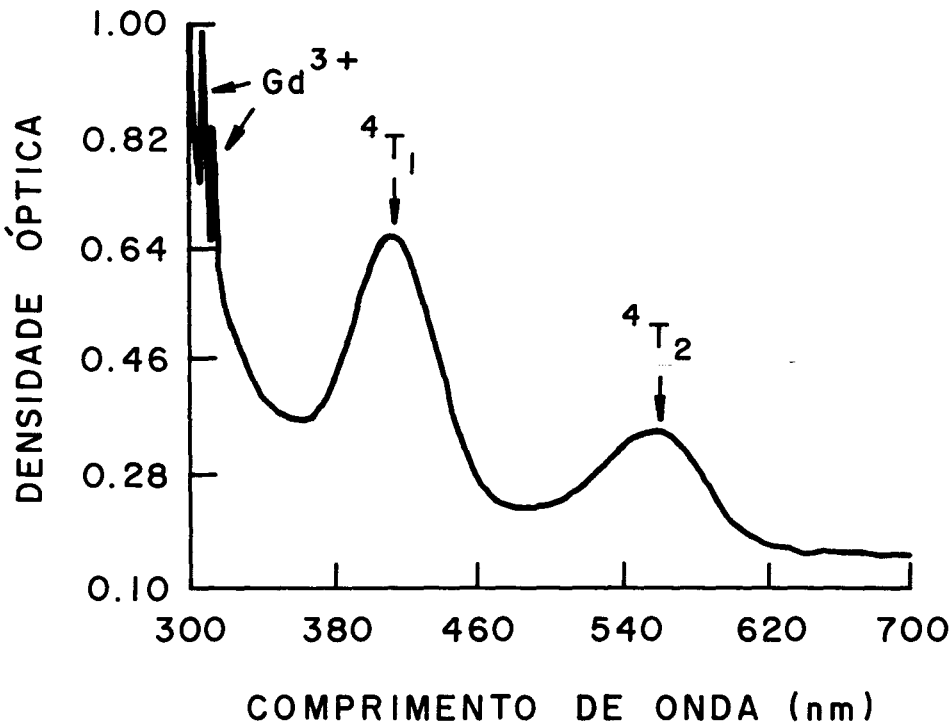

Fig. 4.12. Espectro de absorção do $GdAlO_3:Cr^{3+}$ obtido com um espectrômetro dispersivo CARY 17 . A espessura da amostra é de 1.4 mm e o coeficiente de absorção em 514.5 nm é 1.87 cm^{-1}.

V. Resultados e Discussão

5.1. Considerações iniciais

Antes de apresentarmos os resultados obtidos com as técnicas apresentadas no capítulo anterior, vamos abordar um assunto importante que é a determinação da concentração de íons de cromo em cada matriz. Como vimos, χ_0 e χ_1 são diretamente proporcionais a N_0, a concentração de íons opticamente ativos, de forma que o conhecimento desta grandeza é necessário. A maneira que estimamos N_0 é a que segue: das medidas de MDOQD encontramos a intensidade de saturação em 514.5 nm e o tempo de vida do estado metaestável ^2E. Como $I_s = (\hbar\omega)/(\sigma_0 T_1)$ para o sistema de três níveis usado para descrever o íon Cr^{3+}, podemos assim determinar a seção de choque em 514.5 nm. A seguir, medimos o coeficiente de absorção linear $\alpha_0 = N_0 \sigma_0$, descontando a reflexão de Fresnel, que nos permite estimar o valor de N_0. Como exemplo, no caso de Gd Al $O^3 : Cr^{3+}$, obtivemos $I_s = 1.2$ kw/cm^2 e $T_1 = 12$ ms, o que nos dá o valor de $\sigma_0 = 2.7 . 10^{-20}$ cm^2 a 514.5 nm. A medida do coeficiente de absorção linear nos forneceu $\alpha_0 = 4.2$ cm^{-1}, resultando em $N_0 = 1.5\ 10^{20}$ cm^{-3}. A concentração de Cr^{3+} nos outros cristais foi determinada da mesma maneira.

Um outro assunto que queremos abordar aqui, diz respeito aos resultados obtidos com a técnica de determinação da fase do índice de refração não linear, que utiliza a seqüência de rampas curtas. Os resultados que obtivemos são um fator de 2 (ou de η, que é da ordem de 2) maior que os obtidos com a técnica de MDOQD. Isto fica evidente no caso do rubi, cuja fase de n_2 é medida por vários métodos diferentes como sendo $r = 0.03$ e

nas nossas medidas de deslocamento de freqüência obtivemos $r = 0.07$. Desconhecemos até o momento a origem desta discrepância, que merece ser investigada com maior detalhe. Entretanto, mesmo sem uma justificativa plausível, tomaremos os resultados destas medidas divididos por 2 para podermos comparar com aqueles obtidos pela técnica de MDOQD.

5.2. Rubi

5.2.1. Mistura de duas ondas

O rubi é um dos meios não lineares mais estudados e devido ao fato de ser um material bem conhecido, torna-se o sistema ideal para testarmos vários aspectos da teoria apresentada no Capítulo III. Dentre as várias técnicas de óptica não linear empregadas no seu estudo, podemos destacar a conjugação de fase [32], mistura de duas ondas [5,6,22], absorção de estados excitados [25], interferometria diferencial [9], bi-estabilidade ótica [33] e outras. Em relação a MDO, o rubi foi estudado nas linhas 514.5 e 488 nm do laser de Ar^+ como função da intensidade da luz incidente. No presente trabalho, além de realizarmos experimentos nestes comprimentos de onda e em 580 nm e 606 nm, obtivemos ainda resultados adicionais com o uso de outras técnicas experimentais. A amostra estudada é a mesma cujo espectro de absorção foi apresentado no capítulo anterior, com $L = 5.7$ mm, $\alpha_0 = 0.7\ cm^{-1}$ e $N_0 = 1.1 . 10^{19} cm^{-3}$. O procedimento experimental usado na técnica de MDO também está explicitado no Capítulo IV e não será repetido aqui.

Inicialmente vamos apresentar os resultados em 514.5 nm que obtivemos, para intensidades variando entre $0.1\ kw/cm^2$ e $1.5\ kw/cm^2$. A

Figura 5.1 mostra uma curva de ganho típica para o rubi, onde se nota um anti-simetria quase perfeita, apontando para um valor de r próximo de zero. Nesta potência (1.47 kw/cm^2) e comprimento de onda, o ganho máximo, que ocorre em torno de 70Hz, é de 0.31, indicando um aumento na intensidade do feixe fraco de cerca de 37%. Convém destacar aqui o bom ajuste dos pontos experimentais à curva teórica dada pela expressão (3.20).

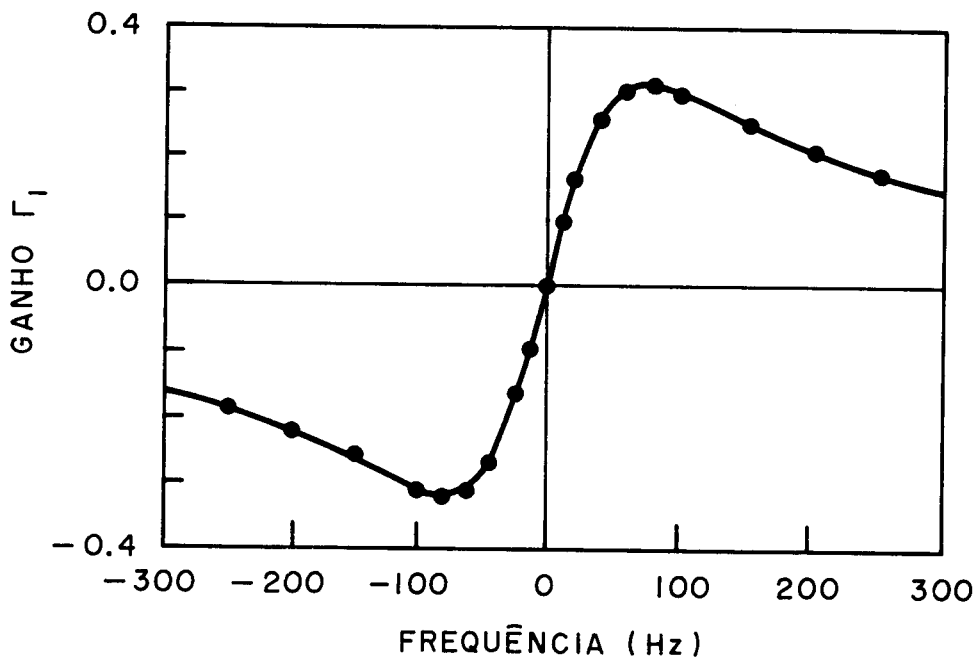

Fig. 5.1. Parâmetro de ganho Γ_1 do rubi versus freqüência da rampa ($f = \Omega/2\pi$) no caso em que $\lambda = 514.5$ nm e $I_0^+ = 1.47$ kw/cm^2. Os círculos representam os pontos experimentais e a curva correspondente ao gráfico da Eq. (3.20), com $r = 0.04$, $n'_2 = 1.8 \cdot 10^{-5}$ cm^2/kw e $I_s = 1.6$ kw/cm^2.

Uma previsão da teoria é que a curva de ganho tem a propriedade de expandir-se com o acréscimo de intensidade devido ao fato de T_1' (e consequentemente Δ') variar com I_0^+. Isto pode ser facilmente

verificado na Figura 5.2, onde o parâmetro de ganho normalizado à unidade é apresentado para as intensidades $I_0^+ = 0.1$ kw/cm^2 e $I_0^+ = 1.47$ kw/cm^2. A normalização neste caso é importante apenas para uma melhor visualização desta propriedade.

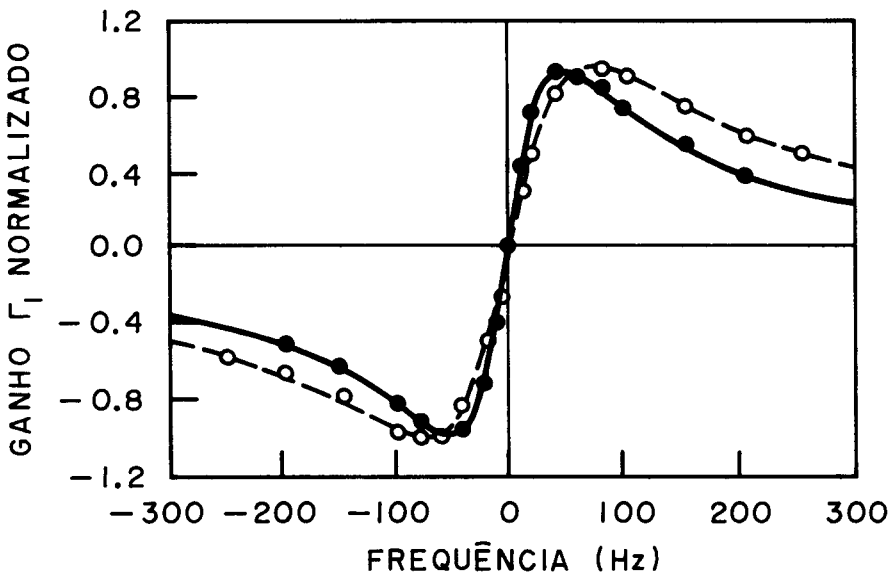

Fig. 5.2. Parâmetro de ganho Γ_1 normalizado do rubi contra freqüência para $I_0^+ = 0.1$ kw/cm^2 (linha contínua) e $I_0^+ = 1.47$ kw/cm^2 (linha tracejada). Os pontos correspondem a dados experimentais, enquanto as curvas são gráficos da expressão teórica (3.20), onde $r = 0.04$, $n'_2 = 1.8 \cdot 10^{-5}$ cm^2/kw e $I_s = 1.6$ kw/cm^2.

O ajuste dos pontos experimentais à expressão teórica (3.20) permite a determinação de vários parâmetros, inclusive de T'_1 como função da intensidade. Esta dependência está mostrada na Figura 5.3 e nos permite obter os valores de $T_1 = 3.4$ ms e $I_s = 1.6$ kw/cm^2. Estes valores podem ser confirmados através de medidas da fluorescência do nível ^2E como função

do tempo. Para este propósito, o feixe do laser é modulado mecanicamente através de um "chopper" e em seguida focalizado sobre a amostra de rubi. O aumento da fluorescência em 694 nm é medido como função do tempo e da intensidade do feixe de bombeamento logo após a incidência da luz na amostra, quando da abertura do "chopper". Os resultados destas medidas, que também estão mostrados na Figura 5.3, estão em perfeita concordância com aqueles obtidos pela técnica de MDO.

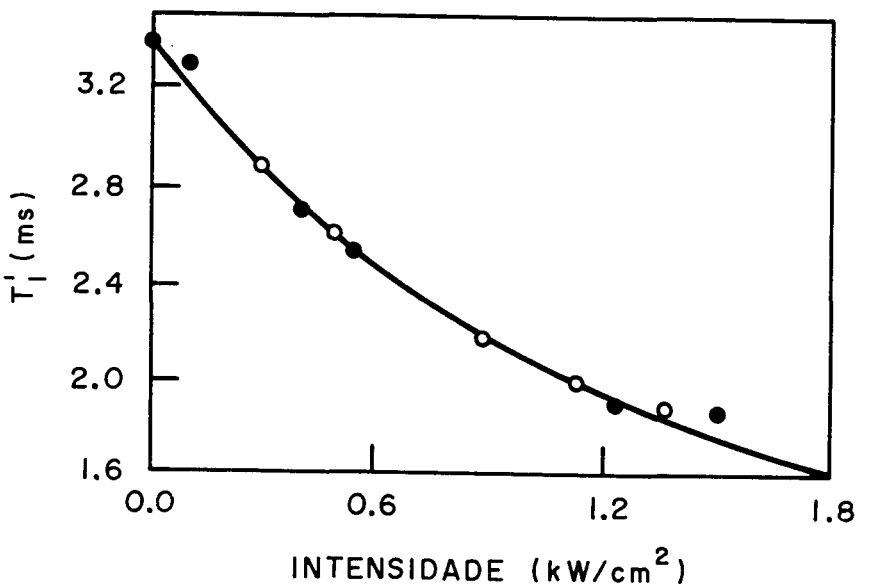

Fig. 5.3. Tempo de relaxação efetivo do rubi como função da intensidade. Os círculos escuros (claros) são os valores de T'_1 obtidos com a técnica de MDO (fluorescência). A linha cheia é um gráfico da expressão teórica $T'_1 = T_1/(1 + I/I_S)$, com $T_1 = 3.4$ ms e $I_S = 1.6$ kw/cm^2.

Uma outra previsão da teoria é que o ganho da MDO deve saturar de acordo com $I_0^+/(1+I_0+/I_S)^2$, porém com uma dependência em freqüência dada por (4.2). Os resultados para $\Gamma_2(I)$ apresentados na literatura para o rubi [5] não levam em conta a variação de $\Delta' = \Omega\, T'_1$ com a

intensidade e isto pode dar origem à alguma discrepância no valor de I_s obtido. Na Figura 5.4 apresentamos o parâmetro de ganho Γ_2 (I) normalizado à unidade como função da intensidade do feixe de bombeamento. Esta medida foi tomada com a freqüência da rampa próxima de 70 Hz e a curva parece saturar devagar, apresentando um máximo em torno de $I_0^+ = 1.8$ kw/cm^2. O formato desta curva depende bastante da freqüência utilizada nas medidas.

