



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

**IGOR PESSOA DE MIRANDA**

**ESPALHAMENTO HIPER-RAYLEIGH DE ALTA ORDEM EM  
NANOCRISTAIS DE BBO**

Recife  
2016

**IGOR PESSOA DE MIRANDA**

**ESPALHAMENTO HIPER-RAYLEIGH DE ALTA ORDEM EM  
NANOCRISTAIS DE BBO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador:  
Prof. Dr. Edilson Lucena Falcão Filho  
Universidade Federal de Pernambuco

Recife  
2016

IGOR PESSOA DE MIRANDA

**ESPALHAMENTO HIPER-RAYLEIGH DE ALTA ORDEM EM  
NANOCRISTAIS DE BBO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovada em: 25/10/2016.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Edilson Lucena Falcão Filho  
Orientador  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Cid Bartolomeu de Araújo  
Examinador Interno  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Lino Misoguti  
Examinador Externo  
Universidade de São Paulo

Catálogo na fonte  
Bibliotecário Jefferson Luiz Alves Nazareno CRB4-1758

M672e    Miranda, Igor Pessoa de.  
            Espalhamento hiper-rayleigh de alta ordem em nanocristais de BBO /  
            Igor Pessoa de Miranda. – 2016.  
            67 f. : fig.

            Orientador : Edilson Lucena Falcão Filho.  
            Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN.  
            Física. Recife, 2016.  
            Inclui referências.

            1. Óptica. 2. Nanocristais. 3. Fentosegundos. I. Falcão Filho, Edilson  
            Lucena. (Orientador). II. Título.

            535                    CDD (22. ed.)                    UFPE-FQ 2018-43

*Dedico este trabalho primeiramente a Deus por ser  
essencial em minha vida, a Nossa Senhora por sua  
intercessão constante e graças recebidas durante esta  
pesquisa. Dedico também aos meus pais que batalharam  
tanto para me proporcionar uma boa educação, muitas  
vezes abnegando de suas vontades por mim. Por fim,  
também dedico a comunidade Fraterno Amor por suas  
orações e por sua existência, pois é lá que me realizo e me  
consumirei por este amor que é capaz de dar a própria  
vida.*

# Agradecimentos

Agradeço a Deus por me proporcionar a graça de fazer o mestrado, bem como por todas as virtudes que me concedeu para trabalhar nesta pesquisa.

Agradeço ao meu orientador Edilson Lucena Falcão Filho pela sua imensa paciência de me aturar e orientar, suas opiniões e sugestões construtivas que me levaram a adquirir uma boa experiência em óptica não linear.

Agradeço ao Dr. Lauro June Queiroz Maia, Professor no Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás, pelo preparo e caracterização da amostra, sem o seu excelente trabalho na síntese não haveria resultados tão bons,

Agradeço aos meus familiares por me apoiarem, em especial a minha tia e minha prima, por me acolher em sua casa aqui em Recife desde o início desta pesquisa e por me suportar durante todo este período.

Agradeço aos meus colegas de laboratório: Henrique Baltar e Simone Araújo pelas horas de alinhamento e pelas conversas bem instrutivas e divertidas dentro e fora do laboratório.

Agradeço aos amigos da comunidade Fraterno Amor por me incentivarem e por suas orações.

A UFPE e aos órgãos de fomento: Facepe, Capes.

Deus abençoe a todos.

# Resumo

Nesta Dissertação de Mestrado é apresentado um estudo experimental e teórico do espalhamento hiper-Rayleigh de alta ordem em nanocristais de beta-borato de bário ( $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), ou,  $\beta$ -BBO. O espalhamento hiper-Rayleigh (EHR), também denominado de espalhamento de luz em harmônicos, é uma variação incoerente do processo de geração de harmônicos ópticos que ocorrem em cristais volumares. Conforme se sabe, a geração de harmônicos ópticos (GHO) produz radiação em frequências que são múltiplos da frequência do laser de excitação. Assim, o EHR é comumente demonstrado na literatura através dos processos não lineares de ordem mais baixa, ou seja, através do espalhamento de segundo harmônico em materiais não centrossimétricos e do espalhamento de terceiro harmônico em sistemas centrossimétricos. Neste trabalho de dissertação, nós reportamos a emissão simultânea do segundo, terceiro, quarto e quinto harmônicos em amostra composta por nanocristalitos de  $\beta$ -BBO de aproximadamente 15 nm de diâmetro. A excitação da amostra foi feita em 2000 nm, com pulsos de 100 fs, a uma taxa de repetição de 1,0 kHz. Estes pulsos são obtidos através de um amplificador paramétrico óptico (OPA) bombeado por um amplificador regenerativo de Ti:safira. A emissão da amostra foi observada nos comprimentos de onda de 1000 nm, 670 nm, 500 nm e 400 nm. A fim de descrever teoricamente a GHO observada, bem como também a sua dependência em função da potência de bombeamento, o modelo clássico do oscilador não linear foi utilizado para derivar uma expressão generalizada da regra de Miller.

**Palavras-chave:** Espalhamento Hiper-Rayleigh. Geração de Harmônicos. Femtossegundos. Nanocristais. BBO.

# Abstract

In this Master Thesis is presented an experimental and theoretical study on high-order hyper-Rayleigh scattering. Hyper-Rayleigh scattering (HRS), also called harmonic light scattering, is an incoherent variant of harmonic generation process which occurs in bulk crystals. As it is known, Optical Harmonic Generation (OHG) produces radiation at frequencies that are multiples of the excitation laser frequency. Thus, HRS is, in general, addressed in the literature to the lowest-order nonlinear processes of molecules or nanoparticles, i.e., second harmonic scattering in noncentrosymmetric materials and third harmonic scattering in centrosymmetric systems. In this work, we report the simultaneous emission of the second, third, fourth and fifth harmonic scattering in a sample consisting of beta barium borate ( $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanocrystals of approximately 15 nm diameter. The optical excitation of the samples was performed at 2000 nm, with 100 fs pulses, at a repetition rate of 1.0 kHz, obtained via an OPA system pumped by a Ti:sapphire regenerative amplifier. The generated emission was observed at 1000 nm, 670 nm, 500 nm and 400 nm. In order to theoretically describe the observed OHG and their dependence as a function of the excitation laser power, a classical nonlinear oscillator model was used to derive a generalized expression of the Miller's rule.

**keywords:** Hyper-Rayleigh scattering. Harmonics Generation. Femtosecond Pulses. Nanocrystals. BBO.



# Lista de Figuras

Figura 1 -	Modelo de oscilador harmônico forçado: o elétron está preso ao núcleo fixo por uma força de restauração elástica. Um campo elétrico oscilante na direção $\hat{x}$ perturba o sistema. . . . .	16
Figura 2 -	Comportamento da amplitude de oscilação $ x $ , em função da frequência de excitação $\omega$ . . . . .	18
Figura 3 -	Processo de geração do segundo harmônico e diagrama de níveis descrevendo o GSH. . . . .	21
Figura 4 -	Processo de geração do terceiro harmônico e o diagrama de níveis envolvidos. . . . .	24
Figura 5 -	Coeficiente quadrático $GB^2 = G [N_{solve}\beta_{solv}^2 + N_{solu}\beta_{solu}^2]$ versus $N_{PNA}$ (concentração de PNA em metanol), referência[1] . . . . .	28
Figura 6 -	Gráfico da energia potencial para um (a) meio não centrossimétrico e (b) meio centrossimétrico. A linha tracejada representa o potencial harmônico e a linha cheia o potencial não harmônico. . . . .	33
Figura 7 -	Estrutura molecular do grupo $(B_3O_6)^{-3}$ . . . . .	44
Figura 8 -	Curva da transmitância do cristal de BBO de 3,72 mm de espessura e $\theta = 21^\circ$ [2]. . . . .	44
Figura 9 -	Dependência de $n_o$ e $n_e$ para o cristal de $\beta$ -BBO a temperatura de T=293K, [2]. . . . .	46
Figura 10 -	Padrão de difração de raios X para o pó de $\beta$ -BaB <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , e o padrão de difração do JCPDS - 80-1489 para comparação. . . . .	49

Figura 11 -	(a) e (b) imagens de MET de algumas estruturas, (c) a imagem de DEAS para $\beta$ - BBO pó e (d) imagem METAR de uma estrutura individual. . . . .	50
Figura 12 -	Histograma da distribuição do comprimento (a) e largura (b) das partículas, montado a partir de imagens de MET do pó. As linhas indicam um ajuste numérico considerando uma distribuição Gaussiana. .	52
Figura 13 -	Espectro de refletância difusa para as nanopartículas de $\beta$ - BBO . . .	52
Figura 14 -	Montagem experimental utilizada para medir o EHR em nanopartículas de BBO. 1-amplificador regenerativo de Ti-safira, 2- OPA, 3-filtro RG 850, 4-polarizador, 5-Placa de $\lambda/2$ , 6- filtro 7-56, 7-lente bi-convexa ( $f=5,0$ cm), 8-amostra, 9- fibra óptica + espectrômetro, 10- computador, 11- anteparos. . . . .	54
Figura 15 -	Espectro da lâmpada incandescente 100W - OSRAM medida por: espectrômetro Red Tide 650 . . . . .	55
Figura 16 -	Espectro de radiação de corpo negro para $T=2700K$ . . . . .	55
Figura 17 -	Espectro dos harmônicos gerados nas nanopartículas de BBO excitadas em 2000 nm, (a) escala logarítmica, (b) escala linear . . . . .	56
Figura 18 -	Sinal de (a) segundo, (b) terceiro, (c) quarto e (d) quinto harmônico em função da intensidade de bombeio. . . . .	58
Figura 19 -	Dependência relativa das intensidades entre os harmônicos em função da potência de bombeamento. Razão entre o 3º e 2º harmônico (a), entre o 4º e 3º harmônico (b), e entre o 5º e 4º harmônico (c). . . . .	60

## Lista de Tabelas

Tabela 1 -	Tabela de índices de refração $n_0$ , $n_e$ e $n_{eff}$ para diferentes frequências harmônicas. . . . .	61
Tabela 2 -	Tabela de valores da susceptibilidade linear para diferentes frequências harmônicas. . . . .	61
Tabela 3 -	Tabela de valores da polarizabilidade linear das nanopartículas. . . . .	62
Tabela 4 -	Tabela com valores da susceptibilidade e hiperpolarizabilidade no sistema de unidades (esu) . . . . .	65
Tabela 5 -	Tabela com diferentes valores da hiperpolarizabilidade $\beta$ , para diferentes materiais caracterizados pela técnica de EHR empregando o método de referência interna. . . . .	65

# Sumário

<b>1</b>	<b>Conceitos introdutórios de óptica</b>	14
1.1	Óptica linear	15
1.2	Óptica não linear	18
1.3	Geração de segundo harmônico (GSH)	20
1.4	Geração de terceiro harmônico (GTH)	22
<b>2</b>	<b>Espalhamento hiper-Rayleigh</b>	26
2.1	Introdução	26
2.2	Descrição da técnica de medida do EHR de segunda ordem	26
2.3	Espalhamento hiper-Rayleigh para altas ordens	29
<b>3</b>	<b>Aproximação do oscilador harmônico clássico</b>	31
3.1	Processo Linear	35
3.2	GSH	36
3.3	GTH	38
3.4	Generalização	39
3.5	Relação de Miller	40
3.6	Razões das polarizabilidades	40
<b>4</b>	<b>Nanocristais de BBO</b>	43
4.1	Propriedades macroscópicas do BBO	43
4.1.1	Propriedades ópticas não lineares do $\beta$ -BBO	46
4.2	Síntese das nanopartículas de $\beta$ - $BaB_2O_4$	47
4.3	Caracterização das nanopartículas	49
<b>5</b>	<b>Resultados</b>	53
5.1	Sistema experimental	53
5.2	Resultados experimentais	54

5.3	Análise teórica dos resultados . . . . .	60
5.3.1	Cálculo da polarizabilidade de 2º ordem . . . . .	62
5.3.2	Cálculo das hiperpolarizabilidades . . . . .	63
<b>6</b>	<b>Conclusão</b> . . . . .	<b>66</b>
<b>7</b>	<b>Referências</b> . . . . .	<b>67</b>

## Conceitos introdutórios de óptica

Desde os primórdios da física como ciência, fenômenos físicos não lineares são observados em diversas situações na mecânica, eletricidade, magnetismo, etc. Assim, na maioria das vezes em que descrevemos um fenômeno por um comportamento linear trata-se de situação bem específica onde os parâmetros do sistema são reduzidos a fim de se facilitar a compreensão dele. De fato, com um olhar mais cuidadoso, vamos perceber que a natureza é tão não linear, que ficamos felizes quando identificamos comportamentos meramente lineares em nosso dia a dia. Na óptica não poderia ser diferente.

Apesar da resposta de um sistema físico nem sempre ser proporcional ao estímulo, na grande maioria das vezes esta é a abordagem inicial para um tratamento analítico e modelamento teórico do fenômeno estudado. Dependendo da situação, esta primeira aproximação pode ser tão eficiente que não há necessidade de outras aproximações. Por exemplo, uma situação em que a aproximação linear proporciona um dos maiores paradigmas da física é na mecânica, no tratamento de pequenas oscilações, onde se considera uma força proporcional ao deslocamento relativo à posição de equilíbrio. Neste caso, a equação de movimento é:

$$m\ddot{x} = k_1x, \quad (1.1)$$

onde  $m$  é a massa e  $k_1$  é a constante de força descrita na lei de Hooke. A solução da equação (1.1), descreve um movimento harmônico simples tal que:

$$x = A \cdot \cos[\omega_0 t + \phi], \quad (1.2)$$

onde a frequência natural de oscilação é  $\omega_0 = \sqrt{k_1/m}$ , e os parâmetros  $A$  e  $\phi$  são fixos pelas condições iniciais do sistema. Para condição em que a amplitude,  $A$ , é pequena a equação (1.1) é uma ótima aproximação. Porém para situações mais próximas do nosso dia a dia, correções são necessárias. De fato, o tratamento de sistemas reais apresenta muitos parâmetros com resposta não linear. Para uma rápida discussão basta considerar a introdução de um termo não linear na equação (1.1), através de uma modificação na constante elástica de forma a rescrever a eq (1.1) como:

$$m\ddot{x} = -k_1x + k_2x^2. \quad (1.3)$$

A adição do termo de segunda ordem torna a constante elástica antissimétrica no deslocamento. Neste caso, a resposta linear, por si só, não consegue mais descrever satisfatoriamente o problema físico. Além disto, como se sabe, equações diferenciais não lineares são, em geral, de difícil resolução analítica, onde na maioria das vezes a solução numérica é a única alternativa. Uma abordagem alternativa é o tratamento perturbativo, onde a solução é obtida por correções do caso linear.

## 1.1 Óptica linear

Uma maneira de descrever a interação e a propagação da luz com o meio é através da analogia com o oscilador harmônico [3]. Neste modelo, um dipolo é forçado a oscilar por um campo elétrico externo,  $E(t)$ . Para a discussão que se segue, consideremos o dipolo induzido orientado na direção da coordenada  $x$ , mostrado na figura (1). Por sua vez, também consideremos o campo elétrico,  $E(t)$ , na forma  $E(t) = \frac{1}{2} [E(\omega)e^{-i\omega t} + cc]$ , encontra-se polarizado na direção  $\hat{x}$ . Neste caso unidimensional, a notação vetorial foi suprimida por simplicidade, e a equação de movimento pode ser escrita como:

$$\ddot{x} + \Gamma\dot{x} + \omega_0^2x = \frac{e}{m}E(t). \quad (1.4)$$

Na equação (1.4),  $\Gamma$  é o coeficiente de amortecimento, enquanto  $m$  e  $e$  são a massa e carga do

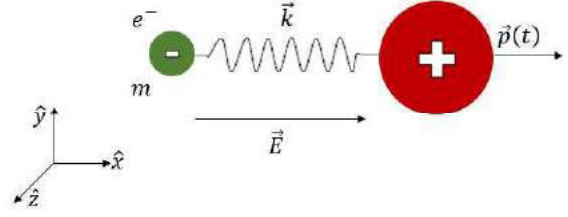


Figura 1: Modelo de oscilador harmônico forçado: o elétron está preso ao núcleo fixo por uma força de restauração elástica. Um campo elétrico oscilante na direção  $\hat{x}$  perturba o sistema.

elétron. Observe que, por conveniência a constante elástica  $k$  foi descrita em função da frequência natural  $\omega_0$ , ou seja, foi usado que  $k = m\omega_0$ . Para solucionar esta equação de movimento uma solução na forma  $x(t) = \frac{1}{2} [X(\omega)e^{-i\omega t} + cc]$ , pode ser testada. Substituindo-a na equação (1.4), obtêm-se a seguinte solução:

$$x(t) = \frac{e}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega)} E(t). \quad (1.5)$$

Por consequência, o dipolo induzido pelo campo elétrico externo,  $p$ , é dado por:

$$p(t) = ex(t). \quad (1.6)$$

Como sabemos do eletromagnetismo, a resposta macroscópica de um meio material submetida a um campo elétrico externo,  $\mathbf{E}$ , é dada pela polarização elétrica do meio,  $\mathbf{P}$ :

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \cdot \mathbf{E}, \quad (1.7)$$

onde  $\mathbf{P}$  é a média volumétrica dos momentos de dipolos induzidos pelo campo  $\mathbf{E}$ ,  $\chi$  é a susceptibilidade elétrica e  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica no vácuo. Em particular, quando o sistema é isotrópico e homogêneo,  $\chi$  é um escalar e está relacionado com a constante dielétrica  $\epsilon$ , através de  $\epsilon = 1 + \chi$ .

Deste modo, considerando um sistema composto por  $N$  dipolos induzidos, similar aquele des-



crito pela equação (1.6), temos que a polarização  $P(t)$  será dada da seguinte forma:

$$\begin{aligned} P(t) &= \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N p_i = \frac{N}{V} \langle p(t) \rangle \\ P(t) &= \frac{N}{V} \frac{e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega)} E(t), \end{aligned} \quad (1.8)$$

onde foi considerado que o valor médio do dipolo elétrico,  $\langle p \rangle$ , seria dado pelas equações (1.5) e (1.6). Ao comparar a expressão (1.8) com a equação (1.7), obtemos que a susceptibilidade linear,  $\chi$ , para o sistema é:

$$\chi = \frac{N}{V} \frac{e^2}{\epsilon_0 m (\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega)}, \quad (1.9)$$

onde a expressão (1.9) descreve uma susceptibilidade escalar devido às aproximações consideradas. Contudo, é importante destacar que, de uma forma mais geral, a susceptibilidade apresenta natureza tensorial. Isto significa que a polarização  $P(t)$  pode conter elementos em direções diferentes do campo elétrico aplicado.

