



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE FÍSICA - CCEN
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

NÃO-LINEARIDADES ÓPTICAS DE VIDROS ÓXIDOS COM METAIS PESADOS

por

Edilberto Oliveira Silva

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Banca Examinadora:

Prof. Cid Bartolomeu de Araújo (Orientador-UFPE)
Prof. Anderson Stevens Leônidas Gomes (UFPE)
Profa. Luciana Reyes Pires Kassab (UNESP)

Recife - PE, Brasil
Setembro - 2004



Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Física - CCEN
Programa de Pós-Graduação em Física
Cidade Universitária - 50670-901 Recife PE Brasil
Fone (++ 55 81) 2126-8449/2126-8450 - Fax (++ 55 81) 3271-0359
<http://www.df.ufpe.br/pg> e-mail: posgrad@df.ufpe.br

Parecer da Banca Examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado

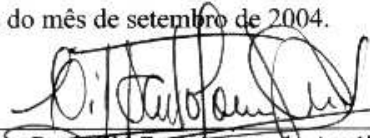
Edilberto Oliveira Silva

NÃO-LINEARIDADES ÓPTICAS DE VIDROS ÓXIDOS COM METAIS PESADOS

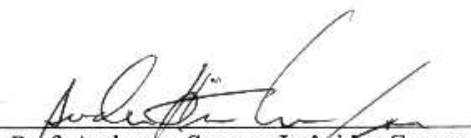
A Banca Examinadora composta pelos Professores Cid Bartolomeu de Araújo (Presidente e Orientador), Anderson Stevens Leônidas Gomes, ambos da Universidade Federal de Pernambuco e Luciana Reyes Pires Kassab da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" consideram o candidato:

() Aprovado com Distinção (X) Aprovado () Reprovado

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco aos dezessete dias do mês de setembro de 2004.



Prof. Cid Bartolomeu de Araújo
Presidente e Orientador



Prof. Anderson Stevens Leônidas Gomes



Profa. Luciana Reyes Pires Kassab

Dedico esta tese a Jesus Cristo e a minha família.

AGRADECIMENTOS

Em especial, ao meu amigo Edilson, por realizar comigo o experimento de limitação óptica e discutir alguns resultados que foram de grande importância nesta tese.

À meu amigo Márcio Alencar, por ter me ajudado nos primeiros contatos com os lasers e instrumentos do laboratório e discutir resultados de várias medidas.

Ao meu orientador, Cid Bartolomeu, pela paciência que teve comigo nos momentos iniciais do trabalho e pelo papel de pai que tem demonstrado durante esta jornada de trabalho.

Ao meu amigo Joatan, pelas discussões de alguns resultados de varredura Z.

Aos professores Jairo Rolim e Sérgio Coutinho, pelas excelentes aulas dos cursos obrigatórios.

Ao professor Glauco, pelas discussões e ensinamentos de temas voltados a minha tese.

À secretária da Pós-Graduação, Ana Maria, que faz tudo pelos estudantes e algo mais.

À Virginia, do laboratório de Química, por ter ensinado-me a fazer limpeza nas cubetas de quartzo.

À Cristina e Marcos, do laboratório de eletrônica, pela assistência e rapidez no conserto dos aparelhos que apresentavam problemas.

Ao Blênio, pelo polimento das amostras.

Ao CNPq, pela bolsa de estudo.

Ao professor Pimentel (UFPI), pela preparação antes de vir para o mestrado.

Aos meus colegas de estudo Paulo Renato, Cleverson (Clevim), Marconi, Francisco (Chico), Fredson, Tâmara, Rogério, João Francisco, Luis Arturo, Hallan, Márcio Heráclito, e outros.

RESUMO

Este trabalho descreve estudos de espectroscopia não-linear de novos vidros óxidos com metais pesados com base nas seguintes composições: $35.3PbO-48.9PbF_2-15.8B_2O_3$ (*PPB*), $25Bi_2O_3-57PbO-18Ga_2O_3$ (*BPG*), $42.6Bi_2O_3-1.4BaO-45.9PbO-10Ga_2O_3$ (*BBPG*).

Foram estudados processos de absorção não-linear e refração não-linear visando a caracterização dos materiais para aplicações fotônicas. Para isto foram utilizadas as técnicas de varredura-Z e limitação óptica. Foram determinados os índices de refração não-linear n_2 e n_4 e, os coeficientes de absorção não-linear α_2 e α_4 . Os valores obtidos para o vidro BPG são: $n_2 = 4,1 \times 10^{-14} \left(\frac{cm^2}{GW} \right)$, $n_4 = 2,5 \times 10^{-22} \left(\frac{cm^4}{GW^2} \right)$, $\alpha_2 = 1,63 \times 10^{-8} \left(\frac{cm}{W} \right)$ e $\alpha_4 = -7,71 \times 10^{-16} \left(\frac{cm^3}{W^2} \right)$. Valores similares foram observados para as outras composições.

As intensidades de saturação para as amostras estudadas foram determinadas na região do visível usando a técnica de limitação óptica. Em ambas as técnicas, usamos como fonte de excitação um laser pulsado de Nd:YAG (9ns) e um laser de corante bombeado pelo segundo harmônico do laser de Nd:YAG, emitindo em 640nm. Os resultados indicam que os materiais estudados apresentam um bom potencial para o uso em dispositivos limitadores ópticos.

ABSTRACT

This work describes studies of nonlinear spectroscopy of new glass oxides with heavy metals with basis in the following compositions: $35.3PbO - 48.9PbF_2 - 15.8B_2O_3$ (*PPB*), $25Bi_2O_3 - 57PbO - 18Ga_2O_3$ (*BPG*), $42.6Bi_2O_3 - 1.4BaO - 45.9PbO - 10Ga_2O_3$ (*BBPG*).

Processes of nonlinear absorption and nonlinear refraction were studied aiming the characterization of the materials for photonic applications. For this, the techniques of Z-scan and optical limiting were used. Measurements of the nonlinear refractive indices n_2 e n_4 and, the coefficients of nonlinear absorption α_2 e α_4 were performed. The values for the BPG glass are: $n_2 = 4,1 \times 10^{-14} \left(\frac{cm^2}{GW} \right)$, $n_4 = 2,5 \times 10^{-22} \left(\frac{cm^4}{GW^2} \right)$, $\alpha_2 = 1,63 \times 10^{-8} \left(\frac{cm}{W} \right)$ and $\alpha_4 = -7,71 \times 10^{-16} \left(\frac{cm^3}{W^2} \right)$. Similar values were obtained for the other compositions.

The saturation intensities for the samples studied were determined in the visible using the optical limiting technique. Both the techniques, were implemented using a pulsed laser of Nd:YAG (9ns) or a dye laser pumped by the second harmonic of the laser Nd:YAG, emitting in 640nm. The results indicate that the studied materials present a good potential for optical limiters.

SUMÁRIO

Capítulo 1—Introdução	1
Capítulo 2—Óptica Não-Linear	3
2.1 Interação da luz com a matéria	3
2.2 Efeitos não-lineares	5
Capítulo 3—Espectroscopia Não-Linear	8
3.1 Propriedades Ópticas Não-Lineares de materiais	8
3.2 A técnica de Varredura-Z	9
3.3 Descrição teórica da técnica	11
3.3.1 Não-linearidades ópticas	15
3.4 Detalhes da Varredura Z	27
3.5 Limitação Óptica	28
3.5.1 Absorção não-linear	28
3.5.2 Absorção de dois fótons	28
3.5.3 Absorção de três fótons	31
3.5.4 Absorção multifotônica	31
3.6 Absorção entre estados excitados	32
3.7 Limitador Óptico	33
Capítulo 4—Refração e Absorção Não-Linear de Vidros Óxidos com Metais Pesados	36

SUMÁRIO	viii
4.1 Vidros Óxidos com metais pesados	36
4.2 Aparato experimental de Varredura-Z e Limitação Óptica	37
4.3 Resultados e Discussões	40
4.3.1 Considerações iniciais	40
4.3.2 Resultados de Varredura-Z para o vidro BPG	42
4.3.3 Resultados de limitação óptica para os vidros BPG, BBPG e PPB	44
Capítulo 5—Conclusões	51

LISTA DE FIGURAS

3.1	Autofocalização de um feixe gaussiano: a) Transmissão de um feixe gaussiano em um material com índice de refração independente da intensidade. b) Transmissão de um feixe gaussiano por um material no qual o índice de refração aumenta com a intensidade. c) O aumento do caminho ótico para o centro do feixe é semelhante ao de uma lente convergente.	10
3.2	Autodesfocalização de um feixe gaussiano: a) Transmissão de um feixe gaussiano em um material com índice de refração independente da intensidade. b) Transmissão de um feixe gaussiano por um material no qual o índice de refração diminui com a intensidade. c) A redução do caminho ótico para o centro do feixe é semelhante ao de uma lente divergente. . .	11
3.3	Montagem básica da experiência de Varredura Z. O detetor irá medir as variações de fase provocadas pelos efeitos óticos não-lineares da amostra, à medida que ela se desloca ao longo da direção de propagação do feixe (z). A cintura do feixe define a posição $z = 0$	12
3.4	A autofocalização do feixe provocada por uma não-linearidade positiva irá provocar uma variação na intensidade medida pelo detetor à medida que a amostra se desloca. a) A convergência do feixe antes da cintura produz uma diminuição na intensidade medida. b) A convergência do feixe depois da cintura produz um aumento na intensidade medida	13
3.5	Curva teórica para a intensidade medida pelo detetor em função da posição (z) da amostra. A curva com linhas tracejadas é típica para amostras com ($n_2 > 0$) e a curva com linha contínua para amostras com ($n_2 < 0$). . . .	14

3.6	Representação esquemática de um feixe gaussiano, com cintura mínima w_0 e parâmetro confocal z_0 , que se propaga na direção z . As hipérboles, acima e abaixo do eixo z , representam a direção de propagação do feixe, que apresenta simetria cilíndrica	16
3.7	Resposta óptica de um limitador óptico ideal. A transmissividade é 100% para intensidade menores que o limiar, enquanto que para intensidades acima do limiar a intensidade transmitida é mantida constante.	34
4.1	Esquema do experimento de Varredura-Z utilizado nesta tese. As linhas verde representam o feixe de luz com $532nm$ e as linhas vermelhas com $640nm$. L são lentes; E são espelhos; I são íris; DF são divisores de feixe. Não é mostrado no esquema o espelho que separa o harmônico fundamental do segundo harmônico na saída do laser e nem o controlador do motor de passo.	38
4.2	Medida de Varredura-Z para uma célula com CS_2 cuja a espessura tem $2mm$ usando pulsos de $7ns$	39
4.3	Esquema do experimento de limitação óptica.	40
4.4	Comportamento de $\left(\frac{\Delta T_{p-v}}{I_0}\right) \times I_0$: (1) e (3) Para medidas que apresentem não-linearidades de terceira e quinta ordem. (2) Para medidas que apresentem apenas não-linearidades de terceira ordem.	41
4.5	Curva de Varredura-Z para o vidro BPG com baixa(a) e alta(b) intensidade de luz incidente com seus respectivos ajustes teórico para $S \rightarrow 0$. A intensidade neste caso foi variada entre $0,2 \left(\frac{GW}{cm^2}\right)$ e $0,7 \left(\frac{GW}{cm^2}\right)$	42
4.6	Comportamento de $\left(\frac{\Delta T_{p-v}}{I_0}\right) \times I_0$ para o vidro BPG. O ajuste teórico está dentro de uma barra de erro de 20%.	43
4.7	Espectro de absorção linear para o vidro BPG	44
4.8	Curva de Varredura-Z para o BPG com baixa(a) e alta(b) intensidade de luz incidente para $S = 1$	45
4.9	Comportamento de $\left(\frac{\Delta T_{p-v}}{I_0}\right) \times I_0$ para o BPG.	45
4.10	Espectro de absorção linear das amostras.	46

4.11 Intensidade transmitida pelos vidros <i>BPG</i> e <i>BBPG</i> em função da intensidade incidente com seus respectivos ajustes teórico usando um feixe de excitação em $532nm$	47
4.12 Intensidade transmitida pelos vidros <i>PPB</i> em função da intensidade incidente com seu respectivo ajuste teórico usando um feixe de excitação em $532nm$	47
4.13 Intensidade transmitida pelos vidros <i>BPG</i> , <i>BBPG</i> e <i>PPB</i> em função da intensidade incidente com seus respectivos ajustes teóricos usando um feixe de excitação em $1.064nm$	48
4.14 Tabela dos resultados e parâmetros obtidos para as amostras estudadas. .	49
4.15 Comportamento de limitação óptica para os vidros <i>BPG</i> , <i>BBPG</i> e <i>PPB</i> usando um feixe de excitação em $640nm$	49
4.16 Comportamento de limitação óptica para os vidros <i>PPB</i> usando um feixe de excitação em $640nm$	50

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento dos primeiros lasers, na década de 60, teve início a óptica não-linear [1, 2], cujos efeitos - como geração de segundo harmônicos, absorção multifotônica, dependência do índice de refração com a intensidade da luz, etc. - constituem a base do funcionamento de diversos dispositivos eletrônicos: amplificadores e moduladores ópticos, chaveadores ópticos, memórias e sistemas de armazenamento óptico de informações e mecanismos ópticos de proteção (limitadores ópticos), dentre outros. Há ainda materiais que permitem a construção de memórias ópticas com capacidade de armazenamento e tempos de acesso mais vantajosos comparados com aqueles *não-ópticos*.

O estudo de materiais não-lineares que apresentam propriedades interessantes do ponto de vista das aplicações fotônicas é uma tarefa fundamental para o desenvolvimento da tecnologia. Há ainda que se destacar a importância, do ponto de vista da pesquisa, de estudos sistemáticos, tanto teóricos quanto experimentais, para a compreensão dos diversos mecanismos responsáveis pelas não-linearidades ópticas ou, de forma mais abrangente, da interação da luz com os meios materiais.

Basicamente, todos os materiais apresentam propriedades ópticas não-lineares. A observação destes efeitos varia dependendo da natureza da estrutura eletrônica, atômica e molecular dos contribuintes do meio, da sua simetria e da sua forma geométrica [2].

Nesta tese, trabalhamos com materiais inorgânicos. A não-linearidade destes materiais é normalmente caracterizada através das suas propriedades macroscópicas (susceptibilidades macroscópicas). Dentro da categoria dos materiais inorgânicos podemos citar os materiais vítreos. Estes materiais são muito atrativos para aplicações em dispositivos fotônicos já que alguns tipos, além de possuírem grandes linearidades, apresentam alta durabilidade mecânica e compatibilidade para a fabricação de fibras e guias de onda.

As propriedades ópticas não-lineares desses materiais vítreos podem ser divididas em dois grupos: ressonante e não-ressonante (não-ressonante porque a não-linearidade é produzida pela excitação com lasers cuja frequência na região está abaixo da banda de condução). Os vidros não-lineares possuem uma característica importante por possuírem um alto índice de refração, como os vidros óxidos com metais pesados, vidros calcogenetos e os vidros compostos contendo semicondutores ou aglomerados metálicos.

O objetivo desta tese foi pesquisar diferentes materiais da classe dos metais pesados para aplicações em dispositivos fotônicos, como por exemplo limitadores ópticos e explorando a capacidade destes materiais quanto a absorção de luz em altas intensidades.

Os materiais estudados nesta tese foram os vidros óxidos com metais pesados. Nesses materiais, foram investigados o processo de refração não-linear e absorção não-linear bem como o comportamento de limitador para uma absorção de dois e três fótons e absorção multifotônica.

CAPÍTULO 2

ÓPTICA NÃO-LINEAR

2.1 INTERAÇÃO DA LUZ COM A MATÉRIA

A incidência de luz sobre um material resulta num deslocamento relativo entre cargas positivas e negativas, ou seja, é induzida uma polarização [3]. Como numa onda luminosa os campos elétricos e magnéticos oscilam senoidalmente com frequências entre $10^{13}Hz$ e $10^{17}Hz$, é conveniente modelar a interação da luz com a matéria através de uma polarização que oscila em resposta ao campo elétrico aplicado.

Matematicamente, a relação entre a polarização macroscópica induzida, $P(t)$, e o campo elétrico incidente, $E(t)$, é dada por [2]:

$$P_i(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} R_{ij}(t - \tau) \cdot E_j(\tau) d\tau, \quad (2.1)$$

onde P_i é uma componente da polarização, o tensor $R_{ij}(t - \tau)$ é a função resposta do material e os sub-índices representam os eixos do sistema de coordenadas cartesianas.