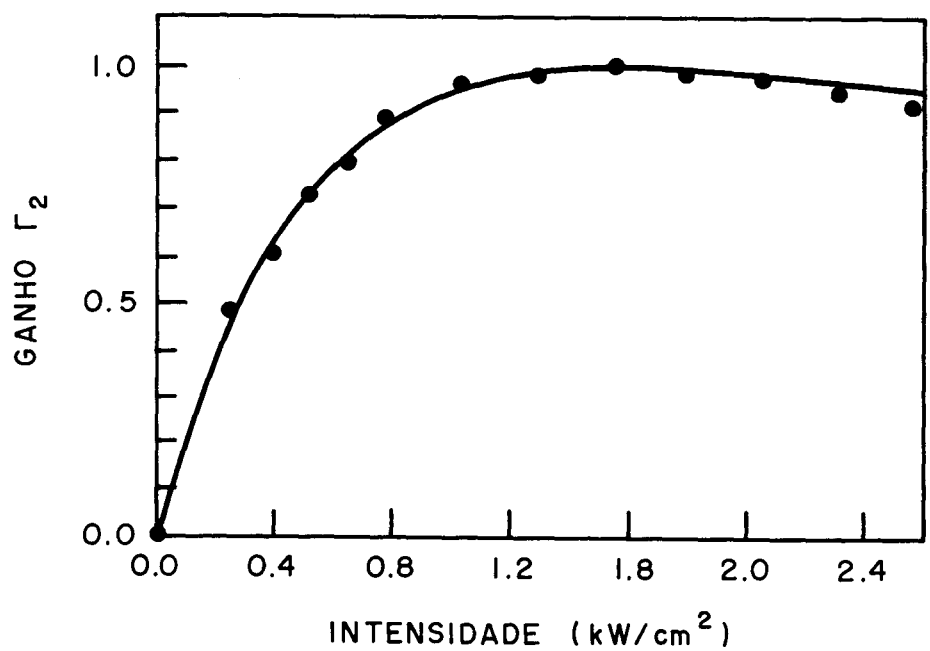

Fig. 5.4. Parâmetro de ganho Γ_2 do rubi normalizado à unidade, como função da intensidade do feixe de bombeamento. Os pontos correspondem aos dados experimentais, enquanto a curva representa o ajuste teórico à expressão (4.2), com $I_S = 1.6$ kw/cm^2, f = 70 Hz e $T_1 = 3.4$ ms.

A Figura 5.5 apresenta, como exemplo, dados experimentais retirados da referência [5], que são bem reproduzidos pela nossa expressão

teórica no caso em que f = 50 Hz. Vemos ainda que se freqüências mais altas fossem utilizadas, o parâmetro de ganho Γ_2 saturaria mais devagar. Na referência [5], os pontos experimentais são comparados com uma expressão que não leva em conta a variação de Δ', de forma que o valor de I_s ali obtido é um pouco menor ($I_s = 1.5$ kw/cm^2) e a concordância entre teoria e experimento não é muito boa.

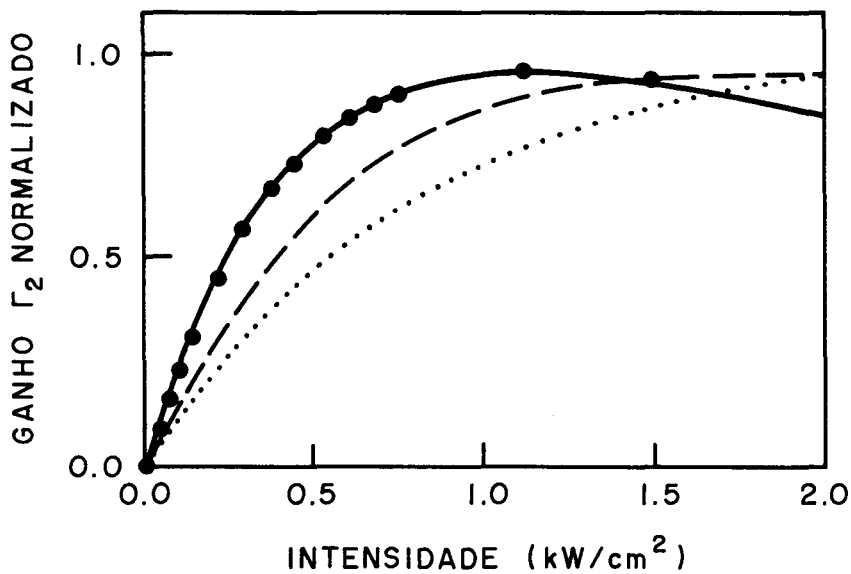

Fig. 5.5. Parâmetro de ganho Γ_2 do rubi normalizado à unidade, como função da intensidade do feixe de bombeamento. Os pontos correspondem aos dados experimentais da referência [5]. A curva cheia é o ajuste teórico fornecido por (4.2) com $I_s = 1.6$ kw/cm^2, f = 50 Hz e $T_1 = 3.4$ ms. As linhas tracejada e pontilhada são os resultados teóricos para f = 100 Hz e f = 200 Hz, respectivamente.

A MDO no rubi também foi estudada para a linha 488 nm do laser de Ar^+ e para 580 nm e 606 nm, conseguidos com o laser de corante. Os gráficos obtidos são similares aqueles apresentados no caso em que

λ = 514.5 nm e não serão reproduzidos aqui. Os dados relevantes obtidos para estes comprimentos de onda estão mostrados na Tabela I.

Tabela I. Dados obtidos com a técnica de MDOQD no rubi para diferentes comprimentos de onda. T_1 está ligado ao nível ^2E e tem o valor de 3.4 ms. Outros dados da amostra utilizada: L = 0.57 cm, N_0=1.1 x 10^{19} cm^{-3}, α_0 = 0.7 cm^{-1} e I_s = 1.6 kw/cm^2 em 514 nm.

λ (nm)	n'_2 x 10^{-5} (cm^2/kw)	r
488	0.7	0.00
514.5	1.8	0.04
580	3.2	0.07
606	0.8	-0.02

De acordo com a Tabela I, o valor de n'_2 aumenta conforme λ se aproxima do centro da banda $^4T_2$. Isto já era esperado, pois segundo a Eq. (4.7.a), $n'_2 \sim I_s^{-1}(n) \sim \alpha_0(n)$ e assim, se o termo entre parênteses naquela equação variar suavemente, n'_2 segue a curva de absorção do rubi. Este fato pode ser melhor apreciado na Figura 5.6, onde graficamos o comportamento de $\alpha_0(n)$ e $n'_2(n)$ em unidades arbitrárias.

Por outro lado, as medidas da fase de n_2 pelo deslocamento rápido de freqüência do feixe fraco reproduzem os valores de r obtidos com a MDOQD (Tabela I), desde que aqueles resultados sejam divididos por 2.

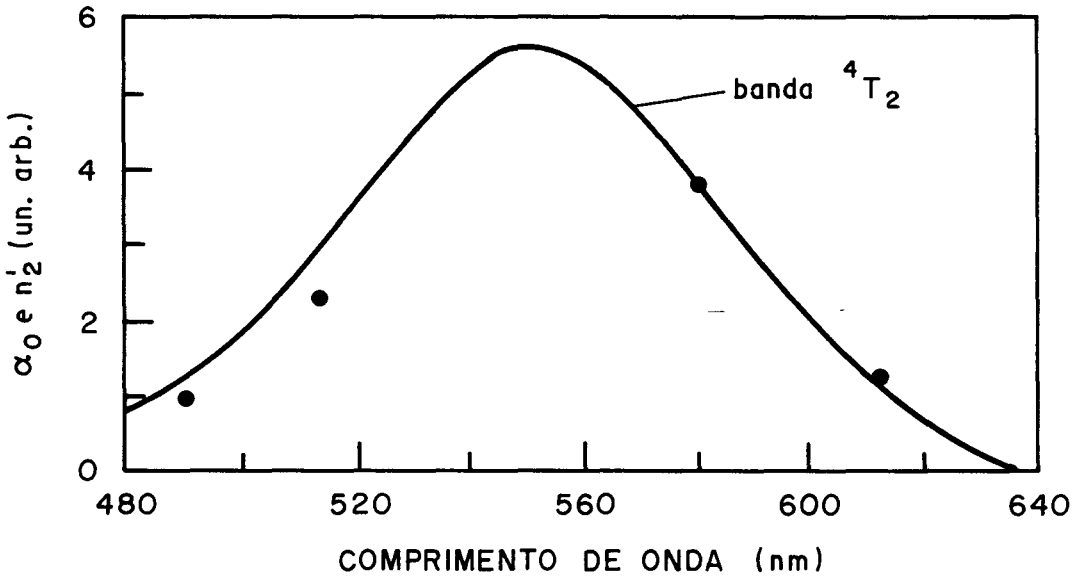

Fig. 5.6. Comportamento do coeficiente de absorção linear (linha cheia) e de n'_2 como função do comprimento de onda no rubi.

5.2.2. Absorção do estado excitado

Como já mencionamos na Introdução e no Capítulo IV, a origem do índice de refração não linear é ditada pelas transições eletrônicas mais intensas para uma dada freqüência. Assim sendo, a espectroscopia de absorção a partir do estado excitado ^2E é valiosa, pois pode trazer informações sobre as transições mais importantes. Aqui, utilizamos o procedimento proposto por Szabo[25], onde apenas um laser é necessário. Para intensidades baixas (feixe não focalizado) e com o valor conhecido de N_0 (= 1.1×10^{19} cm^{-3}) obtivemos $\alpha_0 = 6.4 \times 10^{-20}$ cm^2. Depois, focalizando o feixe com uma lente de distância focal curta tal que $I \gg Is$, medimos $\alpha_1 = 3.7 \times 10^{-20}$ cm^2. A razão $\alpha_1/\alpha_0 = 0.58$ está de acordo com os valores obtidos por Szabo [25] ($\alpha_1/\alpha_0 = 0.54$) e por Kushida [34] ($\alpha_1/\alpha_0 = 0.6$). Esta

grandeza nos permite obter algumas informações sobre os estados excitados do rubi.

Inicialmente, podemos reescrever a Eq. (4.7.b) como:

$$n''_2(\nu) = \frac{\alpha_0(\nu)\ \lambda}{4\pi I_s(\nu)} \left[1 - \frac{\sigma_1(\nu)}{\sigma_0(\nu)} \right] \qquad (5.1)$$

onde $\alpha_0(\nu) = N_0\, \sigma_{02}^{(0)} / \left(1 + \Delta_{02}^2\right)$ e $\sigma_1(\nu) = \Sigma\ \sigma_{1i}^{(0)} / \left(1 + \Delta_{1i}^2\right)$. Com o valor de $\sigma_1(\nu)/\sigma_0(\nu) = 0.58$, $\alpha_0(\nu) = 0.7$ e $I_s(\nu) = 1.6$ kw/cm^2, obtidos para $\lambda = 514.5$ nm, chegamos ao valor de $n''_2 = 7.5 \times 10^{-7}$ cm^2/kw, enquanto que das medidas de MDOQD temos $n''_2 = 7.2 \times 10^{-7}$ cm^2/kw. Desta forma, verificamos uma boa concordância enter as medidas de absorção do estado excitado e MDOQD.

Para continuarmos com a análise das transições eletrônicas que mais contribuem para o índice de refração não linear, devemos recorrer agora à expressão de n'_2 dada pela Eq. (9.7.a). Supondo que apenas uma transição iniciando no nível ^2E é importante, esta equação pode ser reescrita como:

$$n'_2(\nu) = \frac{\alpha_0(\nu)\ \lambda}{4\pi I_s(\nu)} \left(\frac{\sigma_1(\nu)}{\sigma_0(\nu)}\ \Delta_{1i} - \Delta_{02} \right) \qquad (5.2)$$

onde $\Delta_{02} = \left(\nu_{02}^2 - \nu^2\right) \Big/ \nu_{02}\,\nu = 1.21$. Substituindo-se os valores de $n'_2(\nu)$, $\alpha_0(\nu)$, $I_s(\nu)$ e $\sigma_1(\nu)/\sigma_0(\nu)$ obtidos a 514.5 nm, obtemos $\Delta_{1i} = 15$. Voltando à expressão para $\sigma_1(\nu) = 3.7 \times 10^{-20}\ \text{cm}^2 = \sigma_{1i}^{(0)} / 1 + \Delta_{1i}^2$,

obtemos $\sigma_{1i}^{(0)} = 0.85 \times 10^{-17}\ cm^2$, que representa um estado com seção de choque bastante grande. É claro que com apenas o valor de Δ_{1i} para $\lambda = 514.5$ nm não é possível a determinação de ν_i e γ_{1i}, já que $\Delta_{1i} = \left[\left(\nu_i - \nu_l\right)^2 - \nu^2\right] / \gamma_{1i}\nu$. Entretanto, Kushida [34] mostrou que a única transição com seção de choque tão grande no rubi é a banda de transferência de carga situada em 54.400 cm^{-1}, com largura de cerca de 4.500 cm^{-1}. Com estes valores de ν_i e γ_i e sabendo que $\nu_l = 14.400\ cm^{-1}$ obtemos $\Delta_{1i} = \Delta_{TC} \cong 14$, que está bem próximo do nosso resultado.

Pelo exposto acima, a banda de transferência de carga (especificada por $\sigma_{TC} \cong 10^{-17}\ cm^2$, $\nu_{TC} \cong 55.000\ cm^{-1}$ e $\gamma_{TC} \cong 5.000\ cm^{-1}$) é a que dá a maior contribuição a n_2. Realmente, o primeiro termo entre parênteses da Eq. (5.2), relativo à banda de transferência de carga, é cerca de sete vezes maior que o segundo termo, relativo à transição $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$. A primeira suspeita quanto à importância desta banda na origem do índice de refração no rubi foi levantada por Venkatesan e McCall [33], após a obtenção de bi-estabilidade óptica nas linhas R. Recentemente, Adler e Lawandy [35] estudaram o comportamento de n'_2 entre 565 e 605 nm e concluíram que sua origem se deve à banda de transferência de carga.

5.3. Alexandrita

5.3.1. Mistura de duas ondas

A alexandrita é um material tecnologicamente importante devido à sua aplicação como meio ativo para laser. Do ponto de vista da

determinação de suas propriedades não lineares, este cristal foi estudado principalmente através de técnicas de mistura de quatro ondas [2], de onde se concluiu que a contribuição mais importante para a susceptibilidade não linear vem da transição com transferência de carga no ultra-violeta. A técnica de MDO não havia ainda sido utilizada para o estudo da alexandrita; o procedimento experimental é o mesmo que o empregado nas medidas do rubi. A amostra utilizada aqui é aquela cujo espectro de absorção está mostrado na Fig. 4.10, com espessura de 2.5 mm e coeficiente de absorção linear $\alpha_0 = 1.2\ cm^{-1}$.

A Figura 5.6 apresenta a curva de ganho Γ_1 da alexandrita para $\lambda = 514.5$ nm, bem como o ajuste teórico realizado com a expressão (3.20). Podemos notar que, similarmente ao rubi, a alexandrita não apresenta um desvio marcante de anti-simetria, indicando um valor de r próximo de zero.

Como mencionamos no capítulo anterior, o Cr^{3+} pode ocupar dois tipos de sítios na matriz de $Be\,Al_2\,O_4$, um com simetria tipo espelho e o outro com simetria de inversão. O tempo de vida do nível ^2E varia para estas duas posições da rede; em 300K, T_1 é de 0.25 ms para o sítio com simetria espelho e 35 ms para o com simetria de inversão [38]. O experimento de MDOQD apresentado na Figura 5.7 sonda apenas os íons que se encontram nos sítios com simetria de inversão devido a dois motivos: primeiro porque o bombeamento a 514.5 nm excita preferencialmente este tipo de íon e segundo, os íons nos sítios com simetria espelho decaem tão rapidamente que seria necessário uma rampa com freqüência em torno de 500 Hz para que se observasse algum ganho.

