



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

TESE DE DOUTORADO

CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS POR TÉCNICAS DE GERAÇÃO DE SEGUNDO E TERCEIRO HARMÔNICO

por

Ernesto Arcenio Valdés Rodríguez

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

Banca Examinadora:

Prof. Cid Bartolomeu de Araújo (Orientador - UFPE)
Prof. Lúcio Hora Acioli (DF - UFPE)
Prof. Anderson S. Leônidas Gomes (DF - UFPE)
Prof. Sergio Carlos Zilio (IF – USP/SC)
Prof. Ricardo Rego B. Correia (IF – UFRS)

Recife - PE, Brasil
Maio – 2007

Rodriguez, Ernesto Arcenio Valdés
Caracterização óptica de materiais
nanoestruturados por técnicas de geração de
segundo e terceiro harmônico / Ernesto Arcenio
Valdés Rodriguez. – Recife: O Autor, 2007.

87 folhas: il., fig., tab., gráf.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de
Pernambuco. CCEN. Departamento de Física, 2007.

Inclui bibliografia.

1. Óptica não-linear. 2. Vitrocerâmicas.
3. Espalhamento hiper-Rayleigh. 4. Nanopartículas.
5. Geração de terceiro harmônico. I. Título.



Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Física – CCEN
Programa de Pós-Graduação em Física
Cidade Universitária - 50670 - 901 Recife PE Brasil
Fone (++ 5581) 2126-8449/2126-8450 - Fax (++ 5581) 3271-0359
<http://www.df.ufpe.br/pg> e-mail: posgrad@df.ufpe.br

Parecer da Banca Examinadora da Defesa de Tese de Doutorado

Ernesto Arcenio Valdés Rodriguez

CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS POR TÉCNICAS DE GERAÇÃO DE SEGUNDO E TERCEIRO HARMÔNICO

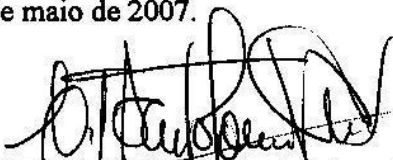
A Banca Examinadora composta pelos Professores Cid Bartolomeu de Araújo (Presidente e Orientador), Lúcio Hora Acioli, Anderson S. Leônidas Gomes, todos da Universidade Federal de Pernambuco, Sergio Carlos Zílio, do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, São Carlos e Ricardo Rego B. Correia, do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, consideram o candidato:

() Aprovado com Distinção

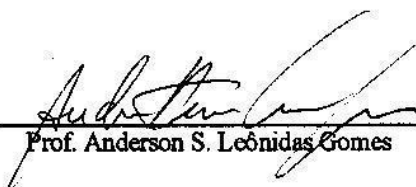
☒ Aprovado

() Reprovado

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco aos dezoito dias do mês de maio de 2007.



Prof. Cid Bartolomeu de Araújo
Presidente e Orientador



Prof. Anderson S. Leônidas Gomes



Prof. Lúcio Hora Acioli



Prof. Sergio Carlos Zílio



Prof. Ricardo Rego B. Correia

Agradecimentos.

Agradeço a todos os que ajudaram na minha formação e merecem o prazer de saber que valeu a pena.

Ao Governo Brasileiro, a CAPES, a CNPq, a FACEPE, ao Ministério da Educação e ao Ministério da Ciência e Tecnologia.

“Al Gobierno de CUBA, a la Universidad de Oriente, a la Universidad de la Habana, al Instituto Superior de Ciencias y Tecnologías Nucleares y al Ministerio de Educación Superior.”

Ao Departamento de Física da UFPE, a todos os professores, funcionários e técnicos. Em especial ao professor Cid e ao resto dos professores e estudantes do grupo de óptica (Marcos, Arturito, Bernardo, Tâmara, João, e outros.).

Aos colegas do grupo de óptica da USP de São Carlos: Zílio, Lino, Ismael e outros.

“A mi familia de Cuba (mami y el resto) y mi familia de Brasil (Clara y el resto).”

“A mis amigos, infinitos nombres, Poveda, Ernesto, Roberto, Renata, Elaine...”

Resumo.

Este trabalho é dedicado à caracterização óptica de materiais nanoestruturados que são de interesse nas áreas de óptica não linear, optoeletrônica e nanofotônica. Para isto utilizamos a técnica de geração de segundo harmônico incoerente conhecida como técnica de espalhamento hiper-Rayleigh e a técnica de geração de terceiro harmônico. Os materiais investigados são vitrocerâmicas contendo nanocristais de niobato de sódio (NaNbO_3) e colóides contendo nanopartículas de titanato de bário (BaTiO_3) e titanato de chumbo (PbTiO_3) em etanol. O primeiro capítulo apresenta uma introdução sobre materiais nanoestruturados e sua relação com a óptica não linear, e no mesmo capítulo descrevemos algumas propriedades particulares dos materiais estudados nesta pesquisa assim com o processo de elaboração das amostras. O capítulo 2 é dedicado às questões teóricas relacionadas com os fenômenos de geração de harmônicos coerentes e incoerentes. Os capítulos 3 e 4 são dedicados a técnica de espalhamento hiper-Rayleigh e a técnica de terceiro harmônico. Em ambos os capítulos fazemos uma descrição das técnicas e dos experimentos realizados e os resultados obtidos.

A técnica de espalhamento hiper-Rayleigh foi desenvolvida para determinar a primeira hyperpolarizabilidade (β) de moléculas em solução, mas nos últimos anos também tem sido utilizada para determinar a primeira hyperpolarizabilidade efetiva de nanopartículas em colóides. Em nosso trabalho, utilizamos esta técnica pela primeira vez para determinar β de nanopartículas inseridas numa matriz vítrea. Também utilizamos a técnica para determinar β de nanopartículas de materiais ferroelétricos suspensas em etanol. O valor de β calculado para as partículas de NaNbO_3 foi muito baixo se comparado com o valor reportado para partículas semicondutoras de igual tamanho, enquanto o valor calculado para as partículas de BaTiO_3 e PbTiO_3 foi da ordem de outros materiais semicondutores.

A técnica de geração de terceiro harmônico é utilizada para determinar a susceptibilidade de terceira ordem de materiais transparentes, para isto é utilizado o método de franjas de Maker que é tradicionalmente realizado com pulsos monocromáticos, e permite calcular o comprimento de coerência de geração de segundo o terceiro harmônico dos materiais e o coeficiente não linear de terceiro harmônico. Em nossa pesquisa realizamos o experimento pela primeira vez com pulsos de femtossegundos e desenvolvemos um método para determinar a curva de dispersão de

materiais e o coeficiente não linear. O método foi utilizado para a caracterização das vitrocerâmicas contendo nanocristais de niobato de sódio.

Palavras chaves: Vitrocerâmicas, nanopartículas, espalhamento hiper-Rayleigh, geração de terceiro harmônico.

Abstract.

This work is dedicated to the optical characterization of nanostructured materials that are of interest for non-linear optics, optoelectronics and nanophotonics. The hyper-Rayleigh scattering (HRS) technique and the third harmonic generation (THG) technique were used. The materials investigated were a glass-ceramics containing sodium niobate (NaNbO_3) nanocrystals and colloids containing nanoparticles (NPs) of barium titanate (BaTiO_3) and lead titanate (PbTiO_3).

Chapter 1 gives an introduction to nanostructured materials and its relations to non-linear optics. In the same chapter we describe some particular properties of the materials investigated as well as the fabrication processing of the samples. Chapter 2 describes theoretically the generations of coherent and incoherent harmonics. Chapter 3 and 4 are dedicated to describe the HRS and the THG techniques.

In chapter 3 we present the determination of first hyperpolarizability, β , of NaNbO_3 NPs. This experiment represents the first investigation of a glass ceramics using HRS. We also determined the value of β for BaTiO_3 and PbTiO_3 NPs suspended in colloids. The β value of NaNbO_3 NPs was much smaller than the values already known for semiconductor NPs of the same size. On the other hand the value of β for BaTiO_3 and PbTiO_3 NPs have the same order of magnitude than for semiconductor NPs.

In chapter 4 the THG technique is utilized for the determination of the third order susceptibility $\chi^{(3)}$ of transparent materials. For this work we used the Maker fringes method that is traditionally applied with monochromatic pulses. With this method it is possible to determine the coherence length of materials and the $\chi^{(3)}$. In our work we performed the experiment for the first time with femtosecond pulses and developed a method for the determination of the dispersion curve of materials and the value of $\chi^{(3)}$. The method was confirmed by experiments with quartz and two commercial glasses (BK7 and B270). Also the method was used for the characterization of the glass-ceramics containing NaNbO_3 nanocrystals.

Keywords: Glassceramics, nanoparticles, hyper-Rayleigh scattering, third harmonics generation.

Índice.

Capítulo 1. Introdução.....	1
1.1 - Materiais nanoestruturados para óptica não-linear.....	1
1.2 - Vitrocerâmicas contendo nanocristais de niobato de sódio.....	2
1.3 - Titanato de chumbo e titanato de bário.....	3
1.4 - Preparação e caracterização dos materiais utilizados.....	4
1.4.1 - Vitrocerâmicas contendo nano cristais de niobato de sódio.....	4
1.4.2 - Colóide de nanopartículas de titanato de bário (BaTiO_3) e titanato de chumbo (PbTiO_3) em etanol.....	6
Capítulo 2. Fenômeno de Geração de harmônicos.	10
2.1 - Aspectos teóricos.....	10
2.2 - Geração de harmônicos em materiais nanoestruturados.....	18
Capítulo 3. Obtenção da primeira hiperpolarizabilidade a partir da técnica hiper-Rayleigh.....	22
3.1 - Espalhamento hiper-Rayleigh.....	22
3.2 - Técnica de espalhamento hiper-Rayleigh.....	26
3.3 - Experimento de espalhamento hiper-Rayleigh em vitrocerâmicas.....	30
3.4 - Experimento de Espalhamento hiper-Rayleigh em colóides.....	36
Capítulo 4. Obtenção da susceptibilidade de terceira ordem a partir da técnica de geração de terceiro harmônico.....	41
4.1 - Geração de terceiro harmônico com pulsos de nanossegundos.....	41
4.2 - Geração de terceiro harmônico com pulsos de femtossegundos.....	47
4.3 - Método de franjas de Maker com pulsos de nanossegundos.....	53
4.4 - Método de franjas de Maker com pulsos de femtossegundos.....	60
4.5 - Experimento de geração de terceiro harmônico com pulsos de femtossegundos em vitro-cerâmicas.....	71
Capítulo 5. Conclusões e perspectivas.....	83
Referencias bibliográficas.....	85

Capítulo 1. Introdução.

Neste capítulo fazemos uma pequena introdução sobre o estudo de materiais nanoestruturados no campo da óptica não linear. Também, apresentamos os materiais que vamos pesquisar nesta tese, detalhando algumas propriedades destes materiais assim como a preparação e caracterização das amostras utilizadas.

1.1. Materiais nanoestruturados na óptica não linear.

Materiais nanoestruturados são sistemas contendo componentes com dimensões nanométricas. Estes materiais são de interesse no campo da óptica linear e não linear porque podem apresentar propriedades úteis para a construção de dispositivos ópticos, fotônicos, optoeletrônicos, médicos, etc. Algumas destas propriedades, não encontradas nos mesmos componentes quando estão na forma volumar, podem ser manipuladas variando composição do material, tamanho e forma das estruturas.

Em muitas situações se necessitam materiais transparentes com respostas não lineares acentuadas, este é o caso, por exemplo, de matrizes dielétricas transparentes com inclusões de nanopartículas metálicas ou semicondutoras, que é um tipo de nanoestrutura de grande interesse para a fabricação de fibras ópticas, guias de onda e outros dispositivos optoeletrônicos.

As propriedades ópticas destas estruturas estão condicionadas ao tipo de material que formam as nanopartículas assim como pelo seu tamanho e pelas características eletrônicas das estruturas. A influência do tamanho das partículas está relacionada com efeitos de espalhamento de luz e com os efeitos de confinamento quântico [Yof. 1993], e a influência do tipo de estrutura está relacionada com efeitos de campo local ou efeitos de confinamento dielétrico [Boyd 1999]. Já o tipo de material das nanopartículas contribui com as não linearidades microscópicas caracterizadas através das hiperpolarizabilidades. Partículas metálicas apresentam propriedades particulares por causa das oscilações coletivas de elétrons na superfície denominados plasmons superficiais, que apresentam bandas de absorção que dependem da forma e composição das partículas.

Os efeitos de confinamento quântico acontecem quando as dimensões das partículas são tais que os elétrons e buracos começam a sentir o efeito das superfícies, de modo que os estados de energia já não são mais os mesmos que no material em forma volumar e passam a depender das dimensões de confinamento. Este fenômeno afeta propriedades ópticas lineares como o espectro de absorção, força do oscilador, probabilidades de transição em semicondutores, etc. Também afeta propriedades não lineares como coeficiente de absorção e índice de refração não linear que são propriedades que podem ser aproveitadas para chaveamento óptico e processamento de sinais [Pra. 2004].

Os efeitos de confinamento dielétrico são produzidos pela mistura em escala nanométrica de materiais com diferentes constantes dielétricas. É possível fabricar materiais onde acontece aumento do campo local dentro do componente não linear, de forma que a resposta não linear do meio é amplificada. Então as peculiaridades nas propriedades ópticas do composto estão em que a resposta não linear deste pode ser maior ou menor que cada um dos componentes por separado. Escolhendo os materiais e as estruturas adequadas é possível fabricar materiais com propriedades não lineares amplificadas ou canceladas.

Em algumas estruturas o tamanho e fração de volume das partículas é tal que os efeitos de espalhamento são significativos, de forma que pode acontecer o fenômeno conhecido como localização de fótons. Quando este fenômeno acontece em meios fluorescentes então acontece o fenômeno de emissão estimulada de luz em meios aleatórios, conhecido como “laser aleatório”. Este fenômeno também é amplamente estudado no campo da óptica não linear.

Os trabalhos desta tese foram concentrados no estudo de uma vitro-cerâmica transparente e de colóides contendo nanocristais de BaTiO_3 e PbTiO_3

1.2. Vitrocerâmicas contendo nanocristais de Niobato de sódio.

Vitrocerâmicas são materiais compostos por nanopartículas semicondutoras inseridas numa matriz de vidro transparente que são produzidos tradicionalmente por tratamento térmico a partir de uma matriz vítrea original. Recentemente foram estudados

sistematicamente, a partir das técnicas “varredura Z” e “Kerr gate”, as propriedades ópticas não lineares de terceira ordem de vitrocerâmicas contendo nanocristais de NaNbO_3 , tanto na região visível (532 nm) próxima da banda de absorção como na região do infravermelho (800 nm e 1064 nm) [Mac. 2001, Bos. 2003, Fal, 2004, Tam. 2007]. Em todos os casos estudados os resultados indicam que as nanopartículas influenciam a não linearidade do compósito. Como é de se esperar o coeficiente de absorção de dois fótons é mais significativo na região visível; neste caso foi verificado o aumento do coeficiente de absorção com o aumento da densidade de nanocristais. Nesta região o índice de refração não linear é tal que produz efeito de defocalização acentuada. Na região do infravermelho o índice de refração não linear aumenta com a concentração de nanocristais e apresenta valores maiores que a sílica por uma ordem de grandeza. Este resultado também foi verificado na região de 800 nm com a técnica Kerr gate. A medida do tempo de resposta da não linearidade de terceira ordem destes materiais a partir desta técnica resultou em valores menores que 100 fs, indicando sua aplicabilidade em chaveadores ópticos ultrarápidos.

O comportamento de limitação óptica destes materiais também foi estudado. A partir do cálculo dos coeficientes de absorção não linear de segunda e terceira ordem na região de 532 nm e 1064 nm foram obtidos valores da mesma ordem que cristais semicondutores.

1.3. Titanato de chumbo e titanato de bário.

BaTiO_3 e PbTiO_3 são materiais amplamente estudados tanto em forma volumar como na forma de filmes, colóides, nanopartículas e nanofios [Fu. 2003]. Uma das características mais importantes destes materiais é sua ferroeletricidade, por isto estes materiais tem sido de grande interesse no campo de microeletrônica e armazenamento de informação. Na forma de nanopartículas estes materiais são fortes candidatos para a construção de memórias ferroelétricas de aceso aleatório [Mic. 2006]. Particularmente o BaTiO_3 é um material muito versátil que tem sido utilizado tradicionalmente para a construção de capacitores multicamadas. Em óptica não linear tem sido usado como cristal não linear [Zha. 2000] e como matriz hospedeira de materiais compósitos com nanopartículas metálicas [Wan. 2006].

1.4. Preparação e caracterização dos materiais utilizados.

As amostras utilizadas em nossos experimentos foram fabricadas pelo grupo do professor A. A. Lipovskii da Universidade Técnica de São Petersburgo-Russia. Nesta seção vamos descrever resumidamente o processo de elaboração das amostras assim como as medidas realizadas para verificar sua qualidade e composição.

1.4.1. Vitrocerâmicas contendo nano cristais de Niobato de sódio.

A matriz vítrea original a partir da qual foram produzidas as vitrocerâmicas tem a composição seguinte: 35SiO_2 - $31\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $19\text{Na}_2\text{O}$ - $11\text{K}_2\text{O}$ - 2CdO - $2\text{B}_2\text{O}_3$. Várias amostras deste vidro foram submetidas a diferentes tempo de tratamento térmico a 610°C . O tratamento térmico nestes vidros induz a formação de fases cristalinas. Neste caso foi verificado por difratometria de Raios X (DRX) o aparecimento de picos de difração correspondente a cristais de Niobato de sódio e o aumento da intensidade destes picos com o aumento do tempo de tratamento. A fração volumétrica de NaNbO_3 nas amostras foi estimada por DRX (utilizando a equação de Debye-Scherrer) e por medidas de densidade. Os valores aumentam linearmente com o tempo de tratamento até aproximadamente 70 horas de tratamento, depois permanecem constantes. A figura 1.1 mostra os difratogramas de raios X para algumas amostras. Em nosso trabalho as amostras estão identificadas como m2, m8, m16, etc. onde o número representa as horas de tratamento térmico. Na Tabela I mostramos a fração volumétrica das amostras.

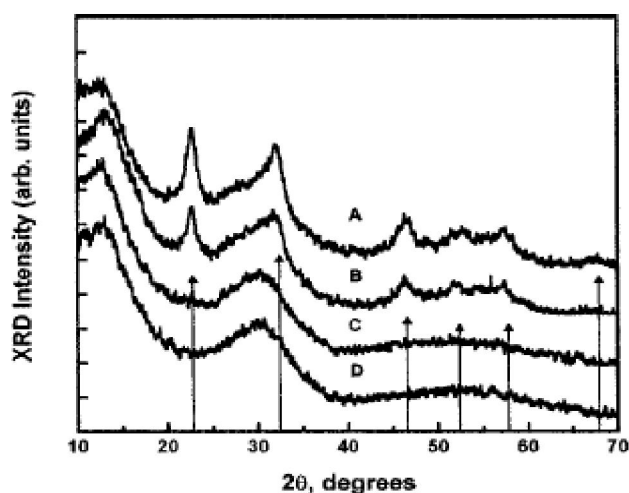
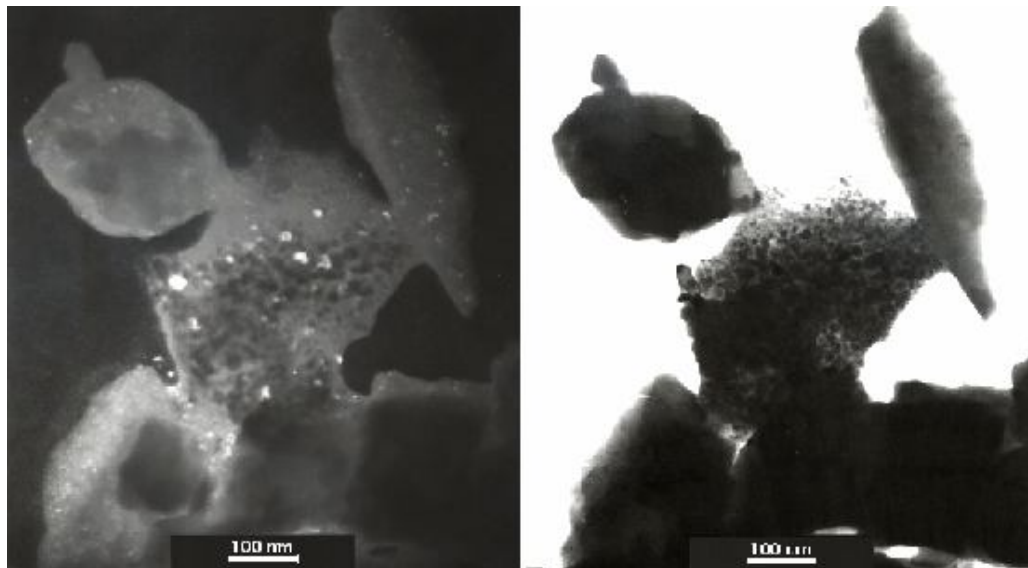


Figura 1.1. Difratogramas de raios X para algumas amostras de vitro-cerâmica. Amostra A (m206); amostra B (m33); amostra C (m166); amostra D (m2).

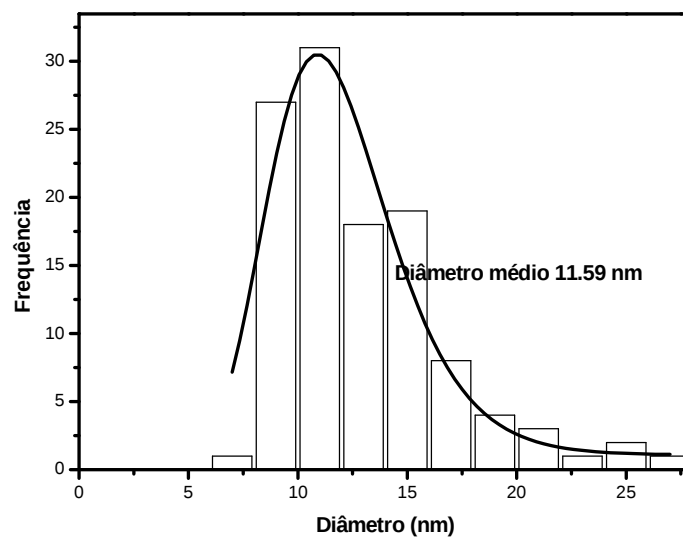
Amostra	m2	m8	m16	m33	m114	m206
Fração Volumétrica	0,000	0,025	0,083	0,192	0,351	0,369

Tabela I: Fração volumétrica ocupada pelos nanocristais nas amostras de vitro-cerâmicas estudadas.



(a)

(b)



(c)

Figura 1.2. Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão de campo claro (a) e de campo escuro (b) tomadas em partículas micrométricas de amostras de vitrocerâmicas com 40% de NaNbO_3 . Histograma (c) que representa a distribuição de tamanho das partículas.

Para visualizar a presença de estruturas cristalinas dentro das amostras assim como seu tamanho realizamos microscopia eletrônica de transmissão na UFSCar (SP). Nestas imagens, mostradas na figura 1.2, podemos verificar tanto a existência das partículas assim como seu caráter cristalino. Também mostramos o histograma obtido por contagem de partículas a partir das imagens, o qual indica que o diâmetro médio das partículas é de 12 nm.

Os espectros de absorção linear na região de 200-800 nm estão mostrados na figura 1.3. Estes espectros indicam a grande transparência destas vitrocerâmicas para comprimentos de onda maiores que 500 nm. A partir dos espectros foi estimado o valor da energia do gap e os valores estão entre 3.6 eV para m2 e 3.2 eV para m206 [Fal. 2004].

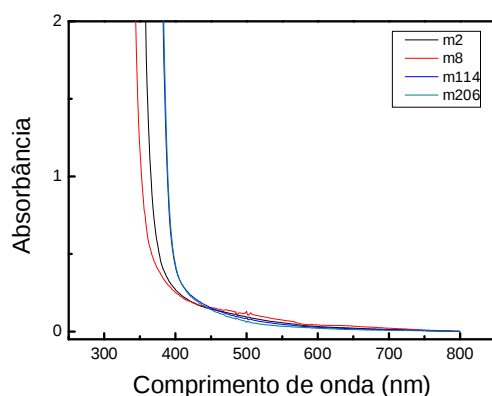
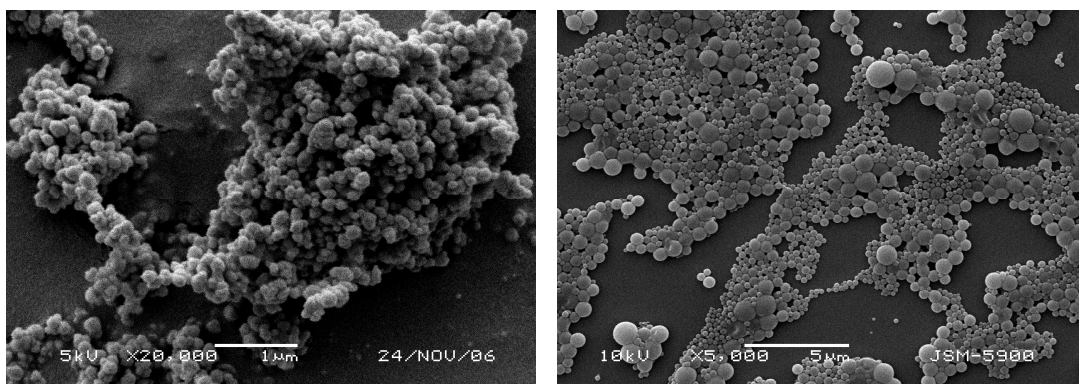


Figura 1.3. Espectros de absorção linear de vitrocerâmicas contendo NaNbO_3 .

1.4.2. Colóide de Nanopartículas de Titanato de bário (BaTiO_3) e Titanato de chumbo (PbTiO_3) em Etanol.

Os pós de nanopartículas de BaTiO_3 e PbTiO_3 também foram fabricados por A. A. Lipovskii. Estes pós contêm partículas esféricas de tamanhos que variam desde 40 nm até 1000 nm, o qual foi verificado através de imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (Ver figura 1.4) realizadas na UFPE.



(a)

(b)

Figura 1.4 Imagens de MEV obtidas dos pós originais de BaTiO_3 (a) e PbTiO_3 (b)

Os colóides foram preparados dissolvendo 0.01 gramas de pó em 50 ml de etanol, colocando a solução em ultra-som durante 30 minutos. Depois, a fim de obter um colóide contendo partículas de menor tamanho, centrifugamos a velocidades de 1000, 1500, 2000 e 2500 rpm consecutivamente durante um minuto cada vez. O colóide de PbTiO_3 foi centrifugado até 3000 r.p.m. O sobre-nadante foi colocado em recipiente fechado. Uma parte deste colóide (40 ml) foi colocada num “becker” de 10 ml (9.5 gramas) para secagem a 75 graus Celsius durante 24 horas e depois a 100 graus Celsius durante 1 hora . Depois a fim de determinar a densidade de massa de partículas no colóide o “becker” com a parte seca do material foi pesado, tomando em consideração também a massa seca correspondente ao solvente reportada na embalagem.

Os colóides resultantes deste processo são visualmente quase-transparentes, mas, apresentam algum espalhamento de luz na região de 300-600 nm o qual foi comprovado a partir do espectro de absorção linear. Estes espectros estão representados na figura 1.5

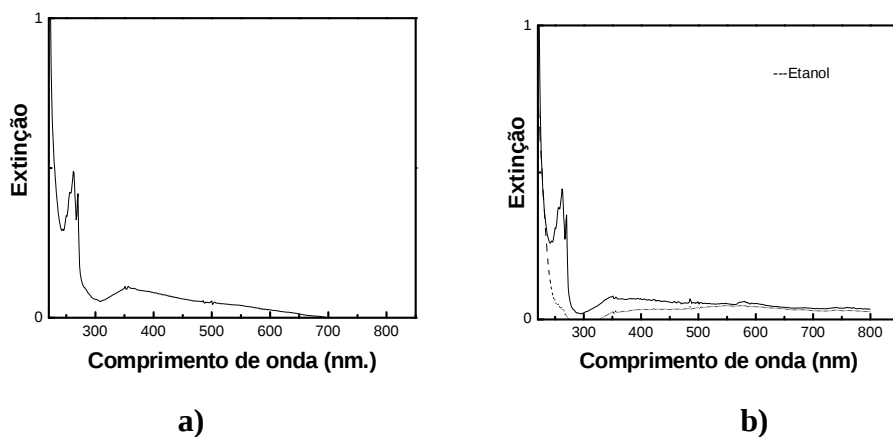


Figura 1.5. Espectro de extinção do colóide de BaTiO_3 em etanol (a) e Espectro de absorção do colóide de PbTiO_3 em etanol e espectro do etanol puro (b).

