



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

TESE DE DOUTORADO

**PROPRIEDADES NÃO LINEARES DE NANOCOMPÓSITOS E
VIDROS ESPECIAIS**

por

Edilson Lucena Falcão Filho

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 (UFPE)
Prof. Celso P. de Melo (UFPE)
Prof. Antonio M. Figueiredo Neto (IF - USP)
Prof. Luiz Davidovich (IF – UFRJ)

Recife - PE, Brasil
Março – 2005



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

Parecer da Banca Examinadora de Defesa de Tese de Doutorado

Edilson Lucena Falcão Filho

PROPRIEDADES NÃO LINEARES DE NANOCOMPÓSITOS E VIDROS ESPECIAIS

A Banca Examinadora composta pelos Professores Cid Bartolomeu de Araújo (Presidente e Orientador), Celso P. de Melo, Lúcio Hora Acioli, todos da Universidade Federal de Pernambuco, Antonio M. Figueiredo Neto do Instituto de Física da Universidade de São Paulo e Luiz Davidovich da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 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 vinte e três dias do mês de março de 2005.



Prof. Cid Bartolomeu de Araújo
Presidente e Orientador



Prof. Celso P. de Melo



Prof. Lúcio Hora Acioli



Prof. Antonio M. Figueiredo Neto



Prof. Luiz Davidovich

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Edilson Lucena Falcão e Teresinha de Jesus Q. Falcão, e aos meus dois irmãos, Tarcísio e Glauber, muito obrigado pelo carinho, pela torcida e pela constante presença e participação em todas as fases da minha vida. Saibam que sou muito feliz por ter vocês como família e que sempre os levarei no fundo do meu coração.

À minha querida Nadja, pelo seu amor, pela sua companhia e por estes maravilhosos cinco anos juntos. Sou muito grato, minha Nega, por toda tua ajuda, compreensão, incentivo e apoio ao longo desta jornada.

Ao professor Cid B. de Araújo, meu muito obrigado por tudo, pela oportunidade, pela paciência, pela atenção, pela amizade, pelos ensinamentos, pela confiança. Foi uma honra poder contar com sua orientação, e poder tê-lo como exemplo, ao longo destes 11 anos de convivência.

Aos professores Lúcio Acioli, Rios Leite, Anderson Gomes, Maurício Coutinho, Celso Melo e Jairo Rolim que foram imprescindíveis na minha formação acadêmica e científica. Um agradecimento especial ao professor Lúcio pelas discussões edificantes e pela colaboração em diversos trabalhos.

Aos amigos Carlos André, Claudio Florídia, Glauco Maciel, Joatan Rodrigues, Márcio Alencar, Michael Lee, Renato Araújo, Sérgio Barreiro e Whualkuer Bartra pela amizade, pelas discussões acadêmicas e científicas, pelos trabalhos em conjunto, pelos momentos de descontração durante as horas de folga, etc.

Aos funcionários do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco, sem eles nada funcionaria. Em particular, meus agradecimentos aos funcionários Ana M. C. Barbosa e Joana Salvador (Biblioteca); Blênio J. P. da Silva (Oficina de Óptica); Breno Fiel e Carlos Alberto (Setor Financeiro), Marcos Aurélio (Oficina de Eletrônica), Maria Virginia (Lab. de Química), Severino R. P. da Silva (Oficina Mecânica); e as ex-secretária da Pós-Graduação Linet de Sá Santos e Ana Maria Caldeira .

Ao CNPq e a FACEPE, cujo suporte financeiro foi de fundamental importância.

Índice

Resumo	05
Abstract	06
Introdução	07
Capítulo 1: Conceitos e técnicas experimentais da espectroscopia não linear	
1.1. Conceitos introdutórios de óptica não linear	
1.1.1 Discussão preliminar	12
1.1.2 Os tensores susceptibilidades	12
1.1.3 Função resposta no domínio do tempo	14
1.1.4 Não linearidade refrativa e absorativa de terceira ordem	16
1.2. Técnicas de espectroscopia não linear	
1.2.1 Introdução	18
1.2.2 Varredura Z	19
1.2.3 Chave Kerr	21
1.2.4 Limitação óptica	27
Capítulo 2: Espectroscopia não linear de vidros especiais	
2.1. Vidros tungstato fluoro-fosfatos	
2.1.1 Motivação	30
2.1.2 Síntese, propriedades lineares ópticas e estruturais	31
2.1.3 Propriedades ópticas não lineares	34
2.2. Vidros antimonetos	
2.2.1 Introdução	40
2.2.2 Vidros antimonetos com polifosfato de antimônio	42
2.2.3 Vidros antimonetos com ortofosfato de antimônio	45

Capítulo 3: Não linearidade em vitrocerâmica de niobato de sódio e sílica	
3.1. Motivação	54
3.2. Experimento	55
3.3. Resultados	57
3.4. Discussão	64
Capítulo 4: Colóides com nanopartículas de prata	
4.1. Nanopartículas de prata em CS ₂	
4.1.1 Introdução	72
4.1.2 Síntese e detalhamento experimental	73
4.1.3 Resultados e discussão	74
4.2. Não linearidade de alta ordem em colóide com partículas de prata	
4.2.1 Considerações iniciais	83
4.2.2 Síntese e detalhamento experimental	84
4.2.3 Resultados e Discussões	86
Conclusões & Perspectivas	95
Biografia do autor	99
Apêndices	108
Referências	132

Resumo

Neste trabalho foi estudada a resposta não linear de vidros especiais e de sistemas nanoestruturados, como colóides e vitrocerâmicas contendo nanopartículas. A motivação para esta pesquisa advém do grande potencial de aplicabilidade dos materiais estudados na Fotônica. Por exemplo, materiais vítreos com alta não linearidade, que possuam uma rápida resposta não linear e que possam ser usados na óptica integrada, constituem uma classe de materiais de alto interesse tecnológico como possíveis candidatos a chaves lógicas totalmente ópticas. Quanto aos materiais nanoestruturados, suas propriedades podem ser controladas a partir de parâmetros pré-estabelecidos como o tamanho e a fração volumétrica das nanopartículas, e este controle os torna promissores para aplicações nas mais diversas áreas da Nanofotônica. Considerando isto, foi realizado um estudo sistemático das propriedades ópticas não lineares de vidros antimonetos e tungstato-fluorofosfatos, e de dois tipos de compósitos: uma vitrocerâmica com nanocristais de NaNbO_3 e sistemas coloidais com nanopartículas de prata. Foram estudados os comportamentos não lineares refrativos e absorptivos dos materiais, em função do comprimento de onda e da duração dos pulsos dos lasers de excitação, da composição vítrea dos sistemas e da concentração de nanopartículas. Técnicas experimentais, tais como excitação-e-prova, chave Kerr, varredura Z e limitação óptica, foram empregadas. A dependência da resposta não linear com parâmetros intrínsecos dos materiais foi interpretada, a partir de princípios básicos que definem o comportamento eletromagnético dos sistemas. Modelos teóricos apropriados foram aplicados aos resultados experimentais. Os principais resultados deste trabalho foram:

- a caracterização não linear de vidros antimonetos e vidros tungstato-fluorofosfatos para aplicações como chaveadores ópticos ultrarápidos e limitadores ópticos, respectivamente;
- o estudo detalhado da resposta não linear de uma vitrocerâmica contendo nanocristais de niobato de sódio em função da fração volumétrica dos nanocristais;
- a identificação de contribuições de alta ordem na susceptibilidade não linear de suspensões de nanopartículas de prata em sistema aquoso;
- a observação, em colóide de prata com CS_2 , do cancelamento da refração e da absorção não linear devido a mecanismos de competição entre as susceptibilidades não lineares da nanopartícula de prata e do próprio CS_2 .

Abstract

The nonlinear response of special glasses and nanostructured systems, such as colloid and glass-ceramic containing nanoparticles, was studied. The motivation for this research is the large potential of the studied materials for Photonics. For example, glass materials that present large nonlinearity, ultrafast response and that can be used in the integrated optics, constitute a class of materials of high technological interest being possible candidates for all-optical switch application. On the other hand, the properties of nanostructured materials can be controlled via selected parameters, such as the size and the volumetric fraction of nanoparticles. This control allows their use in different areas of Nanophotonics. Considering this, we performed a systematic study of nonlinear optical properties of antimony based glasses and tungstate-fluorophosphate glasses and two types of composites: a glass-ceramic with NaNbO_3 nanocrystals and colloidal systems with silver nanoparticles. The behavior of the nonlinear refraction and nonlinear absorption was studied as a function of the laser's pulse width, the laser's wavelengths, the glass compositions and the nanoparticles concentration. Techniques such as pump-and-probe, Kerr gate, Z-scan and optical limiting were used. The dependence of nonlinear response as a function of the materials' intrinsic parameters was understood from basic principles related to the electromagnetic behavior of the systems. Appropriate theoretical models were applied to understand the experimental results. The main contributions of this work are:

- the nonlinear characterization of tungstate-fluorophosphate and antimony based glasses for applications as optical limiters and ultrafast all optical switch, respectively;
- the detailed study of the nonlinear response of a glass ceramic containing sodium niobate nanocrystals as a function of the volumetric fraction of nanocrystals;
- the identification of high order contributions to the nonlinear susceptibility of an aqueous solution containing silver nanoparticles;
- the observation of the nonlinear refraction and nonlinear absorption cancellations, in a colloid consisting of silver nanoparticles in CS_2 , due to a competing mechanism among the silver nanoparticles and the CS_2 nonlinear susceptibilities.

Introdução

Materiais vítreos com alta não linearidade, que possuam uma rápida resposta não linear e que sejam “fibráveis” ou que possam vir a serem usados na óptica integrada, constituem uma classe de materiais de alto interesse tecnológico como possíveis candidatos ao chaveamento óptico. Estas chaves são a base da tecnologia digital de comunicação utilizada nos dias atuais. Assim, estudar materiais com estas características, considerando um mundo que demanda por sistemas cada vez mais rápidos, é uma necessidade sempre presente e urgente. Por outro lado, o estudo de materiais que apresentam grande absorção não linear é de interesse devido à possibilidade de sua utilização em limitadores ópticos.

Recentemente, materiais nanoestruturados têm surgido e existe um grande interesse no estudo da resposta não linear destes novos sistemas. A capacidade adquirida por vários laboratórios permite, atualmente, o estudo e a manipulação de sistemas com dimensões nanométricas. Neste novo quadro, as atividades de pesquisa têm assumido uma importância crescente, devido ao grande potencial de aplicabilidade destes compostos na Medicina, na Indústria, nas Telecomunicações e em outras áreas. Este grande potencial tecnológico advém do fato que as propriedades macroscópicas destes sistemas podem ser controladas e, em alguns casos, são completamente diferentes daquelas encontradas em seus constituintes originais. Do ponto de vista da ciência básica, sistemas nano-estruturados podem ter seu comportamento entendido considerando-se excitações elementares, confinamento quântico, confinamento dielétrico e uma rica variedade de interações entre partículas; e entre as partículas e o meio em que elas estão inseridas. No contexto da Óptica, o estudo destes materiais tem se intensificado, não só devido ao interesse nos processos físicos básicos relacionados com a interação da radiação com a matéria, como também em função do potencial de aplicação que eles apresentam. Em particular, as técnicas da Óptica Não Linear têm permitido o estudo de vários sistemas nano-estruturados e, a partir destes estudos, existem atualmente propostas de aproveitamento destes novos materiais na Fotônica.

Desta maneira, tendo em vista os fatos descritos acima, esta Tese teve como objetivo o estudo das propriedades ópticas não lineares de: (i) dois tipos de vidros especiais, baseados em matrizes com óxidos de metais pesados (um contendo WO_3 e o outro Sb_2O_3); (ii) dois tipos de

nanocompósitos, uma vitrocerâmica com nanocristais de niobato de sódio (NaNbO_3) e sistemas coloidais com nanopartículas de prata.

Quanto à ordem de apresentação, a Tese foi dividida da seguinte forma:

- No capítulo 1, por razões didáticas, fazemos uma pequena apresentação de alguns conceitos da óptica não linear, bem como definimos o padrão adotado nas relações entre as quantidades não lineares estudadas. Esta preocupação existiu porque, por razões históricas relacionadas ao desenvolvimento da óptica não linear, diferentes notações e definições são encontradas na literatura para um mesmo parâmetro não linear. Também por razões históricas, o sistema Gaussiano de unidades é o mais utilizado, por isso o adotamos em nossas relações, apesar dos valores finais dos parâmetros não lineares se encontrarem em outros sistemas de unidades. Neste capítulo, também apresentamos uma discussão das técnicas não lineares utilizadas.

- Nos capítulos 2 e 3, é mostrado um estudo sistemático da resposta não linear de nossas amostras vítreas, onde o sinal e a amplitude da refração e da absorção não linear, bem como seu comportamento dinâmico, foram investigados. Em particular, no capítulo 2 tratamos sobre os vidros antimonetos e os vidros tungstato-fluorofosfatos, enquanto no capítulo 3 estudamos uma vitrocerâmica contendo nanocristais de niobato de sódio. Diversas técnicas não lineares foram utilizadas para esta caracterização. Ao final, os resultados foram modelados teoricamente e os materiais foram avaliados quanto a sua aplicabilidade na fotônica. No caso dos vidros com metais pesados, capítulo 2, a dependência da não linearidade foi interpretada em função da polarizabilidade e hiperpolarizabilidades dos constituintes originais, e de suas concentrações finais na matriz vítrea. Por outro lado, no capítulo 3, a resposta não linear da vitrocerâmica foi tratada em termos de uma teoria de campo médio, onde a fração volumétrica das nanopartículas e as constantes dielétricas da matriz hospedeira e dos cristalitos foram levados em consideração. As amostras usadas foram preparadas por outros grupos de pesquisa com quem interagimos. As vitrocerâmicas foram preparadas no laboratório de A. A. Lipovskii, na Rússia, e os vidros de metais pesados no laboratório de Y. Messaddeq, em Araraquara - SP.

- No capítulo 4, dois experimentos envolvendo sistemas coloidais com nanopartículas de prata foram relatados. No primeiro deles, usando o dissulfeto de carbono (CS_2) como solvente, foi observado o cancelamento da refração e da absorção não linear. Os resultados foram entendidos através de um mecanismo de competição entre as não linearidades da nanopartícula e do CS_2 . Para este experimento, partículas de prata preparadas na Universidade Federal do Paraná foram utilizadas. No segundo, contribuições não lineares de alta ordem foram observadas num sistema aquoso com nanopartículas de prata. A origem desta alta não linearidade foi interpretada como sendo devida a uma combinação entre o efeito de campo local e a não linearidade intrínseca da nanopartícula. Um efeito competitivo foi identificado entre os termos de terceira e de quinta ordem, da não linearidade intrínseca da nanopartícula. Diferentemente das outras amostras, neste último caso, os colóides com partículas de prata foram preparados por nós mesmos, na própria Universidade Federal de Pernambuco.

Ao final, apresentamos as nossas conclusões e discutimos as perspectivas de trabalhos futuros. Informações e discussões complementares foram introduzidas no apêndice desta Tese.

Capítulo 1

Conceitos e técnicas experimentais da espectroscopia não linear

1.1. Conceitos introdutórios de óptica não linear

1.1.1. Discussão preliminar

Quando um campo elétrico é aplicado a um meio dielétrico uma polarização elétrica é induzida. Do ponto de vista microscópico, a origem desta polarização está relacionada à existência de partículas carregadas, que são os prótons dos núcleos atômicos e os elétrons. Assim, ao se aplicar um campo elétrico, as cargas positivas tendem a se mover na direção do campo, enquanto as cargas negativas movem-se na direção oposta. Para campos harmônicos no regime óptico (frequências $\sim 10^{13}$ - 10^{17} Hz), a contribuição deste deslocamento de cargas é principalmente do tipo dipolar elétrico, de maneira que a polarização elétrica é definida como a média do momento dipolar elétrico induzido por unidade de volume.

Desta maneira, o “coração” da formulação convencional da óptica não linear é a relação constitutiva entre a polarização, \vec{P} , e o campo elétrico externo, \vec{E} . Neste contexto, as descrições mais usuais são em termos das susceptibilidades ou em termos das funções respostas no domínio do tempo. Ambos tratamentos são similares, descrevendo a resposta dielétrica do meio em função de uma série de potência do campo elétrico externo. O fator determinante na escolha do tratamento a ser empregado acaba sendo o tipo de experimento e a natureza da fonte de luz. Por exemplo, em situações onde a fonte luminosa são lasers com uma estreita largura espectral é mais indicada a descrição em termos das susceptibilidades. Por outro lado, quando se deseja estudar a dinâmica da não linearidade, o que implica no uso de lasers com pulsos ultra-curtos, a formulação em termos das funções respostas é mais apropriada.

1.1.2. Os tensores susceptibilidades (domínio espectral) [Bl65]

No regime de baixa intensidades, a relação linear $P_i(\mathbf{w}) = c_{ij}^{(1)}(-\mathbf{w}; \mathbf{w}) E_j(\mathbf{w})$ é uma excelente aproximação, onde $c_{ij}^{(1)}(\mathbf{w}; \mathbf{w})$ é o tensor susceptibilidade e os sub-índices representam os eixos do sistema de coordenadas cartesianas. Todavia, à medida que a

intensidade de luz aumenta, esta aproximação linear deixa de ser válida. Uma maneira natural para descrevermos esta nova situação seria adicionarmos à polarização termos proporcionais a potências do campo elétrico externo, de forma que pudéssemos escrever:

$$P_i \propto \mathbf{c}_{ij}^{(1)} E_j + \mathbf{c}_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \mathbf{c}_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \quad , \quad (1.1)$$

onde $\mathbf{c}^{(1)}$ é a susceptibilidade linear descrita anteriormente, $\mathbf{c}^{(2)}$ é a susceptibilidade não linear de segunda ordem, e os demais $\mathbf{c}^{(n)}$ são os respectivos tensores não lineares de n -ésima ordem.

Deste modo, se o campo elétrico externo é composto por mais de uma componente harmônica, é fácil perceber que a polarização não linear irá conter vários termos oscilando com várias combinações de frequências. Por exemplo, se o campo total é dado por duas ondas oscilando nas frequências \mathbf{w}_1 e \mathbf{w}_2 , a segunda polarização não linear terá componentes oscilando com $2\mathbf{w}_1$, $2\mathbf{w}_2$, $\mathbf{w}_1 + \mathbf{w}_2$, $\mathbf{w}_1 - \mathbf{w}_2$ e termos dc (frequência zero). Similarmente, com três campos oscilantes (\mathbf{w}_1 , \mathbf{w}_2 e \mathbf{w}_3), a polarização de terceira ordem terá componentes em $3\mathbf{w}_1$, $3\mathbf{w}_2$, $3\mathbf{w}_3$, $\mathbf{w}_1 + \mathbf{w}_2 + \mathbf{w}_3$, $\mathbf{w}_1 - \mathbf{w}_2 + \mathbf{w}_3$, etc. Então, para cada processo destes existirá uma particular susceptibilidade, que o descreverá e que estará relacionada à eficiência do respectivo mecanismo óptico não linear. No caso do processo de terceira ordem que descreve a soma de frequências $\mathbf{w}_4 = \mathbf{w}_1 - \mathbf{w}_2 + \mathbf{w}_3$, por exemplo, representaremos a polarização não linear associada por:

$$P_i^{(3)}(\mathbf{w}_4) = K \left[\mathbf{c}_{ijkl}^{(3)}(\mathbf{w}_4; \mathbf{w}_1, -\mathbf{w}_2, \mathbf{w}_3) E_j(\mathbf{w}_1) E_k^*(\mathbf{w}_2) E_l(\mathbf{w}_3) \right] \quad , \quad (1.2)$$

onde K é um fator numérico relacionado à degenerescência dos campos.

Através deste formalismo das susceptibilidades, é possível tratar uma grande variedade de fenômenos não lineares, tais como: a absorção não linear, geração de harmônicos, retificação óptica, efeito Kerr, efeito Pockels, misturas de ondas, espalhamento Raman, espalhamento Brillouin, amplificação paramétrica, entre outros. Para cada efeito não linear existe, então, um termo da susceptibilidade não linear que é responsável. Por outro lado, considerando a natureza

do processo não linear, é possível, através de tratamento quântico ou semiclássico, determinar a dependência dos elementos da susceptibilidade com quantidades fundamentais do sistema. Argumentos de simetria também são usados para a determinação de relações entre diferentes componentes do tensor susceptibilidade, bem como, para a identificação de elementos nulos deste tensor.

1.1.3. Função resposta no domínio do tempo [Bu90]

Da mesma forma que na formulação das susceptibilidades, descreveremos a polarização total do meio como uma série de potências do campo elétrico, onde, convenientemente escreveremos esta dependência como:

$$\vec{P}(t) = \vec{P}^{(0)}(t) + \vec{P}^{(1)}(t) + \vec{P}^{(2)}(t) + \dots + \vec{P}^{(n)}(t) + \dots \quad , \quad (1.3)$$

em que $\vec{P}^{(0)}(t)$ é uma polarização estática, $\vec{P}^{(1)}(t)$ é linear no campo, $\vec{P}^{(2)}(t)$ é quadrática, e assim por diante. Deste modo, desde que $\vec{P}^{(1)}(t)$ é linear com o campo elétrico externo, \vec{E} , poderemos de uma maneira geral, escrever que:

$$P_i^{(1)}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} R_{ij}^{(1)}(t - \mathbf{t}) E_j(\mathbf{t}) d\mathbf{t} \quad , \quad (1.4)$$

onde o tensor de segunda ordem $R_{ij}^{(1)}(t - \mathbf{t})$ é a função resposta linear do material.

Entretanto, escrevendo o campo elétrico $\vec{E}(t)$, em termos de sua transformada de Fourier, $\vec{E}(\mathbf{w})$, tal que:

$$E_j(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} E_j(\mathbf{w}) e^{-i\mathbf{w}t} d\mathbf{w} \quad , \quad (1.5)$$

e, em seguida, substituindo esta identidade na expressão (1.4), obtemos:

$$P_i^{(1)}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{c}_{ij}^{(1)}(\mathbf{w}; \mathbf{w}) E_j(\mathbf{w}) e^{-i\mathbf{w}t} d\mathbf{w} , \quad (1.6)$$

com

$$\mathbf{c}_{ij}^{(1)}(\mathbf{w}; \mathbf{w}) = \int_{-\infty}^{+\infty} R_{ij}^{(1)}(\mathbf{t}) e^{i\mathbf{w}t} d\mathbf{t} , \quad (1.7)$$

ou seja, a função resposta linear está relacionada à susceptibilidade linear descrita na seção 2.1.1, através de uma transformada de Fourier (1.7).

Para os termos não lineares as expressões são similares à relação (1.4). Por exemplo, para a polarização não linear de segunda ordem, relativo ao processo $\mathbf{w}_3 = \mathbf{w}_1 + \mathbf{w}_2$, teremos:

$$P_i^{(2)}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} R_{ijk}^{(2)}(t - \mathbf{t}_1, t - \mathbf{t}_2) E_j(\mathbf{t}_1) E_k(\mathbf{t}_2) d\mathbf{t}_2 d\mathbf{t}_1 , \quad (1.8)$$

onde, novamente, ao usarmos (1.5) podemos reescrever (1.8) como

$$P_i^{(2)}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{c}_{ijk}^{(2)}(\mathbf{w}_3; \mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2) E_j(\mathbf{w}_1) E_k(\mathbf{w}_2) \exp(-i\mathbf{w}_3 t) d\mathbf{w}_2 d\mathbf{w}_1 , \quad (1.9)$$

com

$$\mathbf{c}_{ijk}^{(2)}(\mathbf{w}_3; \mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} R_{ijk}^{(2)}(\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2) \exp[i(\mathbf{w}_1 \mathbf{t}_1 + \mathbf{w}_2 \mathbf{t}_2)] d\mathbf{t}_2 d\mathbf{t}_1 . \quad (1.10)$$

Vemos, portanto, que a relação entre as grandezas do formalismo das susceptibilidades e das funções respostas se dá por meio de transformadas de Fourier o que, de fato, mostra a similaridade entre os tratamentos.

1.1.4. Não linearidade refrativa e absorpsiva de terceira ordem [Bu90]

Em meios com simetria de inversão, a susceptibilidade de terceira ordem, $\mathbf{c}^{(3)}$, é o primeiro termo da polarização não linear que é diferente de zero. Entre os processos não lineares associados a esta susceptibilidade, encontram-se a refração não linear e a absorção não linear. Mecanismos de diferentes naturezas podem contribuir para ambos. Por exemplo, a reorientação molecular, a redistribuição de população, a refração térmica e a refração relativa a elétrons ligados são processos que podem participar na determinação da refração não linear. Por sua vez, a absorção não linear pode ter contribuições de processos como a absorção de dois fótons, a absorção de estados excitados e a absorção saturada. Assim, medir o índice de refração não linear, n_2 , e o coeficiente de absorção não linear, \mathbf{a}_2 , implica em investigar estes mecanismos e inferir as propriedades microscópicas de seus constituintes.