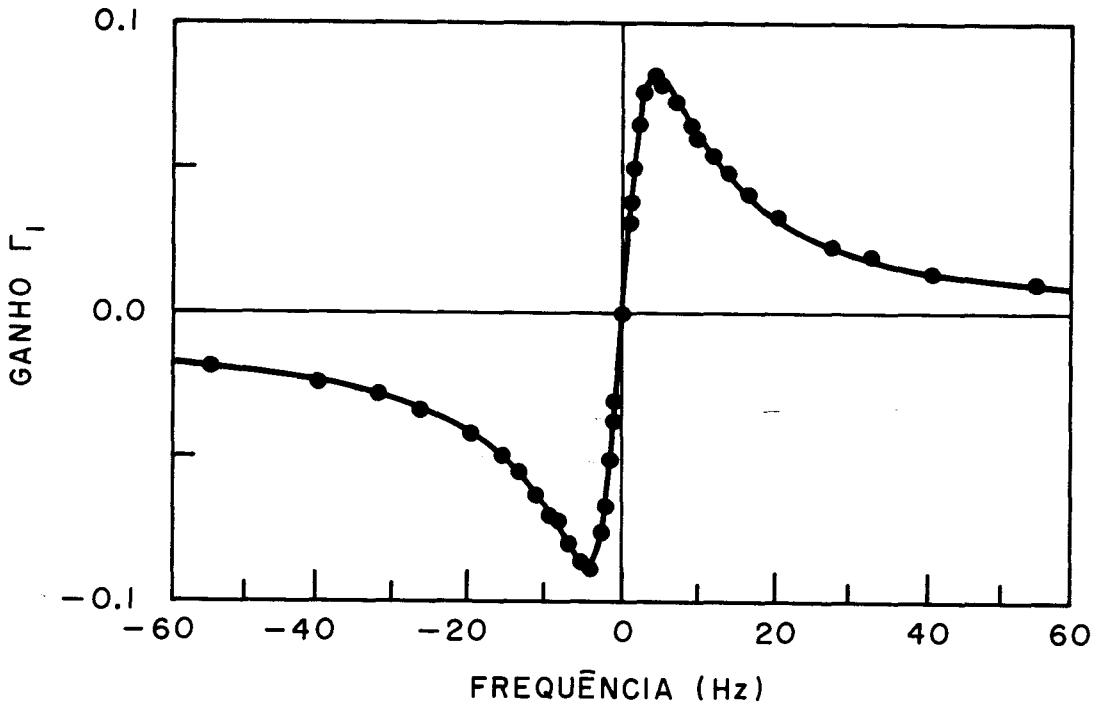

Fig. 5.7. Parâmetro de ganho Γ_1 na alexandrita versus freqüência da rampa para $\lambda = 514.5$ nm e $I_0^+ = 0.1$ kw/cm^2. Os círculos representam os pontos experimentais e a curva corresponde à expressão (3.20), com $r = 0.03$, $n'_2 = 4 \times 10^{-5}$ cm^2/kw, $I_s = 0.8$ kw/cm^2 e $T_1 = 35$ ms.

A concentração dos íons de Cr^{3+} nos sítios com simetria de invasão é determinada pelo procedimento descrito no início deste capítulo: pela medida de I_s e T_1 encontramos $\sigma_0 = 1.4 \times 10^{-20}$ cm^2 a 514.5 nm. Usando o coeficiente de absorção linear neste mesmo comprimento de onda obtemos $N_0 \simeq 8 \times 10^{19}$ cm^{-3}. O parâmetro de ganho Γ_2 também foi medido para confirmar os valores de I_s e n'_2 mas não será apresentado aqui.

Vamos finalizar esta seção comparando as não linearidades do rubi e da alexandrita. Uma inspeção dos valores de n'_2 nos dois casos parece indicar que a não linearidade na alexandrita é cerca de duas vezes maior que

no rubi. Entretanto, este fato se deve apenas à diferença de concentração de íons de Cr^{3+} nas duas matrizes. Se normalizarmos o valor de n'_2 com as respectivas concentrações, veremos que o rubi tem um coeficiente de Kerr três vezes maior que o da alexandrita na mesma concentração.

5.3.2. Absorção do estado excitado

Nesta seção vamos realizar uma análise similar a que foi feita para o rubi. Usando novamente o método de Szabo [25] obtivemos $\sigma_1/\sigma_0 \simeq 0.95$ a 514.5 nm, que em conjunto com os valores de α_0 e I_s nos leva a $n''_2 = 3 \times 10^{-7}$ cm^2/kw. Este valor, obtido através da Eq. (5.1) é cerca de duas vezes maior do que o obtido diretamente pela técnica de MDOQD. Esta discrepância se deve provavelmente a erros na medida de σ_1, que é muito próximo de σ_0 e de r, que é muito pequeno. De qualquer forma, vemos que a diferença entre as seções de choque dos estados excitado e fundamental é muito maior no rubi do que na alexandrita.

Dando seqüência à análise dos estados eletrônicos, substituindo n'_2 na Eq. (5.2) e com os valores de $\sigma_1/\sigma_0 \simeq 1$ e $\Delta_{02} \simeq -1.23$ (obtido através da absorção mostrada na Figura 4.10), encontramos $\Delta_{1i} \cong 7.8$. Usando a expressão para $\sigma_{1i} = \sigma_{1i}^{(0)} / \left(1 + \Delta_{1i}^2\right) \simeq \sigma_0$ obtemos $\sigma_{1i}^{(0)} \cong 10^{-18}$ cm^2, que é uma seção de choque dez vezes menor que o da banda de transferência de carga no rubi, mas é cem vezes maior que σ_0. Powell e Payne [2] encontraram a freqüência desta banda a 57.000 cm^{-1}, mas não puderam achar a largura γ_{TC} e a seção de choque $\sigma_{TC} = \sigma_{1i}^{(0)}$. Usando o valor de $\Delta_{CT} = \Delta_{1i} = 7.8$ e que o nível metaestável possui freqüência de 14.330 cm^{-1}, obtemos $\gamma_{TC} = 9.500$ cm^{-1}. Concluímos então que, similarmente ao rubi, a

banda de transferência de carga (caracterizada por $\sigma_{TC} = 10^{-18}\ cm^2$, $\nu_{TC} = 57.000\ cm^{-1}$ e $\gamma_{TC} = 9.500\ cm^{-1}$) produz a contribuição mais relevante para n_2.

5.4. Gd Al O_3 : Cr^{3+}

5.4.1. Considerações preliminares

Dentre as várias matrizes dopadas com íons trivalentes de cromo, o Gd Al O_3 : Cr^{3+} pode ser considerado como um material óptico não linear bastante peculiar, principalmente porque os íons Cr^{3+} podem ser adicionados à matriz Gd Al O_3 em concentrações elevadas sem que haja um "quenching" apreciável de sua fluoescência. Isto faz com que ele apresente uma resposta não linear alta, mesmo para amostras bem mais finas que 1 mm. Devido a este fato e também porque nosso grupo é um dos poucos que possuem cristais deste tipo com boa qualidade óptica (crescidos pelo Prof. J. P. Andreeta [39]), focalizamos nossas pesquisas principalmente neste material.

A concentração de Cr^{3+} da amostra que utilizamos é de $1.5 \times 10^{20}\ cm^{-3}$, como mencionado no início do capítulo. Embora esta concentração seja apenas duas vezes maior do que a do cristal de alexandrita ($N_0 = 8 \times 10^{19}\ cm^{-3}$), a estrutura cristalina da matriz Gd Al O_3 favorece a formação de pares de cromo [40], o que não acontece naquele material. A presença destes pares pode ser observada na luminescência da amostra de Gd Al O_3 : Cr^{3+}, vista na Figura 5.8. O fato de existirem íons opticamente ativos em posições próximas desempenha um papel fundamental no mecanismo de

transferência de energia assistida por fóton não ressonante (PAORET) que iremos propor adiante. Este mecanismo possibilita o entendimento da origem da variação da fase de n_2 como função da intensidade.

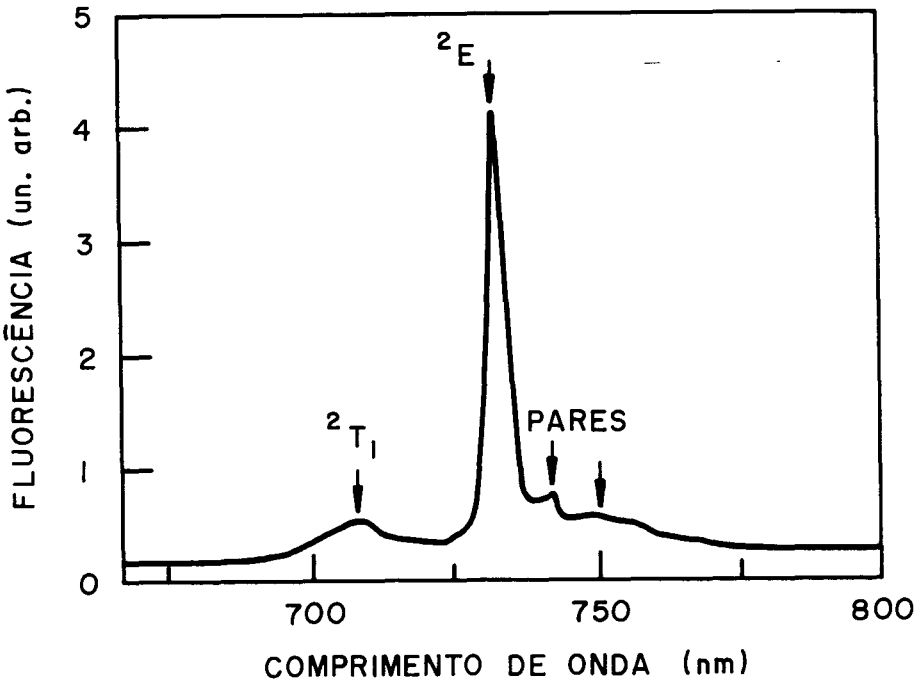

Fig. 5.8. Fluorescência do $GdAlO_3$ excitado pela linha 514.5 nm do laser de Ar^+. Este espectro foi obtido num espectrômetro com transformada de Fourier BOMEM DA8.

Uma conseqüência da alta não linearidade óptica do $GdAlO_3:Cr^{3+}$ é a presença de feixes auto-difratados na rede de população, que são facilmente observados mesmo para intensidades moderadas ($I<I_s$). Pensamos inicialmente que a presença destes feixes pudessem explicar a variação da fase de n_2 com a intensidade, já que em princípio eles devem ser levados em conta na derivação da expressão do parâmetro de ganho do feixe fraco. Com isto em mente, desenvolvamos a teoria de auto-difração em

rede de população saturada caminhante, apresentada no Capítulo III. Entretanto, concluímos que a inclusão de feixes auto-difratados não explica a variação de r com a intensidade, o que nos levou à proposição do mecanismo de transferência de energia.

5.4.2. Mistura de duas ondas

A Figura 5.9 mostra o parâmetro de ganho Γ_1 obtido no experimento de MDOQD como função da diferença de freqüência entre os feixes que formam a rede para diferentes intensidades. Alguns fatos que podemos extrair destes resultados são: **(i)** a amplitude do sinal de ganho aumenta com a intensidade porque Γ_1 é aproximadamente proporcional a I abaixo da saturação e **(ii)** existe uma mudança bem acentuada da anti-simetria da curva, indicando que o valor de r está mudando. Esta mudança também é facilmente observada com a técnica de determinação da fase apresentada nas seções (3.5) e (4.1). O comportamento de r com a intensidade a 514.5 nm pode ser visto na Figura 5.10. Também realizamos medidas de determinação da fase em 488 que nos forneceram a dependência de r com I mostrada na Figura 5.11. Em ambos os casos, a curva sólida corresponde à teoria que leva em conta o processo de transferência de energia que será discutido posteriormente. É importante salientar que durante a variação de r, n'_2 permanece constante, ou seja, apenas n''_2 muda.

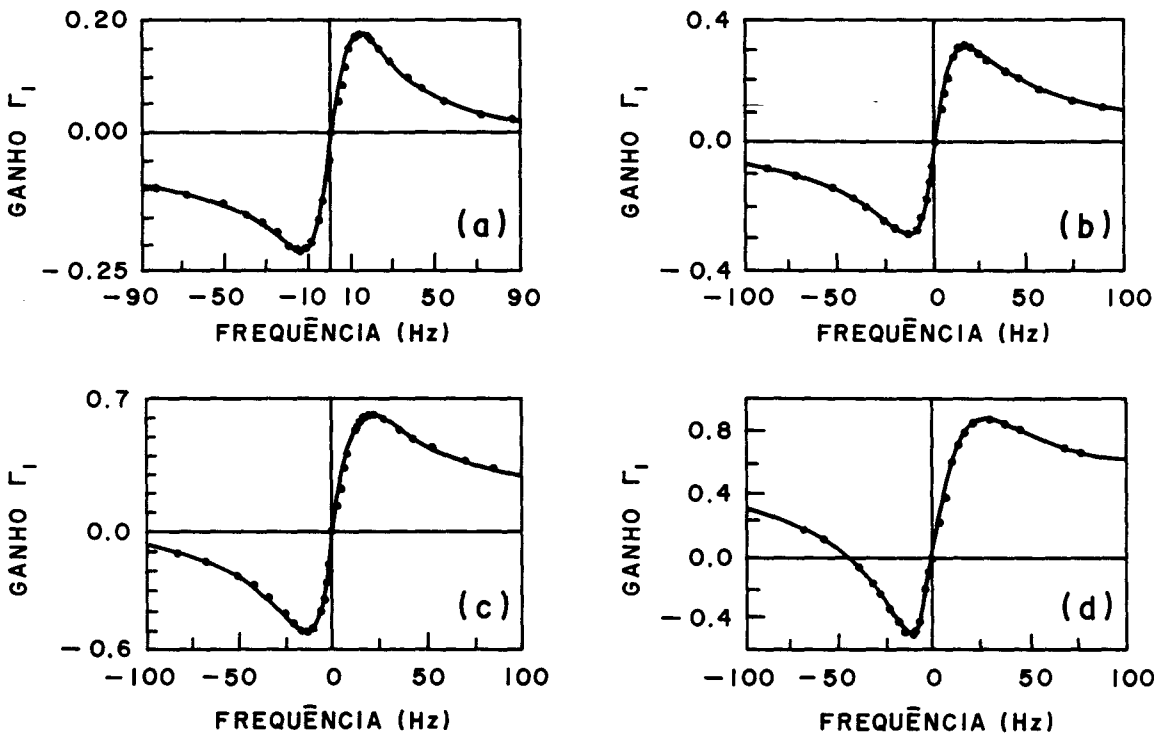

Fig. 5.9. Ganho na MDOQD no $GdAlO_3 : Cr^{3+}$ como função da diferença de freqüência entre os feixes incidentes em 514.5 nm, para intensidades de **(a)** 0.1 kw/cm^2, **(b)** 0.2 kw/cm^2, **(c)** 0.5 kw/cm^2 e **(d)** 0.8 kw/cm^2. As curvas representam os ajustes teóricos feitos com a Eq. (3.20) com os parâmetros $n'_2 = 1.6 \times 10^{-4}$ cm^2/kw, $I_s = 1.2$ kw/cm^2 e $T_1 = 12$ ms. O valor de r muda de acordo com a intensidade utilizada. $L = 1.4$ mm e $N_0 = 1.5 \times 10^{20}$ cm^{-3}.

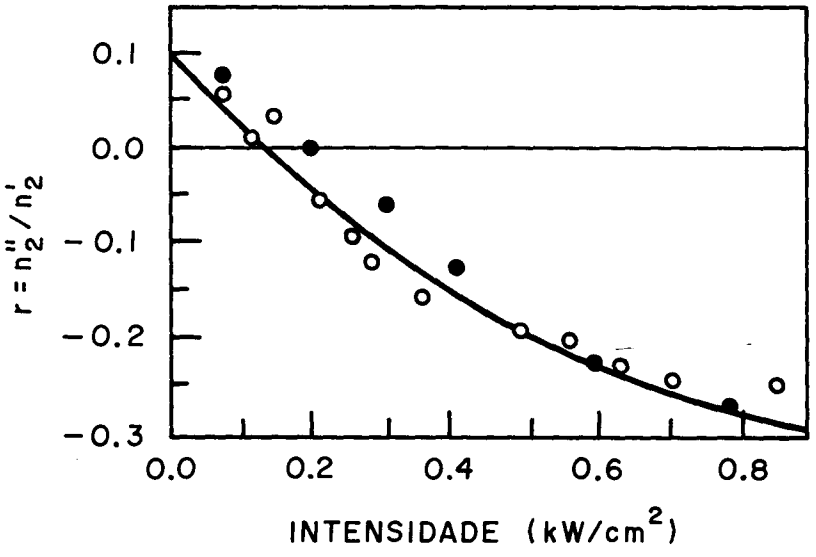

Fig. 5.10. Variação de $r = n''_2 / n'_2$ no $GdAlO_3 : Cr^{3+}$ como função da intensidade do laser de bombeio para 514.5 nm. Os pontos cheios correspondem às medidas de MDOQD e os pontos claros às medidas de determinação da fase.