Como o campo elétrico $E(t)$ oscila senoidalmente, podemos expressá-lo em termos de uma transformada de Fourier, $E(\omega)$, segundo a relação:

$$E_i(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} E_i(\omega) \cdot \exp(-i\omega t) d\omega. \quad (2.2)$$

Então, substituindo a equação (2.2) em (2.1) obtém-se:

$$P_i(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_{ij}(\omega) \cdot E_j(\omega) \exp(-i\omega t) d\omega, \quad (2.3)$$

com

$$\chi_{ij}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} R_{ij}(\tau) \cdot \exp(-i\omega \tau) d\tau, \quad (2.4)$$

onde o tensor susceptibilidade $\chi_{ij}(\omega)$ é o análogo, no domínio espectral, à função resposta R_{ij} , associada ao domínio temporal. Assim, é possível definir:

$$P_i(\omega) = \chi_{ij}(\omega).E_j(\omega), \quad (2.5)$$

que é uma maneira conveniente de representar a polarização induzida por uma componente espectral da luz incidente. Note-se que, num meio isotrópico, o índice de refração, $n(\omega)$, está associado à susceptibilidade segundo a equação:

$$n(\omega)^2 = \varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi\chi(\omega), \quad (2.6)$$

expressa no sistema eletrostático (esu) e na qual $\varepsilon(\omega)$ representa a permissividade elétrica.

As equações acima são aplicáveis quando os campos que interagem com o meio são relativamente fracos. Mas, à medida que a intensidade de luz incidente é aumentada, a aproximação linear deixa de ser válida e deve-se considerar uma expansão não-linear para $P(\omega)$ da forma:

$$P_i = \chi_{ij}^{(1)} E_j + \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots, \quad (2.7)$$

onde $\chi^{(1)}$ é a susceptibilidade descrita anteriormente, $\chi^{(2)}$ é o tensor que representa a susceptibilidade não-linear de segunda ordem, e os demais tensores $\chi^{(n)}$ são as susceptibilidades de ordem n . Os efeitos não-lineares são geralmente induzidos por lasers capazes de produzir campos intensos que atuam sobre os elétrons opticamente ativos da matéria. Para termos idéia da ordem de grandeza, enquanto os campos atômicos são da ordem de $10^{10}V/cm$, campos de $10^9V/cm$ resultam de intensidades próximas a $1GW/cm^2$, que podem ser obtidas com relativa facilidade no laboratório. Note-se ainda que, cada termo da equação (2.7) é responsável pela geração de luz e as possibilidades são as mais diversas, dependendo das polarizações, intensidades e frequências dos campos incidentes e também das características do meio. Diversos fenômenos são descritos pela equação (2.7), como por exemplo, absorção e a refração linear e não-linear. O principal objetivo deste trabalho é estudar basicamente estes efeitos do ponto de vista de suas propriedades espectrais em vidros óxidos com metais pesados.

2.2 EFEITOS NÃO-LINEARES

Para ilustrarmos alguns possíveis efeitos ópticos não-lineares associados à equação (2.7), é interessante considerar apenas um campo incidente, linearmente polarizado, propagando-se na direção z com um vetor de onda k . Essa onda é representada como sendo:

$$E(\omega) = E(0) \cos(\omega t - kz). \quad (2.8)$$

Substituindo (2.8) em (2.7), desprezando os termos de ordem superior a três e fazendo o uso das relações trigonométricas $\cos^2 \theta = \frac{1}{2}(1 + \cos 2\theta)$ e $\cos^3 \theta = \frac{1}{4}(3 \cos \theta + \cos 3\theta)$, teremos como resultado:

$$P = \chi^{(1)} E(0) \cos(\omega t - kz) + \frac{1}{2} \chi^{(2)} E^2(0) [1 + \cos(2\omega t - 2kz)] + \frac{1}{4} \chi^{(3)} E^3(0) \quad (2.9)$$

$$[3 \cos(\omega t - kz) + \cos(3\omega t - 3kz)].$$

Observa-se nesse exemplo que os termos não-lineares podem introduzir novas frequências na polarização do meio. Isto pode significar que, além da frequência fundamental, ω , será emitida luz com frequência 2ω e 3ω , que são o segundo e o terceiro harmônico associados a $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$, respectivamente. Também será gerada uma polarização estática igual a $(1/2)\chi^{(2)}E^2(0)$, que pode ser entendida como uma retificação óptica. Em geral, a cada componente da polarização temos um efeito diferente que depende, em geral, das características do material e dos campos incidentes.

Uma outra maneira de analisarmos os efeitos não-lineares é reescrevendo a equação (2.7) considerando uma susceptibilidade efetiva χ_{ef} que depende da magnitude do campo elétrico:

$$P = \chi_{ef} \cdot E \quad (2.10)$$

Então, a substituição de χ por χ_{ef} na equação (2.6) indica que podem ocorrer mudanças no índice de refração devido a interação dos campos incidentes no material. Um

exemplo interessante é considerar dois campos incidentes, sendo um deles estático, da forma:

$$E = E(0) + E(\omega) = E(0) + E(0) \cos(\omega t - kz), \quad (2.11)$$

e depois substituí-la na equação (2.7) considerando no desenvolvimento apenas as componentes que oscilam com frequência ω . O resultado será:

$$P(\omega) = \left[\chi^{(1)} + 2\chi^{(2)}E(0) + 3\chi^{(3)}E^2(0) + \frac{3}{4}\chi^{(3)}E^2(0) \right] E(\omega). \quad (2.12)$$

Comparando (2.12) com (2.10), podemos concluir que:

$$\chi_{ef} = \left[\chi^{(1)} + 2\chi^{(2)}E(0) + 3\chi^{(3)}E^2(0) + \frac{3}{4}\chi^{(3)}E^2(0) \right]. \quad (2.13)$$

Se substituirmos agora (2.13) na expressão em (2.6), considerando $\chi_{ef} = \chi$ e $n_0^2 = 1 + 4\pi\chi^{(1)}$, temos como resultado:

$$n(\omega) = n_0(\omega) + n_1E(0) + n_2(0)E^2(0) + n_2(\omega)E^2(0), \quad (2.14)$$

onde foi usada a aproximação $n^2 - n_0^2 \cong 2n_0(n - n_0)$, supondo que a variação no índice de refração seja pequena. Note-se que os termos proporcionais a $E^2(0)$ da equação (2.14) estão associados a efeitos ópticos não-lineares. Na equação (2.14):

$$n_1 = \frac{4\pi\chi^{(2)}}{n_0} \quad (2.15)$$

$$n_2(0) = \frac{6\pi\chi^{(3)}}{n_0} \quad (2.16)$$

$$n_2(\omega) = \frac{3\pi\chi^{(3)}}{2n_0} \quad (2.17)$$

onde os termos que contêm n_1 , $n_2(0)$ e $n_2(\omega)$ representam, respectivamente, o efeito eletroóptico linear, o efeito eletroóptico quadrático e o efeito Kerr óptico. Este último termo é o efeito de terceira ordem que está associado à dependência do índice de refração com a intensidade do campo incidente de frequência ω , o que nos permite aplicações como

o chaveamento óptico da luz, por exemplo. O coeficiente de segunda ordem, n_1 , está associado a aplicações de chaveamento eletroóptico em que um campo elétrico estático induz variação no índice de refração. Numa discussão mais rigorosa, os componentes tensoriais das susceptibilidades devem ser considerados.

Quando campos com frequências diferentes interagem com um meio transparente, o processo não-linear pode ser entendido como uma transferência de energia entre as ondas, mediada pelo material. Os efeitos de segunda ordem representam processos de mistura de três ondas, e os efeitos de terceira ordem, misturas de quatro ondas. É conveniente utilizar notações diferentes para as diversas susceptibilidades, de acordo com os efeitos a elas associados. Por exemplo, no caso da geração de segundo harmônico, a segunda susceptibilidade é representada por $\chi^{(2)}(-2\omega, \omega, \omega)$, que indica uma mistura de três ondas na qual a onda com frequência 2ω é gerada a partir da interação de duas ondas com frequência ω ; o sinal negativo que aparece está associado à conservação do momento linear no processo. Num caso mais geral, $\chi^{(2)}(-\omega_3, \omega_1, \omega_2)$ representa a geração da frequência $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ a partir da interação entre as outras duas, através do meio. Analogamente, $\chi^{(3)}(-\omega_4, \omega_1, \omega_2, \omega_3)$ representa uma mistura de quatro ondas; quando $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \omega$, e $\omega_4 = 3\omega$, significa que o processo representado é a geração de terceiro harmônico e, quando $\omega_1 = -\omega_2 = \omega_3 = \omega$, a susceptibilidade refere-se ao efeito Kerr óptico, ou à mistura degenerada de quatro ondas. Efeitos associados às susceptibilidades de ordem três e cinco, ou seja, $\chi^{(3)}$ e $\chi^{(5)}$, serão objetos de estudo neste trabalho e, os outros foram colocados para o leitor ter uma idéia do significado físico dos termos da equação (2.14). Um estudo mais detalhado deste assunto encontra-se na referência [3].

CAPÍTULO 3

ESPECTROSCOPIA NÃO-LINEAR

3.1 PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO-LINEARES DE MATERIAIS

O desenvolvimento e o uso adequado de certas técnicas experimentais constituem ferramentas fundamentais na Física, de uma maneira geral. Através delas é possível obter informações sobre a estrutura da matéria, testar e aprimorar métodos teóricos, caracterizar materiais e selecionar os mais interessantes para aplicações específicas. No domínio da óptica não-linear, determinadas técnicas estão intimamente relacionadas aos princípios de funcionamento de dispositivos fotônicos.

Existem diversos experimentos a partir dos quais é possível determinar não-linearidades ópticas de moléculas em solução, de cristais, filmes, vidros, etc. A escolha de um dado tipo de experimento depende da propriedade específica que se deseja medir e como está relacionada com as susceptibilidades discutidas no capítulo 2. Neste capítulo, iremos analisar com mais detalhes os termos da expansão para a polarização para destacar certas propriedades físicas de materiais. Particularmente, iremos analisar os efeitos devido a susceptibilidade de terceira e quinta ordens. Como vimos anteriormente, os coeficientes ópticos não-lineares dependem do comprimento de onda de excitação e grandes aumentos em seus valores podem ocorrer devido a ressonâncias de um e dois fótons. Quando se trata de susceptibilidade de terceira ordem, ressonâncias devido a absorção de três fótons também são importantes. Além do comprimento de onda, a duração temporal e a taxa de repetição dos pulsos ópticos de excitação, juntamente com a energia dos pulsos incidentes podem influenciar nas não-linearidades, excitando diferentes mecanismos não-lineares. Por exemplo, no caso de efeitos de terceira ordem, para que as não-linearidades medidas sejam puramente eletrônicas, deve-se evitar efeitos térmicos. Em geral, as medições são

feitas usando um material padrão como referência.

3.2 A TÉCNICA DE VARREDURA-Z

No capítulo 1 descrevemos de forma resumida os efeitos óticos não-lineares usando um modelo semiclássico. Descrevemos como a polarização de um meio responde a um campo elétrico intenso, ou a uma onda ressonante com uma transição do material. Expandindo a susceptibilidade em termos de ordem superior, expressando no tensor χ a dependência com o campo elétrico, esperamos descrever de forma correta a polarização do material em função do campo. Com isso, conseguimos descrever como uma onda eletromagnética atua sobre o material, alterando suas características óticas. Mostraremos neste capítulo como esta alteração das características óticas irá provocar uma alteração na onda propagante.

Entre os efeitos físicos provocados pela mudança do índice de refração do material com a intensidade do campo incidente, temos a automodulação de fase da onda que se propaga no meio. Esta variação de fase da onda mostra claramente como a não-linearidade da polarização, surgida a partir de um campo intenso, acaba por alterar o campo. O resultado é um efeito de auto-ação, onde o campo irá alterar sua propagação pela interação não-linear com o material.

A modulação de fase do campo incidente no regime espacial, dá origem ao efeito conhecido por autofocalização do feixe. Para entendermos este efeito consideramos um feixe incidente sobre uma amostra num modo predominante gaussiano mais intenso no centro, enfraquecendo à medida que nos afastamos do eixo de simetria.

Considerando que esta amostra seja uma lâmina uniforme, esperamos que o feixe de baixa intensidade se propague através da lâmina, emergindo pela outra face sem qualquer distorção em sua fase ou amplitude. No caso de um material cujo o índice de refração sofra um aumento com a intensidade de luz, a mudança do índice de refração provoca um atraso na propagação do centro do feixe, comparado com a periferia do mesmo. Este aumento do caminho ótico para o centro do feixe fará com que ele saia do material com uma distorção de fase semelhante a que ocorreria com uma lente convergente (figura 3.1). É como se o feixe no material se tornasse uma lente convergente, provocando uma

alteração na fase e fazendo com que ele passe a convergir.

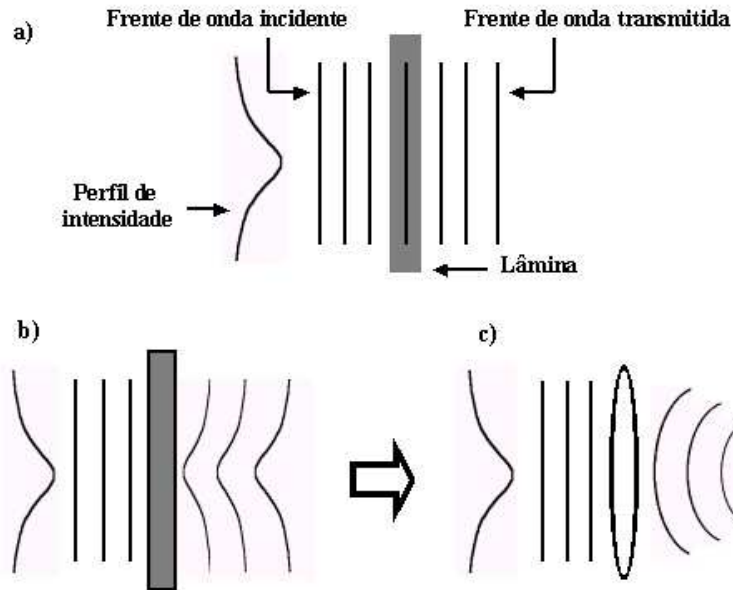


Figura 3.1. Autofocalização de um feixe gaussiano: a) Transmissão de um feixe gaussiano em um material com índice de refração independente da intensidade. b) Transmissão de um feixe gaussiano por um material no qual o índice de refração aumenta com a intensidade. c) O aumento do caminho óptico para o centro do feixe é semelhante ao de uma lente convergente.

O efeito de autofocalização pode ser um fator limitante em sistemas de alta potência, pois o feixe se auto-focalizando origina altas intensidades dentro da amostra, podendo ocasionar sua auto-destruição. Por outro lado, para intensidades adequadas, pode ser possível compensar a divergência do feixe, e este passa a se propagar sem divergir. Este é o caso da geração de sólitons espaciais. Se um material com uma variação positiva do índice de refração atua como uma lente convergente, um material no qual o índice de refração diminui com o aumento da intensidade irá atuar como uma lente divergente.

Considere agora um feixe gaussiano incidindo em um meio que apresenta uma redução do índice de refração com o aumento da intensidade. No centro do feixe, a velocidade de propagação será maior, e ele irá adiantar-se em relação as bordas. Este avanço da frente da onda no centro do feixe será semelhante à ação de uma lente divergente (figura 3.2). Este efeito é conhecido como autodesfocalização. Por outro lado, esse efeito é observado,

por exemplo, em casos onde ocorre o aquecimento local de um material, como uma célula contendo um líquido. Neste caso, a densidade do material no centro do feixe diminuirá e, com isso, o índice de refração sofre alteração.