De fato, no regime linear a susceptibilidade é um tensor de segunda ordem,  $\chi_{ij}$ , podendo ser descrita por:

$$P_i = \epsilon_0 \sum_j \chi_{i,j}^{(1)} E_j \quad (i, j = x, y, z). \quad (1.10)$$

No entanto, para discussão que se segue, continuaremos a tratar a susceptibilidade como escalar. Desta forma, retornando a descrição microscópica, temos que a amplitude da oscilação  $x(t)$ , calculando o módulo da equação (1.5), é dada por:

$$|x| = \frac{eE_0}{m} \frac{1}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma^2}}, \quad (1.11)$$

onde é possível observar que a amplitude exibe uma ressonância, caracterizada por um máximo, que ocorre quando  $\omega^2 = \omega_0^2 - \frac{\Gamma^2}{2}$ , conforme mostrado na figura (2). Ainda nesta abordagem microscópica, é possível reescrever o momento de dipolo induzido,  $p$ , em termos da polarizabilidade microscópica,  $\alpha$ . Desta forma, teremos:

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}_{loc}, \quad (1.12)$$

onde a polarizabilidade  $\alpha$  é o equivalente microscópico da susceptibilidade  $\chi$ , e  $\vec{E}_{loc}$  é o campo local que é diferente do campo incidente. Assim, a polarizabilidade linear, apresenta a mesma natureza tensorial da susceptibilidade  $\chi$ , sendo um tensor de segunda ordem. Nos próximos capítulos discutiremos um pouco mais esta abordagem e de sua importância.

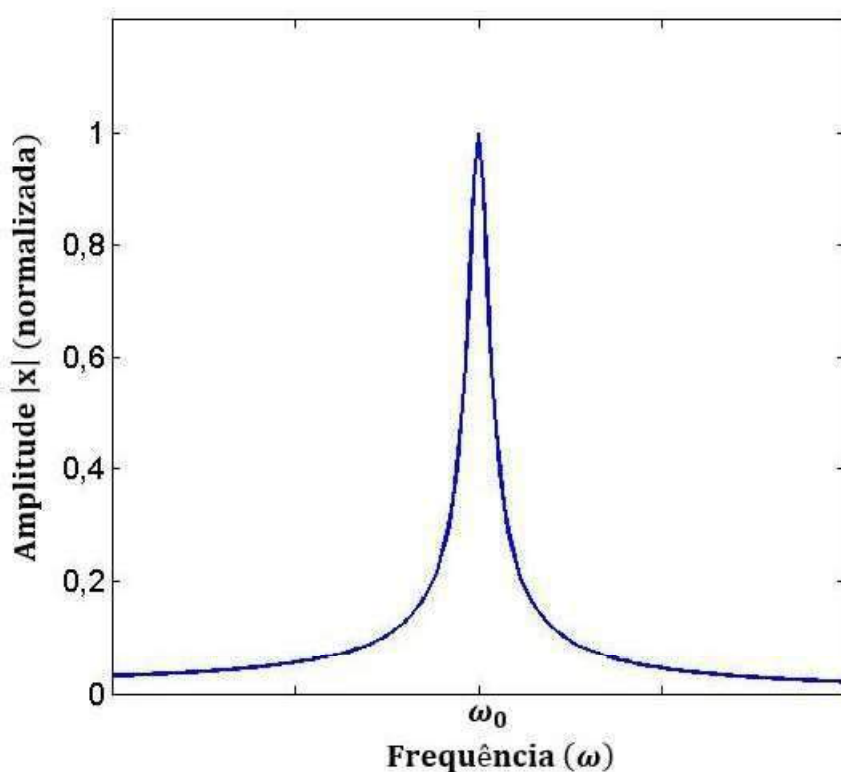


Figura 2: Comportamento da amplitude de oscilação  $|x|$ , em função da frequência de excitação  $\omega$ .

## 1.2 Óptica não linear

A óptica não linear é o estudo de fenômenos ópticos que ocorrem devido à modificação das propriedades ópticas dos materiais induzidas por feixe de luz de alta intensidade. A óptica não linear teve seu início com a observação da geração de segundo harmônico (GSH), no ano de 1961, pelo cientista americano Peter A. Franken [4]. Em seu trabalho, Franken utilizou como

fonte de excitação um laser pulsado de rubi, de comprimento de onda de 694,3 nm. O quartzo cristalino foi o meio ativo utilizado para produção do segundo harmônico. Por sua vez, para descrição teórica do processo de geração de harmônicos, o formalismo das susceptibilidades foi empregado. Este formalismo das susceptibilidades se aplica no domínio das frequências, considerando que um campo elétrico,  $\mathbf{E}(\omega)$ , que oscila com frequência  $\omega$  excita o meio material. No regime linear, conforme mencionado na equação (1.10) a resposta do meio é descrita por uma polarização,  $\mathbf{P}(\omega)$ , tal que:

$$\mathbf{P}(\omega) = \epsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E}(\omega). \quad (1.13)$$

Para campos intensos a polarização do meio material, induzida pelo campo óptico aplicado, é não linear com a magnitude do campo elétrico. De fato, generalizando a equação (1.13) através de um tratamento perturbativo, é possível descrever a polarização através de uma série de Taylor, de forma que [5][6]:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \left[ \chi^{(1)} \mathbf{E} + \chi^{(2)} \mathbf{E}^2 + \chi^{(3)} \mathbf{E}^3 + \dots \right] \equiv \mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{(2)} + \mathbf{P}^{(3)} + \dots, \quad (1.14)$$

onde as quantidades  $\chi^{(2)}$  e  $\chi^{(3)}$  são conhecidas, respectivamente, como susceptibilidades não lineares de segunda e terceira ordem. Por sua vez,  $P^{(1)}$  é a polarização linear, e  $P^{(2)}$  e  $P^{(3)}$  são as polarizações não lineares de segunda e terceira ordem, respectivamente. Obviamente, para que a expansão em série convirja, é necessário que cada ordem superior da expansão seja menor que o precedente, e que o campo  $\mathbf{E}$  seja menor que o campo atômico que é da ordem de  $5,14 \times 10^{11} \text{ V/m}$ .

Conforme já comentamos, as susceptibilidades não são quantidades escalares. Enquanto a susceptibilidade  $\chi^{(1)}$  é um tensor de segunda ordem,  $\chi^{(2)}$  é tensor de terceira ordem e assim por diante. Além disto, os processos físicos associados às diferentes ordens perturbativas possuem características diferentes. Por exemplo, os fenômenos relativos à resposta não linear de segunda ordem somente ocorrem em cristais *não centrossimétricos* - cristais que não possuem simetria de inversão. Assim sendo, em líquidos, gases e cristais que possuem simetria de inversão, a susceptibilidade  $\chi^{(2)}$  é nula, e conseqüentemente a GSH não ocorre nestes materiais.

Por outro lado, interações de terceira ordem, associadas à  $\chi^{(3)}$  ocorrem, em ambos, meios *centrossimétricos* e meios *não centrossimétricos*. Deste modo, é possível perceber que as susceptibilidades não lineares são dependentes da estrutura cristalina do meio, fato que corrobora com a natureza tensorial das susceptibilidades.

Para o caso microscópico uma expansão análoga a equação (1.14) pode ser realizada de forma que o dipolo induzido pode ser descrito por [5]:

$$p_i = \alpha_{ij}E_j + \frac{\beta_{ijk}}{2!}E_jE_k + \frac{\gamma_{ijkl}}{3!}E_jE_kE_l + \dots, \quad (1.15)$$

onde  $\beta$  e  $\gamma$  são, respectivamente, a hiperpolarizabilidades de primeira e segunda ordem.

### 1.3 Geração de segundo harmônico (GSH)

Conforme mencionado na seção anterior, a geração de segundo harmônico (GSH) é um processo de segunda ordem. Assim, para gerar o segundo harmônico é necessário um cristal com  $\chi^{(2)}$  não nulo. Considerando um feixe laser monocromático cujo campo elétrico tem magnitude representada como:

$$E(t) = \frac{1}{2} [E(\omega)e^{-i\omega t} + cc], \quad (1.16)$$

teremos, por (1.14), que a polarização de segunda ordem será dada por [5], [7]:

$$P^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2 = \frac{\epsilon_0}{2} \left\{ \chi^{(2)} |E(\omega)|^2 + \chi^{(2)} \left[ \frac{E^2(\omega)e^{-2i\omega t} + cc}{2} \right] \right\}. \quad (1.17)$$

Percebe-se na polarização não linear de segunda ordem que existem dois termos que descrevem dois processos distintos. O primeiro termo é constante, não possuindo dependência com a frequência. Esse fenômeno óptico é chamado de *retificação óptica*, associado a um processo que desloca o baricentro das cargas positivas do baricentro das cargas negativas no meio, criando uma polarização DC quando o feixe laser atravessa o meio. Já o segundo termo possui

dependência com o dobro da frequência fundamental, sendo este o termo responsável pelo GSH. O processo de geração de segundo harmônico pode ser visualizado de acordo com a

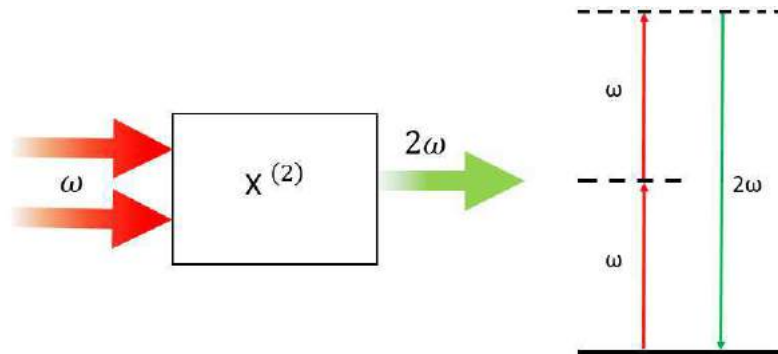


Figura 3: Processo de geração do segundo harmônico e diagrama de níveis descrevendo o GSH.

figura (3), onde dois fótons de frequência  $\omega$  são destruídos e um fóton de frequência  $2\omega$  é simultaneamente criado. Durante este processo a energia é conservada, por isso o fóton criado possui metade do comprimento de onda do fóton destruído.

$$\begin{aligned}
 E_{inicial} &= E_{final}, \\
 2 \frac{h}{2\pi} \nu_i &= \frac{h}{2\pi} \nu_f \rightarrow \frac{2c}{\lambda_i} = \frac{c}{\lambda_f}, \\
 \lambda_f &= \frac{\lambda_i}{2}.
 \end{aligned} \tag{1.18}$$

Muitos fatores influenciam na eficiência da conversão de fótons, uma delas é o nível de pureza do cristal, além do tipo de cristal utilizado. Outro fator importante é o casamento de fase ("phase matching"), associado a diferença do vetor de onda  $\Delta k = 2k(\omega) - k(2\omega)$ .

Em geral, considerando as propriedades ópticas, os cristais podem ser reduzidos a três eixos principais, onde um ou dois deles podem exibir índice de refração diferente. Em cristais uniaxiais, por exemplo, existe um eixo de simetria preferencial onde se pode identificar dois índices de refração principais denominados de **ordinário** e **extraordinário**. Para uma melhor compreensão da propagação da luz neste tipo de cristal, considere os campos elétricos abaixo:

$$\begin{aligned}
 E_1(\omega_1) &= \frac{1}{2} \left[ E_{n1}(\omega_1) e^{i(\mathbf{k}_1 \mathbf{x}_1 - \omega_1 t)} + cc \right], \\
 E_2(\omega_2) &= \frac{1}{2} \left[ E_{n2}(\omega_2) e^{i(\mathbf{k}_2 \mathbf{x}_2 - \omega_2 t)} + cc \right],
 \end{aligned} \tag{1.19}$$

onde  $n_i$  é o índice de refração na direção do eixo  $i$ , e  $k_i = n(\omega_i)\omega_i/c$  é o respectivo número de onda.

Através da não linearidade de segunda ordem do cristal é possível combinar  $E_1$  e  $E_2$  de forma que a polarização não linear de segunda ordem apresentará um elemento dado por:

$$P_i^{(2)}(\omega_3) \propto \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3; \omega_1, \omega_2) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2). \quad (1.20)$$

Neste caso, em particular, duas ondas de frequências angulares  $\omega_1$  e  $\omega_2$  são combinadas e formam uma terceira onda de frequência angular  $\omega_3$ . Observe que no caso degenerado,  $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ , esta soma se reduz a GSH.

Voltando a nossa discussão, observe que da equação (1.20) para cada posição  $\mathbf{x}$ , no meio, a polarização de segunda ordem oscila com uma frequência  $\omega_3$  e também com o seu correspondente vetor de onda  $k_3 = n(\omega_3) \cdot \omega_3/c$ . Assim, para uma eficiente soma de frequência é necessário que haja, ao longo da propagação, uma superposição construtiva da emissão dos diversos dipolos microscópicos do meio material. Para que esta situação de interferência construtiva ocorra é necessário que seja satisfeita a relação abaixo:

$$\mathbf{k}_3 = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2. \quad (1.21)$$

Esta condição é dita de casamento de fase. Observe que isto nos leva a seguinte relação entre os índices de refração  $n_3\omega_3 = n_1\omega_1 + n_2\omega_2$ .

## 1.4 Geração de terceiro harmônico (GTH)

De acordo com a equação (1.14), processos de ordens superiores são possíveis, desde que a magnitude do campo seja grande e o termo da susceptibilidade seja diferente de zero. A não linearidade de terceira ordem está relacionada com a susceptibilidade  $\chi^{(3)}$ , sendo o termo cúbico na equação (1.14).

$$P^{(3)} = \epsilon_0 \chi^{(3)} E^3. \quad (1.22)$$

A fim de identificar alguns processos que surgem da não linearidade de terceira ordem, vamos considerar o caso geral, quando o campo elétrico  $\mathbf{E}$  possui três componentes de frequência:

$$E(t) = \frac{1}{2} [E_1(\omega_1)e^{-i\omega_1 t} + E_2(\omega_2)e^{-i\omega_2 t} + E_3(\omega_3)e^{-i\omega_3 t} + cc] . \quad (1.23)$$

Ao calcular  $\mathbf{E}^3$  pode-se perceber que existem 22 maneiras de se combinar estas componentes de frequência. Desta maneira, considerando apenas frequências positivas, a polarização de terceira ordem possuirá componentes que oscilam com as seguintes frequências:

$$\begin{aligned} &\omega_1, \omega_2, \omega_3; 3\omega_1, 3\omega_2, 3\omega_3; (\omega_1 + \omega_2 + \omega_3), (\omega_1 + \omega_2 - \omega_3) \\ &(\omega_1 + \omega_3 - \omega_2), (\omega_2 + \omega_3 - \omega_1), (2\omega_1 \pm \omega_2), (2\omega_1 \pm \omega_3), (2\omega_2 \pm \omega_1) \\ &(2\omega_2 \pm \omega_3), (2\omega_3 \pm \omega_1), (2\omega_3 \pm \omega_2) . \end{aligned} \quad (1.24)$$

A fim de descrever  $P(\omega_n)$ , sem se preocupar com a parte complexa, é possível representar a polarização por [7]:

$$P^{(3)}(t) = \frac{1}{2} \sum_n [P^{(n)}(\omega_n)e^{-i\omega_n t} + cc] , \quad (1.25)$$

onde teremos:

- Termos responsáveis pelo fenômeno de auto-focalização, desfocalização e modulação de fase cruzada:

$$\begin{aligned} P^{(3)}(\omega_1) &= \frac{\epsilon_0}{4} \chi^{(3)} (3E_1E_1^* + 6E_2E_2^* + 6E_3E_3^*) E_1 , \\ P^{(3)}(\omega_2) &= \frac{\epsilon_0}{4} \chi^{(3)} (6E_1E_1^* + 3E_2E_2^* + 6E_3E_3^*) E_2 , \\ P^{(3)}(\omega_3) &= \frac{\epsilon_0}{4} \chi^{(3)} (6E_1E_1^* + 6E_2E_2^* + 3E_3E_3^*) E_3 . \end{aligned} \quad (1.26)$$

- Termos responsáveis pela geração de terceiro harmônico:

$$\begin{aligned} P^{(3)}(3\omega_1) &= \frac{\epsilon_0}{4} \chi^{(3)} (E_1)^3 , \\ P^{(3)}(3\omega_2) &= \frac{\epsilon_0}{4} \chi^{(3)} (E_2)^3 , \\ P^{(3)}(3\omega_3) &= \frac{\epsilon_0}{4} \chi^{(3)} (E_3)^3 . \end{aligned} \quad (1.27)$$

- Termos responsáveis pelos processos de soma e diferença de frequências:

$$\begin{aligned}
 P^{(3)}(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) &= \frac{6}{4}\epsilon_0\chi^{(3)}E_1E_2E_3, \\
 P^{(3)}(\omega_1 + \omega_2 - \omega_3) &= \frac{6}{4}\epsilon_0\chi^{(3)}E_1E_2E_3^*, \\
 P^{(3)}(\omega_1 + \omega_3 - \omega_2) &= \frac{6}{4}\epsilon_0\chi^{(3)}E_1E_3E_2^*, \\
 P^{(3)}(\omega_2 + \omega_3 - \omega_1) &= \frac{6}{4}\epsilon_0\chi^{(3)}E_2E_3E_1^*,
 \end{aligned} \tag{1.28}$$

$$\begin{aligned}
 P^{(3)}(2\omega_1 + \omega_2) &= \frac{3}{4}\epsilon_0\chi^{(3)}E_1^2E_2, \quad P^{(3)}(2\omega_1 - \omega_2) = \frac{3}{4}\epsilon_0\chi^{(3)}E_1^2E_2^*, \\
 P^{(3)}(2\omega_1 + \omega_3) &= \frac{3}{4}\epsilon_0\chi^{(3)}E_1^2E_3, \quad P^{(3)}(2\omega_1 - \omega_3) = \frac{3}{4}\epsilon_0\chi^{(3)}E_1^2E_3^*, \\
 P^{(3)}(2\omega_2 + \omega_1) &= \frac{3}{4}\epsilon_0\chi^{(3)}E_2^2E_1, \quad P^{(3)}(2\omega_2 - \omega_1) = \frac{3}{4}\epsilon_0\chi^{(3)}E_2^2E_1^*, \\
 P^{(3)}(2\omega_2 + \omega_3) &= \frac{3}{4}\epsilon_0\chi^{(3)}E_2^2E_3, \quad P^{(3)}(2\omega_2 - \omega_3) = \frac{3}{4}\epsilon_0\chi^{(3)}E_2^2E_3^*, \\
 P^{(3)}(2\omega_3 + \omega_1) &= \frac{3}{4}\epsilon_0\chi^{(3)}E_3^2E_1, \quad P^{(3)}(2\omega_3 - \omega_1) = \frac{3}{4}\epsilon_0\chi^{(3)}E_3^2E_1^*, \\
 P^{(3)}(2\omega_3 + \omega_2) &= \frac{3}{4}\epsilon_0\chi^{(3)}E_3^2E_2, \quad P^{(3)}(2\omega_3 - \omega_2) = \frac{3}{4}\epsilon_0\chi^{(3)}E_3^2E_2^*.
 \end{aligned} \tag{1.29}$$

Novamente podemos perceber que a geração de terceiro harmônico (GTH) trata-se do caso degenerado da soma de frequência onde  $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \omega$ . Observe também que, assim como a GSH, a GTH é um processo coerente paramétrico onde a radiação fundamental  $\omega$  entra com três fótons para cada produção de fóton de frequência  $3\omega$ , conforme descrito na figura (4). Além disso, para uma eficiente GTH o casamento de fase também deve ser observado.