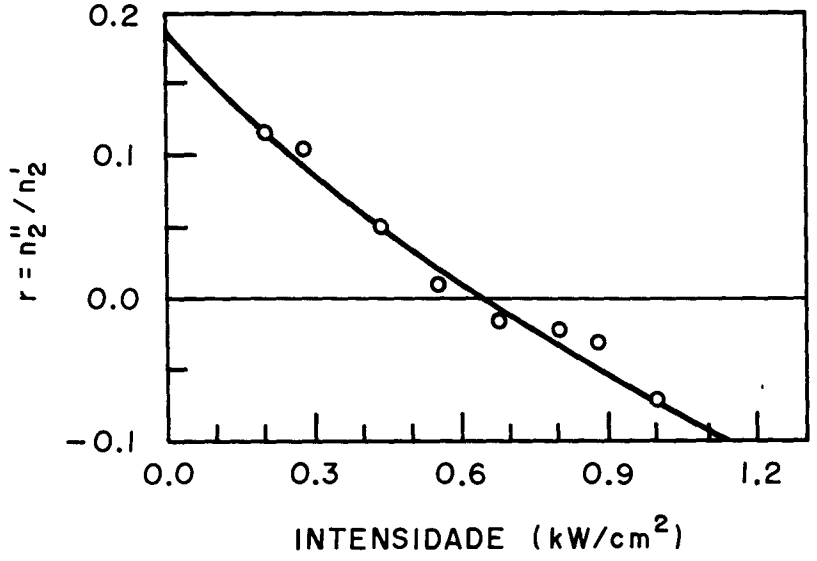

Fig. 5.11. Variação de $r = n''_2 / n'_2$ no $GdAlO_3 : Cr^{3+}$ como função da intensidade do laser de bombeio para 488 nm.

Os valores intensidade de saturação e da parte real do índice de refração não linear foram corroborados pela medida da curva de saturação, mostrada na Figura 5.12 e posterior ajuste teórico com a Eq. (4.3). A vantagem de usar-se este método é que ele independe do valor de r.

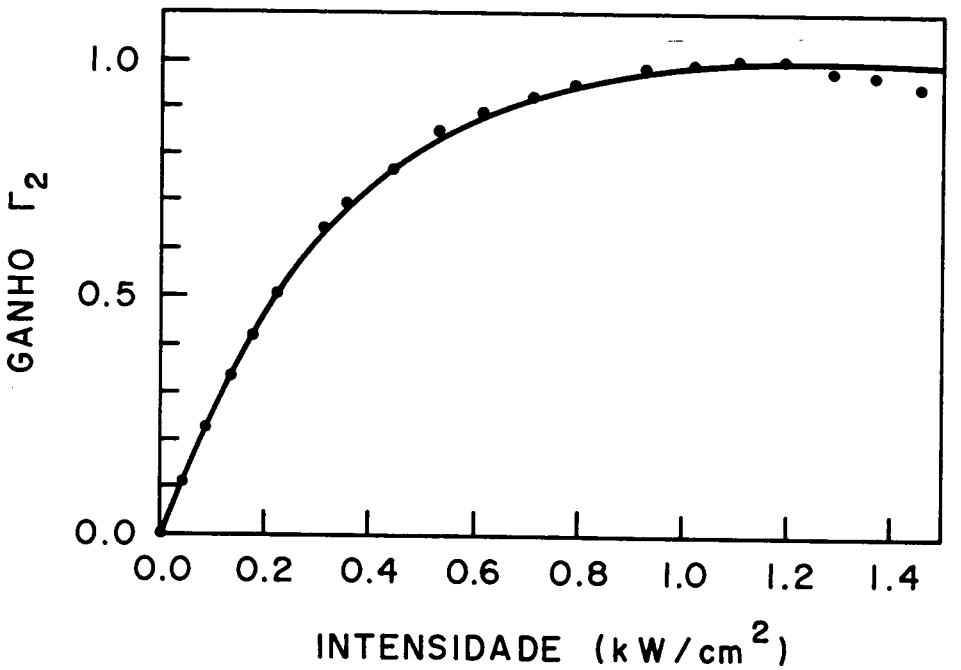

Fig. 5.12. Curva de saturação normalizada do parâmetro de ganho Γ_2 no Gd Al O_3 : Cr^{3+} . A curva representa o ajuste teórico à expressão (4.3), com $I_s = 1.2$ kw/cm^2 e $n'_2 = 1.6 \times 10^{-4}$ cm^2/kw.

A máxima transferência de energia que conseguimos em 514.5 nm foi de aproximadamente 100%, que é três vezes maior que no rubi, mesmo a amostra sendo quatro vezes mais fina. Entretanto, esta aparente não linearidade maior do Gd Al O_3 : Cr^{3+} se deve, como no caso da alexandrita, à maior concentração de dopante. Se normalizarmos n'_2 à concentração, veremos que o coeficiente Kerr no rubi é 50% maior que no Gd Al O_3 : Cr^{3+} , na mesma concentração. A desvantagem do rubi é que se

quisermos aumentar a concentração Cr^{3+} (dark ruby) existe um "quenching" da fluorescência devido à formação de aglomerados de Cr^{3+} e isto impede que o cristal tenha uso prático.

Como o $Gd\,Al\,O_3 : Cr^{3+}$ é um material cujas propriedades ópticas não lineares são pouco conhecidas, procuramos determinar n'_2 para outros comprimentos de onda, através do uso do laser de corante e da linha 457.9 nm do laser de Ar^+. O espectro de $n'_2(\lambda)$, que inclui as linhas 488 nm e 514.nm, está mostrado na Fig. 5.13. A seguir, passamos a analisar quais as transições eletrônicas que podem colaborar de maneira mais relevante na determinação do valor de n_2.

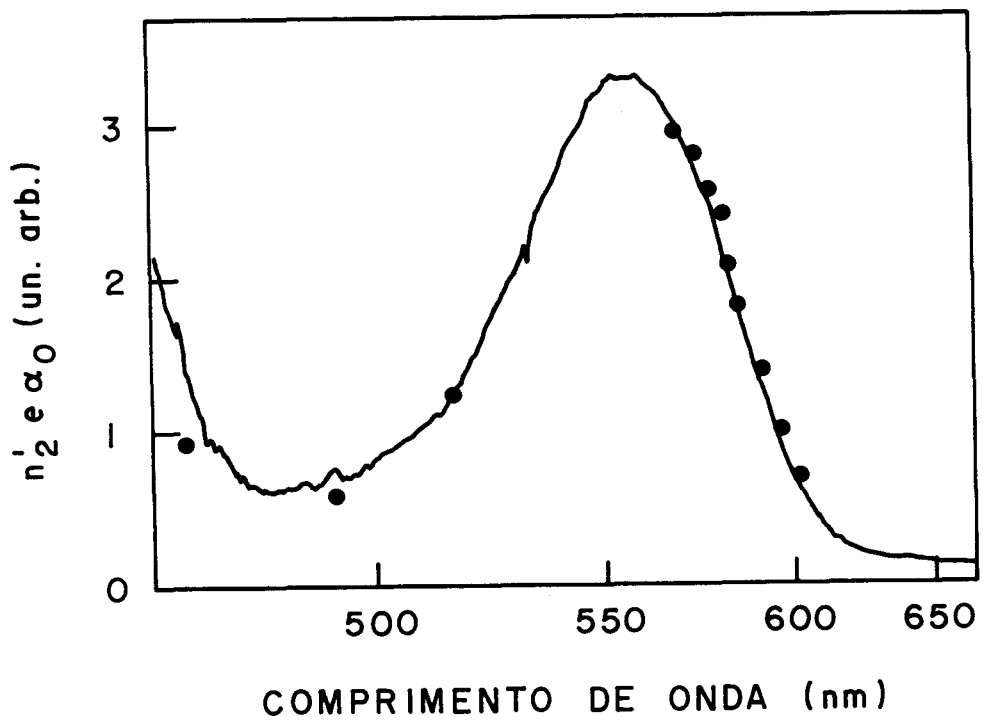

Fig. 5.13. Comportamento do coeficiente de absorção linear em unidades arbitrárias (linha cheia) e de n'_2 como função do comprimento de onda no $Gd\,Al\,O_3 : Cr^{3+}$.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
FÍSICA

5.4.3. Absorção do estado excitado

Com relação à parte real do índice de refração não linear do Gd Al O_3 : Cr^{3+}, o parâmetro $(n'_2 I_s)/(N_0 \lambda)$, que é proporcional ao termo entre parênteses da Eq. (4.7.a), tem o valor 2.4×10^{-20} cm^2, que é da mesma ordem de grandeza que no rubi (5.7×10^{-20} cm^2). Isto sugere que a banda de transferência de carga também é responsável pela contribuição principal ao índice de refração não linear do Gd Al O_3 : Cr^{3+} . Analisando o espectro da Figura 5.13 vemos que o sinal de n'_2 é positivo no intervalo de freqüência que cobre a banda $^4T_2$, isto é, ele não muda de sinal ao passar pelo centro da banda. Isto nos leva a concluir que o primeiro termo da Eq. (4.7.a) é sempre dominante e que $\Delta_{1i} = [(\nu_i - \nu_1)^2 - \nu^2]/\ \gamma_{1i}\ \nu$ deve ser positivo. Levando em consideração que $\nu_1 = 13.750$ cm^{-1} no Gd Al O_3 : Cr^{3+} e que $\nu \simeq 20.000$ cm^{-1}, os estados excitados acima do nível ^2E que contribuem para n'_2 encontram-se acima de 34.000 cm^{-1} (~ 300 nm). Nesta região espectral existem algumas linhas estreitas ($^2T_1$, $^2T_2$ e $^2A_2$), a banda $^4T_1$ (b) e a banda de transferência de carga (vide Figura 4.7). As linhas estreitas podem ser imediatamente descartadas porque produziriam assinaturas estreitas no espectro da Figura 5.13. Por outro lado, a seção de choque da banda $^4T_1$ (b) é razoavelmente pequena ($< 10^{-19}$ cm^2) e contribui com menos de 10% do valor de n'_2 medido. Portanto, a banda de transferência de carga parece produzir a contribuição mais importante para o índice de refração não linear do Gd Al O_3 : Cr^{3+}, similarmente ao que acontece no rubi e alexandrita.

Vamos agora analisar a parte imaginária de n_2, que é dada pela Eq. (5.1). De acordo com a Figura 5.10, o valor de r para baixas intensidades (~ 0.1 kw/cm^2) é cerca de 0.09 e como $n'_2 = 1.6 \times 10^{-4}$ cm^2/kw, obtemos

$n''_2 \simeq 1.4 \times 10^{-5}\ cm^2/kw$. Substituindo os valores de α_0 ($4.2\ cm^{-1}$) e I_s ($1.2\ kw/cm^2$) na expressão (5.1) concluímos que $\sigma_1(\nu) \ll \sigma_0(\nu)$. Esta mesma desigualdade pode ser obtida se analisarmos os resultados experimentais obtidos com $\lambda = 488$ nm. A hipótese de que a banda de transferência de carga é o termo mais relevante no cômputo da não linearidade está de acordo com o valor pequeno de σ_1. Tomando na Eq. (4.7.a) apenas este termo, obtemos:

$$n'_2 \simeq \frac{N_0 \lambda}{4\pi I_s(\nu)} \frac{\overset{(0)}{\sigma_{TC}}\ \Delta_{TC}}{1 + \Delta_{TC}^2} \simeq \frac{N_0 \lambda}{4\pi I_s(\nu)} \frac{\overset{(0)}{\sigma_{TC}}}{\Delta_{TC}} \qquad (5.3)$$

onde a aproximação $\Delta_{TC} \gg 1$ (que é válida, como veremos posteriormente) foi utilizada. Tomando a razão entre as Eq. (5.1) e (5.3) obtemos r como:

$$r \cong \left(\frac{\sigma_0(\nu)}{\overset{(0)}{\sigma_{TC}}} \right) \Delta_{TC} \left(1 - \frac{\sigma_1(\nu)}{\sigma_0(\nu)} \right) \qquad (5.4)$$

onde o valor de σ_0 ($2.7 \times 10^{-20} cm^2$) já é conhecido. Usando $\overset{(0)}{\sigma_{TC}} = 3.3 \times 10^{-18}\ cm^2$ e $\Delta_{TC} = 11$, valores estes que serão obtidos na próxima seção, encontramos $r \simeq 0.09\,(1 - \sigma_1(\nu) / \sigma_0(\nu))$, de onde se conclui que $\sigma_1 \ll \sigma_0$. Note que esta análise é apenas aproximada, mas mesmo levando em conta possíveis erros nas medidas de α_0, I_s e r, sempre obteremos $\sigma_1 < \sigma_0$.

A discussão apresentada acima é válida apenas no regime de intensidade baixas. Para intensidades mais altas verificou-se que n''_2 é uma

função de I e isto não pode ser explicado através da Eq. (5.1). Além disto, o experimento de espectroscopia de absorção do estado excitado, mostrado na Figura 5.14, apresenta a absorção α_1 maior do que a do estado fundamental, em oposição ao que acontece para intensidades baixas. Desta forma, concluímos que a Eq. (5.1), que é baseada num sistema de três níveis, não é adequada para descrever nossos resultados e um novo modelo é necessário para explicar a absorção do estado excitado. O mecanismo que propomos a seguir leva em conta a transferência de energia entre os íons Cr^{3+} que ocupam posições próximas, que é uma hipótese bastante provável devido à alta concentração deste dopante.

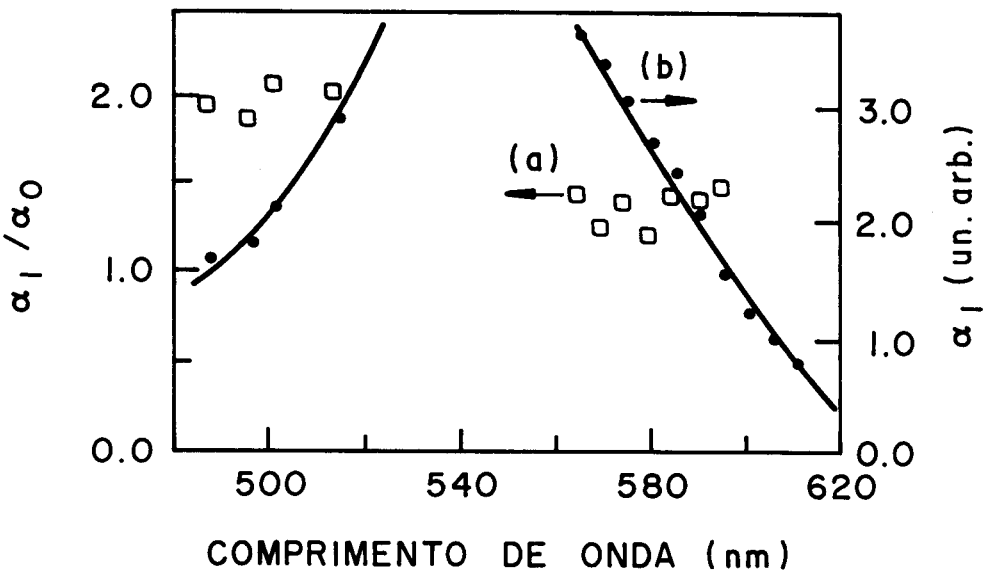

Fig. 5.14. **a)** Razão entre os coeficientes de absorção dos estados excitado e fundamental (quadrados abertos) e **b)** espectro de absorção do estado excitado (círculos sólidos), onde a linha cheia serve apenas como ajuda visual.