Do ponto de vista tecnológico, uma grande variedade de aplicações utilizam a fenomenologia ligada à refração e à absorção não linear. Chaveadores ópticos, portas lógicas ópticas, mecanismos ópticos de proteção (limitadores ópticos) e sistemas de armazenamento e processamento ópticos de informações são alguns exemplos.

Assim sendo, tendo em vista a discussão da seção 1.1.2, a relação entre a susceptibilidade de terceira ordem com o índice de refração não linear, e com o coeficiente de absorção não linear, pode ser obtida partindo-se da expressão da polarização induzida no meio, por um único campo $E(\mathbf{w})$, que é dada por:

$$P(\mathbf{w}) = \mathbf{c}_{11}^{(1)}(\mathbf{w}; \mathbf{w}) E(\mathbf{w}) + \frac{3}{4} \mathbf{c}_{1111}^{(3)}(\mathbf{w}; \mathbf{w}, -\mathbf{w}, \mathbf{w}) |E(\mathbf{w})|^2 E(\mathbf{w}) \quad . \quad (1.11)$$

É importante perceber que foi levado em conta apenas o termo da polarização não linear que oscila na mesma frequência do campo incidente. Desta maneira, supondo (1.11), é imediato verificar que a constante dielétrica total será dada por:

$$\mathbf{e}(\mathbf{w}) = 1 + 4\mathbf{p} \left[\mathbf{c}_{11}^{(1)}(\mathbf{w}; \mathbf{w}) + \frac{3}{4} \mathbf{c}_{1111}^{(3)}(\mathbf{w}; \mathbf{w}, -\mathbf{w}, \mathbf{w}) |E|^2 \right] , \quad (1.12)$$

onde, considerando $\mathbf{e} = [n + i\mathbf{a}c/2\mathbf{w}]^2$, $n = n_0 + \frac{n_2}{2}|E|^2$ e $\mathbf{a} = \mathbf{a}_0 + \frac{\mathbf{a}_2}{2}|E|^2$, é fácil mostrar que as relações procuradas são dadas por:

$$n_2 = \frac{3\mathbf{p}}{n_0} \operatorname{Re} \left[\mathbf{c}_{1111}^{(3)}(\mathbf{w}; \mathbf{w}, -\mathbf{w}, \mathbf{w}) \right] , \quad (1.13)$$

$$\mathbf{a}_2 = \frac{6\mathbf{p}\mathbf{w}}{n_0 c} \operatorname{Im} \left[\mathbf{c}_{1111}^{(3)}(\mathbf{w}; \mathbf{w}, -\mathbf{w}, \mathbf{w}) \right] . \quad (1.14)$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo.

Uma vez que $I \propto |E|^2$, outra maneira de se definir os coeficientes não lineares, n_2 e \mathbf{a}_2 , é escrever:

$$n = n_0 + n_2 I , \quad (1.15)$$

e

$$\mathbf{a} = \mathbf{a}_0 + \mathbf{a}_2 I , \quad (1.16)$$

neste caso, as relações entre a susceptibilidade de terceira ordem com os coeficientes não lineares vão ser um pouco diferentes das expressões (1.13) e (1.14), ver por exemplo [Bu90].

1.2. Técnicas de espectroscopia não linear

1.2.1. Introdução

O desenvolvimento e o uso adequado de técnicas experimentais, de uma maneira geral, constituem ferramentas fundamentais na Física. Através delas é possível obter informações sobre a estrutura da matéria, testar e aprimorar modelos teóricos, caracterizar materiais e selecionar os mais interessantes para aplicações específicas. No domínio da óptica não linear, existem diversos experimentos a partir dos quais é possível determinar não linearidades ópticas nos mais variados meios (cristais, vidros, filmes, interfaces, soluções, etc). A escolha de um dado tipo de experimento depende da propriedade específica que se quer medir.

Entre as técnicas mais usadas para medir coeficientes não lineares de terceira ordem, podemos destacar: os métodos interferométricos; o chaveamento Kerr; as misturas de quatro ondas em suas mais diversas configurações; a varredura Z; as medidas de limitação óptica; as experiências de deflexões ópticas; a técnica de excitação e prova; a geração de terceiro harmônico; entre outras [Su96], [Sh84].

Nesta tese, as técnicas utilizadas foram a varredura Z, o chaveamento Kerr (numa configuração do tipo excitação e prova) e a limitação óptica. A escolha destas técnicas foi determinada levando-se em consideração as qualidades individuais de cada uma, e a complementaridade de seus resultados experimentais. Nas configurações utilizadas, por exemplo, a limitação óptica nos permite inferir sobre a amplitude e sinal da absorção não linear, enquanto que o chaveamento Kerr nos fornece informação sobre a amplitude da refração não linear e sua dinâmica temporal. Por sua vez, com a técnica de varredura Z é possível medir simultaneamente o sinal e a amplitude da refração e da absorção não linear, contudo, por esta técnica, não é comum obter-se informações sobre a resposta dinâmica. Nas próximas subseções, estas técnicas serão discutidas em mais detalhes.

1.2.2. Varredura Z

Ao se propagar por um meio não linear, um feixe óptico com perfil espacial Gaussiano modifica de forma não homogênea o índice de refração do material, devido à (1.15). Ou seja, as regiões do material atingidas pela parte mais intensa do feixe Gaussiano (centro do feixe) sofrem uma maior variação no índice de refração em relação às regiões mais periféricas. Esta variação espacial do índice de refração faz o meio comportar-se como uma lente convergente, se $n_2 > 0$, ou divergente, se $n_2 < 0$.

A varredura Z é uma técnica da espectroscopia não linear que, basicamente, explora este efeito da auto-focalização ou auto-desfocalização de um feixe luminoso intenso, propagando-se em um meio não linear [Ba90]. Conceitualmente muito simples, ela consiste em focalizarmos um feixe laser e transladarmos nossa amostra nas vizinhanças do plano focal da lente e ao longo da direção de propagação da luz (direção Z). Por convenção, valores negativos de Z correspondem às posições entre a lente focalizadora e seu plano focal.

Ao mesmo tempo em que a amostra é transladada, a transmitância da luz, por uma íris situada na região do campo distante, é monitorada por um fotodetector. O raio de abertura da íris, r_a , relaciona-se à transmitância, S , através da expressão: $S = 1 - \exp(-2 r_a^2 / w_a^2)$, onde w_a denota a cintura do feixe na posição da íris no regime de baixas potências. Devido à geometria desta técnica, transladar a amostra ao longo do eixo Z, efetivamente, significa fazer uma varredura na intensidade luminosa que irradia uma determinada região da amostra. Assim, observar modificações na transmitância em função da posição da amostra, significa observar alterações em função da intensidade, onde o mapeamento entre estas quantidades (posição e intensidade) pode ser feito, por exemplo, considerando a propagação linear de feixes Gaussianos.

Deste modo, dois tipos de medidas são usualmente feitos neste tipo de experimento, uma utilizando-se a fenda totalmente aberta ($S = 1$) e a outra utilizando-se a fenda parcialmente fechada ($S < 1$). Na configuração de fenda aberta, uma vez que todo o feixe é transmitido pela íris, o que é analisado é a variação total na transmitância do feixe pela amostra, em função da intensidade, ou seja: em função da posição. Assim, usando esta configuração, estaremos aptos

para investigar o coeficiente de absorção não linear, \mathbf{a}_2 , que estará relacionado à variação total na transmitância normalizada, \mathbf{DT} , por [Ba90]:

$$\Delta T = (2)^{-3/2} L_{eff} \mathbf{a}_2 I_0 \quad , \quad (1.17)$$

onde $L_{eff} = [1 - \exp(-\mathbf{a}_o L)] / \mathbf{a}_o$, L é a espessura da amostra e I_0 é a intensidade de pico no foco. Por sua vez, na configuração de fenda fechada, o efeito de auto-focalização, ou auto-desfocalização, irá alterar a transmitância do feixe pela abertura da íris. Lembrando que este efeito não linear refrativo é relacionado a uma refração dependente de intensidade e, portanto, será acentuado próximo ao foco. Neste caso, supondo que $S \ll 1$, a variação da transmissão pela fenda, \mathbf{DT}_{pv} , é dada por [Ba90]:

$$\Delta T_{p,v} \cong 0,406 \left(n_2 I_0 k L_{eff} \right) \quad , \quad (1.18)$$

onde $k = 2\mathbf{p} / \mathbf{l}$. Na figura 1.1, temos curvas típicas obtidas para $S = 0,002$ e $S = 1$, onde o índice de refração não linear, n_2 , e o coeficiente de absorção não linear, \mathbf{a}_2 , são positivos. No caso de n_2 ou \mathbf{a}_2 negativo, a respectiva curva terá a(s) concavidade(s) invertida(s). As linhas sólidas representam um ajuste numérico feito a partir do tratamento teórico [Ba90].

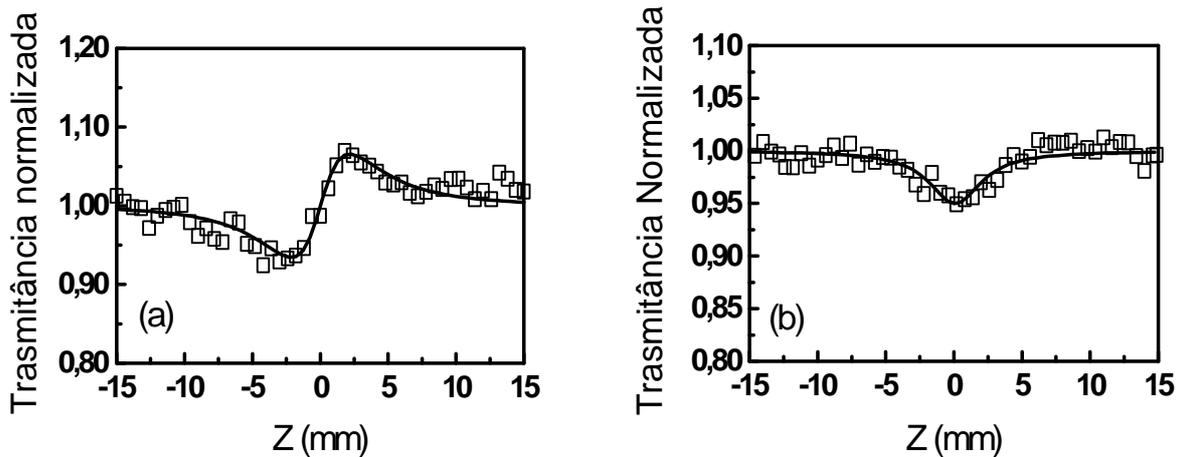


Figura 1.1: Curvas experimentais típicas para a varredura Z: (a) configuração íris fechada; (b) configuração íris aberta. Resultados obtidos para uma das amostras da vitrocerâmica com nanocristais de niobato de sódio.

Para implementarmos a varredura Z, usamos uma lente de distância focal de 10 cm, uma base transladora controlada por computador e como fonte de luz um laser de Nd:YAG operando pulsado a 1064 nm e 532 nm com pulsos de 100 ps. Para eliminarmos efeitos térmicos foi usado um seletor de pulso que trabalha a uma baixa taxa de repetição (~10-100 Hz). Detectores lentos e um integrador do tipo “boxcar” foram usados no processamento do sinal. Para melhorar a relação sinal-ruído dos nossos dados experimentais, foi usado um canal de referência [Ma91]. Na figura 1.2, encontra-se a representação esquemática desta montagem experimental da varredura Z.

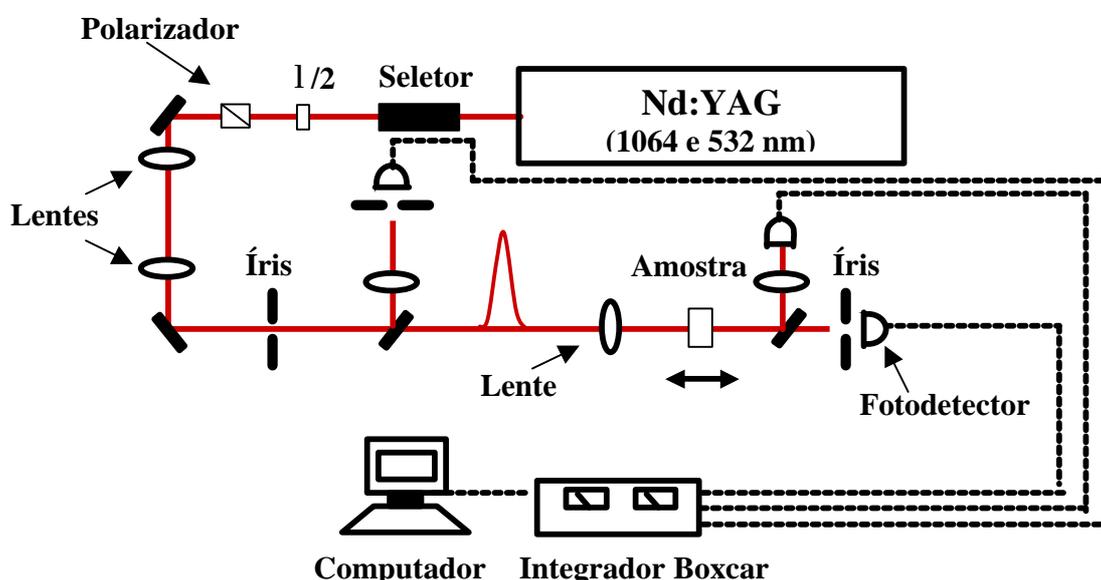


Figura 1.2: Diagrama do experimento de varredura Z

1.2.3. Chave Kerr

A amplitude e a dinâmica temporal da não linearidade das amostras foram estudadas usando um arranjo convencional de chave Kerr [Sh84], onde a fonte de luz utilizada foi um laser de Ti:Safira operando em 800 nm pulsado a uma taxa de 82 MHz com pulsos de 100 fs. Deste modo, o feixe luminoso foi dividido em dois, a uma razão de intensidades de 1:10, onde a polarização do feixe forte (feixe de excitação) foi fixada a 45° em relação à polarização do feixe

fraco (feixe de prova). Ambos os feixes foram focalizados por uma lente com 10 cm de distância focal, e a superposição temporal dos feixes era ajustada por uma linha de atraso controlada por computador. A amostra era posicionada no foco da lente e, após este ponto, era introduzido um polarizador, no feixe fraco, que selecionava o estado de polarização perpendicular à polarização original do feixe de prova. Quando os dois feixes encontravam-se sobrepostos temporalmente, o feixe de prova sofria uma rotação em sua polarização, devido à birrefringência induzida pelo feixe de excitação. Nesta situação, uma fração do feixe fraco é transmitida pelo polarizador cruzado. Este sinal é, então, registrado usando-se um fotodetector e um amplificador “lock-in”. Intensidades da ordem de $2,0 \text{ GW/cm}^2$ foram usadas nestes experimentos. Na figura 1.3, representamos esquematicamente a montagem experimental utilizada.

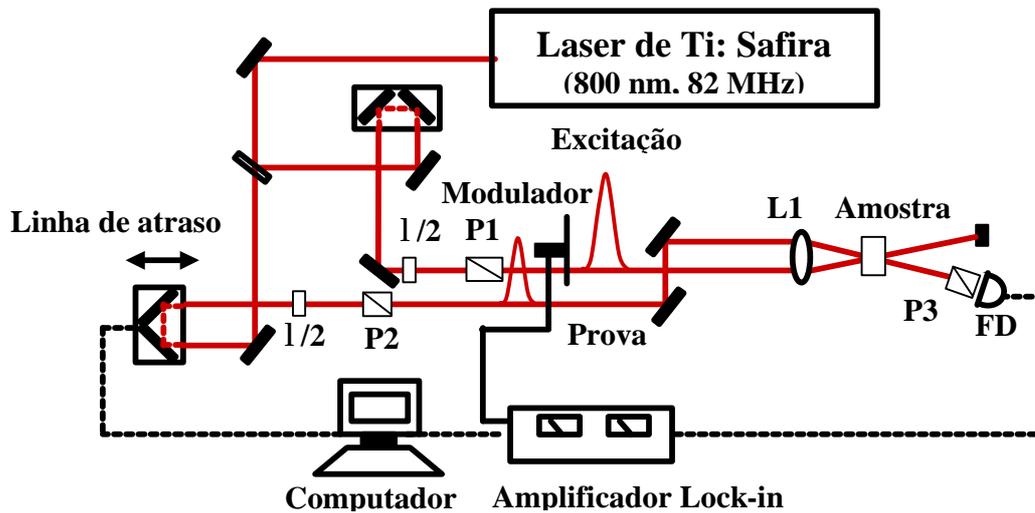


Figura 1.3: Diagrama do experimento de Chaveamento Kerr

Considerando um resultado usual de chaveamento Kerr, no caso do regime estacionário e com os feixes superpostos temporalmente, a intensidade do sinal transmitido pelo polarizador P3, I_{trans} , é dada por:

$$I_{trans} \cong I_{prova} \left(\frac{kL}{2} \right)^2 n_2^2 I_{exc}^2 \quad , \quad (1.19)$$

onde, k é o número de onda, L é a espessura da amostra, I_{exc} é a intensidade do feixe de excitação e I_{prova} é a intensidade do feixe de prova [Sh84]. Ou seja, tipicamente, a dependência da

amplitude do sinal Kerr em função da potência do feixe de excitação é quadrática. Entretanto, em nossos experimentos, a amplitude do sinal Kerr variava linearmente com a potência do feixe forte, o que indicava que estávamos num regime de detecção homodina. Para uma breve discussão a respeito desta detecção homodina, consideremos inicialmente o regime estacionário, o que simplifica a notação, e um sistema de coordenadas espaciais, de tal forma que o feixe forte encontra-se inicialmente polarizado na direção \hat{x} , e o feixe fraco polarizado a 45° em relação à \hat{x} , ou seja:

$$\vec{E}_{exc} = E_{exc} \hat{x} \quad , \quad (1.20)$$

$$\vec{E}_{prova} = \sqrt{2} E_{prova} (\hat{x} + \hat{y})/2 \quad . \quad (1.21)$$

Como o feixe forte é muito mais intenso, é razoável supor que a polarização não linear induzida tenha as seguintes componentes:

$$P_x^{(3)} = \mathbf{c}_{xxxx}^{(3)} |E_{exc}|^2 E_{prova, x} \quad , \quad (1.22)$$

$$P_y^{(3)} = \mathbf{c}_{yxy}^{(3)} |E_{exc}|^2 E_{prova, y} \quad , \quad (1.23)$$

onde $E_{prova, x}$ e $E_{prova, y}$ são as componentes do campo de prova nas direções x e y . Assim, é imediato concluir que a birrefringência induzida, associada a $P^{(3)}$, é caracterizada pelas seguintes variações não lineares no índice de refração:

$$\Delta n_x = \frac{2\mathbf{p}}{n_0} \mathbf{c}_{xxxx}^{(3)} |E_{exc}|^2 \quad , \quad (1.24)$$

$$\Delta n_y = \frac{2\mathbf{p}}{n_0} \mathbf{c}_{yxy}^{(3)} |E_{exc}|^2 \quad , \quad (1.25)$$

o que ocasionará uma diferença de fase entre as duas componentes, $E_{prova, x}$ e $E_{prova, y}$, que será dada por

$$\Delta n_{NL} = \Delta n_x - \Delta n_y = \frac{4\mathbf{p}}{3n_0} \mathbf{c}_{xxxx}^{(3)} |E_{exc}|^2, \quad (1.26)$$

onde foi usado que $\mathbf{c}_{yyxy}^{(3)} = (1/3) \mathbf{c}_{xxxx}^{(3)}$, o que é válido para as contribuições puramente eletrônicas em meios isotrópicos [Bu90].

Assim, ao atravessar uma amostra de espessura L , surge, no campo de prova, uma diferença de fase relativa entre as componentes, tal que:

$$\vec{E}_{prova}(L) = \frac{\sqrt{2}}{2} E_{prova} [\hat{x} + \hat{y} \exp(-i \Delta \mathbf{f}_{NL})], \quad (1.27)$$

com $\Delta \mathbf{f}_{NL} = k L \Delta n_{NL}$.

Neste ponto, vamos abrir um pequeno parêntese em nossa discussão. Vamos considerar que a amostra, eventualmente, possa exibir uma pequena birrefringência local de natureza linear. Fato que seria razoável, uma vez que nossas amostras tratam-se de protótipos. Para quantificar a contribuição desta possível birrefringência, imaginemos uma variação no índice de refração linear, Δn_L , da ordem de $\sim 10^{-5}$. Para uma amostra de 0,1 cm de espessura e um comprimento de onda de excitação de 800nm, este pequeno fator de 10^{-5} pode nos levar a uma diferença de fase de aproximadamente $4,5^\circ$ entre as componentes do campo na saída da amostra. Desta forma, adicionando em (1.27) uma diferença de fase linear, obteremos:

$$\vec{E}_{prova}(L) = \frac{\sqrt{2}}{2} E_{prova} \{ \hat{x} + \hat{y} \exp[-i(\Delta \mathbf{f}_L + \Delta \mathbf{f}_{NL})] \}, \quad (1.28)$$

onde $\Delta \mathbf{f}_L = k L \Delta n_L$.

Supondo que a direção do analisador é $\hat{t} = \hat{x} \sin \mathbf{f} - \hat{y} \cos \mathbf{f}$, a fração do campo de prova transmitido para o detector será dada pelo produto interno $E_{trans} = \vec{E}_{prova}(L) \cdot \hat{t}$, de maneira que a intensidade detectada, $I_{trans} \propto |E_{trans}|^2$, pode ser escrita como:

$$I_{trans} = 2I_{prova} \sin^2[(\Delta f_L + \Delta f_{NL})/2] \quad , \quad (1.28)$$

onde, se $[(\Delta f_L + \Delta f_{NL})/2] \ll 1$ rad, teremos

$$I_{trans} \cong I_{prova} (\Delta f_L^2 + 2\Delta f_L \Delta f_{NL} + \Delta f_{NL}^2)/2 \quad . \quad (1.29)$$

Deste modo, no caso de $\Delta f_L = 0$, I_{trans} assume a solução padrão para um experimento de chaveamento Kerr, ou seja, $I_{trans} \propto I_{prova} I_{exc}^2$. Contudo, se $\Delta f_L \gg \Delta f_{NL}$, o sinal transmitido através do polarizador P3 é dado por:

$$I_{trans} \cong \left[\frac{2}{3} \left(\frac{2p}{I} \right)^2 L^2 \Delta n_L \right] n_2 I_{exc} I_{prova} \quad , \quad (1.30)$$

onde o termo Δf_L^2 foi eliminado de (1.30), porque apenas o feixe de excitação é modulado e o amplificador “Lock-in” não detecta sinais “dc”. Resultados similares a (1.30) podem ser observados em experimentos de chaveamento Kerr com fibras ópticas [Ag01], onde é razoavelmente comum este sistema apresentar uma pequena birrefringência linear. Esta variação na forma de detecção do sinal é conhecida por detecção homodina, onde o sinal Kerr é misturado com uma pequena fração do sinal de um oscilador local. No nosso caso, o oscilador local é uma fração do feixe de prova que vaza pelo polarizador, devido a uma pequena birrefringência da amostra. Na literatura, também é encontrada situação onde este regime de detecção é obtido girando em poucos graus a direção do polarizador P3 [Or92].

Uma maneira de se determinar n_2 a partir de (1.30) é comparar o sinal Kerr das amostras estudadas com o sinal de um material de referência, mantendo-se as mesmas intensidades no feixe de prova e excitação. Desta forma:

$$n_2^a = n_2^r \left(\frac{L^r}{L^a} \right)^2 \frac{\Delta n_L^r \Delta T^a}{\Delta n_L^a \Delta T^r} \quad , \quad (1.31)$$

onde os valores de Δn_L podem ser obtidos a partir da medida de transmitância do feixe de prova, fazendo $\Delta n_{NL} = 0$, ou seja, bloqueando o feixe de excitação.