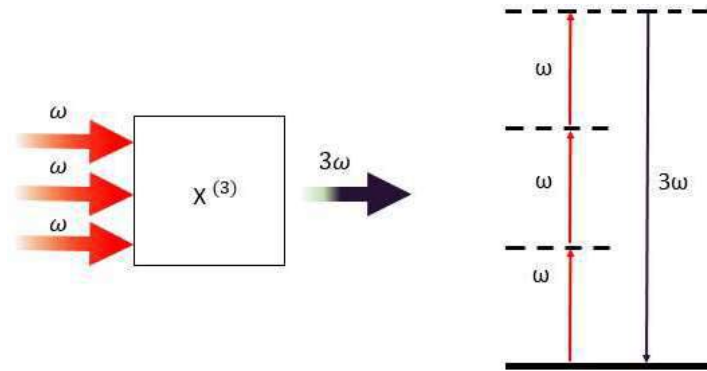


Figura 4: Processo de geração do terceiro harmônico e o diagrama de níveis envolvidos.



É importante observar que nesta dissertação, foi adotado a convenção usada na referência [8] para os campos e susceptibilidades. Entretanto, existem outras formas de se descrever estas quantidades como as utilizadas na referência [9], que podem levar a expressões ligeiramente diferentes daquelas descritas em (1.26), (1.27) e (1.28). Por exemplo, o fator de  $\frac{1}{4}$  presente em nossas equações é oriundo das definições adotadas em (1.23) e (1.25). Assim sendo, este fator não apareceria se fosse considerado a convenção adotada na referência [9].

## Espalhamento hiper-Rayleigh

### 2.1 Introdução

O espalhamento hiper-Rayleigh (EHR) é uma técnica utilizada para se estudar as propriedades ópticas não lineares microscópicas, como a hiperpolarizabilidade molecular  $\beta$ , de meios macroscopicamente isotrópicos. O princípio de funcionamento da técnica de EHR é o espalhamento da luz em frequências que são múltiplos inteiros da frequência óptica da luz incidente [8]. Essa técnica foi desenvolvida por Clays e Persoons [1] e tornou-se bastante utilizada devido a sua simplicidade e flexibilidade quando comparada a outras técnicas como, por exemplo, a *técnica de geração de segundo harmônico induzido por um campo elétrico* [10],[11]. De fato, apesar desta técnica ter sido inicialmente concebida para o estudo das hiperpolarizabilidades de moléculas dissolvidas em um solvente [12], ela passou também a ser empregada para o estudo de nanopartículas [13]. Neste último caso, a única restrição é que as partículas sejam pequenas o suficiente para que a única contribuição multipolar seja a dipolar elétrica. Outro aspecto de bastante importância é que para nanopartículas a condição de casamento de fase não é tão restritiva quanto em cristais volumares, pois praticamente não há propagação, uma vez que as dimensões características das nanopartículas são muito menores que o comprimento de onda de excitação.

### 2.2 Descrição da técnica de medida do EHR de segunda ordem

Conforme visto no capítulo anterior, há uma dependência quadrática da intensidade do sinal do segundo harmônico com a intensidade de bombeamento do fundamental. Por sua vez, em um experimento de EHR, onde as moléculas a serem estudadas (soluto) encontram-se diluídas

em um solvente, o sinal do EHR varia linearmente com a concentração dos emissores. Assim, é possível mostrar que a intensidade do EHR de segunda ordem, considerando contribuições tanto do soluto quanto do solvente, será dada por [14]:

$$I_{2\omega} = G \left( F_{sol} N_{sol} \langle \beta_{sol}^2 \rangle + T_{mol}^{(2)} N_{mol} \langle \beta_{mol}^2 \rangle \right) I_{\omega}^2, \quad \begin{cases} T_{mol}^{(2)} = t_{\omega}^4 t_{2\omega}^2 \text{ e } t = \frac{3}{2+n_{mol}} \\ F_{sol} = \left( \frac{n_{sol}^2+2}{3} \right)^6 \end{cases}, \quad (2.1)$$

onde  $n_{mol}$  e  $n_{sol}$  são os índices de refração do soluto e do solvente, respectivamente.  $G$  é uma constante experimental,  $N_{mol}(N_{sol})$  é o número de moléculas do soluto (solvente) por unidade de volume, e  $\langle \beta_{mol}^2 \rangle$  ( $\langle \beta_{sol}^2 \rangle$ ) é a média orientacional do quadrado da hiperpolarizabilidade para as moléculas do soluto (solvente). Perceba que  $T_{mol}^{(2)}$  e  $F_{sol}$  são os fatores de correção do campo elétrico do soluto e do solvente, respectivamente.

Considerando que as propriedades do solvente são conhecidas, percebe-se que há duas quantidades a serem determinadas  $G$  e  $\langle \beta_{mol}^2 \rangle$ . Para obtê-las é realizada uma série de medidas variando a concentração do soluto  $N_{mol}$ , que resultará em  $n$  expressões da intensidade  $I(2\omega)$  em função da intensidade  $I(\omega)$ , onde  $n$  é o número de diferentes concentrações utilizadas. Da expressão (2.1) espera-se uma relação do tipo  $I_{2\omega} = q_i I_{\omega}^2$ , onde a informação sobre  $\beta$  estará contida nos coeficientes  $q_i$ 's, ou seja:

$$\begin{aligned} q_1 &= GN_{sol} \langle \beta_{sol}^2 \rangle + GN_1 \langle \beta_{mol}^2 \rangle, \\ q_2 &= GN_{sol} \langle \beta_{sol}^2 \rangle + GN_2 \langle \beta_{mol}^2 \rangle, \\ q_3 &= GN_{sol} \langle \beta_{sol}^2 \rangle + GN_3 \langle \beta_{mol}^2 \rangle, \\ &\vdots \\ q_n &= GN_{sol} \langle \beta_{sol}^2 \rangle + GN_n \langle \beta_{mol}^2 \rangle. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Em resumo, conforme pode ser visto na figura (5), o princípio deste método é construir um gráfico dos coeficientes quadráticos  $q_i$ 's em função de  $N_{mol}$ . Caso a constante experimental  $G$  tenha se mantido constante, estes gráficos resultam numa reta cujo o coeficiente linear,  $A$ , e

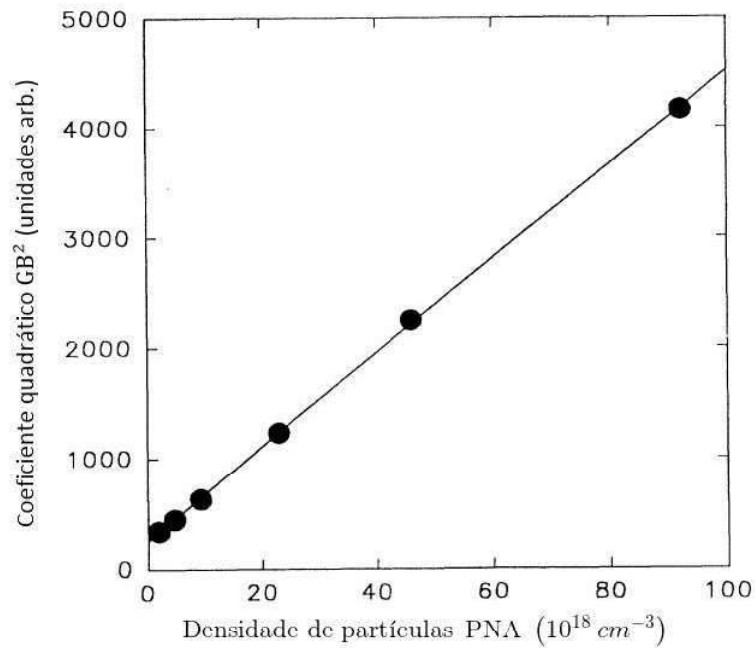


Figura 5: Coeficiente quadrático  $GB^2 = G [N_{sol} \beta_{sol}^2 + N_{solu} \beta_{solu}^2]$  versus  $N_{PNA}$  (concentração de PNA em metanol), referência[1]

angular,  $B$ , são definidos por:

$$\begin{aligned} A &= GN_{sol} \langle \beta_{sol}^2 \rangle, \\ B &= G \langle \beta_{mol}^2 \rangle. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Desta maneira é possível calcular o valor  $G$  a partir do coeficiente  $A$  e  $\beta_{mol}^2$  a partir do coeficiente  $B$ , de forma que:

$$G = \frac{A}{N_{sol} \beta_{sol}^2} \text{ e } \langle \beta_{mol}^2 \rangle = \sqrt{\frac{BN_{sol} \beta_{sol}^2}{A}}. \quad (2.4)$$

Essa forma é denominada de método de referência interna [1]. Por suas limitações, este método não é tão utilizado. Entre as limitações podemos destacar, por exemplo, o fato que é requerido que a molécula do solvente seja não centrossimétrica, para se ter um valor de  $\langle \beta_{sol}^2 \rangle$  diferente de zero [15].

Atualmente a forma mais utilizada no EHR é o método de referência externa [16]. Neste segundo método, repete-se a medida do sinal do EHR variando a concentração do soluto. Tendo os cuidados necessários para não modificar as condições experimentais, ou seja, mantendo o fator  $G$ .

Em seguida repete-se  $n$  vezes a medida de intensidade do EHR para um material de referência para diferentes concentrações. Desta forma, temos um gráfico  $I_{2\omega}/I_\omega$  versus  $N_{mol}$  para o soluto e outro para o material de referência. Assim, temos os coeficientes angulares  $B_{mol}$  para o soluto e  $B_{ref}$  para o material de referência, de modo que:

$$\begin{aligned} B_{mol} &= G\beta_{mol}^2, \\ B_{ref} &= G\beta_{ref}^2. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Considerando que as medidas foram realizadas mantendo a configuração experimental, podemos eliminar a constante  $G$  e relacionar a hiperpolarizabilidade do soluto  $\beta_{mol}$  com a hiperpolarizabilidade do material de referência  $\beta_{ref}$  comparando as duas equações, então temos a seguinte relação:

$$\beta_{mol} = \left( \beta_{ref}^2 \frac{B_{mol}}{B_{ref}} \right)^{1/2}. \quad (2.6)$$

### 2.3 Espalhamento hiper-Rayleigh para altas ordens

Similarmente à abordagem feita para espalhamento de segunda ordem, onde temos que a intensidade do segundo harmônico, desprezando-se a contribuição do solvente, é dada por:

$$I_{2\omega} = G_2 N_{nc} T_{nc}^{(2)} \langle \beta_{nc}^2 \rangle I_\omega^2 \therefore T_{nc}^{(2)} = t_\omega^4 t_{2\omega}^2, \quad (2.7)$$

para generalizarmos EHR prosseguimos com o raciocínio de que cada hiperpolarizabilidade efetiva possui as mesmas propriedades de seu análogo macroscópico  $\chi^{(n)}$ , e que cada um é responsável pelo seu respectivo harmônico gerado. Então espera-se que o EHR também pode ocorrer para ordens mais altas, isto é,  $3\omega, 4\omega, 4\omega$ , etc . Desta maneira, podemos escrever:

$$\begin{aligned} I_{3\omega} &= G_3 N_{nc} T_{nc}^{(3)} \langle \gamma_{nc}^2 \rangle I_\omega^3 \therefore T_{nc}^{(3)} = t_\omega^6 t_{3\omega}^2, \\ I_{4\omega} &= G_4 N_{nc} T_{nc}^{(4)} \langle \delta_{nc}^2 \rangle I_\omega^4 \therefore T_{nc}^{(4)} = t_\omega^8 t_{4\omega}^2, \\ I_{5\omega} &= G_5 N_{nc} T_{nc}^{(5)} \langle \xi_{nc}^2 \rangle I_\omega^5 \therefore T_{nc}^{(5)} = t_\omega^{10} t_{5\omega}^2. \end{aligned} \quad (2.8)$$

onde os  $G's$  são constantes experimentais que não necessariamente são idênticas para as diferentes ordens.  $N_{nc}$  é a concentração dos espalhadores não lineares,  $\langle \beta_{nc}^2 \rangle; \langle \gamma_{nc}^2 \rangle; \langle \delta_{nc}^2 \rangle$  e  $\langle \xi_{nc}^2 \rangle$  é a média do quadrado da hiperpolarizabilidade, sobre todas as possíveis orientações dos espalhadores.  $T_{nc}^{(3)}, T_{nc}^{(4)}$  e  $T_{nc}^{(5)}$  são os fatores de correção do campo elétrico para espalhamentos de terceira, quarta e quinta ordem, respectivamente.

Considerando os valores relativos entre as hiperpolarizabilidades, teremos:

$$\frac{I_{3\omega}}{I_{2\omega}} = \frac{G_3}{G_2} \frac{T_{nc}^{(3)}}{T_{nc}^{(2)}} \frac{\langle \gamma_{nc}^2 \rangle}{\langle \beta_{nc}^2 \rangle} I_{\omega}, \quad (2.9)$$

$$\frac{I_{4\omega}}{I_{3\omega}} = \frac{G_4}{G_3} \frac{T_{nc}^{(4)}}{T_{nc}^{(3)}} \frac{\langle \delta_{nc}^2 \rangle}{\langle \gamma_{nc}^2 \rangle} I_{\omega}, \quad (2.10)$$

$$\frac{I_{5\omega}}{I_{4\omega}} = \frac{G_5}{G_4} \frac{T_{nc}^{(5)}}{T_{nc}^{(4)}} \frac{\langle \xi_{nc}^2 \rangle}{\langle \delta_{nc}^2 \rangle} I_{\omega}. \quad (2.11)$$

Deste modo, espera-se que as curvas entre os sinais relativos  $I_{3\omega}/I_{2\omega}$ ,  $I_{4\omega}/I_{3\omega}$ ,  $I_{5\omega}/I_{4\omega}$ , em função da potência de bombeamento, sejam retas cujos coeficientes angulares estão associados as razões das respectivas hiperpolarizabilidades. Com isto, conhecendo o valor de uma delas, por exemplo,  $\langle \beta_{nc}^{(2)} \rangle$  é possível a obtenção das demais num tratamento do tipo "referência interna".

## Aproximação do oscilador harmônico clássico

Diversos modelos físicos podem ser utilizados na descrição da interação da radiação eletromagnética com a matéria. Nesta discussão, vamos considerar o modelo do oscilador harmônico clássico, também chamado de modelo de Lorentz, onde a posição do elétron e o campo eletromagnético são consideradas variáveis contínuas e bem caracterizadas. Este modelo fornece uma boa descrição das propriedades ópticas lineares de vapores atômicos e sólidos não metálicos [9]. No regime não linear, o modelo de Lorentz pode ser expandido através de um tratamento perturbativo, com a introdução de termos não harmônicos no potencial, permitindo a descrição qualitativa de boa parte dos processos ópticos não lineares.

Uma das maiores limitações desta descrição clássica é tratar o átomo com apenas uma única frequência de ressonância,  $\omega_0$ , embora saibamos que sistemas atômicos possuem muitos valores de auto-energia e consequentemente mais de uma frequência de ressonância [9]. Embora exista esta inconveniência, ainda é válido utilizar o modelo clássico, pois ele funciona satisfatoriamente bem na condição em que a frequência de excitação está distante de qualquer ressonância do átomo.

Em particular, no modelo clássico do oscilador não linear forçado é considerado um sistema unidimensional composto de  $N$  osciladores (dipolos) por unidade de volume, forçados por um campo elétrico externo monocromático  $E(t)$ :

$$E(t) = \frac{1}{2}[E(\omega)e^{-i\omega t} + cc]. \quad (3.1)$$

Neste caso, o Hamiltoniano de um destes osciladores pode ser escrito como:

$$H = \frac{p^2}{2m} + U(x) - \vec{p} \cdot \vec{E},$$

$$\vec{p} = p \hat{i} \therefore \begin{cases} p = ex, \\ \hat{i} = \frac{\vec{E}}{|\vec{E}|}. \end{cases} \quad (3.2)$$

onde  $\vec{x} = x \hat{i}$  é o vetor que descreve a separação entre as cargas elétricas, sendo orientado na mesma direção do campo elétrico  $\vec{E}$  pelo versor  $\hat{i}$ . Por sua vez, a energia potencial elástica  $U(x)$  pode ser escrita, em torno da posição de equilíbrio do oscilador ( $x = 0$ ), como:

$$U(x) = \frac{m\omega_0^2 x^2}{2} + m \sum_{n=3}^{\infty} a_n \frac{x^n}{n!}, \quad (3.3)$$

$$a_n = \left[ \frac{\partial^n U(x)}{\partial x^n} \right]_{x=0}. \quad (3.4)$$

Note que esta energia potencial elástica  $U(x)$  estaria associada a forças restauradoras do dipolo. Assim sendo, por exemplo, as informações sobre as simetrias cristalinas estão incorporadas neste potencial. Por exemplo, o primeiro e segundo termos da correção,  $a_3 x^3$  e  $a_4 x^4$ , respectivamente, provocam uma distorção no perfil parabólico da energia potencial do oscilador harmônico, como mostra a figura (6).

$$\begin{aligned} U_a(x) &= \frac{m\omega_0^2}{2} x^2 + a_3 x^3, \\ U_b(x) &= \frac{m\omega_0^2}{2} x^2 + a_4 x^4. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Percebe-se que a expressão para  $U_a$  em (3.5) não se aplica ao caso centrossimétrico, pois a condição  $U(x) = U(-x)$  não é satisfeita. Para isto, o termo de ordem ímpar deveria ser nulo, resultando apenas no termo de ordem par.

Note que a expansão em série da função energia potencial (3.3) permite a descrição genérica de um meio, seja ele centrossimétrico ou não centrossimétrico.