5.4.4. Transferência de energia assistida por fóton não ressonante

O processo de transferência assistida por fóton não ressonante (PAORET) foi predito teoricamente por Altarelli e Dexter [41] em 1970 e confirmado experimentalmente por Duarte e Castro [42], para a transferência de energia entre o Cr^{3+} e um Gd^{3+} da matriz. O mecanismo que propomos envolve a interação e troca de energia entre dois íons Cr^{3+}, como esquematizado na Figura 5.15.

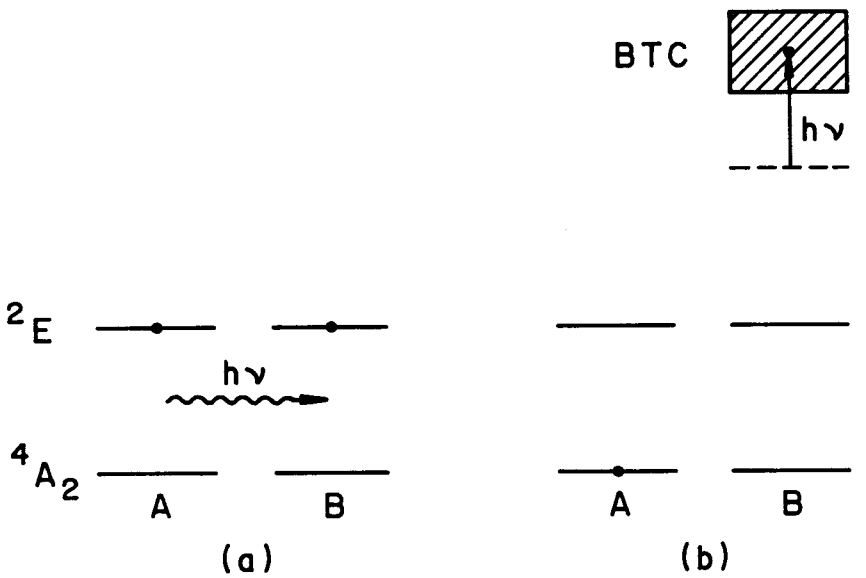

Fig. 5.15. Processo PAORET entre dois íons Cr^{3+} : inicialmente dois Cr^{3+} estão no estado excitado **(a)** e na presença de um fóton não ressonante um dos íons decai para o estado fundamental enquanto o outro é promovido para a banda de transferência de carga **(b)**.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

De acordo com Altarelli e Dexter [41], o coeficiente de absorção para o processo PAORET pode ser escrito como:

$$\sigma_{TE}(\nu) = C_{TE}\, N_A\, N_B\, \sigma_A^{em}\, \sigma_B^{ab} \int_0^{\infty} g_A^{em}(\nu')\, g_B^{ab}(\nu' + \nu)\, d\nu' \qquad (5.5)$$

onde o coeficiente de acoplamento C_{TE} entre dois íons A e B depende do tipo de interação (dipolo, quadripolo, etc), N_j é a concentração do j-ésimo íon, σ_j é a seção de choque integrada em freqüência, g_j é a forma de linha normalizada e os índices em e ab corresponem respectivamente à emissão $^2E \rightarrow {}^4A_2$ e à absorção de ^2E para a banda de transferência de carga. A forma de linha da emissão é muito estreita e pode ser tomada como $g_A^{em}(\nu) = \delta(\nu' - \nu_1)$, onde ν_1 é a energia do estado metaestável ($\nu_1 = 13.750\ cm^{-1}$). Como $N_A = N_B$ (mesmo tipo de íon), $\alpha_{TE}(\nu)$ se toma:

$$\alpha_{TE} = C_{TE}\, N_A^2\, \sigma_A^{em}\, \sigma_B^{ab}\, g_B^{ab}(\nu_1 + \nu)$$

$$= C_{TE}\, N_A^2\, \sigma_A^{em}\, \sigma_B^{ab} \left[1 + 4(\nu_0 - \nu)^2 / \gamma_{TC}^2\right]^{-1} \qquad (5.6)$$

onde $\nu_0 = \nu_{TC} - 2\nu_1$. Para intensidades altas ($S \gg 1$), $N_A = N_0\, S/(1 + S) \approx N_0$ e neste caso, a espectroscopia de absorção do estado excitado mede um coeficiente de absorção $\alpha_1 = N_0\sigma_1 + N_0{}^2F(\nu)$, com $F(\nu) = C_{TE}\, \sigma_A^{em}\, \sigma_B^{ab}\, g_B^{ab}(\nu_1 + \nu)$. Como σ_1 é pequeno, como discutido na seção anterior, α_1 mostrado na Figura 5.13.b dá informações sobre a função $F(\nu)$, que é proporcional à forma de linha da banda de transferência de carga.

Deste resultado obtemos $\gamma_{TC} = 3.000\ cm^{-1}$ (contra $2.000\ cm^{-1}$ da banda $^4T_2$) e supondo que o máximo está localizado em $18.500\ cm^{-1}$ (contra $17.900\ cm^{-1}$ da banda $^4T_2$) encontramos que a banda de transferência de carga está localizada próxima de $46.000\ cm^{-1}$ ($\nu_{TC} = \nu_0 + 2\ \nu_1$). Com estes valores, obtemos $\Delta_{TC} = 11$, como utilizado na seção anterior. Através da Eq. (5.3) e com o valor de n'_2 em 514.5 nm, encontramos $\sigma_{TC}^{(0)} = 3.3 \times 10^{-18}\ cm^2$, que é três vezes menor que no rubi.

A absorção devida ao processo de transferência de energia modifica a parte imaginária da susceptibilidade do estado excitado e consequentemente a parte imaginária do índice de refração não linear. Considerando a Eq. (5.1) com a inclusão do termo de transferência de energia em $\sigma_1(\nu)$ e supondo que a saturação ainda não foi atingida ($N_1 = N_0 S / (1 + S)$) temos:

$$n_2''(\nu, I) = \frac{N_0 \lambda \sigma_0(\nu)}{4\pi I_s(\nu)} \left[1 - \frac{\sigma_1(\nu)}{\sigma_0(\nu)} - \frac{N_0 S}{1 + S} \frac{F(\nu)}{\sigma_0(\nu)} \right]$$

$$= n_2''(0) \left(1 - \frac{N_0 F(\nu)}{\sigma_0 (1 - \frac{\sigma_0}{\sigma_1})} \frac{S}{1 + S} \right) \qquad (5.7)$$

onde $n_2''(0)$ é a parte imaginária do índice de refração não linear na ausência do processo de transferência de energia. Portanto, r diminui com I, como observado experimentalmente. $F(\nu)$ pode ser estimado pela medida de $\alpha_1 \simeq N_0^2 F(\nu)$ em 514.5 nm como $F(\nu) \simeq 10^{-39}\ cm^5$. Desta forma, podemos encontrar $r(I)$ como:

SERVIÇO DE

$$r(I) = r(0)\left[1 - \frac{5.8\, I}{1 + I/I_s}\right] \qquad (5.8)$$

Tomando $r(0) \simeq 0.1$ é possível desenhar a curva cheia da Figura 5.10 que concorda bem com os pontos experimentais. Fazendo uma análise similar para $\lambda = 488$ nm, encontramos:

$$r(I) = r(0)\left[1 - \frac{2.1\, I}{1 + I/I_s}\right] \qquad (5.9)$$

e tomando $r(0) = 0.19$ e $I_s = 2.4$ kw/cm^2 temos a curva teórica mostrada na Figura 5.11.

Podemos comparar este processo de transferência de energia com aquele observado na Referência [42] entre o Cr^{3+} e o Gd^{3+}. Embora a concentração de Gd^{3+} seja muito alta ($\sim 10^{22}$ cm^3), a seção de choque de absorção $\left(\sigma_B^{ab} \simeq 10^{-22}\ \text{cm}^2\right)$ e a largura de linha ($g_B \simeq 10$ cm^{-1}) são bem menores que a do Cr^{3+}. Neste contexto, o processo PAORET entre íons de Cr^{3+} é mais eficiente, mesmo a baixas intensidades, porque embora a concentração seja menor que a do Gd^{3+}, a seção de choque e a largura de linha da banda de transferência de carga são bem maiores do que as observadas para as linhas de absorção do Gd^{3+}.

5.4.5. Auto-difração em primeira ordem

Um outro resultado muito interessante que obtivemos no Gd Al O_3 : Cr^{3+} foi a observação dos feixes auto-difratados numa rede de população caminhante, mesmo para intensidades bem abaixo da de saturação

e com um dos feixes bem mais fraco que o outro (rede de baixo contraste). Podemos entender este resultado pelo fato de n_2 ser elevado e também porque a rede é opticamente fina, relaxando a restrição quanto ao casamento de fase. O parâmetro que especifica a espessura da grade é $Q = 2\pi L\lambda/\eta \Lambda^2$, onde L é o comprimento do cristal [43]. No caso da nossa amostra, $Q \simeq 8$, que é considerado como um limite inferior para uma boa performance da teoria de ondas acopladas em grades espessas [41]. Embora o feixe fraco difratado (I_1^-) fosse muito fraco para as intensidades utilizadas, o feixe forte difratado (I_1^+) foi facilmente medido como função da diferença de freqüência entre os feixes incidentes. Definindo o parâmetro de ganho para o feixe forte difratado (analogamente ao que foi feito para a mistura de duas ondas) como:

$$\Gamma_d(\Delta') = \ell n \frac{I_1^+(L,\Delta')}{I_1^+(L,0)} \qquad (5.10)$$

encontramos os pontos experimentais mostrados na Figura 5.16. As curvas cheia e pontilhada correspondem ao ajuste teórico dado pelas Eq. (3.25) e (3.26), com os parâmetros n_2, I_s e T_1 obtidos com a técnica de MDOQD. A diferença entre as duas curvas se deve a diferentes ângulos θ utilizados, que alteram o valor do primeiro termo de $P(\Delta')$. Este termo, que tem origem no termo de fase $\exp\left[i(\beta_1 - \beta_0)z\right]$ que aparece na Eq. (3.10.b) é igual ao parâmetro de espessura da grade Q. Se nas nossas medidas a grade fosse realmente fina ($Q \ll 1$) este termo seria desprezível e não teríamos problemas de casamento de fase. Note que quando $\Delta' = 0$, $\Gamma_1(\Delta') = 0$ e I_1^+ é proporcional a $\mathrm{sen}^2(P/2)/(P/2)^2$, que é o mesmo tipo de condição de casamento de fase encontrada na geração de harmônicos. Na teoria

desenvolvida no Capítulo III supusemos que a rede era fina ($Q \ll 1$), não havendo deformações devido às variações de fase dos campos propagantes no meio. Entretanto, como $Q \simeq \delta$ nossa teoria não é exatamente válida neste caso e não permite um ajuste perfeito aos pontos experimentais.

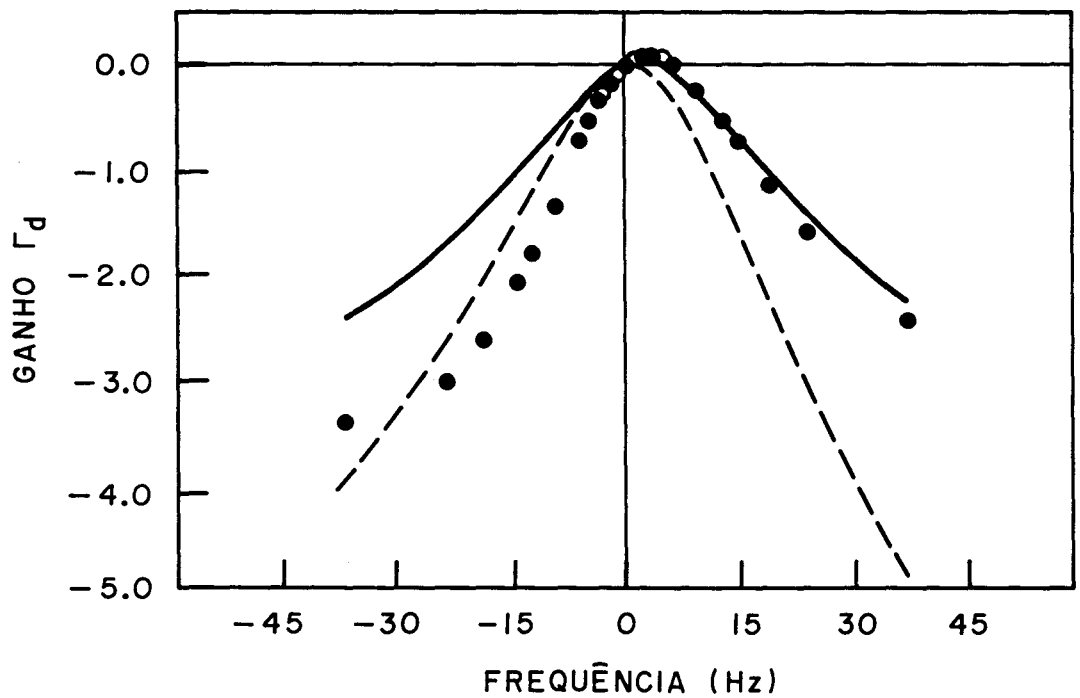

Fig. 5.16. Ganho do feixe forte difratado em primeira ordem como função da diferença de freqüência entre os feixes formadores da rede de população no $Gd\,Al\,O_3 : Cr^{3+}$ em 514.5 nm e $I_0^+ = 0.2\ kw/cm^2$. Os pontos correspondem aos dados experimentais e as curvas representam os ajustes teóricos através das Eq. (3.25) e (3.26) com $\theta = 0.367^o$ (linha cheia) e $\theta = 0.386^o$ (linha pontilhada).

VI. Conclusões

O presente trabalho aborda as pesquisas que realizamos nos últimos dois anos com cristais dopados com Cr^{3+}, usando principalmente a técnica de mistura de duas ondas quase degeneradas. Embora ainda existam pesquisas adicionais a serem desenvolvidas no $Gd Al O_3 : Cr^{3+}$, acreditamos que as medidas aqui apresentadas contribuem de maneira importante para o entendimento da origem do índice de refração não linear neste material. Do ponto de vista dos resultados experimentais obtidos, damos destaque aos seguintes pontos:

- Verificação de ganho na MDOQD na alexandrita a 514.5 nm [45];
- verificação de ganho na MDOQD no $Gd Al O_3 : Cr^{3+}$ para vários comprimentos de onda, além da determinação da fase de n_2 para 514.5 nm e 488 nm [45,46];
- observação da variação da fase de n_2 com a intensidade dos feixes incidentes no $Gd Al O_3 : Cr^{3+}$ [15];
- observação de feixes auto-difratados em rede de população caminhante no $Gd Al O_3 : Cr^{3+}$ [15];
- espectroscopia de absorção do estado excitado no $Gd Al O_3 : Cr^{3+}$ [23,47].

Por outro lado, apresentamos uma teoria baseada na auto-difração dos feixes incidentes na rede saturada de população caminhante, onde o termo de MDOQD é encarado como a difração de ordem zero do feixe forte. Vários resultados interessantes surgem naturalmente deste modelo,

como por exemplo, o termo de saturação, a absorção do estado excitado e a expansão da curva de ganho para intensidades altas. A diferença de fase entre o padrão de interferência e a rede de população, bem como a diminuicão do contraste da grade com a diferença de freqüência entre os dois feixes, surge naturalmente da equação de taxa, não sendo necessária a introdução da relaxação de Debye. A teoria permite o cálculo da fase do feixe fraco ao se propagar pelo meio e explica os resultados do experimento de determinação da fase proposto por Boothroyd et al [22]. Um outro aspecto importante desta abordagem teórica é que ela permite o cálculo de feixes auto-difratados na rede caminhante. Este método também permite a determinação dos estados excitados do material já que de acordo com a Eq. (3.25), I_1^+ é proporcional a $|n_2|^2$.

Com relação à origem do índice de refração não linear, pudemos concluir que nas três matrizes pesquisadas, a banda de transferência de carga desempenha um papel de fundamental importância. No rubi e na alexandrita esta banda, de largura superior a 5.000 cm^{-1}, está localizada acima de 55.000 cm^{-1} e portanto sua componente absorptiva é desprezível na região de 500 nm (20.000 cm^{-1}). Já a parte dispersiva é proporcional a Δ_{CT} e é relativamente grande nesta região. Portanto, a razão $r = n''_2/n'_2$ é próxima de zero. No caso do Gd Al O_3 : Cr^{3+}, a banda de transferência de carga está situada numa região bem mais próxima do visível e portanto a parte absorptiva torna-se relevante. Assim, $r = n''_2/n'_2$ é não nula.