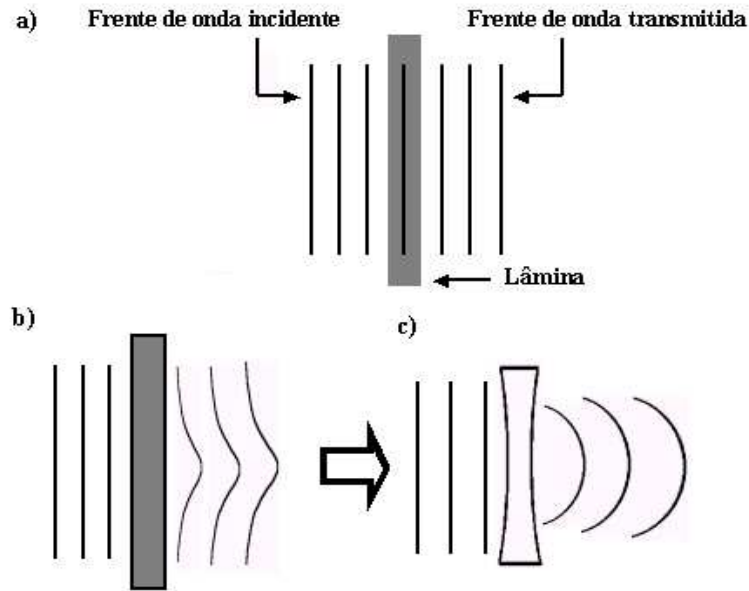


Figura 3.2. Autodesfocalização de um feixe gaussiano: a) Transmissão de um feixe gaussiano em um material com índice de refração independente da intensidade. b) Transmissão de um feixe gaussiano por um material no qual o índice de refração diminui com a intensidade. c) A redução do caminho óptico para o centro do feixe é semelhante ao de uma lente divergente.

Estes efeitos de auto-ação do feixe (autofocalização e autodesfocalização) podem ser empregados para medir a variação do índice de refração do material com a intensidade. Uma técnica foi proposta em 1989 por M. Sheik-Bahae e colaboradores [4] (varredura-Z), com base nestes efeitos é possível medir o índice de refração não-linear e coeficiente de absorção não-linear.

3.3 DESCRIÇÃO TEÓRICA DA TÉCNICA

Na técnica de varredura Z , empregamos um feixe gaussiano gerado por um laser pulsado ou contínuo. Este feixe gaussiano atravessa uma lente, e irá atingir um diâmetro

mínimo no foco da lente. Neste local, a intensidade será máxima, pois toda a potência incidente é concentrada em um disco de raio menor que uma centena de micrômetros, dependendo do valor do comprimento focal da lente. O feixe continuará a se propagar, divergindo a partir deste local de raio mínimo.

Como vimos, ao incidirmos um feixe que tenha um máximo de intensidade no centro sobre uma amostra com uma variação positiva do índice de refração com a intensidade, teremos o efeito de autofocalização. Este efeito será maior quanto maior for a intensidade incidente. A amostra em estudo é deslocada ao longo do eixo focal da lente, como mostra a figura (3.3).

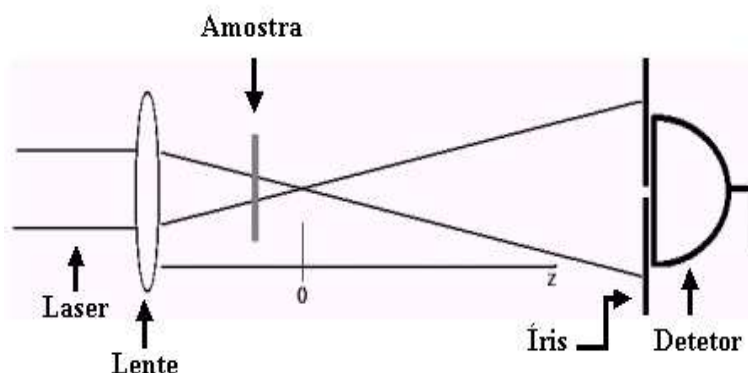


Figura 3.3. Montagem básica da experiência de Varredura Z. O detetor irá medir as variações de fase provocadas pelos efeitos óticos não-lineares da amostra, à medida que ela se desloca ao longo da direção de propagação do feixe (z). A cintura do feixe define a posição $z = 0$.

Analisaremos o sinal medido pelo detetor colocado atrás de uma íris situada a uma distância d do ponto correspondente à cintura mínima do feixe colocando a amostra em diferentes posições ao longo do feixe. Com a amostra colocada entre a o foco e a lente, o efeito de autofocalização será pequeno, pois a intensidade sobre a amostra ainda é pequena. Com isso, o feixe continuará a se propagar sem alterar sua convergência e não esperamos observar alterações na intensidade medida pelo detetor. No entanto, se deslocarmos a amostra, aproximando-a do foco, a autofocalização será mais forte devido ao aumento da intensidade. Com isso, o feixe irá convergir antes da posição na qual a cintura mínima estava anteriormente, causando um aumento na divergência além daquele

ponto. O detetor irá medir uma redução na intensidade total que atravessa a íris (figura 3.4a). Se a amostra for posicionada logo após a cintura mínima, entre esta e a íris, ela irá continuar atuando como uma lente convergente, devido a grande intensidade do feixe. A divergência do feixe a partir da posição de cintura mínima será diminuída devido a autofocalização. Com isso, teremos mais luz sobre a íris, produzindo agora um aumento na intensidade medida pelo detetor (figura 3.4b). Afastando a amostra da posição de cintura mínima, a redução da intensidade sobre a amostra reduzirá o efeito de autofocalização, e novamente o feixe voltará a se propagar sem alterações causadas por efeitos não-lineares.

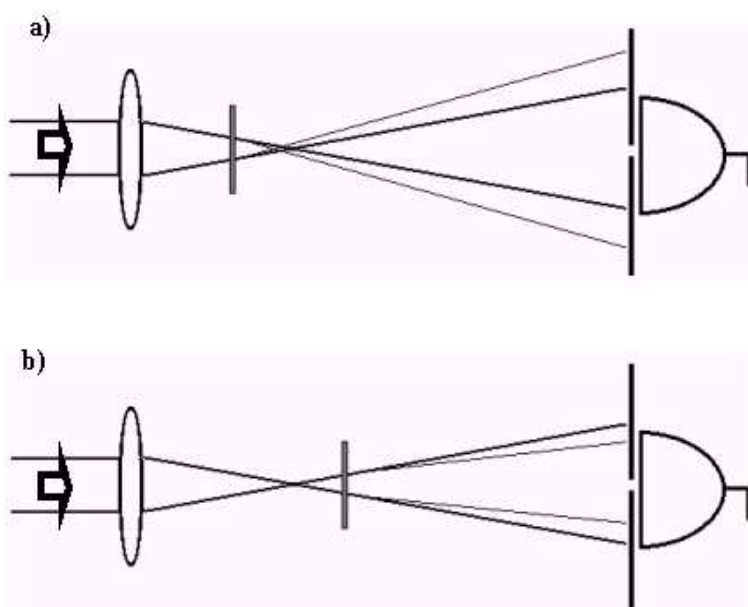


Figura 3.4. A autofocalização do feixe provocada por uma não-linearidade positiva irá provocar uma variação na intensidade medida pelo detetor à medida que a amostra se desloca. a) A convergência do feixe antes da cintura produz uma diminuição na intensidade medida. b) A convergência do feixe depois da cintura produz um aumento na intensidade medida

Se traçarmos uma curva da intensidade medida pelo detetor em função da posição da amostra, iremos observar que a intensidade se reduz à medida que aproximamos a amostra região focal e a afastamos da lente, até atingir um mínimo antes de alcançar o de cintura mínima. Ao ultrapassar o foco, teremos um aumento rápido na intensidade, atingindo um máximo um pouco além. A intensidade volta a cair, atingindo um valor

próximo ao inicial ao nos afastarmos da região de focalização. Este comportamento é visto na figura (3.5) para a curva com linhas tracejadas. Para uma amostra com uma variação negativa do índice refração o comportamento é exatamente o oposto.

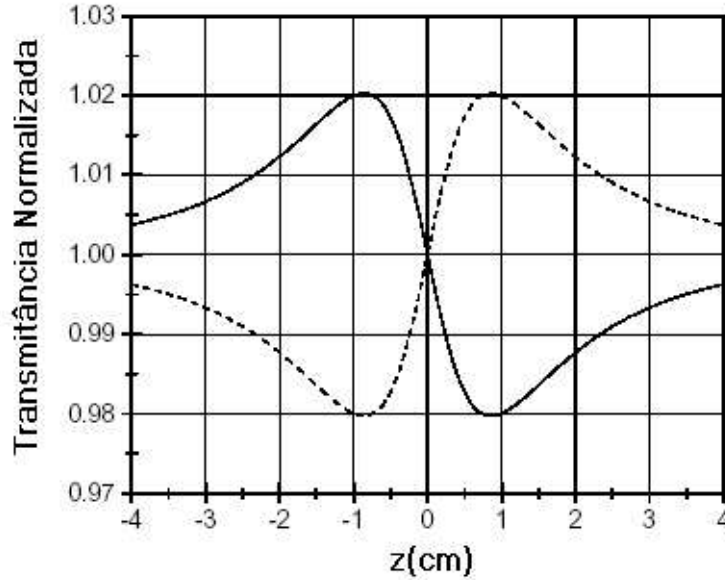


Figura 3.5. Curva teórica para a intensidade medida pelo detetor em função da posição (z) da amostra. A curva com linhas tracejadas é típica para amostras com ($n_2 > 0$) e a curva com linha contínua para amostras com ($n_2 < 0$).

Uma primeira observação desta curva já nos permite determinar se a não-linearidade do índice de refração apresentada pela amostra é positiva ou negativa. Concluimos ainda que o arranjo formado pelo detetor e a íris permite transformar as variações de fase de um feixe gaussiano em variações de intensidade. Isto torna fácil a verificação dos efeitos de automodulação de fase vistos aqui, pois não precisamos realizar uma análise de todo o perfil de intensidade do feixe e cálculos para analisar a propagação deste feixe, se o que queremos é apenas a variação introduzida no centro do feixe. Esta variação de fase pode ser medida por um detetor e uma íris, que irão transformar esta variação em um sinal elétrico. Podemos fazer o tratamento deste sinal e medir por ele a distorção de fase. Assim, a técnica de varredura-Z pode ser usada para medir com precisão a variação do índice de refração.

3.3.1 Não-linearidades ópticas

A descrição anterior permite desenvolver um método para medir o termo não-linear de refração n_2 . Calcularemos a seguir como irá variar o sinal medido pelo detetor na figura (3.3) para o deslocamento de uma amostra ao longo da direção de propagação do feixe (z) devido aos efeitos não-lineares de refração e absorção. Se considerarmos o índice de refração total da amostra n , podemos separá-lo em dois termos. O primeiro envolve a contribuição da parte linear do índice de refração, e o segundo a contribuição do termo não-linear. Para a absorção a idéia é análoga. Assim:

$$n(I) = n_0 + \Delta n(I) = n_0 + n_2 I, \quad (3.1)$$

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \alpha_2 I, \quad (3.2)$$

com n_0 é o termo linear da refração, e n_2 é o termo não linear na equação (2.1); α_0 é o coeficiente de absorção linear, e α_2 é o coeficiente de absorção não-linear em (2.2). I corresponde à intensidade do feixe em um dado ponto da amostra e, como veremos, esta intensidade será uma função da posição da amostra no feixe gaussiano. A intensidade do feixe gaussiano apresenta uma dependência com a posição ao longo do feixe z e com a distância radial r em relação ao eixo de simetria.

Se o feixe incidente for gaussiano o campo elétrico $E(r, z)$ do feixe pode ser expresso por:

$$E(r, z, t) = E_0(t) \frac{w_0}{w(z)} \exp \left[-\frac{r^2}{w^2(z)} - \frac{ikr^2}{2R(z)} - i\Phi(z, t) \right], \quad (3.3)$$

com

$$w^2(z) = w_0^2 \left[1 + \left(\frac{z}{z_0} \right)^2 \right], \quad (3.4)$$

$$R(z) = z \left[1 + \left(\frac{z_0}{z} \right)^2 \right], \quad (3.5)$$

$$z_0 = \frac{k\omega_0^2}{2}, \quad (3.6)$$

sendo $w(z)$ a distância na qual a intensidade do feixe cai por um fator $\frac{1}{e}$, comparada com o valor da intensidade no centro $r = 0$, e w_0 é a cintura mínima. O raio de curvatura da frente de onda na posição z é dado por $R(z)$; z_0 é o comprimento de difração, ou parâmetro confocal de feixe ou ainda comprimento de Rayleigh; k é o vetor de onda e $\Phi(z, t)$ representa a fase longitudinal.

Na figura (3.6), a seguir, estão representados alguns dos parâmetros do feixe gaussiano. É mostrado um corte no plano xz e podemos ver duas hipérboles que correspondem à direção de propagação dos raios luminosos niais externos. De fato, o feixe apresenta simetria cilíndrica em torno do eixo z de tal forma que, no plano xy , o padrão de intensidade detectado é circular.

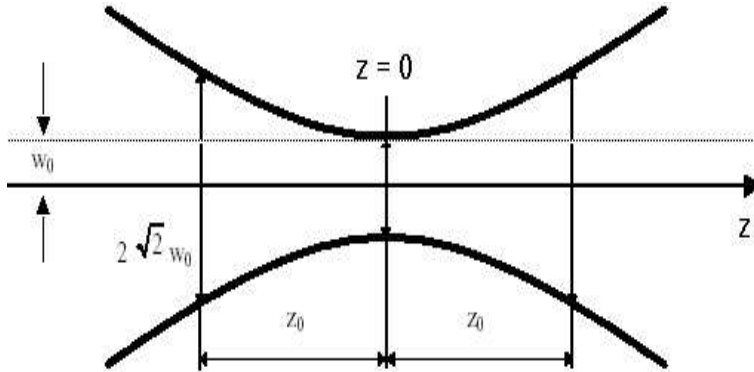


Figura 3.6. Representação esquemática de um feixe gaussiano, com cintura mínima w_0 e parâmetro confocal z_0 , que se propaga na direção z . As hipérboles, acima e abaixo do eixo z , representam a direção de propagação do feixe, que apresenta simetria cilíndrica

É importante notar que a equação (3.3) também é válida para representar um feixe gaussiano após passar por uma lente, cujo efeito é, basicamente, modificar $w(z)$, z_0 e $R(z)$, dependendo de sua distância focal [3].

Da equação (3.3), podemos calcular ainda a intensidade do feixe, a partir do quadrado do módulo do campo. Esta intensidade será dada por

$$I(z, r, t) = I_0(t) \frac{w_0^2}{w^2(z)} \exp \left[\frac{-2r^2}{w^2(z)} \right]. \quad (3.7)$$

Note-se que I_0 corresponde à intensidade máxima, a qual ocorre no centro do feixe ($r = 0, z = 0$). Iremos considerar uma amostra de espessura L pequena, de modo que a variação do raio (w) do feixe quando este se propaga no interior da amostra possa ser desprezada. Isto é válido quando $L < z_0$.

Com estas considerações, podemos calcular a propagação do feixe gaussiano no interior de uma amostra com um termo não-linear no índice de refração. Por outro lado, devemos supor que as variações na amplitude do campo sejam pequenas em distâncias da ordem do comprimento de onda, e então escrever a variação de fase sofrida pelo campo, de acordo com a equação (3.1), como:

$$\frac{d\Phi(z\prime, t)}{dz\prime} = \Delta n(I)k, \quad (3.8)$$

e para a variação da intensidade no interior da amostra por

$$\frac{dI(z\prime)}{dz\prime} = -\alpha(I)I(z\prime), \quad (3.9)$$

onde α é o coeficiente de absorção linear do material e $z\prime$ é a coordenada no interior da amostra, que não deve ser confundida com a posição da amostra z . Vemos que uma variação positiva do índice de refração irá introduzir um atraso de fase, enquanto que uma variação negativa de n irá introduzir um adiantamento de fase.

A integração da equação (3.9) implica que a intensidade $I(z\prime)$ no interior da amostra é dada por:

$$I(z\prime) = \frac{I_i \exp(-\alpha_0 z\prime)}{1 + \alpha_2 I_i L_{ef}(z\prime)}, \quad (3.10)$$

onde I_0 representa a intensidade incidente na amostra ($z\prime = 0$) e o comprimento efetivo L_{ef} da amostra leva em conta a variação da intensidade no interior do material:

$$L_{ef}(z\prime) = \frac{1 - \exp(-\alpha_0 z\prime)}{\alpha_0}. \quad (3.11)$$

Note-se que a intensidade I_0 deve levar em conta a perda por reflexão na primeira face da amostra e na segunda face para a intensidade transmitida.

Substituindo $\Delta n = n_2 I(z')$, com $I(z')$ dado pela equação (3.10), na equação (3.8) e integrando no intervalo $0 < z' < L$, obtém-se a variação da fase do feixe, após interagir com a amostra:

$$\Delta\Phi = \frac{kn_2}{\alpha_2} \ln [1 + \alpha_2 I_i L_{ef}], \quad (3.12)$$

onde $L_{ef} = L_{ef}(z' = L)$.