Assim, partindo da equação do Hamiltoniano (3.2), é possível escrever a equação de movimento



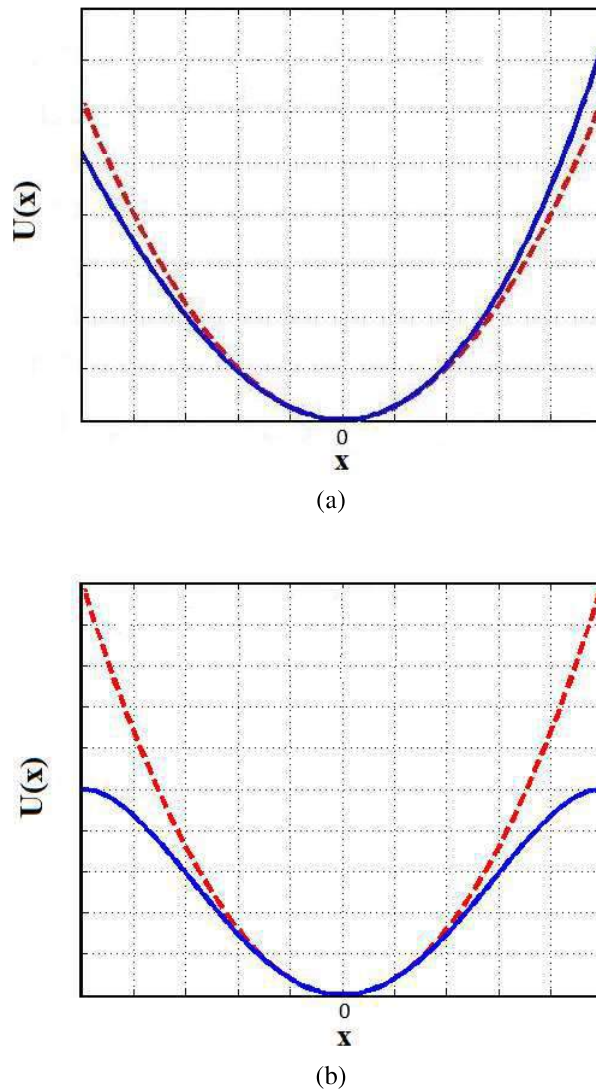


Figura 6: Gráfico da energia potencial para um (a) meio não centrossimétrico e (b) meio centrossimétrico. A linha tracejada representa o potencial harmônico e a linha cheia o potencial não harmônico.

do oscilador por:

$$\ddot{x} + \Gamma \dot{x} + \omega_0^2 x + \sum_{n=3}^{\infty} a_n \frac{x^{n-1}}{(n-1)!} = e \frac{E(t)}{m}, \quad (3.6)$$

onde nota-se que a equação (3.6) é uma equação diferencial não linear.

Considerando que o campo aplicado induz deslocamentos pequenos de maneira que o termo linear seja maior que o termo não linear, é possível a utilização do tratamento perturbativo empregado da mecânica quântica. Neste contexto, é possível obter uma solução aproximada

para a equação (3.6), onde tanto o campo aplicado,  $E(t)$ , quanto o deslocamento,  $x(t)$ , passam a serem ajustados pelo parâmetro  $\lambda$  que varia entre 0 e 1. Desta forma, teremos:

$$\ddot{x} + \Gamma \dot{x} + \omega_0^2 x + \sum_{n=3}^{\infty} a_n \frac{x^{n-1}}{(n-1)!} = e \frac{\lambda E(t)}{m}, \quad (3.7)$$

onde, considerando uma expansão em série para  $x(t)$  do tipo

$$x(t) = \sum_{i=1}^n \lambda^i x_i(t) = \lambda^{(1)} x_1(t) + \lambda^{(2)} x_2(t) + \lambda^{(3)} x_3(t) + \dots, \quad (3.8)$$

teremos ao substituir a equação (3.8) na equação (3.6), que:

$$\begin{aligned} & \left[ \lambda^{(1)} \ddot{x}_1(t) + \lambda^{(2)} \ddot{x}_2(t) + \lambda^{(3)} \ddot{x}_3(t) + \dots \right] + \Gamma \left[ \lambda^{(1)} \dot{x}_1(t) + \lambda^{(2)} \dot{x}_2(t) + \lambda^{(3)} \dot{x}_3(t) + \dots \right] \\ & + \omega_0^2 \left[ \lambda^{(1)} x_1(t) + \lambda^{(2)} x_2(t) + \lambda^{(3)} x_3(t) + \dots \right] + a_3 \frac{\left[ \lambda^{(1)} x_1(t) + \lambda^{(2)} x_2(t) + \lambda^{(3)} x_3(t) + \dots \right]^2}{2!} \\ & + a_4 \frac{\left[ \lambda^{(1)} x_1(t) + \lambda^{(2)} x_2(t) + \lambda^{(3)} x_3(t) + \dots \right]^3}{3!} + \dots = e \frac{E(t)}{m}. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Por simplicidade, vamos considerar, por enquanto, até a terceira ordem. Expandindo cada termo e separando termos proporcionais a cada potência de  $\lambda$ , identificamos 3 equações:

$$\boxed{\ddot{x}_1(t) + \Gamma \dot{x}_1(t) + \omega_0^2 x_1(t) = e \frac{E(t)}{m}}, \quad (3.10)$$

$$\boxed{\ddot{x}_2(t) + \Gamma \dot{x}_2(t) + \omega_0^2 x_2(t) + a_3 \frac{[x_1(t)]^2}{2!} = 0}, \quad (3.11)$$

$$\boxed{\ddot{x}_3(t) + \Gamma \dot{x}_3(t) + \omega_0^2 x_3(t) + \frac{1}{2!} a_3 [2x_1(t)x_2(t)] + \frac{1}{3!} a_4 [x_1(t)]^3 = 0}. \quad (3.12)$$

### 3.1 Processo Linear

Como podemos ver a expressão (3.10) para a contribuição de primeira ordem  $\lambda^{(1)}$  é exatamente a mesma que aquela discutida na seção 1.1, na descrição das propriedades lineares dos meios materiais. Conforme visto, a solução particular para esta equação é dada por:

$$x_1(t) = \frac{1}{2}[X^{(1)}(\omega)e^{-i\omega t} + \text{cc}], \quad (3.13)$$

onde substituindo (3.13) em (3.10) obtemos a amplitude  $X(\omega)$ :

$$X^{(1)}(\omega) = e \frac{E(\omega)}{mD(\omega)}, \quad (3.14)$$

sendo

$$D(\omega) = \omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega. \quad (3.15)$$

Uma vez que a polarização pode ser descrita em termos dos momentos de dipolos, ou seja:

$$P = \frac{1}{V} \sum_{j=1}^N \langle p_j \rangle, \quad (3.16)$$

temos, para a primeira ordem, que

$$\langle p_j(\omega) \rangle = eX_1(\omega) = \alpha^{(1)}E(\omega), \quad (3.17)$$

onde  $\alpha^{(1)}$  é a polarizabilidade linear dada por:

$$\alpha^{(1)} = \frac{e^2}{mD(\omega)} = \frac{e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega)}. \quad (3.18)$$

Por outro lado da relação entre a polarização e a susceptibilidade, sabemos que:

$$P = \epsilon_0 \left[ \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}EE + \chi^{(3)}EEE + \dots \right]. \quad (3.19)$$

Assim, das equações (3.16) e (3.19) temos:

$$P^{(1)}(\omega) = e \frac{N}{V} X^{(1)}(\omega), \quad (3.20)$$

$$P^{(1)}(\omega) = \epsilon_0 \chi^{(1)}(\omega) E(\omega). \quad (3.21)$$

onde da substituição da equação (3.20) na equação (3.21), obtemos a seguinte expressão para susceptibilidade linear:

$$\boxed{\chi^{(1)}(\omega) = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{e^2}{m} \frac{N}{V} \frac{1}{D(\omega)} \therefore D(\omega) = \omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega}. \quad (3.22)$$

Convém lembrar que a susceptibilidade linear, na equação (3.22), é a responsável pelas propriedades ópticas lineares dos materiais, tais como, refração, reflexão e absorção.

## 3.2 GSH

Para calcular as susceptibilidades não lineares continuaremos a solucionar as equações (3.11) e (3.12). Para a equação de segunda ordem do parâmetro  $\lambda$  é necessário a solução da equação anterior. Portanto, vamos substituir (3.13) em (3.11). Assim:

$$\ddot{x}_2(t) + \Gamma \dot{x}_2(t) + \omega_0^2 x_2(t) = -\frac{1}{2!} a_3 [x_1(t)]^2. \quad (3.23)$$

Novamente, temos uma equação não-homogênea de segunda ordem. Note que no lado direito da equação acima há a presença dos termos:

$$\propto a_3 \left[ (X^{(1)})^2 e^{-2i\omega t} + (X^{(1)*})^2 e^{2i\omega t} + 2 |X^{(1)}|^2 \right], \quad (3.24)$$

onde estamos interessados nos termos relacionados ao processo de geração de 2º harmônico que são:  $e^{-2i\omega t}$ ,  $e^{2i\omega t}$ . O termo  $2 |X^{(1)}|^2$  está relacionado com o processo de retificação óptica.

Semelhante ao que foi feito para o caso linear, a solução para  $x_2(t)$ , será do tipo:

$$x_2(t) = \frac{1}{2} \left[ X^{(2)}(2\omega) e^{-2i\omega t} + cc \right] . \quad (3.25)$$

Substituindo (3.25) em (3.24), têm-se:

$$X^{(2)}(2\omega) = \frac{-a_3}{2! D(2\omega)} \frac{[X^{(1)}]^2}{2} \rightarrow X^{(2)}(2\omega) = -\frac{1}{4} \frac{e^2}{m^2} \frac{a_3}{D(2\omega)[D(\omega)]^2} E^2(\omega) . \quad (3.26)$$

Desta forma:

$$p_j^{(2)}(2\omega) = e X_2(2\omega) = \frac{\alpha^{(2)}}{2!} E^2(\omega) , \quad (3.27)$$

$$\alpha^{(2)} = -\frac{2!}{2} \frac{e^3}{m^2} \frac{a_3}{D(2\omega)[D(\omega)]^2} .$$

sendo  $\alpha_i^{(2)}$  a polarizabilidade não linear de segunda ordem, ou a primeira hiperpolarizabilidade  $\beta$ . Desta forma, a susceptibilidade de segunda ordem que descreve a geração do segundo harmônico em cristais volumares (bulk) é determinada pelas seguintes expressões:

$$P^{(2)}(2\omega) = \frac{\epsilon_0}{2} \chi^{(2)}(2\omega; \omega, \omega) E(\omega) E(\omega) , \quad (3.28)$$

$$P^{(2)}(2\omega) = \frac{1}{V} \sum_{j=1}^N \langle p_j^{(2)} \rangle = e \frac{N}{V} X^{(2)}(2\omega) , \quad (3.29)$$

onde substituindo a equação (3.26) na equação (3.28) e depois na equação (3.29), encontramos a susceptibilidade não linear de segunda ordem responsável pela geração de segundo harmônico:

$$\boxed{\chi^{(2)}(2\omega; \omega, \omega) = -\frac{1}{2\epsilon_0} \frac{e^3}{m^2} \frac{N}{V} \frac{a_3}{D(2\omega)[D(\omega)]^2} \quad \therefore D(\omega) = \omega_0^2 - (\omega)^2 - i\Gamma\omega} . \quad (3.30)$$

### 3.3 GTH

Para obtenção de uma expressão para a susceptibilidade de terceira ordem, procederemos da mesma maneira, ou seja, substituímos (3.13) e (3.25) na equação (3.12). O resultado encontrado será uma equação não homogênea de segunda ordem cuja solução é :

$$x_3(t) = \frac{1}{2} \left[ X^{(3)}(3\omega) e^{-3i\omega t} + cc \right]. \quad (3.31)$$

Analizando apenas os termos  $e^{-3i\omega t}$  e  $e^{3i\omega t}$ , característicos do processo de geração do terceiro harmônico, teremos:

$$X^{(3)}(3\omega)D(3\omega) = -\frac{1}{2!m} \left[ \frac{\partial^3 V(x)}{\partial x^3} \right]_0 2 \left[ \left( -\frac{e}{m} \frac{E}{D(\omega)} \right) \right] \left( \frac{1}{2!} \frac{e^2}{m^3} \left[ \frac{\partial^3 V(x)}{\partial x^3} \right]_0 \frac{E^2}{D(2\omega)} [D(\omega)]^2 \right) - \frac{1}{3m} \left[ \frac{\partial^4 V(x)}{\partial x^4} \right]_0 \left[ -\frac{e}{m} \frac{E}{D(\omega)} \right]^3, \quad (3.32)$$

$$X^{(3)}(3\omega) = \frac{e^3}{8m^3} a_3^2 \frac{E^3(3\omega)}{D(3\omega)D(2\omega)[D(\omega)]^3} - \frac{1}{3!} \frac{e^3}{4m^3} a_4 \frac{E^3(3\omega)}{D(3\omega)[D(\omega)]^3}, \quad (3.33)$$

o que implica em:

$$\langle p_j^{(3)}(3\omega) \rangle = e X_3(3\omega) = \frac{\alpha^{(3)}}{3!} E^3(\omega), \quad (3.34)$$

$$\alpha^{(3)} = 3! \left\{ -\frac{1}{3!} \frac{e^4}{m^3} \frac{a_4}{D(3\omega)[D(\omega)]^3} + \frac{e^4}{2m^3} \frac{a_3^2}{D(3\omega)D(2\omega)[D(\omega)]^3} \right\},$$

onde  $\alpha^{(3)}$  é a polarizabilidade não linear de terceira ordem ou também denominada de  $\gamma$  (segunda hiperpolarizabilidade).

Deste modo, considerando um meio macroscópico, a susceptibilidade de terceira ordem pode ser escrita como:

$$\chi^{(3)}(3\omega; \omega, \omega, \omega) = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{N}{V} \left[ -\frac{1}{3!} \frac{e^4}{m^3} \frac{a_4}{D(3\omega)[D(\omega)]^3} + \frac{e^4}{2m^3} \frac{(a_3)^2}{D(3\omega)D(2\omega)[D(\omega)]^3} \right]. \quad (3.35)$$

Nesta seção acabamos de calcular a susceptibilidade linear e as susceptibilidades não lineares de segunda e terceira ordem, considerando um meio arbitrário caracterizado pela energia potencial  $U(x)$ .

### 3.4 Generalização

A solução proposta como uma expansão em série de potências, nos permite calcular as polarizabilidades e susceptibilidades para quaisquer não linearidade de ordem superior. A fim de obtermos a expressão generalizada, vamos observar os termos da polarizabilidade de terceira ordem:

$$\alpha^{(3)} = 3! \left\{ -\frac{1}{3!} \frac{e^4}{m^3} \frac{a_4}{D(3\omega) [D(\omega)]^3} + \frac{e^4}{2m^3} \frac{a_3^2}{D(3\omega)D(2\omega) [D(\omega)]^3} \right\}. \quad (3.36)$$

Note que, para o regime de frequências ópticas, temos que  $\omega, \omega_0 \gg 1$ . Assim sendo, percebe-se que nestas condições o primeiro termo ( $\propto \omega^{-8}$ ) decresce mais lentamente que o segundo ( $\propto \omega^{-10}$ ), desta forma, o primeiro termo será o dominante da polarizabilidade de terceira ordem. É possível mostrar que este mesmo padrão se repete para as não linearidades superiores a terceira ordem, onde teremos sempre dois termos com apenas um deles contribuindo de forma mais significativa para a polarizabilidade não linear. De fato, considerando apenas estes termos dominantes, pode-se escrever a seguinte expressão geral para a polarizabilidade não linear [17]:

$$\alpha^{(n)}(n\omega; \omega, \dots, \omega) \approx -\frac{e^{n+1}}{m^n} \frac{a_{n+1}}{D(n\omega) [D(\omega)]^n}; \quad n \geq 2. \quad (3.37)$$

Desta maneira, considerando o processo de geração de harmônicos em um material volumar, a expressão da susceptibilidade não linear generalizada para uma ordem  $n$  pode ser escrita por:

$$\chi^{(n)}(n\omega; \omega, \dots, \omega) \approx -\frac{1}{\epsilon_0} \frac{N}{V} \left\{ \frac{1}{n!} \frac{e^{n+1}}{m^n} \frac{a_{n+1}}{D(n\omega) [D(\omega)]^n} \right\}; \quad n \geq 2 \quad (3.38)$$

### 3.5 Relação de Miller

Empiricamente é observado que para diversos materiais a susceptibilidade de segunda ordem, na região de transparência do material, pode ser expressa em termos de produtos das susceptibilidades lineares, da seguinte forma [18]:

$$\chi_{ijk}^{(2)}(2\omega; \omega, \omega) \approx \Delta_{ijk} \chi_{ii}^{(1)}(2\omega) \chi_{jj}^{(1)}(\omega) \chi_{kk}^{(1)}(\omega), \quad (3.39)$$

onde a constante  $\Delta_{ijk}$ , conhecida como constante de Miller, é uma constante de acoplamento que relaciona processos não lineares de segunda ordem com processos lineares. A princípio acreditava-se que a constante era independente do material, porém mais tarde verificou-se que esta afirmação não estava correta. Através do modelo clássico do oscilador harmônico não linear, descrito nas seções anteriores, é possível encontrar uma expressão generalizada para a constante de Miller  $\Delta_{ijk}$ , para qualquer ordem incluindo  $n \geq 2$ . Partindo da equação (3.38), obtemos:

$$\begin{aligned} \chi^{(n)}(n\omega; \omega, \dots, \omega) &\approx \Delta^{(n)} \chi^{(1)}(n\omega) \left[ \chi^{(1)}(\omega) \right]^n, \\ \Delta^{(n)} &= - \left[ \frac{1}{n!} \frac{m}{e^{n+1}} \left( \frac{N}{\epsilon_0 V} \right)^{-n} \right] a_{n+1}. \end{aligned} \quad (3.40)$$

A expressão para  $\Delta^{(n)}$  revela que a constante de acoplamento de Miller depende dos termos não harmônicos da energia potencial, pois de acordo com a expressão (3.3), temos:

### 3.6 Razões das polarizabilidades

Conforme já mencionamos, pretendemos utilizar uma variação do método da referência interna. Deste modo, é conveniente que escrevamos um quociente entre polarizabilidades, com o propósito de relacioná-las com as ordens mais altas. Assim, partindo da equação (3.36) é possível obter as seguintes expressões:

$$\frac{\alpha^{(3)}(3\omega)}{\alpha^{(2)}(2\omega)} = \frac{1}{6e} \frac{a_4}{a_3} \cdot \frac{\alpha^{(1)}(3\omega)}{\alpha^{(1)}(2\omega)} \cdot \alpha^{(1)}(\omega), \quad (3.41)$$



$$\frac{\alpha^{(4)}(4\omega)}{\alpha^{(3)}(3\omega)} = \frac{1}{8e} \frac{a_5}{a_4} \cdot \frac{\alpha^{(1)}(4\omega)}{\alpha^{(1)}(3\omega)} \cdot \alpha^{(1)}(\omega), \quad (3.42)$$

$$\frac{\alpha^{(5)}(5\omega)}{\alpha^{(4)}(4\omega)} = \frac{1}{10e} \frac{a_6}{a_5} \cdot \frac{\alpha^{(1)}(5\omega)}{\alpha^{(1)}(4\omega)} \cdot \alpha^{(1)}(\omega). \quad (3.43)$$

Deste modo, considerando que as razões expressas no lado esquerdo das expressões (3.41), (3.42), (3.43) poderão ser diretamente medidas a partir os resultados experimentais, estas expressões possibilitam uma estimativa do potencial atômico dos dipolos induzidos no  $\beta$  - BBO através da obtenção dos coeficientes  $a_3$ ,  $a_4$ ,  $a_5$  e  $a_6$ . Por sua vez, os valores experimentais destes coeficientes tanto poderão ser úteis para o estudo de otimização da geração de hiper-Rayleigh de alta ordem em  $\beta$  - BBO, como podem servir de referência para modelamentos do tipo *ab-initio* empregados em química molecular. De fato para este fim basta considerar que:

$$U(x) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \frac{x^{n+1}}{(n+1)!} \therefore a_n = \left[ \frac{\partial^{n+1} U(x)}{\partial x^{n+1}} \right]_0. \quad (3.44)$$

Partindo da Regra de Miller (3.40) , obtemos as seguintes expressões:

$$a_2 \propto \frac{1}{2!} e^3 \left( \frac{N}{V} \right)^2 \frac{\chi^{(2)}(2\omega; \omega, \omega)}{\chi^{(1)}(2\omega) [\chi^{(1)}(\omega)]^2}, \quad (3.45)$$

$$a_3 \propto 3a_2 e \left( \frac{N}{V} \right) \frac{\chi^{(3)}(3\omega; \omega, \omega, \omega) \chi^{(1)}(2\omega)}{\chi^{(2)}(2\omega; \omega, \omega) \chi^{(1)}(3\omega) \chi^{(1)}(\omega)}, \quad (3.46)$$

$$a_4 \propto 4a_3 e \left( \frac{N}{V} \right) \frac{\chi^{(4)}(4\omega; \omega, \omega, \omega, \omega) \chi^{(1)}(3\omega)}{\chi^{(3)}(3\omega; \omega, \omega, \omega) \chi^{(1)}(4\omega) \chi^{(1)}(\omega)}, \quad (3.47)$$

$$a_5 \propto 5a_4 e \left( \frac{N}{V} \right) \frac{\chi^{(5)}(5\omega; \omega, \omega, \omega, \omega, \omega) \chi^{(1)}(4\omega)}{\chi^{(4)}(4\omega; \omega, \omega, \omega, \omega) \chi^{(1)}(5\omega) \chi^{(1)}(\omega)}, \quad (3.48)$$

Assim, com o propósito de conectar as relações das susceptibilidades obtidas anteriormente, com as relações entre hiper polarizabilidades descritas na seção 3, vamos utilizar as equações (2.9), (2.10), (2.11).

$$\frac{\chi^{(3)}(3\omega; \omega, \omega, \omega)}{\chi^{(2)}(2\omega; \omega, \omega)} \propto \frac{a_3}{a_2} \frac{1}{3e} \left( \frac{V}{N} \right) \frac{\chi^{(1)}(\omega) \chi^{(1)}(3\omega)}{\chi^{(1)}(2\omega)}, \quad (3.49)$$

$$\frac{\chi^{(4)}(4\omega; \omega, \omega, \omega, \omega)}{\chi^{(3)}(3\omega; \omega, \omega, \omega)} \propto \frac{a_4}{a_3} \frac{1}{4e} \left( \frac{V}{N} \right) \frac{\chi^{(1)}(\omega) \chi^{(1)}(4\omega)}{\chi^{(1)}(3\omega)}, \quad (3.50)$$

$$\frac{\chi^{(4)}(5\omega; \omega, \omega, \omega, \omega, \omega)}{\chi^{(3)}(4\omega; \omega, \omega, \omega, \omega)} \propto \frac{a_5}{a_4} \frac{1}{5e} \left( \frac{V}{N} \right) \frac{\chi^{(1)}(\omega) \chi^{(1)}(5\omega)}{\chi^{(1)}(4\omega)}, \quad (3.51)$$

onde, das expressões (3,37) e (3.38):

$$\left[ \frac{\chi^{(3)}(3\omega; \omega, \omega, \omega)}{\chi^{(2)}(2\omega; \omega, \omega)} \right]^2 \propto \frac{\langle \gamma_{nc}^2 \rangle}{\langle \beta_{nc}^2 \rangle}, \quad (3.52)$$

$$\left[ \frac{\chi^{(4)}(4\omega; \omega, \omega, \omega, \omega)}{\chi^{(3)}(3\omega; \omega, \omega, \omega)} \right]^2 \propto \frac{\langle \delta_{nc}^2 \rangle}{\langle \gamma_{nc}^2 \rangle}, \quad (3.53)$$

$$\left[ \frac{\chi^{(5)}(5\omega; \omega, \omega, \omega, \omega, \omega)}{\chi^{(4)}(4\omega; \omega, \omega, \omega, \omega)} \right]^2 \propto \frac{\langle \xi_{nc}^2 \rangle}{\langle \delta_{nc}^2 \rangle}. \quad (3.54)$$

## Nanocristais de BBO

Neste capítulo, serão expostas as características ópticas de cristais volumares de BBO, bem como sua estrutura eletrônica e cristalina. Em seguida, abordaremos o processo de síntese e caracterização das nanopartículas de BBO utilizadas no experimento.

### 4.1 Propriedades macroscópicas do BBO

BBO é a abreviação para o cristal de *borato de bário* ( $BaB_2O_4$ ), que foi sintetizado pela primeira vez em 1984 por um grupo de investigadores chineses coordenados pelo Prof. Chuangtian Chen do Instituto de Pesquisa Fujian [19]. O cristal de BBO é composto por um grupo aniônico hexagonal  $(B_3O_6)^{-3}$ , como mostra a figura (7), e pode cristalizar-se em duas fases, conhecidas como " $\alpha$ " e " $\beta$ ". A fase  $\alpha$  é centrossimétrica, o que torna os elementos do tensor não linear de segunda ordem identicamente nulos. Ao contrário da fase  $\alpha$ , a fase  $\beta$  do  $BaB_2O_4$  é não centrossimétrica e portanto os cristais que se desenvolvem nesta fase apresentam propriedades não lineares de segunda ordem [20]. De fato, o  $\beta$ -BBO possui estrutura cristalográfica trigonal, também chamada de romboédrica (grupo espacial: R3C) de classe 3m, sendo portanto um cristal uniaxial [21].

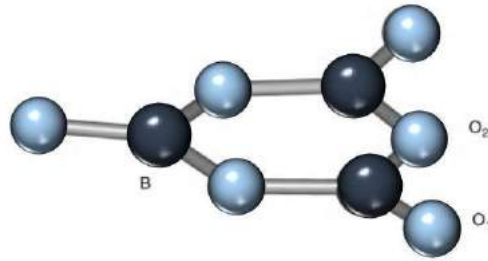


Figura 7: Estrutura molecular do grupo  $(B_3O_6)^{-3}$

O  $\beta$ -BBO se popularizou bastante por suas vantagens, tais como: altos coeficientes não lineares para geração de segundo harmônico, ampla faixa de transparência e alto valor para o limiar de dano ( $> 100 \text{ GW/cm}^2$ ). A figura (8), obtida da referência [2], mostra a transmitância do cristal de  $\beta$ -BBO em função de  $\lambda$ . Claramente pode-se observar que o  $\beta$ -BBO exibe uma grande faixa de transmitância, entre aproximadamente 400-2100 nm.

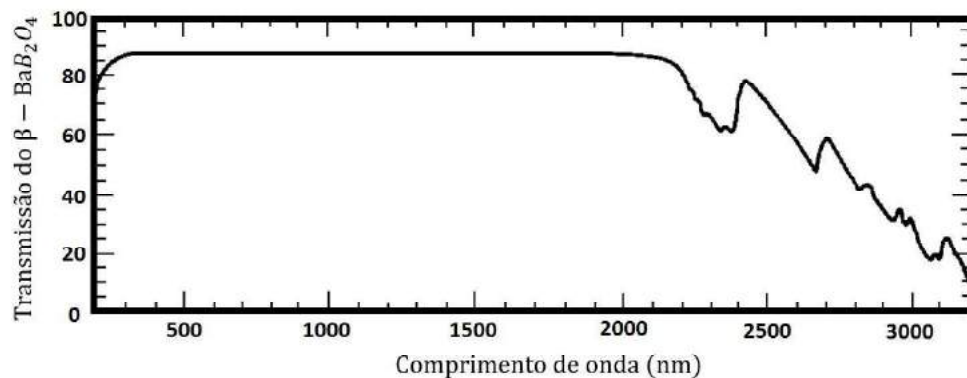


Figura 8: Curva da transmitância do cristal de BBO de 3,72 mm de espessura e  $\theta = 21^\circ$  [2].

Do tratamento da propagação de ondas eletromagnéticas em cristais anisotrópicos, sabemos que a polarização induzida,  $\vec{P}$ , não é necessariamente paralela ao campo elétrico incidente,  $\vec{E}$ . De fato, a relação geral entre o vetor deslocamento,  $\vec{D}$ , e o campo elétrico  $\vec{E}$  é dada por:

$$D_k = \epsilon_0 (E_k + \sum_l \chi_{k,l} E_l) = \sum_l \epsilon_{k,l} E_l, \quad (4.1)$$

onde os subscritos se referem as coordenadas cartesianas ( $k, l = x, y, z$ ). Desta maneira, a

densidade de energia elétrica armazenada é dada por:

$$u_E = \frac{1}{2} \vec{E} \cdot \vec{D} = \frac{1}{2} \sum_{l,k} \epsilon_{kl} E_k E_l, \quad (4.2)$$

ou seja:

$$2u_E = \epsilon_{xx} E_x^2 + \epsilon_{yy} E_y^2 + \epsilon_{zz} E_z^2 + 2\epsilon_{yz} E_y E_z + 2\epsilon_{xz} E_x E_z + 2\epsilon_{xy} E_x E_y. \quad (4.3)$$

Entretanto, através de uma escolha de eixos apropriada, i.e., considerando que os eixos coordenados coincidem com os eixos principais do cristal, teremos o tensor  $\epsilon_{kl}$  diagonalizado e assim a expressão (4.3) é simplificada para:

$$2u_E = \epsilon_x E_x^2 + \epsilon_y E_y^2 + \epsilon_z E_z^2, \quad (4.4)$$

o que resulta na equação de uma elipsoide no espaço dos  $D's$ , isto é:

$$2u_E \epsilon_0 = \frac{D_x^2}{n_x^2} + \frac{D_y^2}{n_y^2} + \frac{D_z^2}{n_z^2}, \quad (4.5)$$

onde  $n_k = \sqrt{\epsilon_k}$  é o índice de refração na direção  $k$ . Cristais uniaxiais, como o  $\beta$ -BBO possuem simetria de rotação em torno de um eixo, de forma que a equação do elipsoide (4.5) é simplificada para:

$$\frac{x^2}{n_o^2} + \frac{y^2}{n_o^2} + \frac{z^2}{n_e^2} = 1, \quad (4.6)$$

onde  $n_o(n_e)$  é o índice de refração ordinário (extraordinário) do cristal e as coordenadas  $x, y, z$  são definidas a partir da relação  $\vec{r} = \vec{D}/\sqrt{2\epsilon_0 u_E}$ . Em particular, no caso do  $\beta$ -BBO temos  $n_o > n_e$ , condição que confere ao cristal a denominação de cristal uniaxial negativo, onde os valores medidos para  $n_o$  e  $n_e$  obedecem as relações abaixo [22]:

$$\begin{aligned} n_o^2 &= 2,7359 + \frac{0,01878}{(\lambda^2 - 0,01822)} - 0,01354\lambda^2, \\ n_e^2 &= 2,3753 + \frac{0,01224}{(\lambda^2 - 0,01667)} - 0,01516\lambda^2, \end{aligned} \quad (4.7)$$

sendo  $\lambda$  dado em micrômetros. Na figura (9), mostramos a dependência de  $n_o$  e  $n_e$  de acordo

com as equações de (4.7).

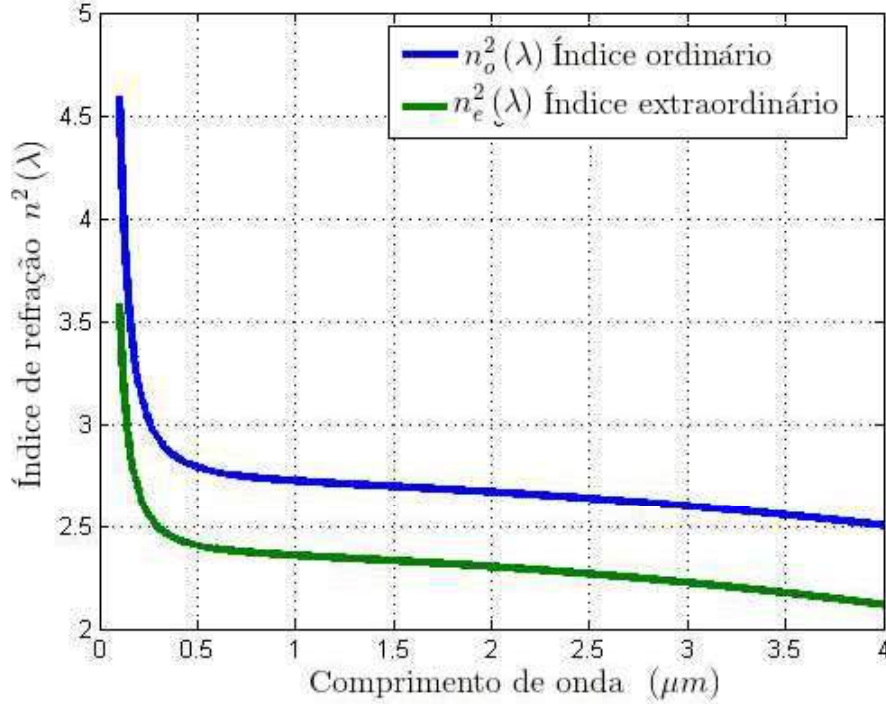


Figura 9: Dependência de  $n_o$  e  $n_e$  para o cristal de  $\beta$ -BBO a temperatura de  $T=293K$ , [2].

#### 4.1.1 Propriedades ópticas não lineares do $\beta$ -BBO

Para descrição das propriedades ópticas não lineares de segunda ordem é muito comum se utilizar o tensor não linear contraído  $\mathbf{d}$ . O tensor  $\mathbf{d}$  é de segunda ordem e se constitui em uma alternativa ao  $\chi^{(2)}$  que é um tensor de terceira ordem. O tensor  $\mathbf{d}$  é definido de forma que:

$$\begin{bmatrix} P_x^{(2)} \\ P_y^{(2)} \\ P_z^{(2)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_x E_x \\ E_y E_y \\ E_z E_z \\ 2E_z E_y \\ 2E_z E_x \\ 2E_x E_y \end{bmatrix}, \quad (4.8)$$

onde os coeficientes  $d_{ij}$  para o BBO são tais que [23],[24]:

$$d = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & -d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (4.9)$$

com  $d_{22} = 2,0 \text{ pm/V}$ ,  $d_{31} = d_{33} = 0,04 \text{ pm/V}$  e  $d_{15} = d_{24} = 0,03 \text{ pm/V}$ . Desta forma, por exemplo, para um cristal macroscópico de  $\beta$ -BBO os elementos que mais contribuem para a polarização não linear de segunda ordem,  $P^{(2)}$ , são:

$$P_x^{(2)} = -2d_{22}E_xE_y; P_y^{(2)} = -d_{22}E_xE_x; \text{ e } P_y^{(2)} = d_{22}E_yE_y, \quad (4.10)$$

pois,  $d_{22}$  é muito maior que os demais elementos.

Por outro lado, considerando uma amostra constituída por nano cristais de  $\beta$ -BBO randomicamente orientados, é mais apropriado se utilizar o valor médio do coeficiente não linear para se descrever as propriedades não lineares de segunda ordem desta amostra, ou seja,  $\langle d^2 \rangle$ . Para o BBO, que possui mesma estrutura que o  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\langle d^2 \rangle$  será dado por [14]:

$$\langle d^2 \rangle = \frac{6}{35}d_{33}^2 + \frac{92}{105}d_{31}^2 + \frac{8}{21}d_{22}^2 + \frac{32}{105}d_{31}d_{33}. \quad (4.11)$$

## 4.2 Síntese das nanopartículas de $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$

Para produzir as nanopartículas foi utilizado o método polimérico de Pechini modificado. Este método permite a síntese de óxidos de metais, tais como os titanatos e zirconatos, por meio de uma resina polimérica obtida através de um ácido policarboxílico e de um poliálcool [25]. A metodologia básica consiste na dissolução do metal em água deionizada, em constante agitação e sob temperatura que varia de  $60^\circ$  a  $70^\circ$  C. A solução de íons metálicos é submetida a um ácido carboxílico adequado, onde comumente utiliza-se o ácido cítrico. O resultado desta solução é um citrato metálico, conhecido como **quelato**. Em seguida, é adicionado ao citrato

metálico um poliálcool, como o etilenoglicol, onde este poliálcool pode variar de acordo com o óxido metálico desejado. Aumentando-se a temperatura da solução ocorre uma reação de poliesterificação resultando em um polímero. Assim, a solução resultante é seca em uma estufa e depois calcinada, para a remoção de água e de materiais orgânicos. O resultado da calcinação é uma espuma, conhecida como "puff", formada pelo aprisionamento de gases como o CO e  $CO_2$ . É nesta espuma que são produzidas as nanopartículas. Logo após, a espuma é moída e novamente calcinada a temperaturas mais elevadas.