Um aspecto bastante interessante do comportamento do índice de refração não linear é a variação de sua parte imaginária (n''_2) com a intensidade. A maneira mais plausível que encontramos para explicar tal variação foi através da interação de íon Cr^{3+} em posições próximas, que

provoca uma transferência de energia entre eles. A possibilidade de haver uma transferência de energia entre um íon Cr^{3+} e o centro F presente na rede é pouco provável, já que nenhuma fluorescência foi observada no azul e violeta, que é onde o centro F luminesce. De qualquer forma, para se comprovar definitivamente a nossa proposta referente à interação entre íons Cr^{3+}, será necessária a realização de medidas para concentrações diferentes. Já estamos providenciando estes cristais para a continuidade destas pesquisas.

Além do estudo óbvio da variação de n''_2 com a intensidade para diferentes concentrações de Cr^{3+} em Gd Al O_3 : Cr^{3+}, pretendemos dar seqüência às pesquisas sobre o índice de refração não linear em cristais dopados com Cr^{3+}. Dentre estas pesquisas podemos destacar:

- Estudo sistemático da auto-difração dos feixes incidentes, quase degenerados, variando o ângulo e a intensidade relativa entre os feixes. Com isto, esperamos observar outras ordens de difração e comprovar os problemas de casamento de fase inerentes à Eq. (3.25);

- espectroscopia de estados excitados com a técnica descrita no final da seção 4.2. com a qual podemos determinar n''_2;

- medida mais precisa do índice de refração não linear com a técnica de varredura longitudinal (Z-SCAN) proposta recentemente [48,49]. Já testamos esta técnica no rubi e ela possibilita a medida de n_2, mesmo com intensidades bem baixas.

Bibliografia

[1] Y. R. Chen. *The Principles of Nonlinear Optics*, John Wiley and Sons., NY (1984).

[2] R. C. Powell and S. A. Payne, Opt. Lett. 15, 1233 (1990).

[3] V. A. Antonov, P. A. Arsenev, I. G. Linda and V. L. Farshtendiker, Phys. St. Sol. **A15**, 63 (1973).

[4] D. Stabler and J. Amadei, J. Appl. Phys. **43**, 1042 (1972).

[5] I. McMichael, P. Yeh and P. Beckwith, Opt. Lett **13**, 500 (1988).

[6] S. A. Boothroyd, J. Chrostowsky and M. S. O'Sullivan, J. Opt. Soc. Am. **86**, 766 (1989).

[7] H. A. Kramer, W. R. Tompkin and R. W. Boyd, Phys. Rev. **A34**, 2026 (1986).

[8] W. R. Tompkin, R. W. Boyd, D. W. Hall and P. A. Tick, J. Opt. Soc. Am. **B4**, 1030 (1987).

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

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

[11] Y. Silberberg and I. Bar-Joseph, J. Opt. Soc. Am. **B1**, 662 (1984).

[12] P. Yeh, J. Opt. Soc. Am. **B3**, 747 (1986).

[13] H. Zhou, X. Mi, Q. Jiang, R. Zhang and P. Ye, Opt. Commun. **78**, 382 (1990).

[14] M. Pinard and G. Grynberg, J. Phys. (Paris) **49**, 2027 (1988).

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

[16] F. Shimizu and E. Courtens, in *Fundamental and Applied Laser Physics*, M. S. Feld, A. Javan and N. A. Kurmit, eds. John Wiley and Sons, NY (1971).

[17] A. Yariv and P. Yeh, Opt. Commun. **27**, 295 (1978).

[18] J. Comly, E. Garmine, J. P. Laussade and A. Yariv, Appl. Phys. **13**, 176 (1968).

[19] S. C. Zilio, J. C. Penaforte, E. A. Gouveia and M. J. V. Bell, Opt. Commun. **86**, 81 (1991).

[20] H. L. Fragnito, S. F. Pereira and A. Kiel, J. Opt. Soc. Am. **B4**, 1309 (1987).

[21] T. H. Liu and I. C. Khoo, IEEE J. Quantum Electron. **QE-23**, 2020 (1987).

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

[23] E. A. Gouveia, *Mistura de ondas em meio Kerr e bi-estabilidade óptica em filmes*, Tese de Doutorado, IFQSC/USP, 1992.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

[24] A. Yariv, *Quantum Electronics*, 2nd edition, John Wiley and Sons, Inc., NY (1975).

[25] A. Szabo, Opt. Commun. **12**, 366 (1974).

[26] G. F. Imbuch, *Luminescence of Inorganic Solids*, B. Di Bartolo, ed., Plenum Press, NY (1978), Cap. 4.

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

[28] R. C. Powell, L. Xi, X. Gang, G. J. Quarles and J. C. Walling, Phys. Rev. **B32**, 2788 (1985).

[29] R. M. Hazen, Scientific American **258**, 52 (1988).

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

[31] J. Murphy and R. C. Ohlmann, *Optical Properties of Ions in Crystals*, John Wiley and Sons, NY (1967).

[32] P. F. Liao and D. M. Bloom, Opt. Lett. **3**, 4 (1978).

[33] T. N. C. Venkatesan and S. L. McCall, Appl. Phys. Lett. **30**, 282 (1977).

[34] T. Kushida, IEEE J. Quantum Electr. **QE2**, 524 (1966).

[35] C. L. Adler and N. M. Lawandy, Opt. Commun. **81**, 33 (1991).

[36] G. D. Gillilaud, A. Suchocki, K. W. Ver Steeg, R. C. Powell and D. F. Heller, Phys. Rev. **B38**, 6227 (1988).

[37] A. M. Ghazzawi, J. K. Tyminski, R. C. Powell and J. C. Walling, Phys. Rev. **B30**, 7182 (1984).

[38] S. C. Weaver and S. A. Payne, Phys. Rev. **B40**, 10727 (1989).

[39] J. P. Andreeta, A. C. Hernandes and N. J. H. Gallo, Mat. Res. Bull. **24** (1984).

[40] H. C. Basso, *Propriedades ópticas dos íons isolados e dos pares de* Cr^{3+} *em* $GdAlO_3 : Cr^{3+}$, Dissertação de Mestrado, IFQSC/USP, (1980).

[41] M. Altarelli and D. L. Dexter, Opt. Commun. **2**, 36 (1970).

[42] J. L. Duarte and J. C. Castro, *Photon assisted off-resonance energy transfer between* Cr^{3+} *and* Gd^{3+}, Phys. Rev. B (in press).

[43] H. J. Eichler, P. Gunter and D. W. Pohl, *Laser induced dynamic gratings*, Springer-Verlag **50** (1986).

[44] H. Kogelnik, *Coupled wave theory for thick hologram gratings*, Bell Syst. Techn. Journal **48**, 2909 (1969).

[45] J. C. Penaforte, *Mistura de duas ondas quase degeneradas em absorvedores saturáveis*, Tese de Doutorado, IFQSC/USP, 1991.

[46] M. J. V. Bell, *Determinação da fase do índice de refração não linear do rubi e* $GdAlO_3:Cr^{3+}$, Dissertação de Mestrado, IFQSC/USP, 1992.

[47] E. A. Gouveia, I. Guedes, J. C. Castro and S. C. Zilio, *The influence of photon-assisted energy transfer on the nonlinear refractive index of* $GdAlO_3:Cr^{3+}$, Phys. Rev. B (in press).

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

[49] M. Sheik-bahae, A. A. Said, T. Wei, D. J. Hagan and E. W. Van Stryland, IEEE J. Quantum Electr. **26**, 760 (1990).

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FISICA

ANEXO

Trabalhos relacionados com a presente tese

De acordo com as políticas editoriais, estes artigos não podem ser depositados em repositório de acesso aberto. Para acesso aos artigos completos entre em contato com o(a) autor(a) ou com o Serviço de Biblioteca e Informação IFSC - USP (bib@ifsc.usp.br).

PENAFORTE, J. C.; GOUVEIA, E. A.; ZÍLIO, S. C. Nondegenerate two-wave mixing in Gd Al O_3 : CR^{3+}. **Optics Letters**, New York, v.16, n.7, p.452-4, Apr. 1991.

ZÍLIO, S. C. PENAFORTE, J. C; GOUVEIA, E. A. ; BELL, M J V. Nearly degenerate two - wave mixing in saturable absorbers. **Optics Communications**, Amsterdam, v.86, n.1, p.81-7, 1991.

Aceito no Phys. Rev. B

THE INFLUENCE OF PHOTON-ASSISTED ENERGY TRANSFER ON THE NONLINEAR REFRACTIVE INDEX OF $GdAlO_3:Cr^{3+}$

E.A. Gouveia, I. Guedes, J.C. Castro and S.C. Zilio*

Instituto de Física e Química de São Carlos

Universidade de São Paulo

Caixa Postal 369, 13560, São Carlos, SP, Brazil

ABSTRACT

We have measured the nonlinear refractive index of a $GdAlO_3:Cr^{3+}$ sample as a function of light intensity and wavelength by means of the nearly degenerate two-wave mixing technique and excited state absorption spectroscopy. It is shown that the main contribution to the nonlinear index is due to a charge-transfer transition around 45.500 cm^{-1}. The imaginary part of n_2 is intensity dependent and this peculiar behavior was ascribed to a photon-assisted off-resonance energy transfer between Cr^{3+} pairs.

Permanent Address:

* Universidade Federal de Alagoas, Cidade Universitária, 57061, Maceió, AL, Brazil

I. INTRODUCTION

Chromium-doped materials are Kerr media that have been extensively studied during the past few years. The nature and magnitude of their nonlinear-optical properties were determined mainly by means of nearly degenerate two-wave[1-5] mixing (NDTWM) and degenerate four-wave mixing[6-8] (DFWM) techniques. It is now well established[7] that the main contribution to the nonlinear refractive index in most of these materials comes from the large oscillator strength of change-transfer (CT) transitions in the UV region around 50000 cm^{-1}, with negligible contributions from the intermediate bands $^4T_2$ ($\sim$ 17000 cm^{-1}), $^4T_1$ ($\sim$ 24000 cm^{-1}) and $^4T_1$ (b) ($\sim$ 38000 cm^{-1}). Among these chromium-doped media, $GdAlO_3:Cr^{3+}$ can be considered as a peculiar nonlinear-optical material mainly because the Cr^{3+} ions can be added to the $GdAlO_3$ matrix in fairly high concentrations without any appreciable fluorescence quenching and thus, it presents a high nonlinear-optical response even for samples thinner than 1 mm. Besides, NDTWM measurements have shown that the ratio (r) between the imaginary (n_2'') and real (n_2') parts of the nonlinear index ($n_2 = n_2' + in_2''$) is intensity dependent[1]. A possible explanation for this behavior could be the presence of self-diffraction of incident beams in the population grating characteristic of the TWM technique. Self-diffracted beams are easily observed in $GdAlO_3:Cr^{3+}$ and they should be taken into account when deriving the expression for the weak beam gain parameter. With this in mind, we developed a theory where the energy exchange occurring in the TWM process is regarded as the zero-order term of the intersecting beams self-diffraction in a saturate travelling grating[5]. However, we found that the addition of self-diffracted terms does not explain the change of r with the intensity and therefore, further experimental investigation is needed in order to make this

point clear.

The purpose of the present work is to investigate what sort of mechanism is responsible for the dependence of r on the intensity and for this, we used the NDTWM technique and excited state absorption spectroscopy. The results show that the real part of the nonlinear index is intensity independent and the main contribution to it comes from the charge-transfer state. We were able to estimate the cross-section, frequency and linewidth for this transition. On the other hand, the imaginary part of n_2 was found to be intensity dependent and this behavior is attributed to a photon-assisted off-resonance energy transfer (PAORET) between Cr^{3+} pairs. The PAORET process was theoretically predicted by Altarelli and Dexter[9] in 1970 and experimentally confirmed by Duarte and Castro[10]. In the present work we investigate how this process affects the nonlinear refractive index of $GdAlO_3$:Cr^{3+}.

II. EXPERIMENTS

$GdAlO_3$ is a crystal belonging to the space group D_{2h}^{16}, where Gd^{3+} and Al^{3+} have site symmetries C_s and C_i, respectively and the Cr^{3+} substitutes the aluminum ion. We used a 1.4 mm thick sample, with the c-axis oriented parallel to the light propagation direction. The chromium concentration N_o was estimated in the following way: from NDTWM experiments, which will be described later on, we measured the saturation intensity at 514.5 nm ($I_s = 1.2$ kW/cm^2) and the lifetime of the ^{2}E metastable state ($T_1 = 12$ ms). Since $I_s = \hbar\omega/\sigma_g T_1$ for the three-level system used to describe the Cr^{3+} ion[5], we found the absorption cross-section at 514.5 nm as $\sigma_g = 2.7\ 10^{-20}$ cm^2. Next, we measured the linear absorption coefficient ($\alpha_g = 4.2$ cm^{-1}) which allowed us to estimate $N_o (= \alpha_g/\sigma_g)$

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

as $1.5\ 10^{20}\ cm^{-3}$.

In order to determine both the real and imaginary parts of n_2 we carried out NDTWM experiments. This technique is based on the energy exchange between two light waves intersecting in the nonlinear medium[11]. One of the beams is much weaker than the other one, with the intensity ratio being of the order of a few percent. A net energy transfer can take place whenever a phase mismatch between the interference pattern and the resulting population grating occurs. In Kerr media, where the refractive index is intensity dependent ($n = n_o + n_2 I$), the required phase mismatch is usually introduced by frequency shifting one of the beams due to the reflection in a mirror moved by means of a piezoelectric transucer[12]. The gain experienced by the weak beam as a function of its frequency detuning to the strong beam is given by[5]:

$$\Gamma_1(\Delta) \equiv \ell n \frac{I_o^-(L,\Delta)}{I_o^-(L,0)} = \frac{4\pi n_2' L}{\lambda cos\theta} \frac{\Delta - r\Delta^2}{1+\Delta^2} \frac{I_o^+}{(1+I_o^+/I_s)^2} \qquad (1)$$

where L is the sample length, I_o^- (I_o^+) is the weak (strong) beam intensity, $\Delta = \Omega T_1'$, with $\Omega = \omega_+ - \omega_-$ being the frequency detuning between the strong (ω_+) and weak (ω_-) beams, $T_1' = T_1/(1 + I/I_s)$, λ is the wavelength and 2θ is the angle between the laser beams. For $r = 0$ (dispersive grating), $\Gamma_1(\Delta)$ is an anti-symmetric curve. The departure from the anti-symmetry indicates that an absorptive grating is also present. The fitting of the experimental points to the theoretical expression (1) allows the determination of both the real and imaginary parts of n_2, the saturation intensity and the lifetime T_1 of the ^2E excited state.

The experimental set-up, shown in Fig. 1, is similar to the one used in reference 2 and only a few details are presented here. The strong and weak beams are provided either by a single longitudinal mode argon-ion laser operating with a temperature controlled

intracavity étalon (operating at 514.5, 488 or 457.9 nm) or by a cw ring dye laser (1 MHz linewidth) covering the range 570 - 610 nm. The probe to pump intensity ratio is of the order of 1%. The frequency shift is produced by reflecting the probe beam in a mirror mounted on a piezoelectric transducer driven by a saw tooth voltage. After passing through a lens (focal length, 0.6 m), the focused beams (260 μm spot size) overlap in a region where the sample is placed, making a small angle of about 2°. The transmitted pump beam is blocked while the probe beam is measured by means of a silicon photodetector.

Another technique employed, excited state absorption spectroscopy, is important to determine the cross-section involved in n_2''. The absorption coefficient is:

$$\alpha = \frac{\alpha_g + S\alpha_e}{1+S} \tag{2}$$

where $S = I/I_s$ is the saturation parameter and the indexes g and e stand for ground and excited states, respectively. At low intensities ($S << 1$) one measures α_g while at high intensities ($S >> 1$) the value of α_e is obtained. The experimental procedure is the same as used by Szabo for measurements in ruby[13], where without focusing the laser beam a low intensity in achieved and by using a lens with a short focal length, a high intensity regime is obtained.

III. RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 2 shows the NDTWM gain in $GdAlO_3:Cr^{3+}$ as a function of the detuning Δ for $\lambda = 514.5$ nm and $I_o^+(0) = 0.1$ KW/cm^2. The curve is not completely anti-symmetric, indicating the presence of a mixed grating (dispersive/absorptive). The fitting to Eq. (1),

shown by the full line in Fig. 2, provides the following values for the relevant parameters: $n_2^{'} = 1.6\ 10^{-7}$ cm^2/W, $r = 0.09$, $T_1^{'} = 11.2$ ms and $I_s = 1.2$ KW/cm^2. An intriguing result arising from NDTWM experiments is the dependence of r on the laser intensity, which is not observed in other Chromium-doped crystals, such as ruby, alexandrite, etc. This dependence is shown in Fig. 3, together with a theoretical fitting based on the PAORET process, which will be presented later on. Besides, when gain curves at several intensities are analysed by means of Eq. (1), we find that $n_2^{'}$ is a constant and therefore, only $n_2^{''}$ is intensity dependent. This is unexpected when the usual three-level system is considered.

Concerning to the real part of the nonlinear index, the parameter $(n_2^{'} I_s)/(N_o \lambda) = 2.4\ 10^{-20}$ cm^2 is of the order of the one obtained for ruby ($5.7\ 10^{-20}$ cm^2), suggesting that the CT state is also responsible for the main contribution to the nonlinear index in $GdAlO_3:Cr^{3+}$. In order to verify this possibility we carried out measurements of $n_2^{'}$ as a function of the wavelength, in an experiment similar to the one recently reported for ruby by Adler and Lawandy[14]. The $n_2^{'}$ spectrum at room temperature, shown in Fig. 4, is quite smooth, except for the scattering of the data due to the experimental error, which we estimate to be between 10 and 20%. Besides, the sign of $n_2^{'}$ is positive in the wavelength range spanning the $^4T_2$ band. Assuming homogeneous broadening and that only the $^4T_2$ band contributes to the ground state susceptibility, the real part of the nonlinear index can be written as:

$$n_2^{'} = \frac{\lambda}{4\pi I_s} \left(\sum_{j>e} \frac{N_o \sigma_{ej}^{(0)} \Delta_{ej}}{1 + \Delta_{ej}^2} - \alpha_g \Delta_{gi} \right) \tag{3}$$

where $\Delta_{ej} = [(\nu_j - \nu_e)^2 - \nu^2]/\nu\gamma_{je}$, $\Delta_{gi} \simeq 2(\nu_i - \nu)/\gamma_{gi}$, $\sigma_{ej}^{(o)}$ is the cross-section at linecenter

for a transition from the ^{2}E excited state (e) to another excited state (j) at higher energy, γ_{je} is the linewidth for this transition, ν_e is the energy (in cm^{-1}) of the ℓ^{th} level, ν is the excitation energy and the index (i) is related to the $^4T_2$ band. Since the sign of $n_2^{'}$ does not change on opposite sides of the $^4T_2$ absorption band, we conclude that the first term in Eq. (3) is always dominant and also Δ_{ej} must be positive. Taking into account that $\nu_e = 13750$ cm^{-1} in $GdAlO_3$:Cr^{3+} and $\nu \simeq 20000$ cm^{-1}, the higher excited states are found to have an energy $\nu_j > 34000$ cm^{-1}. In this spectral region there are a few sharp lines ($^2T_1$, $^2T_2$ and $^2A_2$), the $^4T_1$ (b) band and the CT band. The sharp lines can be immediately disregarded since they would produce sharp features in the spectrum of $n_2^{'}$. The cross-section of the $^4T_1$ (b) band ($\sim 10^{-19}$ cm^2) is fairly small and gives rise to a value of $n_2^{'}$ one order of magnitude smaller than the value measured. Therefore, the CT band seems to produce the main contribution to the nonlinear index of $GdAlO_3$:Cr^{3+}, similarly to what happens in ruby.

Let us now return to the imaginary part of n_2, which is given by:

$$n_2^{''} = \frac{\alpha_g \lambda}{4\pi I_s}\left(1 - \frac{\sigma_e}{\sigma_g}\right) \tag{4}$$

where $\sigma_e(\sigma_g)$ is the wavelength dependent excited (ground) state cross-section. According to Fig. 3, the value of r for low intensities ($\sim$ 0.1 Kw/cm^2) is around 0.09 and since $n_2^{'}$ = 1.6 10^{-7} cm^2/W, one obtains $n_2^{''} \simeq 1.4\ 10^{-8}$ cm^2/W at 514.5 nm. If we now substitute the values of α_g and I_s, we conclude that $\sigma_e << \sigma_g$. This is in agreement with the model based on the CT state discussed earlier. Assuming that the transition to this state gives the main contribution to $n_2^{'}$ and $\Delta_{CT} >> 1$, the value of r is obtained by taking the ratio between Eq. (4) and (3):

$$r \simeq (\sigma_g/\sigma_{CT}^{(o)})\Delta_{CT}(1-\sigma_e/\sigma_g) \qquad (5)$$

Since $\sigma_{CT}^{(o)} = 3.3\ 10^{-18}$ cm^2 and $\Delta_{CT} \simeq 11$ (as presented below) and the value of σ_g is already known ($\sigma_g = 2.7\ 10^{-20}$ cm^2), we find that $r \simeq 0.09$ (1 - σ_e/σ_g) and therefore $\sigma_e << \sigma_g$.

The discussion presented above is valid in the low intensity regime. For higher intensities it was verified that n_2'' is a function of I and this cannot be explained by means of Eq. (4). Moreover, the experiment of excited state absorption spectroscopy, shown in Fig. 5(a), presents an excited state absorption larger than the ground state one which is the opposite of what happens at low intensities. Therefore, we conclude that Eq. (4), which is based on a three-level system, is not correct to describe our results. Thus, a new model is needed in order to explain the excited state absorption and the mechanism we propose takes into account the PAORET process between Cr^{3+} pairs, as shown in Fig. 6. There are initially two excited ions (A and B) nearby and in the presence of a photon, the energy transfer occurs such that ion A ends in the ground state while ion B goes to the CT band. We tried to observe this energy transfer process by measuring the time-resolved fluorescence from the ^{2}E level, but the fluorescence re-absorption due to the high Cr^{3+} concentration[14] doesn't allow such a direct observation.

The absorption coefficient for the PAORET process may be written as[9]:

$$\alpha_{ET}(\nu) = C_{ET}\, N_A\, N_B\, \sigma_A^{em}\, \sigma_B^{ab} \int_o^\infty g_A^{em}(\nu')\, g_B^{ab}(\nu'+\nu)\, d\nu' \qquad (6)$$

where the coupling coefficient C_{ET} between two ions A and B depends on the type of the interaction (dipole, quadrupole, etc), N_j is the jth ion concentration, σ_j is the frequency

integrated cross-section, g_j is the normalized lineshape and the super-scripts *em* and *ab* stand respectively for the emission $^2\mathrm{E} \rightarrow {}^4\mathrm{A}_2$ and the absorption from $^2\mathrm{E}$ to charge-transfer state. The emission lineshape is very narrow and may be taken as $g_A^{em}(\nu') \sim \delta(\nu' - \nu_e)$, where ν_e is energy of the metastable state fluorescence ($\nu_e = 13750\ \mathrm{cm}^{-1}$). Therefore, since $N_A = N_B$, $\alpha_{ET}(\nu)$ becomes:

$$\begin{aligned}\alpha_{ET}(\nu) &\simeq C_{ET} N_A^2 \sigma_A^{em} \sigma_B^{ab} g_B^{ab}(\nu_e + \nu) \\ &= C_{ET} N_A^2 \sigma_A^{em} \sigma_B^{ab} [1 + 4(\nu_o - \nu)^2/\gamma_{CT}^2]^{-1} \end{aligned} \tag{7}$$

where $\nu_o = \nu_{CT} - 2\nu_e$. At very high intensities ($S >> 1$), $N_A = N_o S/(1+S) \approx N_o$ and in this case, the excited state absorption spectroscopy will measure an absorption coefficient $\alpha_e = N_o \sigma_e + N_o^2 F(\nu)$, with $F(\nu) = C_{ET} \sigma_A^{em} \sigma_B^{ab} g_B^{ab}(\nu_e + \nu)$. Since σ_e is small, as discussed earlier, α_e shown in Fig. 5(b) gives essentially the $F(\nu)$ function, which is proportional to the CT lineshape. From this result one obtains $\gamma_{CT} \simeq 3000\ \mathrm{cm}^{-1}$ and assuming the maximum to be located around 18000 cm^{-1}, the CT band linecenter ν_{CT} is found to be close to 45500 cm^{-1}. With the definition of Δ_{ej} given just after Eq. (3), one finds $\Delta_{CT} \simeq 11$. From Eq. (3) and the known value of n_2' at 514.5 nm, $\sigma_{CT}^{(o)}$ is found to be 3.3 10^{-18} cm^2, which is three times smaller than in ruby[15].

The absorption due to the PAORET process modifies the imaginary part of the excited state susceptibility and consequently, the imaginary part of the nonlinear index. Considering a three-level system, it is possible to show, after expanding the denominator up to first order in intensity, that n_2'' is given by:

$$n_2''(I) = n_2''(o)\left[1 - \frac{F(\nu) N_o I}{\sigma_g(1 - \sigma_e/\sigma_g) I_s}\right] \tag{8}$$

where $n_2''(o)$ is the imaginary part of the nonlinear index in the absence of the PAORET process. Therefore, r decreases linearly with I, as observed experimentally. $F(\nu)$ can be estimated from the measurement of $\alpha_e \approx N_o^2 F(\nu)$ at 514.5 nm as $F(\nu) \approx 10^{-39}$ cm^5 and so, Eq. (8) may be re-written as:

$$r(I) = r(o)[1 - 4.9I] \qquad (9)$$

Taking $r(o) \approx 0.1$ it is possible to draw the solid line in Fig. 3, which agrees well with the experimental points.

IV. CONCLUSIONS

We measured the nonlinear refractive index in $GdAlO_3$:Cr^{3+} and verified that the main contribution to its real part comes from the CT band located at 45500 cm^{-1}, with a 3000 cm^{-1} linewidth and $\sigma_{CT} \approx 3.3\ 10^{-18}$ cm^2 at the line center. On the other hand, the imaginary part of n_2 changes with the intensity and this behavior was explained by taking into account the PAORET process. The off-resonant energy transfer between Cr^{3+} and Gd^{3+} in $GdAlO_3$:Cr^{3+} was reported in reference 10. Although the Gd^{3+} concentration is very high ($\sim 10^{22}$ cm^{-3}), the absorption cross-section ($\sigma_B^{ab} \approx 10^{-22}$ cm^2) and linewidth ($\gamma_B \approx 10$ cm^{-1}) are small. In this context, the PAORET process between Cr^{3+} pairs is more efficient even at lower intensities because although the concentration is smaller ($\sim 10^{20}$), the cross-section and linewidth of the CT bands are much larger than the absorption in Gd^{3+}.

REFERENCES

1. J.C. Penaforte, E.A. Gouveia and S.C. Zilio, Opt. Lett. 16, 452, 1991.

2. I. Mc.Michael, P. Yeh and P. Beckwith, Opt. Lett. 13, 500, 1988.

3. S.A. Boothroyd, J. Chrostowsky and M.S. O'Sullivan, J. Opt. Soc. Am. B6, 766, 1989.

4. S.A. Boothroyd, J. Chrostowski and M.S. O'Sullivan, Opt. Lett. 14, 946, 1989.

5. S.C. Zilio, J.C. Penaforte, E.A. Gouveia and M.J.V. Bell, Opt. Commun. 86, 81, 1991.

6. S.C. Weaver and S.A. Payne, Phys. Rev. B40, 10727, 1989.

7. R.C. Powel and S.A. Payne, Opt. Lett. 15, 1233, 1990.

8. T. Catunda and J.C. Castro, Opt. Commun., 63, 185, 1987.

9. M. Altarelli and D.L. Dexter, Opt. Commun. 2, 36, 1970.

10. J.L. Duarte and J.C. Castro, Photon assisted off-resonance energy transfer between Cr^{+3} and Gd^{+3}, Phys. Rev. B (in press).

11. H.J. Eichler, P. Günter and D.W. Pohl, *Laser-Induced Dynamical Gratings*, Springer-Verlag Series in Optical Sciences 50, Berlin, 1986.

12. M.A. Kramer, W.R. Tompkin and R.W. Boyd, Phys. Rev. A, 34, 2026, 1986.

13. A. Szabo, Opt. Commun. 12, 366, 1974.

14. C.L. Adler and N.M. Lawandy, Opt. Commun. 81, 33, 1991.

15. T. Kushida, IEEE J. Quantum Elect. QE-2, 524, 1966.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

FIGURE CAPTIONS

FIG. 1 - Experimental set-up used in nearly degenerate two-wave mixing experiment. SF: spatial filter, BS: beam splitter, ND: neutral density filter, FL: focusing lens, D: photo-detector.

FIG. 2 - Nearly degenerate two-wave mixing gain in $GdAlO_3:Cr^{3+}$ as a function of the detuning at 514.5 nm and $I_o^+ = 0.1$ Kw/cm^2. The curve represents the best fit to the experimental data by Eq. (1).

FIG. 3 - Dependence of $r = n_2''/n_2'$ on the intensity of the pump beam in $GdAlO_3:Cr^{3+}$. The curve represents a theoretical fitting based on the PAORET process as explained in the text.

FIG. 4 - Spectrum of the real part of the nonlinear index measured by means of the NDTWM technique.

FIG. 5 - a) Ratio between the excited and ground states absorption coefficients (open squares) and b) excited state absorption spectrum (solid circles), where the full line is just for a visual aid.

FIG. 6 - PAORET process between two Cr^{3+} ions: two Cr^{3+} are in the excited state (a) and in the presence of a photon one of the ions decays to the ground state while the other one goes to the CT band (b).