Todo o tratamento discutido até aqui leva em consideração os dois feixes superpostos, onde foi visto que $I_{trans} \propto I_{prova} \Delta n_{NL}$. De uma maneira geral, quando existe um atraso relativo entre os feixes, \mathbf{t} , o sinal Kerr transmitido através do analisador será dado por:

$$S(\mathbf{t}) \propto \int_{-\infty}^{\infty} I_{prova}(t - \mathbf{t}) \Delta n_{NL}(t) dt \quad , \quad (1.32)$$

com

$$\Delta n_{NL}(t) = n_2^0 \int_{-\infty}^{\infty} I_{exc}(t') R(t - t') dt' \quad , \quad (1.33)$$

onde $R(t - t')$ é a função resposta normalizada e n_2^0 é a amplitude desta função. Assim, levando-se em conta a causalidade e um tempo de resposta característico para o material, \mathbf{t}_0 , é usual escrever a função $R(t - t')$ como:

$$R(t - t') = \mathbf{q}(t - t') \exp[-(t - t')/\mathbf{t}_0] \quad , \quad (1.34)$$

sendo $\mathbf{q}(t - t')$ a função degrau de Heaviside. Todavia, se apenas processos eletrônicos contribuem para dinâmica de resposta, pode-se representar a função $R(t - t')$ por uma delta de Dirac, $\mathbf{d}(t - t')$, o que implica em:

$$S(\mathbf{t}) \propto n_2^0 \int_{-\infty}^{\infty} I_{prova}(t - \mathbf{t}) I_{exc}(t) dt \quad , \quad (1.35)$$

ou seja, para este caso, o sinal Kerr será proporcional a autocorrelação (convolução) entre os feixes de prova e excitação.

Na figura 1.4, encontram-se resultados típicos obtidos pela técnica de chaveamento Kerr, onde são mostradas as situações de um meio com dinâmica de picosegundos, figura 1.4(a), e outro com resposta instantânea, figura 1.4(b).

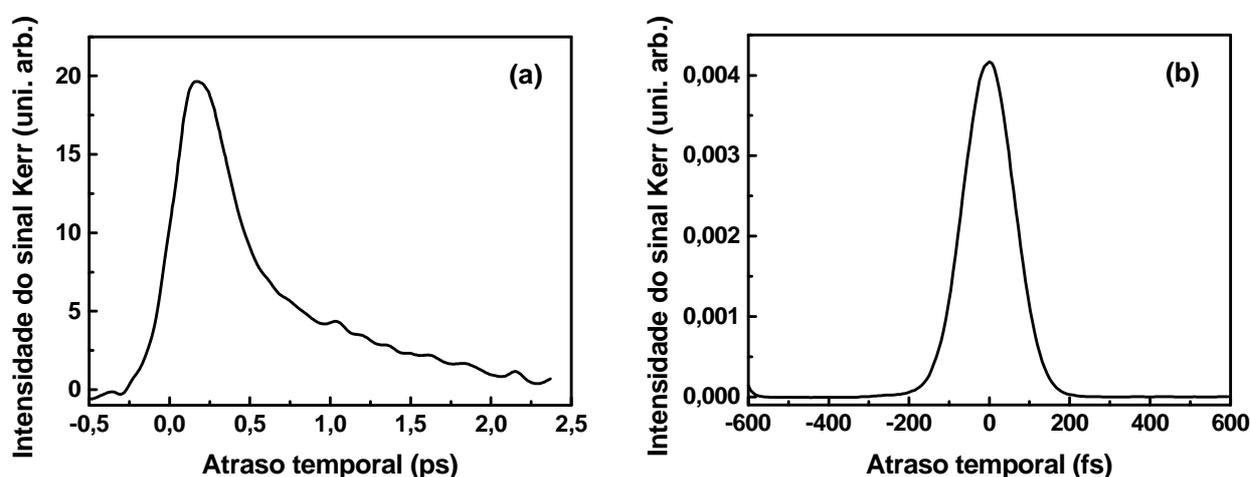


Figura 1.4: (a) Sinal de chaveamento Kerr obtido para o dissulfeto de carbono (CS₂). (b) Sinal de chaveamento Kerr obtido para a sílica.

1.2.4. Limitação óptica

Conforme visto na seção 1.1, a intensa radiação de um laser pode induzir mudanças nas propriedades ópticas do material. No tocante à absorção não linear, sua consequência mais óbvia é a mudança na transmitância do material com o aumento da intensidade ou fluência. Assim, partindo da equação diferencial que descreve as perdas ópticas de um meio, $dI/dz = -\mathbf{a} I$, e considerando (1.16), teremos:

$$\frac{dI}{dz} = -\mathbf{a}_0 I - \mathbf{a}_2 I^2 \quad . \quad (1.36)$$

que, por sua vez, pode ser resolvida integrando-se por partes e cuja solução é dada por

$$I = \frac{I_0(1-R)^2 \exp(-\mathbf{a}_0 L)}{1 + (1-R)I_0 \mathbf{a}_2 L_{eff}} \quad , \quad (1.37)$$

onde R é a refletância correspondente a cada uma das faces da amostra [Su96].

Deste modo, a técnica da espectroscopia não linear apresentada nesta seção tem como principal mérito sua simplicidade, pois consiste em variar a intensidade do laser incidente e monitorar a transmissão pela amostra. Ao final, ajusta-se numericamente os dados experimentais com a expressão (1.37), de onde pode ser extraído a magnitude e o sinal de \mathbf{a}_2 .

A motivação para usarmos esta técnica foi complementar a caracterização não linear das amostras nos experimentos de chaveamento Kerr, a 800nm.

Deste modo, nossa fonte de luz foi o laser de Ti:Safira, pulsado a uma taxa de 82 MHz com pulsos de 100 fs, onde a montagem experimental usada foi parcialmente compartilhada com aquela da figura 1.3. A amostra era posicionada no foco da lente de 10 cm, e o controle da intensidade do feixe incidente era realizado através de um sistema com polarizadores cruzados e uma placa de $I/2$. O sinal óptico era registrado através de um medidor de potência. Intensidades de pico da ordem de $\sim 2 \text{ GW/cm}^2$ foram usados neste experimento.

Capítulo 2

Espectroscopia não linear de vidros especiais

2.1. Vidros tungstatos fluoro-fosfatos

2.1.1. Motivação

A síntese dos vidros tungstatos fluoro-fosfatos (VTFF) foi recentemente objeto de estudos detalhados [Po03b]. Com uma composição a base de fosfato de sódio e óxido de tungstênio, estes vidros possuem uma característica que os tornam interessantes tecnologicamente, eles conseguem incorporar grandes quantidades de metais de transição, alcalinos e óxidos de terras raras sem reduzir sua capacidade de vitrificação. Assim, as propriedades de conversão de frequência dos VTFF dopados com Tm^{3+} foram investigadas [Po03a]. Probabilidades de transição, razões de ramificação e tempos de vida radiativos associados a níveis do Tm^{3+} foram estudados. Medidas de tempo de vida foram analisadas e entendidas considerando-se relaxação radiativa, processos multifonônicos e transferência de energia entre íons Tm^{3+} . Processos de conversão ascendente de energia também foram observados e mecanismos para explicá-los foram propostos [Po03a].

Estudos em VTFF codopados com Tm^{3+} e Nd^{3+} também foram realizados. Como resultado, foram caracterizados processos de transferência de energia entre os íons, permitindo a identificação de parâmetros espectroscópicos úteis no emprego dos VTFF como amplificadores ópticos baseados nas transições eletrônicas do Tm^{3+} [Br03].

Por sua vez, utilizando lasers emitindo em 660nm, no regime de nanosegundos, foi demonstrado que este vidro possui um alto coeficiente de absorção não linear, α_2 , tornado-o bastante atraente como candidato para limitação óptica [Po02]. Foram observados valores de α_2 que dependem da concentração relativa de óxido de tungstênio, WO_3 , e que chegaram a ser da ordem de 11 cm/GW, quando a concentração molar de WO_3 é igual a 50 %. Tal valor é comparável à magnitude do α_2 de alguns semicondutores, por exemplo, como o CdS que possui um $\alpha_2 = 12$ cm/GW.

Mais recentemente, a caracterização estrutural dos VTFF foi feita por espectroscopia XANES (*X-Ray Absorption Near Structure*) nas bordas L_I e L_{III} do tungstênio, e por

espectroscopia Raman [Po03b] [Po05]. A espectroscopia Raman permitiu identificar uma quebra das cadeias lineares de fosfatos com o aumento da concentração de WO_3 . Por outro lado, as investigações por XANES mostraram que os átomos de tungstênio são hexa-coordenados (octaedros WO_6) e que os vidros não contém estruturas tetraédricas WO_4 . Com base ainda nesta mesma espectroscopia, foi identificada a presença de pontes ligantes W-O-W, atribuída à formação de aglomerados de WO_6 , nas amostras com concentração molar de óxido de tungstênio maior que 30%. A formação de ligações P-O-W também foi observada, o que também indica uma modificação dependente dos octaedros WO_6 na matriz vítrea.

O objetivo do presente trabalho foi estudar as propriedades não lineares de terceira ordem dos VTFF no regime de pico e femtosegundos. As técnicas experimentais usadas nestas medidas foram o chaveamento Kerr em 800 nm e a varredura Z em 532 nm e 1064 nm. As amostras apresentaram uma rápida resposta temporal (< 100 fs) e uma não linearidade que aumenta quando a concentração de WO_3 cresce. Os valores de n_2 ($\lambda = 532$ nm) variaram de $0,4 \times 10^{-14}$ cm^2/W a $0,6 \times 10^{-14}$ cm^2/W e os de α_2 ($\lambda = 532$ nm) ficaram entre 0,3 to 0,5 cm/GW , para concentrações de WO_3 variando entre 20 e 50 %. Baseados nos dados de espectroscopia Raman e XANES, encontrados nas referências [Po03b] e [Po05], nós atribuímos o comportamento de $c^{(3)}$ à hiperpolarizabilidade associada às ligações W-O. O modelo BGO foi usado para estimarmos o índice de refração não linear para comprimentos de onda distantes da absorção de um e dois fótons.

2.1.2. Síntese, propriedades lineares ópticas e estruturais

A síntese das amostras do VTFF segue uma rota convencional, tendo como ponto de partida seus constituintes (WO_3 , NaPO_3 e BaF_2) sob a forma de pó, com uma pureza química acima dos 99 %. Numa primeira etapa, o pó dos componentes é misturado na devida proporção e aquecido a uma temperatura de 400 °C por 1h para ser removida água e gases adsorvidos. Então, a mistura é fundida a uma temperatura que pode variar de 850 °C a 1200 °C, a depender da concentração de óxido de tungstênio. Em seguida, o líquido é mantido a 1200 °C por 60 minutos, num processo de homogeneização e refinamento. Por fim, verte-se o material em moldes pré-aquecidos à temperatura de transição vítrea, onde o sistema é resfriado. Posteriormente, uma

etapa de tratamento térmico também foi implementada para minimizar tensões mecânicas resultantes da existência de gradientes de temperatura que ocorrem durante o resfriamento da amostra.

Um conjunto de amostras com diferentes concentrações de WO_3 foi preparado, no laboratório do professor Y. Messaddeq (UNESP - Araraquara), de acordo com a seguinte composição em (mol%): $(80-0,8x) NaPO_3 - (20-0,2x) BaF_2 - x WO_3$, com $x = 20, 30, 40$ e 50 . A temperatura de transição vítrea, T_g , a temperatura de início de cristalização, T_x , e o intervalo de estabilidade térmica, $T_x - T_g$, estão indicados na tabela 2.1. Estas temperaturas características são muito importantes durante o processo de síntese para a obtenção de amostras com boas qualidades. A temperatura onde se inicia a cristalização é chamada de T_x . Por outro lado, a temperatura de transição vítrea, T_g , se refere à temperatura na qual um dado sistema, sob resfriamento, passa gradualmente do estado líquido “super-resfriado” para o estado vítreo. O estado líquido super-resfriado ocorre a temperaturas inferiores a T_x e é caracterizada por uma situação onde a amostra ainda não é estruturalmente um vidro, entretanto os íons já não possuem mobilidade suficiente para a cristalização. Desta maneira, a faixa de temperatura compreendida entre T_x e T_g indica quão estável é um vidro, em outras palavras, quanto maior for a diferença $T_x - T_g$ mais difícil será deste vidro cristalizar. Estas temperaturas são tipicamente determinadas por medidas calorimétricas, pois quando um material sofre mudança estrutural, calor é liberado ou absorvido pelo sistema. Mais detalhes sobre a preparação e a caracterização estrutural das amostras é apresentado em [Po03b] e [Po05]. Amostras com dimensões aproximadas de $15 \times 15 \times 3 \text{ mm}^3$ foram cortadas e polidas para as medidas ópticas.

Amostra	Composição vítrea (mol%)			Temperaturas características (°C)		
	$NaPO_3$	BaF_2	WO_3	T_g	T_x	$T_x - T_g$
NBW20	64	16	20	320	584	264
NBW30	56	14	30	370	> 600	>230
NBW40	48	12	40	418	> 600	>182
NBW50	40	10	50	465	> 600	>135

Tabela 2.1: Composição das amostras e temperatura características dos VTFF. O erro estimado nas medidas de temperatura é $\pm 2^\circ\text{C}$.

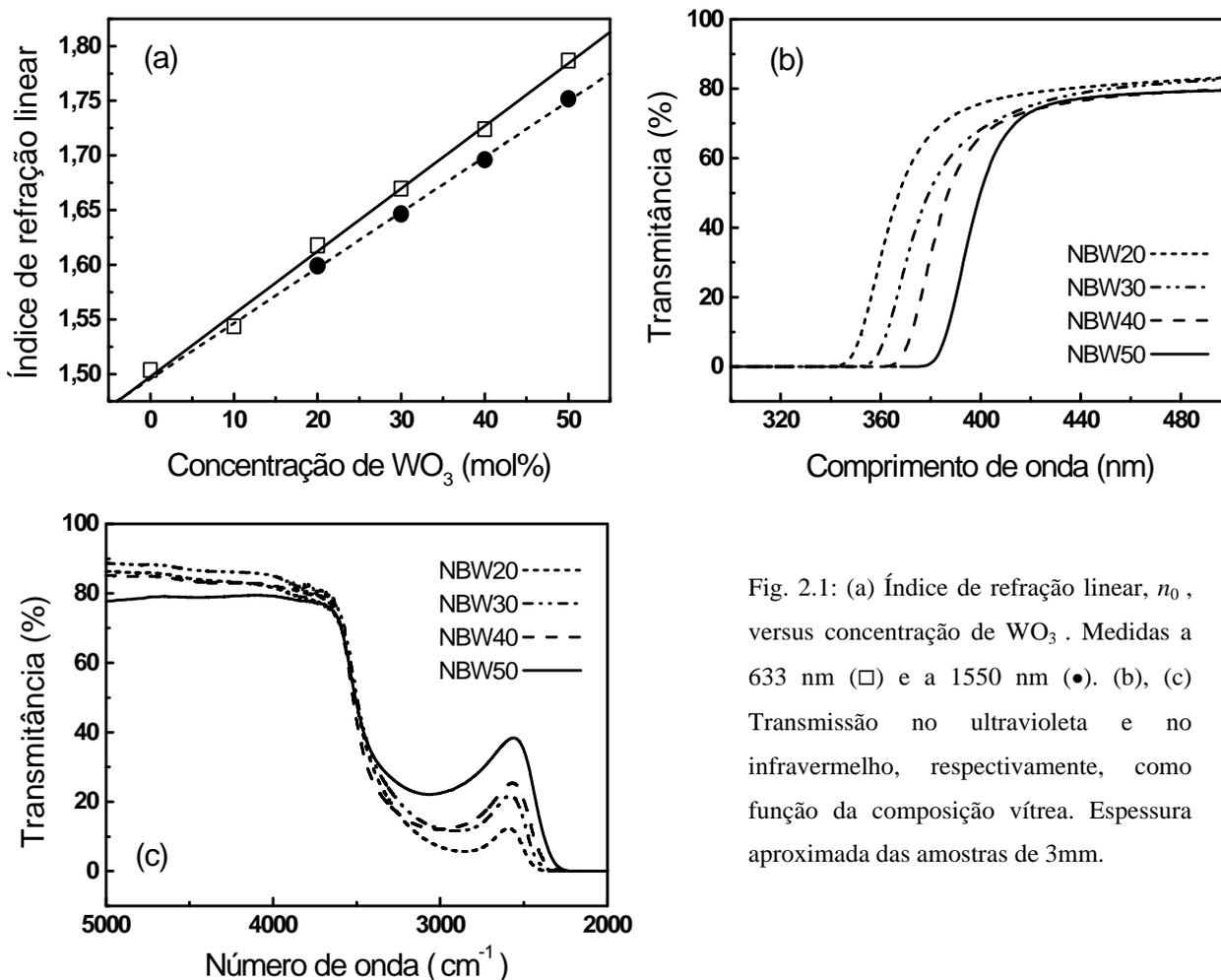


Fig. 2.1: (a) Índice de refração linear, n_0 , versus concentração de WO_3 . Medidas a 633 nm (\square) e a 1550 nm (\bullet). (b), (c) Transmissão no ultravioleta e no infravermelho, respectivamente, como função da composição vítrea. Espessura aproximada das amostras de 3mm.

Medidas de índice de refração linear em 633 nm e 1550 nm foram realizadas usando-se a técnica de acoplamento de luz por prisma, e medidas da transmissão óptica para baixa intensidade foram feitas através de espectrômetros que operam do infravermelho médio ao ultravioleta próximo. A figura 2.1 (a) mostra o índice de refração linear, dos VTFF, medido a 633 nm e 1550 nm, aumentado linearmente quando a concentração do óxido de tungstênio aumenta. Este aumento é esperado devido à alta polarizabilidade dos átomos de tungstênio. As medidas de absorção óptica a baixas intensidades foram registradas de 30000 cm^{-1} no ultravioleta até 3000 cm^{-1} no infravermelho, onde os resultados para as diferentes composições vítreas estão apresentados nas figuras 2.1 (b) e 2.1 (c). A transmissão é limitada pelo “bandgap” óptico para comprimentos de onda curtos, bem como, pode ser observado um deslocamento deste “bandgap” para o vermelho quando a concentração de WO_3 aumenta. No infravermelho, a banda de absorção observada em torno de 2600 cm^{-1} é atribuída a grupos residuais de hidroxilas e à absorção multifonônica das cadeias O-P-O na estrutura polifosfata [Po03b] [Po05].

2.1.3. Propriedades não lineares

A refração e a absorção não linear foram estudadas usando-se a técnica de varredura-Z em 1064 nm e 532 nm. As figuras 2.2(a) - 2.2(d) mostram resultados típicos de varredura-Z em 532nm na configuração fenda fechada. Um caráter auto-focalizador foi observado, assim como, um aumento de n_2 em função do aumento da concentração de WO_3 . Por sua vez, as figuras 2.3(a) - 2.3(d) mostram os resultados para a varredura-Z em 532nm para a configuração de fenda aberta onde, analisando os perfis obtidos, percebe-se também um aumento da absorção não linear com o aumento da concentração de WO_3 .

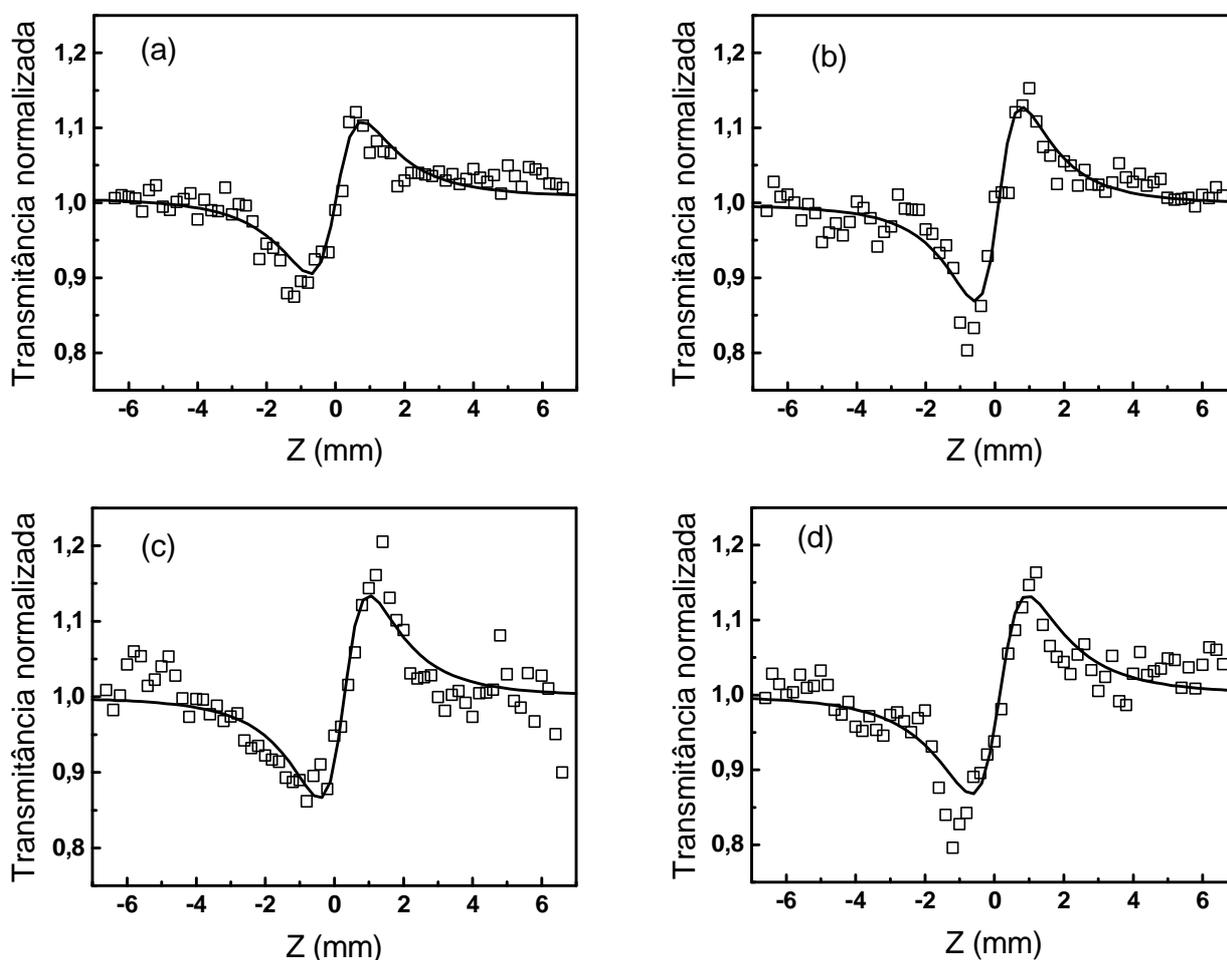


Fig. 2.2: Curvas de varredura-Z em 532 nm na configuração de fenda fechada para várias concentrações de WO_3 (mol %): (a) 20; (b) 30; (c) 40; (d) 50.

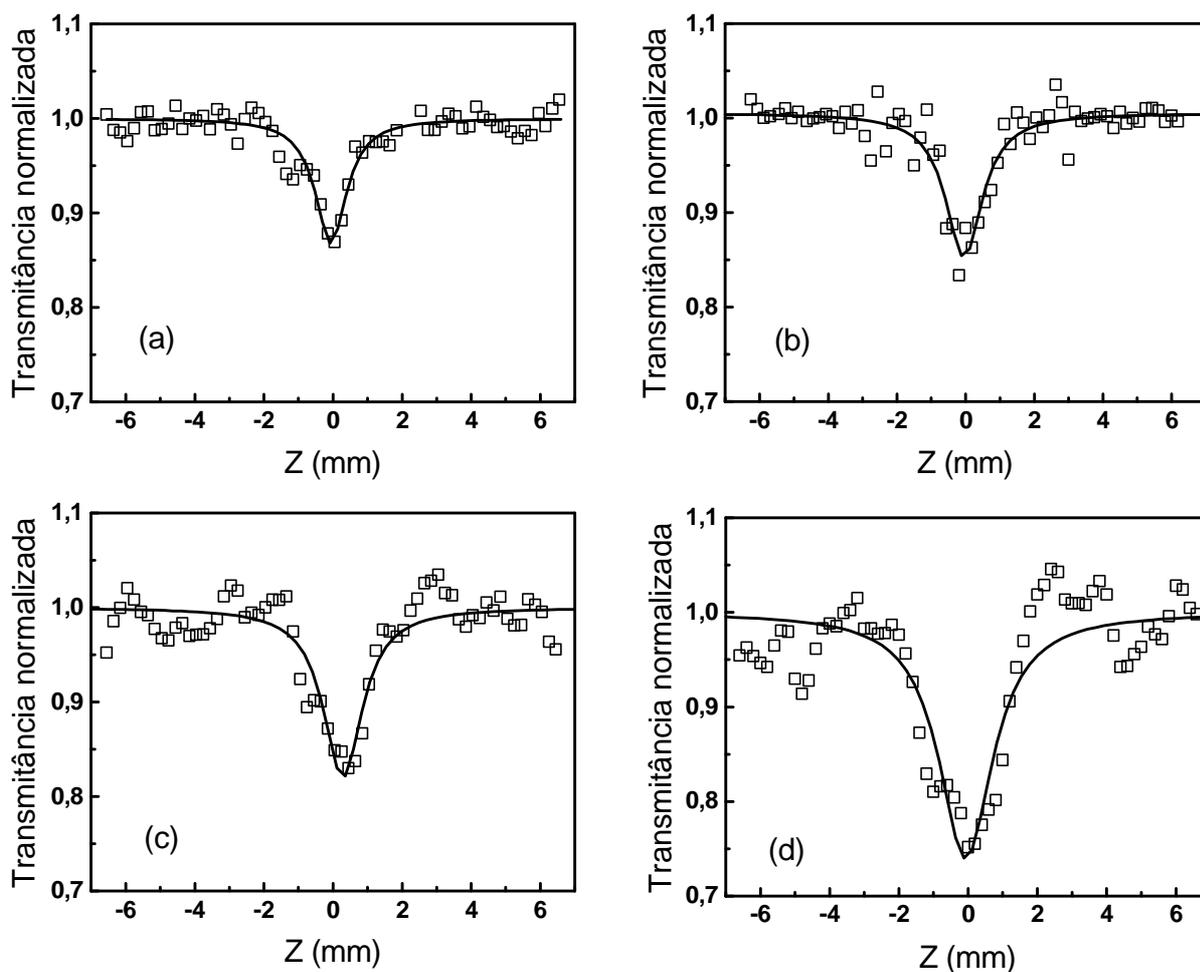


Fig. 2.3: Curvas de varredura-Z em 532 nm na configuração de fenda aberta para várias concentrações de WO_3 (mol %): (a) 20; (b) 30; (c) 40; (d) 50.