Para determinar a forma e tamanho das partículas tomamos imagens a partir de microscopia eletrônica de varredura, colocando uma gota do colóide em cima de uma lamina de mica. Algumas das imagens estão mostradas na figura 1.6.

Na figura 1.7 representamos os histogramas que definem a distribuição de tamanho de partículas de ambos os colóides. Estes histogramas foram elaborados medindo o tamanho de partículas em várias fotografias até contar um número aproximado de 500 partículas.

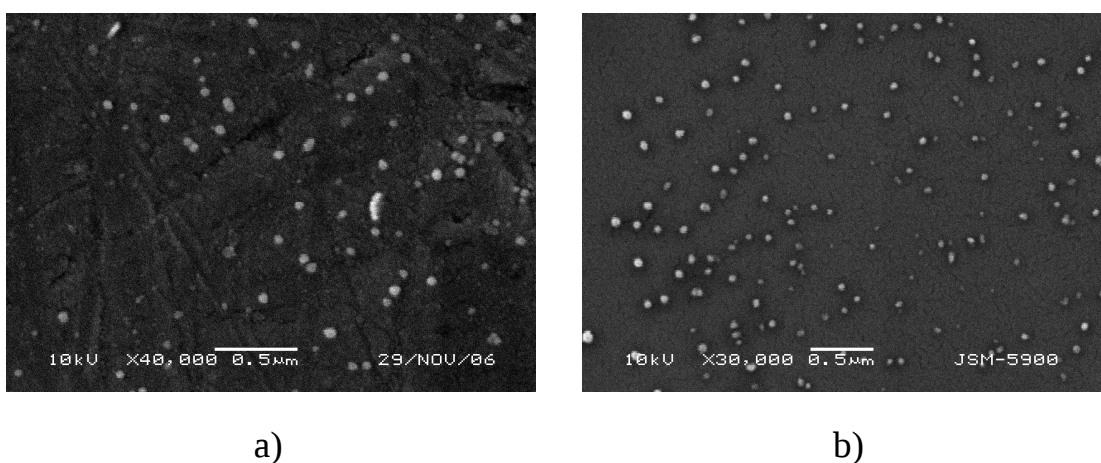


Figura 1.6: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das partículas de BaTiO_3 (a) e PbTiO_3 (b) depois de centrifugadas.

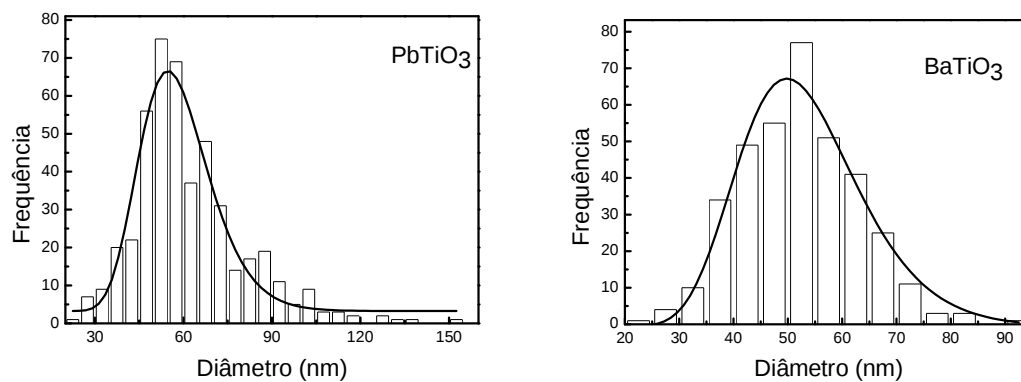


Figura 1.7. Histogramas que representam a distribuição de tamanho de partículas nos colóides de PbTiO_3 e BaTiO_3 depois de centrifugados.

O tamanho médio das partículas de BaTiO_3 usadas nas experiências de óptica não linear foi de 50 nm e a concentração de partículas no colóide foi de 7×10^{10} partículas/ cm^3 . O tamanho médio das partículas de PbTiO_3 foi de 52 nm e a concentração de partículas foi de 7.1×10^{10} partículas/ cm^3 .

Capítulo 2: Fenômenos de Geração de Harmônicos.

Neste capítulo vamos descrever algumas das relações matemáticas que servem como base para o entendimento dos fenômenos não lineares estudadas neste trabalho de pesquisa, ou seja, fenômenos de geração de harmônicos na matéria condensada.

2.1 – Aspectos Teóricos.

Os fenômenos ópticos não lineares de geração de harmônicos mais conhecidos são os de segundo e terceiro harmônicos, que acontecem quando dois ou três fótons de frequência ω e vetor de onda k se aniquilam para dar origem a um fóton com o dobro – 2ω (ou triplo – 3ω) desta frequência. Geração de harmônicos maiores necessita de intensidades muito altas e são fenômenos menos estudados na matéria condensada. A geração de harmônicos é um caso particular do um fenômeno não linear mais geral conhecido como Soma de Frequências. Estes fenômenos são denominados processos paramétricos, pois ocorrem de forma instantânea sem transferência de energia do campo eletromagnético para o meio material. Devem ser diferenciados de outros fenômenos de emissão de luz relacionados a processos de absorção de fótons seguidos de emissão de radiação, ou também ao fenômeno de espalhamento hiper-Raman, que são processos não-paramétricos.

Dependendo da estrutura dos materiais a radiação gerada pode interferir construtivamente numa determinada direção, e, portanto tais fenômenos de geração de harmônicos são *coerentes*. Os fenômenos coerentes podem ser descritos a nível macroscópico através da polarização e da susceptibilidade não linear correspondentes. As amplitudes dos campos gerados assim como as intensidades de emissão são calculadas a partir das equações de propagação que resultam das equações de Maxwell quando são incluídos os termos não lineares da polarização. Na literatura os fenômenos de geração de harmônicos estão relacionados aos processos coerentes.

Quando o processo de emissão acontece a nível microscópico em qualquer direção sem interferência construtiva, ou seja, de forma *incoerente*, o fenômeno é denominado espalhamento não linear. Estes fenômenos acontecem normalmente em meios

desordenados e são descritos através da polarização microscópica. Dentre de estes fenômenos o realmente mais estudado é o espalhamento não linear de segunda ordem, conhecido como espalhamento hiper-Rayleigh.

Obviamente os fenômenos de geração de harmônicos acontecem quando são utilizados feixes de luz de alta intensidade e foram observados experimentalmente depois do uso do laser. Supondo que as intensidades de luz sejam altas, mas ainda não suficientes para separar os elétrons dos núcleos, a relação escalar entre o campo elétrico total no meio e a polarização pode ser expressa através de uma serie de potencias.

Normalmente os materiais são dispersivos, o que significa que as respostas ópticas destes dependem da frequência dos campos elétricos que participam dos processos não-lineares. Além disto, é necessário levar em consideração a anisotropia dos materiais. Neste sentido é necessário expressar as relações entre o campo elétrico e a polarização em sua forma vetorial; logo, a susceptibilidade não-linear toma forma tensorial. As componentes do vetor polarização podem ser escritas da forma:

$$\vec{P}_i = \tilde{\chi}_{ij}^{(1)} \cdot \vec{E}_j + \tilde{\chi}_{ijk}^{(2)} \cdot \vec{E}_j \vec{E}_k + \tilde{\chi}_{ijkl}^{(3)} \cdot \vec{E}_j \vec{E}_k \vec{E}_l + \dots, \quad (2.1)$$

onde $\tilde{\chi}_{ij}^{(1)}$ representa a susceptibilidade de primeira ordem, e as susceptibilidade de segunda e terceira ordem estão representadas pelos tensores $\tilde{\chi}_{ijk}^{(2)}$ e $\tilde{\chi}_{ijkl}^{(3)}$ que relacionam três e quatro componentes de frequências respectivamente. Os índices repetidos indicam as coordenadas onde devem ser efetuados somatórios.

Os processos mais simples são produzidos por ondas monocromáticas. Considerando uma onda de frequência ω propagando se numa direção arbitrária, o campo elétrico da onda se representa como:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) , \quad (2.2)$$

onde o vetor de onda é: $|\vec{k}| = \frac{n_\omega \omega}{c}$. Com um campo deste tipo a polarização toma a forma:

$$P_i(t) = \chi_{ij}^{(1)} E_{0j} \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \chi_{ijk}^{(2)} E_{0j} E_{0k} (\cos 2\omega t - 1) + \frac{1}{2} \chi_{ijkl}^{(3)} E_{0j} E_{0k} E_{0l} (\cos 3\omega t - 3\cos \omega t) + \dots \quad (2.3)$$

Nesta expressão podemos ver que os termos quadráticos do campo elétrico incidente estão relacionados com frequências de segundo harmônico e os cúbicos com as de terceiro harmônico.

Expressar a polarização em serie de potencias do campo elétrico pode ser entendido considerando o modelo de Lorentz do átomo como um oscilador anarmônico. Usando este modelo também é possível provar que em meios centrossimétricos, tais como líquidos, sólidos isotrópicos ou alguns tipos de cristais, a primeira susceptibilidade não nula é a de terceira ordem [Boyd 2003]. Outros critérios podem ser utilizados para verificar os efeitos de simetria na polarização não-linear. Por exemplo, no caso da polarização associada à geração de segundo harmônico (segundo termo da Eq. (2.1)) vemos que, devido à relação quadrática, a inversão de sinal do campo elétrico não muda o sinal da polarização de segunda ordem; mas, num meio com simetria de inversão uma troca de sinal do campo elétrico implica necessariamente na troca de sinal da polarização (ou seja $\chi^{(2)}$ deve ser nulo). Isto significa que no interior de meios centrossimétricos, a geração de segundo harmônico é um fenômeno proibido. Este resultado também é válido para todos os termos pares da polarização não-linear. Neste caso o primeiro termo da polarização não-linear é o de terceira ordem, que está definido na forma:

$$P_i^{(3)}(\omega_q) = \sum_{(mnp)} \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_q; \omega_m, \omega_n, \omega_p) E_j(\omega_m) E_k(\omega_n) E_l(\omega_p). \quad (2.4)$$

A notação (mnp) significa que o somatório deve ser efetuado variando os valores de ω_n , ω_m e ω_p , e mantendo constante o valor de $\omega_q = \omega_n \pm \omega_m \pm \omega_p$.

No caso particular de geração de terceiro harmônico $\omega_n = \omega_m = \omega_p = \omega$ e $\omega_q = 3\omega$. Considerando um campo incidente polarizado na direção x a polarização fica:

$$P_i^{(3)}(3\omega) = \chi_{ixxx}^{(3)}(3\omega; \omega, \omega, \omega)[E_x(\omega)]^3. \quad (2.5)$$

Em meios não-centrossimétricos ou na superfície de meios centrossimétricos onde acontece quebra de simetria o processo de geração de segundo harmônico é permitido. A polarização neste caso, considerando também o campo incidente polarizado na direção x, é:

$$P_i^{(2)}(2\omega) = \chi_{ixx}^{(2)}(2\omega, \omega, \omega)[E_x(\omega)]^2. \quad (2.6)$$

O momento de dipolo induzido numa molécula também deve ser expresso através de uma serie de potencias do campo elétrico incidente na molécula. Este campo elétrico é modificado em relação ao campo incidente no material através do fator de campo local ou fator de Lorentz:

$$f(\omega) = \frac{n^2(\omega) + 2}{3}, \quad (2.7)$$

onde $n(\omega)$ é o índice de refração do material.

As componentes do momento dipolo induzido tem a forma similar à susceptibilidade macroscópica:

$$\mu_i = \alpha_{ij}E_j + \beta_{ijk}E_jE_k + \gamma_{ijkl}E_jE_kE_l + \dots, \quad (2.8)$$

onde α_{ij} é uma componente da polarizabilidade linear, β_{ijk} é uma componente do tensor primeira hiperpolarizabilidade e γ_{ijkl} é uma componente do tensor segunda hiperpolarizabilidade do material.

Considerando que a polarização macroscópica é a densidade volumétrica de momentos dipolos, pode se provar que as susceptibilidades não lineares estão relacionadas linearmente com as hiperpolarizabilidades através da densidade de dipolos e dos fatores de campo local. Por exemplo, a susceptibilidade associada ao fenômeno de geração de segundo harmônico pode ser expressa na forma:

$$\chi_{ijk}^{(2)}(2\omega, \omega, \omega) = \left(\frac{n^2(2\omega) + 1}{3} \right) \left(\frac{n^2(\omega) + 1}{3} \right)^2 N \beta_{ijk}(2\omega, \omega, \omega), \quad (2.9)$$

onde N é o número de dipolos por unidade de volume.

Similarmente, a susceptibilidade associada ao fenômeno de terceiro harmônico é:

$$\chi_{ijkl}^{(3)}(3\omega, \omega, \omega, \omega) = \left(\frac{n^2(3\omega) + 1}{3} \right) \left(\frac{n^2(\omega) + 1}{3} \right)^3 N \gamma_{ijkl}(3\omega, \omega, \omega, \omega). \quad (2.10)$$

Em nível microscópico o processo de geração de harmônicos é um fenômeno de espalhamento não linear. Segundo Andrews et al [And. 1995] a intensidade de emissão de harmônicos por um conjunto de espalhadores pode ser expresso da forma:

$$I^{nw} = C(I_w)^n \left| \sum_{x=1}^N \chi_x \exp(i\Delta\vec{k} \cdot \vec{R}_x) \right|^2, \quad (2.11)$$

onde N é o número de espalhadores, $\Delta\vec{k} = n\vec{k}_w - \vec{k}_{nw}$ e $\vec{R}$ é o vetor diretor que denota a posição de uma partícula em relação a um sistema de coordenadas arbitrário. I_w é a intensidade de luz incidente, C é uma constante e χ_x representa o produto entre o tensor susceptibilidade microscópica o tensor polarização que está determinado pela relação entre a direção de propagação do campo incidente e o espalhado. Vamos denominar este produto como tensor χ .

O quadrado do modulo origina um produto de duas somatórias que dão como resultado N^2 termos, dos quais N representam a contribuição de espalhadores individuais e $N^2 - N$ representam a contribuição de pares de espalhadores. Então podemos escrever:

$$I^{nw} = I_1 + I_2 , \quad (2.12)$$

onde:

$$I_1 \sim \sum_x^N |\chi_x|^2 , \quad (2.13)$$

e:

$$I_2 \sim \sum_x^N \sum_{x'}^{N-1} (\chi_x) e^{i\Delta\vec{k} \cdot \vec{R}_x} (\chi_{x'})^* e^{-i\Delta\vec{k} \cdot \vec{R}_{x'}} = \sum_x^N \sum_{x'}^{N-1} (\chi_x) (\chi_{x'})^* e^{i\Delta\vec{k} \cdot (\vec{R}_x - \vec{R}_{x'})} . \quad (2.14)$$

Este último termo depende da posição relativa entre cada par de espalhadores e da relação de fase entre o fundamental e o harmônico, por isto este termo é associado à emissão coerente. Por outro lado I_1 , o termo relativo a contribuições individuais, não depende deste fator e é associado a emissão incoerente. Estes dois termos adquirem características particulares dependendo do processo de geração específico e da forma em que estão distribuídos os espalhadores no material.

Num sólido cristalino o processo pode ser descrito através da susceptibilidade da célula unitária, que representa a contribuição não linear de todos os átomos da célula. Como todas as células estão distribuídas de forma ordenada o tensor χ é o mesmo para cada célula então os termos coerente e incoerente tomam a forma:

$$I_{inc} \sim M |\chi_c|^2 , \quad (2.15)$$

e

$$I_{coe} \sim |\chi_c|^2 \sum_u^M \sum_{u'}^{M-1} \exp i\Delta\vec{k} \cdot (\vec{R}_u - \vec{R}_{u'}) = |\chi_c|^2 (\eta - M) , \quad (2.16)$$

onde u é referente a cada célula, M é o número de células no volume de interação, χ_c é referente a uma célula, e η é:

$$\eta = \left| \sum_u^M \exp(i\Delta\vec{k} \cdot \vec{R}_u) \right|^2. \quad (2.17)$$

Este ultimo termo é conhecido como fator de estrutura. No caso de espalhamento linear [Jac. 1998] o fator de estrutura implica que a intensidade coerente é máxima quando a emissão é na mesma direção da onda incidente, mas no caso de espalhamento não linear este fator depende ademais da dispersão do material, que introduz uma diferença de fase entre o harmônico e o fundamental mesmo que estes propaguem na mesma direção.

Evidentemente a emissão coerente é máxima na situação especial em que $\Delta k = 0$. Isto é possível, por exemplo, num cristal anisotrópico em que o feixe fundamental se propaga como raio ordinário e o harmônico gerado se propaga como raio extraordinário.

No caso geral em que $\Delta k \neq 0$ e as ondas se propagam na mesma direção o somatório sobre os espalhadores ou células pode ser transformado numa integral na direção de propagação e o fator de estrutura toma forma conhecida:

$$\eta = \frac{M^2 \text{sen}^2(|\Delta\vec{k}|L/2)}{(|\Delta\vec{k}|L/2)^2}, \quad (2.18)$$

onde L é o comprimento de interação. Neste caso a eficiência da emissão depende da relação entre o comprimento de interação e o comprimento de coerência do material, definido como a distância mínima em que as ondas interferem construtivamente e tem a expressão:

$$l_c = \frac{\pi}{\Delta k} \quad (2.19)$$

De forma geral os processos harmônicos coerentes ($\eta \sim M^2$) se caracterizam pela dependência da intensidade de emissão com o quadrado do número de espalhadores enquanto nos processos incoerentes esta relação é linear.

Em meios isotrópicos como líquidos ou sólidos amorfos os responsáveis pelo espalhamento são moléculas distribuídas aleatoriamente no espaço. Em consequência, o tensor susceptibilidade depende da orientação particular de cada molécula e o processo é descrito pelas médias orientacionais dos diferentes termos. Assim, considerando que a orientação de diferentes moléculas não está correlacionada, a intensidade de emissão de harmônicos, é escrita na forma:

$$I_{nw} = CI_w^n \left[\sum_x^N \left\langle |\chi_x|^2 \right\rangle_x + \left| \langle \chi_x \rangle \right|^2 \sum_x^N \sum_{x'}^{N-1} \exp i \Delta \vec{k} \cdot (\vec{R}_x - \vec{R}_{x'}) \right], \quad (2.20)$$

onde $\left\langle |\chi_x|^2 \right\rangle$ e $\left| \langle \chi_x \rangle \right|^2$ representam médias sobre todas as possíveis orientações de uma molécula. Neste caso os termos coerente e incoerente são escritos como:

$$I_{nw}^{inc} \sim N \left\langle |\chi_x|^2 \right\rangle, \quad (2.21)$$

e

$$I_{nw}^{coe} \sim \left| \langle \chi_x \rangle \right|^2 (\eta - N), \quad (2.22)$$

onde o fator de estrutura tem o mesmo significado que no caso de sólidos cristalinos.

A diferença fundamental na determinação da intensidade de luz por espalhamento de harmônicos em meios desordenados está determinada pela forma em que é realizada a média orientacional. No espalhamento coerente a média é realizada sobre o tensor χ , enquanto no espalhamento incoerente a média é realizada sobre o quadrado do módulo. Como já mencionamos, geração de harmônicos pares em meios isotrópicos é proibida por questões de simetria. Outro argumento que justifica este fato é que neste caso a média orientacional do tensor χ é nula [And. 1980], enquanto a geração de harmônicos ímpares é permitida porque a média orientacional do tensor χ é não nula.

Por outro lado, a média do quadrado do módulo do tensor χ é não nula e dá origem ao espalhamento incoerente de qualquer ordem. Estes fenômenos são pouco eficientes e dão origem a sinais muito pequenos. O fenômeno mais estudado é o espalhamento de segunda ordem conhecido como espalhamento hiper-Rayleigh. Neste caso a média do tensor é tal que o sistema irradia em todas as direções, mas com distribuição anisotrópica de intensidades. Esta anisotropia depende da complicada relação entre a polarização da onda incidente e a onda espalhada, e as componentes dominantes do tensor primeira hiperpolarizabilidade.

2.2 – Geração de harmônicos em materiais nanoestruturados.

Compósitos são materiais heterogêneos compostos normalmente por dois componentes. Existem quatro estruturas fundamentais relacionados à forma em que estão distribuídos espacialmente os componentes do compósito. Algumas das estruturas geométricas de compósitos nanoestruturados mais conhecidas são as seguintes.

1. *Estrutura Maxwell Garnett*, que consiste num material formado por inclusões de nanopartículas distribuídas homogeneamente dentro de um material transparente chamado de hospedeiro. Geralmente as partículas são semicondutoras ou metálicas e o hospedeiro é um material dielétrico. Exemplo deste tipo de material são as soluções coloidais de nanopartículas metálicas como ouro ou prata. Outros exemplos são os nanocristais de materiais cerâmicos ou semicondutores em vidros transparentes (“*Semiconductor Doped Glasses*”).
2. *Estruturas Bruggeman*, que definem materiais isotrópicos formados pela mistura homogênea de dois materiais ópticos diferentes com formas indefinidas. Exemplos deste tipo de compósito são a mistura de diferentes líquidos não lineares, e vidros porosos infiltrados por um líquido.
3. *Estruturas laminadas*, que são materiais anisotrópicos de mais difícil fabricação, pois estão formados por sucessivas camadas de dimensões nanométricas de materiais diferentes. Existem muitos exemplos na literatura de estruturas deste

tipo que são estudadas por suas possíveis aplicações em dispositivos ópticos, em células solares, etc.

4. *Estruturas fractais*. Por exemplo: agregados com um número muito grande de nanopartículas metálicas.

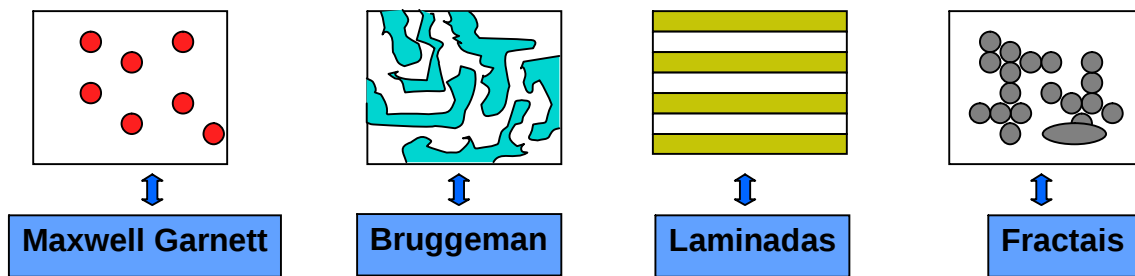


Figura 1.1: estruturas geométricas de compósitos nanoestruturados.

Até onde temos conhecimento, os fenômenos de geração de harmônicos em materiais nanoestruturados têm sido estudados em estruturas tipo Maxwell-Garnet, tanto em colóides a partir de espalhamento hiper-Rayleigh como em vidros contendo nanopartículas de diferentes materiais, a partir de técnicas de geração de harmônicos coerentes. Nosso trabalho de pesquisa é referente a este tipo de estruturas e portanto vamos-nos limitar a questões relacionadas a estruturas formadas por nanopartículas inseridas em matrizes isotrópicas. Normalmente nestes compósitos a não-linearidade é incrementada pela presença das nanopartículas. Macroscopicamente estes materiais são isotrópicos, pois, mesmo que as partículas sejam cristalinas, estão distribuídas de forma que os planos cristalográficos estão alinhados aleatoriamente. No entanto, a não-linearidade não deve ser considerada da mesma forma que em materiais moleculares isotrópicos, pois os mecanismos de polarização em nanopartículas são mais complexos do que no caso de moléculas.

Em moléculas e partículas pequenas a polarização é produzida por indução de dipolo elétrico, mas em partículas de tamanho considerável devem considerar se outros mecanismos de polarização. Estes mecanismos estão ainda em processo de estudo e poucos resultados experimentais existem para corroborar as recentes teorias. Os mecanismos dependem obviamente do tipo de material, da forma das partículas e do

tamanho. Por exemplo, em nanoesferas pequenas (menores que o comprimento de onda óptico-limite Rayleigh) de materiais centrossimétricos, a quebra de simetria na superfície dá origem a uma polarização superficial de segunda ordem que origina um modo de radiação polar e um modo de radiação quadrupolar. Os campos associados a estes modos se superpõem ao modo de radiação dipolar do interior das nanoesferas [Dad. 2004]. Quando um conjunto de esferas desordenadas é iluminado por um feixe gaussiano, estes mecanismos de polarização originam radiação coerente e incoerente de eficiências comparáveis. A emissão coerente é concentrada num feixe estreito para frente numa direção próxima à direção do feixe incidente. Em meios mais densos esta radiação é mais intensa que a radiação incoerente que resulta num ângulo sólido grande, produto da superposição do modo polar e quadrupolar de radiação. Em meios poucos densos como, por exemplo, em colóides a radiação incoerente é dominante [Moc. 2003]. Experimentos de espalhamento incoerente com nanopartículas metálicas indicam que o modo dipolar é dominante em partículas de diâmetro bem menor que o comprimento de onda de excitação, enquanto o modo quadrupolar domina em partículas maiores [Nap. 2005].

Alguns pesquisadores têm investigado o efeito da geometria de excitação. A resposta não linear de segunda ordem de materiais centrossimétricos pode ser incrementada utilizando dois feixes de excitação oblíquos. A componente dipolar da polarização macroscópica de segundo harmônico de um compósito contendo nanoesferas é proporcional ao produto $\vec{E} \cdot \nabla \vec{E}$ [Moc. 2003], como resultado numa geometria em que, por exemplo, na superfície de um filme de compósito um campo elétrico incide de forma perpendicular com polarização tipo *s* e outro incide de forma oblíqua com polarização tipo *p*, as partículas emitem forte radiação de segundo harmônico para frente [Fig. 2005].

Agora vamos considerar o processo de geração de segundo harmônico de um conjunto de partículas não-centrossimétricas diluídas e orientadas aleatoriamente. Neste caso podemos considerar que os efeitos de polarização dominantes acontecem no interior das nanopartículas, mas sem descartar a possibilidade de emissão na superfície. Também, como na situação de materiais moleculares, poderíamos considerar um termo coerente originado pela interferência construtiva entre ondas produzidas em partículas diferentes, mas este termo é anulado pela isotropia macroscópica do meio. O termo incoerente

também é originado pela emissão de partículas individuais, mas com a peculiaridade de que agora a emissão de uma partícula pode resultar da emissão coerente de todas as moléculas da partícula centrossimétrica. Considerando partículas muito menores que o comprimento de coerência dos materiais (normalmente de dezenas de micrometros), as ondas emitidas interferem construtivamente dentro do volume da partícula e o fator de estrutura é igual ao quadrado do número de moléculas. Então, como a intensidade de emissão incoerente do meio depende linearmente do numero de partículas, a intensidade de espalhamento hiper-Rayleigh deste sistema de partículas pode ser escrita como:

$$I_{2w}^{inc} \cong I_w^2 N \langle \beta_{part} \rangle^2 = I_w^2 N n^2 \langle \beta_{mol} \rangle^2 = I_w^2 N \langle n \beta_{mol} \rangle^2, \quad (2.23)$$

onde N é o número de partículas e n é o numero de moléculas da partícula.

Esta expressão indica que, na situação em que é possível desconsiderar efeitos de superfície, a susceptibilidade de uma partícula é equivalente a soma das susceptibilidades de todas as moléculas.

Por último vamos a referir-nos a fenômenos de terceira ordem. O fenômeno de geração de terceiro harmônico coerente é permitido em meios isotrópicos, mas é necessário que se mantenha uma relação de fase constante entre a onda incidente e a onda gerada na direção de propagação. Para isto é necessário que o material seja homogêneo; esta condição é garantida em materiais nanoestruturados como vidros dopados com semicondutor e colóides contendo nanopartículas. Neste caso o processo está determinado pela susceptibilidade macroscópica efetiva do meio. Este fenômeno tem sido utilizado frequentemente para a determinação da susceptibilidade de terceira ordem de vidros dopados com semicondutor a partir da técnica de franjas de Maker que será descrita nesta tese.

Capítulo 3. Obtenção da primeira hiperpolarizabilidade a partir da técnica hiper-Rayleigh.

Neste capítulo analisamos algumas das questões teóricas do espalhamento hiper-Rayleigh e descrevemos a técnica de caracterização baseada neste fenômeno. Ademais, detalhamos os experimentos realizados e apresentamos os resultados obtidos.

3.1 - Espalhamento hiper-Rayleigh.