(artprb1z.tex)

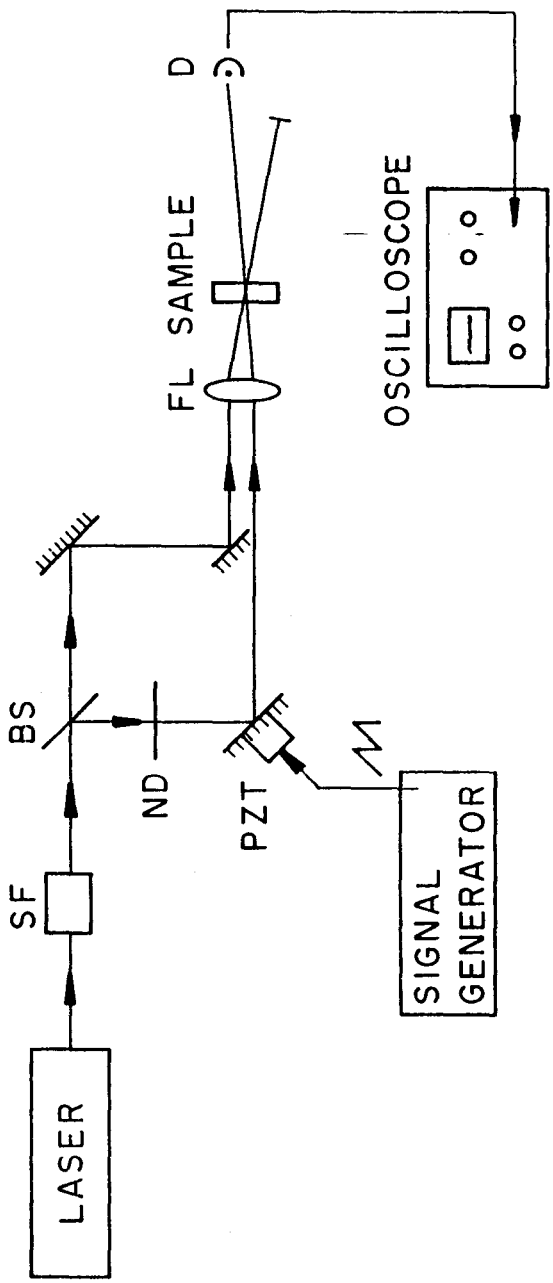
D
FL SAMPLE
OSCILLOSCOPE
BS
ND
PZT
SF
SIGNAL GENERATOR
LASER

Fig.1

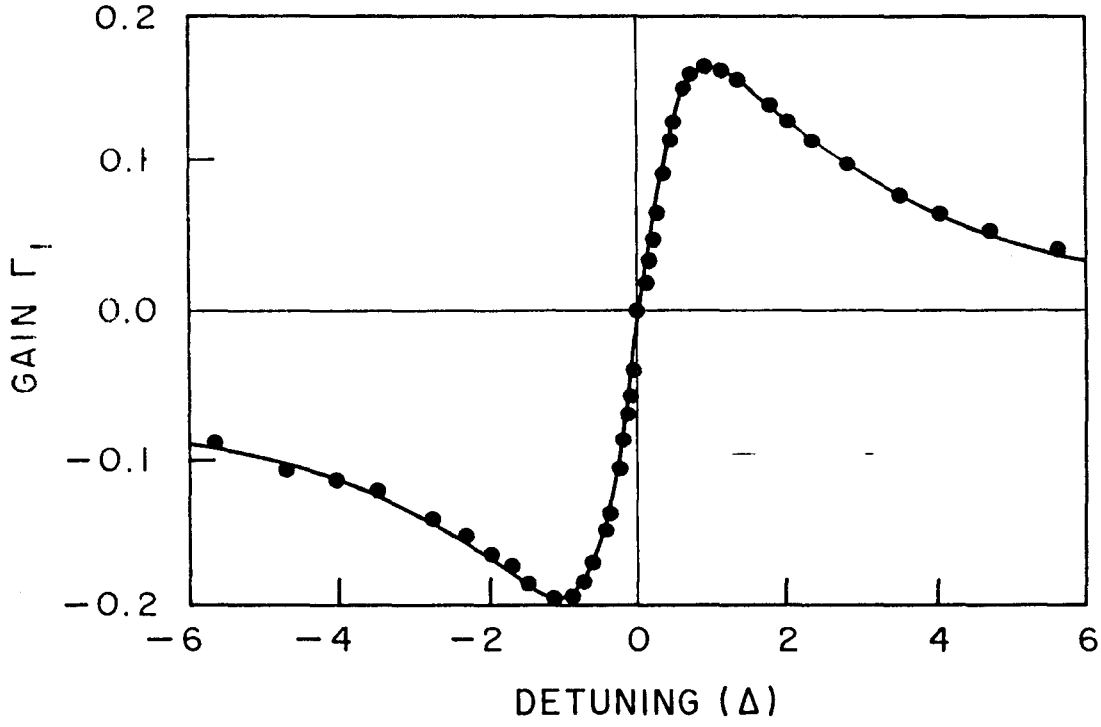
0.2
0.1
0.0
−0.1
−0.2
GAIN Γ_1
−6
−4
−2
0
2
4
6
DETUNING (Δ)

Fig. 2

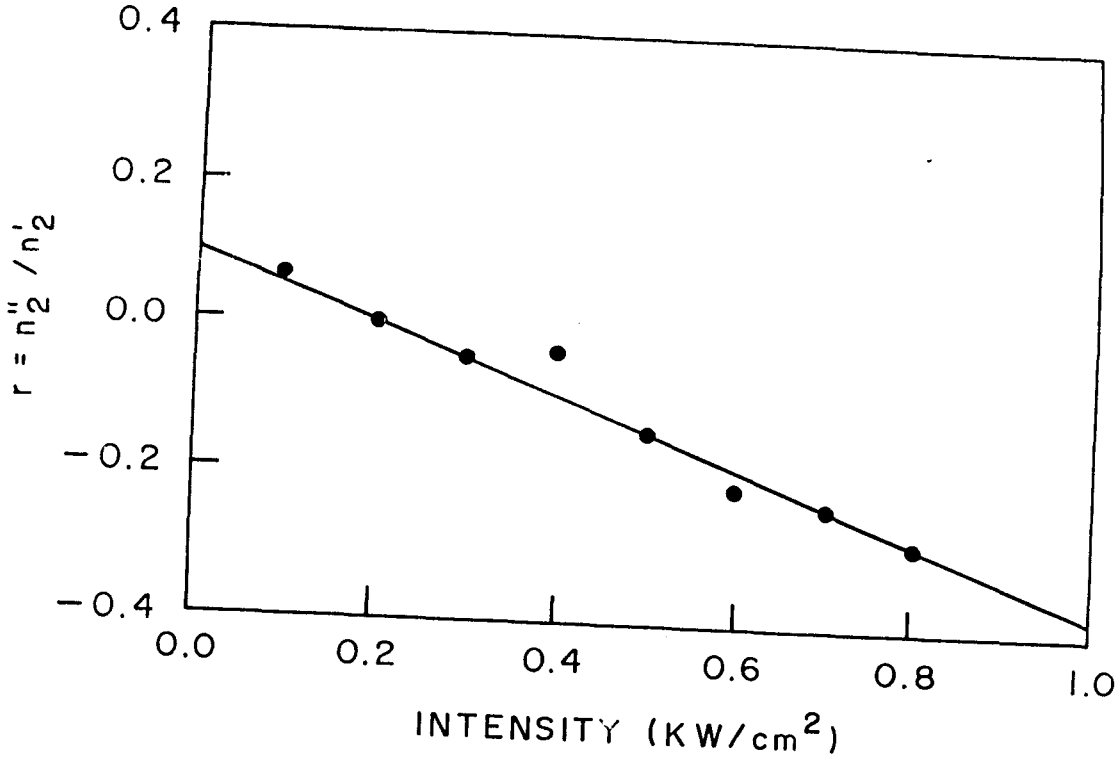
0.4
0.2
0.0
−0.2
−0.4
$r = n_2'' / n_2'$
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
INTENSITY (KW/cm^2)

Fig. 3

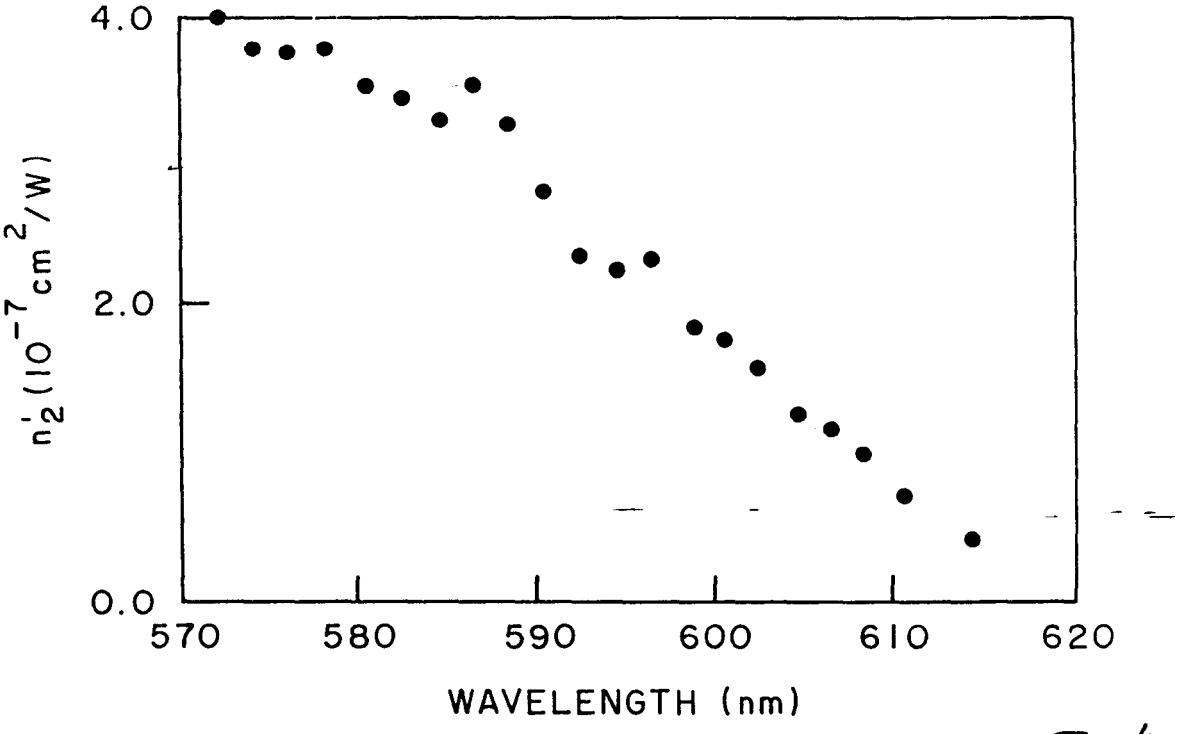
4.0
2.0
0.0
570
580
590
600
610
620
WAVELENGTH (nm)

Fig 4

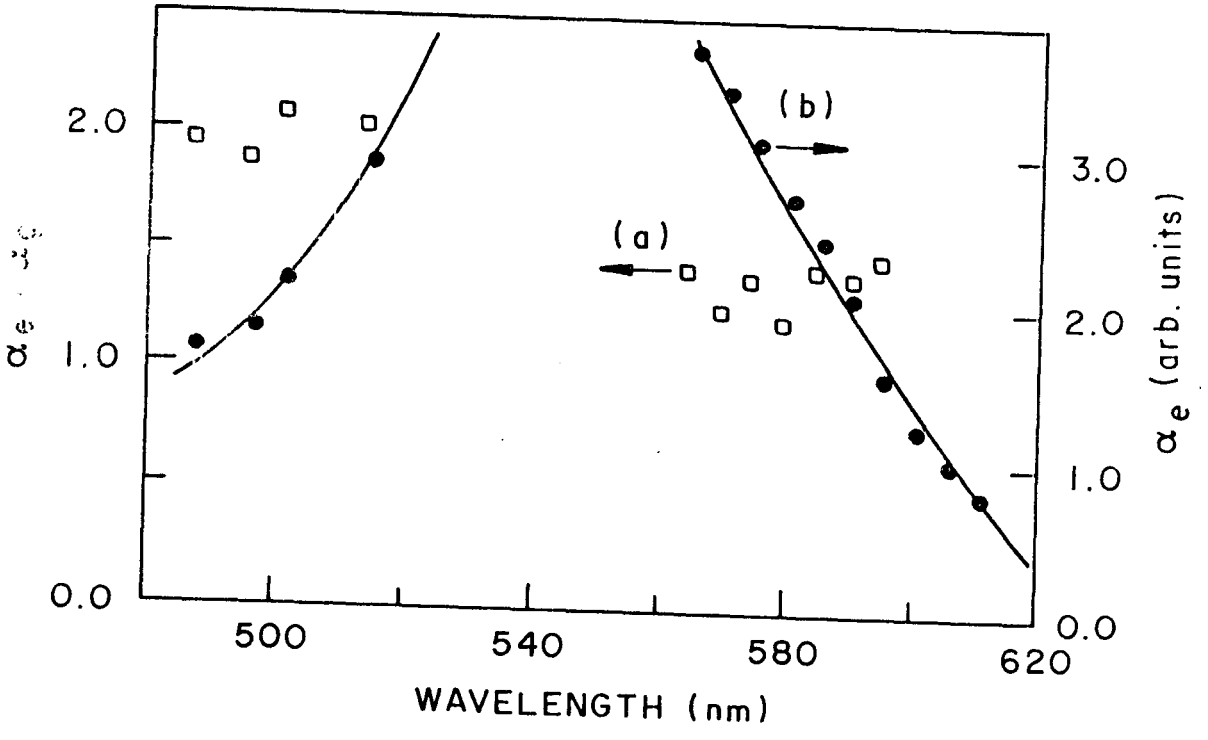
2.0
1.0
0.0
500
540
580
620
3.0
2.0
1.0
0.0
(a)
(b)
WAVELENGTH (nm)
α_e (arb. units)

Fig. 5

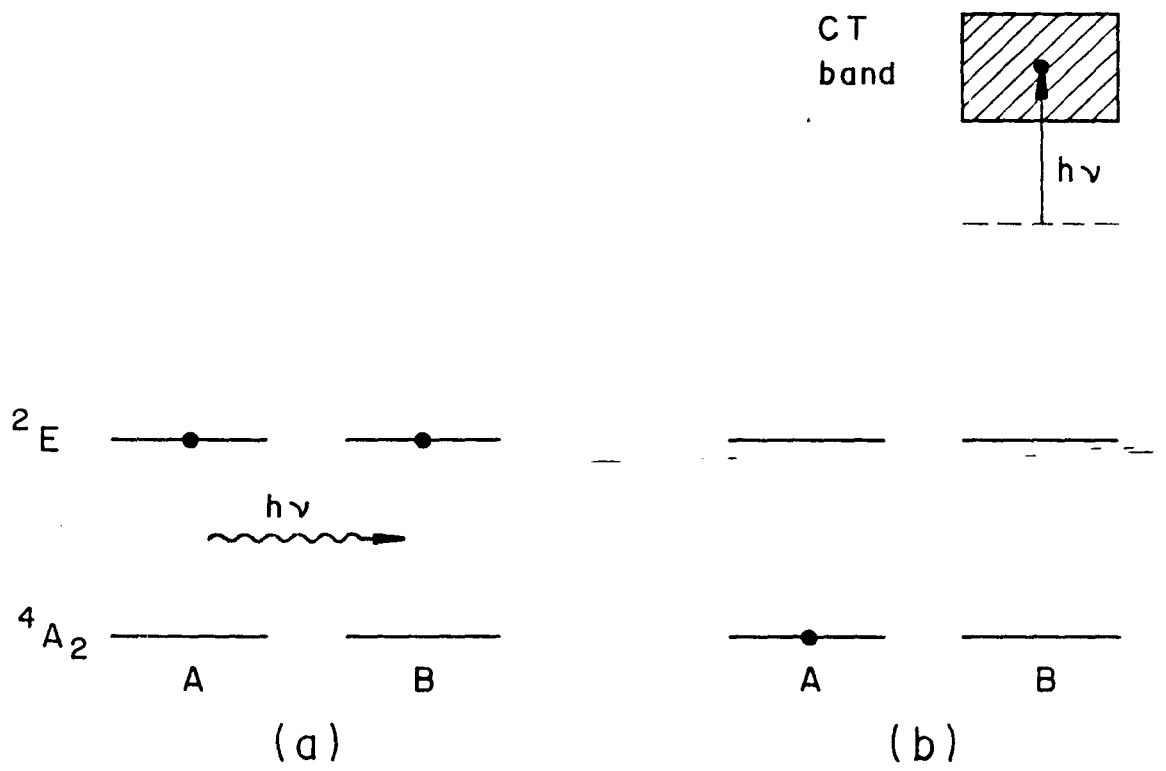

Fig. 6

REPORT OF THE REFEREE

REPORT

Manuscript No. BT4596

Influence of Photon–Assisted Energy Transfer...

Gouveie, Guedes, Castro and Zilio

The work reported in this manuscript is very interesting and appears to be worthy of publication in The Physical Review. The authors have done a good job of investigation of the different aspects of this work. I find no fault in their interpretation of the results.

These results should be of interest to spectroscopists in general and represents a good extension to the general knowledge of Cr^{3+} doped systems.

I have a few minor suggestions for improvement of the manuscript.

1. In discussing Fig. 4 the authors state that the data is smoothly varying, but the bumps in the data seem to say otherwise. What are the error bars for this data? It would be helpful to know the errors in all the data since this is not mentioned in the text nor is it shown in any of the Figures throughout.

2. On p. 7 just before Eq. 5 the reference to Eq. 4 and 5 should be Eq. 3 and 4.

3. In Fig. 5 the authors should explain, either in the caption, or in the text, what the different data types (open squares and solid circles) refer to. This will make the paper much easier to read.