Suponha que a amostra esteja na região do parâmetro confocal. Então, o campo incidente E_i é dado por:

$$E_i(z \approx 0, r, t) = E_0(t) \exp \left[\frac{-2r^2}{w^2(z)} \right], \quad (3.13)$$

que após se propagar na amostra assume a forma:

$$E_t(z, r, t) = \frac{E_i(z, r, t)}{\sqrt{1 + \alpha_2 I_i L_{ef}}} \exp \left[\frac{-\alpha_0 L}{2} + i\Delta\Phi(z, r, t) \right], \quad (3.14)$$

onde $\Delta\Phi$ é dado pela equação (3.12).

Para encontrarmos a intensidade no interior da amostra, consideramos ser válida a aproximação $\alpha_2 I \ll \alpha_0$, correspondente à uma pequena variação do coeficiente de absorção provocada pela intensidade incidente. O sinal medido pelo detetor será proporcional à intensidade transmitida pela amostra. Ao fazermos uma medida de Varredura Z teremos, neste caso, a integração da intensidade transmitida pela amostra. Este sinal, normalizado pela parte linear, tem como resultado:

$$T(z) = \frac{4\pi \int_0^\infty I_t(z') \rho d\rho}{4\pi \exp(-\alpha_0 L) \int_0^\infty I_0(z') \rho d\rho}, \quad (3.15)$$

ou ainda

$$T(z) = \frac{\ln [1 + f_0(z)]}{f_0(z)}, \quad (3.16)$$

onde

$$f_0(z) = \frac{\alpha_2 I_0 L_{ef}}{1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2}. \quad (3.17)$$

Para variações pequenas no coeficiente de absorção da amostra, a transmitância normalizada (equação 3.16) pode ser reduzida a uma expansão em primeira ordem cujo resultado é:

$$T(z) = 1 - \frac{1}{2} \frac{\alpha_2 I_0 L_{ef}}{1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2}. \quad (3.18)$$

Concluimos portanto que a Varredura Z permite medir de forma simples a absorção não-linear de uma amostra, se conhecermos os parâmetros do feixe (potência P , parâmetro confocal (z_0) e os parâmetros lineares da amostra (índice de refração n_0 , coeficiente de absorção linear α_0 e espessura L)). Como tais valores podem ser obtidos com grande precisão, nosso limite de resolução para uma medida de α_2 depende principalmente da resolução em uma medida de intensidade pelo detetor.

Voltando a equação (3.14) e, supondo que os efeitos de absorção não-linear sejam desprezíveis, ou seja, $\alpha_2 I \ll \alpha_0$, então, podemos escrevê-la na forma:

$$E_t(z, r, t) = E_i(z, r, t) \exp \left[\frac{-\alpha_0 L}{2} + i \Delta \phi(z, r, t) \right], \quad (3.19)$$

que é o campo na saída da amostra cuja variação de fase, considerando a intensidade incidente dada pela equação (3.7), é dada por:

$$\Delta \phi(z, r, t) = \Delta \phi_0(z, t) \exp \left[\frac{-2r^2}{w^2(z)} \right], \quad (3.20)$$

com

$$\Delta \phi_0(z, t) = \frac{-\Delta \Phi_0(t)}{1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2}, \quad (3.21)$$

e

$$\Delta \Phi_0(t) = k n_2 I_0(t) L_{ef} = k \Delta n_0 L_{ef}, \quad (3.22)$$

sendo $I_0(t)$ a intensidade incidente quando a amostra está no foco.

Para calcular o campo que atinge a abertura (íris) defronte ao detetor, é possível utilizar o método da decomposição gaussiana [5], que consiste em expandir a variação de fase não-linear da equação (3.19) em série de Taylor como:

$$\exp[i\Delta\Phi(z, r, t)] = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\Phi(z, t)]^m}{m!} \exp\left[-\frac{2mr^2}{w^2(z)}\right], \quad (3.23)$$

e, como E_i é dado pela equação (3.13), então:

$$E_t(z, r, t) = E_0(t) \exp\left(\frac{-\alpha_0 L}{2}\right) \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\phi_0]^m}{m!} \cdot \exp\left[-\frac{r^2}{w_{m0}^2(z)}\right], \quad (3.24)$$

onde

$$w_{m0}^2(z) = \frac{w^2(z)}{2m+1}. \quad (3.25)$$

De acordo com a equação (3.24) o campo elétrico que sai da amostra pode ser entendido como uma soma infinita de feixes gaussianos, cujas cinturas são decrescentes, dadas por (3.25). Com isso, basta considerar a propagação de cada um destes feixes gaussianos, desde à amostra até a abertura defronte ao detetor, e somá-los novamente, a fim de reconstruir o campo total.

Fisicamente, o efeito da propagação de um feixe gaussiano consiste na alteração, à medida que a frente de onda se desloca, da sua cintura (w) e do seu raio de curvatura (R). Um formalismo adequado para descrever este processo consiste em definir um parâmetro (q) dado por:

$$\frac{1}{q(z)} = \frac{1}{R(z)} - \frac{i\lambda}{\pi w^2(z)}. \quad (3.26)$$

É possível demonstrar que o parâmetro (q) evolui de acordo com a matriz $ABCD$ associada à propagação [3]. Para o caso específico da propagação de um feixe gaussiano que compõe a equação (3.24), a equação (3.26) nos fornece:

$$\frac{1}{q_0} = \frac{1}{R} - \frac{2i}{kw_{m0}^2}, \quad (3.27)$$

e

$$\frac{1}{q_a} = \frac{1}{R_m} - \frac{2i}{kw_m^2}, \quad (3.28)$$

onde q_0 , R e w_{m0} estão associados ao feixe que deixa a amostra e, q_a , R_m e w_m ao feixe que atinge a abertura defronte ao detetor, situado a uma distância d . De acordo com o formalismo da matriz $ABCD$ para a propagação livre deste feixe, vale a seguinte relação [3]:

$$q_a = q_0 + d, \quad (3.29)$$

onde (d) é a distância de propagação no espaço livre da amostra até a abertura da íris.

Desta forma, as componentes do campo continuarão sendo gaussianas e continuará sendo possível representá-las por uma equação semelhante à equação (3.3). Contudo, o campo total, E_a , que atinge a abertura é dado por:

$$E_a(z, r, t) = E_0(t) \exp\left(\frac{-\alpha_0 L}{2}\right) \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\phi_0(z, t)]^m}{m!} \frac{w_{m0}}{w_m} \cdot \exp\left[-\frac{r^2}{w_m^2} + i\left(\Theta_m - \frac{kr^2}{2R_m}\right)\right], \quad (3.30)$$

onde R_m e w_m são obtidos substituindo as equações (3.27) e (3.28) em (3.29). O resultado será:

$$w_m^2 = w_{m0}^2 \left(g^2 + \frac{d^2}{d_m^2}\right), \quad (3.31)$$

$$R_m = d \left(1 - \frac{g}{g^2 + \frac{d^2}{d_m^2}}\right)^{-1}, \quad (3.32)$$

$$d_m = \frac{kw_{m0}^2}{2}, \quad (3.33)$$

$$g = 1 + \frac{d}{R(z)}, \quad (3.34)$$

e

$$\Theta_m = \tan^{-1} \left(\frac{gd}{d_m} \right), \quad (3.35)$$

com (Θ_m) sendo uma medida do espalhamento angular do feixe nas proximidades do detetor.

No entanto, para a potência que chega no detetor, usaremos o fato de que existe uma íris com uma abertura pequena [5]. Com isso, a luz transmitida através da abertura pode ser expressa através da seguinte equação:

$$T(z, \Delta\Phi_0) = \frac{|E_a(z, r=0, \Delta\phi_0)|^2}{|E_a(z, r=0, \Delta\phi_0=0)|^2}, \quad (3.36)$$

onde foi considerado apenas o campo no centro da íris, em $r=0$. A interpretação física da equação (3.36) é evidente, uma vez que relaciona a transmissão T à razão entre o campo que teve sua fase modificada pelo meio e o campo que chegaria ao detetor sem interagir com a amostra.

Supondo, agora, que a variação de fase $\Delta\phi_0$ seja pequena o suficiente para que apenas os dois primeiros termos da equação (3.30) sejam levados em conta, temos:

$$E_a(z, r=0, \Delta\phi_0=0) = E_0 \exp \left(\frac{-\alpha_0 L}{2} \right) \cdot \frac{w_{00}}{w_0} \exp(i\Theta_0), \quad (3.37)$$

e

$$E_a(z, r=0, \Delta\phi_0) = E_0 \exp \left(\frac{-\alpha_0 L}{2} \right) \left[\frac{w_{00}}{w_0} \exp(i\Theta_0) + i\Delta\phi_0 \frac{w_{10}}{w_1} \exp(i\Theta_1) \right], \quad (3.38)$$

com w_0 , w_{00} , Θ_0 e Θ_1 dados pelas equações (3.31) e (3.35). Após a substituição destes valores e algumas manipulações algébricas, obtém-se a seguinte expressão para $T(z, \Delta\Phi_0)$:

$$T(z, \Delta\Phi_0) = \frac{\left| \left(g - \frac{id}{d_0} \right)^{-1} + i\Delta\Phi_0 \left(g - \frac{id}{d_1} \right)^{-1} \right|^2}{\left| \left(g - \frac{id}{d_0} \right)^{-1} \right|^2}. \quad (3.39)$$

Para resolver a equação (3.39) é útil considerar a aproximação do campo distante $d \gg z_0$ e promover uma mudança de variáveis:

$$x = \frac{z}{z_0}. \quad (3.40)$$

É também conveniente usar a equação (3.21), que relaciona $\Delta\phi_0(z, t)$ com $\Delta\Phi_0(t)$. Desta forma, após algumas manipulações algébricas, obtemos:

$$T(x) = 1 + \frac{4\Delta\Phi_0 x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)}, \quad (3.41)$$

que é a equação para a transmitância normalizada usada para os ajustes experimentais de varredura-Z onde consideramos apenas a não-linearidade cúbica na descrição do método. Como $\Delta\Phi_0 = kn_2 I_0 L_{ef}$, fica evidente, pela equação (3.41), que o meio não-linear, ao modificar a fase do feixe incidente, produz variações na transmitância da luz no campo distante, que podem ser medidas com o auxílio de uma íris, colocada defronte ao detetor.

As posições do pico e do vale da curva de varredura-Z podem ser obtidas derivando a equação (3.41) em relação a x , para encontrar os máximos e mínimos da função. Desta forma, obtém-se os valores de $x_{p,v}$, no pico e no vale, que são simétricos em relação a posição $z = 0$:

$$x_{p,v} = \pm 0,858, \quad (3.42)$$

e a separação entre pico e vale, $\Delta Z_{p-v} \cong 1,7z_0$, é dada por:

$$\Delta Z_{p-v} \cong 1,7z_0, \quad (3.43)$$

onde z_0 é o parâmetro confocal do feixe, que pode ser obtido da curva de varredura-Z, usando (3.41).

A substituição da equação (3.42) em (3.41), permite-nos obter a variação da transmissão, ΔT entre o pico e o vale:

$$T(x) = 1 + \frac{8|x_{p,v}|}{(x_{p,v}^2 + 9)(x_{p,v}^2 + 1)}\Delta\Phi_0, \quad (3.44)$$

ou ainda

$$\Delta T_{p-v} \cong 0,406 |\Delta \phi_0|. \quad (3.45)$$

A abertura defronte ao detetor será representada matematicamente por:

$$S = 1 - \exp\left(-\frac{2r_a^2}{w_a^2}\right), \quad (3.46)$$

onde r_a é o raio de abertura da íris e w_a é a cintura do feixe sobre a íris.

Logo, medidas de transmissão normalizada com $S = 1$ permitem determinar o valor do coeficiente de absorção não-linear, α_2 , e de maneira análoga, medidas com $S \rightarrow 0$ permitem determinar n_2 .

Note-se que a equação (3.45) está relacionada com a fase não-linear. Portanto, a partir de uma varredura Z , podemos encontrar o sinal e a magnitude da parte real da não-linearidade, n_2 .

Todo o procedimento feito para encontrarmos a equação para a transmitância normalizada para não-linearidades cúbicas, pode ser feito de maneira similar para o tratamento de não-linearidades de ordem superior. Indiferente da ordem da não-linearidade, o mesmo carater qualitativo é esperado na análise de varredura- Z para este caso. Em particular, examinaremos não-linearidades de ordem cinco [3], que por sua vez, podem ser representadas por uma variação no índice de refração não-linear por:

$$\Delta n = n_4 I^2. \quad (3.47)$$

Para o efeito de ordem cinco, consideraremos novamente uma amostra de espessura pequena e o uso de um feixe gaussiano. Neste procedimento, tomaremos os dois primeiros termos da soma em (3.30), só que agora para $m = 0$ e $m = 2$ em vez de $m = 0$ e $m = 1$ para ordem três. Neste caso, para uma abertura pequena na frente do detetor, a separação entre pico e vale é dada por:

$$\Delta Z_{p-v} \cong 1,2z_0. \quad (3.48)$$

Para uma abertura pequena ($S \rightarrow 0$), os cálculos mostram também que

$$\Delta T_{p-v} \cong 0,21 |\Delta \Phi_0|, \quad (3.49)$$

sendo a fase não-linear dada por:

$$\Delta \Phi_0(t) = kn_4 I_0^2(t) \left[\frac{1 - \exp(-2\alpha L)}{2\alpha} \right]. \quad (3.50)$$

Cálculos mostram também que a dependência do tamanho da abertura em (3.49) pode ser aproximada multiplicando o lado direito por $(1 - S)^{0,25}$, como foi feito para terceira ordem.

Quando a refração não-linear é causada por ambas não-linearidades de ordem três e ordem cinco, podemos considerar que [6]:

$$\Delta T_{p-v} \cong \Delta T_{p-v}^{(3)} + \Delta T_{p-v}^{(5)}, \quad (3.51)$$

ou ainda

$$\Delta T_{p-v} \cong 0,406kn_2 I_0 + 0,21kn_4 I_0^2 \left[\frac{1 - \exp(-2\alpha_0 L)}{2\alpha_0} \right]. \quad (3.52)$$

Por outro lado, quando incluímos a não-linearidade de ordem cinco para absorção, não encontramos uma solução exata embora exista uma solução aproximada [7]. Uma rápida ilustração de como seria esta solução, é admitir que a intensidade óptica I satisfaz a equação:

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha_0 I - \alpha_2 I^2 - \alpha_4 I^3. \quad (3.53)$$

Nesta equação, levamos em conta mais um ordem na equação (3.2). Nesta ordem, seria: o coeficiente de absorção linear α_0 (cm^{-1}), o coeficiente de absorção de dois fótons α_2 ($\frac{cm}{GW}$) e o coeficiente de absorção de três fótons α_4 ($\frac{cm^3}{GW^2}$).