Como já mencionamos, em meios desordenados como líquidos e vidros o processo de geração de segundo harmônico acontece de forma incoerente e é conhecido como Espalhamento Hiper-Rayleigh (EHR). Este fenômeno serve como fundamento a uma técnica de caracterização que leva o mesmo nome e que é utilizada para determinar o valor absoluto da primeira hiperpolarizabilidade de moléculas e nanopartículas em solução.

A forma como acontece este fenômeno pode ser entendida considerando radiação de luz de segundo harmônico num volume suficientemente pequeno de material de modo que nesta região os campos emitidos pelas moléculas com dipolos orientados numa direção determinada mantêm uma relação de fase construtiva. Por causa da aleatoriedade na orientação das moléculas do meio, considerando uma direção qualquer, o número de moléculas orientadas num sentido determinado pode ser diferente do número de moléculas orientadas no sentido oposto e por tanto o meio espalha luz de segundo harmônico de forma isotrópica, ou seja, em todas as direções. Em líquidos esta aleatoriedade acontece por flutuações orientacionais das moléculas e em sólidos isotrópicos devido à própria formação das estruturas.

Este foi um dos primeiros fenômenos ópticos não lineares a ser observado experimentalmente [Ter. 1965], depois estudado [Ber. 1966] em mais profundidade. Desde o início este fenômeno de espalhamento foi considerado uma nova ferramenta para o estudo de estruturas moleculares, mas ganhou verdadeira popularidade com o desenvolvimento da técnica de Espalhamento Hiper-Rayleigh [Cla. 1991, Cla. 1992]. A técnica permite calcular o coeficiente não linear a partir da determinação da intensidade

de emissão de segundo harmônico por um material não linear quando este é excitado por um feixe de luz laser de alta intensidade.

Com o objetivo de visualizar melhor algumas questões relacionadas ao espalhamento não linear, vamos a aprofundar a compreensão das relações que levam à expressão que relaciona a intensidade de emissão com o coeficiente não linear de segunda ordem do material.

Considerando um conjunto de moléculas orientadas aleatoriamente em relação ao sistema de coordenadas do campo elétrico incidente (ver Figura 3.1), a polarização induzida no meio varia por causa das flutuações orientacionais das moléculas. Desta forma, a intensidade de luz de segundo harmônico espalhada pelo sistema de moléculas está determinada pela variância da polarização macroscópica.

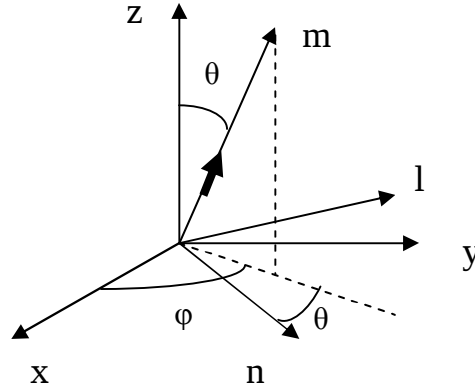


Figura 3.1: Representação esquemática de uma molécula com um momento de dipolo induzido numa direção arbitrária em relação ao sistema de coordenadas do campo elétrico incidente (x, y, z). O sistema de coordenada próprio da molécula está representado pelos eixos n, l, m . O eixo n foi rotado um ângulo ϕ em relação ao eixo x e depois o eixo m foi rotado um ângulo θ em relação ao eixo z .

A polarização macroscópica é a densidade volumétrica de momentos induzidos, ou seja:

$$P_i = \frac{1}{V} \sum_1^N \mu_i \quad (i = x, y, z), \quad (3.1)$$

onde V é o volume, N é o número de moléculas e μ_i é uma componente do momento dipolo induzido em uma molécula.

Na figura 3.1 esta representado o sistema de coordenadas do campo elétrico (x, y, z) e o sistema de coordenadas de uma molécula (n, l, m). A molécula tem não linearidade dominante na direção m , ou seja, a primeira hiperpolarizabilidade é considerada nula na direção n e l . A seta azul representa o momento dipolo induzido na direção m .

Considerando o campo elétrico incidente polarizado na direção z . As componentes do dipolo induzido estão relacionadas com as componentes do campo elétrico na forma:

$$\mu_n = \alpha_{11} \cdot E_n, \quad (3.2a)$$

$$\mu_l = \alpha_{22} \cdot E_l, \quad (3.2b)$$

$$\mu_m = \alpha_{33} \cdot E_m + \beta_{333} \cdot E_m^2. \quad (3.2c)$$

Onde α_{11} , α_{22} e α_{33} são as componentes da polarizabilidade linear, e β_{333} é a componente dominante da primeira hiperpolarizabilidade da molécula. Estas componentes podem ser expressas nas coordenadas do campo elétrico na forma:

$$\mu_{xyz} = T^{-1} \mu_{nml}, \quad (3.3a)$$

$$E_{nml} = T \cdot E_{xyz}, \quad (3.3b)$$

onde T representa a matriz de transformação de coordenadas[Gol. 1980]. Com isto:

$$\mu_x = 3\alpha_1 E_z (\cos\theta \cdot \sin\theta \cdot \cos\varphi) + \beta_{333} E_z^2 (\cos^2\theta \cdot \sin\theta \cdot \cos\varphi), \quad (3.4a)$$

$$\mu_y = 3\alpha_1 E_z (\cos\theta \cdot \sin\theta \cdot \sin\varphi) + \beta_{333} E_z^2 (\cos^2\theta \cdot \sin\theta \cdot \sin\varphi), \quad (3.4b)$$

$$\mu_z = \alpha_0 E_z^2 + \alpha_1 E_z (2\cos^2\theta - \sin^2\theta) + \beta_{333} E_z^2 \cos^3\theta, \quad (3.4c)$$

$$\alpha_0 = \frac{\alpha_{11} + \alpha_{22} + \alpha_{33}}{3} \quad \alpha_1 = \frac{\alpha_{33} - \alpha_{11}}{3}. \quad (3.4d)$$

Estas expressões refletem de forma geral a relação entre a geometria de espalhamento e a relação entre a orientação do dipolo com a polarização da onda incidente. As componentes da polarização de segunda ordem são escritas na forma:

$$P_x(2\omega) = E_z^2 \frac{\beta_{333}}{V} \sum_{i=1}^N \cos^2 \theta_i \cdot \sin \theta_i \cdot \cos \varphi_i, \quad (3.5a)$$

$$P_y(2\omega) = E_z^2 \frac{\beta_{333}}{V} \sum_{i=1}^N \cos^2 \theta_i \cdot \sin \theta_i \cdot \sin \varphi_i, \quad (3.5b)$$

$$P_z(2\omega) = E_z^2 \frac{\beta_{333}}{V} \sum_{i=1}^N \cos^3 \theta_i. \quad (3.5c)$$

Lembrando que a variância de uma grandeza é definida como:

$$\text{Var}A = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2, \quad (3.6)$$

onde o valor esperado deve ser calculado tomando em consideração todas as possíveis orientações das moléculas, ou seja:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} A \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi, \quad (3.7)$$

pode ser verificado que neste caso os valores esperados das três componentes da polarização dão resultados nulos [Gin. 1999]. Ou seja, a polarização macroscópica é zero. Então a variância depende unicamente do valor esperado dos valores quadráticos, ou seja:

$$\langle P_x^2(2\omega) \rangle = E_z^4 \frac{\beta_{333}^2}{V^2} \left\langle \left(\sum_{i=1}^N \cos^2 \theta_i \sin \theta_i \cos \varphi_i \right)^2 \right\rangle, \quad (3.8a)$$

$$\langle P_x^2(2\omega) \rangle = E_z^4 \frac{\beta_{333}^2}{V^2} \left[\left\langle \sum_{i=1}^N \cos^4 \theta_i \sin^2 \theta_i \cos^2 \varphi_i \right\rangle + \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^{N-1} (\cos^2 \theta_i \sin \theta_i \cos \varphi_i)(\cos^2 \theta_j \sin \theta_j \cos \varphi_j) \right\rangle \right], \quad (3.8b)$$

$$\langle P_x^2(2\omega) \rangle = E_z^4 \frac{\beta_{333}^2}{V^2} \frac{N}{4\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \cos^2 \varphi d\varphi \int_{\theta=0}^{\pi} \cos^4 \theta \sin^3 \theta d\theta, \quad (3.8c)$$

$$\langle P_x^2(2\omega) \rangle = \langle P_y^2(2\omega) \rangle = \frac{1}{35V^2} E_z^4 N \beta_{333}^2, \quad (3.8d)$$

$$\langle P_z^2(2\omega) \rangle = \frac{1}{7V^2} E_z^4 N \beta_{333}^2. \quad (3.8e)$$

Estas expressões indicam que a polarização macroscópica e por tanto a intensidade de luz espalhada não é completamente isotrópica. O sistema espalha luz em todas as direções mais a intensidade é maior na direção de polarização da luz incidente.

A intensidade de luz do segundo harmônico espalhada numa determinada direção é proporcional ao número de elementos espalhadores, ao quadrado do coeficiente não linear e ao quadrado da intensidade de luz incidente, ou seja:

$$I_{2\omega} = gN\beta^2 I_{\omega}^2, \quad (3.9)$$

onde g inclui fatores geométricos e fatores de correção de campo local para os campos ω e 2ω , que tem a expressão:

$$g \propto \left(\frac{n_{2\omega}^2 + 2}{3} \right)^2 \left(\frac{n_{\omega}^2 + 2}{3} \right)^4. \quad (3.10)$$

3.2. Técnica de espalhamento hiper-Rayleigh.

Esta técnica foi desenvolvida com o objetivo de determinar a primeira hiperpolarizabilidade de materiais não lineares diluídos. O experimento consiste em irradiar o material não linear com um feixe laser de alta intensidade e coletar o sinal de segundo harmônico emitido numa direção perpendicular à direção do laser incidente. A análise dos resultados experimentais é feita com base nas eq. (3.9) e (3.10).

A técnica surgiu como alternativa à técnica que tradicionalmente era utilizada para a determinação da primeira hiperpolarizabilidade de materiais em solução denominada,

Geração de Segundo Harmônico Induzido por Campo Elétrico (sigla em inglês: EFISH). Esta técnica consiste em induzir uma polarização macroscópica num meio isotrópico com um campo elétrico externo estático, e com isto efetuar o processo de geração de segundo harmônico coerente. A partir deste experimento é possível determinar o coeficiente não linear de segunda ordem sempre e quando seja conhecido o coeficiente não linear de terceira ordem, o que constitui uma grande desvantagem da técnica. Outra desvantagem é que o experimento não pode ser realizado em espécies iônicas, pois estas migram dentro do campo elétrico ou também em moléculas octopolares, pois não são polarizáveis. Em relação a técnica EFISH, a técnica de espalhamento hiper-Rayleigh é muito mais simples experimentalmente e permite ser aplicada a moléculas dipolares, octopolares e a espécies iônicas.

Mas a utilização da técnica não está limitada à determinação dos coeficientes não lineares. Desde os primeiros anos a técnica também foi proposta para a determinação da dispersão espectral de diferentes componentes do tensor primeira hiperpolarizabilidade com o uso combinado de laser de femtossegundos e osciladores paramétricos [Cla. 1994]. Atualmente é possível estudar a dinâmica orientacional de moléculas a partir da técnica hiper-Rayleigh resolvida no tempo [Buc. 2004].

Inicialmente a técnica foi utilizada para a determinação da primeira hiperpolarizabilidade de moléculas e íons em solução, mas nos últimos anos também tem sido utilizada para caracterizar colóides contendo nanopartículas semicondutores e metálicas. Neste caso se calcula a primeira polarizabilidade da partícula e não das moléculas que as compõem. Ademais, no caso de esferas metálicas é possível determinar a natureza dipolar ou quadrupolar do espalhamento produzido por plasmons superficiais.

Em nosso trabalho utilizamos a técnica da forma tradicional com laser de nanossegundos pela primeira vez num material sólido. Neste caso para determinar o coeficiente não linear de nanocristais de niobato de sódio numa matriz vítrea. Nas vitro-cerâmicas os nanocristais estão distribuídos de forma que os planos cristalográficos estão orientados aleatoriamente, garantindo-se assim a isotropia do material, necessária para o espalhamento hiper-Rayleigh. Também utilizamos a técnica para determinar o coeficiente não linear de nanopartículas de titanato de bário e titanato de chumbo

dissolvidas em etanol. Todos os três materiais que formam as nanopartículas são não centrossimétricos.

Num sistema de dois componentes, a intensidade de emissão de segundo harmônico incoerente resulta da soma da intensidade de emissão de cada componente. Ademais, quando o experimento é realizado, a intensidade emitida pelo material numa direção arbitrária e a intensidade medida estão relacionadas por coeficientes geométricos (ângulo de coleção, por exemplo), e outros relacionados aos componentes eletrônicos. Segundo estas considerações a intensidade coletada pode ser escrita na forma:

$$S(2\omega) = G (N_1 \langle \beta_1^2 \rangle + N_2 \langle \beta_2^2 \rangle) I^2(\omega), \quad (3.11)$$

onde os índices 1 e 2 referem-se ao solvente e ao soluto, G inclui os fatores geométricos de coleção e o fator g da Eq. 3.9. Este fator G deve ser determinado experimentalmente para que seja possível calcular a primeira hiperpolarizabilidade do material estudado.

A primeira hiperpolarizabilidade pode ser determinada a partir do método de referência interna (MRI) ou do método de referência externa (MRE) [Sta. 1996]. A diferença entre estes dois métodos está na forma em que é determinada a constante experimental G do experimento hiper-Rayleigh. Geralmente é necessário medir a intensidade de emissão em função da concentração de partículas do soluto. No MRI o valor de G é calculado a partir da equação da reta que relaciona a intensidade de emissão de segundo harmônico com a concentração de partículas do material a estudar:

$$S(2\omega)_{MATERIAL} = G \cdot I_w^2 \cdot N_{SOLV.} \cdot \langle \beta_{SOLV}^2 \rangle + (G \cdot I_w^2 \cdot \langle \beta_{PART}^2 \rangle) \times N_{PART} . \quad (3.12)$$

Quando se utiliza este método é necessário relacionar os valores da interseção da reta, definido pela intensidade de emissão do solvente puro:

$$n = G \cdot I_w^2 \cdot N_{SOLV.} \cdot \langle \beta_{SOLV}^2 \rangle, \quad (3.13)$$

e a inclinação da reta:

$$m = G \cdot I_w^2 \cdot \langle \beta_{PART}^2 \rangle \quad (3.14)$$

Desta forma a primeira hiperpolarizabilidade do soluto pode ser calculada quando a primeira hiperpolarizabilidade do solvente é conhecida. A expressão utilizada é:

$$\langle \beta_{PART}^2 \rangle = \langle \beta_{SOLV}^2 \rangle \cdot N_{SOLV} \cdot \frac{m}{n} \quad (3.15)$$

Este método é impreciso nos casos em que $N_{sol} \cdot m \gg n$ de modo que uma pequena imprecisão na determinação de n introduziria um grande erro na determinação da primeira hiperpolarizabilidade do soluto. Isto acontece, por exemplo, quando o sinal do solvente é muito baixo. Nestes casos é recomendável utilizar o MRE. Uma das formas de implementar este método consiste em determinar além da inclinação da reta que relaciona o sinal $S(2\omega)$ com a concentração do soluto (m_{PART}), a inclinação da reta análoga para uma solução de referência (m_{REF}), de forma que comparando as inclinações de ambas as retas, considerando o fator G constante, é possível determinar a primeira polarizabilidade do material estudado, considerando a primeira hiperpolarizabilidade do soluto da solução de referência conhecidos. A expressão resultante é:

$$\langle \beta_{PART}^2 \rangle = \langle \beta_{REF}^2 \rangle \cdot \frac{m_{PART}}{m_{REF}} \quad (3.16)$$

Neste caso não é necessário conhecer primeira a hiperpolarizabilidade do solvente. Uma variante mais simples de MRE existe [San. 2000] e consiste em comparar o sinal $S(2\omega)$ da solução estudada com a sinal da solução de referência. Neste caso não é necessário variar a concentração dos colóides, mas é necessário conhecer a primeira hiperpolarizabilidade dos solventes. A expressão resultante é:

$$\langle \beta_{PART}^2 \rangle = \frac{S(2\omega)_{MATERIAL}}{S(2\omega)_{REF}} \left(\frac{N_{REF} \langle \beta_{REF}^2 \rangle + N_{SOLV / REF} \langle \beta_{SOL / REF}^2 \rangle}{N_{PART}} \right) - \frac{N_{SOLV} \langle \beta_{SOLV}^2 \rangle}{N_{PART}} \quad (3.17)$$

Este método tem a vantagem de que o experimento se realiza de forma simples e rápida, de forma que se diminui a possibilidade de imprecisões por causa de variações no fator G que poderiam ser introduzidas ao trocar sucessivamente amostras com variadas concentrações, e também pelo tempo do experimento, lembrando que o fator G depende de fatores eletrônicos e geométricos.

Ainda pode ser utilizada uma outra variante do método MRE que consiste em determinar a reta $S(2\omega)$ vs. $N_{\text{PARTÍCULAS}}$ e seguidamente medir nas mesmas condições experimentais o sinal de $S(2\omega)$ do colóide de referência com a mesma intensidade de luz incidente para ambos os experimentos. Comparando a inclinação da reta com a equação de $S(2\omega)$ para a referência determinamos a primeira hiperpolarizabilidade das partículas.

A expressão resultante é:

$$\beta_{\text{PART}}^2 = \frac{m_{\text{PART}}}{S(2\omega)_{\text{REF}}} \left(N_{\text{SOLV/REF}} \cdot \beta_{\text{SOLV/REF}}^2 + N_{\text{SOLUTO/REF}} \cdot \beta_{\text{SOLUTO/REF}}^2 \right). \quad (3.18)$$

Este método pode ser utilizado quando não é conhecida a primeira hiperpolarizabilidade do solvente do material estudado e tem as vantagens do método anterior.

3.3 - Experimento de espalhamento hiper-Rayleigh em vitrocerâmicas.

Nesta seção descrevemos o procedimento experimental para determinar a primeira hiperpolarizabilidade de nanocristais de niobato de sódio de 10 nm de diâmetro inseridas numa matriz vítrea. Para isto utilizamos amostras com diferentes frações volumétricas de nanocristais.

O experimento foi realizado com a radiação fundamental de um laser de Nd-YAG ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) que emite pulsos de 8 nanosegundos. A montagem experimental está mostrada na Figura 3.2.

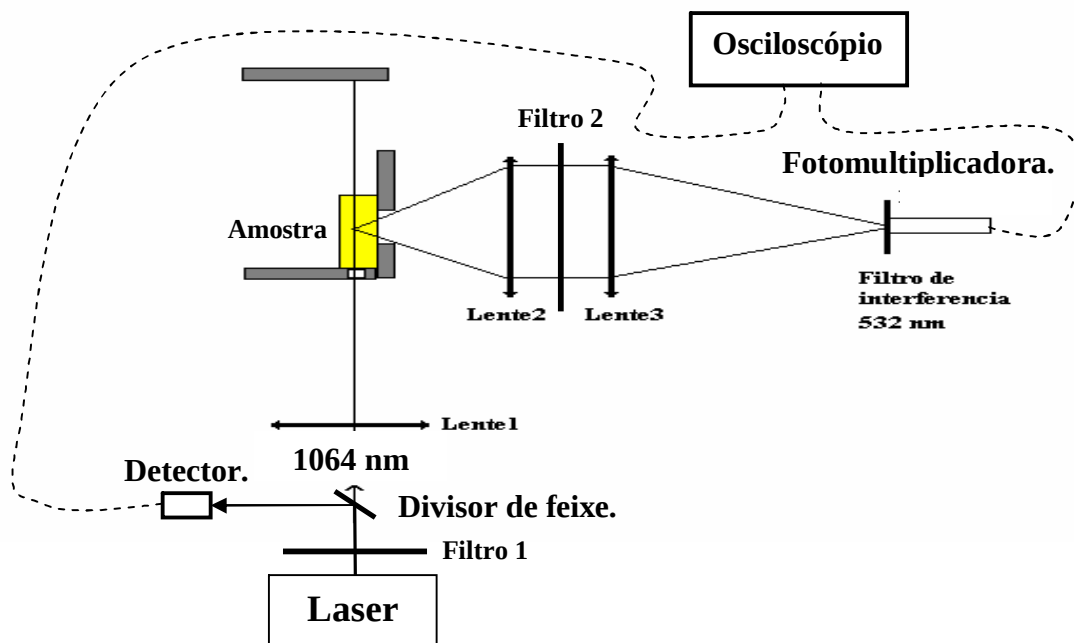


Figura 3.2: Montagem experimental para a realização do experimento de HRS. O filtro 1 é um filtro de corte que permite apenas a transmissão de luz infravermelha e o filtro 2 é um filtro de corte que evita a transmissão de luz infravermelha. A linha fina representa o laser incidente e outras duas representam o cone de luz coletada.

O feixe de luz proveniente do laser foi filtrado para evitar que resíduos de luz visível incidissem sobre a amostra. Este feixe foi focalizado sobre a amostra com uma lente de 15 cm de distância focal. Uma pequena porção do feixe foi tomada como referência para monitorar a intensidade do laser. A energia do pulso foi de 1.5 mJ. Para valores maiores ocorre com esta lente a ruptura óptica das amostras. A taxa de repetição foi de 5 Hz. As amostras de vidros tem formas de hexaedro, então foram colocadas de forma que o laser incidisse perpendicular a uma das superfícies e de forma que o foco da lente coincidisse com o centro das amostras. A luz foi coletada na direção perpendicular à direção do laser. O sistema de coleção foi formado por duas lentes: uma com distância focal de 5 cm colocada a esta mesma distância em relação ao centro das amostras e a outra lente de distância focal 20 cm foi utilizada para focalizar a luz coletada no detector. Um filtro de corte foi colocado entre ambas as lentes para evitar que a luz infravermelha espalhada na amostra ou no sistema óptico atingisse o detector e outro filtro de interferência que permite passar 532 nm foi colocado na entrada do detector. O

detector utilizado foi uma fotomultiplicadora de arseneto de gálio que é eficiente na região visível. Um osciloscópio digital Tektronix - TDS 210 foi utilizado para medir simultaneamente o sinal da fotomultiplicadora e o sinal do laser através do detector de referência.

Depois de observada a existência de sinal de segundo harmônico substituímos o sistema de coleção por um monocromador para verificar o conteúdo espectral do sinal. O sinal resultou monocromático e, portanto podemos descartar a contribuição de fotoluminescência que seria induzida pela absorção de dois fótons. O espectro de emissão para amostras de vitrocerâmicas com diferentes concentrações de nanocristais está mostrado na Figura 3.3. A largura da banda de emissão de ≈ 1.5 nm centrada em 532 nm está limitada pela resolução do monocromador.

Seguidamente verificamos a dependência da intensidade do sinal de segundo harmônico com a intensidade do feixe fundamental e para isto utilizamos um conjunto de filtros que atenuam parcialmente a luz infravermelha. Estes filtros foram colocados antes do divisor de feixe. Na Figura 3.4 mostramos estes resultados obtidos para algumas das amostras utilizadas no experimento. Podemos observar que a intensidade de sinal do segundo harmônico depende do quadrado da intensidade do laser, o que constitui evidência de que o sinal observado é de fato devido ao espalhamento hiper-Rayleigh.

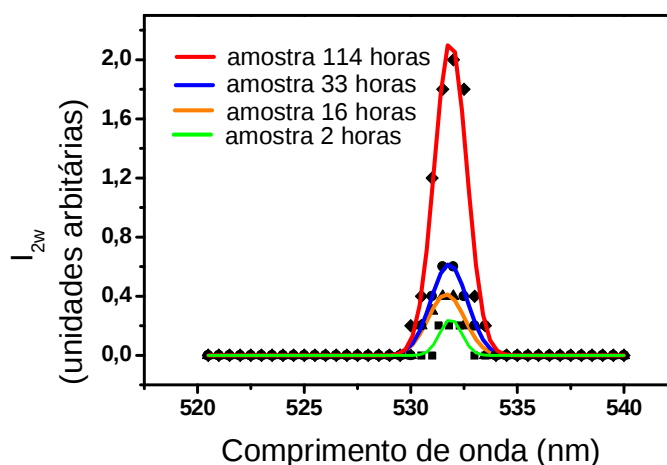


Figura 3.3. Espectro de luz espalhada das vitrocerâmicas com diferentes concentrações de nanocristais.

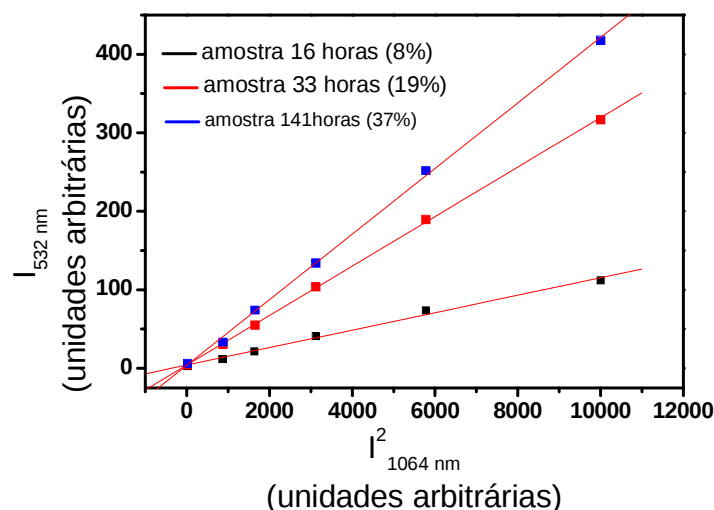


Figura 3.4. Relação entre a intensidade de luz espalhada e o quadrado da intensidade de emissão para as amostras m16, m33 e m141.

Por último, com o objetivo de calcular o valor da primeira hiperpolarizabilidade das nanopartículas de niobato de sódio medimos a intensidade de emissão em função da concentração de partículas. Considerando que não conhecemos o valor da primeira hiperpolarizabilidade da matriz vítrea foi necessário utilizar o Método de Referência Externa, e para isto preparamos soluções com diferentes concentrações de Paranitroanilina (PNA) em metanol. Escolhemos esta solução, pois estes dois materiais têm valores de primeira hiperpolarizabilidade reportados na literatura. Neste caso o uso de uma solução de referência conhecida nos permitiu verificar a precisão de nosso experimento, pois calculamos o valor da primeira hiperpolarizabilidade do PNA a partir do Método de Referência Interno. A concentração máxima do PNA utilizada foi de 10×10^{18} moléculas/cm³. O valor calculado para o PNA foi muito próximo do valor reportado 34×10^{-30} esu [Clay. 1992].

Na figura 3.5 está representada a relação do sinal de geração com a concentração de nanocristais. Os valores representam a média de uma série de medidas tomadas em diferentes posições para cada amostra. Tomar várias medidas foi necessário porque as amostras apresentam algumas inhomogeneidades devidas às linhas de fluxo produzidas durante o processo de solidificação. Como podemos ver, o sinal de emissão se relaciona

linearmente com a concentração de nanocristais, indicando que de fato o espalhamento hiper-Rayleigh é produzido pelas nanopartículas.

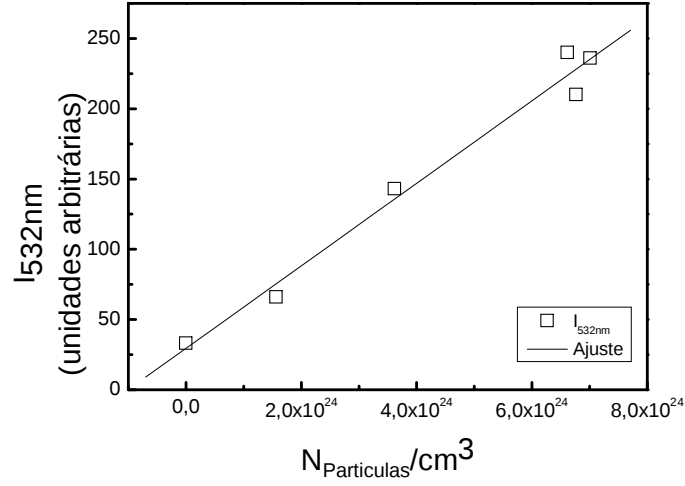


Figura 3.5. Dependência da intensidade de luz espalhada com a concentração de nanocristais.

O número de partículas de NaNbO_3 por cm^3 foi calculado utilizando a expressão:

$$\text{fração de Volume} = f = \frac{\text{Volume}(\text{NaNbO}_3)}{1 \text{ cm}^3} = \frac{N_{\text{Partícula}} \cdot V_{\text{Partícula}}}{1 \text{ cm}^3}, \quad (3.19)$$

$$\frac{N_{\text{Partícula}}}{\text{cm}^3} = \frac{f}{V_{\text{Partícula}}} = \frac{3f}{4\pi (R_{\text{Partícula}})^3}$$

onde as partículas foram consideradas esféricas.