Cada ponto experimental, nas figuras 2.2 e 2.3, representa a média de 20 pulsos de laser e quatro varreduras, já as linhas sólidas representam um ajuste numérico obtido usando-se o procedimento da referência [Ba90]. O dissulfeto de carbono (CS_2) foi utilizado como nossa amostra de referência com $n_2 = 3,1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$ [Ba90]. Os valores obtidos para n_2 e a_2 estão indicados na tabela 2.2, com um erro estimado de 20%. As medidas de varredura-Z realizadas em 1064 nm não demonstraram qualquer resposta não linear significativa. Para este comprimento de onda, na amostra contendo 50% de WO_3 , um valor de $n_2 \approx 0,1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$ foi medido baseado no resultado da figura 2.4 (a). Os parâmetros não lineares das outras amostras em 1064 nm não puderam ser inferidos com a sensibilidade disponível. Desta maneira, para as amostras com concentrações molares de $\text{WO}_3 < 50\%$, estimamos valores de n_2 e a_2 menores do que $0,07 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$ e $0,02 \text{ cm}/\text{GW}$, respectivamente.

<i>Amostra</i>	n_2 ($10^{-14} \text{ cm}^2 / \text{W}$)	a_2 (cm / GW)
NBW20	$0,40 \pm 0,08$	$0,30 \pm 0,06$
NBW30	$0,40 \pm 0,08$	$0,40 \pm 0,08$
NBW40	$0,45 \pm 0,09$	$0,45 \pm 0,09$
NBW50	$0,60 \pm 0,11$	$0,50 \pm 0,10$

Tabela 2.2: Parâmetros não lineares determinados pela técnica de Z-Scan em 532nm.

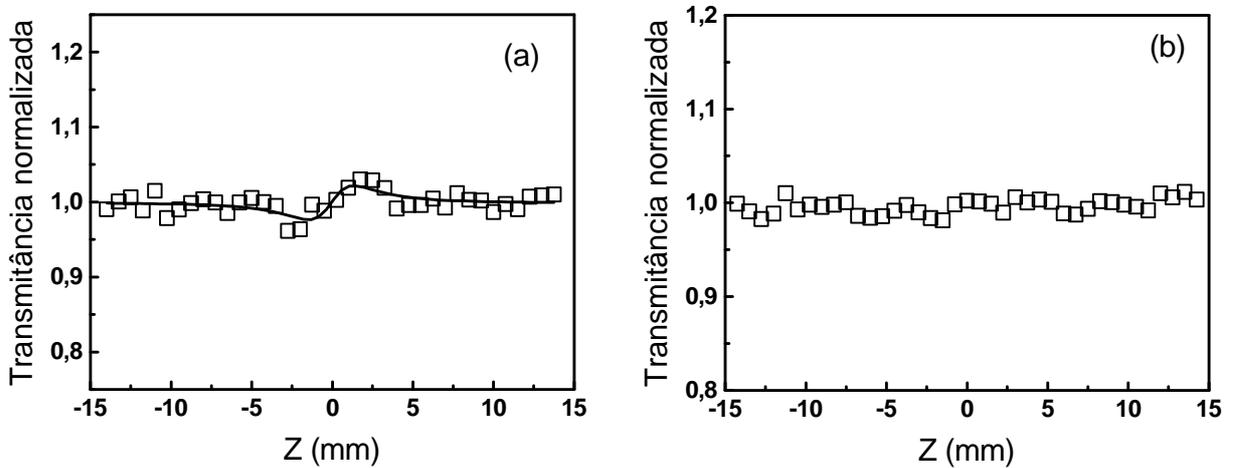


Fig. 2.4: Curvas de varredura-Z em 1064 nm para a amostra NBW50: (a) configuração de fenda fechada, (b) configuração de fenda aberta.

A resposta temporal dos VTFF e os valores de n_2 em 800 nm foram estudados usando um sistema do tipo chave Kerr onde as amostras são excitadas com intensidades da ordem de 2 GW/cm^2 [Sh84]. A dependência do sinal Kerr, $S(t)$, para as amostras com diferentes concentrações de WO_3 é mostrada na figura 2.5(a). Considerando pulsos de formato secante hiperbólica, o sinal de correlação de largura igual a $\approx 160 \text{ fs}$ indica que a amostra tem resposta temporal mais rápida que 100 fs. Isto significa que a não linearidade é principalmente dominada por processos eletrônicos. O sinal Kerr apresenta uma dependência linear com a potência do feixe de excitação, como esperado para o regime de detecção homodina. Não foi observada

variação na transmitância da amostra em função da intensidade do feixe de excitação nos experimentos a 800 nm, implicando num coeficiente de absorção de dois fótons inferior ao nosso limite de detecção ($0,01 \text{ cm} / \text{GW}$), isto porque a energia do fóton está razoavelmente distante do “bandgap” óptico.

A magnitude do n_2 foi obtida por comparação com o índice de refração não linear da sílica fundida, $2,2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 / \text{W}$ [Sa96], que para este experimento serviu como amostra de referência. Os valores do $|n_2|$ para 800 nm estão dispostos na figura 2.5(b) onde a dependência com a concentração de WO_3 é demonstrada. Uma comparação entre os resultados em 532 nm e 800 nm para o n_2 indicam que os valores no visível são aproximadamente 100% maiores, e isto é atribuído à proximidade da energia do fóton de 532 nm em relação ao “bandgap” das amostras. Pela mesma razão, é possível explicar a diferença de comportamento nos experimentos de varredura Z realizados em 532 nm e 1064 nm. Por outro lado, comparando os resultados para a_2 , no regime de picosegundos, com aqueles valores obtidos no regime de nanosegundos [Po02], observamos que a magnitude dos valores obtidos no nosso experimento são uma ordem de grandeza menor. Entretanto, resultados similares já foram observados por outros autores para vários materiais [Bo85] [Ju93]. Este fato normalmente é atribuído à absorção de estados excitados que são mais importantes nos experimentos de nanosegundos.

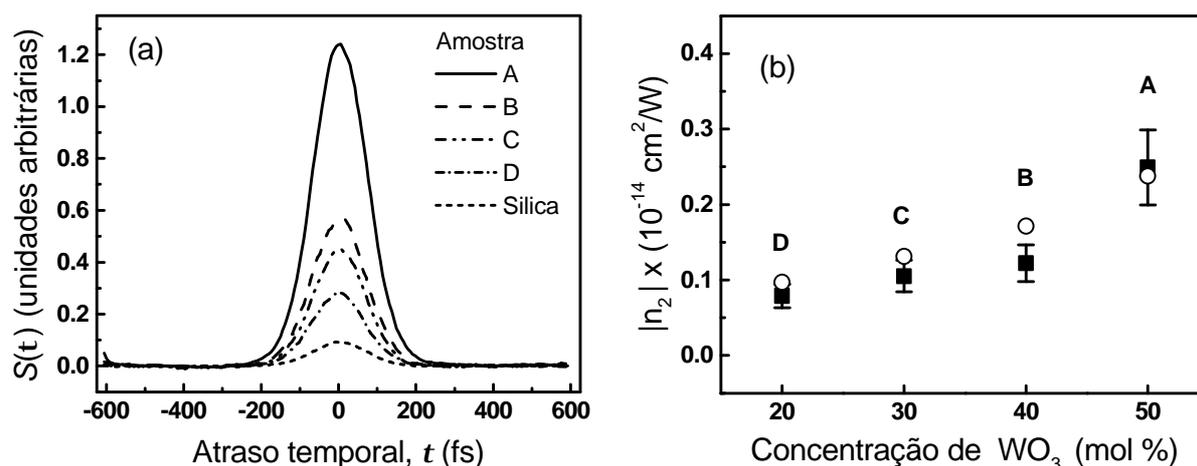


Fig. 2.5: Resultado Kerr em 800nm: (a) Evolução temporal do sinal (curva para a sílica fundida é também apresentada para ilustrar sensibilidade); (b) Índice de refração não linear versus concentração de WO_3 (■) resultados experimentais; (○) resultados teóricos.

O resultado comum a todas as medidas apresentadas é o aumento dos parâmetros não lineares com o acréscimo da concentração de WO_3 , que atribuímos à alta hiperpolarizabilidade da ligação W-O. Este fato pode ser fundamentado na análise estrutural que evidencia a presença de ligações W-O-W [Po03b] [Po05] e em resultados já reportados na literatura, onde a introdução de metais de transição em outras espécies de vidros aumentaram as propriedades não lineares dos materiais [Ki95].

Usando o modelo BGO (ver apêndice B), foi possível estimar valores para n_2 que ficaram em concordância com os dados experimentais. No modelo BGO considera-se que a segunda hiperpolarizabilidade é proporcional ao quadrado da polarizabilidade linear, e que a dispersão do meio é determinada apenas por uma ressonância em $\hbar\omega_0$. Supõe-se que o campo harmônico incidente está distante da ressonância ($\omega \ll \omega_0$) e que as propriedades ópticas do meio estão relacionadas aos íons de tungstênio. Contribuições nucleares não são consideradas no modelo e, na prática, estas contribuições para vidros óxidos com metais pesados são menores que 15% [Ka96]. Assim, o índice de refração não linear pelo modelo BGO é dado por (B.15), ou seja:

$$n_2(esu) = \frac{[n_0(\mathbf{I})^2 + 2]^2 [n_0(\mathbf{I})^2 - 1]^2}{48\mathbf{p}n_0(\mathbf{I})\hbar\omega_0} \times \frac{(gs)}{(Ns)} \quad , \quad (2.1)$$

de forma que N é a densidade de íons tungstênio, s é a força de oscilador efetiva, e g é um parâmetro adimensional dado por $g = \mu\hbar/m\omega_0^3$, onde μ é a constante de força não harmônica, $(2\pi\hbar)$ é a constante de Planck, e m é a massa de repouso do elétron. O índice de refração linear para um comprimento de onda λ está denotado por $n_0(\mathbf{I})$ e, de acordo com a expressão (B.14), é dado por:

$$\frac{4\mathbf{p}}{3} \frac{[n_0(\mathbf{I})^2 + 2]}{[n_0(\mathbf{I})^2 - 1]} = \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(e^2/m)(Ns)} \quad , \quad (2.2)$$

onde e é a carga do elétron em unidades gaussianas.

Os parâmetros (Ns) e w_0 na equação (2.2) podem ser obtidos para cada amostra a partir dos valores de $n_0(I = 633nm)$ e $n_0(I = 1550nm)$ dados na figura 2.1. Uma vez que (Ns) e w_0 estão determinados, eles são usados na equação (2.1) para determinar n_2 . O parâmetro (gs) = 3 foi usado porque este é um valor adequado para vidros óxidos de acordo com [Bo78].

Os resultados teóricos obtidos para n_2 em 800 nm estão mostrados na figura 2.5(b). Os valores de $n_0(I = 800nm)$ foram determinados usando-se a equação (2.2) com os valores de (Ns) e w_0 obtidos para cada amostra. A concordância com os valores experimentais é muito boa, principalmente considerando-se que estes valores foram obtidos por primeiros princípios, onde os únicos dados utilizados foram as medidas do índice de refração linear.

Em resumo, a não linearidade de terceira ordem dos vidros tungstato fluoro-fosfatos foi estudada para diferentes concentrações de WO_3 . O coeficiente de absorção de dois fótons, a_2 , aumenta quando a concentração de WO_3 cresce. Altos valores de a_2 em 532nm foram obtidos, o que torna o vidro útil para limitação óptica no regime de picosegundos, assim como no regime de nanosegundos. Uma rápida resposta temporal não linear (< 100 fs) foi demonstrada para excitação em 800nm. O índice de refração não linear também cresce com o aumento da concentração de WO_3 e atinge valores razoáveis, ou seja, magnitudes de n_2 dezenas de vezes maiores que o da sílica foram medidos. Entretanto, os valores de n_2 obtidos, em 532 nm e 800 nm, não demonstraram competitividade dos VTFF para dispositivos de chaveamento óptico. Os vidros antimonetos, apresentados na próxima seção, obtiveram um desempenho muito melhor.

Outras características interessantes destes vidros são que eles são fotossensíveis para excitação em 350 nm [Po03b], vários metros de fibra óptica já foram preparados sem apresentar cristalização, e que eles são extremamente fáceis de se preparar, não apresentando toxicidade, ao contrário de outros vidros que apresentam altos coeficientes de absorção de dois fótons, como os vidros calcogenetos.

2.2. Vidros antimonetos

2.2.1. Introdução

Atualmente, existe uma grande procura por novos materiais que possam ter aplicações na fotônica. Em geral, estes materiais devem ser transparentes em grandes intervalos espectrais, devem apresentar um alto limiar de dano à radiação luminosa e amostras de boa qualidade devem ser facilmente produzidas. Mais especificamente, para o chaveamento totalmente óptico e ultra-rápido, o requerimento necessário é razoavelmente bem estabelecido. Os materiais devem apresentar uma alta não linearidade refrativa, n_2 , baixo coeficiente linear de absorção, α_0 , baixo coeficiente de absorção de dois fótons, α_2 , e resposta dinâmica no regime de sub-picosegundos. É claro que baixos coeficientes de absorção podem ser obtidos utilizando-se lasers com frequências ópticas distantes de ressonâncias, mas por outro lado, a resposta não linear é acentuada próxima a elas. Assim, a seleção apropriada de materiais para a obtenção de uma boa performance, requer uma investigação cuidadosa. Uma possível abordagem para obter materiais altamente não lineares é desenvolver vidros com uma proporção adequada de elementos que possuam altas hiperpolarizabilidades, mas que apresentem baixa absorção na região espectral desejada. Neste contexto, vidros com íons de metais pesados são uma alternativa para satisfazer estes requerimentos.

Assim sendo, entre os materiais não lineares disponíveis na atualidade, os vidros antimonetos despontam como candidatos promissores para uso em sistemas fotônicos. Índice de refração linear de ≈ 2 , alta estabilidade térmica e uma grande janela de transmissão no infravermelho são algumas características apresentadas por estes vidros que possuem o óxido de antimônio, Sb_2O_3 , como principal componente e como formador vítreo.

No passado, a pesquisa em vidros antimonetos foi dedicada principalmente à formação vítrea e suas propriedades térmicas [Du84] [Du86] [Ah87] [Du92] [Da93]. Recentemente, novos métodos de preparação foram desenvolvidos e amostras tendo boa qualidade óptica foram obtidas [Na01] [Po01]. Experimentos em vidros antimonetos feitos em 532 nm mostraram altos coeficientes de absorção não linear de ≈ 20 cm/GW, o que ilustra a possibilidade de uso destes

vidros para limitadores ópticos. Mudanças estruturais foto-induzidas em filmes amorfos de polifosfato de antimônio também foram observadas em amostras submetidas à radiação ultravioleta [Vi03].

Nesta seção estudamos a resposta não linear em duas classes dos vidros antimonetos e avaliamos o uso destas amostras para a operação de chaves ópticas ultra-rápidas no infravermelho próximo. A primeira classe de amostras tem a matriz vítrea fundamentalmente formada por óxido e polifosfato de antimônio, na segunda, a matriz é composta por óxido e ortofosfato de antimônio.

A síntese das amostras utilizadas tem como ponto de partida a mistura dos componentes na devida proporção de óxido de antimônio, Sb_2O_3 , com 99% de grau de pureza, e polifosfato de antimônio, $Sb(PO_3)_3$, ou ortofosfato de antimônio, $SbPO_4$, preparados de acordo com o procedimento descrito em [Na01] [Na02]. Assim, após mistura dos componentes com o auxílio de um almofariz de ágata, o sistema é colocado em um cadinho de carbono vítreo, na forma de tubo, e levado ao forno para fusão. As temperaturas de fusão dependem das composições estudadas e podem variar entre 700 e 1100 °C. As misturas são mantidas nestas temperaturas por 5 minutos e posteriormente o líquido é vertido dentro de um molde de cobre ou latão, pré-aquecido, normalmente, 10 °C abaixo da temperatura de transição vítrea. A amostra é mantida nesta temperatura por no mínimo uma hora, num processo de recozimento. Esta etapa da síntese tem como objetivo eliminar as tensões residuais do vidro resultantes do choque térmico. Após o recozimento, o forno é desligado e a amostra é retirada quando a temperatura ambiente é atingida. As amostras investigadas foram preparadas no laboratório do professor Y. Messaddeq no Instituto de Química da UNESP de Araraquara.

As temperaturas de transição vítrea, T_g , e as temperaturas de início de cristalização, T_x , foram determinadas por calorimetria diferencial. Para estas medidas amostras em pó foram aquecidas numa faixa de temperatura entre 100 e 600 °C, a uma taxa de 10 °C/min, sob atmosfera de N_2 . A estrutura dos vidros foi estudada por diversas técnicas, tais como: absorção no infravermelho distante (FTIR), espalhamento Raman, ressonância magnética nuclear, espectroscopia Mössbauer, espectroscopia XANES das bordas K e $L_{3,1}$ do antimônio e

espectroscopia EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) [Na01] [Na02]. A combinação dos novos métodos de preparação e as melhorias nos sistemas de caracterização de vidros, através do uso das várias técnicas citadas, foi o que tornou possível a obtenção de amostras com boa qualidade óptica. Maiores detalhes na preparação das amostras são apresentados em [Na02].

2.2.2. Vidros antimonetos com polifosfato de antimônio

As amostras estudadas desta classe de vidros antimonetos tinham a seguinte composição (% mol): (A) 70 Sb_2O_3 – 30 $\text{Sb}(\text{PO}_3)_3$; (B) 70 Sb_2O_3 – 20 $\text{Sb}(\text{PO}_3)_3$ – 10 PbO . Na figura 2.6, mostramos o espectro de absorção das amostras à temperatura ambiente. Conforme pode ser percebido, as amostras exibem uma grande janela de transparência para comprimentos de onda maiores do que 400nm. O índice de refração das amostras foi medido usando-se a técnica de acoplamento de luz por prisma a 633nm e os resultados estão apresentados na tabela 2.3.

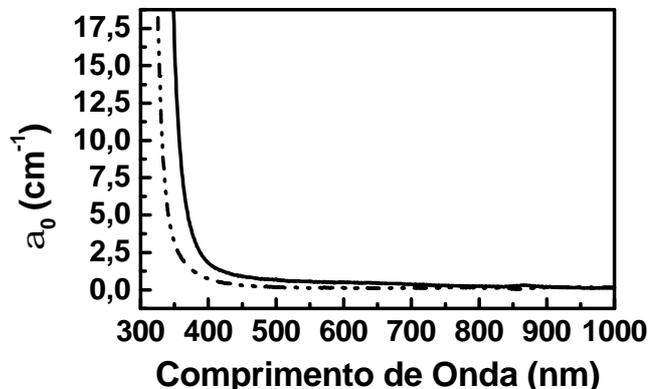


Figura 2.6: Coeficiente de absorção linear, a_0 , das amostras estudadas. A linha tracejada (sólida) se refere à amostra A (amostra B).

A não linearidade das amostras foi estudada usando-se um sistema do tipo chave Kerr [Sh84], onde a magnitude do n_2 de nossas amostras era obtida por comparação com o sinal Kerr do quartzo que possui $n_2 = 2,2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 / \text{W}$ [Sa96], e que serviu de amostra padrão. A figura 2.7 (a) mostra o sinal Kerr, $S(t)$, obtido para uma lâmina de 1,6 mm de espessura de quartzo,

onde é possível se observar a boa relação sinal-ruído que obtivemos. Na figura 2.7 (b), temos o resultado do chaveamento Kerr nas amostras A e B, que apresentam não linearidade muito maior que o quartzo. Para pulsos de formato secante hiperbólico, um sinal de correlação simétrico de largura de 155 fs implica que a amostra tem resposta temporal mais rápida que 100 fs. Isto significa que a origem da não linearidade é principalmente devido a processos eletrônicos, ou a uma combinação destes com outros processos cujos tempos característicos são menores do que 100 fs.

<i>Amostra</i>	n_0	a_0 (cm ⁻¹)	L (mm)	n_2 (10 ⁻¹⁴ cm ² /W)
A	1,906	0,15	0,65	1,1 ± 0,2
B	1,975	0,24	1,13	2,0 ± 0,4

Tabela 2.3: Parâmetros das amostras estudadas. n_0 é o índice de refração linear medido em 633nm, a_0 é o coeficiente de absorção linear em 800nm, L é o comprimento da amostra, e n_2 é o índice de refração não linear.

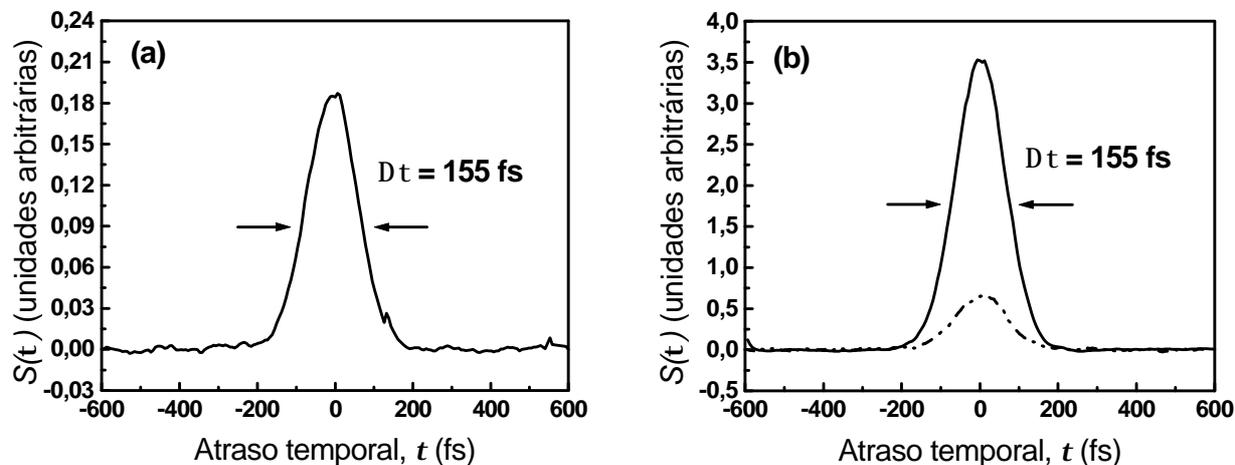


Fig. 2.7: Resultado do chaveamento Kerr. (a) Quartz fundido: amostra de referência (espessura de 1,6 mm). (b) Amostras estudadas: linha tracejada (sólida) referindo-se a amostra A (amostra B).

A figura 2.8 (a) ilustra a variação do sinal Kerr para diferentes potências do feixe de excitação, enquanto a figura 2.8 (b) mostra a dependência linear dessa amplitude do sinal com a

potência do feixe de excitação, o que era esperado para um sinal Kerr no regime de detecção homodina.

Variação na transmitância da amostra em função da intensidade do feixe de excitação não foi detectada nos nossos experimentos, o que significa que o coeficiente de absorção de dois fótons é inferior ao nosso limite de detecção ($< 0,01 \text{ cm} / \text{GW}$).