A solução aproximada de (3.53) é dada por:

$$I(z) = \frac{I_0 \exp(-\alpha z)}{1 + I_0 \left(\frac{\alpha_2}{\alpha_0} - \frac{\alpha_4}{\alpha_2} \right) [1 - \exp(-\alpha_0 z)] + \frac{\alpha_4(\alpha_0 + \alpha_2 I_0)}{\alpha_2^2} \log \left[1 + \frac{\alpha_2 I_0}{\alpha_0} [1 - \exp(-\alpha_0 z)] \right]}. \quad (3.54)$$

Note-se que, quando (α_4) é zero, a solução em (3.54) torna-se a solução exata para a equação (3.53), que é dada em (3.10):

$$I(L) = \frac{I_0 \exp(-\alpha_0 L)}{1 + (\alpha_2)_{ef} I_0 L_{ef}}, \quad (3.55)$$

onde $(\alpha_2)_{ef}$ é dado por:

$$(\alpha_2)_{ef} = \alpha_2 - \frac{\alpha_0 \alpha_4}{\alpha_2} + \frac{\alpha_4 (\alpha_0 + \alpha_2 I_0)}{\alpha_2^2 I_0 L_{ef}} \log [1 + \alpha_2 I_0 L_{ef}]. \quad (3.56)$$

Mas, da equação (3.55), a transmissão é dada por [5]:

$$T = \frac{I(L)}{I_0} = \frac{\exp(-\alpha_0 L)}{1 + (\alpha_2)_{ef} I_0 L_{ef}}. \quad (3.57)$$

Esta transmissão, pode ser tratada como:

$$T = T_0 + \Delta T_{NL}, \quad (3.58)$$

onde T_0 é a transmissão quando supomos uma intensidade incidente na amostra pequena o suficiente para que contribuições não-lineares não estejam presentes e ΔT_{NL} é a transmissão quando a amostra está na região do parâmetro confocal. Portanto, quando $I_0 \rightarrow 0$, temos:

$$T_0 = I(I_0 \rightarrow 0) = \exp(-\alpha_0 L), \quad (3.59)$$

o que possibilita escrever a transmissão na forma:

$$T = \frac{T_0}{1 + (\alpha_2)_{ef} I_0 L_{ef}}, \quad (3.60)$$

ou ainda:

$$T = \frac{T_0}{1 + \Delta T_{NL}}. \quad (3.61)$$

Mas, se usarmos as mesmas considerações que fizemos para chegar na equação (3.37), ou seja, $I_0 (\alpha_2)_{ef} L_{ef} \ll 1$, temos:

$$T \simeq T_0 (1 - \Delta T_{NL}). \quad (3.62)$$

Comparando este resultado com (3.58) podemos escrever:

$$\Delta T_{NL} = -T_0 I_0 (\alpha_2)_{ef} L_{ef}. \quad (3.63)$$

Para chegarmos a equação (3.63), ignoramos os efeitos temporais e transversais no processo, e supusemos um feixe "Top Hat". Normalizando a equação (3.63), ou seja, considerando $T_0 = 1$, teremos a expressão final para o tratamento da absorção não-linear levando em conta o coeficiente de absorção de três fótons:

$$\Delta T_{NL} = -I_0 (\alpha_2)_{ef} L_{ef}. \quad (3.64)$$

3.4 DETALHES DA VARREDURA Z

No experimento de varredura-Z, há casos em que o efeito de absorção não-linear se manifesta tornando assimétrica a curva de varredura Z com $S \rightarrow 0$, aumentando o vale e diminuindo o pico, por exemplo. Para contornarmos este problema, basta dividir a curva obtida com $S \rightarrow 0$ pela curva obtida para $S \rightarrow 1$ e, a partir do gráfico resultante, simétrico, determinar n_2 pelo método já conhecido [5]. Uma maneira de otimizar o experimento é utilizar um divisor de feixe para que a luz que atravessa amostra seja conduzida a dois detetores diferentes, sendo um deles com íris aberta e o outro com íris fechada [8]. Desta forma, é possível obter n_2 e α_2 simultaneamente, fazendo apenas uma varredura.

Apesar da aparente simplicidade experimental, alguns cuidados devem ser tomados para garantir medidas confiáveis. Existem diversos fatores que podem prejudicar a análise dos dados, como por exemplo: (1) O uso de um feixe cuja forma espacial seja muito diferente de um perfil gaussiano; (2) flutuações na potência do laser; (3) espessura da amostra fora da aproximação da amostra delgada; (4) mau alinhamento da íris usada defronte ao detetor; (5) potência do laser muito alta, fora do limite em que as aproximações teóricas

foram formuladas; (6) temperatura do laboratório muito alta, o que pode prejudicar o funcionamento dos aparelhos e (8) uso de um laser com características temporais (tempo de duração do pulso e frequência de repetição) inadequados.

Uma maneira de superar algumas dessas limitações citadas, consiste em comparar diretamente o valor de ΔT_{p-v} do material cujo valor de n_2 se deseja medir com o valor de ΔT_{p-v} para um material padrão.

No caso de experimentos feitos com pulsos de ns , o CS_2 é um padrão muito utilizado como referência, apresentando um índice de refração não-linear $n_2^{(CS_2)} = (3,1 \pm 0,5) \times 10^{-14} \left(\frac{cm^2}{W} \right)$. Este valor é livre de dispersão para uma região que se estende do visível até o infravermelho, o que faz com que o CS_2 seja um bom material para ser usado como referência.

3.5 LIMITAÇÃO ÓPTICA

3.5.1 Absorção não-linear

Como vimos, a intensa radiação monocromática de um *laser* pode induzir grandes variações as propriedades ópticas de um material. A absorção não-linear pode ser avaliada através da variação na transmitância em função da intensidade incidente na amostra. Para intensidades suficientemente altas, a probabilidade do material absorver mais de um fóton pode ser fortemente aumentada. Estes fenômenos são manifestados opticamente através de uma absorção saturada ou por uma absorção reversa [10].

3.5.2 Absorção de dois fótons

Sistemas atômicos ou moleculares podem interagir com os campos ópticos de duas formas: através de processos dissipativos ou processos paramétricos. Nos processos paramétricos, a energia e o momento são trocados entre os diferentes modos do campo óptico sendo que a energia não fica dissipada no sistema. Por outro lado, processos dissipativos trocam energia entre o sistema e os campos ópticos através de absorção e emissão.

Desta forma, um processo de absorção multifotônica, e em particular, um processo de absorção de dois fótons, é portanto um processo não-linear dissipativo. Devemos lembrar que a parte imaginária da susceptibilidade corresponde à transferência de energia do campo para o meio. A troca de energia entre o feixe de luz e o meio, por unidade de tempo e volume é dada por:

$$\frac{dW}{dt} = \langle \vec{E} \cdot \frac{d}{dt} \vec{P} \rangle \quad (3.65)$$

onde $\vec{E}$ é o vetor campo elétrico e $\vec{P}$ é o vetor de polarização, e os parênteses $\langle \rangle$ indicam a média temporal calculada sobre vários ciclos do campo.

Considerando apenas processos dissipativos na equação (2.7), podemos dizer que termo envolvendo $\chi^{(1)}$, descreve a absorção linear. Portanto, a absorção não-linear de mais baixa ordem para meios centro-simétricos será descrita pela parte imaginária de $\chi^{(3)}$, e corresponde ao processo de absorção de dois fótons. Para ondas monocromáticas com amplitude E e magnitude de polarização P , podemos re-escrever a equação (3.67) como:

$$\frac{dW}{dt} = \frac{1}{2} \omega \text{Im} \left(\vec{E} \cdot \vec{P} \right). \quad (3.66)$$

Considerando uma absorção degenerada de dois fótons (os campos interagentes possuem a mesma frequência), a polarização relevante contém $\chi^{(3)}(-\omega; -\omega, \omega, \omega)$, como vimos no capítulo (2) e é dada por:

$$\frac{1}{2} P \exp(i\omega t) = \frac{1}{8} \chi^{(3)}(-\omega; -\omega, \omega, \omega) E E E^* \exp(i\omega t). \quad (3.67)$$

Usando as equações (3.66) e (3.67), a taxa de energia absorvida num processo de dois fótons é dada por:

$$\frac{dW}{dt} = \frac{8\pi^2 \omega I^2}{n^2 c^2} \text{Im} \left(\chi^{(3)} \right). \quad (3.68)$$

Nesta equação, a intensidade de luz é definida como $I = \frac{E E^* n c}{8\pi}$. Note-se que a taxa de absorção da energia é dependente do quadrado da intensidade do laser, enquanto que para

uma absorção linear (de um fóton) ela é linearmente dependente. É comum expressar a absorção de dois fótons em termos da seção de choque de absorção de dois fótons σ_2 :

$$\frac{dn_P}{dt} = \sigma_2 N F^2, \quad (3.69)$$

onde $\frac{dn_P}{dt}$ é o número de fótons absorvidos por unidade de tempo, N é o número de átomos ou moléculas por unidade de volume que participam no processo e, $F = \frac{I}{h\nu}$ é o fluxo de fótons. Como $\frac{dW}{dt} = \left(\frac{dn_P}{dt}\right) h\nu$ e usando as equações (3.68) e (3.69), teremos a expressão:

$$\sigma_2 = \frac{8\pi^2 \hbar \omega^2}{n^2 c^2 N} \text{Im}(\chi^{(3)}). \quad (3.70)$$

Para determinarmos experimentalmente a seção de choque de absorção de dois fótons, é conveniente expressarmos essa grandeza em termos da variação da intensidade do laser incidente. Veremos a seguir como isso é feito.

A absorção não-linear neste caso é proporcional ao quadrado da intensidade instantânea. A equação diferencial que descreve as perdas ópticas é dada, de acordo com a equação (3.53), por:

$$\frac{dI}{dz} = -(\alpha_0 + \alpha_2 I) I, \quad (3.71)$$

o qual está relacionado com a parte imaginária da susceptibilidade de terceira ordem. Resolvendo a equação diferencial teremos:

$$I(z) = \frac{I_0 \alpha_0 \exp(-\alpha_0 z)}{\alpha_0 + \alpha_2 I_0 [1 - \exp(-\alpha_0 z)]}. \quad (3.72)$$

Considerando a refletividade na superfície, a transmitância de uma amostra de comprimento L , tem a forma:

$$T = \frac{I(L)}{I_0} = \frac{(1 - R)^2 \alpha_0 \exp(-\alpha_0 z)}{\alpha_0 + \alpha_2 (1 - R) I_0 [1 - \exp(-\alpha_0 z)]}. \quad (3.73)$$

A equação (3.73) expressa a transmitância do material para o caso quando α_2 é diferente de zero. O parâmetro R é o coeficiente de Fresnel na interface do material com o ar.

3.5.3 Absorção de três fótons

Assim como a seção de choque de absorção de dois fótons é proporcional a $Im(\chi^{(3)})$, a seção de choque de absorção de três fótons será proporcional a $Im(\chi^{(5)})$. A análise para o caso da absorção de três fótons é uma extensão do estudo feito para o caso da absorção de dois fótons. Se incluirmos o termo de absorção de três fótons, teremos a equação (3.53):

$$\frac{dI}{dz} = -(\alpha_0 + \alpha_2 I + \alpha_3 I^2) I. \quad (3.74)$$

O fenômeno de absorção de três fótons é um processo não-linear de quinta ordem, onde α_3 é o coeficiente de absorção de três fótons e está relacionado a $Im(\chi^{(5)})$. Supondo que $(\alpha_0 \sim 0)$ e $(\alpha_2 \sim 0)$, e considerando um laser de perfil retangular, tanto espacial quanto temporal, teremos a seguinte solução para uma amostra de comprimento L :

$$I(L) = \frac{I_0}{\sqrt{1 + 2\alpha_3 L I_0^2}}, \quad (3.75)$$

e a transmitância por:

$$T = \frac{(1 - R)^2}{\sqrt{1 + 2\alpha_3 (1 - R)^2 L I_0^2}}. \quad (3.76)$$

A seção de choque de três fótons σ_3 está relacionada com α_3 e com a densidade de átomos ou moléculas do meio ($N_0(cm)^{-3}$) por:

$$(h\nu)^2 \alpha_3 = \sigma_3 N_0. \quad (3.77)$$

Neste caso, σ_3 é dado em unidades de $(cm^6 s^2)$.

3.5.4 Absorção multifotônica

Os resultados anteriores podem ser estendidos para um número arbitrário de fótons de um único ou vários feixes de excitação. Generalizando, a absorção de $(n + 1)$ fótons a partir de um único feixe de excitação é dada por [2]:

$$\frac{dI}{dz} = -(\alpha_0 + \alpha_{(n+1)} I^n) I, \quad (3.78)$$

onde $\alpha_{(n+1)}$ é o coeficiente de absorção de $(n + 1)$ fótons. A intensidade transmitida através da amostra de comprimento L é dada por:

$$I(L) = \frac{(1 - R)^2 I_0 \exp(-\alpha L)}{[1 + P_0^n]^{\frac{1}{n}}}, \quad (3.79)$$

onde

$$P_0^n = n\alpha_{(n+1)} \left(\frac{1 - \exp(-n\alpha L)}{n\alpha} \right) (1 - R) I^n I_0^n. \quad (3.80)$$

Por outro lado, a absorção multifotônica pode ser definida como:

$$\alpha = \alpha(I) = \frac{\alpha_0}{1 - \frac{I}{I_{sat}}}, \quad (3.81)$$

onde I_{sat} é a intensidade de saturação.

Uma descrição mais detalhada para a absorção multifotônica é dada em [2, 10].

3.6 ABSORÇÃO ENTRE ESTADOS EXCITADOS

Quando a intensidade do feixe incidente é muito maior que a intensidade de saturação, então os estados excitados são significativamente populados. Em sistemas como moléculas poliatômicas e semicondutores, existe uma grande densidade de estados próximos ao estado envolvido na excitação. O sistema excitado pode facilmente fazer uma transição entre estes estados antes de ir para o estado fundamental. Desta forma, um elétron antes de relaxar para o estado fundamental pode experimentar uma absorção a ser promovido para estados excitados mais altos. Este processo é chamado de absorção entre estados excitados.

Os fótons do feixe de excitação incidente promovem os elétrons do estado fundamental para estados excitados do sistema. A diferença de população entre o estado fundamental para estados excitados é diminuída ao compararmos com seu valor em equilíbrio. Este efeito produz uma redução no coeficiente de absorção. Se o sistema absorve uma fração

do feixe incidente menor que no caso de baixas intensidades, então o processo é chamado de absorção saturada.

Em outras palavras, quando a seção de choque de absorção entre estados excitados é menor que a seção de choque a partir do estado fundamental, a transmissão do sistema aumenta quando ele se encontra altamente excitado.

Por outro lado, o resultado oposto à absorção saturada é conhecida como absorção saturada reversa, e pode ser entendida da seguinte maneira: Se a seção de choque de absorção entre estados excitados é maior que a seção de choque a partir do estado fundamental, então o sistema transmitirá menos quando está excitado [16].

3.7 LIMITADOR ÓPTICO

A absorção não-linear ocupa um papel importante nas aplicações da óptica não-linear e tem sido usada para aprimorar estudos espectroscópicos dos materiais. Os diversos efeitos produzidos pela absorção não-linear podem ser usados para medir os parâmetros associados aos materiais com vista ao grande potencial que eles podem apresentar nos dispositivos fotônicos. Limitação óptica é uma área que está crescendo muito devido às suas aplicações tais como protetores de sensores e visuais [10, 16]. Um limitador óptico ideal é aquele dispositivo que é perfeitamente transparente a baixas intensidades de luz, até certo limite de intensidade, e quando acima desse limite a intensidade incidente é absorvida, mantendo a intensidade transmitida num valor constante. A figura (3.7) mostra a resposta de um limitador óptico ideal.

Os limitadores ópticos podem ser divididos em duas categorias [10]: ativos e passivos. O limitador ativo requer o uso de um mecanismo de alimentação externa para ativar o controle de transmitância, sendo que este é muito lento para aplicações práticas. Por outro lado, o limitador passivo usa as propriedades ópticas não-lineares inerentes do material para alterar a transmitância do feixe incidente.

Um limitador óptico deve proporcionar proteção sobre um grande intervalo de valores de intensidade incidente. Se a inclinação do gráfico ($I_{inc} \times I_{trans}$) for diferente de zero, então, para alguma intensidade acima do limiar o dispositivo não proporcionará proteção.

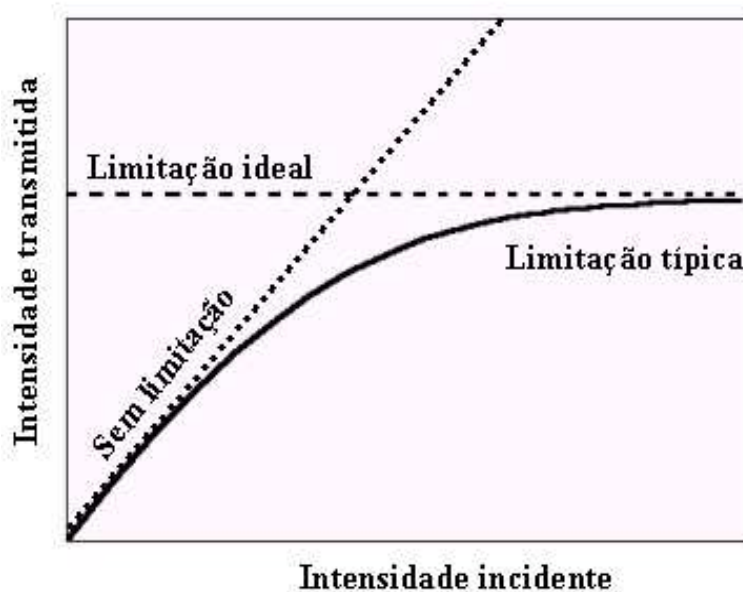


Figura 3.7. Resposta óptica de um limitador óptico ideal. A transmissividade é 100% para intensidade menores que o limiar, enquanto que para intensidades acima do limiar a intensidade transmitida é mantida constante.

A razão entre o valor de intensidade de entrada máxima, para o qual o sistema se comporta como um limitador e o valor da intensidade limiar é chamado de intervalo dinâmico do limitador.