Com os valores reportados na literatura para o PNA ($\beta_{\text{PNA}} = 34.5 \times 10^{-30} \text{ seu}$) e para o metanol ($\beta_{\text{METANOL}} = 0.69 \times 10^{-30} \text{ seu}$) [Cla. 1992], foi calculado o valor da primeira hiperpolarizabilidade das partículas de NaNbO_3 ($\beta_{\text{Partículas}} = 166 \times 10^{-30} \text{ seu}$). O valor foi calculado utilizando a Eq. 3.11 e foram considerados os fatores de campo local [Ter. 1965]. Este valor é bem pequeno se comparado com outros valores referentes a nanopartículas de diferentes materiais encontrados na literatura. Na tabela 3.1 mostramos alguns destes:

Material	Solvente	Diâmetro (nm)	Primeira hiperpolarizabilidade (unid. electrost.)	Referência
CdS	H ₂ O	9	72.4x10 ⁻²⁷ (p/part)	San. 2000
CdS	H ₂ O	2	1.4x10 ⁻²⁷ (p/part)	San. 2000
CdSe	Tolueno	2	1.0x10 ⁻²⁷ (p/part)	Jac. 2000
Ag	H ₂ O	20	5.6x10 ⁻²⁷ (p/atom)	Jon. 2002
Cu	H ₂ O	12	1.6x10 ⁻²⁷ (p/atom)	Jon. 2002

Tabela 3.1: Valores da primeira hiperpolarizabilidade encontrados na literatura para nanopartículas de diferentes materiais e tamanhos.

Como já mencionamos, no caso de nanopartículas devemos considerar contribuição das moléculas no interior e na superfície. Para partículas de 10 nm de diâmetro a maior quantidade de moléculas está no interior e por tanto podemos considerar que a contribuição do interior é maior que a contribuição da superfície. Uma análise mais profunda requer a determinação do valor da primeira hiperpolarizabilidade em função do tamanho das partículas [Jac. 2000, San. 2000].

Como não temos informação sobre a estrutura de bandas de nanopartículas de NaNbO₃, utilizamos o modelo de dois níveis apresentado nas referências [San. 2000, Oud. 1977] para estimar o produto da força do oscilador da transição e a variação de momento dipolo entre o estado base e o estado excitado. De acordo com este modelo a primeira hiperpolarizabilidade pode ser expressa como:

$$\beta = 3e^2\hbar^2 E_g \frac{f_{osc}\Delta\mu}{2m(E_g^2 - E_0^2)(E_g^2 - 4E_0^2)}, \quad (3.20)$$

onde e é a carga do elétron, m é a massa do elétron, E_g é a energia do gap, E_0 é a energia do fóton incidente, f_{osc} é a força do oscilador e $\Delta\mu$ é a variação do momento dipolo. O

valor do produto $f_{osc} \Delta\mu$ calculado de acordo a nossos parâmetros experimentais é da mesma ordem do valor reportado para outras partículas de semicondutor [San. 2000]

O valor da primeira hiperpolarizabilidade destas nanopartículas indica alta transparência na região do infravermelho e poucos defeitos na superfície, o qual indica sua possível aplicabilidade em dispositivos optoeletrônicos.

3.4 - Experimento de espalhamento hiper-Rayleigh em colóides.

A montagem experimental utilizada para a realização dos experimentos com os colóides de nanopartículas de titanato de bário e titanato de chumbo dissolvidas em etanol é semelhante a montagem utilizada para as vitrocerâmicas. O único elemento diferente foi o suporte das amostras. Para fazer as medidas utilizamos cubetas cilíndricas de quartzo com diâmetro de 0.8 cm e altura de 10 cm. O suporte foi construído de forma que ao trocar as amostras todas ficassem na mesma posição, para evitar qualquer variação no fator geométrico que influencia na coleta do sinal. O laser incidia pelo lado inferior do cilindro de forma que o foco da lente coincidia com o centro da coluna líquida. A luz espalhada foi coletada na direção perpendicular ao eixo do cilindro na região do foco da lente.

Inicialmente, a fim de verificar que o sinal emitido é efetivamente de segundo harmônico, obtemos os espectros de emissão com um espectrômetro de grade de difração (monocromador com resolução de 0.5 nm). Os espectros estão representados na figura 3.6. No caso do colóide de BaTiO₃ o espectro está representado até regiões distantes de 532 nm para mostrar a ausência de luminescência. Esta verificação foi feita tomando em consideração que este material em forma de pó pode ser luminescente [Orh. 2005].

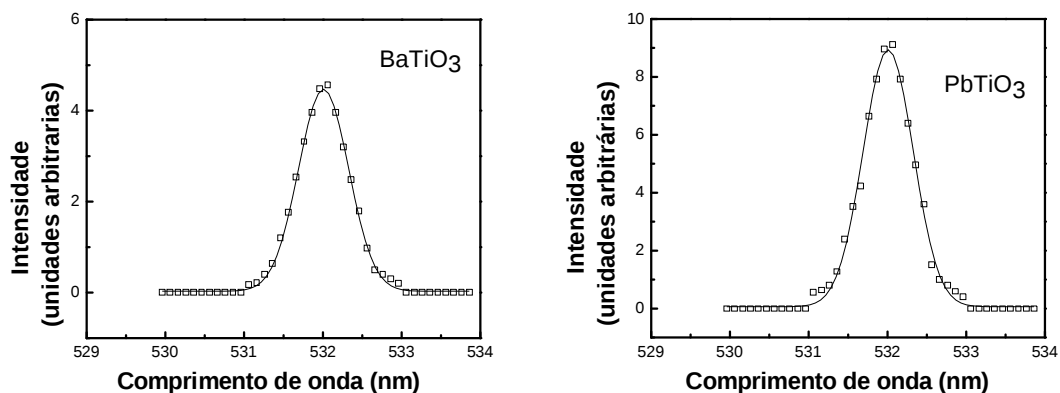
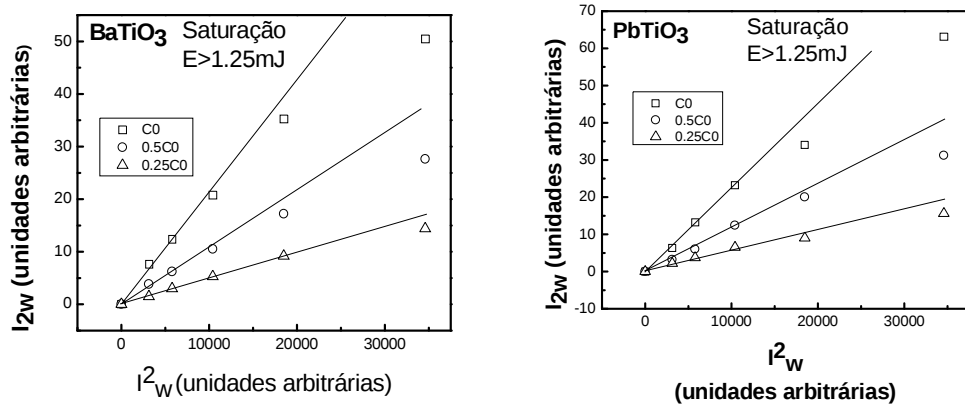


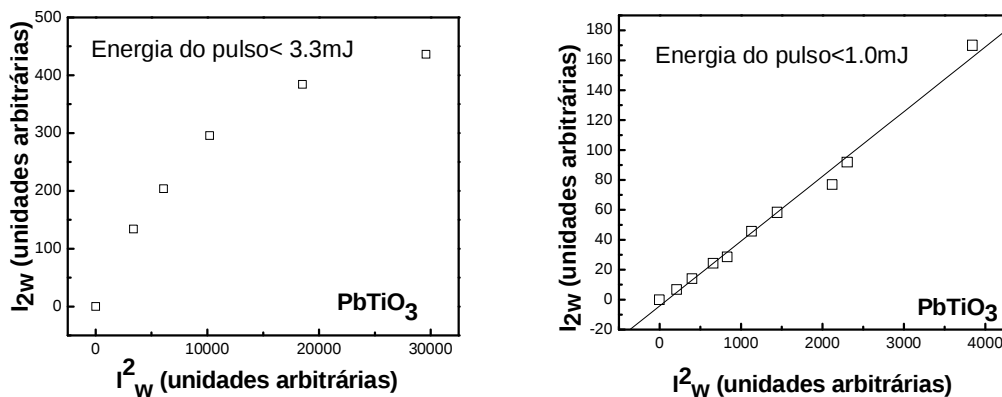
Figura 3.6: Espectros de luz espalhada.

Posteriormente verificamos a relação entre a intensidade de emissão e o quadrado da intensidade de excitação. Observamos que para energias de excitação maiores que 1.5 mJ (equivalente a 1,4 GW/cm²) a relação $I_{2\omega}$ vs. I_{ω}^2 não é linear, ou seja o processo é saturado seguramente por que a excitação dá origem a outros processos não lineares (absorção de 3 fótons). Na figura 3.7 mostramos esta relação para dois regimes diferentes de energia no caso do experimento realizado com o colóide de PbTiO₃. O mesmo resultado foi verificado com o colóide de BaTiO₃.

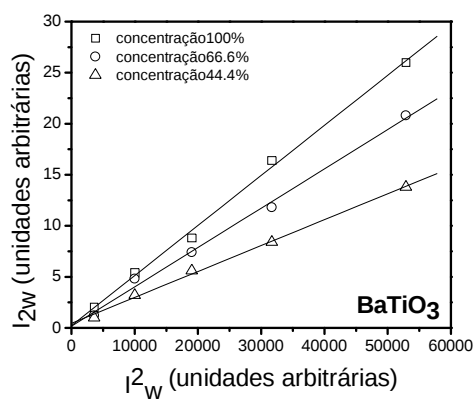
Finalmente verificamos a relação da intensidade de emissão de segundo harmônico com a concentração de nanopartículas; para isto realizamos medidas sucessivas em amostras com diferentes concentrações e utilizando a mesma intensidade de luz de excitação. Ademais medimos a intensidade de emissão do solvente puro e de um colóide de referência (solução de PNA em metanol com uma concentração máxima de 10.4×10^{18} moléculas por cm³).



(a)



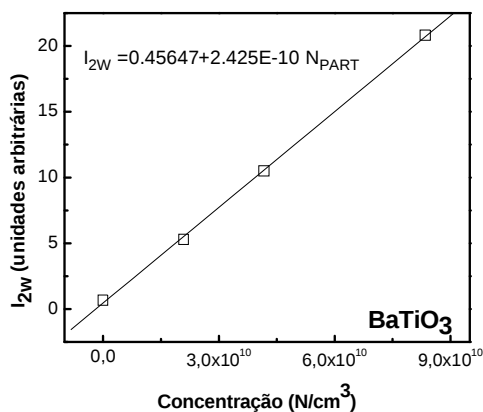
(b)



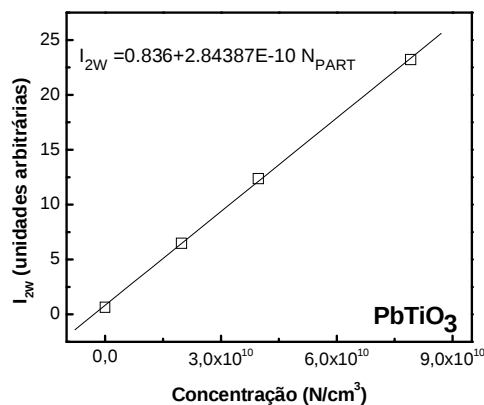
(c)

Figura 3.7: Dependência da intensidade de emissão de segundo harmônico com a intensidade de excitação, para diferentes regimes de energia do pulso. (a) Ambos os colóides com varias concentrações para energias menores que 2 mJ. (b) Colóide de PbTiO₃ para energias menores que 3.3 mJ e menores que 1 mJ. (c) Colóide de BaTiO₃ com varias concentrações para energia do pulso menor que 1 mJ. Nos gráficos b e c as linhas retas representam ajustes lineares.

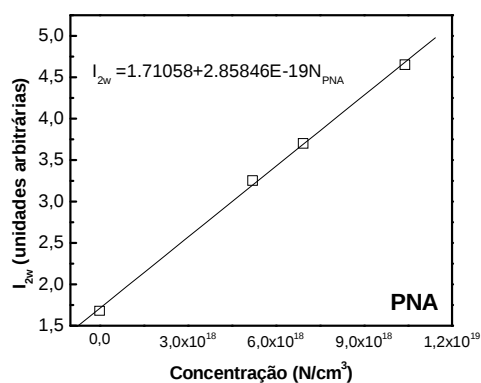
A figura 3.8 mostra a relação linear entre a intensidade de emissão de segundo harmônico incoerente e a concentração de partículas nos colóides. Esta dependência prova que a luz incoerente emitida pelo colóide é produzida por espalhamento não linear nas nanopartículas. No gráfico mostramos a equação da reta. Os valores da inclinação serão utilizados para a determinação da primeira hiperpolarizabilidade das partículas



(a)



(b)



(c)

Figura 3.8: Relação linear entre a intensidade de emissão de luz incoerente e a concentração de nanopartículas. (a) Colóide com nanopartículas de BaTiO_3 . (b) Colóide com nanopartículas de PbTiO_3 . (c) Solução de PNA em metanol.

O método utilizado neste experimento foi o MRE e a solução de referência foi preparada com metanol o qual tem o índice de refração muito próximo do etanol. Isto nos permite considerar que o fator G permanece inalterado. No caso do colóide de

referência também foi verificada a relação da intensidade de luz emitida com a do laser de excitação. Os valores da hiperpolarizabilidade calculados foram:

$$\beta_{particula}(BaTiO_3) = 1.00 \times 10^{-24} esu.$$

$$\beta_{particula}(PbTiO_3) = 1.09 \times 10^{-24} esu$$

Para partículas de 50 nm de diâmetro a quantidade de partículas na superfície é muito menor que a quantidade de partículas no volume; ademais em materiais não centrossimétricos a emissão do “bulk” é dominante em relação á emissão da superfície. Então, para ambos os materiais, podemos considerar que o espalhamento de luz é produzido no interior das partículas e a primeira hiperpolarizabilidade das partículas pode ser associada a primeira hiperpolarizabilidade da célula unitária. A partir das constantes de rede destes materiais [Las. 1957, Pis. 2004], considerando células tetragonais, estimamos que uma partícula de 50 nm tenha 10^6 células. Desta forma o valor da hiperpolarizabilidade destes materiais é da ordem de 1×10^{-30} esu. Este valor é próximo do valor reportado para células unitárias de CdSe em nanopartículas de 5nm, aonde foi verificado que os efeitos de superfície podiam ser desconsiderados em comparação com partículas menores [Jac. 2000]

Em trabalho recente, foi possível determinar a origem dipolar ou quadrupolar do espalhamento hiper-Rayleigh em nanopartículas metálicas [Nap. 2005]. A realização do experimento está fundamentada em previsões teóricas baseadas em modelos de espalhamento para partículas centrossimétricas [Dad. 1999]. Para isto foi realizado o experimento com resolução de polarização. Em partículas de matérias não-centrossimétricas como $BaTiO_3$ e $PbTiO_3$, consideramos que a não-linearidade dominante provêm de dipolos excitados em cada célula unitária.

Capítulo 4. Obtenção da susceptibilidade de terceira ordem a partir da técnica de geração de terceiro harmônico.

Este capítulo é dedicado ao estudo da técnica de geração de terceiro harmônico. Primeiramente descrevemos o processo de geração e propagação de ondas de terceiro harmônico para pulsos de nanossegundos e para pulsos ultracurtos. Depois descrevemos detalhadamente a técnica de caracterização e por último descrevemos o experimento realizado.

4.1 - Geração de terceiro harmônico com pulsos de nanossegundos.

Em nosso trabalho utilizamos a técnica de Geração de Terceiro Harmônico (GTH) para determinar alguns coeficientes ópticos de vitrocerâmicas contendo diferentes concentrações de nanocristais de niobato de sódio para o qual desenvolvemos o método de franjas de Maker [Maker 1964] com pulsos de femtosegundos. Este método tradicionalmente é desenvolvido com lasers de nanossegundos e tem como objetivo determinar o coeficiente não linear a partir das franjas de interferência do segundo ou terceiro harmônico que se produzem ao variar o caminho óptico da luz dentro de um material não linear. Nesta seção vamos explicar algumas questões teóricas sobre o fenômeno de GTH nas quais se baseia a técnica de franjas de Maker, enquanto a técnica será descrita em detalhes nas próximas seções, assim como os experimentos realizados.

O fenômeno de geração de terceiro harmônico coerente é um processo não linear paramétrico em que três fótons de frequência ω são convertidos num fóton de frequência 3ω com a mesma direção de propagação dos fótons incidentes. Este é um fenômeno não linear determinado pela susceptibilidade de terceira ordem $\chi(3\omega; \omega, \omega, \omega)$ que é presente em qualquer tipo de material pois não é limitada por condições de simetria como no caso da susceptibilidade de segunda ordem. A polarização responsável pela emissão de fótons de frequência 3ω acontece através de um deslocamento instantâneo dos elétrons para um estado virtual que logo decaem para o mesmo estado radiando um fóton com a mesma energia recebida, sem que aconteçam fenômenos de absorção.

O fenômeno de propagação de harmônicos pode ser interpretado como um processo de transferência de energia da onda incidente para a onda gerada, ou também como um processo de interferência entre ondas livres e ondas acopladas. Ondas acopladas são ondas que estão sendo geradas em cada ponto da amostra no processo não linear e viajam com a fase da onda de polarização e a onda incidente, enquanto a onda livre é a onda que foi gerada em instantes anteriores e viaja livremente com a velocidade do harmônico correspondente.

A intensidade de luz de terceiro harmônico emitida por um material não linear corresponde à média temporal do vetor de Poynting, que no sistema gaussiano se escreve:

$$I_{3\omega} = \frac{n_{3\omega} c}{2\pi} |A_3|^2, \quad (4.1)$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo e $n_{3\omega}$ é o índice de refração do meio para a frequência de terceiro harmônico, e A_3 é a amplitude do campo elétrico da onda. A amplitude do campo é calculada resolvendo a equação de onda que determina os fenômenos de propagação de ondas eletromagnéticas em meios não lineares e tomando em consideração os fenômenos de reflexão e refração que são determinados pelas condições de contorno. Com isto é possível associar a intensidade de luz do terceiro harmônico emitida pelo material com a intensidade de luz incidente e algumas características do material como susceptibilidade de terceira ordem, índice de refração, comprimento, etc.

As ondas eletromagnéticas associadas aos experimentos de geração de harmônicos são ondas transversais de amplitude lentamente variáveis. A equação de onda que descreve a propagação deste tipo de ondas em meios não magnéticos, sem cargas, nem correntes livres tem a forma seguinte:

$$-\nabla^2 \vec{E}(\vec{r}, t) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{D}^{(1)}(\vec{r}, t) = -\frac{4\pi}{c} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{P}^{NL}(\vec{r}, t), \quad (4.2)$$

onde $\vec{E}$ representa o campo elétrico, $\vec{D}^{(1)}$ a parte linear do vetor deslocamento elétrico, e $\vec{P}^{NL}$ a parte não linear da polarização que nesta equação aparece como fonte e é responsável pela aparição de novas frequências através do processo de interação da onda incidente com o meio.

Nos fenômenos de propagação de pulsos de luz e geração de harmônicos é muito relevante a largura temporal, perfil espacial e temporal dos pulsos, dispersão da velocidade de grupo assim com as distâncias de propagação. No caso em que o processo de geração de harmônico é realizado com pulsos longos (nanossegundos) o comprimento longitudinal do pulso é infinito se comparado com a dimensão dos materiais e os processos de interação acontecem de igual forma ao longo do caminho óptico da luz. Por exemplo, um pulso de 10 nanossegundos tem uma dimensão espacial de três metros.

Quando o processo é realizado com pulsos ultracurtos o efeito da dispersão de velocidade de grupo faz com que as componentes espectrais e as frequências centrais dos pulsos se separem espacialmente de forma considerável em distâncias de propagação da ordem de centenas de microns. Isto torna-se relevante, pois à medida que aumenta a distância de propagação, diminui o tempo de transferência de energia entre o harmônico fundamental e o harmônico gerado. Ademais, para pulsos ultracurtos, por causa das altas intensidades de energia de pico, da largura espectral e da dispersão dos materiais, aparecem efeitos de propagação, como por exemplo, automodulação de fase, *self-steepening*, difração por autofocalização, e outros que afetam a forma e conteúdo espectral dos pulsos e conseqüentemente os fenômenos de geração. Por tudo isto, as equações de propagação de pulsos ultracurtos são muito mais complexas que as equações associadas a pulsos longos e levam em consideração parâmetros como velocidade de grupo, walk-off entre as componentes de diferentes frequências, etc.

Como é de nosso interesse entender as expressões que determinam as intensidades de emissão de terceiro harmônico, primeiramente vamos a falar sinteticamente sobre os fenômenos de geração com pulsos monocromáticos e a seguir vamos a analisar o caso de pulsos de banda larga.

Considerando que a onda eletromagnética é formada por componentes de diferentes frequências (ω e 3ω) cada vetor deve ser escrito como a soma dos diferentes componentes, isto é:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \sum_n \vec{E}_n(\vec{r}, t) \quad , \quad (4.3.a)$$

$$\vec{D}^{(1)}(\vec{r}, t) = \sum_n \vec{D}_n^{(1)}(\vec{r}, t) \quad , \quad (4.3.b)$$

$$\vec{P}^{NL}(\vec{r}, t) = \sum_n \vec{P}_n^{NL}(\vec{r}, t) \quad , \quad (4.3.c)$$

Cada componente de frequência é representada por uma amplitude complexa da forma

$$\vec{E}_n(\vec{r}, t) = \vec{E}_n(\vec{r})e^{-i\omega_n t} + c.c. \quad . \quad (4.4.a)$$

$$\vec{D}_n^{(1)}(\vec{r}, t) = \vec{D}_n^{(1)}(\vec{r})e^{-i\omega_n t} + c.c. \quad , \quad (4.4.b)$$

$$\vec{P}_n^{NL}(\vec{r}, t) = \vec{P}_n^{NL}(\vec{r})e^{-i\omega_n t} + c.c. \quad , \quad (4.4.c)$$

O deslocamento e o campo elétrico estão relacionados pelo tensor dielétrico da forma:

$$\vec{D}_n^{(1)}(\vec{r}, t) = \varepsilon^{(1)}(\omega_n) \cdot \vec{E}_n(\vec{r}, t) \quad . \quad (4.5)$$

Com as equações (4.3), (4.4) e (4.5) introduzidas na equação de onda 2 se obtém uma equação de onda válida para cada componente de frequência, assim para o caso que nos interessa, a equação de onda de terceiro harmônico é:

$$-\nabla^2 \vec{E}_{3\omega} + \frac{\varepsilon^{(1)}(3\omega)}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}_{3\omega}}{\partial t^2} = -\frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}^{3\omega}}{\partial t^2} \quad . \quad (4.6)$$

Considerando que a polarização não linear é relativamente pequena se comparada com o campo elétrico incidente e que este é uma onda plana propagando se na direção z e polarizada na direção x ,

$$\vec{E}_\omega(z, t) = \hat{x}A_\omega e^{i(k_\omega z)} e^{-i\omega t} + c.c. \quad , \quad k_\omega = \frac{n(\omega) \cdot \omega}{c} \quad (4.7)$$

a solução da equação não homogênea correspondente é semelhante à solução da equação homogênea. Entretanto, consideramos que a amplitude de onda deve crescer lentamente devido à interação da onda de polarização com o médio não linear. Ou seja, a amplitude de onda deve ser dependente de z e assim a solução pode ser escrita como:

$$\vec{E}_{3\omega}(z, t) = \vec{A}_{3\omega}(z) e^{i(k_w z - 3\omega t)} + c.c. \quad , \quad (4.8.a)$$

$$k_{3\omega} = \frac{n(3\omega)3\omega}{c} \quad , \quad (4.8.b)$$

$$n(3\omega) = \left[\varepsilon^{(1)}(3\omega) \right]^{1/2} . \quad (4.8.c)$$

Para obter uma equação de evolução espacial da amplitude de onda $A_3(z)$ é necessário introduzir na equação de onda (4.6) a solução (4.8) junto com a onda de polarização:

$$\vec{P}_{3\omega}(z, t) = \bar{\chi}^{(3)}(3\omega; \omega, \omega, \omega) \cdot (A_w)^3 e^{i3k_w z} e^{-i3\omega t} + c.c. \quad , \quad (4.9)$$

Com estas substituições na equação de onda (4.6) e considerando onda plana (substituindo ∇^2 por $\frac{d^2}{dz^2}$), e fazendo as respectivas derivações, a equação resultante é:

$$\frac{d^2 A_{3\omega}}{dz^2} + 2ik_{3\omega} \frac{dA_{3\omega}}{dz} = -\frac{4\pi\chi^{(3)} \cdot (3\omega)^2}{c^2} (A_w)^3 e^{i(k_{3\omega} - 3k_w)z} . \quad (4.10)$$

Como já vimos, considerando amplitudes de onda lentamente variáveis, é válida a aproximação:

$$\left| \frac{d^2 A_{3\omega}}{dz^2} \right| \ll \left| k_{3\omega} \frac{dA_{3\omega}}{dz} \right| . \quad (4.11)$$

Desta forma, a equação toma uma forma simples que permite ser integrada:

$$\frac{dA_{3\omega}}{dz} = i\chi^{(3)} \frac{2\pi \cdot (3\omega/c)^2}{k_{3\omega}} (A_{\omega})^3 e^{i(\Delta k)z}, \quad (4.12)$$

$$\text{onde } \Delta k = 3k_{\omega} - k_{3\omega} = \frac{3\omega}{c} (n_{\omega} - n_{3\omega}). \quad (4.13)$$

Normalmente os materiais são dispersivos e o índice de refração varia com a frequência. Por isto na maioria das situações, fundamentalmente em materiais isotrópicos como vidros e líquidos, a situação de casamento de fase não é satisfeita e $\Delta k \neq 0$. Neste caso na saída de um material de comprimento l a amplitude da onda de terceiro harmônico tem a forma:

$$A(l) \propto \left(\frac{e^{i\Delta kl} - 1}{i\Delta k} \right), \quad (4.14)$$

e a intensidade :

$$I_{3\omega} \propto \frac{\text{sen}^2(\Delta kl/2)}{(\Delta k/2)^2} \equiv l^2 \frac{\text{sen}^2(\Delta kl/2)}{(\Delta kl/2)^2} \equiv l^2 \text{sen}^2 c^2(\Delta kl/2). \quad (4.15)$$

A partir desta expressão podemos observar que a eficiência de conversão de luz está determinada pela diferença de fase entre ambas as ondas e a intensidade do terceiro harmônico oscila adquirindo periodicamente seu valor máximo nas situações em que $\Delta kl/2 = (2n+1)\pi/2$ (onde $n=0,1,2,\dots$), o que acontece para determinados valores de l . Esta expressão também pode ser escrita na forma:

$$I_{3\omega} \propto \text{sen}^2 \left(\frac{l}{lc} \frac{\pi}{2} \right), \quad (4.16)$$

onde: $lc = \frac{\lambda_0}{6(n_{\omega} - n_{3\omega})}$ é denominado comprimento de coerência que representa a

mínima distância dentro do material em que as fases do campo de excitação e do campo do terceiro harmônico se somam construtivamente.

4.2 - Geração de terceiro harmônico com pulsos de femtossegundos.

Como já mencionamos as equações de propagação de pulsos ultracurtos devem conter informações sobre velocidade de grupo e sua dispersão, as quais são introduzidas no vetor de onda expandindo em torno da frequência central do pulso. Isto é:

$$k(\omega) = k(\omega_0) + \left. \frac{dk}{d\omega} \right|_{\omega_0} (\omega - \omega_0) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2k}{d\omega^2} \right|_{\omega_0} (\omega - \omega_0)^2 + \dots \quad (4.17)$$

Nesta equação $\left. \frac{dk}{d\omega} \right|_{\omega_0} = k'$ representa o inverso da velocidade de grupo, v_g , e

$\left. \frac{d^2k}{d\omega^2} \right|_{\omega_0} = -\frac{1}{v_g^2} \frac{dv_g}{d\omega}$ representa a primeira ordem de dispersão da velocidade de grupo.