Para a síntese das nossas nanopartículas, propriamente dita, inicialmente foi sintetizado, o citrato de bário a partir da dissolução de carbonato de bário (99,0% de pureza) em uma solução aquosa de ácido cítrico (99,5% de pureza). Após a homogeneização da solução de citrato de bário, uma solução de ácido bórico  $H_3BO_3$  (99,5%) e o poliálcool sorbitol (98% de pureza), dissolvidos em água, foi adicionada a solução de citrato de bário. O sorbitol foi adicionado para promover a polimerização do citrato através da reação de poliesterificação. A razão molar entre o ácido cítrico e o metal foi de 3:1, e a razão de massa entre o ácido cítrico e o sorbitol foi de 3:2. A mistura de soluções foi então aquecida a 150° C por 12 horas para secar a resina. A resina então foi sujeita ao tratamento térmico de aquecimento inicial a 400° C por 24 horas a uma taxa de aquecimento de 5° C / min para decompor os materiais orgânicos. Por fim, a espuma resultante do tratamento térmico, foi moída e calcinada por aquecimento a 750° C por mais 2 horas sob atmosfera rica em oxigênio.

Por oportuno, destacamos que as nanopartículas estudadas neste trabalho foram sintetizadas e caracterizadas no laboratório do prof Lauro J. Q. Maia da Universidade Federal de Goiás, UFG. Consequentemente, os resultados descritos nesta seção 4.2 e também na 4.3 foram obtidos na UFG.



### 4.3 Caracterização das nanopartículas

Em nossas amostras foram realizadas medições de difração de raio X (DRX), com o difratômetro (Shimadzu) com configuração Bragg - Brentano, de geometria  $\theta - 2\theta$ . Uma velocidade de varredura contínua de  $1^\circ / \text{min}$  de  $10$  a  $60^\circ$  ao passo de  $0.01^\circ$  foi utilizada na medida. A fonte de raios-X foi a radiação K-alfa do cobre com emissão em ( $1,54059 \text{ \AA}$ ). A figura (10) mostra os padrões de difração de raios-X da amostra em pó. Na mesma figura (10) foi incluído o padrão de difração do número de cartão JCPDS 80-1489 para o  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  ( $\beta$ -BBO). Nota-se que uma única fase cristalina é observada. A fase  $\beta$ -BBO é uma estrutura romboédrica e grupo espacial R3c (161), sendo característico de estruturas não centrossimétricas que apresentam propriedades ópticas não lineares.

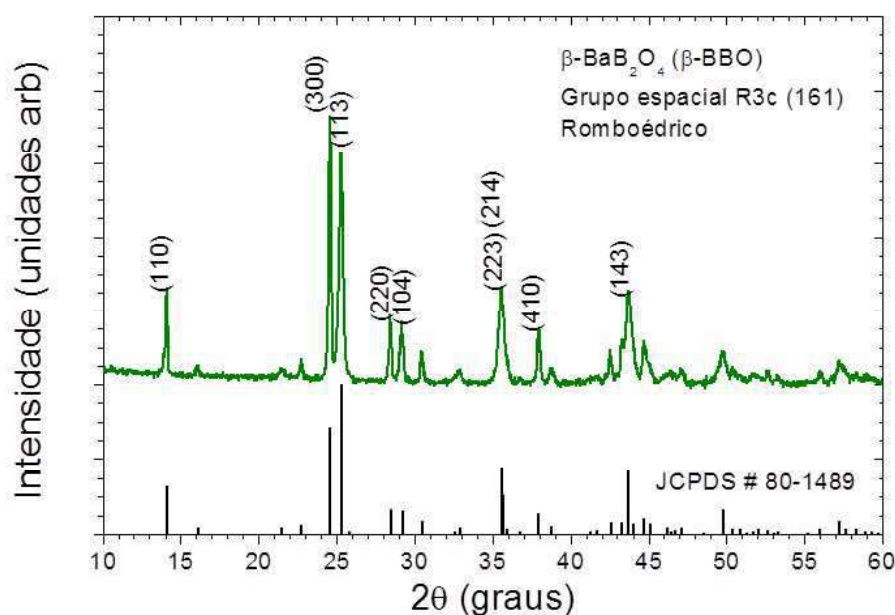


Figura 10: Padrão de difração de raios X para o pó de  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$ , e o padrão de difração do JCPDS - 80-1489 para comparação.

As amostras também foram caracterizadas utilizando um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução, JEOL JEM 2010, operando a 200 keV. A figura (11) mostra a microscopia eletrônica de transmissão (MET), a microscopia de eletrônica de alta resolução (METAR) e a difração eletrônica de área selecionada (DEAS) da amostra.

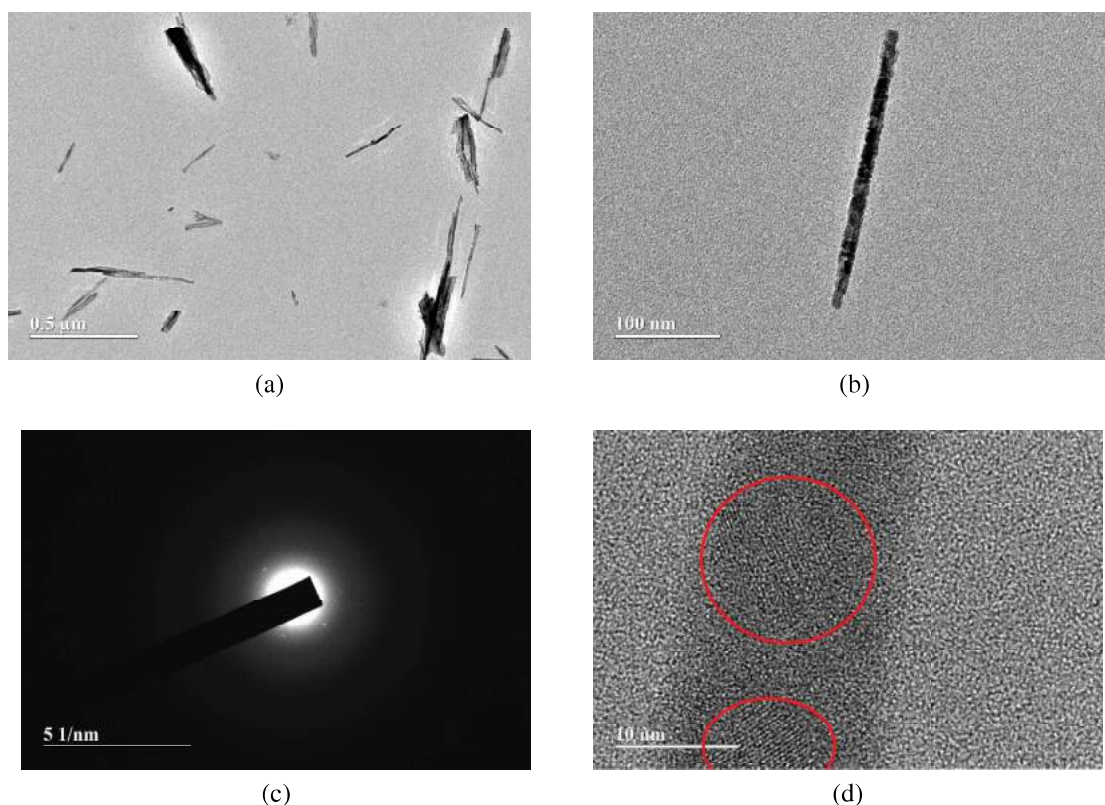
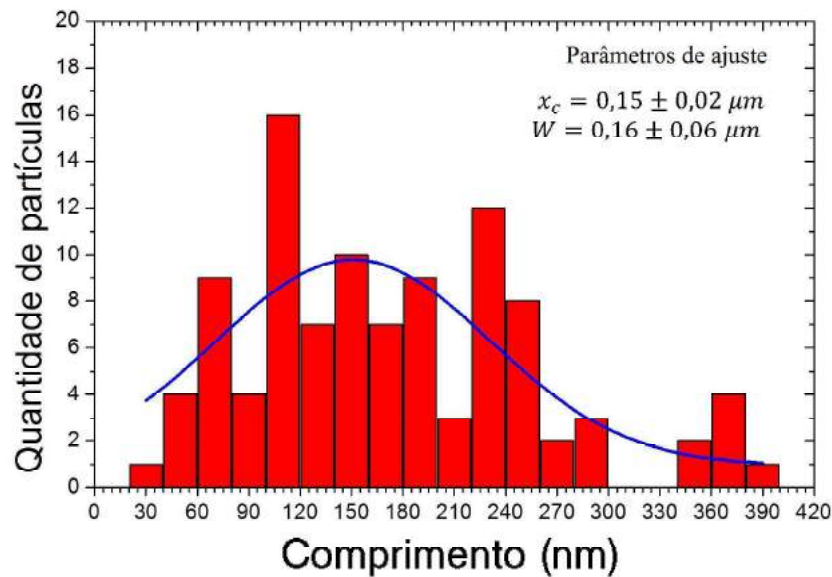


Figura 11: (a) e (b) imagens de MET de algumas estruturas, (c) a imagem de DEAS para  $\beta$ -BBO pó e (d) imagem METAR de uma estrutura individual.

Conforme podemos observar das imagens de microscopia, as partículas de BBO possuem formato de agulha, figuras (11)(a) e (b). Uma estrutura individual é mostrada na figura (11)(b) exibindo aproximadamente 270 nm de comprimento e 15 nm de largura. Histogramas com as distribuições de tamanhos, para o comprimento e largura, destas estruturas em agulha são mostradas nas figuras (12)(a) e (b). De fato, estes histogramas foram montados a partir da análise de mais de 100 estruturas, onde é possível se observar um comprimento médio de 150 nm e uma largura média de 15 nm para as nanoagulhas. Nota-se também que a distribuição de comprimento é mais larga, enquanto a dispersão das larguras é mais estreita.

Por outro lado, a imagem de DEAS, figura (11)(c), revela que as agulhas são policristalinas, pois apresenta um anel contínuo em torno da região observada, sem exibir qualquer estrutura de pontos brilhantes, característica de amostras monocristalinas. Esta observação também é corroborada pela imagem de METAR, (11)(d), onde se pode observar linhas de interferência típicas da difração de diferentes planos cristalinos, revelando estruturas (cristalitos) de dimen-

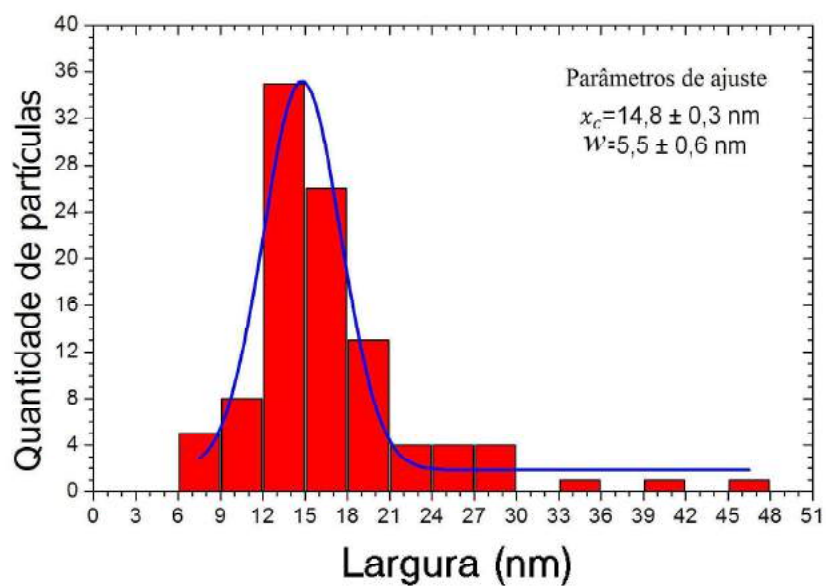
sões da ordem da espessura das agulhas. No caso particular da imagem (4.5)(d), o diâmetro aparenta ter dimensões de 10 nm. Contudo vamos considerar que o diâmetro médio de nossos cristalitos é de 15 nm, que foi o valor médio da largura das partículas, conforme mostrado na figura (4.6)(b)



(a)

Para a caracterização das propriedades ópticas lineares foi utilizado o equipamento PerkinElmer 1050WD e o acessório Praying Mantis para a medida da reflexão difusa do pó constituído das nanoagulhas policristalinas de  $\beta$ -BBO. A figura (13) mostra o espectro de reflexão obtido. Pode-se observar um enorme "plateau" que se estende, aproximadamente, dos 400 nm para além dos comprimentos de onda de telecomunicações ( $\sim 1550$  nm) no infravermelho. Este "plateau" na reflexão difusa indica que a amostra é transparente ao longo de toda esta faixa espectral, o que está de acordo com o espectro de transmissão mostrado na figura (8) para o cristal macroscópico de BBO.

Por outro lado, o decréscimo da refletância difusa, observado abaixo dos 400 nm, indica absorção dos nanocristais de BBO, o que também está em concordância com a figura (8). Observe contudo que, aparentemente, o decréscimo da refletância dos nanocristais de  $\beta$ -BBO, no ultravioleta, ocorre ligeiramente antes do decréscimo da transmitância mostrado na figura (8), o que pode indicar possíveis defeitos de superfície nas amostras de  $\beta$ -BBO.



(b)

Figura 12: Histograma da distribuição do comprimento (a) e largura (b) das partículas, montado a partir de imagens de MET do pó. As linhas indicam um ajuste numérico considerando uma distribuição Gaussiana.

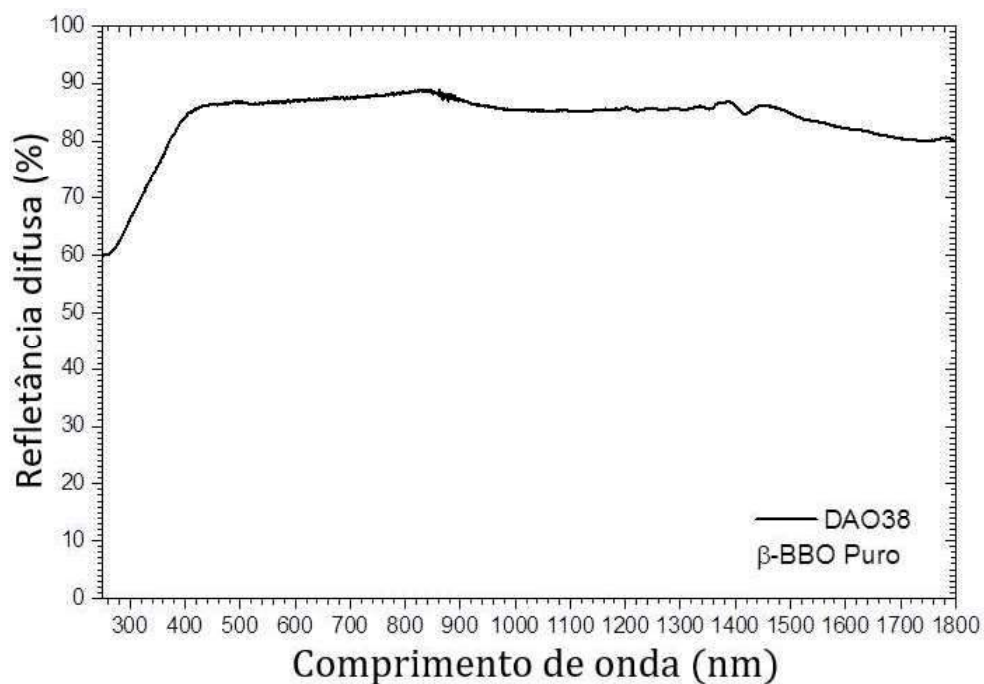


Figura 13: Espectro de refletância difusa para as nanopartículas de  $\beta$ - BBO

## Resultados

Neste capítulo, nós procuramos descrever os principais resultados obtidos no experimento de EHR nos nanocristais de  $\beta$ -BBO, bem como também procuramos apresentar um modelamento teórico para explicar os resultados observados.

### 5.1 Sistema experimental

Uma representação esquemática do sistema experimental utilizado em nosso trabalho encontra-se na figura (14). O porta a amostra, consistia de um disco de latão de 1,0 polegada de diâmetro com uma cavidade circular de 5,0 mm de diâmetro, onde a amostra em pó era disposta. A excitação da amostra foi feita em 2000 nm, com pulsos de 100 fs, a uma taxa de repetição de 1,0 kHz, com potência média variando entre 25 e 45 mW. Estes pulsos são obtidos através de um amplificador paramétrico óptico (OPA) bombeado por um amplificador regenerativo de Ti:safira. Ao longo do caminho óptico temos: filtro de corte para comprimentos de onda inferiores a 850 nm (RG850 Schott Glass), um polarizador, placa de  $\lambda/2$ , filtro de corte para comprimentos de onda inferiores a 950 nm (7-56 da Corning), e lente bi-convexa com distância focal 5,0 cm. No foco a cintura do feixe infravermelho foi estimada em aproximadamente  $55\mu m$ . Para ajuste da intensidade foi utilizado o conjunto formado pela placa de  $\lambda/2$  e filtro 7-56, que encontra-se inclinado ligeiramente acima do ângulo de Brewster. Logo ao passar por este filtro o feixe é focalizado na amostra por uma lente bi-convexa de distância focal 5,0 cm. Para coletar a luz espalhada foi utilizado uma fibra óptica de  $600\mu m$  de diâmetro. Para analisar o sinal coletado, utilizamos os espectrômetros portáteis, **Red Tide 650 USB**, ideal para região do espectro visível e UV, e o espectrômetro **HR4000CG-UV-NIR**. O sinal por fim foi salvo no computador.

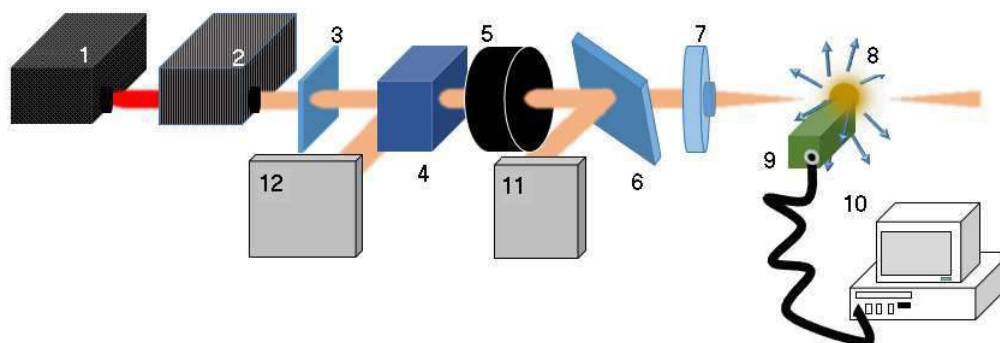


Figura 14: Montagem experimental utilizada para medir o EHR em nanopartículas de BBO. 1-amplificador regenerativo de Ti-safira, 2- OPA, 3- filtro RG 850, 4-polarizador, 5-Placa de  $\lambda/2$ , 6- filtro 7-56, 7-lente bi-convexa ( $f=5,0$  cm), 8-amostra, 9- fibra óptica + espectrômetro, 10- computador, 11- anteparos.