Portanto, um limitador óptico deve possuir duas características importantes: Um limiar de intensidade baixo e um grande intervalo dinâmico. Como o dispositivo é usualmente passivo e deve responder a pulsos de duração arbitrária, uma resposta rápida é requerida. Outros requisitos que podem ser incluídos são: transmitância linear alta, transparência óptica e resistência a umidade, degradação, etc.

Muitos mecanismos têm sido sugeridos e usados em limitadores ópticos. Entre eles, podemos citar a absorção saturada reversa, absorção multifotônica e outros.

A absorção de dois fótons para um limitador óptico tem sido estudada em semicondutores [10]. Por outro lado, a absorção de três fótons ou absorção de ordem superior pode também ser usada como limitador óptico. Mas, com o aumento da ordem da não-linearidade, a probabilidade de transição diminui drasticamente e serão necessárias inten-

sidades muito mais altas para induzir uma absorção não-linear de tal forma que o sistema se comporte como um limitador óptico.

REFRAÇÃO E ABSORÇÃO NÃO-LINEAR DE VIDROS ÓXIDOS COM METAIS PESADOS

4.1 VIDROS ÓXIDOS COM METAIS PESADOS

Materiais que apresentam propriedades ópticas não-lineares possuem um grande potencial nas aplicações fotônicas. É importante portanto caracterizar seu comportamento estimando seus parâmetros tais como os coeficientes de absorção não-linear e índice de refração não-linear [4, 5, 6]. Dentre os materiais mais conhecidos, destacam-se os vidros com metais pesados. Estes vidros são especiais e têm sido identificados como candidatos nas aplicações a limitadores ópticos [10, 16, 18].

Os vidros óxidos com metais pesados possuem um grande índice de refração não-linear dependente da intensidade sem uma apreciável absorção em certos comprimentos de onda de interesse. Por outro lado, eles possuem um *bandgap* de energia em torno de $560nm$ ou mais precisamente na região verde, e uma grande janela de transmissão que vai desde o vermelho até o infravermelho médio. Com essas características, esses vidros também são candidatos para aplicações em telecomunicações e desenvolvimento de lasers [12, 13].

Utilizando uma nova classe de vidros óxidos com metais pesados observamos o efeito de limitação óptica na região visível e a ausência desse comportamento no infravermelho à temperatura ambiente. A operação de um limitador óptico é usualmente baseado no fenômeno de absorção não-linear, o qual depende da absorção seqüencial multifotônica e de processos tais como absorção de dois e três fótons que envolvem a absorção simultânea de fótons sem resonâncias intermediárias. A procura de novos materiais para estas aplicações é um campo de pesquisa muito ativo [10].

4.2 APARATO EXPERIMENTAL DE VARREDURA-Z E LIMITAÇÃO ÓPTICA

As amostras de vidros óxidos com metais pesados utilizadas foram preparadas por métodos de fusão, resfriamento e tratamento térmico. As composições (em mol %) são: $35.3PbO - 48.9PbF_2 - 15.8B_2O_3$ (vidro PPB), $25Bi_2O_3 - 57PbO - 18Ga_2O_3$ (vidro BPG), $42.6Bi_2O_3 - 1.4BaO - 46PbO - 10Ga_2O_3$ (vidro BBPG). Os materiais componentes foram derretidos em cadinhos de Platina a $1000^\circ C$ por aproximadamente uma hora. Em seguida foram derramados em moldes de latão pré-aquecidos para uma rápida solidificação e recozidos em $250^\circ C$ por 3 horas, resultando em amostras transparentes vermelhas escuras. A seguir passam por um processo de corte e polimento. A preparação das amostras foi feita no laboratório de vidros e datação da professora L. R. P. Kassab na FATEC - São Paulo.

Os experimentos de óptica não-linear foram realizados usando como fonte de excitação pulsos Q-switched (QS) de um laser de Nd:YAG ($1064nm, 10ns, 5Hz$), o segundo harmônico do laser infravermelho ($10ns, 5Hz, 532nm$) e um laser de corante ($7ns, 5Hz, 640nm$) bombeado pelo segundo harmônico.

O sistema experimental usado nas experiências de Varredura-Z e Limitação Óptica foi o mesmo. O esquema do experimento é mostrado na figura (4.1).

Na montagem experimental da figura (4.1), as lentes (L) são usadas para focalizar a luz na amostra, sendo, ambas com $10cm$ de distância focal. Para ajustar o perfil espacial do feixe usamos uma íris antes de cada lente. Na frente de um dos detectores usamos uma outra íris que representa a abertura S (vide equação 3.46) que controla a entrada de luz no detector. Para garantirmos a sincronia da Q-switched (QS) utilizamos um gerador de função que permite selecionar pulsos.

No mesmo sistema, desviamos uma pequena parte do feixe transmitido através da amostra para um detector sendo que, na frente desse detector usamos uma lente $L = 5cm$ para garantir que toda a luz fosse detectada.

Uma curva de Varredura-Z típica, obtida para o CS_2 , pode ser vista na figura (4.2). Foi utilizada uma cubeta de quartzo com $2mm$ de espessura. A configuração pico-vale da curva indica que o CS_2 é um material focalizador, $n_2 > 0$.

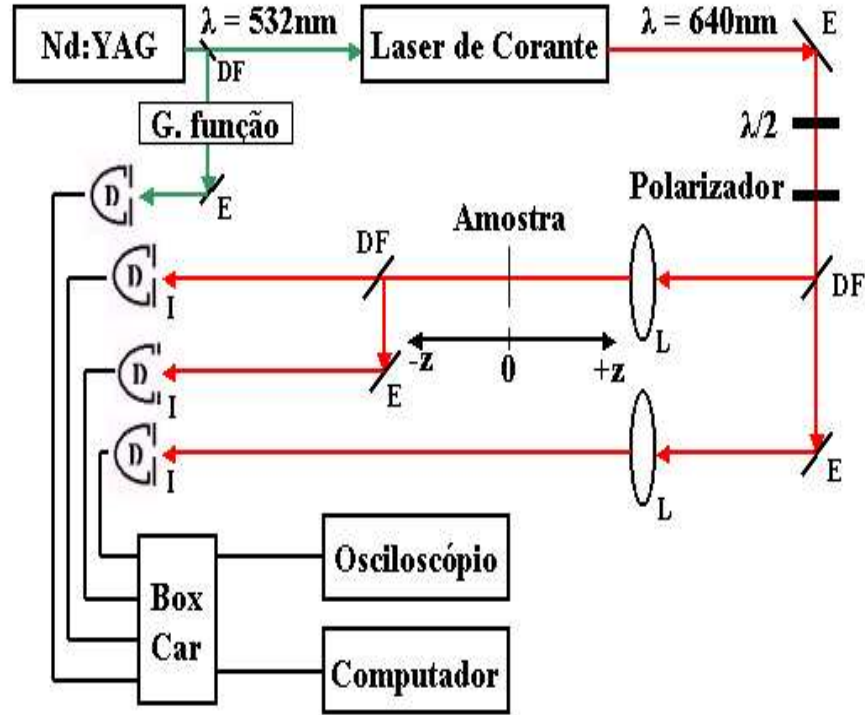


Figura 4.1. Esquema do experimento de Varredura-Z utilizado nesta tese. As linhas verde representam o feixe de luz com $532nm$ e as linhas vermelhas com $640nm$. L são lentes; E são espelhos; I são íris; DF são divisores de feixe. Não é mostrado no esquema o espelho que separa o harmônico fundamental do segundo harmônico na saída do laser e nem o controlador do motor de passo.

A transmitância normalizada pode ser aproximada pela equação (3.44):

$$T(z) = 1 + \frac{4\Delta\phi_0 x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)}. \quad (4.1)$$

O valor de z_0 obtido a partir do ajuste teórico da figura (4.2) é de aproximadamente $0,42cm$, que conduz a um raio do feixe na cintura igual a aproximadamente $30\mu m$. A partir da medida de Varredura-Z usando o CS_2 como referência, foi possível obter o valor da intensidade de pico da ordem de $1,0 \left(\frac{GW}{cm^2} \right)$.

De uma maneira geral, todos os experimentos foram realizados com intensidades no foco entre $0,1 \left(\frac{GW}{cm^2} \right)$ e $1,0 \left(\frac{GW}{cm^2} \right)$. Os valores numéricos de n_2 e n_4 foram obtidos a partir

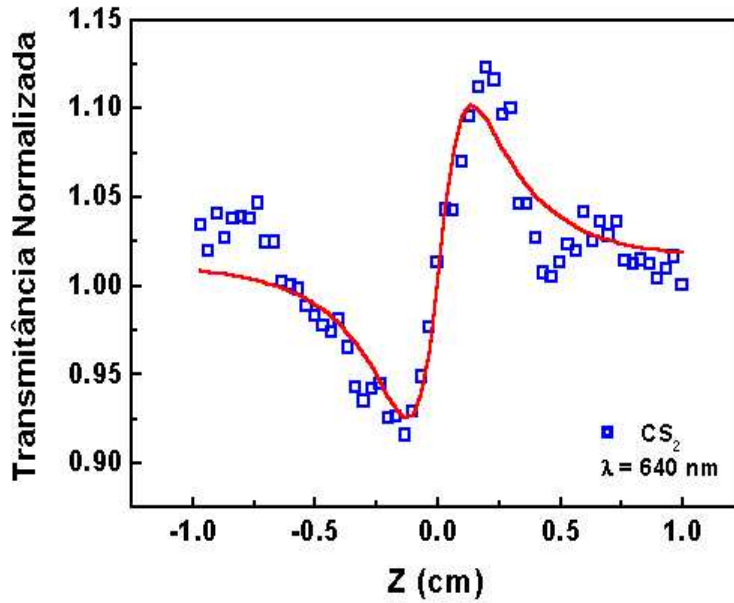


Figura 4.2. Medida de Varredura-Z para uma célula com CS_2 cuja a espessura tem $2mm$ usando pulsos de $7ns$.

da equação (3.52) e os valores de α_2 e α_4 a partir da equação (3.65). O valor de $\Delta T_{(p-v)}^{CS_2}$ foi medido antes e depois da medição de ΔT para cada amostra, para tornar os resultados mais confiáveis.

Para garantir um bom funcionamento da eletrônica, os aparelhos eram ligados sempre com algumas horas de antecedência. Por outro lado, o sistema é extremamente sensível às variações de temperatura no laboratório, operando de forma estável a temperaturas em torno de $20^\circ C$. Quando a temperatura estava em torno de $30^\circ C$ a eletrônica não funcionava bem implicando numa amplificação de ruídos oriundos da eletrônica. De uma maneira geral, o aparato funcionou melhor a noite e nos finais de semana, quando a temperatura do laboratório era mais baixa e as oscilações da energia elétrica eram menores.

Nos experimentos de limitação óptica a montagem experimental era semelhante ao de Varredura-Z. No entanto, as medidas foram feitas com a amostra parada no foco e toda a luz transmitida pela amostra era detectada. O esquema do experimento é mostrado na figura (4.3).

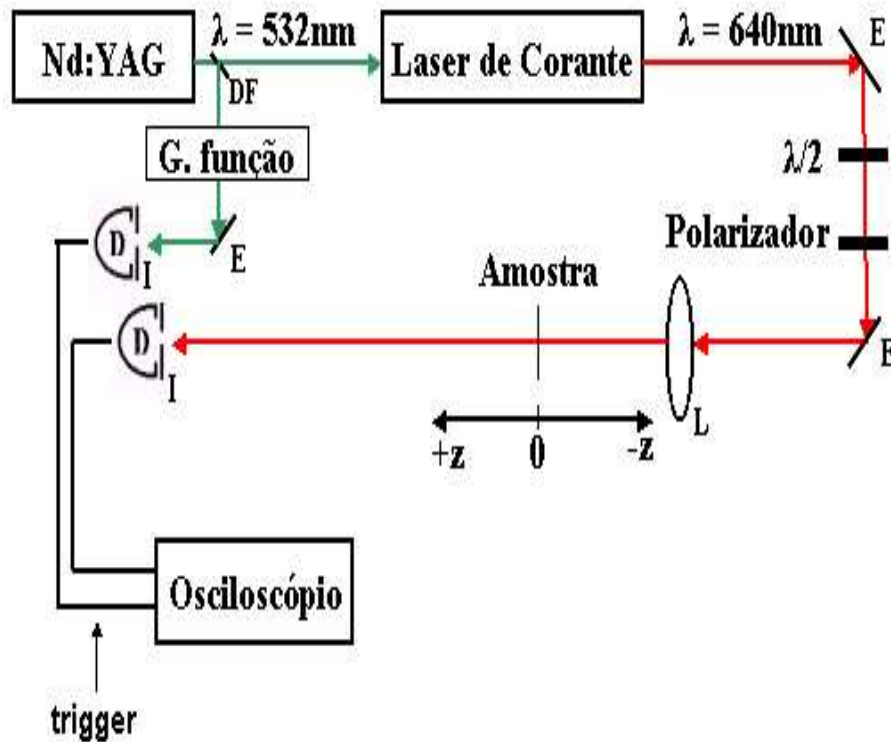


Figura 4.3. Esquema do experimento de limitação óptica.

A transmitância da amostra foi medida como uma função da intensidade incidente com a amostra posicionada no foco da lente. Para garantir que a atenuação não-linear do feixe incidente esteja relacionada com um processo de absorção e não com efeitos refrativos não-lineares, os quais podem deformar a frente de onda do feixe, foi usado um detector de área grande para coletar todo o feixe transmitido e, sendo este, posicionado na região de campo distante. A intensidade incidente foi variada girando a placa de meia-onda mostrada no esquema.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.3.1 Considerações iniciais

Apresentaremos nesta seção os resultados obtidos em nosso trabalho para o vidro BPG. Tais resultados foram obtidos usando a técnica de varredura-Z.

O interesse no estudo desse material, é pelo fato dele possuir um índice de refração linear relativamente grande ($n_0 \cong 2,35$) para um comprimento de onda de $633nm$. Portanto, isso nos levou a pensar em contribuições de ordem superior na susceptibilidade (veja a equação 2.12). Primeiramente, analisaremos as medidas com íris defronte ao detector com uma abertura muito pequena $S \rightarrow 0$ (medidas de refração não-linear) e, em seguida, medidas removendo a íris defronte ao detector (medidas de absorção não-linear) com $S = 1$.

Para ficar mais claro, se a amostra apresentar contribuições de ordem superior, o gráfico final, tomando a razão da diferença entre pico e vale pela intensidade de pico incidente versus a intensidade de pico incidente, $\left(\frac{\Delta T_{p-v}}{I_0}\right) \times I_0$, será uma reta com uma certa inclinação. Mas, se tivermos apenas não-linearidade cúbica, o gráfico será uma reta paralela ao eixo da intensidade incidente, veja a figura (4.4).

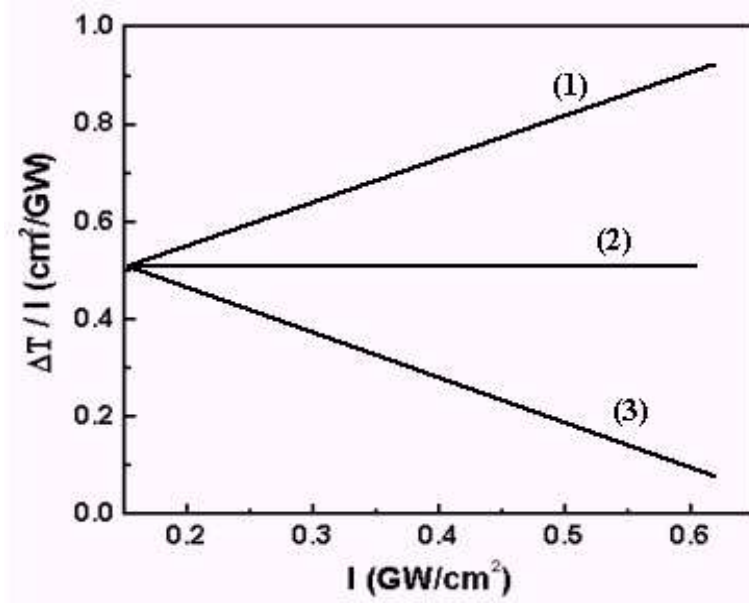


Figura 4.4. Comportamento de $\left(\frac{\Delta T_{p-v}}{I_0}\right) \times I_0$: (1) e (3) Para medidas que apresentam não-linearidades de terceira e quinta ordem. (2) Para medidas que apresentam apenas não-linearidades de terceira ordem.