O efeito de dispersão da velocidade de grupo tem sido profundamente estudado em processos de geração de segundo harmônico [Die. 1996, Ang. 1999]. No processo de geração de terceiro harmônico os efeitos devido à dispersão de velocidade de grupo foram estudados mais recentemente [Tas. 2004, Sto. 2005]. Segundo estes pesquisadores estes efeitos não foram considerados em trabalhos mais antigos [Tas. 1995, Bar. 2002, Sch. 2003], o que levou alguns pesquisadores a atribuir erroneamente, o aumento da intensidade de emissão de terceiro harmônico na superfície de materiais dielétricos, a efeitos de superfície, ou seja, aumento da não linearidade superficial semelhante ao caso de geração de segundo harmônico na superfície de materiais isotrópicos. Este efeito, somente observado com pulsos ultracurtos focalizados na superfície, seria devido aos efeitos de dispersão da velocidade de grupo [Sto 2005].

Evidentemente uma equação mais geral deve descrever todos os possíveis efeitos de propagação. Aqui nos limitaremos a considerar a geração e a propagação de pulsos de terceiro harmônico em condições nas quais o efeito Kerr (variação de índice de refração por causa de altas intensidades de luz, associado também a fenômeno de automodulação de fase e autofocalização) ou também efeitos de difração (variação transversal da amplitude de campo elétrico) por forte focalização não são importantes. Para que as condições experimentais correspondam às considerações teóricas, os experimentos

devem ser realizados em regimes adequados de intensidade e as amostras devem ser suficientemente delgadas (espessuras muito menores que o comprimento de Rayleigh do feixe).

Segundo Tasgal et al. [Tas. 2004] o sistema de equações acopladas que descreve a propagação de pulsos fundamental e de terceiro harmônico, desconsiderando efeitos de difração, tem a forma:

$$\left(\frac{\partial}{\partial z} + \frac{1}{v_{g1}} \frac{\partial}{\partial t} \right) A_1(z, t) = i\chi^{(3)} \frac{2\pi \left(\frac{w_0}{c} \right)^2}{k_{w_0}} 3A_1^{*2} A_3 e^{[-i(\Delta k)z]} , \quad (4.18)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial z} + \frac{1}{v_{g3}} \frac{\partial}{\partial t} \right) A_3(z, t) = i\chi^{(3)} \frac{2\pi \left(\frac{3w_0}{c} \right)^2}{k_{3w_0}} A_1^3 e^{[i(\Delta k)z]} , \quad (4.19)$$

onde $\Delta k = 3k_{\omega_0} - k_{3\omega_0}$. A_1 e A_2 representam as funções envoltórias dos campos dos pulsos fundamental e terceiro harmônico, respectivamente, que tem a forma:

$$\vec{E}_1(z, t) = \hat{x} A_1 e^{-(\omega_0 t - k_{w_0} z)} , \quad \vec{E}_3(z, t) = \hat{x} A_3 e^{-(3\omega_0 t - k_{3w_0} z)} . \quad (4.20)$$

Como podemos observar, este sistema de equações difere da equação para pulsos monocromáticos no termo que contem a velocidade de grupo. Este sistema de equações toma forma mais simples passando a um sistema de referência que se move com a velocidade de grupo, ou seja, fazendo a transformação: $(z, t) \Rightarrow (z', \tau)$. Onde:

$$z' = z , \quad \tau_i = t - \frac{z}{v_{g,i}} . \quad (4.21)$$

onde i é referente as ondas w e $3w$. Com isto:

$$\frac{\partial}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z'} - \frac{1}{v_g} \frac{\partial}{\partial \tau} , \quad \frac{\partial}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial t} . \quad (4.22)$$

Assim, a equação de propagação da função envoltória do terceiro harmônico toma a forma simples:

$$\frac{\partial}{\partial z} A_3(z, t - \frac{z}{v_{g3}}) = i\chi^{(3)} \frac{2\pi \left(\frac{3\omega_0}{c} \right)^2}{k_{3\omega_0}} A_1^3 \left(z, t - \frac{z}{v_{g3}} + \left(\frac{z}{v_{g3}} - \frac{z}{v_{g1}} \right) \right) e^{[i(\Delta k)z]}, \quad (4.23)$$

onde tem se considerado a separação temporal entre os pulsos por causa da dispersão da velocidade de grupo representada pela expressão: $(v_{g3}^{-1} - v_{g1}^{-1})$. Agora nos interessa encontrar uma solução para A_3 . A equação (4.23) também pode ser escrita no sistema de coordenadas que se move com a velocidade de grupo da onda de terceiro harmônico como [Sto. 2006] :

$$\frac{\partial}{\partial z} A_3(z, t) = i\chi^{(3)} \frac{2\pi \left(\frac{3\omega_0}{c} \right)^2}{k_{3\omega_0}} A_1^3 \left(z, t + \left(\frac{1}{v_{g3}} - \frac{1}{v_{g1}} \right) z \right) e^{[i(\Delta k)z]}, \quad (4.24)$$

A dispersão da velocidade de grupo origina o fenômeno conhecido como *walk-off*. A integral desta equação define a forma com que a intensidade do pulso de terceiro harmônico é atenuado com o aumento da distância de propagação por efeito da dispersão. Este fenômeno tem sido descrito para geração de segundo harmônico com pulsos ultracurtos [Ang.1999] e também para geração de terceiro harmônico. Na Figura 3.1 mostramos um resultado publicado sobre a intensidade de terceiro harmônico calculada a partir da equação (4.24) para pulsos de diferentes larguras [Sto. 2006]. Para pulsos longos (nanossegundos) o processo de transferência de energia não depende do tempo e a intensidade de terceiro harmônico oscila devido á diferença de fase entre o fundamental e o harmônico. Para pulsos ultracurtos o processo de transferência depende da separação espacial entre os pulsos fundamental e de terceiro harmônico, que aumenta com a distância de propagação.

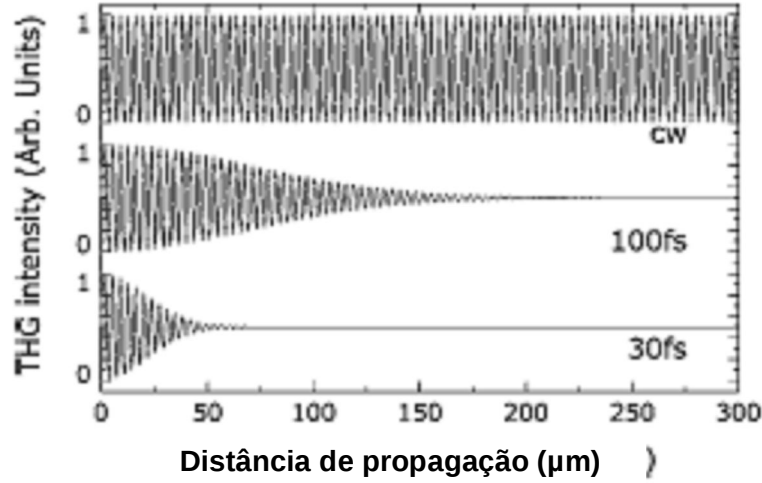


Figura 4.1. Intensidade de terceiro harmônico em função da espessura de uma lâmina de Al_2O_3 calculada para pulsos de 30 fs, 100 fs e para pulsos de nanossegundos (cw) [Sto. 2006].

Para obter a amplitude no domínio das frequências é necessário aplicar a transformada de Fourier à Equação (4.25). Depois, considerando a propriedade:

$$F\{A(t-a)\} = \exp(-i\omega a)F\{A(t)\} = \exp(-i\omega a)A(\omega), \quad (4.26)$$

onde F é a função transformada de Fourier, a equação fica:

$$\frac{\partial}{\partial z} A_3(z, \omega) = i\chi^{(3)} \frac{2\pi \left(\frac{3\omega_0}{c} \right)^2}{k_{3\omega_0}} e^{[i(\Delta k)z]} F\{A_1^3(z, t)\} \exp\left(-i\omega \left(\frac{1}{v_{g3}} - \frac{1}{v_{g1}} \right) z\right), \quad (4.27)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} A_3(z, \omega) = i\chi^{(3)} \frac{2\pi \left(\frac{3\omega_0}{c} \right)^2}{k_{3\omega_0}} F\{A_1^3(z, t)\} \exp\{i\Delta k - \omega(v_{g3}^{-1} - v_{g1}^{-1})\} z. \quad (4.28)$$

Considerando a situação real em que $\Delta k \neq 0$ podemos considerar que o processo de transferência de energia é ineficiente e a amplitude A_1 varia pouco no caminho de propagação. Com isto a função $A_1(z)$ é relativamente constante e a equação (4.28) pode ser integrada diretamente para obter uma solução para $A_3(z)$. Assim:

$$A_3(\omega, z) = i\chi_3 \frac{2\pi \left(\frac{3\omega_0}{c} \right)^2}{k_{3\omega_0}} F \{ A_1^3(z, t) \} \int_0^z \exp i \left\{ \left[(3k_{\omega_0} - k_{3\omega_0}) - (\nu_{g3}^{-1} - \nu_{g1}^{-1}) \beta \omega \right] z' \right\} dz' \quad (4.29)$$

Quando a varredura de frequência (*chirp*) do pulso incidente é desprezível, ou seja, quando a diferença de fase entre as diferentes componentes espectrais do pulso é tal que todas as componentes interagem simultaneamente, então cada componente de frequência 3ω é produzida por meio da soma de frequências. Então, a transformada de Fourier da função relacionada às amplitudes das ondas incidentes tem a forma:

$$F \{ A_1^3(z, t) \} = \int dt e^{-i\omega t} A_{\omega_1}(z, t) A_{\omega_2}(z, t) A_{\omega_3}(z, t) . \quad (4.29)$$

Onde:

$$A_{\omega_i}(z, t) = \frac{1}{2\pi} \int d\omega_i e^{i\omega_i t} A_{\omega_i}(z, \omega) , \quad (4.30)$$

com isto:

$$F \{ A_1^3(z, t) \} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int dt e^{-i\omega t} \int d\omega_1 d\omega_2 d\omega_3 e^{i(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3)t} A_{\omega_1}(z, \omega_1) A_{\omega_2}(z, \omega_2) A_{\omega_3}(z, \omega_3) \quad (4.31)$$

$$F \{ A_1^3(z, t) \} = \frac{1}{(2\pi)^3} \iint dt e^{-i(\omega - (\omega_1 + \omega_2 + \omega_3))t} d\omega_1 d\omega_2 d\omega_3 A_{\omega_1}(z, \omega_1) A_{\omega_2}(z, \omega_2) A_{\omega_3}(z, \omega_3) \quad (4.32)$$

$$F \{ A_1^3(z, t) \} = \int \delta(\omega - \omega_1 - \omega_2 - \omega_3) d\omega_1 d\omega_2 d\omega_3 A_{\omega_1}(z, \omega_1) A_{\omega_2}(z, \omega_2) A_{\omega_3}(z, \omega_3) \quad (4.33)$$

Ou também:

$$F \{ A_1^3(z, t) \} = \int d\omega_1 d\omega_2 A_{\omega_1}(z, \omega_1) A_{\omega_2}(z, \omega_2) A_{\omega_3}(z, \omega - (\omega_1 + \omega_2)) \quad (4.34)$$

Finalmente, a intensidade de cada componente espectral de terceiro harmônico depois de se propagar pela distância l é:

$$I_{3\omega}(L) = \frac{n_{3\omega} c}{2\pi} \left[\chi_3 \frac{2\pi \left(\frac{3\omega_0}{c} \right)^2}{k_{3\omega 0}} \right]^2 \left| F \{ A_1^3 \} \right|^2 \frac{\sin^2 \left\{ \left[(3k_{\omega 0} - k_{3\omega 0}) - (v_{g3}^{-1} - v_{g1}^{-1}) 3\omega \right] \frac{l}{2} \right\}}{\left\{ \left[(3k_{\omega 0} - k_{3\omega 0}) - (v_{g3}^{-1} - v_{g1}^{-1}) \omega \right] \frac{1}{2} \right\}^2} \quad (4.35)$$

Esta expressão é semelhante à publicada sobre a intensidade espectral de segundo harmônico [Die, 1996]. Desta forma o processo de interferência está afetado também pela dispersão da velocidade de grupo.

Considerando as expressões:

$$k_{\omega} = k_{\omega 0} + v_{g1}^{-1} (\omega - \omega_0) \quad ; \quad k_{3\omega} = k_{3\omega 0} + v_{g3}^{-1} 3(\omega - \omega_0) \quad , \quad (4.36)$$

temos no argumento da função seno quadrado:

$$(3k_{\omega 0} - k_{3\omega 0}) + (v_{g3}^{-1} - v_{g1}^{-1}) 3\omega = (3k_{\omega} - k_{3\omega}) + (v_{g3}^{-1} - v_{g1}^{-1}) 3(2\omega - \omega_0) \quad (4.37)$$

E o comprimento de coerência é:

$$\frac{\pi}{(3k_{\omega} - k_{3\omega}) + (v_{g3}^{-1} - v_{g1}^{-1}) 3(2\omega - \omega_0)} \quad (4.38)$$

onde vemos que o comprimento de coerência para cada componente de frequência deve ser fortemente modificado em relação ao comprimento de coerência para o caso monocromático: $\left(\frac{\pi}{(3k_{\omega} - k_{3\omega})} \right)$, pela diferença entre a velocidade de grupo do pulso fundamental e do terceiro harmônico.

4.3 - Método de franjas de Maker com pulsos de nanosegundos.

A técnica de franjas de Maker se baseia na dependência da intensidade de emissão de harmônicos coerentes com a susceptibilidade não linear e o comprimento de coerência do material assim como o caminho óptico da luz dentro da amostra. Leva o nome de um dos investigadores que obtiveram por primeira vez as franjas de interferência [Mak. 1961] para o fenômeno de geração de segundo harmônico no mesmo ano em que foi demonstrado por primeira vez experimentalmente este fenômeno [Fra. 1961] Depois a técnica foi estudada detalhadamente [Jer. 1969] e utilizada nos processos de geração de segundo e terceiro harmônico para a determinação dos respectivos coeficientes não lineares de materiais sólidos [Nas. 1989] e líquidos [Kaj. 1985, Wan. 1998].

A técnica consiste em obter as franjas de interferência que decorrem dos diferentes caminhos ópticos da luz em uma lâmina do material estudado e de um material de referência cuja susceptibilidade é conhecida. O cálculo da susceptibilidade não linear do material em relação à susceptibilidade da referência é feito a partir da comparação da intensidade de máximos no padrão de interferência. Para este cálculo é necessário conhecer o comprimento de coerência de ambos os materiais, o qual pode ser calculado a partir da curva de Sellmeier quando esta é conhecida, ou pode ser obtido a partir da posição de máximos e mínimos nos padrões de interferência.

No caso em que o experimento é realizado para a obtenção das franjas de interferência em líquidos, é necessário levar em consideração o sinal de geração do terceiro harmônico das cubetas, o qual se superpõe ao sinal de emissão do material estudado produzindo padrões de interferência mais complicados. A forma mais simples de realizar este experimento é utilizando cubetas especialmente desenhadas, variando o caminho óptico deslocando-as numa direção perpendicular ao laser incidente [Mer. 1983] Estas cubetas tem o nome de *triple wedge* e são fabricadas com dois de seus lados de forma oblíqua.

Quando se quer obter as franjas de interferência de um material sólido usualmente o caminho óptico é variado girando uma lâmina delgada do material em torno a um eixo que coincide com o ponto de incidência do laser de excitação, mas também pode ser

variado deslocando uma lâmina oblíqua em uma direção perpendicular a direção de incidência do laser de excitação. A luz é coletada na mesma direção do laser incidente.

No caso em que o experimento é realizado para a obtenção das franjas de interferência em líquidos, é necessário levar em consideração o sinal de emissão do terceiro harmônico das cubetas, o qual se superpõe ao sinal de emissão do material estudado produzindo padrões de interferência mais complicados. A forma mais simples de realizar este experimento é utilizando cubetas especialmente desenhadas, variando o caminho óptico deslocando-as numa direção perpendicular ao laser incidente [Mer. 1983]. Estas cubetas tem o nome de *triple wedge* e são fabricadas com dois de seus lados de forma oblíqua.

Quando se quer obter as franjas de interferência de um material sólido usualmente o caminho óptico é variado girando uma lâmina delgada do material em torno a um eixo que coincide com o ponto de incidência do laser de excitação, mas também pode ser variado deslocando uma lâmina oblíqua em uma direção perpendicular a direção de incidência do laser de excitação. A luz é coletada na mesma direção do laser incidente.

Na situação em que o processo de geração acontece numa lâmina fina de material não linear transparente (absorção desprezível nas frequências ω e 3ω), o cálculo da intensidade de terceiro harmônico emitida pelo material deve realizar-se tomando em consideração os fenômenos de reflexão e refração que afetam todas as ondas participantes no processo em ambas as interfaces do material. Estes fenômenos estão determinados pelas condições de continuidade das componentes transversais dos campos elétrico e magnético em cada superfície: $\vec{E}(\omega) \times \hat{n}; \vec{H}(\omega) \times \hat{n}$ devem ser contínuas. [Jac.1998]. Também deve ser observado que as condições de contorno devem ser satisfeitas para cada componente de frequência separadamente [Blo. 1962].

Este fenômeno é comumente descrito considerando que os harmônicos gerados se propagam na forma de onda livre e onda acoplada, onde a onda livre é a solução da equação de propagação homogênea, ou seja, sem o termo da polarização não linear e a onda acoplada é a solução particular da equação de propagação com o termo da polarização não linear. A onda acoplada toma a forma [Blo. 1962]:

$$E_{\omega}(z,t) = \frac{4\pi P_{\omega}^{NL}}{\Delta\epsilon} \quad (4.38)$$

Onde $\Delta\epsilon$ é a diferença entre a constante dielétrica do meio para a onda fundamental e do harmônico gerado. Na Figura 4.2 mostramos um esquema geral que descreve as direções de propagação dos raios que participam no processo. Na primeira interface uma porção da onda incidente ω é refletida para o ar e a outra parte da onda é transmitida para dentro do material numa direção determinada pela lei de Snell. Esta onda ω transmitida no interior do material produz uma onda de terceiro harmônico 3ω que se propaga na forma de ondas acopladas e ondas livres; esta última numa direção próxima a onda ω , mas com um ângulo ligeiramente diferente, segundo a relação:

$$n_{\omega} \sin\theta_{\omega} = n_{3\omega} \sin\theta_{3\omega} \quad (4.39)$$

Na segunda interface a onda ω é refletida e transmitida da mesma forma que na primeira interface, enquanto que a onda 3ω é refletida parcialmente e transmitida parcialmente para fora do material na forma de ondas livres. Uma parte da onda 3ω que é refletida na segunda interface é transmitida também para trás do material na primeira interface. Em conclusão, existem em ambos os meios ondas de frequência ω e 3ω propagando-se em diferentes direções.

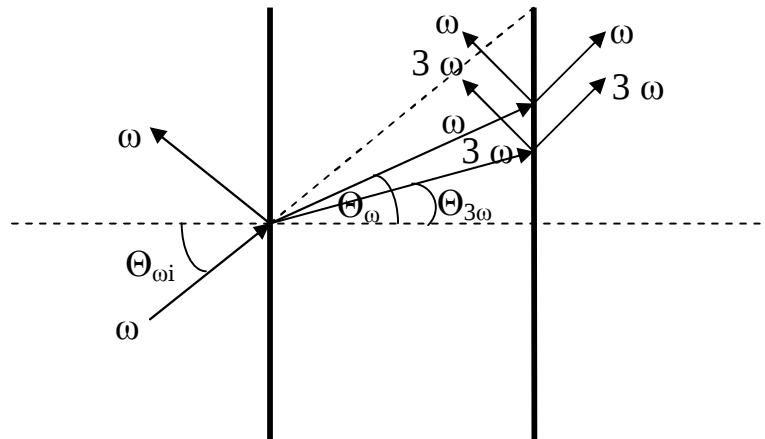


Figura 4.2: Esquema de propagação de ondas que descreve o processo de geração de harmônicos com ângulo de incidência arbitrário numa lâmina fina de material não linear. As setas indicam a direção de propagação ou o vetor de onda.

Com as condições de contorno aplicadas aos campos elétrico e magnético da onda 3ω é possível obter um sistema de equações que permitem obter soluções para os campos elétricos das ondas dentro e na saída do material. O fenômeno de geração e propagação de harmônicos em lâminas dielétricas finas foi descrito por primeira vez para ondas de segundo harmônico [Blo. 1962]. No caso de ondas de terceiro harmônico a intensidade na saída do material da onda gerada, no caso da onda incidente com polarização paralela a superfície do material tem a forma [Kaj. 1985, Wan. 1998]:

$$I_{3\omega} \propto \left| \frac{\chi(3\omega = \omega + \omega + \omega)}{\Delta\epsilon} \right|^2 I_{\omega}^2 T_{\theta} \sin^2 \left(\frac{3\pi(n_{\omega} \cos\theta_{\omega} - n_{3\omega} \cos\theta_{3\omega})}{\lambda} l \right) \quad (4.40)$$

onde l é a largura da amostra e:

$$T_{\theta} = \left(\frac{2 \cos \theta}{\cos \theta + \sqrt{n_{\omega}^2 - \sin^2 \theta}} \right)^6 \left(\frac{\sqrt{n_{3\omega}^2 - \sin^2 \theta} + \sqrt{n_{\omega}^2 - \sin^2 \theta}}{\sqrt{n_{3\omega}^2 - \sin^2 \theta} + \cos \theta} \right)^2, \quad (4.41)$$

Este termo representa o coeficiente total de transmissão que inclui o coeficiente de transmissão da onda incidente na primeira interface e a transmissão da onda gerada na segunda interface. θ é o ângulo de incidência da onda ω na primeira interface em relação a normal.

Na figura 4.3 mostramos de forma simplificada um esquema do experimento em que as franjas de terceiro harmônico são obtidas da forma usual. A amostra é colocada num sistema de rotação e o laser é focalizado num ponto sobre a amostra que coincide com o eixo de rotação. A luz 3ω é coletada em função do ângulo de incidência e para isto é utilizada uma fotomultiplicadora acoplada a um sistema de aquisição de dados. Devem ser utilizados filtros adequados para garantir a pureza da luz de excitação ω e da luz de coleção 3ω , tomando em consideração as altas intensidades do laser e que ambas as frequências viajam na mesma direção. Normalmente a polarização da luz ω é escolhida paralela a ao plano da superfície.

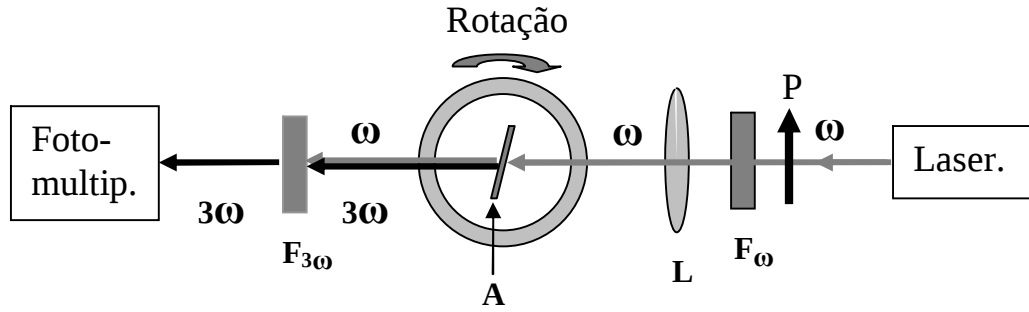


Figura 4.3 - Montagem experimental para a obtenção das franjas de Maker de terceiro harmônico. F_ω e $F_{3\omega}$ representam filtros de corte que permite passar a frequência ω e 3ω , respectivamente, e L representa a lente de focalização. A amostra está representada pela letra A, e a seta larga representa o sentido de rotação. As setas representam as direções de propagação do feixe óptico. O campo elétrico é perpendicular ao plano da figura. P representa o polarizador.

As franjas podem ser obtidas desde o ângulo de incidência igual a zero até 50° aproximadamente. Para ângulos maiores a intensidade das franjas diminui consideravelmente por causa do aumento da reflexão. O correto é fazer uma varredura desde -50° até 50° , pois verificando a simetria das franjas em relação ao ponto de incidência normal (ângulo zero) nos asseguramos de que nesta posição o laser incide perpendicularmente ao plano da superfície. Os valores típicos de comprimento de coerência são de dezenas de micrometros e portanto a relação entre o caminho óptico e o comprimento de coerência que determina a separação entre as franjas é afetada por mínimas variações no caminho óptico que são consequência das variações no ângulo de incidência. A relação entre a intensidade das franjas de terceiro harmônico com o ângulo de incidência, θ , e a espessura da amostra, l_0 , pode ser expressa da forma seguinte:

$$I_{3\omega} = A(\theta, \chi_{3\omega}^2, n_\omega, n_{3\omega}) \sin^2 \left(\frac{3\pi l_0}{\lambda} (n_\omega \cos \theta_\omega - n_{3\omega} \cos \theta_{3\omega}) \right) \quad (4.42)$$

$$A \propto \left[\frac{\chi_{3\omega}}{n_\omega^2 - n_{3\omega}^2} \right]^2 (I_\omega)^3 T(\theta)$$

Onde: $\cos \theta_\omega = \sqrt{1 - \frac{\sin^2 \theta}{n_\omega^2}}$ e $\cos \theta_{3\omega} = \sqrt{1 - \frac{\sin^2 \theta}{n_{3\omega}^2}}$.

Franjas de interferência típicas são mostradas na figura 4.4 para amostras de espessuras L e $2L$. A partir do análise da expressão 4.32 podemos inferir que as amostras mais largas e mais dispersivas apresentam franjas mais estreitas.

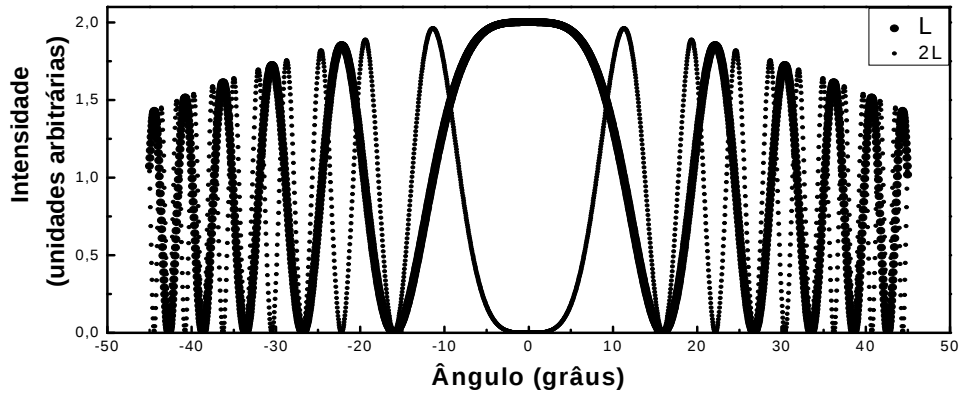


Figura 4.4. Representação teórica de franjas de maker com pulsos de nanossegundos para amostras de diferentes espessuras.