## 5.2 Resultados experimentais

Na figura (17) é mostrado o espectro de emissão coletado do pó de BBO e as figuras (18) mostram o sinal do harmônico em função da intensidade de bombeio. Como em nossa análise era importante conhecer corretamente a amplitude relativa entre os harmônicos, os espectros foram corrigidos por uma curva de normalização obtida a partir de uma fonte de referência. Em particular, a fonte de referência utilizada foi uma lâmpada incandescente de 100 W, com filamento de tungstênio, fabricado pela OSRAM. De acordo com o fabricante o espectro de emissão desta lâmpada, (15), deve corresponder ao espectro de emissão de um corpo negro de temperatura  $T=2700$  K, mostrado na figura (16). Assim, a curva de normalização foi obtida a partir da razão do espectro da lâmpada de referência medida no espectrômetro e espectro esperado para emissão de um corpo negro de temperatura  $T=2700$  K. Deste modo através da curva de normalização foi possível corrigir o espectro de emissão detectado descontando-se, por exemplo, os efeitos da resposta espectral do detetor, da eficiência da grade, das perdas na fibra, etc.

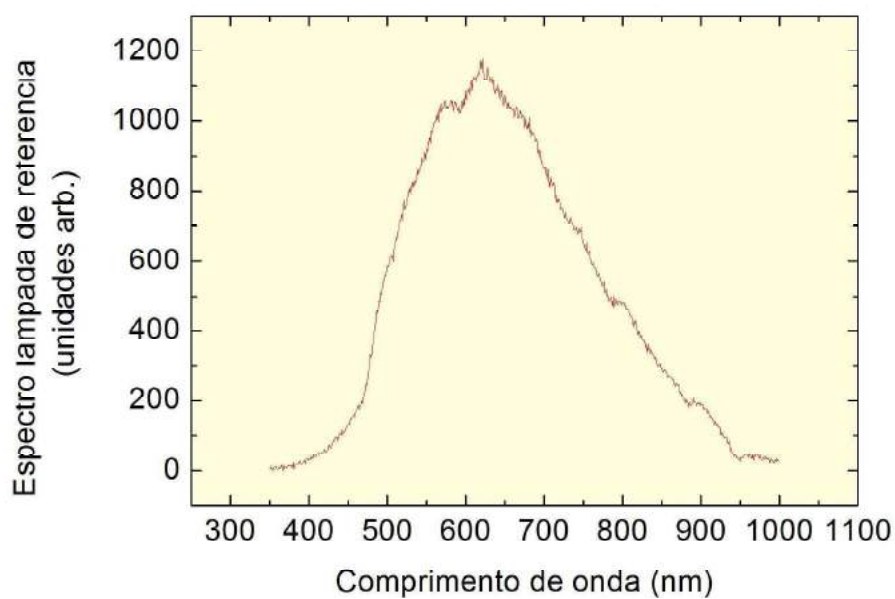


Figura 15: Espectro da lâmpada incandescente 100W - OSRAM medida por: espectrômetro Red Tide 650

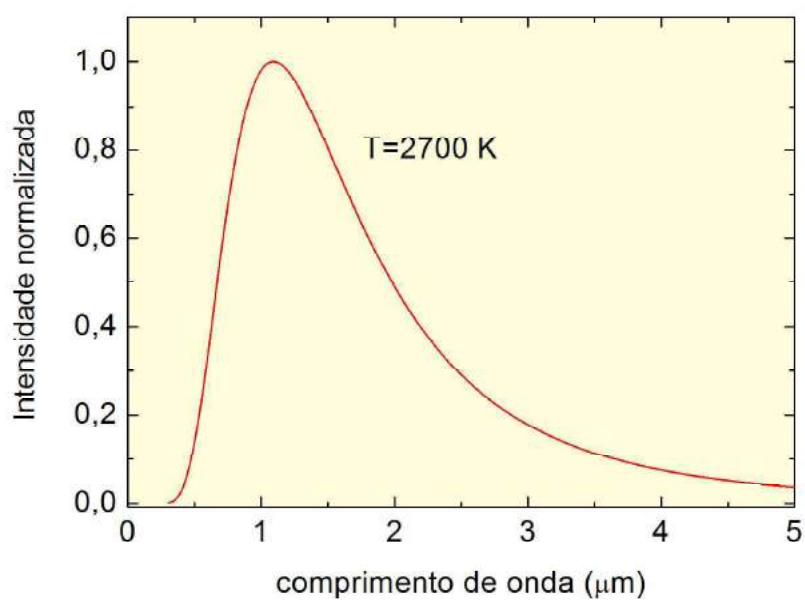
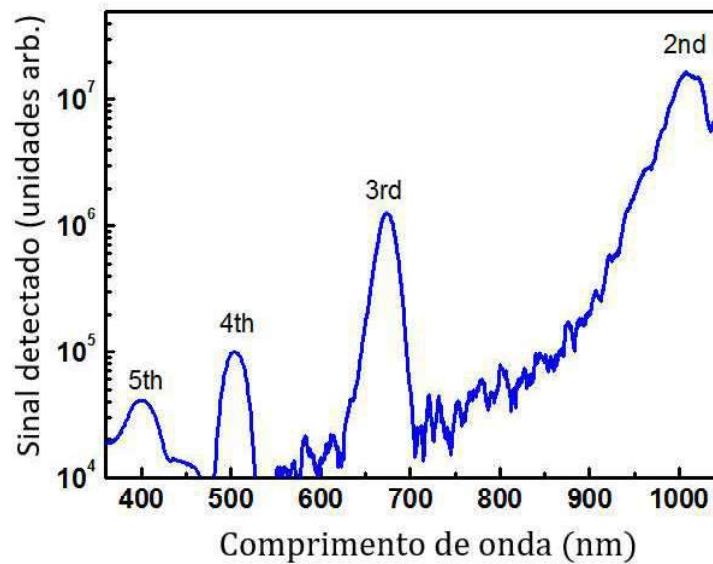


Figura 16: Espectro de radiação de corpo negro para  $T=2700\text{K}$ .

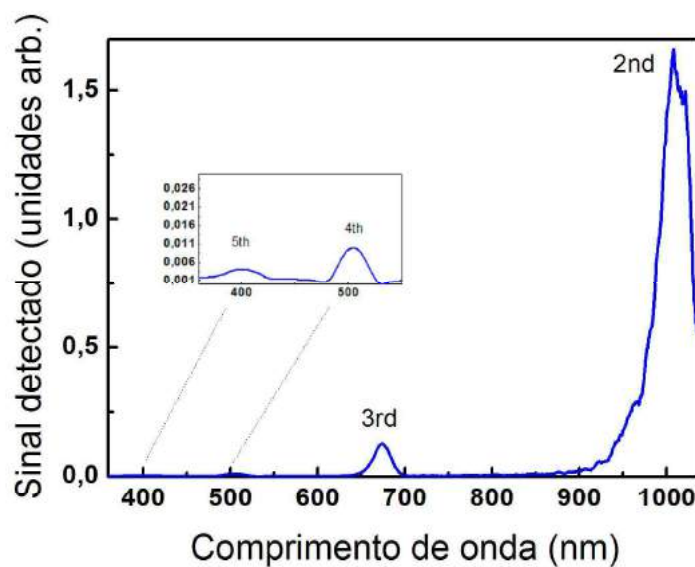
A figura (15) é o espectro da lâmpada de 100W (OSRAM) que foi utilizada como fonte de



radiação de corpo negro para calibração dos espectrômetros utilizados.



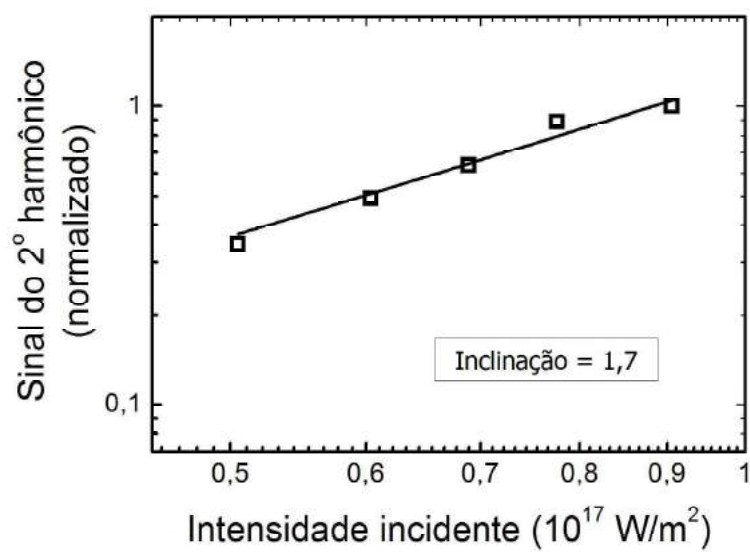
(a)



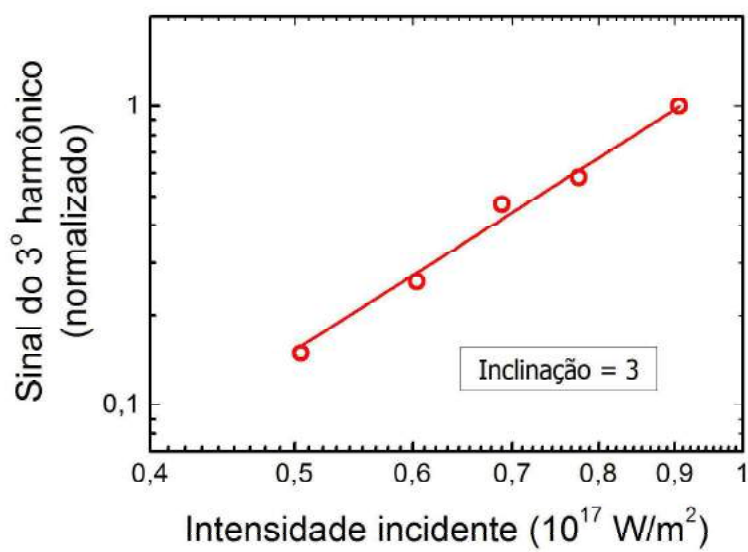
(b)

Figura 17: Espectro dos harmônicos gerados nas nanopartículas de BBO excitadas em 2000 nm, (a) escala logarítmica, (b) escala linear

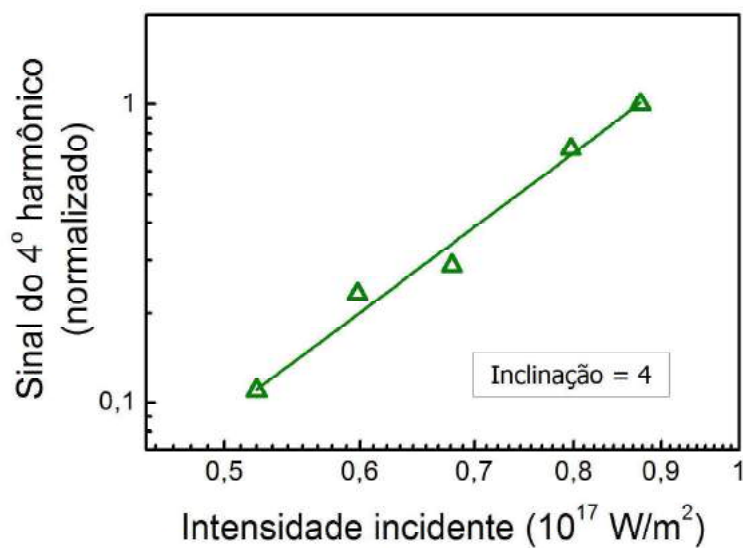




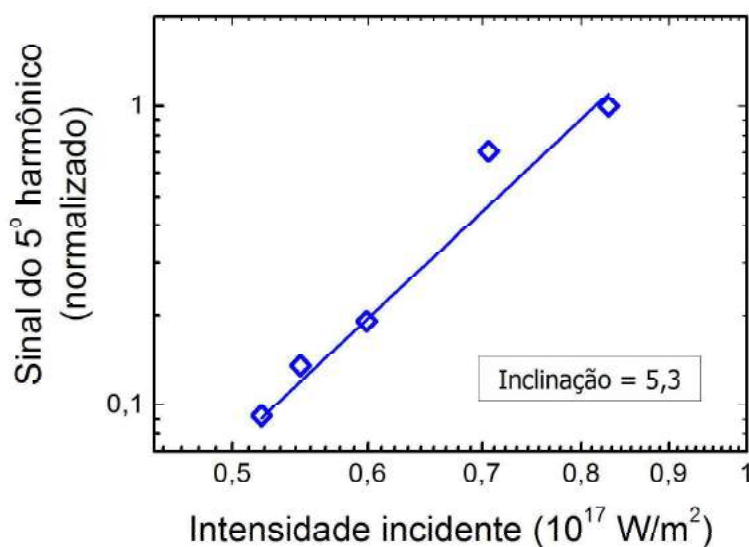
(a)



(b)



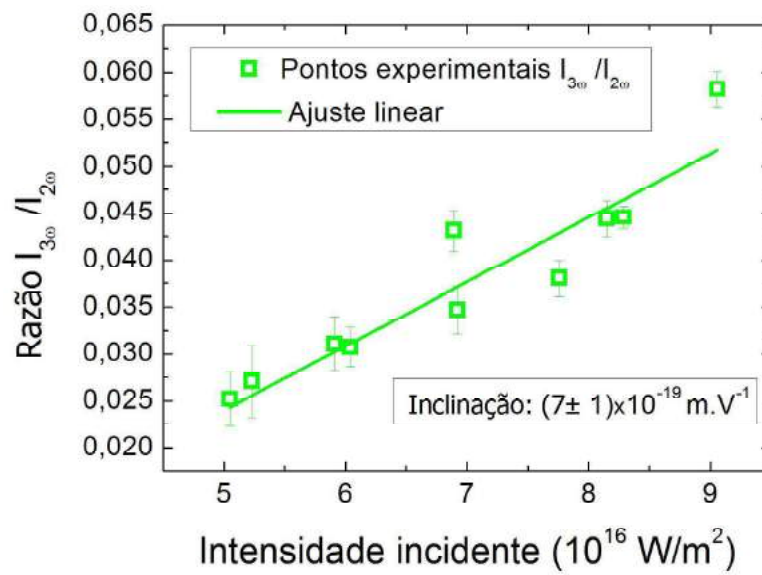
(c)



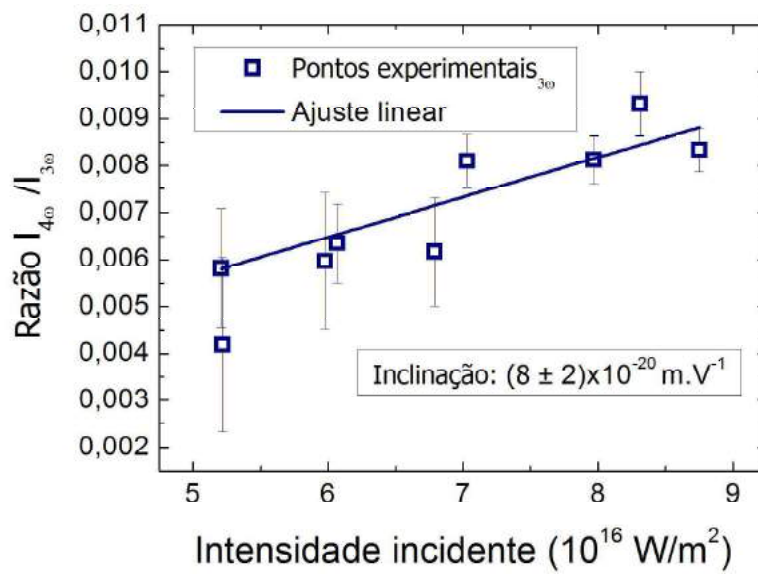
(d)

Figura 18: Sinal de (a) segundo, (b) terceiro, (c) quarto e (d) quinto harmônico em função da intensidade de bombeio.

A fim de inferirmos valores para hiperpolarizabilidades e também para testar a validade do tratamento teórico, foram realizadas medidas da dependência do sinal EHR em função da potência de bombeamento. As figuras (19) (a), (b) e (c) mostram os resultados obtidos.



(a)



(b)

As figuras (19) mostram que a razão entre sinais dos harmônicos, terceiro e segundo, quarto e terceiro, quinto e quarto, exibem comportamento linear ao variar a intensidade incidente. Podemos já concluir que de acordo com o nosso tratamento teórico, seção 2.3, estes resultados comprovam que é possível gerar EHR para altas ordens e que cada hyperpolarizabilidade não

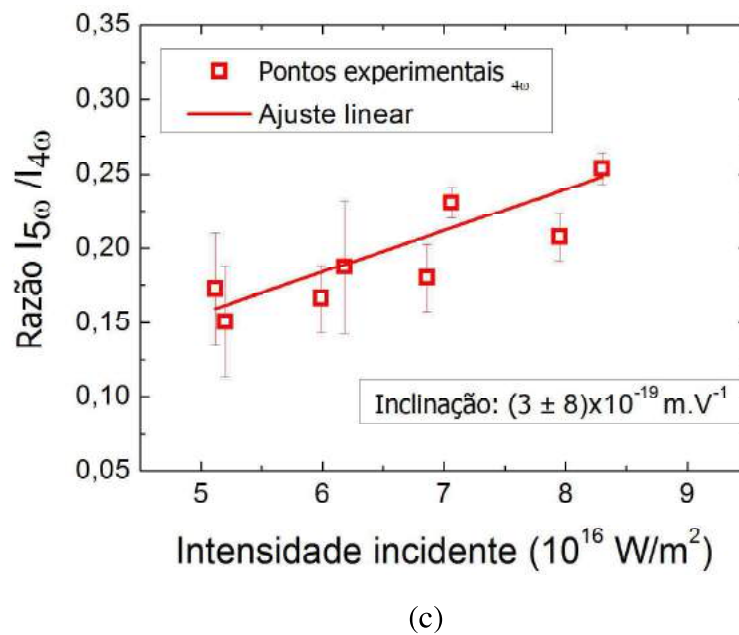


Figura 19: Dependência relativa das intensidades entre os harmônicos em função da potência de bombeamento. Razão entre o 3° e 2° harmônico (a), entre o 4° e 3° harmônico (b), e entre o 5° e 4° harmônico (c).

linear é responsável pelo seu sinal HR.