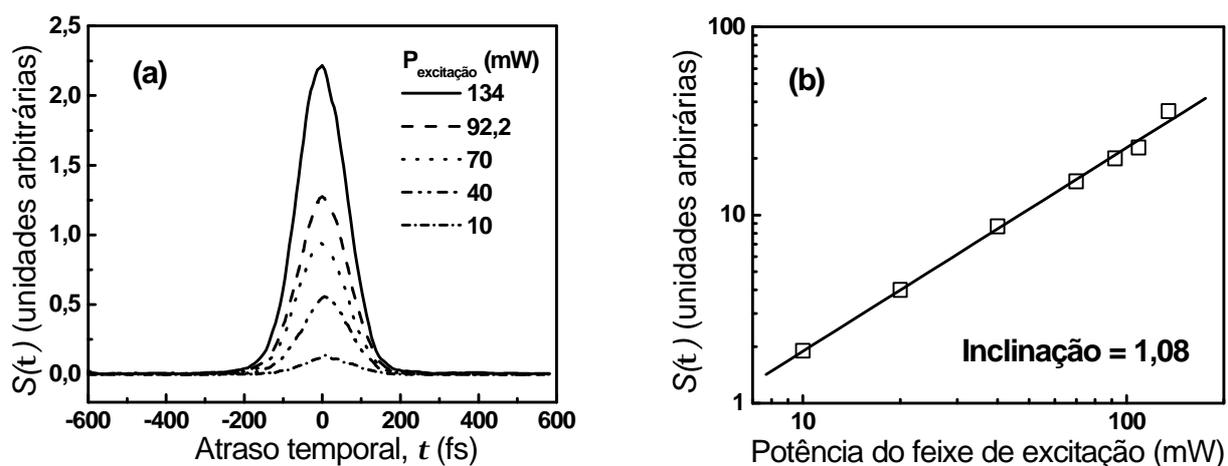


Fig. 2.8: Dependência do sinal de chaveamento Kerr $S(t)$ com a potência do feixe de excitação. (a) Resultados para a amostra B para diferentes potências incidentes. (b) Dependência funcional linear de $S(t)$ com a potência incidente do feixe de excitação.

Na tabela 2.3, são dados os valores de n_2 para as amostras estudadas. Observe que o resultado para a amostra A é cinquenta vezes maior do que o valor do quartzo. Isto pode ser atribuído à alta polarizabilidade dos íons Sb^{2+} devido à presença de dois elétrons “s” em sua camada mais externa. A título de comparação, os íons Sb^{2+} e Te^{4+} possuem características muito parecidas, tal como a mesma estrutura eletrônica, peso atômico muito próximo e par solitário de elétrons “s”. Deste modo, assim como os vidros baseados em TeO_2 apresentam uma alta não linearidade, era de se esperar que os vidros antimonetos também apresentassem uma não linearidade elevada. Um outro ponto importante é o fato da amostra B, que contém 10% de óxido de chumbo, possuir uma não linearidade 80% maior do que a amostra A. Este resultado pode ser entendido pelo fato do íon Pb^{2+} , que também possui um par de elétrons “s” na camada mais externa, apresentar uma polarizabilidade maior do que o íon Sb^{2+} .

Em suma, nós descrevemos nesta seção a caracterização do tempo de resposta e o valor do índice de refração não linear de vidros com polifosfato de antimônio, assim como, também demonstramos sua aplicação como uma porta Kerr ultra-rápida. A resposta temporal observada foi limitada pela duração do pulso laser disponível, o que indicou um rápido tempo de resposta (< 100 fs) para as amostras estudadas. É importante notar que, apesar da absorção de dois fótons ser desprezível, nossas amostras apresentaram um elevado índice de refração não linear se comparado a outros vidros estudados na literatura [Ya00].

2.2.3. Vidros antimonetos com ortofosfato de antimônio

Nesta classe de vidros antimonetos nós estudamos dois grupos com composições diferentes, conforme apresentado na tabela 2.4. No primeiro grupo, uma composição binária de $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{SbPO}_4$, com várias concentrações relativas de Sb_2O_3 e SbPO_4 foi investigada. No segundo grupo foi obtido adicionando-se óxido de chumbo (PbO) à composição do primeiro grupo. A temperatura de transição vítrea, T_g , a temperatura de início de cristalização, T_x , e o intervalo de estabilidade térmica, $T_g - T_x$, também estão apresentados na tabela 2.4.

Apesar dos vidros com polifosfato de antimônio não serem higroscópicos, a higroscopia do constituinte inicial $\text{Sb}(\text{PO}_3)_3$ estreita o domínio vítreo, que varia apenas no intervalo de 15 a 35 (% mol) de $\text{Sb}(\text{PO}_3)_3$, e faz o vidro apresentar uma quantidade residual de água em sua estrutura (observada por absorção no infravermelho) [Na01] [Na02]. Por sua vez, os vidros com ortofosfato de antimônio possuem um domínio vítreo variando entre de 7,5 a 75 (% mol) de SbPO_4 , e não apresentam água residual em sua estrutura [Na01] [Na02]. O domínio vítreo é o intervalo em que é possível se obter uma amostra vítrea variando-se a concentração dos seus constituintes. Devido a estas características, esta nova composição vítrea se torna mais interessante para aplicações em comunicações ópticas, e foi esta razão que motivou este nosso estudo.

A figura 2.9 mostra os resultados das medidas de óptica linear realizadas. O espectro de absorção de todas as amostras está apresentado nas figuras 2.9 (a) e 2.9 (b), enquanto os índices

de refração, n_0 , estão mostrados na figura 2.9 (c). As amostras apresentaram uma larga janela de transmissão de 380 a 2000 nm. Altos índices de refração entre 1,87 a 2,03 foram medidos e seus valores, de acordo com as regras de Miller [Sh84], dão uma boa indicação de que as amostras são bastante não lineares. Um outro ponto a se observar na figura 2.9 é o aumento de n_0 devido à presença de óxido de PbO (amostras do segundo grupo).

Grupo	Amostra	Composição (% mol)	T_g (°C)	T_x (°C)	$T_x - T_g$ (°C)
1	A	70Sb ₂ O ₃ -30SbPO ₄	294	372	78
	B	60Sb ₂ O ₃ -40SbPO ₄	317	423	106
	C	50Sb ₂ O ₃ -50SbPO ₄	318	410	92
	D	40Sb ₂ O ₃ -60SbPO ₄	325	400	75
2	E	50Sb ₂ O ₃ -40SbPO ₄ -10PbO	316	406	90
	F	30Sb ₂ O ₃ -50SbPO ₄ -20PbO	334	445	111

Tabela 2.4: Amostras estudadas e suas temperaturas características (T_g é a temperatura de transição vítrea e T_x é a temperatura de início de cristalização).

Neste nosso estudo dos vidros com ortofosfato de antimônio, o sistema experimental usado foi novamente a chave óptica do tipo Kerr. Com este sistema foi estudada a resposta temporal e a amplitude da não linearidade de nossas amostras em 800nm. Através de uma medida relativa, usando a sílica como amostra de referência, foi possível quantificar a amplitude da resposta não linear das amostras A-F. A escolha da sílica como padrão foi devida à disponibilidade do material e de seu bem conhecido índice de refração não linear ($n_2 = 2,2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 / \text{W}$) [Sa96]. A figura 2.10 (a) mostra o sinal Kerr de correlação, $S(t)$, para nossa referência e também ilustra a boa relação sinal ruído. Nas figuras 2.10 (b) e 2.10 (c), temos a dependência de $S(t)$ para as amostras com as diferentes composições mostradas na tabela 2.4. Todas as amostras apresentaram um sinal de correlação simétrico e uma amplitude bem superior à sílica. Supondo um pulso de laser com dependência temporal tipo secante hiperbólica, a largura temporal de 155 fs encontrada em nossas curvas experimentais implica numa resposta temporal menor que ≈ 100 fs, o que indica que a origem desta não linearidade deve ser principalmente

eletrônica. Variando-se a potência do feixe de excitação percebe-se uma dependência linear da amplitude do sinal Kerr, conforme esperado para uma detecção homodina. Contudo, mesmo para as altas intensidades ópticas, a forma do sinal continua inalterada indicando que nenhum efeito de saturação está presente.

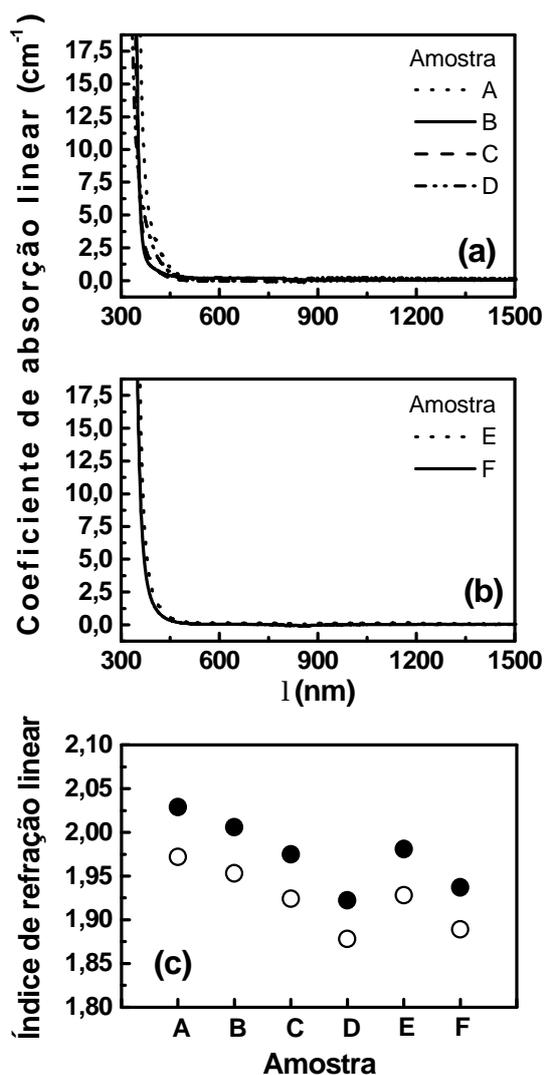


Fig. 2.9: (a), (b) coeficiente de absorção linear como função do comprimento de onda; (c) índice de refração linear das amostras. Medidas em 633 nm (●) e em 1550 nm (○).

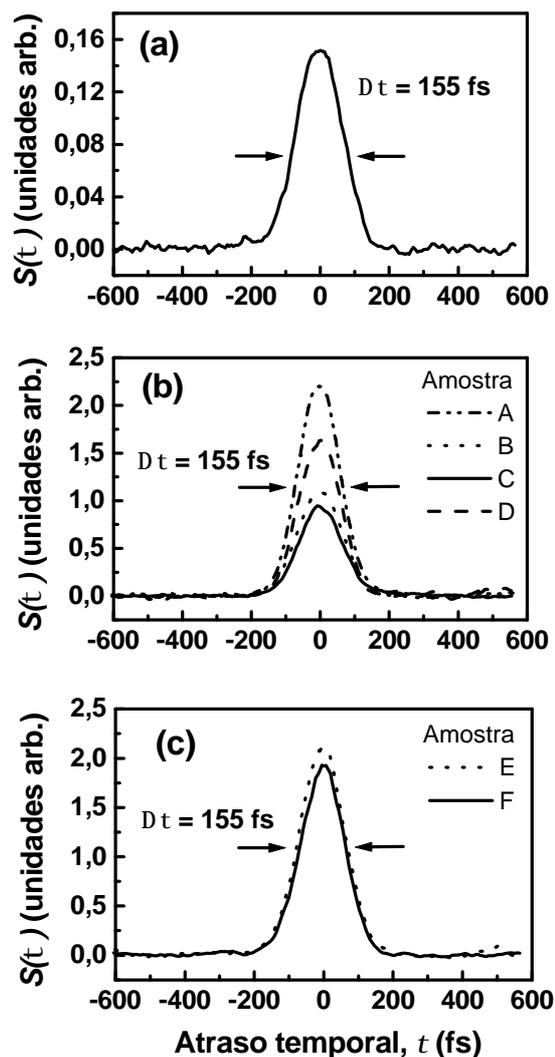


Fig. 2.10: Evolução temporal do sinal Kerr versus o atraso temporal entre o feixe de prova e o de excitação; (a) amostra de referência (quartzo fundido); (b) amostras do grupo 1; (c) amostras do grupo 2.

Monitorando a potência de luz transmitida pela amostra, variando-se a intensidade de luz laser incidente, não foi observada qualquer mudança na transmitância dos vidros com ortofosfato de antimônio. Tal fato significa que o coeficiente de absorção de dois fótons de todas as amostras é menor que nosso limite de detecção ($a_2 < 0,01 \text{ cm} / \text{GW}$).

Grupo	Amostra	n_2^{exp} ($10^{-14} \text{cm}^2/\text{W}$)	n_2^{teo} ($10^{-14} \text{cm}^2/\text{W}$)	u_d	\tilde{n}_2 ($10^{-14} \text{cm}^2/\text{W}$)
1	A	1,0±0,2	1,0	17,90	1,2
	B	0,6±0,1	0,9	19,08	1,0
	C	0,5±0,1	0,8	19,17	1,0
	D	0,8±0,1	0,7	20,79	0,8
2	E	1,1±0,2	0,9	18,35	1,1
	F	1,0±0,2	0,8	19,55	0,9

Tabela 2.5: Índice de refração não linear. Valores experimentais, n_2^{exp} , e valores teóricos, n_2^{teo} e \tilde{n}_2 . u_d é o número de Abbe.

O valor experimental de n_2 obtido para cada amostra é apresentado, em vermelho, na tabela 2.5. Os dados mostram que na composição binária a amostra A apresentou uma magnitude de n_2 que é 50 vezes maior que na sílica. Também pode ser observado que a substituição de Sb_2O_3 por SbPO_4 diminui a não linearidade do meio e que esta tendência é quebrada pela amostra D. Este comportamento anômalo pode ser compreendido a partir dos resultados da análise estrutural dos vidros desta família. Tais resultados revelam a existência de dois tipos de estruturas neste vidro. Para concentrações de Sb_2O_3 maiores que 50% a estrutura do óxido de antimônio é predominante, enquanto abaixo de 50% a estrutura do fosfato de antimônio passa a dominar [Na02]. Assim, esta mudança da estrutura local pode ser a responsável pelo aumento de n_2 na amostra D. Um outro ponto importante é que as amostras E e F, que possuem óxido de chumbo, exibiram uma não linearidade superior a todas as amostras do primeiro grupo, com aumentos que chegaram a 100% se comparados com as amostras B e C. Assim, como já foi

discutido na seção 2.2.2, acreditamos que este aumento do valor de n_2 é atribuído a polarizabilidade do Pb^{2+} que é maior que a do Sb^{3+} .

Da mesma maneira como feito na seção (2.1.3), usaremos o modelo BGO para calcularmos valores teóricos para n_2 . Assim, usando a expressão (2.2) e os valores do índice de refração linear apresentados na figura 2.9 (c) é possível determinarmos os parâmetros Ns e w_0 para cada amostra. Quanto ao parâmetro gs , usaremos $s = 3$ porque ele é um valor apropriado para os vidros óxidos [Bo78] e também dada a sua boa concordância com o número estimado para as nossas amostras (obtido a partir da razão Ns / N_{ox} , onde N_{ox} é a densidade de íons oxigênicos). Entretanto, para g consideraremos um valor igual a 2, número que é bastante razoável, uma vez que $g \propto 1/w_0$, e que nossas amostras possuem uma energia de “gap” $\approx 50\%$ menor do que aquelas dos materiais estudados em [Bo78], onde foi considerado $g = 1$. Desta forma, usando os valores de Ns , w_0 e $gs = 6$ calculamos através de (2.1) os valores teóricos do índice de refração não linear, n_2^{teo} , que estão em boa concordância com os resultados experimentais, conforme pode ser observado na tabela 2.5.

Através das equações (2.1) e (2.2), foi possível também calcular a dependência espectral de n_0 e n_2 no visível e no infravermelho próximo. Os resultados para todas as amostras são apresentados na figura 2.11, onde é possível observar uma pequena dispersão cromática no infravermelho. Além disso, usando a dependência espectral de n_0 , obtida a partir da equação (2.2), é possível calcular o número de Abbe, u_d , que é relacionado a n_2 por [Bo78]:

$$\tilde{n}_2(esu) = \frac{136(n_d - 1)(n_d^2 + 2)^2}{u_d \left[1.517 + u_d \frac{(n_d - 1)(n_d^2 + 2)}{6n_d} \right]^{1/2}}, \quad (2.3)$$

onde n_d é o índice de refração em 587,56 nm e u_d é o número de Abbe. Os resultados são mostrados na tabela 2.5 que inclui valores para u_d e \tilde{n}_2 .

Para avaliar a performance dos vidros antimonetos em dispositivos de chaveamento totalmente ótico é bom lembrar que os materiais apropriados para tal aplicação devem ter os valores de n_2 suficientemente grandes para conseguir o chaveamento numa espessura da amostra comparável ao comprimento de absorção. Sendo assim, um bom material para o chaveamento totalmente ótico, usando uma configuração de Fabry-Perot não linear, deve satisfazer a condição $W = \Delta n_{\max} / I a_o > 0,27$ [St97], onde Δn_{\max} é a máxima mudança de índice de refração opticamente induzida na amostra. Por sua vez, o indicador de mérito (figure-of-merit: F.O.M.) para avaliar o desempenho do material em relação à absorção de dois fótons é dado por $T = 2a_2 l / n_2$, onde é necessário que T seja menor que 1 [St97].

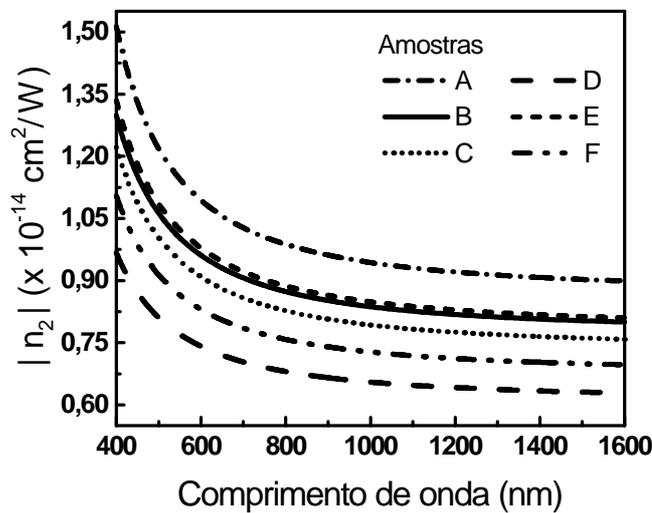


Fig. 2.11: Dispersão cromática do índice de refração não linear (predição baseada no modelo BGO).

A figura 2.12 mostra os resultados obtidos para W e T . Os cálculos de W foram feitos para valores de Δn_{\max} correspondendo à maior intensidade utilizada em nossos experimentos. Por sua vez, os valores de T para todas as amostras foram calculados considerando-se um $a_2 = 0,01 \text{ cm/GW}$, embora seu valor real possa ser menor. Um valor tão baixo de a_2 pode ser entendido graças ao fato da energia do fóton ser inferior a metade da energia do “bandgap” das amostras. Desta forma, os resultados apresentados na figura 2.11 indicam, para todas as composições das amostras, um grande potencial para aplicações em chaveamento ótico ultra-rápido.

Claramente, é interessante estender a avaliação que fizemos para os comprimentos de onda usados em telecomunicações, ou seja, próximo à $1,5 \mu\text{m}$. Apesar de nossa experiência não ter sido realizada para estes comprimentos de onda, nós estimamos usando o modelo BGO que para $I = 1,5 \mu\text{m}$, o n_2 possui valores entre $\approx 0,6 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$ e $0,9 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$. Todavia, para este mesmo comprimento de onda é esperado que o valor de a_2 fique mais aquém daquele limite de $0,01 \text{ cm}/\text{GW}$, porque a dessintonia da energia do fóton em relação a ressonância de dois fótons é maior. Conseqüentemente, é provável que o valor de T para $1,5 \mu\text{m}$ seja menor do que o obtido em 800 nm .

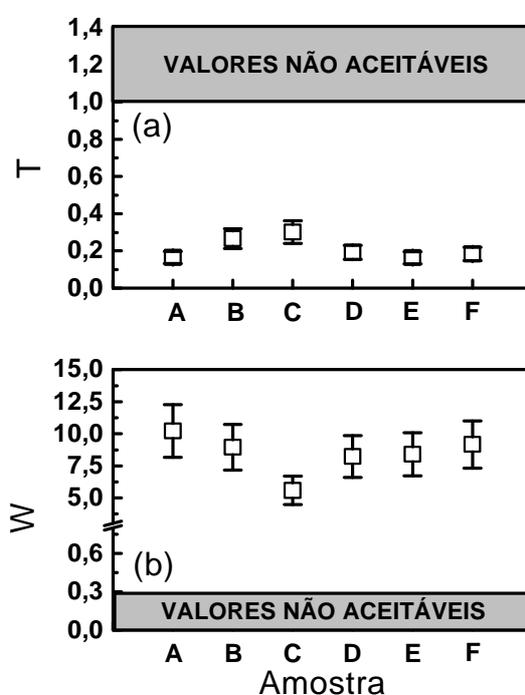


Fig. 2.12: Indicadores de mérito para chaveamento totalmente óptico.

Em resumo, tendo em vista aplicações na fotônica, foram relatados a síntese e a caracterização ótica de um grupo de vidros antimonetos com SbPO_4 . Amostras de vidro com composição binária de óxido e ortofosfato de antimônio apresentaram altos valores de índice de refração não linear e excelentes indicadores de mérito para o chaveamento totalmente óptico. Uma composição ternária obtida pela incorporação de PbO nos vidros binários também foi

estudada, onde um grande incremento das propriedades não lineares foi observado devido à introdução do PbO. Dos resultados apresentados conclui-se que os vidros antimonetos com SbPO_4 podem ser usados com sucesso para o chaveamento totalmente óptico no domínio de sub-picosegundo.

Capítulo 3

Não linearidade em vitrocerâmica de niobato de sódio e sílica

3.1. Motivação

Vitrocerâmicas (VC) são vidros contendo cristalitos com dimensões entre alguns micrômetros e alguns nanômetros. Nestes sistemas, a existência dos nanocristais pode acentuar algumas propriedades já existentes, ou originar propriedades inteiramente novas no vidro hospedeiro. Uma característica peculiar desses sistemas nanoestruturados é que suas propriedades ópticas não lineares podem ser influenciadas por efeitos de confinamento quântico e dielétrico sendo função do tipo de cristalito, tamanho e sua fração volumétrica. No passado, as propriedades ópticas em muitas VC já foram estudadas [Ya00] [Me01] [Ma02] [Ch03]. Por exemplo, vidros dopados com semicondutores foram investigados em detalhes e seu potencial para aplicações em fotônica foi claramente avaliado [Ya00] [Wo97] [Yu03] [KI00].

Para serem úteis nas aplicações da fotônica, as VC devem apresentar alta transparência. Desta forma, é necessário reduzir a atenuação de luz devido ao espalhamento, que é dependente da diferença entre o índice de refração das partículas e do meio hospedeiro, do tamanho e da distribuição espacial. Recentemente, muito interesse foi despertado para novos sistemas de VC que são termicamente estáveis e apresentam alta transparência, mesmo para amostras com elevados fatores de preenchimento (fração do volume total ocupado pelos cristalitos). Lasers eficientes com VC como hospedeiro foram demonstrados [KI00] [Ko03], bem como, fibras ópticas com baixíssimas perdas intrínsecas já foram obtidas a partir destes materiais [Ti00] [Sa02].

VC contendo cristalitos ferroelétricos é uma classe destes novos sistemas de atual interesse [Li01a] [Ma01a] [Ta01] [Ma02] [Ra02] [La02] [Li03]. Os primeiros trabalhos com vitrocerâmicas contendo nanocristais ferroelétricos foram realizados há muito tempo atrás [Bo71]. Contudo, poucos estudos das propriedades ópticas deste sistema foram feitos, provavelmente por causa da idéia que as perdas por espalhamento seriam grandes o bastante para comprometer seu uso em dispositivos fotônicos. Atualmente, com o desenvolvimento das técnicas de preparação, uma certa variedade de vitrocerâmicas transparentes com cristalitos ferroelétricos é conhecida [Ti00].

Trabalhos recentes mostraram que, em 532nm no regime de nano e picosegundos, a presença de nanocristais de niobato de sódio numa VC (VC-NNS) influenciava na magnitude do coeficiente de absorção de dois fótons ($\mathbf{a}_2 \propto \text{Im } \mathbf{c}^{(3)}$) e na refração não linear ($n_2 \propto \text{Re } \mathbf{c}^{(3)}$) do material [Ma01a] [Ma02]. Estes experimentos demonstraram um grande potencial das VC-NNS como limitadores ópticos e chaves de picosegundos totalmente ópticas. Recentemente, a formação de filmes de VC-NNS foi obtida [Ta01], o que aumenta a perspectiva de futuro uso das VC-NNS na óptica integrada. Devido à pequena diferença entre a frequência do laser usado e o “bandgap” óptico, contribuições de portadores de carga livres (gerados pela absorção de dois fótons) e de elétron ligados (não linearidade Kerr) foram considerados nos experimentos das referências [Ma01a] e [Ma02].