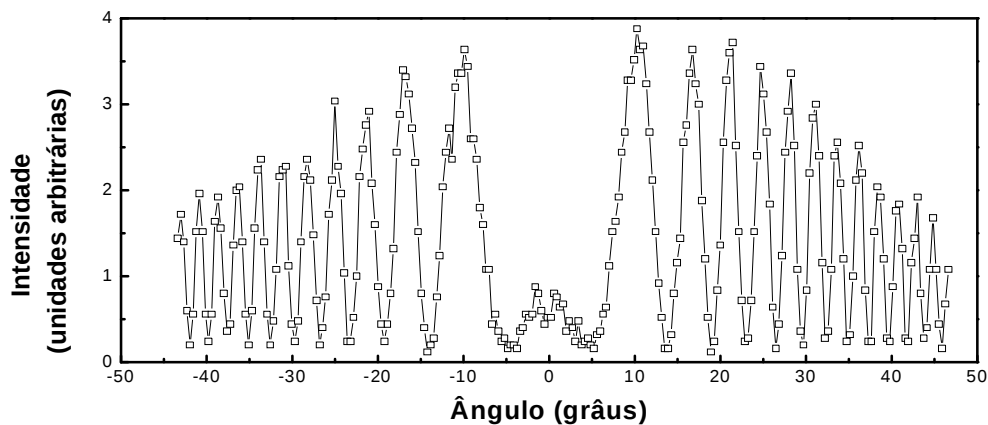


Figura 4.5. Representação de franjas de Maker experimentais com pulsos de 10 ns e comprimento de onda igual a 1064 nm para uma lâmina de sílica de 1 mm de espessura. Estas franjas foram obtidas com uma montagem experimental semelhante à mostrada na figura 4.2

As franjas de interferência contêm informação sobre o valor do índice de refração do material para as frequências ω e 3ω . Para determinar diretamente o valor do comprimento de coerência existem diferentes métodos com diferentes graus de precisão [Zho. 1997, Wan. 1998]. Um dos métodos mais precisos consiste em construir num

gráfico x/y retas simétricas com os pontos experimentais que relacionam os valores do caminho óptico correspondente as posições de mínimo ($y=l_0$), com os valores inteiros m que representam a relação $\frac{l}{l_c} = m$ que se correspondem com a posição dos mínimos, e são medidos a partir da franja central ($x=m$) [Wan. 1998]. O valor do comprimento de coerência se determina com a expressão:

$$l_c = \frac{dy}{dx} \frac{l_0}{2}, \quad (4.43)$$

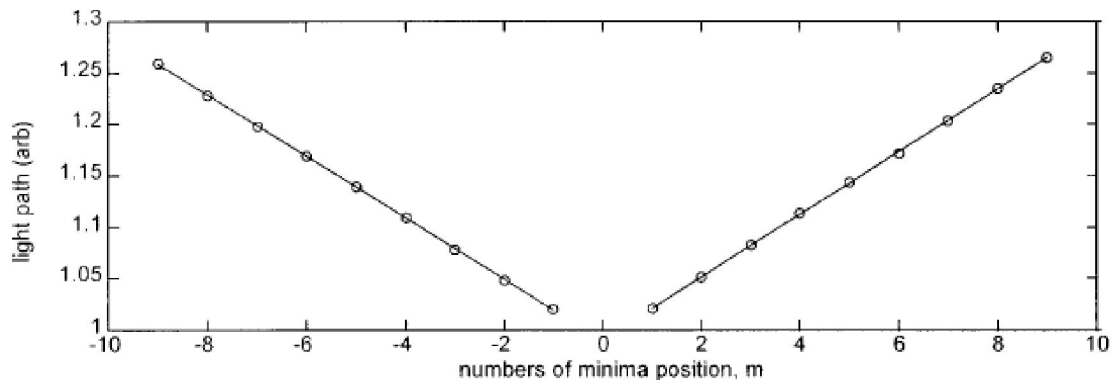


Figura 4.6. Gráfico que representa os caminhos ópticos correspondentes a posição de mínimos das franjas de Maker. [Wan. 1998].

onde m' é a inclinação da reta. O procedimento deve ser feito para ângulos negativos e positivos para verificar o alinhamento do experimento.

Alguns autores têm estudado o efeito do ar circundante nas amostras, a intensidade e fase do sinal de terceiro harmônico [Mer. 1981, Kub. 1990]. Estes efeitos podem ser consideráveis no caso de forte focalização do laser incidente.

Por último diremos que susceptibilidade do material estudado pode ser calculada em relação à susceptibilidade de um material de referência a partir da expressão:

$$\chi_{3\omega}^{material} = \chi_{3\omega}^{referencia} \frac{(n_{\omega}^2 - n_{3\omega}^2)_{mat}}{(n_{\omega}^2 - n_{3\omega}^2)_{ref}} \sqrt[2]{\frac{(I_{3\omega}(\theta_1))_{mat}}{(I_{3\omega}(\theta_1))_{ref}} \frac{(I_{\omega}^3)_{ref}}{(I_{\omega}^3)_{mat}} \frac{(T(\theta_1))_{ref}}{(T(\theta_1))_{mat}}}, \quad (4.44)$$

onde $I_{3\omega}(\theta_1)$ é o valor experimental de intensidade do primeiro máximo de interferência e $T(\theta_1)$ é o coeficiente total de transmissão e calculado para este ângulo.

4.4 - Método de franjas de Maker com pulsos de femtosegundos.

A primeira tentativa de aplicação do método de franjas de Maker de segundo harmônico com pulsos ultracurtos foi feita a partir de resolução temporal do espectro de segundo harmônico emitido, utilizando um caminho óptico fixo (incidência normal) [Wag. 1998]. Com esta técnica é calculado o coeficiente não linear de segunda ordem a partir do espectro de geração. Pouca atenção tem se dado nos últimos anos a esta técnica [Zap. 2001].

No caso da técnica de geração de terceiro harmônico o método de franjas de Maker ainda não foi aplicado. Uma das possíveis causas do não desenvolvimento desta técnica é o fato de que vários pesquisadores que utilizaram a técnica z-scan-THG [Bar. 2002] tenham atribuído o processo de geração de terceiro harmônico em materiais isotrópicos a um processo de superfície. Desta forma a emissão do “bulk” responsável pela formação de franjas de interferência ficaria dominada pela emissão de dois fortes sinais originados nas superfícies. Para alguns investigadores [Sto 2005, Sto 2006] estas considerações resultam de uma interpretação errada do processo de THG com feixes focalizados (comprimento de Rayleigh muito menor que a largura do material) em materiais isotrópicos. Para eles, este sinal de superfície é um sinal “aparente” provocado pelo walk-off entre os pulsos fundamental e o harmônico dentro do material [Sto 2005].

Outro fato que se contrapõe à idéia tradicional de obtenção das franjas de Maker com pulsos de banda larga, é que o sinal de terceiro harmônico não apresenta as oscilações típicas do processo de interferência. Este fato foi atribuído ao “walk-off” entre o pulso fundamental e o pulso do harmônico gerado dentro do material [Ang. 1999]. Em nosso trabalho propomos a realização da técnica de franjas de Maker a partir de análise espectral do pulso de terceiro harmônico.

Para obter as franjas de Maker resolvidas espectralmente desenvolvemos um experimento semelhante ao tradicional mais, coletando o espectro de emissão para cada caminho óptico dentro da amostra. Para isto utilizamos a montagem experimental representada na figura 4.6 (Estas experiências foram realizadas no Laboratório de Óptica Não Linear do Instituto de Física da USP em São Carlos, SP, sob supervisão dos Professores S. C. Zílio e L. Misoguti).

O feixe de excitação foi obtido a partir de um oscilador paramétrico amplificado (OPA – *optical parametric amplifier* - TOPAS Quantronix) com comprimento de onda sintonizável desde ~ 460 nm até $2\text{ }\mu\text{m}$. Este OPA é bombeado por um feixe amplificado proveniente de um sistema Ti:Safira (CPA 2001 Clark) com taxa de repetição de 1 kHz. Os pulsos resultantes possuem uma duração temporal de aproximadamente 150 fs, o que corresponde a uma banda espectral de 6 nm para um comprimento de onda central de 775 nm.

A potência média incidente na amostra é 15 mW. O feixe é focalizado com uma lente de 20 cm de distância focal e a amostra é fixada a um sistema de rotação. A base rotacional é acionada por um motor de passo que por sua vez é controlado pelo computador usando um programa criado na linguagem Labview. A polarização do feixe de excitação era paralela à superfície da amostra, ou seja, tipo S. O sinal do feixe de terceiro harmônico gerado é focalizado com uma lente de curta distância focal na entrada de uma fibra óptica, o qual coleta e conduz o feixe ao espectrômetro. Antes da entrada da fibra óptica, separamos o feixe de terceiro harmônico do feixe fundamental utilizando um prisma. Com este procedimento evitamos problemas de saturação do detector e danos devidos a alta intensidade do feixe fundamental na entrada da fibra e também do espectrômetro. Usando um espectrômetro compacto da empresa Ocean Optics, modelo HR-4000, com resolução de 1 nm e faixa de medição entre 200 nm – 1100 nm, obtivemos a medição completa da banda espectral do feixe de terceiro harmônico gerado, para cada passo angular do motor de passo.

Com esta montagem obtemos figuras tridimensionais que relacionam a intensidade de emissão com o ângulo de incidência do feixe na amostra e o comprimento de onda. As amostras utilizadas foram lâminas de sílica fundida de $600\text{ }\mu\text{m}$ de espessura e vidros BK7 e B270 de 1mm de espessura. Na figura 4.7 mostramos um espectro

correspondente à sílica. Um espectro deste tipo contém informação sobre a largura espectral e forma do pulso de terceiro harmônico e sobre o comprimento de coerência do material para cada comprimento de onda. Contém ademais informação sobre a curva de dispersão dos materiais através do espectro completo.

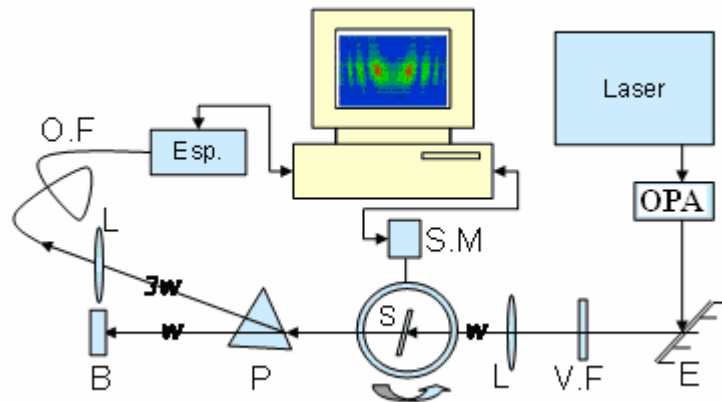


Figura 4.6. Montagem experimental utilizada para determinar franjas de Maker com pulsos de femtosegundos. Os elementos estão indicados da seguinte forma. OPA: Oscilador Paramétrico Amplificado, L: Lente, E: Espelho, S: Amostra, S.M: Motor de passo, P: Prisma, B: Bloqueador, O.F: Fibra Óptica, Esp: Espectrômetro *Ocean Optics*.

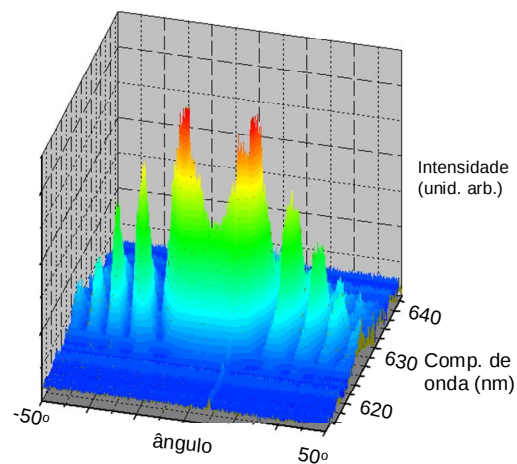


Figura 4.7. Espectro de interferência do sinal de terceiro harmônico de uma lâmina de sílica obtido com um pulso de frequência central de 1900 nm.

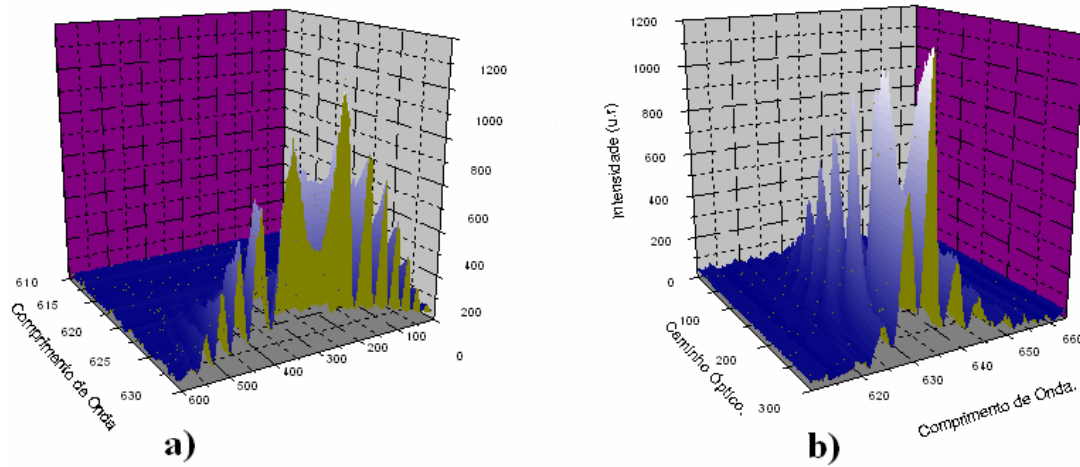


Figura 4.7. (a) Espectro de interferência correspondente a um comprimento de onda fixo (b). Espectro de interferência correspondente a um caminho óptico fixo. Para obter estas figuras truncamos as figuras tridimensionais em pontos 630 nm (a) e ângulo zero (b), lembrando que variando ângulo de incidência estamos variando o caminho óptico. A escala de caminho óptico está em passos de motor. Estes espectros foram tomados num material mais dispersivo que a sílica (vitro-cerâmicas).

Em ambos os materiais, realizamos medidas em variados comprimentos de onda na região de 1200 nm até 1900 nm. Estes resultados estão mostrados nas figuras 4.8 e 4.9. Nestas figuras temos representados os gráficos em forma bidimensional, sendo que a intensidade está representada numa escala de cor acima do plano x/y que representa o ângulo de incidência e o comprimento de onda. Desta forma podemos visualizar melhor a dispersão dos materiais. Como vimos em epígrafes anteriores o comprimento de coerência está definido pela expressão:

$$l_c = \frac{\pi}{\Delta k} \propto \frac{1}{n_{3\omega} - n_{\omega}} \quad (4.45)$$

Com o aumento do comprimento de onda estes materiais vão ficando mais transparentes e por tanto o Δn_{ω} diminui, o que implica no aumento do comprimento de coerência. Isto explica o aumento do espaçamento entre as franjas para comprimentos de ondas maiores. O vidro BK7 é mais dispersivo do que a sílica e por isto apresenta franjas mais estreitas.

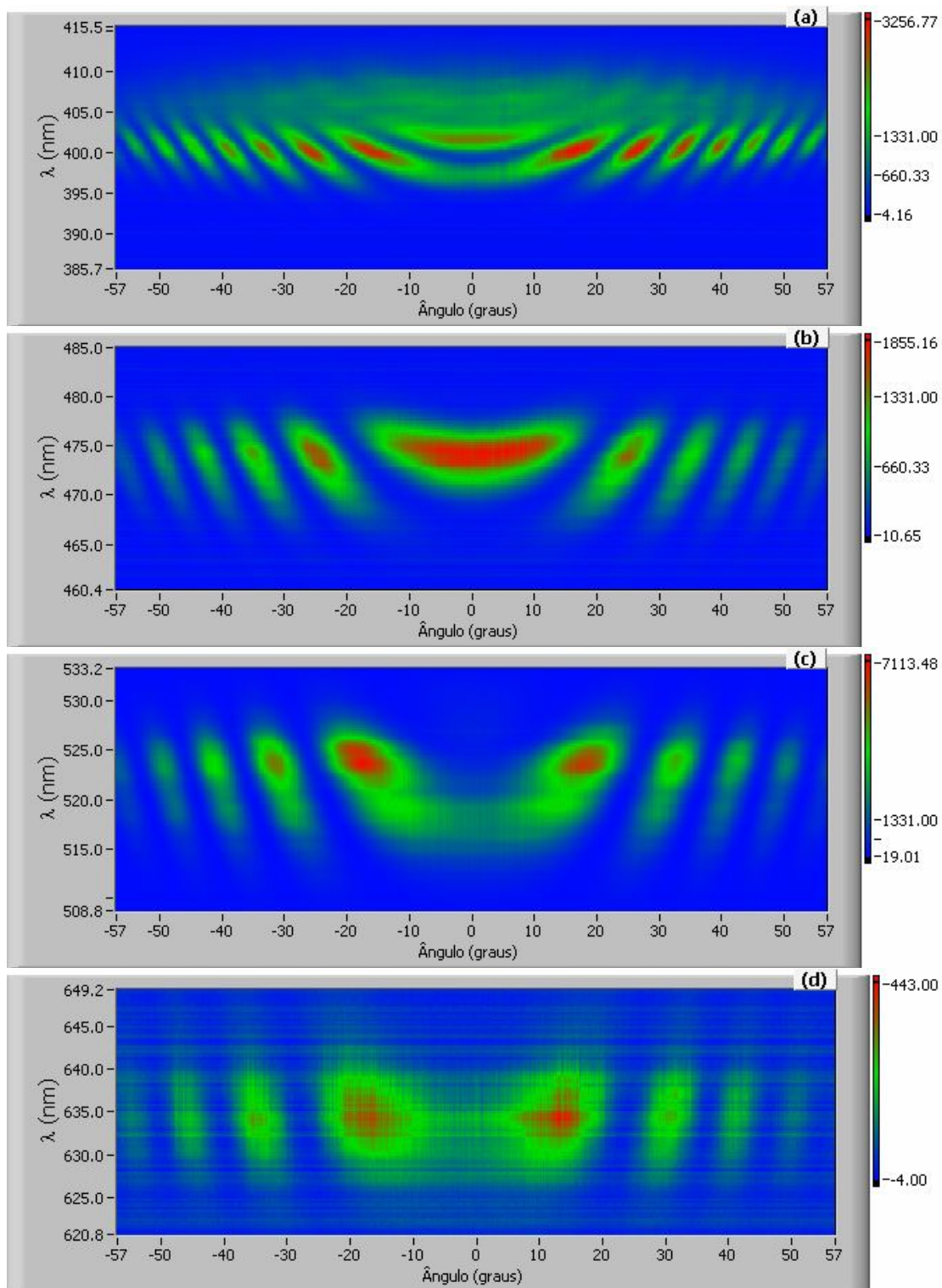


Figura 4.8. Espectros de interferência para a lâmina de sílica de 600 μm para comprimentos de excitação de 1200 nm (a), 1400 nm (b), 1500 nm (c) e 1900 nm (d).

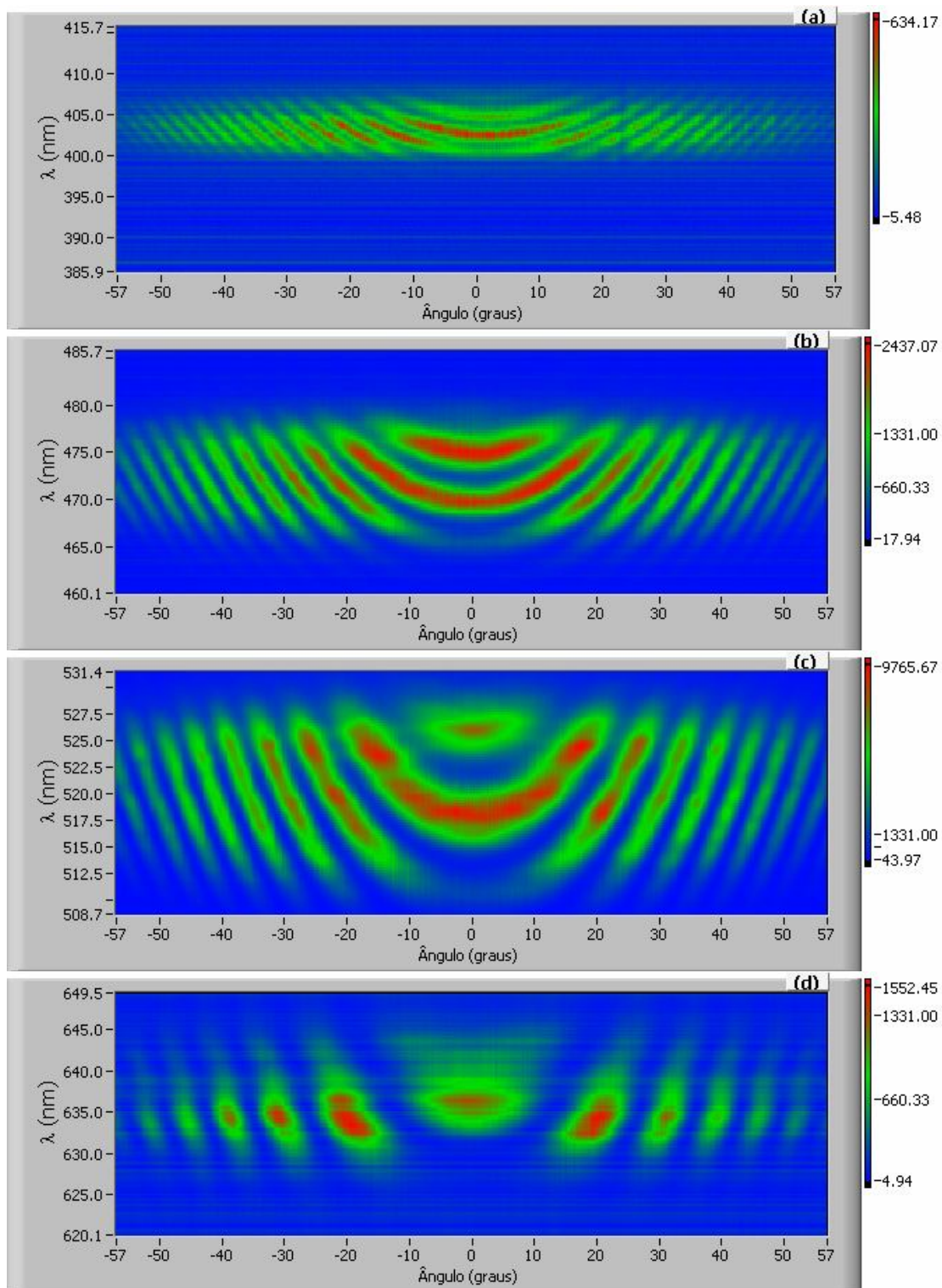


Figura 4.9. Espectros de interferência para lâmina de vidro B270 de 1mm para comprimentos de excitação de 1200 nm (a), 1400 nm (b), 1550 nm (c) e 1900 nm (d).

Ajustando uma franja de Maker para um ângulo fixo, é possível obter Δn_w e portanto o comprimento de coerência. Estes valores são necessários para calcular o coeficiente não linear. Fazendo um ajuste adequado do espectro completo de interferência podemos

determinar a curva completa de dispersão do material numa única medida e isto representa uma vantagem desta técnica. Considerando que não temos certeza sobre o modelo teórico que melhor descreve o processo de geração de harmônicos com pulsos de banda larga, para fazer os ajustes utilizamos expressões a partir das equações (4.35) e (4.42) onde incluímos uma gaussiana em função do comprimento de onda para representar o pulso de excitação. Também incluímos uma gaussiana em função do ângulo para representar a perda de simetria do espectro por variação do fator de acoplamento de luz na fibra com o aumento de ângulo de incidência e por erro experimental no ângulo zero de incidência. Também foi incluído o ruído no espectrômetro que se superpõe ao sinal coletado. A expressão resultante a partir da equação (4.35) é:

$$I(3\omega, L) = r + A \cdot T_\theta \cdot e^{-\left(\frac{\theta - \theta_0}{\Delta\theta}\right)^2} \cdot \left(e^{-2\left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\Delta\lambda}\right)^2} \right)^3 \cdot \frac{\text{sen}^2 \left\{ \left[(3k_{\omega_0} - k_{3\omega_0}) - (v_{g3}^{-1} - v_{g1}^{-1})\omega \right] \frac{l}{2} \right\}}{\left\{ \left[(3k_{\omega_0} - k_{3\omega_0}) - (v_{g3}^{-1} - v_{g1}^{-1})\omega \right] \frac{l}{2} \right\}^2} \quad (4.46)$$

Com:

$$v_{g1,3}^{-1} = \frac{n(\omega)}{c} + \frac{\omega}{c} \frac{d}{d\omega} n(\omega) \Big|_{\omega_0, 3\omega_0}, \quad (4.47)$$

$$n^2(\lambda) = 1 + \frac{a\lambda^2}{(\lambda^2 - b)} + \frac{c\lambda^2}{(\lambda^2 - d)} + \frac{e\lambda^2}{(\lambda^2 - f)}, \quad (4.48)$$

onde r é o ruído e A é constante para cada amostra e contem o coeficiente não linear e a intensidade do pulso fundamental, T_θ é o coeficiente de transmissão definido pela equação (4.31), l é o comprimento efetivo da amostra para cada ângulo (θ) ou caminho óptico, θ_0 é o ângulo que representa o centro de simetria das franjas. λ é o comprimento de onda de excitação, e λ_0 e ω_0 são o comprimento de onda e frequência central do pulso respectivamente. O índice de refração foi incluído através da equação de Sellmeier, onde o comprimento de onda é considerado em micrometros e a, b, c, d, e, f , são os coeficientes a serem ajustados.

Esta equação (4.46) foi obtida a partir de modelos na literatura que consideram o processo de geração de harmônicos como um processo de transferência de energia entre dois pulsos de perfil espectral e temporal semelhantes, o incidente e o gerado, mas com diferentes velocidades de grupo. Como verificamos que esta equação não ajusta corretamente os espectros experimentais, então consideramos que o comprimento de coerência para cada componente espectral não é modificado pela defasagem de velocidade de grupo da forma em que é descrito pelo modelo utilizado. Então, realizamos ajustes com a equação:

$$I(3\omega, L) = r + A \cdot T_\theta \cdot e^{-\left(\frac{\theta - \theta_0}{\Delta\theta}\right)^2} \cdot \left(e^{-2\left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\Delta\lambda}\right)^2} \right)^3 \cdot \frac{\text{sen}^2 \left(\frac{3\pi(n_\omega \cos\theta_\omega - n_{3\omega} \cos\theta_{3\omega})}{\lambda} l_0 \right)}{\left(\frac{3\pi(n_\omega \cos\theta_\omega - n_{3\omega} \cos\theta_{3\omega})}{\lambda} l_0 \right)^2} \quad (4.49)$$

Esta expressão foi obtida a partir da equação (4.42) que descreve as franjas de Maker para ondas monocromáticas, ou seja, estamos considerando que a intensidade de emissão para cada componente de frequência é semelhante ao caso monocromático. E foi incluída uma gaussiana que descreve a forma espectral do pulso incidente. Esta última equação só difere da equação (4.46) no argumento da equação seno quadrado, ou seja, na relação de fase que determina o comprimento de coerência do material. A partir dos ajustes realizados para a sílica que é um material com curva de dispersão bem caracterizada na literatura, verificamos que esta última equação (4.49) descreve corretamente o processo de geração de terceiro harmônico com pulsos ultracurtos.

Para o ajuste utilizamos um algoritmo evolutivo [Zei. 2001] desenvolvido no ambiente de programação Labview por I. Heisler, do Instituto de Física da USP-São Carlos. O processo iniciava com a criação de um conjunto de vetores, chamados de indivíduos, que compunham um conjunto inicial de soluções tentativas, denominado geração. Cada vetor era formado pelos parâmetros da equação de intensidade de terceiro harmônico, isto é, espessura da amostra, amplitudes, índice de refração (coeficientes de Sellmeier), etc. A primeira geração, com 50-196 indivíduos, era criada aleatoriamente dentro de um certo intervalo, especificando-se a região dentro da qual os parâmetros deviam se encontrar. Os melhores indivíduos, que eram aqueles com o menor desvio quadrático

médio (χ^2) obtido pela diferença entre as curvas geradas e a curva medida, eram retidos e sofriam mutações e recombinações dos parâmetros e formavam uma nova geração. Este processo era repetido várias vezes até convergir para um certo valor especificado.

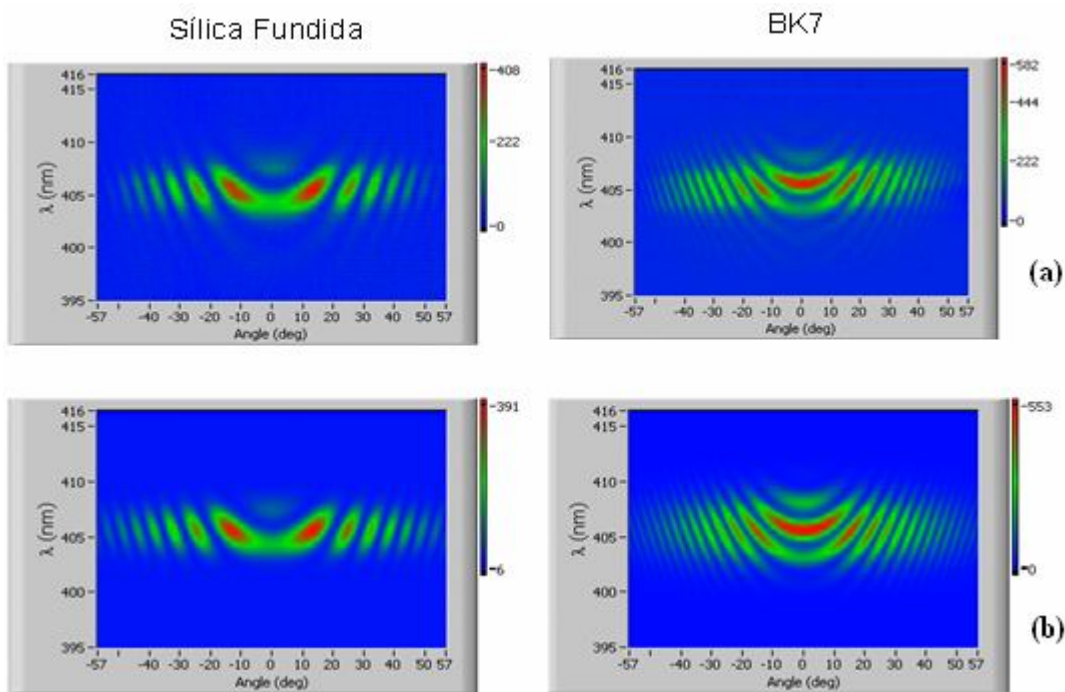


Figura 4.10. Curva experimental e ajuste teórico feito para espectros obtidos com comprimento de onda de excitação de 1200 nm em amostras de sílica e BK7 de 600 μm e 1mm de espessura respectivamente. (a) Resultados experimentais. (b) Resultados Teóricos.