Note-se que, se o gráfico final obtido tiver o comportamento da reta (1) ou (3) na figura (4.4), podemos fazer o uso da equação (3.52), e do ajuste linear dos pontos experi-

mentais encontrados, para encontrarmos os índices de refração não-linear n_2 e n_4 [6]. Nas experiências correspondentes a $S = 1$ pode-se determinar os valores de α_2 e α_4 [7].

4.3.2 Resultados de Varredura-Z para o vidro BPG

Realizamos medidas de varredura-Z variando a intensidade do laser entre $0,15 \left(\frac{GW}{cm^2}\right)$ e $1,0 \left(\frac{GW}{cm^2}\right)$ onde em cada varredura tomávamos 80 pontos para uma escala de $-2cm < z < +2cm$, trabalhando com pulsos de $7ns$ e comprimento de onda $640nm$.

Os resultados obtidos para o vidro BPG mostram o comportamento da reta 1 da figura (4.4). Fizemos várias varreduras variando a intensidade incidente na amostra e os resultados são mostrados nas figuras (4.5) e (4.6).

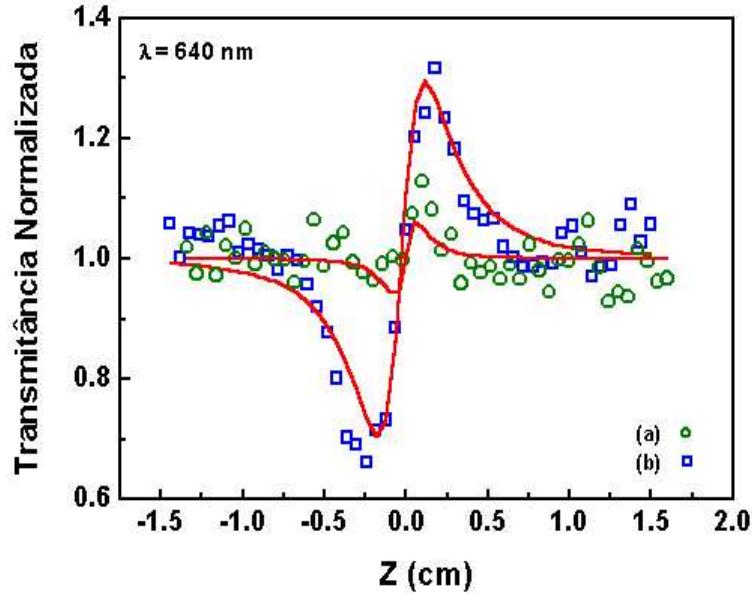


Figura 4.5. Curva de Varredura-Z para o vidro BPG com baixa(a) e alta(b) intensidade de luz incidente com seus respectivos ajustes teórico para $S \rightarrow 0$. A intensidade neste caso foi variada entre $0,2 \left(\frac{GW}{cm^2}\right)$ e $0,7 \left(\frac{GW}{cm^2}\right)$

Na análise dos dados, começamos observando o comportamento da curva de $\left(\frac{\Delta T_{p-v}}{I_0}\right) \times I_0$ para os dados experimentais (4.6). Em seguida, fizemos o uso da equação (3.52):

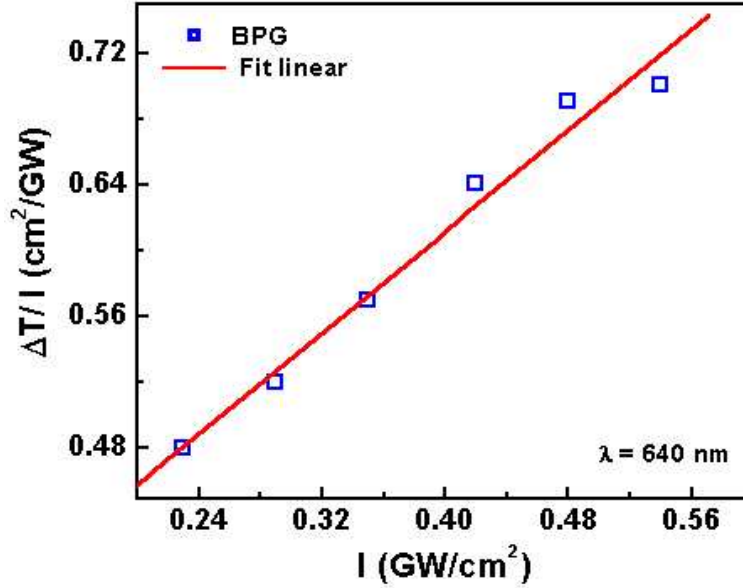


Figura 4.6. Comportamento de $\left(\frac{\Delta T_{p-v}}{I_0}\right) \times I_0$ para o vidro BPG. O ajuste teórico está dentro de uma barra de erro de 20%.

$$\frac{\Delta T_{p-v}}{I_0} \cong 0,406kn_2 + 0,21kn_4I_0 \left[\frac{1 - \exp(-2\alpha_0L)}{2\alpha_0} \right], \quad (4.2)$$

para a razão da diferença entre pico e vale pela intensidade incidente (I_0) a fim de determinarmos os termos lineares. Assim, a partir da curva obtida dos dados experimentais, fizemos um *ajuste linear* e, em seguida, fizemos o limite para I_0 muito pequeno para garantir o tratamento em um regime linear. Uma vez obtidos os valores de n_2 e n_4 a partir do *ajuste linear* e de n_2 a partir do limite, podemos agora comparar estes resultados tomando a razão entre ambos para determinar o valor real de n_4 . Assim, obtivemos os seguintes valores: $n_2 = 4,1 \times 10^{-14} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{GW}} \right)$ e $n_4 = 2,5 \times 10^{-22} \left(\frac{\text{cm}^4}{\text{GW}^2} \right)$.

Para a absorção não-linear, as medidas foram mais trabalhosas. Isso se deve ao fato de estarmos trabalhando em um comprimento de onda próximo ao "*bandgap*" de energia do material (veja figura 4.7), o qual estava em torno de 560nm .

Por outro lado, este comportamento tornava mais delicado o tratamento dos dados, pois, para um certo conjunto de medidas, pode ocorrer saturação da absorção, e com isso, dificultar os ajustes para os dados obtidos.

Para contornar um pouco esse problema, variamos a intensidade do laser entre $0,01 \left(\frac{GW}{cm^2}\right)$ a $0,1 \left(\frac{GW}{cm^2}\right)$. Trabalhando neste intervalo de intensidade obtivemos um comportamento típico ao da figura (4.4(3)).

Assim, os coeficientes α_2 e α_4 são encontrados fazendo o ajuste dos pontos experimentais com o uso da equação (3.64).

$$\Delta T_{NL} = -I_0 (\alpha_2)_{ef} L_{ef}. \quad (4.3)$$

Os resultados obtidos foram: $\alpha_2 = 1,63 \times 10^{-8} \left(\frac{cm}{W}\right)$ e $\alpha_4 = -7,71 \times 10^{-16} \left(\frac{cm^3}{W^2}\right)$.

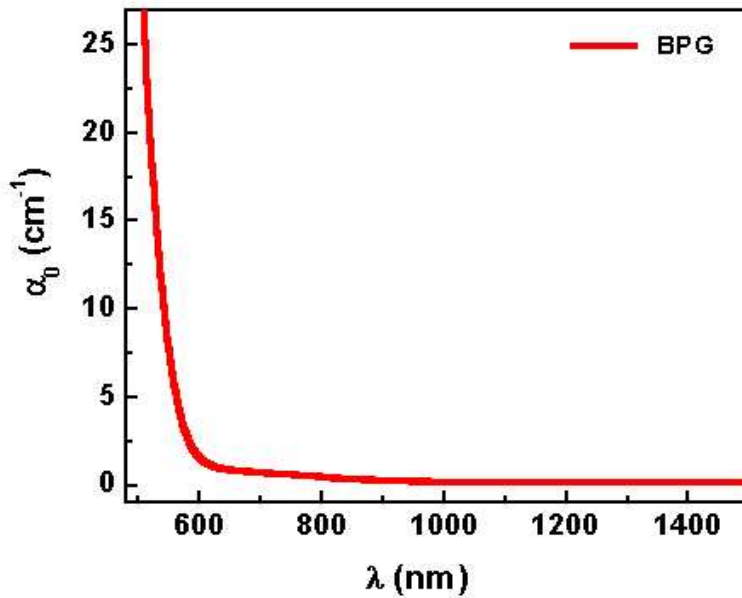


Figura 4.7. Espectro de absorção linear para o vidro BPG

Neste caso, os resultados encontrados são mostradas nas figuras (4.8) e (4.9).

4.3.3 Resultados de limitação óptica para os vidros BPG, BBPG e PPB

A figura (4.10) mostra o espectro de absorção óptica a temperatura ambiente das demais amostras estudadas neste trabalho.

Podemos observar que as amostras apresentam uma ampla janela de transparência desde o infravermelho próximo até o visível, e o começo da absorção ocorre na região

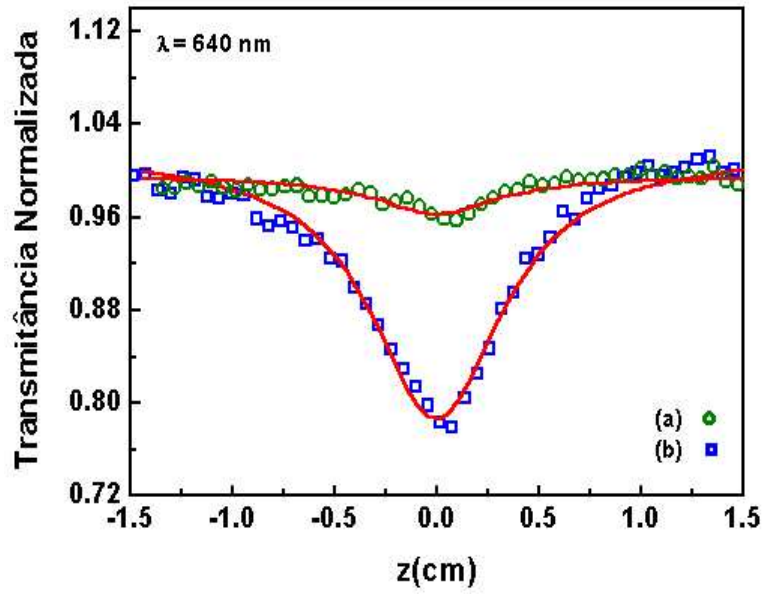


Figura 4.8. Curva de Varredura-Z para o BPG com baixa(a) e alta(b) intensidade de luz incidente para $S = 1$.

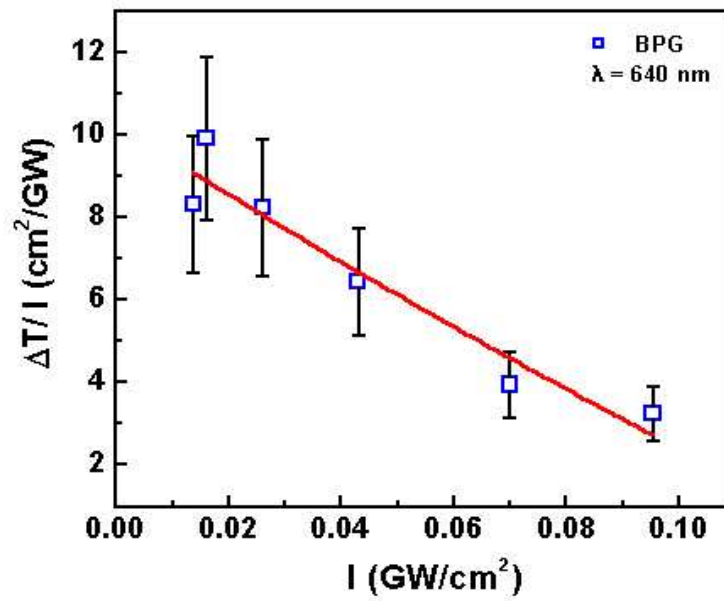


Figura 4.9. Comportamento de $\left(\frac{\Delta T_{p-v}}{I_0}\right) \times I_0$ para o BPG.

verde, mudando de acordo com o tratamento térmico das amostras. A pequena alteração

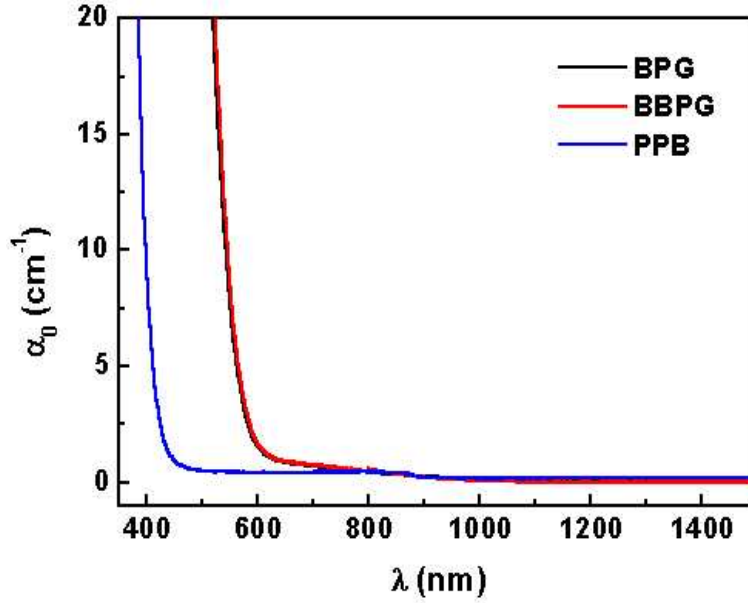


Figura 4.10. Espectro de absorção linear das amostras.

em torno de 830nm é devido a mudança da lâmpada no espectrômetro.

Os resultados mostrados nas figuras (4.11) e (4.12) ilustram o comportamento de limitação óptica das amostras. Podemos observar que na figura (4.11) os vidros *BPG* e *BBPG* apresentam absorção não-linear, enquanto que para o *PPB* na figura (4.12) não é observada a limitação óptica. Este comportamento é devido ao fato do *bandgap* de energia do vidro *PPB* ($\sim 3,08\text{eV}$) ser maior que a energia de um fóton do laser verde ($\sim 2,33\text{eV}$).

Em $1,064\text{nm}$, nenhuma das amostras apresentou um comportamento de limitador. Assim como no caso da amostra *PPB* em 532nm , podemos dizer que para $1,064\text{nm}$ o comportamento de limitação óptica não é observado, pois a energia de um fóton do laser infravermelho ($1,17\text{eV}$) é muito menor que o *bandgap* de energia de todas as amostras ($BPG \approx 2,21\text{eV}$; $BBPG \approx 2,19\text{eV}$; $PPB \approx 3,08\text{eV}$). Os resultados são mostrados na figura (4.13).

Como a energia de um fóton do laser verde (532nm) está acima do *bandgap* de energia das amostras (*BPG* e *BBPG*), então podemos fazer o tratamento supondo uma saturação na absorção por apenas *um fóton* no processo. Por outro lado, os resultados da figura

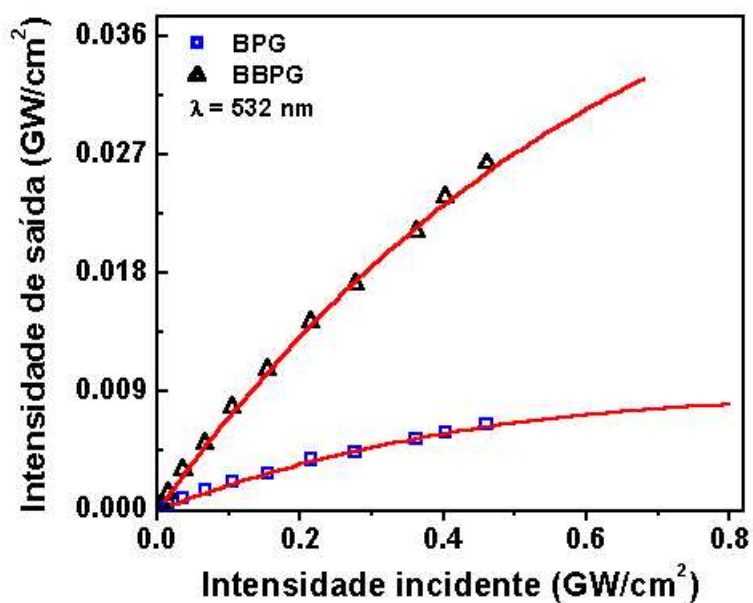


Figura 4.11. Intensidade transmitida pelos vidros *BPG* e *BBPG* em função da intensidade incidente com seus respectivos ajustes teórico usando um feixe de excitação em 532nm .