Neste Tese, através de medidas no infravermelho próximo (1064 nm e 800 nm) com lasers de pico e femtosegundos, nós demonstramos que a resposta refrativa não linear das VC-NNS é dominada pela não linearidade Kerr. Também foi realizada, para o regime de picosegundos, uma cuidadosa investigação das propriedades não lineares de terceira ordem no visível (532nm). A varredura Z e o chaveamento Kerr foram as técnicas empregadas para estudarmos a dependência de n_2 e \mathbf{a}_2 como função do comprimento de onda laser e como função do fator de preenchimento (filling factor), f . O tempo de resposta da não linearidade nas amostras foi observado como sendo inferior a 100 fs. As dependências espectrais de n_2 e \mathbf{a}_2 foram analisadas em função de modelos simples [Ba91] [Br83] e a variação da amplitude e do sinal da não linearidade em função de f foram descritas através de uma generalização do modelo de Maxwell Garnett [Si92]. O tratamento teórico permitiu calcular os parâmetros ópticos dos constituintes da vitrocerâmica (meio hospedeiro e as inclusões).

3.2. Experimento

As VC-NNS foram obtidas através do tratamento térmico, a 610 °C, da seguinte matriz vítrea: 35SiO₂-31Nb₂O₅-19Na₂O-11K₂O-2CdO-2B₂O₃ (% molar). Neste procedimento, os nanocristais de NaNbO₃ são formados, e seus fatores de preenchimento, f , controlados pela temperatura e pelo tempo de duração do tratamento. A formação dos cristalitos é confirmada por medidas de difração de raios X, que exibem uma maior amplitude nos picos de difração para as

amostras com maior tempo de duração no tratamento térmico, mostrado na figura 3.1. Os fatores de preenchimento de cristalitos nas VC-NNS foram estimados a partir da difração de raios X e de medidas de densidade. As diferentes amostras e um resumo com suas características (densidades, fatores de preenchimento e tempo de tratamento térmico) encontram-se na tabela 3.1.

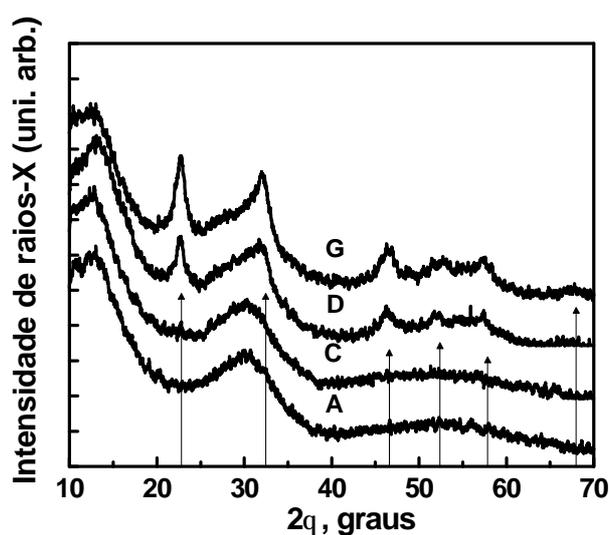


Figura 3.1: Difratoograma de raios X de algumas amostras representativas para diferentes tempos de tratamento térmico (TTT). Amostra A (TTT: 2h); Amostra C (TTT: 16h); Amostra D (TTT: 32h); Amostra G (TTT: 141h). As setas indicam os picos de difração para o cristal de NaNbO_3 em fase quase-cúbica.

Amostra	Tempo de tratamento térmico (horas)	Densidade (g/cm^3)	Fator de preenchimento (f)	E_g (eV)
A	2	3,670	0	3,6
B	8	3,692	0,025	3,5
C	16	3,695	0,083	3,3
D	33	3,757	0,192	3,2
E	69	3,829	0,359	3,2
F	114	3,823	0,351	3,2
G	141	3,837	0,372	3,2
H	206	3,835	0,369	3,2

Tabela 3.1: Algumas características das VC-NNS (obtidas por tratamento térmico a 610°C).

Outras informações podem ser obtidas nos difratogramas de raios X, além da estrutura cristalina e das suas distâncias interplanares. Para uma rápida discussão, consideremos: (i) uma fonte de raios X monocromática, de comprimento de onda λ incidindo sobre um material cristalino a um dado ângulo θ ; (ii) a condição de difração de Bragg, ou seja, $n\lambda = 2d \sin \theta$. Fixando $n\lambda$, por exemplo, percebe-se que enquanto repetições de curta distância causam difrações a altos ângulos, repetições de longa distância causam difração a baixos ângulos. Desta maneira, de acordo com medidas de espalhamento de raios X a baixos ângulos, o tamanho médio dos nanocristais de NaNbO_3 não depende do tempo de tratamento térmico, e seus diâmetros típicos são da ordem de ~ 10 nm [Li00]. Ao final, amostras com dimensões de 5 x 10 x 2,3 mm foram usadas em nossas experiências.

A síntese da matriz vítrea, o tratamento térmico e a caracterização por espalhamento de raios X foi feita no grupo do professor A. A. Lipovskii na St. Petersburg State Technical University, Rússia.

O espectro de absorção linear de 200 nm até 1100 nm foi obtido usando-se um espectrômetro de feixe duplo, e o índice de refração linear foi medido a 633 nm, através da técnica de acoplamento óptico por prisma. Para estas medidas de n_0 , as amostras polidas eram pressionadas contra um prisma que se posicionava em uma montagem giratória. Assim, um feixe de He-Ne de baixa intensidade incidia na base do prisma e a luz refletida, por reflexão interna total, era medida por um fotodetector. A intensidade de luz no detector, registrada para diferentes ângulos de luz incidente, permite-nos calcular o índice de refração linear a partir da posição em que há luz acoplada na amostra.

A fonte de luz usada nos experimentos não lineares em 1064 nm e 532 nm foi um laser de Nd:YAG, operando “Q-switched” e “mode-locked”, que emitia pulsos de ≈ 100 ps de duração em 1064 nm. O segundo harmônico, obtido usando-se um cristal KTP, foi empregado nas medidas a 532 nm, onde a duração do pulso correspondente era de ≈ 80 ps. Usando-se um extrator de pulsos, foram realizadas medidas com pulsos selecionados e baixa taxa de repetição (10-100Hz). Para os experimentos a 800 nm, foi utilizado um laser de Ti:safira emitindo pulsos de ≈ 100 fs, a uma taxa de repetição de 82 MHz.

3.3. Resultados

As curvas mostradas nas figuras 3.2(a) e 3.2(b) exibem a dependência espectral do coeficiente de absorção linear, a_0 , para as amostras A, B, C, D, E e H (as curvas para as amostras F e G se superpõem com as linhas das amostras E e H). Observando estas medidas de absorção, nota-se que as amostras apresentam uma janela de transparência que se estende do infravermelho próximo ao visível, onde o começo da absorção se dá, aproximadamente, na região azul. Nas amostras C e D, contudo, um pequeno prolongamento da curva de absorção pode ser visto. Este resultado é atribuído ao espalhamento de luz devido à existência de regiões contendo cristaliticos de tamanho maior ou aglomerado de nanocristais. Tal fato é corroborado pelo ajuste numérico, usando uma curva de I^{-4} , conforme mostrado no gráfico inserido na figura 3.2(b). O “bandgap” óptico (E_g) das amostras foi estimado supondo bandas parabólicas, ou seja, a_0 é relacionado com E_g pela expressão $a_0 \propto (h\nu - E_g)^2$, onde $h\nu$ é a energia do fóton. A estimativa de E_g , para as vitrocerâmicas C e D, não é afetada pelo espalhamento de luz observado nelas. O resultado final de E_g obtido para todas as amostras pode ser visto na tabela 3.1.

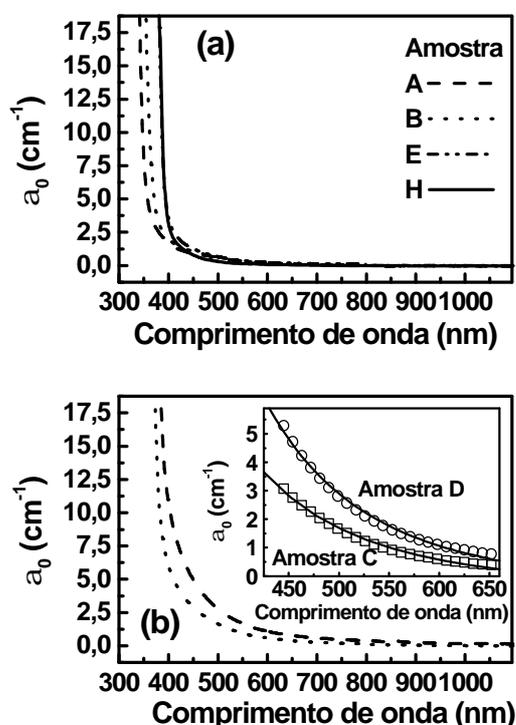
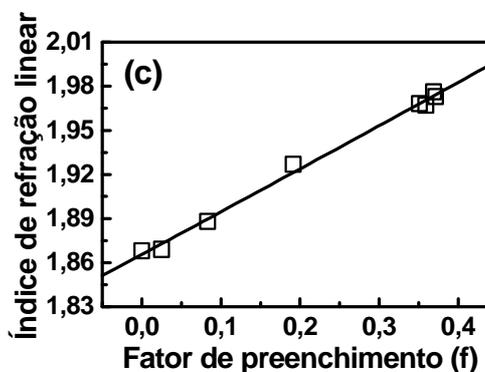


Figura 3.2: (a) Coeficiente de absorção linear, a_0 , como função do comprimento de onda (amostras A, B, E e H). (b) Valores de a_0 para as amostras C e D, linha pontilhada e tracejada, respectivamente. Gráfico interno: curva proporcional à I^{-4} . (c) Índice de refração linear versus fator de preenchimento do nanocristal.



Na figura 3.2(c), é mostrado o índice de refração linear das amostras, medido em 633nm, onde uma dependência linear de n_0 com o fator de preenchimento pode ser percebida. Considerando-se uma descrição de campo médio da constante dielétrica do compósito, como discutido na seção 3.4, é possível obter a linha da figura 3.2(c) que é uma função das constantes dielétricas das nanopartículas e da matriz vítrea.

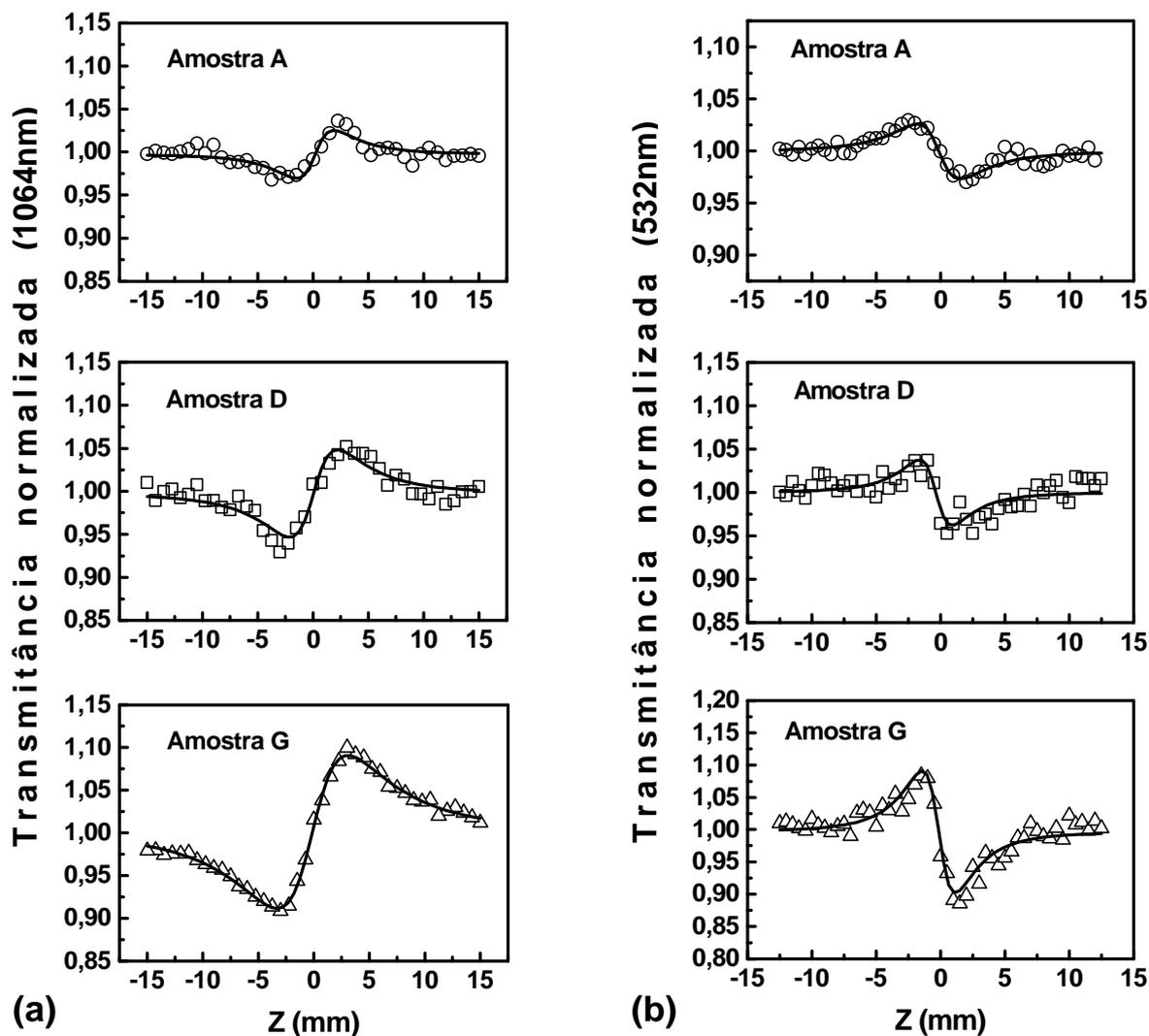


Figura 3.3: Curvas de varredura-Z na configuração fenda fechada ($S < 1$):

(a) excitação em 1064 nm; (b) excitação em 532 nm.

A refração não linear e a absorção não linear foram estudadas usando-se a técnica de varredura-Z em 1064 nm e 532 nm. Regiões homogêneas das amostras foram cuidadosamente selecionadas para realização das medidas. As figuras 3.3(a) e 3.3(b) mostram resultados típicos

do experimento de varredura-Z, na configuração de fenda fechada ($S < 1$), para três amostras em 1064 nm e em 532 nm, respectivamente. Conforme pode ser observado, existe um aumento na magnitude de n_2 para as amostras com os maiores valores de f . Um outro ponto importante é que a não linearidade é auto-focalizadora (defocalizadora) para as excitações em 1064 nm (532 nm). Por sua vez, a figura 3.4 mostra os resultados para o experimento de varredura-Z, em 532 nm, na configuração de fenda aberta ($S=1$). Novamente, podemos perceber um aumento da não linearidade para as amostras de maior fator de preenchimento. As medidas de varredura-Z nesta configuração, em 1064 nm, não apresentaram qualquer mudança na transmitância das VC. As medidas das amostras restantes (para $S < 1$ e $S=1$) apresentaram a mesma dependência daqueles resultados que estão nas figuras 3.3 e 3.4.

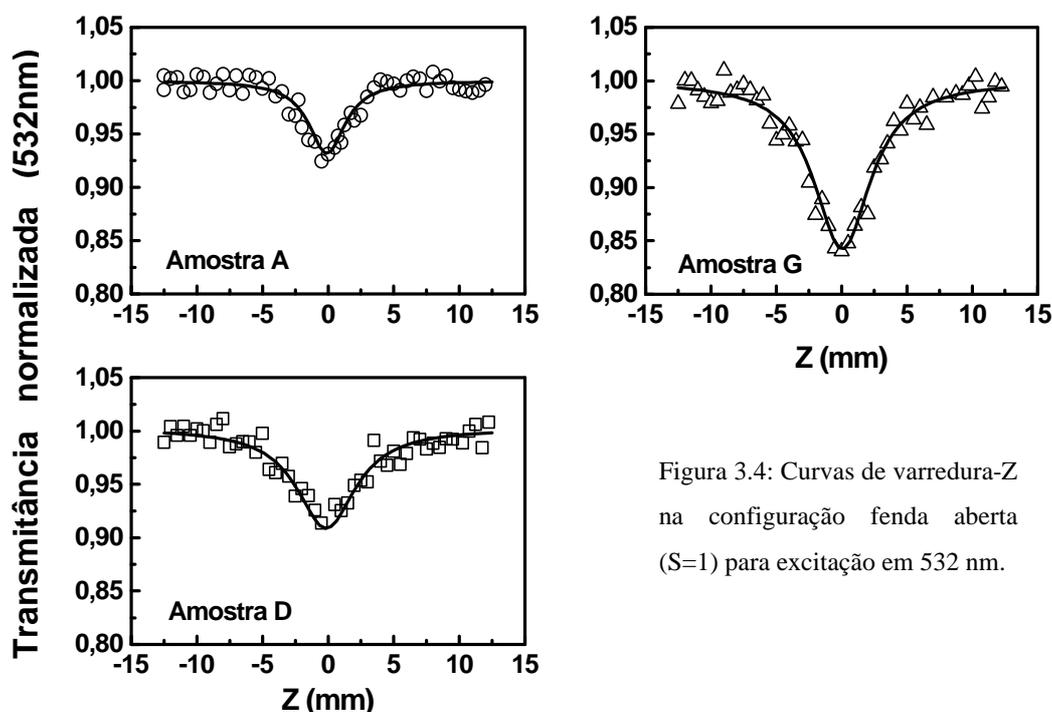


Figura 3.4: Curvas de varredura-Z na configuração fenda aberta ($S=1$) para excitação em 532 nm.

Cada ponto nas figuras 3.3 e 3.4 representa uma média de 20 tiros e 4 varreduras. As linhas sólidas são os ajustes numéricos obtidos usando-se o procedimento da referência [Ba90]. O dissulfeto de carbono, que possui um $n_2 = 3,1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 / \text{W}$ [Ba90], foi usado como amostra de referência. Os valores de n_2 e a_2 , com um erro estimado de 20%, estão mostrados na figura 3.5 como função do fator de preenchimento dos cristalitos de NaNbO_3 . As linhas na figura 4 são obtidas com base na aproximação de Maxwell Garnett descrita na seção 3.4.

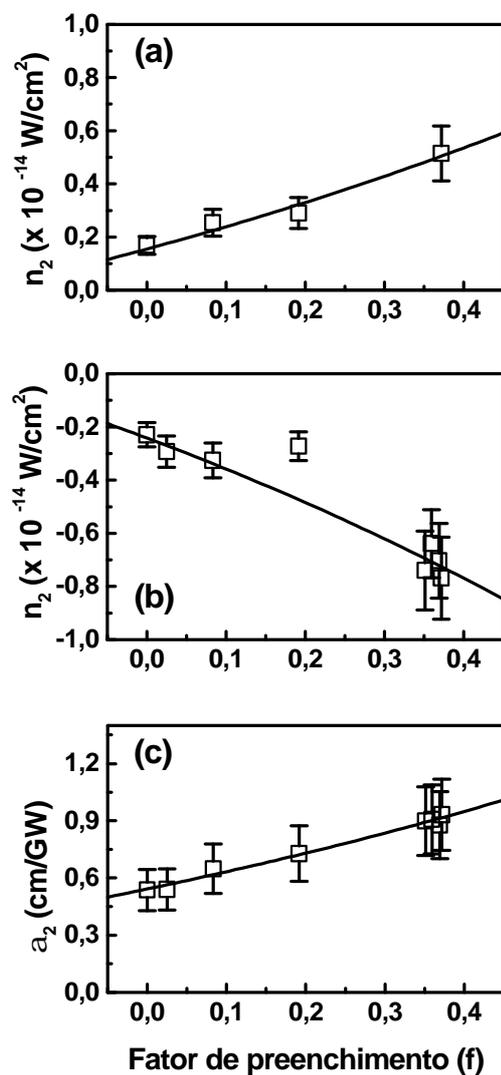


Figura 3.5: Dependência com o fator de preenchimento do: (a) índice de refração não linear, n_2 , para excitação com 1064 nm; (b) índice de refração não linear, n_2 , para excitação com 532 nm; (c) coeficiente de absorção não linear, a_2 , para excitação com 532 nm.

A resposta temporal da não linearidade e os valores de n_2 , em 800nm foram estudados, utilizando-se um sistema do tipo chave Kerr, onde uma pequena fração do feixe de prova passava pelo polarizador-analisador, que situava-se em frente ao fotodiodo, o que permitiu uma detecção homodina do sinal Kerr de correlação, $S(t)$. Para ilustrar a sensibilidade do aparato experimental usado, nós mostramos na figura 3.6(a) o sinal Kerr para uma amostra de SiO_2 com 3,2 mm de

espessura. A figura 3.6(b) mostra a dependência de $S(t)$ para três amostras representativas com diferentes valores de f , onde todas elas apresentaram não linearidade superior ao SiO_2 . Assim, considerando que os pulsos de luz incidentes possuíam um formato secante hiperbólico, a obtenção do sinal de correlação simétrico com largura de aproximadamente 160 fs implica que as amostras têm uma resposta temporal mais rápida que ≈ 100 fs. Isto significa que a origem da não linearidade pode ser atribuída a processos eletrônicos isolados ou a combinação com outros processos cujos tempos característicos sejam inferiores a 100 fs.

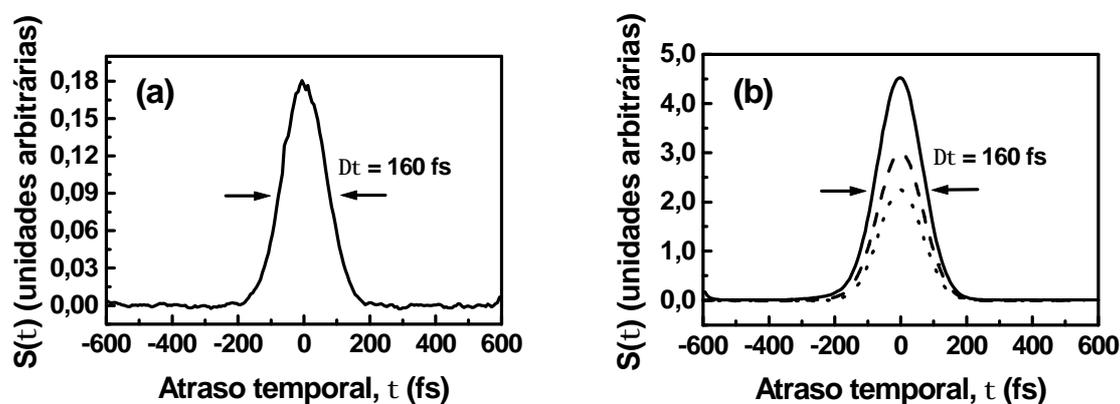


Figura 3.6: Resultados do chaveamento Kerr: (a) amostra de referência, SiO_2 ; (b) três amostras representativas. As linhas sólidas, tracejadas e pontilhadas se referem às amostras H, D e A, respectivamente.

A figura 3.7(a) ilustra a dependência da amplitude de $S(t)$ para várias potências do laser de excitação. Por outro lado, a figura 3.7(b) mostra a dependência linear da amplitude do sinal Kerr versus a potência do laser de excitação, como é esperado para uma detecção homodina. Não foi observada, em todas as medidas a 800 nm, variação na transmitância da amostra como função da intensidade do feixe de bombeamento, o que implica dizer que, neste experimento o coeficiente de absorção de dois fótons é menor que nosso limite de detecção ($< 0,01$ cm/GW).

A magnitude do $|n_2|$ é obtida por comparação com índice de refração não linear do SiO_2 ($2,2 \times 10^{-16}$ cm²/W) [Sa96], o qual foi usado como calibração padrão. Os valores de $|n_2|$ em 800 nm estão apresentados na figura 3.8(a) e são comparáveis com os resultados em 1064 nm. A concordância entre os resultados é clara e um similar aumento do $|n_2|$ em função de f é

observado em ambos os casos. A linha sólida representa um ajuste numérico baseado no modelo generalizado de Maxwell Garnett, conforme descrito na seção 3.4.