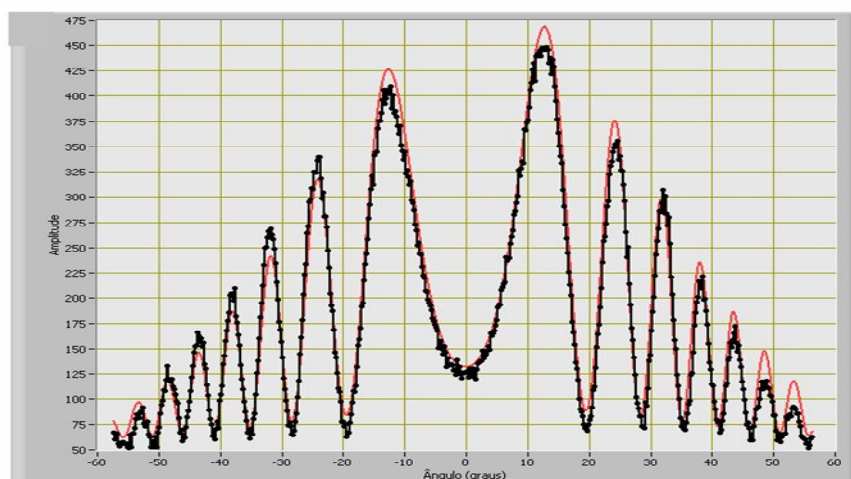


Figura 4.11. Curva experimental e ajuste teórico (linha vermelha) realizado para uma franja de Maker de 467 nm extraída do espectro correspondente a excitação com 1400 nm em BK7.

A figura (4.10) mostra espectros experimentais e teóricos correspondentes ao comprimento de onda de excitação de 1200 nm. A resolução finita do espectrômetro

introduz uma convolução espectral que faz com que os mínimos não tomem o valor zero. Esta convolução é mais visível se tomamos, por exemplo, as franjas de Maker correspondentes a um comprimento de onda fixo. Na figura 4.11 mostramos uma destas curvas assim como o ajuste teórico realizado. Por isto, no ajuste foi considerada também a convolução espectral produzida pela resolução finita do espectrômetro.

A curva teórica (linha vermelha) ajusta bem a curva experimental. Esta concordância também pode ser verificada nos ajustes bidimensionais. Na tabela (4.1) mostramos os coeficientes de Sellmeier obtidos mediante ajuste assim como coeficientes reportados na literatura para estes materiais.

		a	b	c	d	e	f
Silica fundida	Literatura	0,6961	0,0046	0,4079	0,0135	0,897	97,93
	Ajuste	0,6926	0,0037	0,4200	0,0136	0,900	93,93
BK7	Literatura	1,039	0,0060	0,2310	0,0200	1,010	103,5
	Ajuste	1,040	0,0057	0,2290	0,0214	0,975	100,2

Tabela 4.1. Coeficientes de Sellmeier reportados na literatura para sílica e BK7 e os mesmos coeficientes obtidos por ajuste do espectro de terceiro harmônico correspondente a 1200 nm.

A boa concordância dos resultados indica a viabilidade da técnica para a obtenção dos coeficientes de Sellmeier dos materiais.

O pulso de terceiro harmônico é formado pela superposição de múltiplas frequências. A amplitude de cada componente espectral é determinada pelo processo de interferência com a onda de polarização correspondente a essa frequência. Por causa da dispersão da velocidade de fase, cada frequência viaja com velocidade de fase diferente. Por conseguinte, o sinal de terceiro harmônico na saída do material resulta da superposição de ondas que interferem com diferentes relações entre a fase do fundamental e do harmônico. Isto é equivalente a dizer que cada componente espectral possui um comprimento de coerência diferente. Então as franjas de Maker ficam convoluidas.

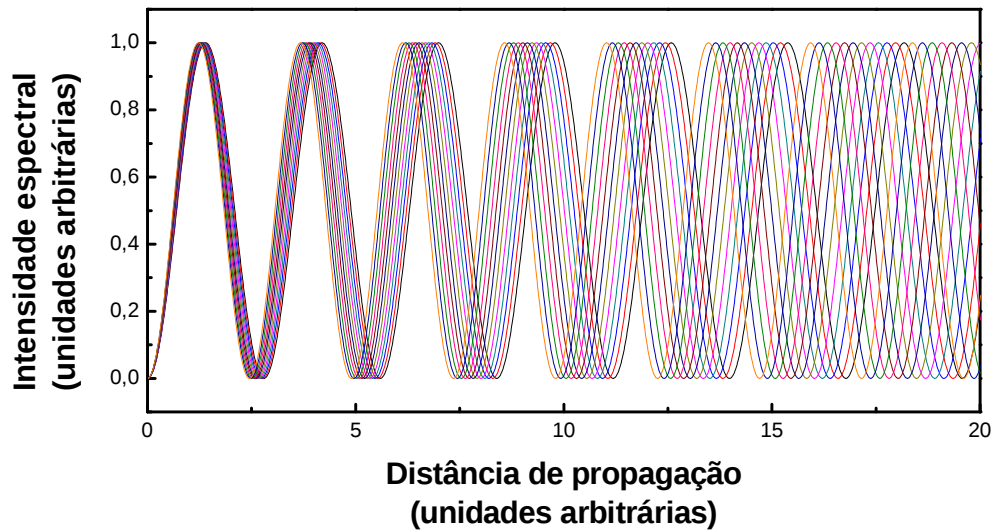


Figura 4.7. Representação esquemática da Intensidade espectral correspondente aos comprimentos de onda do pulso. Cada cor representa uma componente espectral.

Em curtas distâncias de propagação, a relação de fase é tal que as ondas interferem quase - coerentemente permitindo que a intensidade do pulso oscile entre zero e o valor máximo (ver figura 4.7), o que permite que as franjas sejam observadas. Com o aumento da distância de propagação a coerência vai desaparecendo e a intensidade do pulso já não alcança seu valor máximo o mínimo; ou seja: começa a convoluir e as franjas desaparecem. Para distâncias maiores o espectro fica completamente convoluido e a intensidade alcança um valor constante determinado pela superposição de todos os comprimentos de onda que interferem coerentemente (construtiva ou destrutivamente) em posições diferentes. Deste ponto de vista, as franjas de Maker com pulsos ultracurtos não são observadas por causa da dispersão dos materiais e não pelo “*walk-off*” entre o pulso fundamental e o pulso do harmônico gerado.

A susceptibilidade de terceiro harmônico de um material pode ser calculada utilizando a sílica como referência. Para isto podemos escolher um comprimento de onda e comparar as intensidades de emissão em condições de máximo para ambos os materiais. Considerando que o fator de acoplamento de luz na fibra pode ser diferente para cada medida, e por consequência, também para cada material, preferimos comparar as intensidades coletando o sinal integral sem resolução espectral. Para isto substituímos o

espectrômetro por um detector de banda larga (ou fotomultiplicadora), e este procedimento será aplicado na próxima seção com vitrocerâmicas transparentes.

4.5 - Experimento de geração de terceiro harmônico com pulsos de femtossegundos em vitrocerâmicas.

Para determinar os coeficientes de Sellmeier e a susceptibilidade de terceiro harmônico em vitrocerâmicas coletamos os espectros de interferência com pulsos de excitação centrados em 1800 nm 1900 nm, ou seja, numa região onde o terceiro harmônico está distante da banda de absorção. Na figura 4.12 e 4.13 estão mostrados os espectros de ambos os comprimentos de onda para várias amostras de vitrocerâmicas com diferentes concentrações de nanocristais. Em todos os espectros podemos ver um estreitamento entre as franjas para amostras com maior concentração de nanocristais. Amostras com maior número de nanocristais por unidade de volume apresentam uma banda de absorção deslocada para maiores comprimento de onda em relação às amostras menos dopadas, ou seja, amostras mais densas são menos transparentes e tem uma curva de dispersão mais acentuada, por isto o comprimento de coerência é menor.

Para determinar o coeficiente não linear coletamos o sinal de terceiro harmônico integral, ou seja, sem resolução espectral, tanto para as amostras de vitrocerâmicas como para a sílica. Desta forma toda a luz gerada é coletada com o detector e podemos determinar a intensidade de geração relativa à sílica. Estes resultados estão mostrados na figura 4.14. Como é de se esperar o sinal correspondente a vitrocerâmicas não apresenta modulações por causa da convolução produzida pela superposição de diversos comprimentos de ondas. A convolução é maior em materiais mais dispersivos. O caso da sílica, essa apresenta algumas modulações.

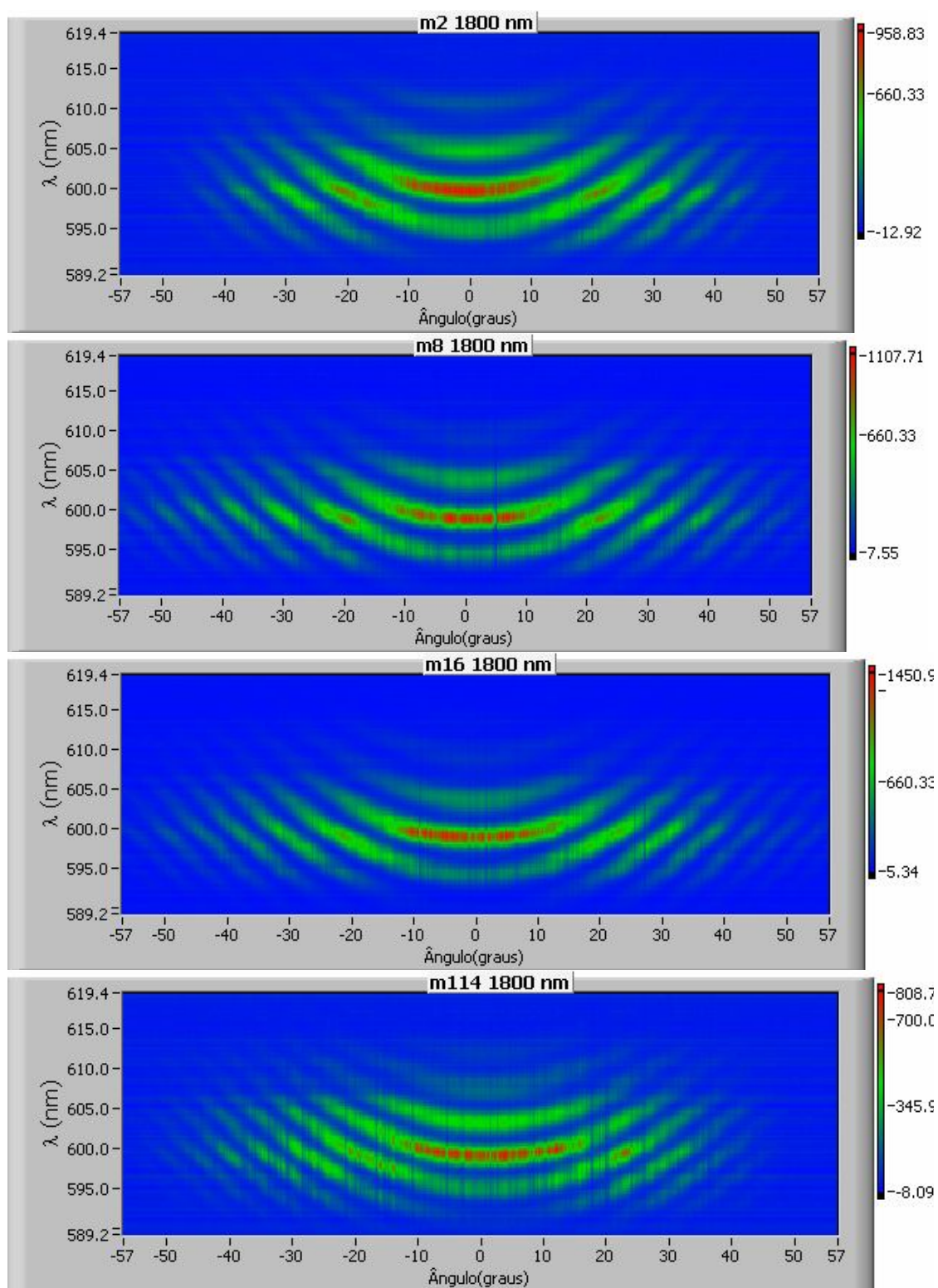


Figura 4.12. Espectros de terceiro harmônico em vitrocerâmicas contendo nanocristais de niobato de sódio com pulsos centrados em 1800 nm.

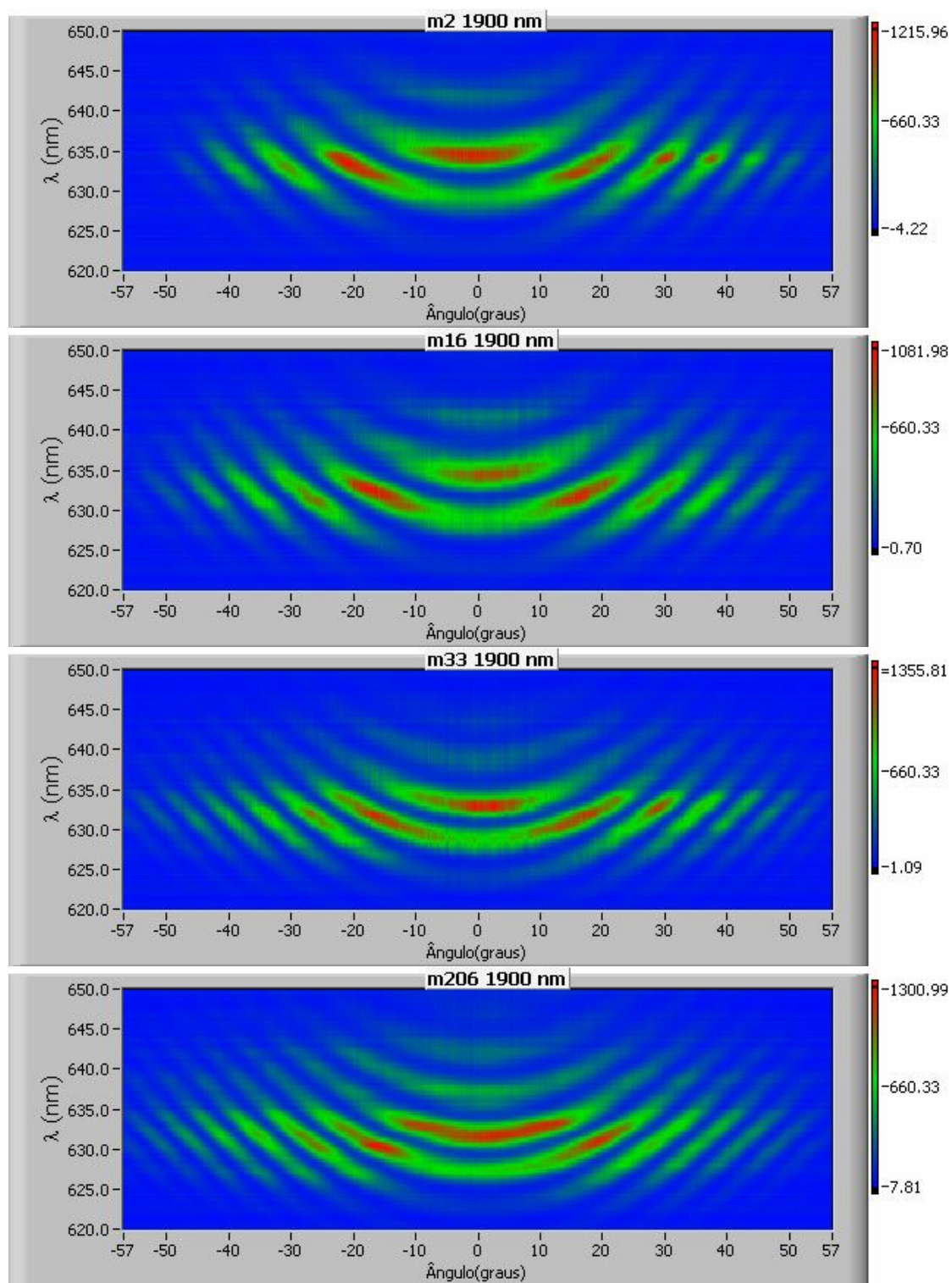


Figura 4.13. Espectros de terceiro harmônico em vitrocerâmicas contendo nano cristais de niobato de sódio com pulsos centrados em 1900 nm.

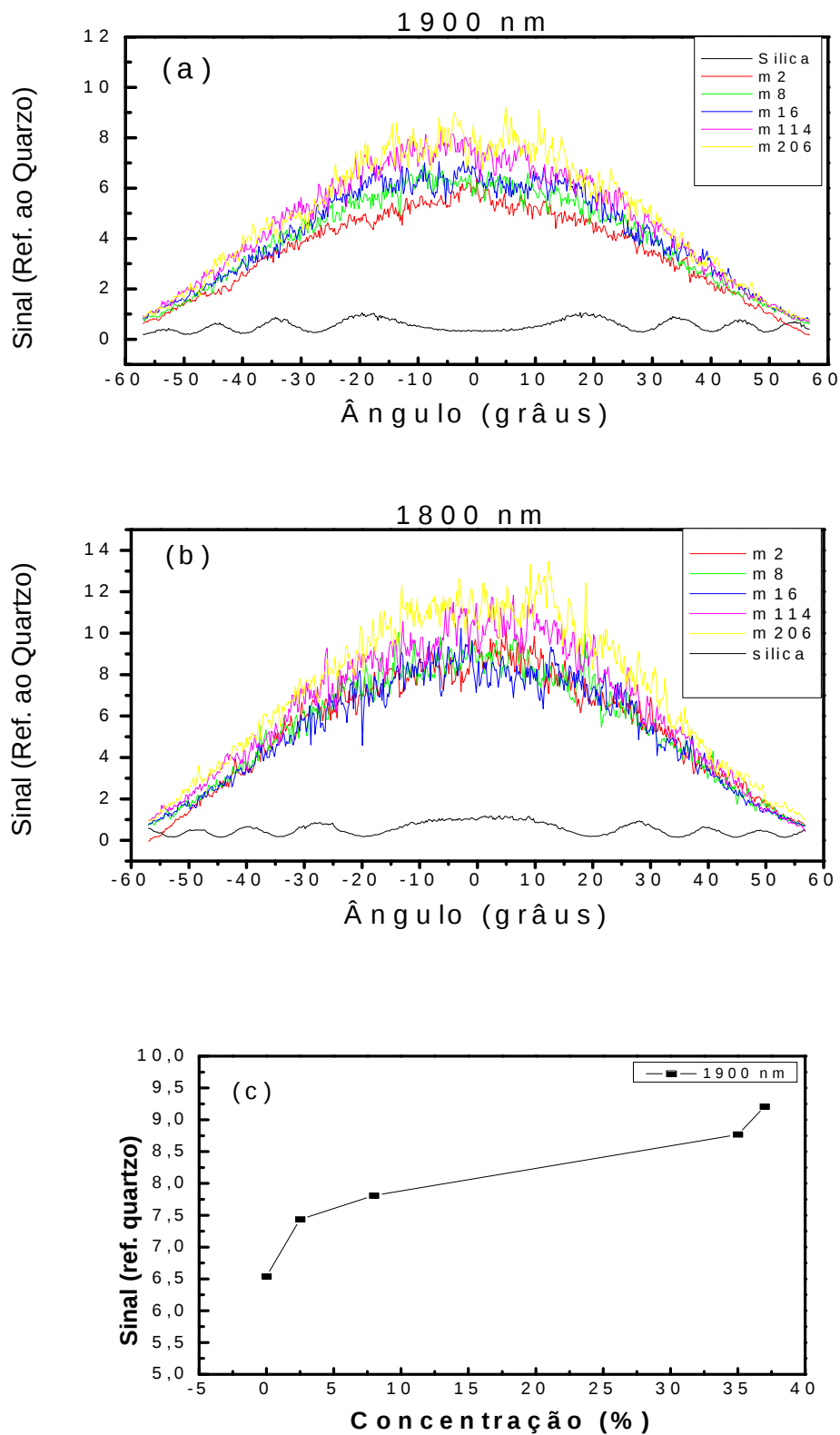


Figura 4.14. Sinais de terceiro harmônico coletados sem resolução espectral em relação ao quartzo com excitação em 1900 nm (a), e 1800 nm (b). Valores integrais do sinal de emissão com excitação em 1900 nm (c).

Os resultados da figura 4.14 mostram o aumento do sinal integral com o aumento da concentração de nanocristais e um aumento em quase uma ordem de grandeza em relação à sílica. Este resultado não indica diretamente aumento da não linearidade nas amostras, mesmo considerando que os fatores experimentais que determinam a intensidade do sinal coletado permanecem constantes em todas as medidas. Sabemos que o sinal integral contém contribuições de um número de franjas diferente para cada amostra, e como já mencionamos as modulações aumentam com o aumento da dispersão dos materiais. O sinal das amostras relativo ao laser em 1800 nm é maior que o sinal relativo em 1900 nm, o que pode indicar uma maior susceptibilidade não linear para comprimentos de onda mais próximos da ressonância. Em nosso experimento vamos calcular a susceptibilidade referente a 1900 nm, pois conhecemos o valor para a sílica neste comprimento de onda.

Para obter os valores da susceptibilidade a partir da expressão de intensidade de terceiro harmônico para um comprimento de onda específico, utilizando a sílica como referência, precisamos conhecer os valores de índice de refração para este comprimento de onda assim como para o terceiro harmônico. Ademais, precisamos conhecer a relação exata entre o sinal de terceiro harmônico da amostra e o sinal da sílica para um comprimento de onda e um caminho óptico específico. Como vimos, estes valores não podem ser obtidos diretamente do gráfico inferior da figura 4.14 sem considerar o número de oscilações. Por exemplo, para o caso do espectro referente a 1900 nm observando que a sílica tem máximos em ângulo de 19° aproximadamente, devemos determinar o número de oscilações que determinam o sinal da sílica e de cada amostra para este ângulo (ver figura 4.15). Depois consideramos que a intensidade total é a soma das contribuições de todas as oscilações e que cada oscilação tem forma gaussiana de modo que sua contribuição é aproximadamente igual ao produto da altura pela largura a meia altura. No caso de amostras com mais de uma oscilação devemos colocar os valores das alturas relativos à oscilação de máxima altura. Com isto podemos determinar o valor da intensidade de um máximo correspondente a um comprimento de onda específico relativo a um máximo da sílica. A expressão resultante é:

$$\frac{I_m^{int\ egral}}{I_{silica}^{int\ egral}} = \frac{I_{\lambda 1} \Delta \omega_1 + I_{\lambda 2} \Delta \omega_{21} + I_{\lambda 3} \Delta \omega_3 + ..}{I_{\lambda} \Delta \omega} = \frac{I_{\lambda \max}}{I_{\lambda}} \frac{k_1 \Delta \omega_1 + k_2 \Delta \omega_{21} + k_3 \Delta \omega_3 + ..}{\Delta \omega}$$

$$\frac{I_{\lambda \max}}{I_{\lambda}} = \frac{I_m^{int\ egral}}{I_{silica}^{int\ egral}} \left(\frac{k_1 \Delta \omega_1 + k_2 \Delta \omega_{21} + k_3 \Delta \omega_3 + ..}{\Delta \omega} \right)^{-1}, \quad (4.45)$$

onde k_i ($i = 1, 2, 3, \dots$) são os coeficientes que definem os valores de cada máximo do espectro em relação ao máximo de maior intensidade $I_{\lambda \max}$. Estes coeficientes são obtidos a partir dos espectros representados na figura 4.15. Os valores de intensidade relativa calculados estão representados na figura 4.16 em função da fração de volume das amostras.

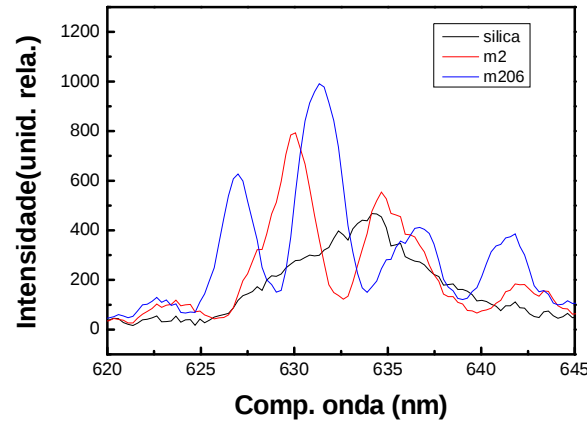


Figura 4.15: Modulações correspondentes a 19° no espectro de 1900 nm em amostras m2, m206 e sílica.

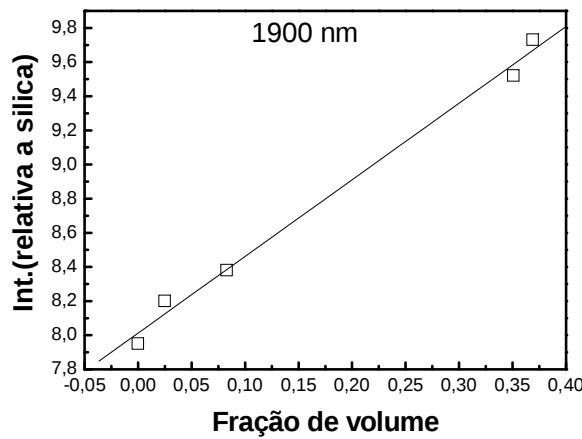


Figura 4.16. Valores da intensidade relativa a sílica correspondente a um comprimento de onda específico.

Para determinar o índice de refração utilizamos o procedimento descrito na seção anterior, ou seja, ajustamos a equação 4.49 aos espectros de emissão. Para o caso da amostra m2 realizamos ajustes nos espectros correspondentes a 1700 nm e 1900 nm. Para o resto das amostras fizemos os ajustes para 1900 nm. Alguns dos resultados estão representados nas figuras 4.17, 4.18 e 4.19. Com isto determinamos os coeficientes de Sellmeier de todas as amostras. Os resultados estão mostrados na tabela 4.2. As curvas de dispersão das amostras m2 e m206 estão mostradas na figura 4.20, assim como valores de índice de refração para diferentes comprimentos de onda determinados por outras técnicas.

amostra	$\lambda(\text{nm})$	a	b	c	d	e	f
m2	1700	1,4788	0,0224	0,8198	0,0288	1,2265	105,00
m2	1900	1,4800	0,0226	0,8129	0,0296	1,2405	107,58
m8	1900	1,4820	0,0227	0,8541	0,0308	1,3183	109,31
m16	1900	1,4858	0,0230	0,9500	0,0359	1,4247	112,83
m206	1900	1,4933	0,0248	1,0368	0,0418	1,5760	116,65

Tabela 4.2: Coeficientes de Sellmeier de algumas amostras de vitrocerâmicas.