### 5.3 Análise teórica dos resultados

Com estes resultados podemos prosseguir com nossa abordagem e calcular as susceptibilidades lineares  $\chi^{(1)}$  e as polarizabilidades lineares  $\alpha^{(1)}$ . A partir da equação (4.7) (equação de Sellmeier) e da (5.1) podemos obter as susceptibilidades lineares, pois de uma forma em geral temos:

$$n^2(\omega) = 1 + \text{Re} \left\{ \chi^{(1)}(\omega) \right\}. \quad (5.1)$$

Porém como as partículas estão orientadas randomicamente, é preciso considerar um valor médio. Para este fim, um índice de refração efetivo foi definido considerando que o volume do elipsoide de índice de refração, equação (4.5), fosse igual ao volume de uma esfera de índice

de refração  $n_{eff}$ , ou seja:

$$V = \frac{4}{3}\pi(n_0)^2 n_e = \frac{4}{3}\pi(n_{eff})^3 \Rightarrow n_{eff} = \sqrt[3]{(n_0)^2 n_e}. \quad (5.2)$$

A tabela (1) exibe os valores de  $n_0$ ,  $n_e$  e  $n_{eff}$  para as frequências relevantes em nosso problema. Desta forma, considerando que  $\chi_{eff}^{(1)} = n_{eff}^2(\omega) - 1$  foi calculado o valor efetivo para a susceptibilidade linear das nanopartículas, mostrado na tabela (2).

Frequência ( $n\omega$ )	Comprimento de onda ( $\mu m$ )	Índice de refração ordinário $n_o$	Índice de refração extraordinário $n_e$	Índice de refração efetivo $n_{eff}$
$\omega$	2,00	1,6335	1,5169	1,5937
$2\omega$	1,00	1,6501	1,5348	1,6108
$3\omega$	0,66	1,6598	1,5428	1,6198
$4\omega$	0,50	1,6702	1,5504	1,6292
$5\omega$	0,40	1,6831	1,5597	1,6409

Tabela 1: Tabela de índices de refração  $n_0$ ,  $n_e$  e  $n_{eff}$  para diferentes frequências harmônicas.

Com o auxílio da equação (5.1) calculamos a parte real da susceptibilidade linear do segundo, terceiro, quarto e quinto harmônico, como mostra a tabela (2)

Frequência	Susceptibilidade linear $\chi_{eff}^{(1)}(\omega)$
$\omega$	1,54
$2\omega$	1,59
$3\omega$	1,62
$4\omega$	1,65
$5\omega$	1,69

Tabela 2: Tabela de valores da susceptibilidade linear para diferentes frequências harmônicas.

Por sua vez, as polarizabilidades lineares efetivas das nanopartículas  $\alpha_{eff}^{(1)}$ , podem ser calculadas a partir dos valores da susceptibilidades lineares efetivas através da relação:

$$\alpha_{eff}^{(1)} = \epsilon_0 V_{nc} \chi_{eff}^{(1)}, \quad (5.3)$$

onde  $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} C^2 N^{-1} m^{-2}$  é a permissividade elétrica no vácuo e  $V_{nc}$  o volume médio das nanopartículas. Na tabela (3), apresentamos os valores calculados das polarizabilidades

lineares das nanopartículas para as diferentes frequências de interesse.

Frequência	Polarizabilidade linear $\alpha_{eff}^{(1)}(\omega) * (10^{-35} C.m^2.V^{-1})$
$\omega$	2,40
$2\omega$	2,48
$3\omega$	2,53
$4\omega$	2,58
$5\omega$	2,64

Tabela 3: Tabela de valores da polarizabilidade linear das nanopartículas.

Vale a pena verificar a dimensionalidade da quantidade física  $\alpha$  no sistema SI. Desta forma partimos da definição de momento de dipolo:

$$p = e.x = \alpha E \rightarrow [\alpha] = \frac{[C]^2[m]}{[N]} = [C][m]^2[V]^{-1}, \quad (5.4)$$

sendo assim, as unidades **C** é coulomb, **m** metro, **N** newton e **V** volt. Analisando agora a dimensão de  $\alpha^{(1)}$  na equação (5.3) temos que:

$$\begin{aligned} &= [\epsilon_0][m^3] = [C^2][N^{-1}][m^{-2}][m^3] \\ &= [C^2][N^{-1}][m] = [C^2][m^2][V^{-1}], \end{aligned} \quad (5.5)$$

onde a susceptibilidade linear  $\chi_{eff}^{(1)}$  é adimensional.

### 5.3.1 Cálculo da polarizabilidade de 2º ordem

Para calcular a susceptibilidade de segunda ordem utilizaremos dos coeficientes não lineares do BBO fornecidos por [24],  $d_{22} = 2,0 pm/V$ ,  $d_{31} = d_{33} = 0,04 pm/V$ ,  $d_{15} = d_{24} = 0,03 pm/V$  substituindo na equação (4.11), obtemos  $\langle d^2 \rangle = 1,53 (pm/V)^2$ . A relação entre a susceptibilidade efetiva,  $\chi_{eff}^{(2)}$ , e  $\langle d^2 \rangle$  é dada por:

$$\chi_{eff}^{(2)} = \frac{1}{2} d_{eff}; \quad d_{eff} = \sqrt{\langle d^2 \rangle}, \quad (5.6)$$

onde  $\chi_{eff}^{(2)} = 0,618 pm/V$ .

Das expressões (3.37) e (3.38), é facil mostrar que para uma única partícula temos:

$$\alpha^{(n)} = \epsilon_0 n! V_{nc} \chi_{eff}^{(n)} \quad (5.7)$$

Assim, relacionando o  $\beta_{eff}$  de uma única partícula com a susceptibilidade de segunda ordem  $\chi_{eff}^{(2)}$ , teremos:

$$\beta_{eff} = 2! \epsilon_0 V_{nc} \chi_{eff}^{(2)}. \quad (5.8)$$

Desta forma encontramos que:  $\beta_{eff} = 1,9 \cdot 10^{-47} C.m^2.V^{-2}$

### 5.3.2 Cálculo das hiperpolarizabilidades

Prosseguindo, com a análise dos resultados da figura (19) utilizaremos o método de referência interna (MRI), como foi mencionado anteriormente na Seção 4.5, tendo como referência o valor de  $\beta_{eff}$  calculado pela equação (5.8). Assim sendo, teremos:

$$\begin{aligned} c_1 &= t_\omega^2 \left( \frac{G_3}{G_2} \right) \left( \frac{t_{3\omega}}{t_{2\omega}} \right)^2 \left( \frac{\gamma_{eff}}{\beta_{eff}} \right)^2 \\ c_2 &= t_\omega^2 \left( \frac{G_4}{G_3} \right) \left( \frac{t_{4\omega}}{t_{3\omega}} \right)^2 \left( \frac{\delta_{eff}}{\gamma_{eff}} \right)^2 \\ c_3 &= t_\omega^2 \left( \frac{G_5}{G_4} \right) \left( \frac{t_{5\omega}}{t_{4\omega}} \right)^2 \left( \frac{\xi_{eff}}{\delta_{eff}} \right)^2 \end{aligned} \quad \therefore t_{n\omega} = \frac{3}{2 + n_{eff}(n\omega)}, \quad (5.9)$$

onde  $c_1, c_2$  e  $c_3$  são os coeficientes angulares dos ajustes lineares da figura (19).

Considerando as condições experimenntais do nosso trabalho, onde a excitação foi feita diretamente sobre o pó dos nanocristais de  $\beta$ -BBO, claramente haverá contribuição de múltiplos espalhamentos. Neste caso, devido ao espalhamento Rayleigh, comprimentos de onda menores serão mais espalhados que os comprimentos maiores. Como o sinal detetado é da luz espalhada, é de se esperar que as constantes  $G'_n$ s têm a seguinte dependência:

$$G_n = g.(n\omega)^4, \quad (5.10)$$

onde  $g$  seria uma constante dependente apenas da geometria da coleção do sinal e o termo de  $(n\omega)^4$  estaria relacionado ao espalhamento Rayleigh. Assim, teremos:

$$\begin{aligned}\frac{G_3}{G_2} &= \left(\frac{3}{2}\right)^4 \approx 5,06 \\ \frac{G_4}{G_3} &= \left(\frac{4}{3}\right)^4 \approx 3,16. \\ \frac{G_5}{G_4} &= \left(\frac{5}{4}\right)^4 \approx 2,44\end{aligned}\tag{5.11}$$

Calculando agora o quociente das hiperpolarizabilidades, teremos:

$$\begin{aligned}\frac{\gamma_{eff}}{\beta_{eff}} &= 4,4 \cdot 10^{-10} \\ \frac{\delta_{eff}}{\gamma_{eff}} &= 2,0 \cdot 10^{-10}, \\ \frac{\xi_{eff}}{\delta_{eff}} &= 1,3 \cdot 10^{-9}\end{aligned}\tag{5.12}$$

onde utilizando o valor de  $\beta_{eff}$ , obtemos:

$$\begin{aligned}\gamma_{eff} &= 8,5 \cdot 10^{-57} C^2 \cdot m^4 \cdot V^{-3} \\ \delta_{eff} &= 1,7 \cdot 10^{-66} C^2 \cdot m^5 \cdot V^{-4}. \\ \xi_{eff} &= 2,2 \cdot 10^{-75} C^2 \cdot m^6 \cdot V^{-5}\end{aligned}\tag{5.13}$$

Por sua vez, a partir destes valores de hiperpolarizabilidades podemos estimar valores para as susceptibilidades de ordem superior, de forma que:

$$\begin{aligned}\chi_{eff}^{(3)} &= 9,1 \cdot 10^{-23} (m \cdot V^{-1})^2 \\ \chi_{eff}^{(4)} &= 4,5 \cdot 10^{-33} (m \cdot V^{-1})^3. \\ \chi_{eff}^{(5)} &= 1,2 \cdot 10^{-42} (m \cdot V^{-1})^4\end{aligned}\tag{5.14}$$

A fim de fazermos uma comparação com alguns resultados da literatura para outros materiais, vamos converter nossos resultados para a unidade *esu*. De acordo com a referência [7] a relação entre as susceptibilidades  $\chi^{(n)(SI)}$  no sistema SI e  $\chi^{(n)(esu)}$  no sistema *esu*, é dada por:

$$\chi^{(n)(esu)} = \frac{(10^{-4} \cdot c)^{n-1}}{4\pi} \cdot \chi^{(n)(SI)},\tag{5.15}$$



portanto:

Letra grega	Susceptibilidade (esu)	Hiperpolarizabilidade (esu)
$\beta$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$5,2 \cdot 10^{-27}$
$\gamma$	$6,5 \cdot 10^{-15}$	$6,9 \cdot 10^{-32}$
$\delta$	$9,7 \cdot 10^{-21}$	$4,1 \cdot 10^{-37}$
$\xi$	$7,5 \cdot 10^{-26}$	$1,6 \cdot 10^{-41}$

Tabela 4: Tabela com valores da susceptibilidade e hiperpolarizabilidade no sistema de unidades (esu)

Por fim, na tabela (5.5) comparamos o valor da primeira hiperpolarizabilidade considerando para as nossas partículas com outros resultados reportados na literatura.

Material	Diâmetro das nanopartículas ,D	Hiperpolarizabilidade $\langle \beta \rangle [esu] / D^3 [cm^3]$	Referências
BaBO <sub>3</sub>	91 nm	$6,8 \cdot 10^{-9}$	[14]
LiNbO <sub>3</sub>	125 nm	$8,3 \cdot 10^{-9}$	[14]
BaTiO <sub>3</sub>	50 nm	$8,0 \cdot 10^{-9}$	[13]
PbTiO <sub>3</sub>	52 nm	$7,8 \cdot 10^{-9}$	[13]
Nosso sistema	15 nm	$1,5 \cdot 10^{-9}$	—

Tabela 5: Tabela com diferentes valores da hiperpolarizabilidade  $\beta$ , para diferentes materiais caracterizados pela técnica de EHR empregando o método de referência interna.

## Conclusão

Nesta Dissertação foi apresentado um estudo de espalhamento hiper-Rayleigh de alta ordem em pós constituídos de nanoagulhas de borato de bário na fase  $\beta$  ( $\beta$ -BBO). Da caracterização do pó de  $\beta$ -BBO, foi possível observar que as nanoagulhas, que apresentam um comprimento médio de 150 nm por uma largura média de 15 nm, são estruturas policristalinas, com domínios monocristalinos de diâmetro aproximado de 10 nm. Ao ser irradiada por pulsos ultracurtos no infravermelho, a amostra exibiu emissão do segundo, terceiro, quarto e quinto harmônico do fundamental. Variando-se a potência do laser de bombeamento, observamos que a razão das intensidades espalhadas  $I_{3\omega}/I_{2\omega}$ ,  $I_{4\omega}/I_{3\omega}$  e  $I_{\omega}/I_{4\omega}$  apresentou uma dependência linear com a intensidade da luz incidente. A fim de se explicar o resultado obtido, fizemos uma expansão da abordagem teórica usada no tratamento de espalhamento hiper-Rayleigh para incluir termos de ordens mais altas e utilizamos o modelo do oscilador não linear para estender a regra de Miller para relacionar as polarizabilidades não lineares em termos da polarizabilidade linear dos nanocristais de  $\beta$ -BBO. Do tratamento teórico desenvolvido, foi possível a aferição das susceptibilidades não lineares de terceira, quarta e quinta ordens dos nanocristais, utilizando como referência os coeficientes não lineares de segunda ordem do cristal macroscópico de BBO. Os resultados mostraram que a amostra estudada além de ser bastante promissora do ponto de vista de estudos elementares de processos não lineares em meios nanométricos, possui um bom potencial de aplicabilidade para microscopia de alta resolução, pois uma emissão não linear de quinta ordem é bastante sensível à intensidade de bombeamento sendo mais provável de ocorrer apenas numa vizinhança muito pequena em torno do pico de intensidade do laser de bombeamento. Assim, esta vizinhança onde os processos de quinta ordem ocorrem é menor que a cintura do feixe de excitação. Além disto, por se tratar de um processo paramétrico, a amostra não se degrada por aquecimento, como ocorre nos corantes orgânicos, e também não exhibe o comportamento de "blinking" típico dos "quantum dots" semicondutores.

## Referências

- [1] K. Clays and A. Persoons, “Hyper-rayleigh scattering in solution,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 63, no. 6, pp. 3285–3289, 1992.
- [2] D. Eimerl, L. Davis, S. Velsko, E. Graham, and A. Zalkin, “Optical, mechanical, and thermal properties of barium borate,” *Journal of applied physics*, vol. 62, no. 5, pp. 1968–1983, 1987.
- [3] F. A. Hopf and G. I. Stegeman, *Applied classical electrodynamics: Linear optics*, vol. 1. John Wiley & Sons, 1985.
- [4] P. Franken, A. Hill, C. e. Peters, and G. Weinreich, “Generation of optical harmonics,” *Physical Review Letters*, vol. 7, no. 4, p. 118, 1961.
- [5] F. A. Hopf and G. I. Stegeman, *Applied classical electrodynamics: nonlinear optics*, vol. 2. John Wiley & Sons, 1985.
- [6] N. Bloembergen, *Nonlinear optics*. World Scientific, 1996.
- [7] P. N. Butcher and D. Cotter, *The elements of nonlinear optics*, vol. 9. Cambridge University Press, 1991.
- [8] K. Clays, E. Hendrickx, M. Triest, and A. Persoons, “Second-order nonlinear optics in isotropic liquids: Hyper-rayleigh scattering in solution,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 67, pp. 133–155, 1995.
- [9] R. W. Boyd, *Nonlinear optics*. Academic Press, 2003.
- [10] C. Bosshard, J. Hulliger, M. Florsheimer, and P. Gunter, *Organic nonlinear optical materials*. CRC Press, 2001.

- [11] E. V. Rodriguez, C. B. de Araújo, A. M. Brito-Silva, V. Ivanenko, and A. Lipovskii, “Hyper-rayleigh scattering from BaTiO<sub>3</sub> and PbTiO<sub>3</sub> nanocrystals,” *Chemical Physics Letters*, vol. 467, no. 4, pp. 335–338, 2009.
- [12] P. L. Franzen, L. Misoguti, and S. C. Zilio, “Hyper-rayleigh scattering with picosecond pulse trains,” *Applied Optics*, vol. 47, no. 10, pp. 1443–1446, 2008.
- [13] E. Valdez, C. B. de Araújo, and A. Lipovskii, “Second harmonic scattered light from a transparent glass-ceramic containing sodium niobate nanocrystals,” *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 3, p. 031901, 2006.
- [14] C. Joulaud, Y. Mugnier, G. Djanta, M. Dubled, J.-C. Marty, C. Galez, J.-P. Wolf, L. Bonacina, and R. Le Dantec, “Characterization of the nonlinear optical properties of nanocrystals by hyper rayleigh scattering,” *Journal of Nanobiotechnology*, vol. 11, no. Suppl 1, p. S8, 2013.
- [15] J. Junior, Rodrigues Joatan, *Estudo de propriedades ópticas não lineares de aminoácidos*. PhD thesis, Universidade de São Paulo, 2003.
- [16] M. A. Pauley, H.-W. Guan, C. Wang, and A. K.-Y. Jen, “Determination of first hyperpolarizability of nonlinear optical chromophores by second harmonic scattering using an external reference,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 104, no. 20, pp. 7821–7829, 1996.
- [17] F. Bassani and V. Lucarini, “General properties of optical harmonic generation from a simple oscillator model,” *Il Nuovo Cimento D*, vol. 20, no. 7-8, pp. 1117–1125, 1998.
- [18] C. Garrett and F. Robinson, “Miller’s phenomenological rule for computing nonlinear susceptibilities,” *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 2, no. 8, pp. 328–329, 1966.
- [19] N. Ye, W. Zeng, J. Jiang, B. Wu, C. Chen, B. Feng, and X. Zhang, “New nonlinear optical crystal K<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,” *JOSA B*, vol. 17, no. 5, pp. 764–768, 2000.

- [20] C. Chen, T. Sasaki, R. Li, Y. Wu, Z. Lin, Y. Mori, Z. Hu, J. Wang, G. Aka, M. Yoshimura, *et al.*, *Nonlinear Optical Borate Crystals: Principles and Applications*. John Wiley & Sons, 2012.
- [21] G. New, *Introduction to Nonlinear Optics*. Cambridge University Press, 2011.
- [22] V. G. Dmitriev, G. G. Gurzadyan, and D. N. Nikogosyan, *Handbook of nonlinear optical crystals*, vol. 64. Springer, 2013.
- [23] P. E. Powers, *Fundamentals of nonlinear optics*. CRC Press, 2011.
- [24] I. Shoji, H. Nakamura, K. Ohdaira, T. Kondo, R. Ito, T. Okamoto, K. Tatsuki, and S. Kubota, “Absolute measurement of second-order nonlinear-optical coefficients of  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for visible to ultraviolet second-harmonic wavelengths,” *JOSA B*, vol. 16, no. 4, pp. 620–624, 1999.
- [25] T. Razpotnik and J. Maček, “Synthesis of nickel oxide/zirconia powders via a modified pechini method,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, no. 2, pp. 1405–1410, 2007.