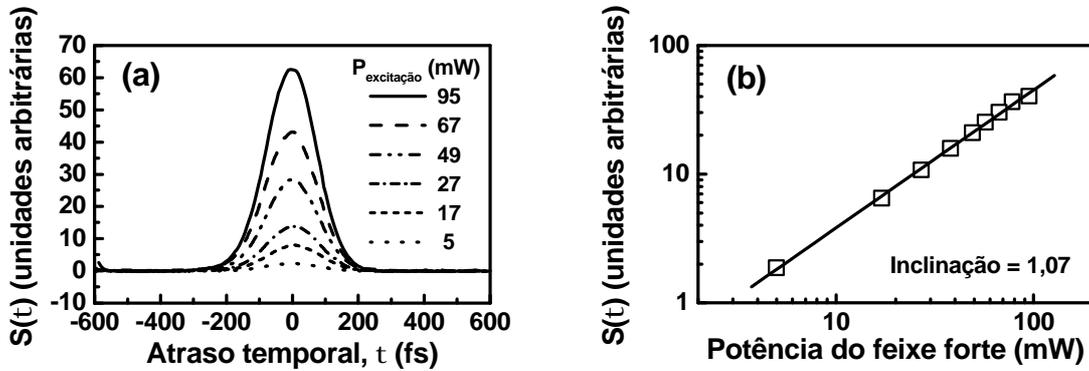


Figura 3.7: Dependência do sinal Kerr, $S(t)$, com o atraso temporal, t , para diferentes potências do feixe de excitação (amostra G). Dependência linear da amplitude de $S(t)$ com a potência do feixe excitação (feixe forte).

O aumento na resposta não linear devido à presença dos nanocristais também pôde ser observado em medidas eletro-ópticas, onde se investiga a susceptibilidade Kerr de baixa frequência, $\mathbf{c}^{(3)}(\mathbf{w}; \mathbf{w}, 0, 0)$. Neste caso, um laser de He-Ne de baixa intensidade foi usado como fonte de luz em 633 nm. A amostra posicionada entre polarizadores cruzados, era submetida a um campo elétrico orientado a 45° , em relação à direção de polarização do feixe laser. A luz transmitida pelo segundo polarizador era, então, detectada por um fotodiodo e processada por uma eletrônica sincronizada a 10 kHz. Os campos elétricos utilizados eram obtido pela aplicação de uma tensão de 4,5kV, modulada a 5kHz, em eletrodos metálicos. Os resultados, obtidos em São Petersburgo, são mostrados na figura 3.8(b) e indicam um aumento da constante Kerr, $K \propto |\mathbf{c}^{(3)}(\mathbf{w}; \mathbf{w}, 0, 0)|$, quando f aumenta. Desta forma, embora os $\mathbf{c}^{(3)}(\mathbf{w}; \mathbf{w}, 0, 0)$ e $\mathbf{c}^{(3)}(\mathbf{w}; \mathbf{w}, -\mathbf{w}, \mathbf{w})$ sejam afetados por efeitos nucleares e eletrônicos de maneiras diferentes, os resultados para os experimentos Kerr a baixa frequência, como função de f , corroboram a hipótese dos cristalitos de NaNbO_3 desempenharem um importante papel na resposta não linear. A linha na figura 3.8(b) representa um resultado teórico encontrado na referência [Li03], obtido através da aproximação de meio efetivo e mostra que $|\mathbf{c}^{(3)}(\mathbf{w}; \mathbf{w}, 0, 0)| \propto f / (1 - f)^2$.

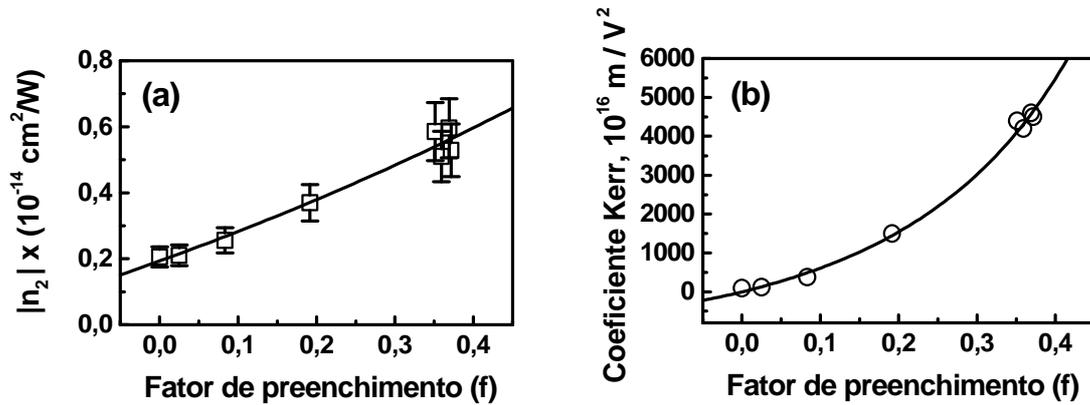


Figura 3.8: Dependência com o fator de preenchimento do: índice de refração não linear a 800 nm (a); coeficiente Kerr de baixa frequência (b).

3.4. Discussão

Antes de apresentar uma análise quantitativa para o comportamento do n_2 e do a_2 em função de f , é importante ressaltar que apesar das amostras exibirem um a_2 no infravermelho, menor do que nosso limite de detecção ($0,01 \text{ cm}^2/\text{GW}$), no visível (532 nm) elas apresentaram grandes valores. Um outro ponto de destaque é a mudança de sinal em n_2 , que passa de valores positivos, em 1064 nm, para valores negativos, em 532 nm, como mostram as figuras 3.3(a) e 3.3(b), respectivamente. Este comportamento espectral de ambos os parâmetros (n_2 e a_2) é entendido e está de acordo com as previsões dos modelos de duas-bandas [Ba91], [Br83]. Assim, primeiramente note-se que o dobro da energia do fóton ($2h\nu$) em 1064 nm e em 800 nm é menor do que o “bandgap” óptico (E_g) das amostras. Isso explica o fato do coeficiente de absorção não linear ser insignificante no infravermelho. Por outro lado, para a excitação em 532 nm, a_2 é maior devido à proximidade de $h\nu$ com a energia do “bandgap”. Já a dispersão espectral do n_2 pode ser descrita de acordo com o modelo da referência [Ba91], isto é:

$$n_2[esu] = \frac{K'}{n_0 E_g^4} G_2 \left(\frac{h\nu}{E_g} \right), \quad (3.1)$$

onde a velocidade de luz c é usada em m/s, E_g em eV, K' é um parâmetro que depende de detalhes das bandas de valência e condução, e $G_2(x)$ é uma forma de linha obtida a partir da relação de Kramers-Kronig e de algumas suposições sobre a absorção não linear. No nosso caso, considerando contribuição da absorção de dois fótons (ADF) e do efeito Stark quadrático, (ESQ), $G_2(x)$ é dado por:

$$G_2(x) = \left\{ \frac{1}{(2x)^6} \left[-2 + 6x - 3x^2 - x^3 - \frac{3}{4}x^4 - \frac{3}{4}x^5 + 2 \Theta(1-2x)(1-2x)^{3/2} \right] \right\} + \left\{ \frac{1}{(4x)^5} \left[(1-x)^{-1/2} - (1+x)^{-1/2} - \frac{x}{2}(1-x)^{-3/2} - \frac{x}{2}(1+x)^{-3/2} + \frac{5}{4}x^3 \right] \right\}, \quad (3.2)$$

com $x = h\nu / E_g$ e $\Theta(x)$ sendo a função degrau. Na presente análise, K' será apenas um parâmetro de ajuste.

A absorção de dois fótons é ressonante quando $h\nu / E_g \cong 0,5$ e sendo assim sua contribuição na dispersão de n_2 deveria ocorrer na vizinhança desta posição. Por outro lado, a magnitude do ESQ vai inversamente com a diferença em frequência “ $\nu - (E_g / h)$ ”, por isso é esperada uma divergência quando $h\nu / E_g = 1$ [Bu90]. De fato, na figura 3.9, a dependência de n_2 como função de $(h\nu / E_g)$ é comparada com as previsões das equações 3.1 e 3.2. Os três pontos experimentais correspondem aos resultados obtidos em 1064 nm, 800 nm e 532 nm para os nanocristais (veja tabela 3.2). A forma desta dispersão no intervalo $0 < (h\nu / E_g) < 0,8$ é determinada principalmente pela contribuição da ADF, enquanto o ESQ é responsável pela divergência quando “ $h\nu / E_g$ ” se aproxima de 1.

Para descrever a dependência do n_2 e do α_2 com relação a f , nós aplicamos o modelo generalizado de Maxwell Garnett, onde foi admitido que a topologia discutida na referência [Si92] se aplicava as VC-NNS. Ou seja, conforme a formulação de Sipe e Boyd, supusemos que os nanocristais são esferas de raio a embebidos na matriz vítrea hospedeira de constante dielétrica ϵ_h . A distância característica entre os nanocristais seria b , tal que $a < b < I_{ex}$. O meio é

considerado ser macroscopicamente isotrópico. Desta maneira, de acordo com o modelo de Maxwell Garnett, a constante dielétrica efetiva do meio é escrita como:

$$\mathbf{e}_{eff} = \mathbf{e}_h \left[1 + \frac{3\mathbf{b}f}{1 - \mathbf{b}f} \right], \quad (3.3)$$

com \mathbf{b} dado por

$$\mathbf{b} = \frac{\mathbf{e}_i - \mathbf{e}_h}{\mathbf{e}_i + 2\mathbf{e}_h}, \quad (3.4)$$

onde \mathbf{e}_i e \mathbf{e}_h denotam, respectivamente, a constante dielétrica linear da inclusão (nanocristais) e do meio hospedeiro. Assim, a partir das equações (3.3) e (3.4) podemos obter uma expressão para o índice de refração linear efetivo das amostras considerando $n_0^{eff} = \sqrt{\text{Re}(\mathbf{e}_{eff})}$. Esta expressão foi usada na figura 3.2(c) e nos levou a um valor de $\mathbf{b} = 0,103$ e aos valores de n_0 mostrados na tabela 3.2. Note que a equação (3.3), dado as aproximações, descreve apenas as contribuições eletrônicas para a constante dielétrica. A contribuição da susceptibilidade estática, considerada na referência [Li03], não é relevante para as frequências ópticas.

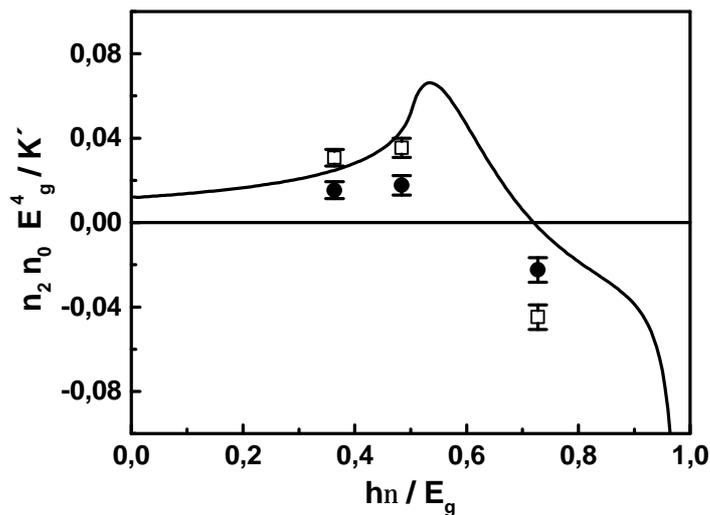


Figura 3.9: Índice de refração não linear como função de hn / E_g (o valor relativo entre a energia do fóton e o “bandgap” óptico) com E_g em eV e n_2 em esu. O valor de K'' foi arbitrariamente escolhido para ser 5×10^{-8} (quadrados) e 10×10^{-8} (círculos).

	n_0 em 633 nm	n_2 (cm ² /W) em 532nm	$ n_2 $ (cm ² /W) em 800nm	n_2 (cm ² /W) em 1064nm	\mathbf{a}_2 (cm/GW) em 532 nm
Matriz hospedeira	1,87	- 0,2 x 10 ⁻¹⁴	0,2 x 10 ⁻¹⁴	+ 0,2 x 10 ⁻¹⁴	0,54
Nanocristal de NaNbO ₃	2,16	- 1,9 x 10 ⁻¹⁴	1,5 x 10 ⁻¹⁴	+ 1,3 x 10 ⁻¹⁴	1,77

Tabela 3.2: Índice de refração linear (n_0), índice de refração não linear (n_2) e coeficiente de absorção não linear (\mathbf{a}_2) obtidos por ajustes numéricos dos resultados experimentais via as expressões (3.3) – (3.8). Os valores de \mathbf{a}_2 em 1064 nm e 800 nm estão abaixo de nosso limite de detecção (<0.01 cm/GW).

No regime não linear, desprezando contribuições imaginárias para o \mathbf{b} , supondo centrosimetria e considerando as não linearidades do hospedeiro e da inclusão, a teoria apresentada na referência [Si92] prediz que a resposta não linear efetiva de terceira ordem é dada por:

$$\mathbf{c}_{eff}^{(3)} = f \frac{\mathbf{c}_i^{(3)}}{P^4} + \frac{\mathbf{c}_h^{(3)} \left\{ 1 - f \left[1 - \frac{4}{5} \left[2\mathbf{b}^4 + 2\mathbf{b}^3 + 9\mathbf{b}^2 \right] \right] \right\}}{(1 - \mathbf{b}f)^4}, \quad (3.5)$$

com

$$P = (1 - \mathbf{b}f) \frac{(\mathbf{e}_i + 2\mathbf{e}_h)}{3\mathbf{e}_h}, \quad (3.6)$$

onde $\mathbf{c}_i^{(3)}$ e $\mathbf{c}_h^{(3)}$ corresponde, respectivamente, aos elementos diagonais das susceptibilidades não lineares da inclusão e do hospedeiro.

Conseqüentemente, desde que $n = n_0 + \frac{n_2}{2} |E|^2$ e $\mathbf{a} = \mathbf{a}_0 + \frac{\mathbf{a}_2}{2} |E|^2$ com:

$$n_2 = \frac{3}{4n_0} \operatorname{Re}[\mathbf{c}_{eff}^{(3)}(\mathbf{w}; \mathbf{w}, -\mathbf{w}, \mathbf{w})] \quad , \quad (3.7)$$

e

$$\mathbf{a}_2 = \frac{3\mathbf{w}}{2cn_0} \operatorname{Im}[\mathbf{c}_{eff}^{(3)}(\mathbf{w}; \mathbf{w}, -\mathbf{w}, \mathbf{w})] \quad , \quad (3.8)$$

nós poderemos relacionar as predições do modelo aos dados experimentais.

Adotando este procedimento, foi possível discriminarmos as contribuições do hospedeiro e da inclusão, através dos ajustes numéricos dos dados experimentais obtidos no regime linear e não linear. Os resultados são ilustrados pelas linhas sólidas na figura 3.2(c) e na figura 3.5, e pelo sumário dos parâmetros deduzidos por este procedimento apresentado na tabela 3.2.

Os valores de n_2 para o meio hospedeiro são obtidos das figuras 3.4(a), 3.4(b) e 3.8(a) para o ponto $f = 0$. Observe-se que os valores apresentados na tabela 3.2 são uma ordem de grandeza maior do que o valor de n_2 para SiO_2 , o que mostra a grande influência do componente Nb_2O_5 . Também o valor de \mathbf{a}_2 em 532 nm, para o hospedeiro, é maior do que o respectivo valor no SiO_2 . Desta maneira, os valores de n_2 e \mathbf{a}_2 associados ao meio hospedeiro dependem do tempo de tratamento térmico, simplesmente porque a quantidade de íons Nb na fase amorfa muda devido ao crescimento dos nanocristais de NaNbO_3 . Entretanto, supomos uma susceptibilidade do hospedeiro constante, porque ela é uma ordem de grandeza menor do que a não linearidade da inclusão. De fato, são estes valores maiores de n_2 e \mathbf{a}_2 , associados aos nanocristais de NaNbO_3 , a razão de se obter uma melhora na resposta não linear da VC em função de f . Lamentavelmente, os números obtidos para os nanocristais de NaNbO_3 não puderam ser comparados com os parâmetros do cristal macroscópico, porque não foi encontrado nenhum dado para este material na literatura.

Um resultado aproximado pode ser obtido, a partir da equação (3.5), desprezando a contribuição não linear do hospedeiro e considerando que $\mathbf{b}f \ll 1$. Neste caso, têm-se:

$$\mathbf{c}_{eff}^{(3)} = C_i \frac{f}{(1 - 2\mathbf{b}f)^2}, \quad (3.9)$$

que apresenta uma dependência com f similar àquela descrita na referência [Li03]. Contudo, é importante ressaltar que os parâmetros C_i e \mathbf{b} neste nosso trabalho estão relacionados à resposta eletrônica, enquanto que no experimento relatado [Li03] os valores estão associados à resposta de baixa frequência da VC-NNS. Note-se também que $\mathbf{c}_h^{(3)} \neq 0$ para as contribuições eletrônicas, enquanto que, na figura 3.8 o coeficiente Kerr é praticamente nulo quando $f = 0$.

Para avaliar se a absorção linear e a absorção não linear afetariam o desempenho da VC-NNS em dispositivos de chaveamento totalmente óptico, vamos repetir uma análise que foi feita no capítulo 2. Primeiramente, é importante frisar que o valor de n_2 tem que ser grande o suficiente para conseguir o chaveamento numa espessura da amostra comparável ao comprimento de absorção. Para esta comparação, consideramos o indicador de mérito $W = \Delta n_{\max} / I \mathbf{a}_o$, onde Δn_{\max} é a máxima mudança de índice de refração opticamente induzido na amostra, limitado pela saturação. Desta maneira, um bom material para o chaveamento todo-óptico, usando uma configuração de Fabry-Perot não linear, deve satisfazer a condição $W > 0.27$ [St97]. Por outro lado, se objetivo é avaliar o desempenho do material em relação à absorção de dois fótons, o indicador de mérito apropriado é dado por $T = 2\mathbf{a}_2 I / n_2$, onde, é necessário que T seja menor que 1 [St97].

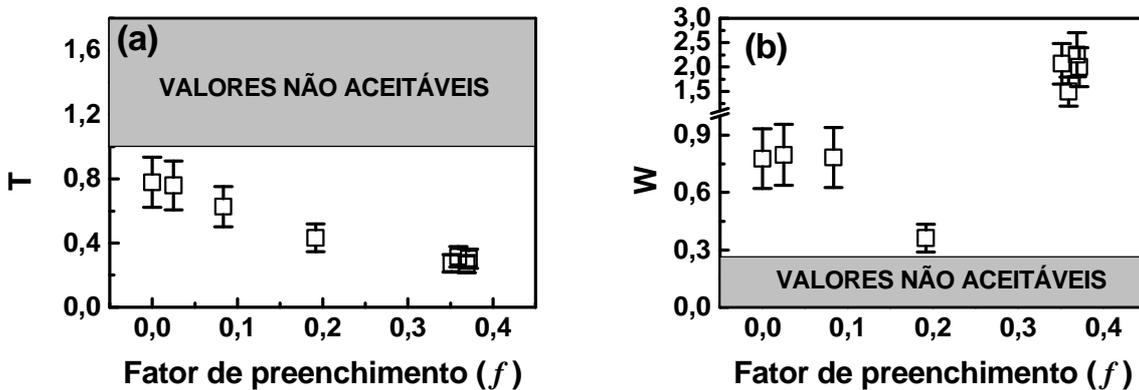


Figura 3.10: Indicadores de mérito para aplicações em chaveamento totalmente óptico

Assim, calculamos W para os valores de Δn_{\max} correspondendo as maiores intensidades empregadas em 800nm, tendo em vista que trabalhamos fora do regime da saturação. Os resultados estão indicados na figura 3.10(a). Já na figura 3.10(b), são mostrados os valores de T como função de f , onde, apesar do valor real ser menor, foi considerado $a_2 = 0,01$ cm/GW. Este conjunto de resultados, apresentado na figura 3.10, mostra claramente o potencial do uso desta VC-NNS em aplicações na fotônica.

Resumindo, neste trabalho, nós analisamos a resposta não linear de uma vitrocerâmica contendo nanocristais de niobato de sódio. Os resultados experimentais mostraram que este material compósito apresenta uma grande não linearidade não-ressonante, o que pode ser útil para chaveamento totalmente óptico ultra-rápido. Foi observado também que a não linearidade desta vitrocerâmica era uma função do fator de preenchimento do nanocristal. Por fim, da análise teórica dos dados experimentais, usando o modelo generalizado de Maxwell Garnett, foi possível separar as contribuições não lineares do hospedeiro e da inclusão, numa análise feita pela primeira vez na literatura.

Capítulo 4

Colóides com nanopartículas de prata

4.1. Nanopartículas de prata em CS₂

4.1.2. Introdução

Conforme foi comentado no capítulo 3, os compósitos contendo nanopartículas (NP) estão recebendo uma crescente atenção por causa de suas propriedades únicas, que diferem daquelas da maioria dos materiais. As peculiaridades destes sistemas são relacionadas ao campo local, e podem ser acentuadas por efeitos de confinamento quântico nas NP. Dentro desta classe de materiais, os compósitos contendo NP metálicas recebem uma atenção especial, e a razão para isto advém de sua grande susceptibilidade e resposta temporal ultra-rápida, que os tornam atraentes para o chaveamento e para a computação óptica.

Para compreender o comportamento não linear (NL) destes sistemas, muito esforço foi dedicado ao estudo das NP de prata excitadas por pulsos de laser com diferentes comprimentos de onda, onde, dependendo da energia do fóton, diferentes processos podem ocorrer. No caso de partículas com um raio maior do que $\approx 1,5$ nm, as transições eletrônicas são determinadas principalmente pela estrutura de bandas da prata em “bulk”. Sendo assim, para fótons de energias acima de 4 eV as transições do tipo interbanda dominam as propriedades ópticas; já para fótons de ~ 3 eV a absorção óptica é determinada pela ressonância de plasmon superficiais (RPS). Enfim, para energias menores que 2 eV a absorção é dominada por transições do tipo intrabanda, onde, usando-se altas intensidades, por exemplo, a geração de elétrons quentes dá origem a importantes contribuições não lineares.

Recentemente, o interesse nas propriedades não lineares de meios com NP metálicas aumentou, após a demonstração de um aumento gigante da não linearidade ($\sim 10^6$), devido aos efeitos de campo local [Ri85] [Ha86] [Ya00] [Sh00]. Na atualidade, a pesquisa básica relacionada às NP metálicas é principalmente centrada no estudo da dinâmica dos elétrons confinados [Vo00] [Li99] [Fa00], no estudo de agregados fractais de NP [Xu02] [Dr01] [Ko01], no estudo da influência do tamanho e da forma das NP em suas propriedades óticas [Dr04] [Ga04] [Mi04] [Pi04] [Ku03] [Ke03] [Bo03] [Bo02] [We02], e no estudo da possibilidade das aplicações em fotônica [An03] [Qi04].

Neste contexto, explorar como as funções dielétricas dos constituintes (meio hospedeiro e partículas) determinam as propriedades ópticas do compósito como um todo é um importante passo para uma melhor compreensão destes meios NL, e para estimular possíveis aplicações. Desta maneira, neste trabalho nós investigamos a susceptibilidade efetiva de terceira ordem em colóides formados por NP de prata em dissulfeto de carbono (CS_2). Ajustando o fator de preenchimento das NP na solução, f , observamos o cancelamento e a reversão no sinal do índice refração NL, $n_2 \propto \text{Re}[\mathbf{c}_{eff}^{(3)}]$, e do coeficiente de absorção NL, $\mathbf{a}_2 \propto \text{Im}[\mathbf{c}_{eff}^{(3)}]$. Os resultados experimentais, obtidos usando a técnica de varredura-Z, foram interpretados através da teoria de campo médio de Sipe e Boyd [Si92], onde o efeito da geometria do compósito é descrito em termos dos campos locais. A análise dos resultados forneceu evidência de uma interferência entre as suscetibilidades NL das NP e do CS_2 , assim como, permitiu determinar um valor para a susceptibilidade óptica de terceira ordem das NP de prata.

4.1.2. Síntese e detalhamento experimental

Para a obtenção das nanopartículas de prata, foi desenvolvida uma nova rota de síntese baseada em modificações apropriadas na rota descrita pelas referências [Br94] e [Br95], onde a preparação de NP de ouro foi mostrada. Este novo mecanismo de obtenção das NP de prata foi desenvolvido no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, pelo Prof. Aldo Zarbin e por Marcela Oliveira, que gentilmente nos forneceram as amostras utilizadas neste experimento.