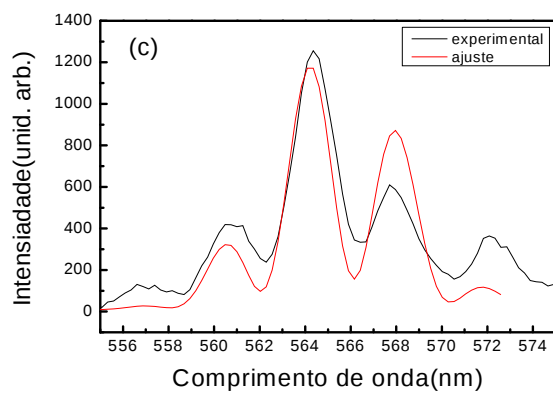
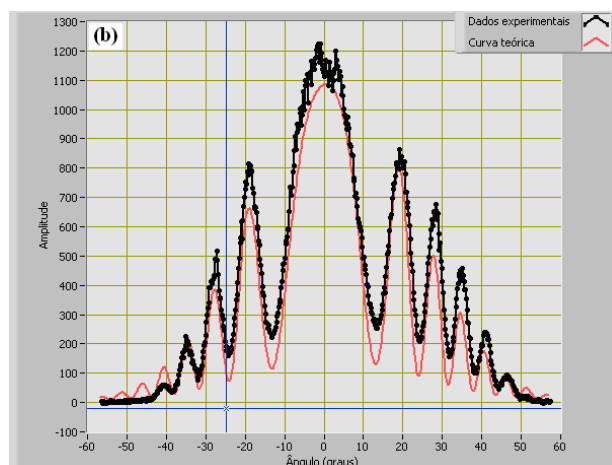
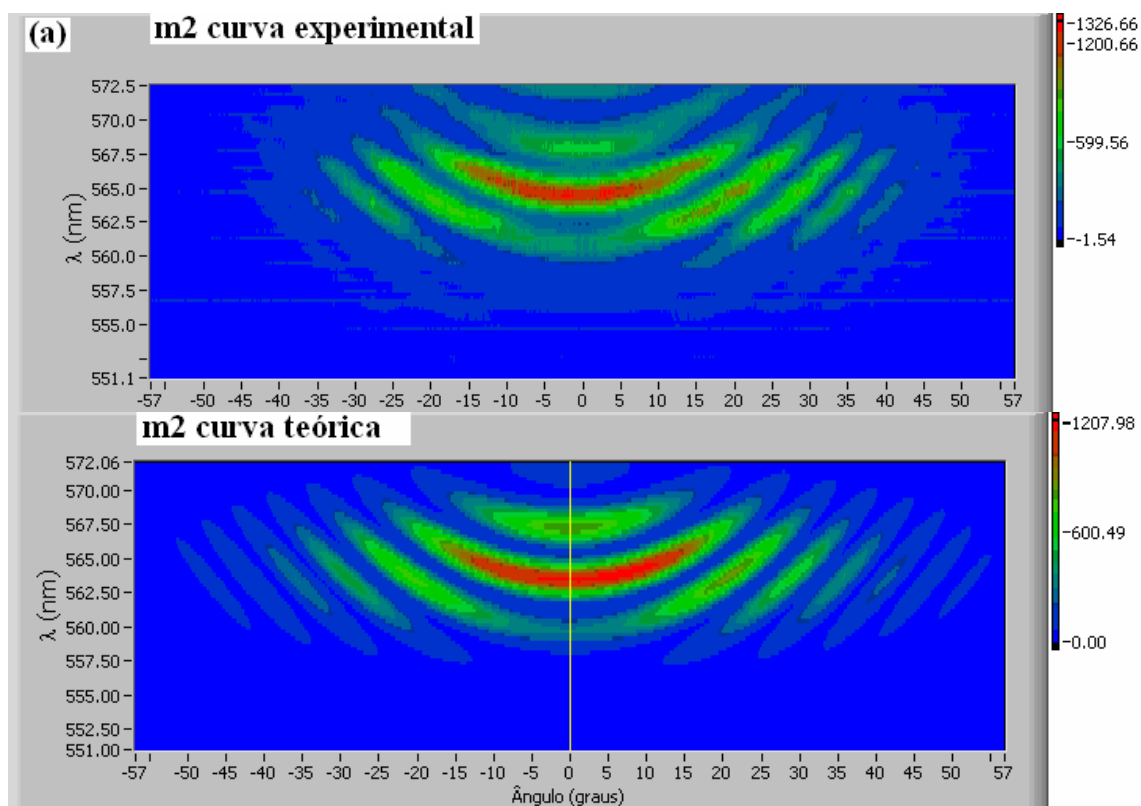


Figura 4.16: Ajustes correspondentes a m2 (1700 nm). (a) Espectro completo experimental e teórico. (b) Franjas para comprimento de onda fixo. (c) Espectro de emissão para ângulo fixo.

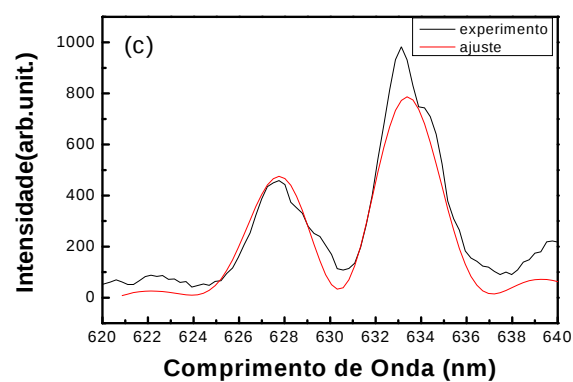
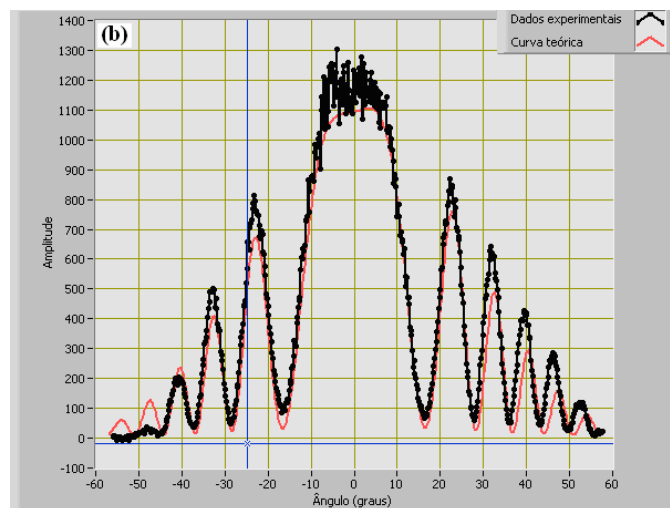
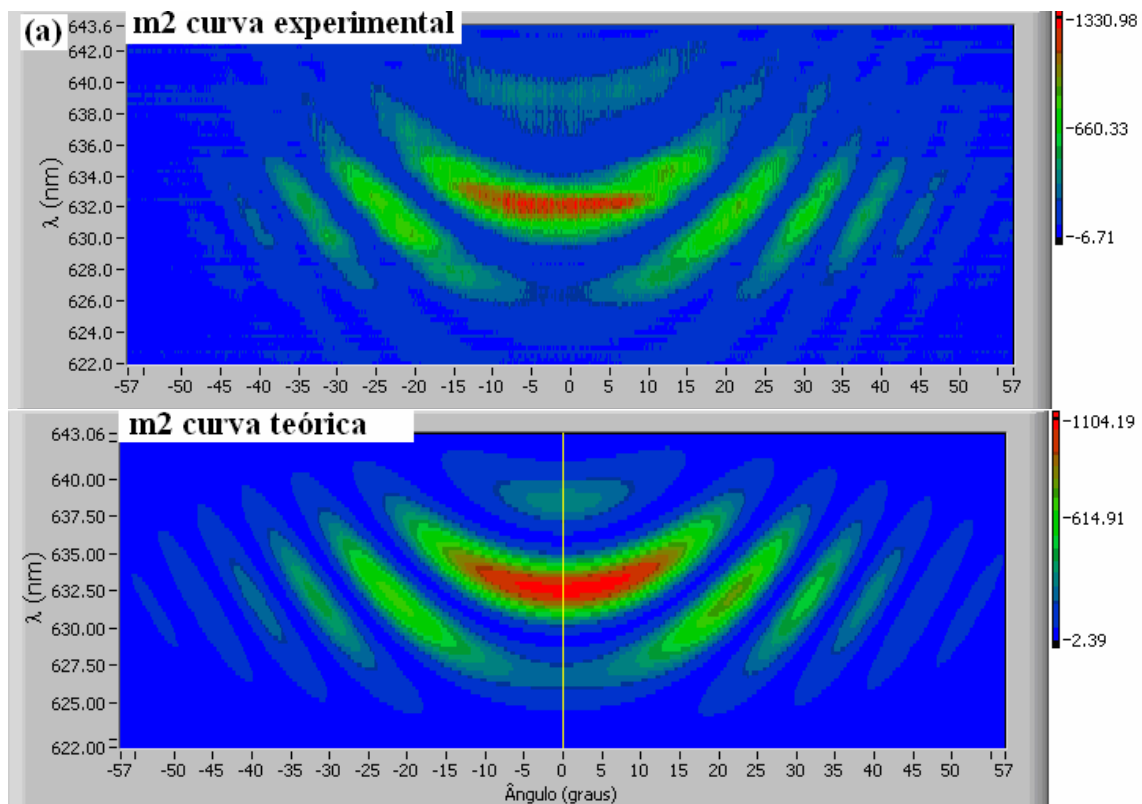


Figura 4.17: Ajustes correspondentes a m2 (1900 nm). (a) Espectro completo experimental e teórico. (b) Franjas para comprimento de onda fixo. (c) Espectro de emissão para ângulo fixo.

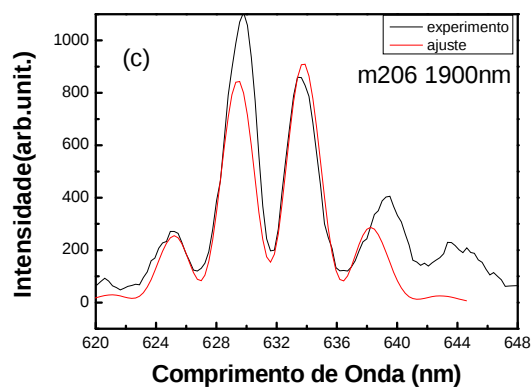
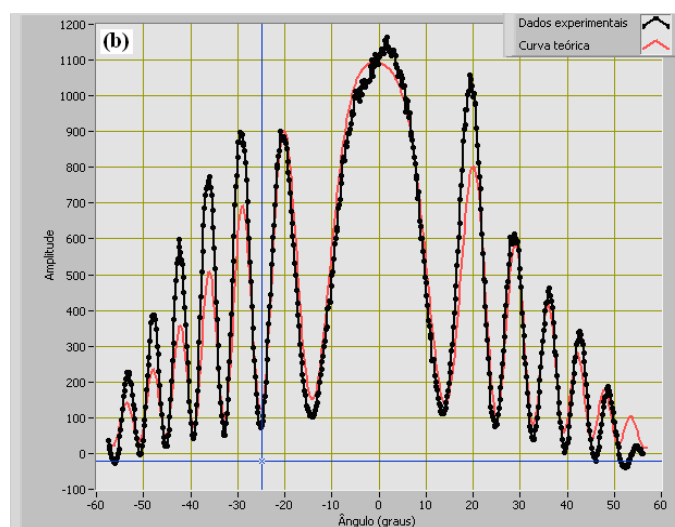
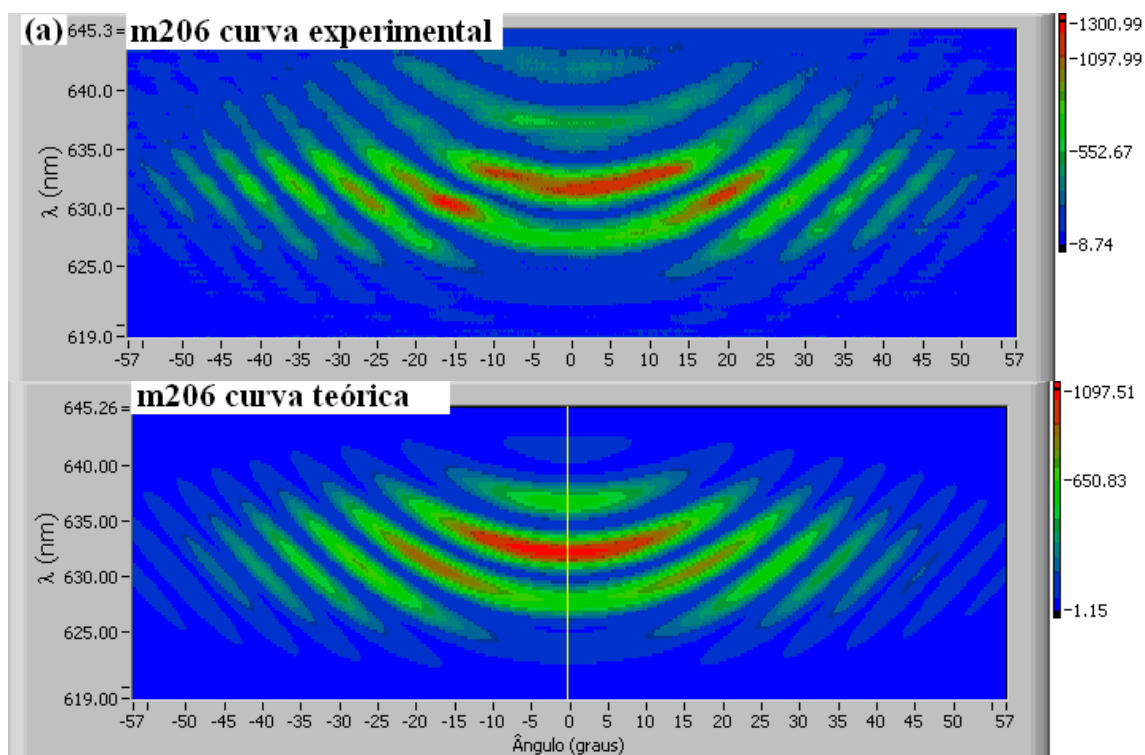


Figura 4.18: Ajustes correspondentes a m206 (1900 nm). (a) Espectro completo experimental e teórico. (b) Franjas para comprimento de onda fixo. (c) Espectro de emissão para ângulo fixo.

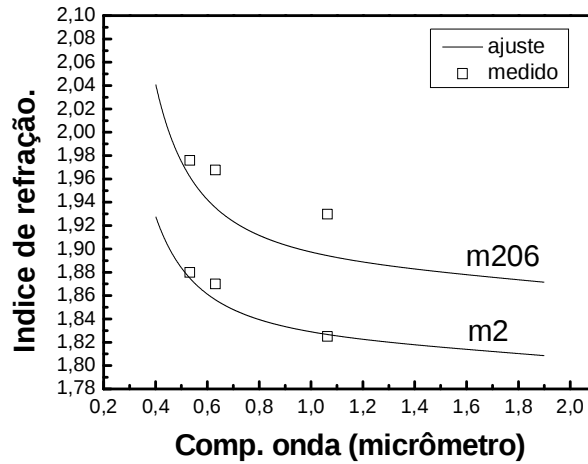


Figura 4.19. Curva de dispersão das amostras m2 e m206. Os pontos correspondem a medidas de índice de refração obtidas pelo método de ângulo de Brewster.

No caso da amostra m206 os resultados não apresentam boa concordância, provavelmente por causa de que os nossos ajustes não foram feitos de forma precisa. Isso por causa de que não consideramos corretamente algum parâmetro, por exemplo, a largura da amostra. Em princípio consideramos que todas as amostras tinham igual espessura de 570 μm , mas este valor pode variar um pouco de amostra para amostra. Outro parâmetro importante que pode introduzir erros nos ajustes é o perfil do feixe fundamental, pois a frequência central do pulso deve ser indicada corretamente no programa. Em nossos ajustes consideramos um perfil gaussiano mais verificamos que em alguns dos comprimentos de onda de emissão o pulso do laser se comportava como secante hiperbólico assimétrico.

Por último, calculamos os valores aproximados da susceptibilidade de terceiro harmônico para todas as amostras. Para isto utilizamos a relação seguinte:

$$\chi_m^{3\omega} = \chi_{\text{silica}}^{3\omega} \sqrt{I_{\text{relativa}}} \frac{(\sqrt{n_{3\omega}} \Delta n)_m}{(\sqrt{n_{3\omega}} \Delta n)_{\text{silica}}} \sqrt{\frac{T_{\theta_{\text{silica}}}}{T_{\theta_m}}}, \quad (4.46)$$

onde $\chi_{\text{silica}}^{3\omega} = 2.79 \times 10^{-14} \text{ esu}$ [Mer. 1983], $\Delta n = n_{3\omega} - n_{\omega}$, I é a intensidade relativa com valores mostrados na figura 4.16, e desconsideramos o fator geométrico relativo a perda de simetria do espectro para ambos materiais.

Os valores calculados estão mostrados na figura 4.20.

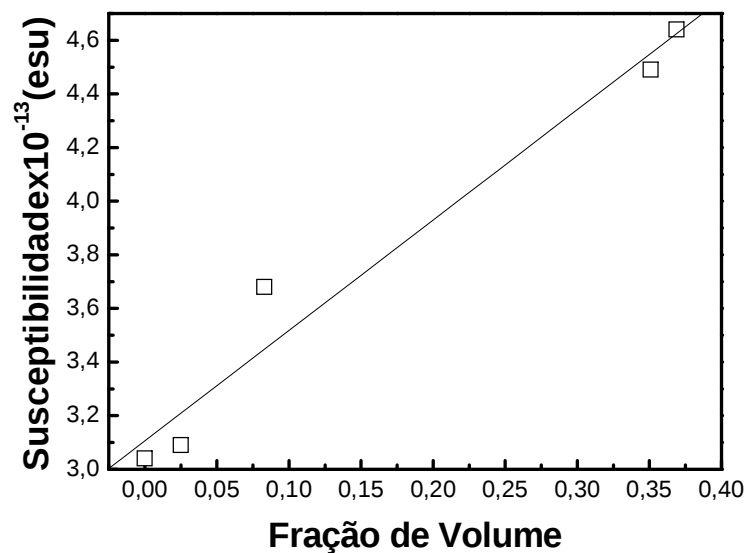


Figura 4.20. Susceptibilidade de terceiro harmônico das vitrocerâmicas em 1900 nm.

Estes valores estão na mesma ordem de grandeza que valores reportados para vidros dopados com semicondutor [Nas. 1989]. O aumento da susceptibilidade com o aumento da fração de volume de NaNbO_3 indica que a não linearidade do compósito cresce devido à presença das partículas de NaNbO_3 . Consideramos ademais que os erros introduzidos nestes cálculos, produto da determinação imprecisa dos índices de refração, não alteram a ordem de grandeza da susceptibilidade.

5 – Conclusões e perspectivas.

A realização deste trabalho de pesquisa foi de grande importância para aprofundar a compreensão de fenômenos de interação da luz com a matéria, particularmente em materiais nanoestruturados. Consequentemente adquirimos uma visão mais ampla sobre as propriedades ópticas destes materiais, tanto as lineares quanto as não lineares assim como a relação entre elas.

O estudo teórico de fenômenos de geração de harmônicos foi de fundamental importância para a compreensão e realização das técnicas experimentais de caracterização e para a interpretação dos resultados.

A realização dos experimentos de espalhamento hiper-Rayleigh, por exemplo, nos ajudou a desenvolver algumas habilidades na preparação de amostras adequadas para este fim. A preparação de colóides contendo nanopartículas é uma lavoura extremamente delicada que requer paciência e cuidado. Os detalhes devem ser observados e previstos a fim de que as amostras tenham a qualidade óptica necessária para a realização dos experimentos.

Os coeficientes ópticos não lineares determinados em nossos experimentos para os materiais estudados não foram determinados anteriormente por outras técnicas e por enquanto só podem ser comparados aos coeficientes reportados para outros materiais nanoestruturados semicondutores.

O baixo valor da primeira hiperpolarizabilidade das nanopartículas de Niobato de sódio indica a alta transparência para altas intensidades de luz de compósitos contendo estes materiais, o que pode ser considerado interessante pensando em possíveis aplicações em dispositivos optoeletrônicos ou fotônicos.

As nanopartículas de titanato de bário e titanato de chumbo de 50 nm de diâmetro dissolvidas em etanol, apresentaram valores próximos da primeira hiperpolarizabilidade. Isto em princípio pode indicar que os fenômenos de polarização não linear de segunda ordem mais importantes nestes materiais não estão determinados pelo número atômico dos componentes, pois o chumbo apresenta número atômico muito maior que o Bário.

Para obter resultados mais precisos o experimento de espalhamento hiper-Rayleigh deve ser realizado com colóides contendo partículas de tamanho mais controlado ou de tamanho único.

A realização do experimento de geração de terceiro harmônico com laser de femtossegundos pode ser considerada uma ferramenta interessante para determinar a curva de dispersão dos materiais assim como o coeficiente não linear de terceiro harmônico. Para isto o experimento deve ser realizado com um controle preciso de todos os parâmetros experimentais, por exemplo, largura das amostras, ângulo de incidência, perfil do pulso, coleção de luz, etc. Pensamos que o experimento ficaria simplificado e os ajustes seriam mais precisos se o caminho óptico fosse variado utilizando lamina obliquas deslocando-se numa direção perpendicular ao sentido do feixe. Ademais a curva de dispersão seria determinada com maior precisão se o experimento fosse realizado com pulsos de menor largura temporal, pois o espectro coletado teria maior largura e conteria maior informação sobre a dispersão do material.

Referências bibliográficas:

- [And. 1980] D. L. Andrews, J. Phys. B. Atom. Molec. Phys. 13 (1980) 4080.
- [And. 1995] D. L. Andrews, P. Allock, A. A. Demidov. Chem. Phys. 190 (1995) 1
- [Ang. 1999] W. E. Angerer, N. Yang, A. G. Yodh, M. A. Khan, C. J. Sun. Phys. Rev. B 59 (1999) 2932.
- [Bar. 2002] R. Barille, L. Canioni, L. Sarger, G. Rivioire. Physical Review E 66 (2002) 0676602.
- [Ber. 1966] R. Berson, Y. Pao, H. L. Frisch. J. Chem. Phys. 45 (1966) 3184
- [Blo. 1962] N. Bloembergen, P. S. Pershan. Phys. Rev. 128 (1962) 606.
- [Bos. 2003] C. A. C. Bosco, E. L. Falcão-Filho, G. S. Maciel, L. H. Acioli, C. B. de Araújo, A. A. Lipovskii, e D. K. Tangantsev, J. Appl. Phys. 94, (2003) 6223.
- [Boyd 1999] R. W. Boyd. Development of Composite Nonlinear Optical Materials Based on Local Field Enhancement. Final Report (1999).
- [Boyd 2003] R. W. Boyd. Nonlinear Optics (Academic Press, NY, 2003).
- [Buc. 2004] Tiago Buckup. Tese de doutorado. Instituto de Física. UFRGS 2004.
- [Cla. 1991] K. Clays e A. Persoons. Phys. Rev. Lett. 66, (1991) 2980. ,
- [Cla. 1992] K. Clays e A. Persoons. Rev. Sci. Instrum. 63 (1992) 3285.
- [Cla. 1994] K. Clays e A. Persoons. Rev. Sci. Instrum. 65 (1994) 2190.
- [Dad. 1999] J. I. Dadap et al. Phys. Rev. Lett. 83 (1999) 4045.
- [Dad. 2004] J. I. Dadap, J. Shan, T. F. Heinz. J. Opt. Soc. Am. B 21 (2004) 1328
- [Die. 1996] J. C. Diels, W. Rudolph. Ultrashort Laser Pulse Phenomena. Academic Press N. Y. (1996).
- [Fal. 2004] E. L. Falcão-Filho C. A. C. Bosco, G. S. Maciel, L. H. Acioli, C. B. de Araújo, A. A. Lipovskii, e D. K. Tangantsev, Phys. Rev. B 69 (2004) 134204.
- [Fig. 2005] P. Figliozzi, L. Sun, Y. Jiang, N. Matlis, B. Mattern, M. C. Downer, S. P. Withow, C. W. White, W. L. Mochán, B. S. Mendoza. Phys. Rev. Lett. 94 (2005) 047401.
- [Fran. 1961] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters e G. Weinreich, Phys. Rev. Lett. 7 (1961) 118.
- [Fu. 2003] H. Fu, L. Bellaiche.. Phys. Rev. Lett. 91, (2003) 257601.
- [Gin. 1999] Arandi Ginani Bezerra Jr. Tese de Doutorado. Departamento de Física. UFPE (1999).
- [Gol. 1980] H. Goldstein. Classical Mechanics. Addison-Wesley, USA (1980).

- [Jac. 1998] J. D. Jackson. Classical Eletrodynamics. (Wiley, N.Y. 1998)
- [Jac. 2000] M. Jacksonson, U. Banin. J. Phys. Chem. B 104 (2000) 1.
- [Jer. 1667] J. Jerphagnon, S. K. Kurtz. J. App. Phys. 41 4 (1969) 1667.
- [Jon. 2002] R. C. Johnson, J. Li, J. T. Hupp, G. Schatz. Chem. Phys. Lett. (2002)
- [Kaj. 1985] F. Kajzar, J. Messier. Phys. Rev. A 32 (1985) 2352.
- [Kub. 1990] K. Kubodera and H. Kobayashi. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 182A (1990) 103.
- [Las. 1957] J. T. Last. Phys. Rev. 105 (1957) 1740.
- [Mac. 2001] G. S. Maciel, N. Rakov, C. B. de Araújo, A. A. Lipovskii, e D. K. Tangantsev, Appl. Phys. Lett. 79, (2001) 584.
- [Mak. 1961] P.D. Maker, R. W. Terhune, M. Nisenoff, e C. M. Savage. Phys. Rev. Lett. 8 (1961) 21.
- [Mer. 1981] G. R. Meredith. Phys. Rev. B 24 (1981) 5522.
- [Mer. 1983] G. R. Meredith, B. Buchalter, and C. Hanzlik, J. Chem. Phys. 78 (1983) 1533.
- [Mer. 1983] G. R. Meredith, B. Buchalter, C. Hanzlik. J. Chem. Phys. 78 (1983) 1533.
- [Mic. 2006] Th. Michael, S. Trimper. J. M. Wesselinowa. Phys. Rev. B 74, (2006) 214113.
- [Moc. 2003] W. L. Mochén, J. A. Maytorena, B. S. Mendoza, V. L. Brudny. Phys. Rev. B 68 (2003) 085318
- [Nap. 2005] J. Nappa, G. Revillod, I. Russier-Antoine, E. Benichou, C. Jonin, P. F. Brevet. Physical Review B 71 (2005) 165407
- [Nas. 1989] H. Nasu, Y. Ibara, K. Kubodera. J. Non-Cryst. Sol. 110 (1989) 229.
- [Orh. 2005] E. Orhan , J. A. Varela, A. Zenatti, M. F. C. Gurgel, F. M. Pontes, E. R. Leite, E. Longo, P. S Pizani, A. Beltràn J. Andrés, Phys. Rev. B 71 (2005) 085113
- [Oud. 1977] J. L. Oudar e D. S. Chemla. J. Chem. Phys. 66 (1977) 2664
- [Pis. 2004] S. Piskunov ,E. Heifets ,R.I. Eglitis, G. Borstel. Comp. Mater. Sci. 29 (2004) 165.
- [Pra. 2004] P. N. Prasad. Nanophotonics John Wiley & Sons, inc, N.Y (2004).
- [San. 2000] B. S. Santos, G. A. L. Pereira, D. V. Petrov, C. de Mello Donegá. Optics Communications 178 (2000) 187
- [Shc. 2003] V.Shcheslavskiy, G. Petrov, V. V. Yakovlev. App. Phys. Lett. 82 (2003) 3982.

- [Sta. 1996] S. Stadler, G. Bourhill, C. Brauchle. J. Phys. Chem. 100 (1996) 6927.
- [Sto. 2005] D. Stoker, M. F. Becker, J. W. Keto. Phys. Rev. A 71, (2005) 061802.
- [Tam. 2007] T. R. Oliveira, L. de S. Menezes, Cid B. de Araújo, A. A. Lipovskii. (Nonlinear absorption of transparent glass-ceramics containing sodium niobate nanocrystals). Submetido Março 2007.
- [Tas. 2004] R. S. Tasgal, Y. B. Band. Phys. Rev. A 70 (2004) 053810.
- [Ter. 1965] R. W. Terhune, P. D. Maker, C. M. Savage. Phys. Rev. Lett. 14 (1965) 681.
- [Tsa. 1995] T. Y. F. Tsang, Phys. Rev. A 52 (1995) 4116.
- [Wag. 1998] H. P. Wagner, M. Kuhnelt. Phys.Rev.B 58 (1998) 10494
- [Wan. 1998] X.H.Wang, D. P. West, N. B. McKeown, T. A. King. Opt. Soc. Am. B 15 (1995) 1895.
- [Wan. 2006] W. Wang, C. Shi, X. Su, H. Xing, J. Zhang. Mater. Res. Bull. 41 (2006) 2018.
- [Yof. 1993] A. D. Yoffe. Adv. Phys, 42, (1993) 172 .
- [Zap. 2002] A. Zappettini, S. M. Pietralunga, A. Milami, D. Piccinin, M. Feré, M. Martinelli. J. Elect. Mater. 30 (2001) 738.
- [Zei. 2001] D. Zeidler, S. Frey, K.-L. Kompa, M. Motzkus. Phys. Rev. A 64 (2001) 023420.
- [Zha. 2000] T. Zhao, H. Lu, F. Chen, G. Yang, Z. Chen. J. Appl. Phys. 87, (2000) 7448.
- [Zho.1997] Zhong Hua Zhou, H. Nasu, T. Hashimoto, and K. Kamiya. J. Non-Cryst. Solid. 215 (1997) 61.