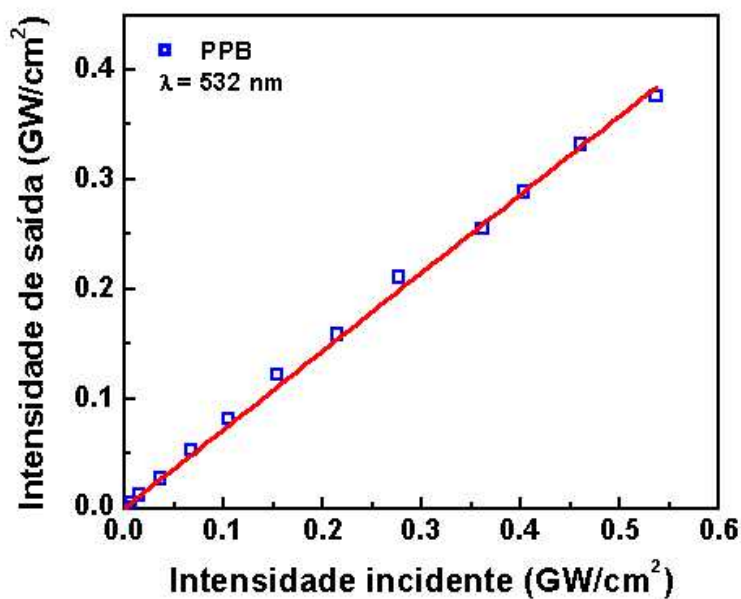


Figura 4.12. Intensidade transmitida pelos vidros *PPB* em função da intensidade incidente com seu respectivo ajuste teórico usando um feixe de excitação em 532nm .

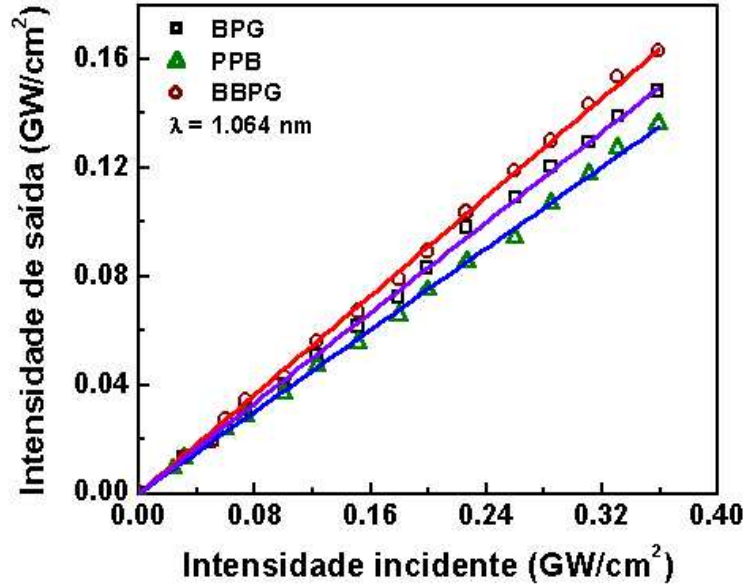


Figura 4.13. Intensidade transmitida pelos vidros *BPG*, *BBPG* e *PPB* em função da intensidade incidente com seus respectivos ajustes teóricos usando um feixe de excitação em 1.064 nm .

(4.11) podem ser tratados supondo que os materiais são absorvedores saturáveis. Em outras palavras, temos uma absorção multifotônica e, pode-se notar que, por apenas um fóton temos saturação na absorção.

As linhas contínuas na figura (4.13) são curvas teóricas obtidas usando a equação 3.82.

$$\alpha = \alpha(I) = \frac{\alpha_0}{1 - \frac{I}{I_{sat}}}, \quad (4.4)$$

onde α_0 é o coeficiente de absorção linear e I_{sat} é a intensidade de saturação para a absorção multifotônica.

A tabela *tabela1.0* mostra os parâmetros usados para ajustar os dados experimentais. Na tabela, R é a refletância nas interfaces de entrada e saída da amostra, L é a espessura das amostras, I_{sat} é a intensidade de saturação e α_0 é o coeficiente de absorção linear.

Num outro conjunto de experiências para a incidência em 640 nm , os vidros *BPG* e *BBPG* apresentaram um comportamento de limitador enquanto que o vidro *PPB* não apresentou este comportamento.

Os resultados para este caso são mostrados nas figuras (4.15) e (4.16):

	BPG	BBPG	PPB
L(cm)	0.29	0.16	0.26
R (532nm)	0.17	0.18	0.08
R (1064nm)	0.15	0.08	0.08
$I_{sat}(GW/cm^2)$	1.08	1.53	-
$\alpha_0(cm^{-1})$ (532nm)	14.14	15.87	0.46
$\alpha_0(cm^{-1})$ (1064nm)	0.14	0.04	0.17

Figura 4.14. Tabela dos resultados e parâmetros obtidos para as amostras estudadas.

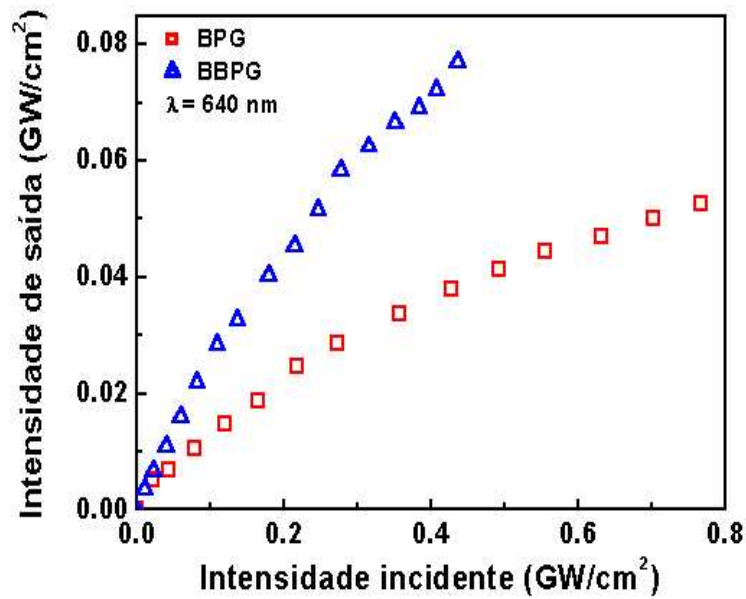


Figura 4.15. Comportamento de limitação óptica para os vidros *BPG*, *BBPG* e *PPB* usando um feixe de excitação em 640nm.

Nestes casos, esses vidros possuem um *bandgap* de energia que podem ser atingidos por absorção de dois fótons (3,87eV) ou por três fótons (5,81eV), e como consequência

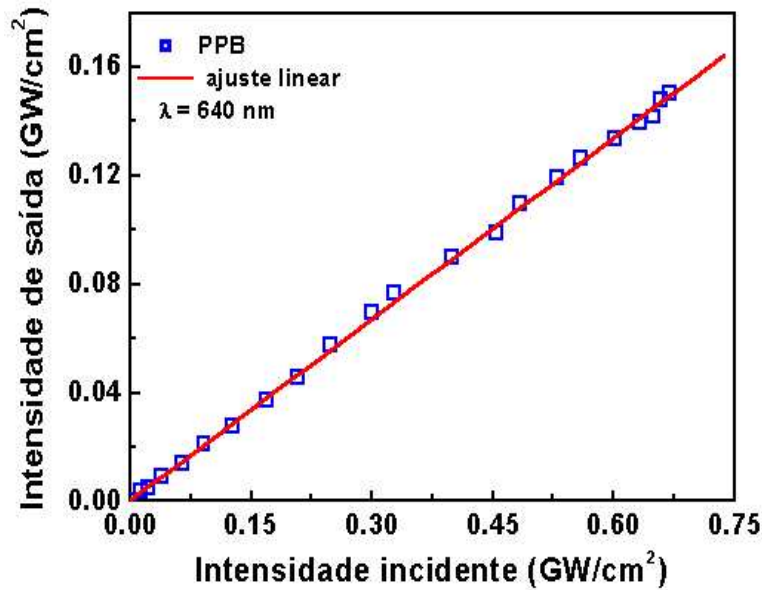


Figura 4.16. Comportamento de limitação óptica para os vidros *PPB* usando um feixe de excitação em $640nm$.

disso, o comportamento de limitador óptico é observado.

Na referência [12] podem ser encontrados outros resultados para vidros da mesma classe, inclusive para o *PBG*, em outros comprimentos de onda, e com lasers operando no regime de femtosegundo.

Os ajustes das curvas na figura (4.15) ainda estão sendo trabalhados para obter um bom ajuste. Uma das tentativas para ajustá-los é integrar a equação (3.53) para uma amostra de espessura L . O resultado desta integração tem como solução uma equação transcendental onde esta tornaria mais complicado fazer os ajustes.

Outras tentativas para os ajustes dos resultados da figura (4.15) podem ser encontradas nas referências [7, 11].

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Nesta tese foram estudados processos ópticos não-lineares em materiais inorgânicos. A combinação de técnicas experimentais permitiu a caracterização de propriedades ópticas não-lineares de terceira e quinta ordem através da comparação dos resultados com tratamento teórico.

No capítulo 2 foram apresentados os princípios básicos da óptica não-linear, tendo em vista os processos não-lineares da interação da luz com a matéria. No capítulo 3 foram descritas as técnicas experimentais e alguns detalhes dos experimentos utilizados. As contribuições originais deste trabalho podem ser encontradas no capítulo 4.

No capítulo 4 são estudadas e explicadas as propriedades não-lineares de ordem três e cinco dos vidros óxidos com metais pesados. Através da técnica de varredura-Z, foram medidos os índices de refração n_2 e n_4 e os coeficientes de absorção α_2 e α_4 para o vidro *PBG* em $640nm$.

Foi investigado também o comportamento de limitador óptico para os vidros BPG, BBPG e PPB. Determinamos as intensidades de saturação no caso de absorção saturada na região do visível. No infravermelho ($1.064nm$) as amostras não apresentaram comportamento de limitador.

Os dados experimentais, englobando os coeficientes e índices ópticos não-lineares constituem informações importantes para esta tese e conhecimento mais profundo de outros materiais da mesma classe. Em outras palavras, esses índices e coeficientes foram determinados pela primeira vez na região do visível para este vidro.

Do ponto de vista da caracterização destes vidros, pode ser interessante realizar o experimento de varredura-Z para outros comprimentos de onda, a fim de obter mais informações sobre a dispersão dos coeficientes medidos.

Pode-se fazer também uma tentativa para trabalhar com estes vidros em sistemas ultra-rápidos, em que os tempos de resposta podem ocorrer em escala de femtosegundos, o qual possibilitaria um aumento de até duas ordens de grandeza nas taxas de processamento de informações comparado aos sistemas atuais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics* (John Wiley & Sons, New York, 1984).
- [2] A. Yariv, *Quantum Electronics* (John Wiley & Sons, New York, 1989).
- [3] J. D. Jackson, *Eletrodinâmica Clássica* (Editora Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1983).
- [4] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, E. W. Stryland, *High-sensitivity, single-beam n_2 measurement*, Opt. Lett., **14**(1989) 955.
- [5] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. H. Wei, D. J. Hogan, E. W. Stryland, *Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam*, IEEE J. Quantum Electronics, **26**(1990)760.
- [6] A. A. Said, M. Sheik-Bahae, D. J. Hogan, T. H. Wei, J. Wang, J. Young e E. W. Stryland, *Determination of bound-electronic and free-carrier nonlinearities in ZnSe, GaAs, CdTe, and ZnTe*, Opt. Soc. Am. B, **9**(1992)405.
- [7] G. Boudebs, S. Cherukulappurath, M. Guignard, J. Troles, F. Smektala and Sanchez, *Experimental observation of higher order nonlinear absorption in tellurium based chalcogenide glass*, Optics Communication, **232**(2004)417.
- [8] A. G. Bezerra-Jr, *Propriedades óticas não-lineares de materiais orgânicos: derivados do retinal e compostos mesoiônicos*, Tese de Doutorado, Pós-Graduação em Física, UFPE, 1999.

- [9] M. Martinelli, *Medidas de Efeitos Óticos Não-Lineares por Reflexão de Luz Polarizada*, Dissertação de Mestrado, IFI-USP, 1998.
- [10] L. W. Tutt, T. F. Boggess, *A review of optical limiting mechanisms and devices using organics, fullerenes, semiconductors and other materials*, Prog. Quant. Electron. **17**(1993)299.
- [11] G. S. Maciel, N. Rakov, C. B. de Araújo, *Optical limiting behavior of a glass-ceramic containing sodium niobate crystallites*, Appl. Phys. Lett., **5**(2001)79.
- [12] S. Smolorz, I. Kang, F. Wise, B. G. Aitken, N. F. Borrelli, *Studies of Optical non-linearities of chalcogenide and heavy-metal oxide glass*, J. Non-Cryst. Solids, **256**(1999)310. a
- [13] L. R. P. Kassab, S.H. Tatum, C. M. S. Mendes, *Optical properties of Nd doped $Bi_2O_3 - PbO - Ga_2O_3$* , Opt. Express, **4**(2000)104.
- [14] N. F. Borelli, B. G. Aitken, M. A. Newhouse, *Resonant and non-resonant effects in photonic glasses*, J. Non-Cryst. Solids, **185**(1995)109.
- [15] N. L. Boling, A. J. Glass, A. Owyong, *Empirical Relationships for Predicting Nonlinear Refractive Index Changes in Optical Solids*, IEEE J. Quant. Elect., **QE-14**(1978)601.
- [16] J. S. Shirk, *Protecting the War Fighter's Vision In a Laser-Rich, Battlefield Environment*, Opt. & Photon. News, **11**(2000)19.
- [17] N. R. Gomez, *Absorção Não-Linear em Materiais Orgânicos e Vidro Especiais*, Tese de Doutorado, Pós-Graduação em Física, UFPE, 2001.
- [18] R. Balda, J. Fernández, M. Sanz, A. Oleaga, A. de Pablos, J. M. Fernández-Navarro, *Site-selective spectroscopy of Nd_{3+} ions in heavy metal oxide glasses*, J. Non-Cryst. Solids, **256**(1999)271.

- [19] Dumbaugh, W.R. *Lead bismuthate glasses. Physics and Chemistry of Glasses*, **256**(1978)121.
- [20] Dumbaugh, W.R. *Heavy metal oxides glasses containing Bi_2O_3* . Physics and Chemistry of Glasses, **27**(1986)119.
- [21] Kharlamov, A.A. et al. *Vibrational spectra and structure of heavy metal oxide glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, **202**(1996)233.
- [22] Lezal, D. et al. *Heavy metal oxide glasses: preparation and physical properties*. Journal of Non-Crystalline Solids, **284**(2001)288.
- [23] Huang, W. et al. *Color and selected properties of $PbO - BiO_{1.5} - GaO_{1.5}$ glasses*. Journal of the American Ceramic Society, **77**(1994)1017.
- [24] Miyaji, F.; Sakka, S. *Structure of $PbO - Bi_2O_3 - Ga_2O_3$ glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, **134**(1991)77.
- [25] Choi, Y.G.; Kim, K.H. *Spectroscopic properties of an energy transfer in $PbO - Bi_2O_3 - Ga_2O_3$ glass doped with Er_2O_3* . Journal of the American Ceramic Society, **82**(1999)2762.
- [26] Heo, J. et al. *Spectroscopic analysis of Tm^{3+} in $PbO - Bi_2O_3 - Ga_2O_3$ glass*. Applied Optics, **34**(1995)4284.
- [27] Choi, Y.G.; Heo, J. *1.3 μm emission and multiphonon relaxation phenomena in $PbO - Bi_2O_3 - Ga_2O_3$ glasses doped with rare-earths*. Journal of Non-Crystalline Solids, **217**(1997)199.
- [28] Shin, Y.B. et al. *2.0 μm emission properties and energy transfer between Ho^{3+} and Tm^{3+} in $PbO - Bi_2O_3 - Ga_2O_3$ glasses*. Journal of the American Ceramic Society, **83**(2000)787.
- [29] Coleman, D. et al. *Measurements of the spectroscopic and energy transfer parameters for Er^{3+} -doped and Er^{3+} , Pr^{3+} -codoped $PbO - Bi_2O_3 - Ga_2O_3$ glasses*. Journal of the Optical Society of America B, **83**(2002)2927.

- [30] H.Lin, *IR transmission and corrosion of lead-bismuth gallate glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids **171**(1994)299.