Assim, a 3,75 ml de uma solução aquosa de 0,03 mol/l de nitrato de prata (AgNO_3), foram adicionados gota a gota, sob agitação vigorosa, 10 ml de uma solução de 0,05 mol/l de brometo de tetraoctilamônio ($\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{Br}$) em tolueno, para a transferência de fase do cátion metálico Ag^+ . Após 10 minutos, foram acrescentados mais 50 μl de dodecanotiol (relação molar dodecanotiol/prata = 2:1) e com mais 2 minutos foram adicionados rapidamente, ainda sob agitação vigorosa, 3,1 ml de uma solução aquosa, recém preparada, de 0,4 mol/l de borohidreto de sódio (NaBH_4), para a redução do cátion Ag^+ e obtenção das nanopartículas passivadas. Essa

mistura foi deixada sob a forte agitação por 3 horas, para, em seguida, a fase orgânica ser separada, com auxílio de um funil de separação, e a ela adicionada 40 ml de etanol, que é um “não solvente”. Numa etapa posterior, o frasco foi levado ao freezer (-18°C), para a precipitação das nanopartículas e, após uma hora, estas foram centrifugadas e lavadas com etanol várias vezes para, por fim, serem redissolvidas em tolueno e acondicionadas em frascos âmbar, sob atmosfera de argônio.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET), em modos de baixa e alta resolução, foram realizadas nos equipamentos Electron Microscope JEOL JEM 3010 (LNLS-Campinas-Brasil), com voltagem de 300 kV e no Electron Microscope JEOL JEM 1200 (CME-UFPR) com voltagem de 120 kV. Os porta-amostras foram preparados adicionando-se com uma seringa uma gota da solução das NP em tolueno sobre grades de cobre com filme de carbono. Para obtenção do histograma de distribuição de tamanhos, 1000 NP por cada amostra foram analisadas a partir de imagens de MET coletadas em diferentes posições da amostra.

O colóide estudado foi preparado adicionando-se de 2,5 a 40 μl da suspensão de prata, descrita acima, em 1,7 ml de CS_2 . Este procedimento permitiu conseguir fatores de preenchimento variando entre $0,4 \times 10^{-5}$ e $4,0 \times 10^{-5}$. Os espectros de absorção linear, de 200 a 800 nm, foram adquiridos para amostras do colóide dentro de uma célula de quartzo com 5 mm de espessura. Para os experimentos ópticos NL, a fonte de luz empregada foi o segundo harmônico de um laser de Nd:YAG operando “modelocked” e “Q-switched”, em 1064 nm, com pulsos de 100 ps de duração. O segundo harmônico, com pulsos de 80 ps, em 532 nm, foi obtido usando-se um cristal de KTP. Através de um sistema extrator de pulsos, formado por uma célula de Pockels e polarizador, eram selecionados pulsos a uma baixa taxa de repetição (10 Hz).

4.1.3. Resultados e discussão

As micrografias eletrônicas de transmissão das NP são apresentadas nas figuras 4.1(a) e 4.1(b). Partículas com uma distribuição homogênea de tamanhos são visualizadas (diâmetro médio $\approx 4\text{nm}$) e um histograma representativo é mostrado na figura 4.1 (c).

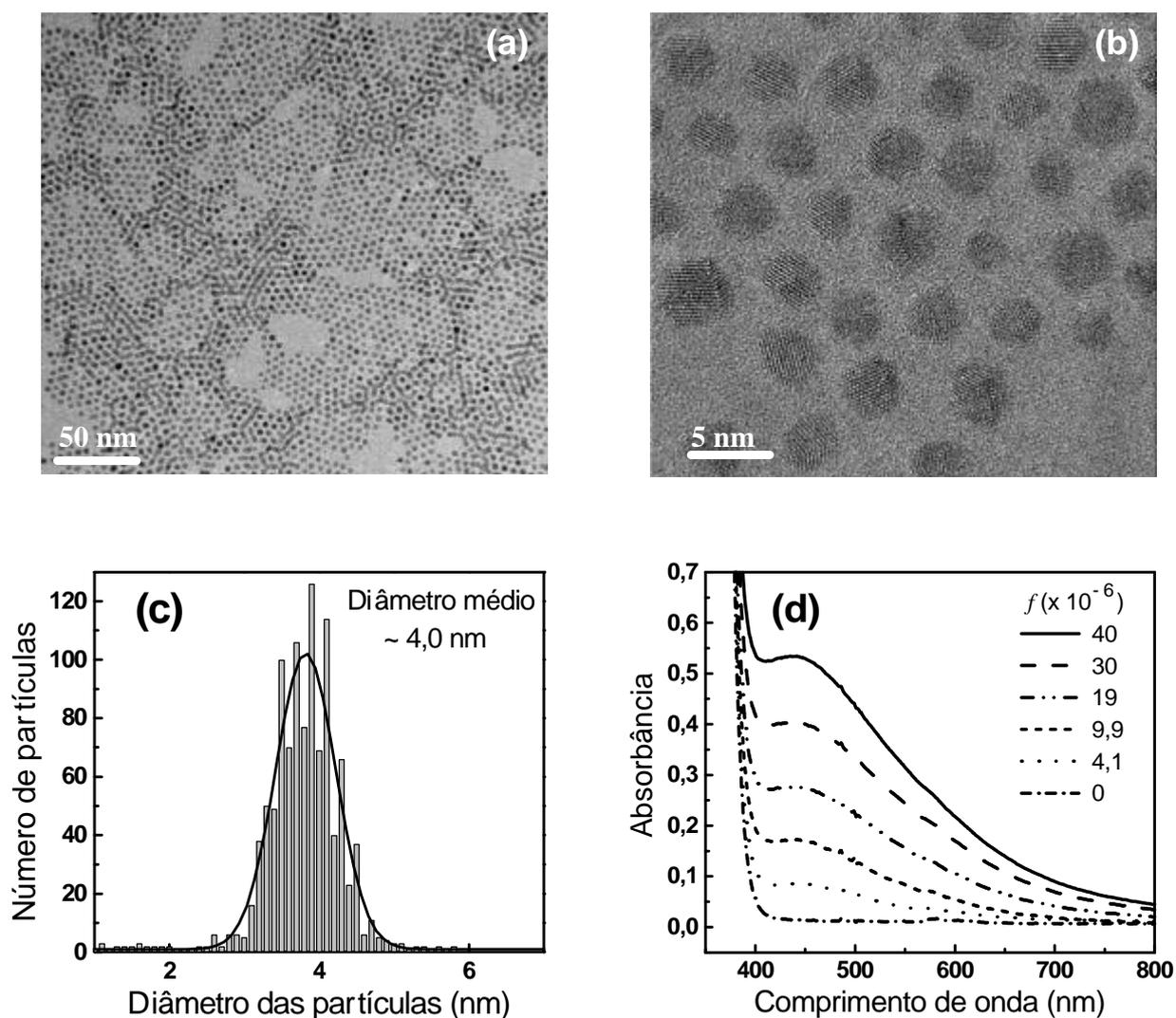


Figura 4.1: (a), (b) Imagens de MET das nanopartículas de prata em tolueno. Claramente pode-se observar a uniformidade da amostra, que apresenta partículas com um formato fundamentalmente esférico. (c) Histograma com a distribuição de tamanho das nanopartículas obtido pela contagem de aproximadamente 1000 partículas, que apresentaram um diâmetro médio de aproximadamente 4,0 nm. (d) Absorbância do colóide de prata para diferentes fatores de preenchimento, f , das NP na solução. Espessura da célula de quartzo de 5mm.

Por sua vez, a figura 4.1(d) mostra o espectro de absorção linear para diferentes fatores de preenchimento, onde a banda espectral centrada em ≈ 440 nm é devida à ressonância de plasmons superficiais nas NP. Dado ao fato de ter-se CS_2 como hospedeiro, tal ressonância encontra-se um pouco deslocada para o vermelho com relação ao espectro observado em solução aquosa (ver figura 4.5 da seção 4.2). Quanto ao alargamento, sua origem pode estar associada à existência de dímeros e trímeros de nanopartículas de prata, ou a uma possível distribuição não

uniforme do passivante (dodecanotiol) nas nanopartículas. O espectro de absorção, pode ser utilizado para determinação do fator de preenchimento, f , tendo em vista que podemos expressar o coeficiente de absorção linear pela relação $\alpha_0 = (\mathbf{w}/cn_0) \text{Im} \mathbf{e}_{eff}$, onde n_0 é o índice de refração, c é a velocidade da luz, \mathbf{w} é a frequência do laser e a constante dielétrica efetiva, \mathbf{e}_{eff} , é dada pela teoria de Maxwell Garnett [Si92].

A refração não linear e a absorção não linear do colóide foram investigadas usando-se a técnica de varredura Z em 532 nm [Ba90]. A figura 4.2 mostra algumas curvas de varredura Z, na configuração fenda aberta, para diferentes fatores de preenchimento, já a figura 4.3 mostra alguns resultados para a configuração de fenda fechada. A intensidade de pico utilizada foi 230 MW/cm^2 .

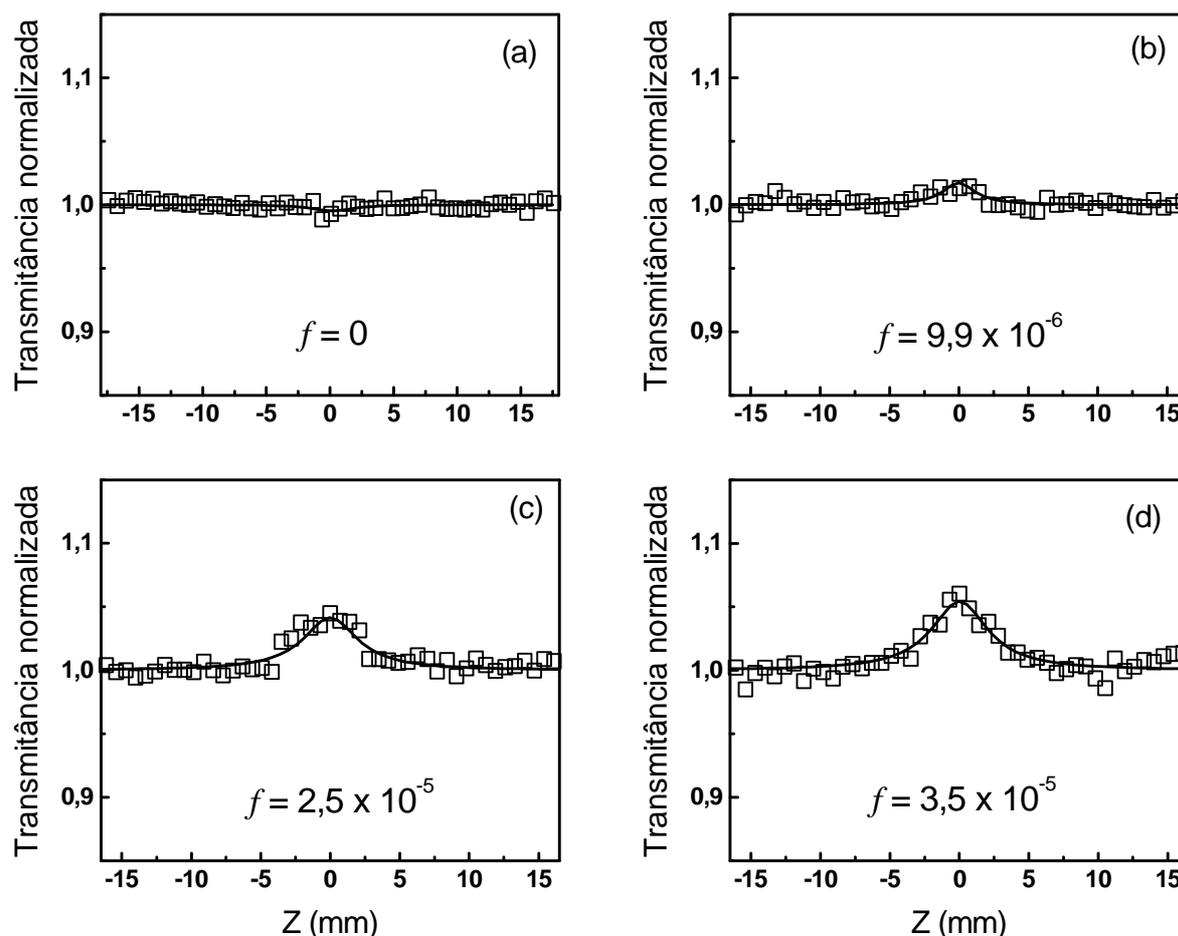


Figura 4.2: Típicas curvas de varredura Z, na configuração fenda aberta, obtidas em 532 nm para diferentes fatores de preenchimentos, f . Intensidade de pico do pulso laser: $2,3 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$

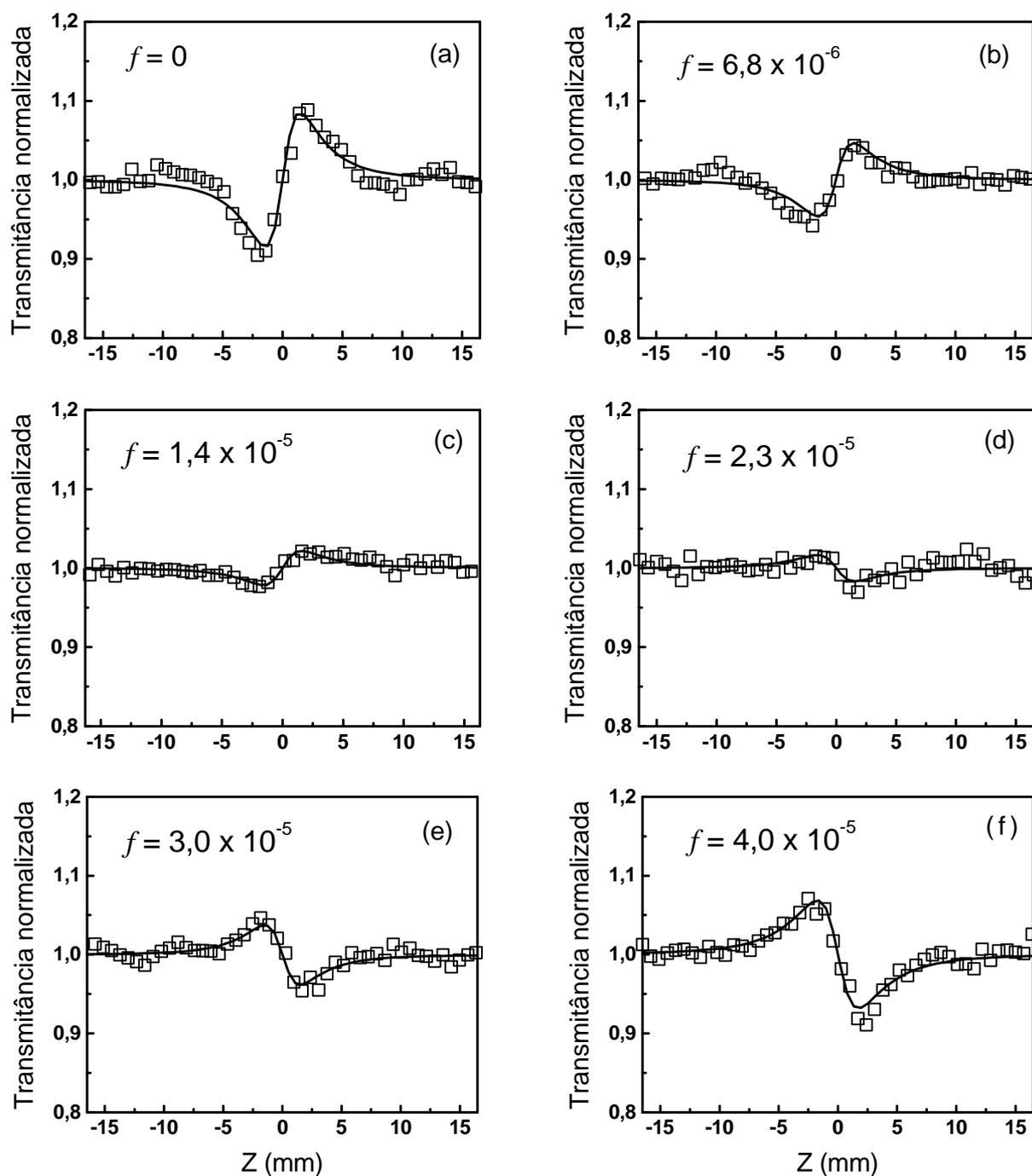


Figura 4.3: Típicas curvas de varredura Z , na configuração fenda fechada, obtidas em 532 nm para diferentes fatores de preenchimentos, f . Intensidade de pico do pulso laser: $2,3 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$

Uma mudança de perfil na curva de varredura Z pode ser claramente percebida, na figura 4.3, quando f passa de $1,4 \times 10^{-5}$ para $2,3 \times 10^{-5}$, o que indica uma reversão de sinal em n_2 , que

passa de positivo para negativo com o aumento de f . Por outro lado, os resultados da figura 4.2 Mostram uma mudança do comportamento NL que varia entre absorvedor em 4.2(a) e absorvedor saturável 4.2(b-d). Cada ponto, nas figuras 4.2 e 4.3, representam uma média de 20 tiros e 2 varreduras. A linha sólida é um ajuste numérico obtido de acordo com o procedimento da referência [Ba90].

Os valores de n_2 e a_2 , determinados com um erro estimado de $\approx 20\%$, são apresentados nas figuras 4.4(a) e 4.4(b) como função de f . Conforme pode ser visto na figura 4.4(a), variando-se f , o colóide muda de um meio auto-focalizador para um auto-desfocalizador, onde n_2 assume valores entre $+3,1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$ e $-4,0 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$, para CS_2 puro ($f = 0$) e para $f = 4,0 \times 10^{-5}$, respectivamente. Quanto aos resultados da absorção não linear, figura 4.4(b), pode-se perceber que enquanto o CS_2 apresenta uma contribuição pequena para $\text{Im}[c_{eff}^{(3)}(\mathbf{w}; \mathbf{w}, -\mathbf{w}, \mathbf{w})]$, oriunda da absorção de dois fótons, as NP de prata assumem um importante papel fazendo o colóide exibir um comportamento do tipo absorção saturada, cujo mecanismo será discutido mais adiante. As linhas sólidas nas figuras 4.4(a) e 4.4(b) são obtidas através do modelo de Maxwell Garnett [Si92] que será descrito adiante.

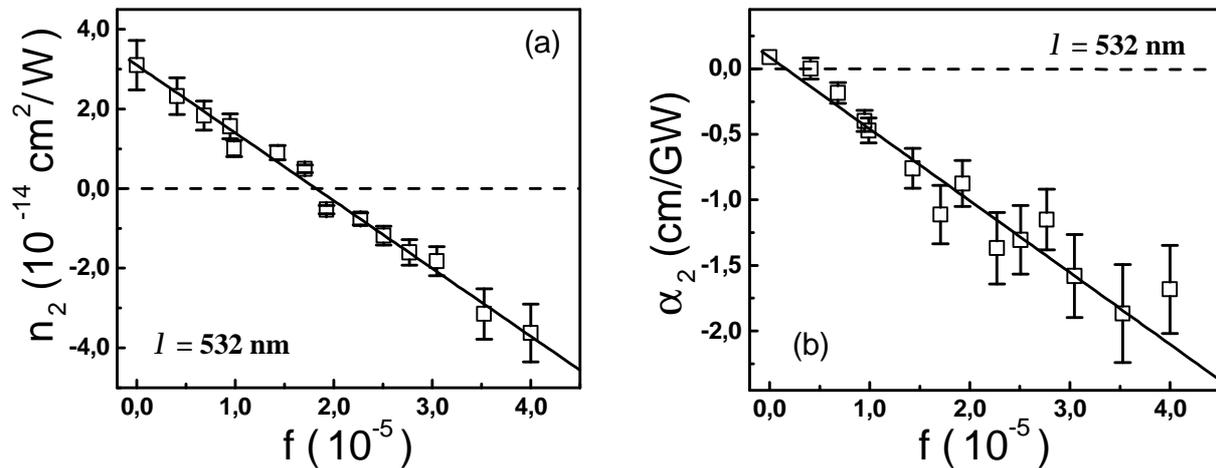


Figura 4.4: Dependência o índice de refração não linear (a) e do coeficiente de absorção não linear (b) como função do fator de preenchimento, f . Para o CS_2 puro ($f = 0$) foi considerado um $a_2 = 0,09 \text{ cm}/\text{GW}$ [Li01b].

O comportamento NL do colóide é relacionado à variação espacial do campo local, visto que o campo elétrico induzido pelo feixe laser em cada NP de prata é diferente do campo médio no colóide. Assim, para descrevermos a dependência de $n_2 \propto \text{Re}[\mathbf{c}_{eff}^{(3)}]$ e $\mathbf{a}_2 \propto \text{Im}[\mathbf{c}_{eff}^{(3)}]$ com f , foi usada a generalização do modelo de Maxwell Garnett proposta por Sipe e Boyd em [Si92]. Por este modelo, as NP de prata são supostamente esferas de raio a embebidas em um meio hospedeiro de constante dielétrica \mathbf{e}_h . O meio é considerado como sendo macroscopicamente isotrópico e a distância característica entre as NP seria b , tal que $a < b < I_{ex}$. Os efeitos da dispersão de tamanho das NP e os efeitos de correlação devido a múltiplos espalhamentos de luz não são levados em consideração. Neste contexto, a constante dielétrica efetiva pode ser escrita como [Si92]:

$$\mathbf{e}_{eff} = \mathbf{e}_h \left[1 + \frac{3\mathbf{b}f}{1 - \mathbf{b}f} \right], \quad (4.1)$$

com o fator de campo local, \mathbf{b} , dado por

$$\mathbf{b} = \frac{\mathbf{e}_{NP} - \mathbf{e}_h}{\mathbf{e}_{NP} + 2\mathbf{e}_h}, \quad (4.2)$$

onde \mathbf{e}_{NP} e \mathbf{e}_h são, respectivamente, a constante dielétrica linear da NP e do meio hospedeiro (CS₂). Por sua vez, a constante dielétrica do CS₂ é $\mathbf{e}_h = n_0^2$, em que $n_0 = 1,63$, e a constante dielétrica da NP é considerada como $\mathbf{e}_{NP} = (0,20 + i3,4)^2$ [Kr69]. Com isto, obtemos $\mathbf{b} = 2,2 + i0,27$, onde a pequena parte imaginária do fator de campo local é uma contribuição da NP.

No regime não linear, considerando o colóide centrossimétrico, é possível mostrar que a susceptibilidade efetiva de terceira ordem, para pequenos valores de f , é dada por [Si92]:

$$\mathbf{c}_{eff}^{(3)} = f \frac{\mathbf{c}_{NP}^{(3)}}{P^2 |P|^2} + \frac{\mathbf{c}_h^{(3)} \left\{ 1 - f \left[1 - 0,4 \left[4|\mathbf{b}|^2 \mathbf{b}^2 + (3|\mathbf{b}|^2 \mathbf{b} + \mathbf{b}^3) + 9(|\mathbf{b}|^2 + \mathbf{b}^2) \right] \right] \right\}}{|1 - \mathbf{b}f|^2 (1 - \mathbf{b}f)^2}, \quad (4.3)$$

com

$$P = (1 - \mathbf{b} f) \frac{(\mathbf{e}_{NP} + 2\mathbf{e}_h)}{3\mathbf{e}_h}, \quad (4.4)$$

onde $\mathbf{c}_{NP}^{(3)}$ e $\mathbf{c}_h^{(3)}$ correspondem, respectivamente, aos elementos diagonais das suscetibilidades não lineares da NP e do hospedeiro (CS_2). Para o intervalo de valores de f utilizados, o denominador da equação (4.3) é aproximadamente igual à unidade e, sendo assim, $\mathbf{c}_{eff}^{(3)}$ varia linearmente com o fator de preenchimento, f . Deste modo, após a introdução de valores numéricos para \mathbf{e}_{NP} , \mathbf{e}_h , e \mathbf{b} nas equações (4.3) e (4.4), a susceptibilidade efetiva de terceira ordem pode ser escrita como:

$$\mathbf{c}_{eff}^{(3)} \cong \mathbf{c}_h^{(3)} + f(a + ib) \mathbf{c}_{NP}^{(3)}, \quad (4.5)$$

onde $a = 2,3$, $b = 1,0$ e $\mathbf{c}_h^{(3)} = 2,9 \times 10^{-20} + i 3,5 \times 10^{-22} \text{ (m/V)}^2$ [Ba90] [Li01b].

Por fim, usando a equação (4.5) e considerando que $n = n_0 + \left(\frac{n_2}{2}\right) |E|^2$ e $\mathbf{a} = \mathbf{a}_0 + \left(\frac{\mathbf{a}_2}{2}\right) |E|^2$,

é possível escrever as expressões:

$$n_2 = \frac{3}{4n_0} \text{Re } \mathbf{c}_{eff}^{(3)} = \frac{3}{4n_0} \left[\text{Re } \mathbf{c}_h^{(3)} + f \left(a \text{Re } \mathbf{c}_{NP}^{(3)} - b \text{Im } \mathbf{c}_{NP}^{(3)} \right) \right], \quad (4.6)$$

e

$$\mathbf{a}_2 = \frac{3\mathbf{w}}{2cn_0} \text{Im } \mathbf{c}_{eff}^{(3)} = \frac{3\mathbf{w}}{2cn_0} \left[\text{Im } \mathbf{c}_h^{(3)} + f \left(a \text{Im } \mathbf{c}_{NP}^{(3)} + b \text{Re } \mathbf{c}_{NP}^{(3)} \right) \right], \quad (4.7)$$

que relacionam as predições do modelo com os resultados experimentais.

Conseqüentemente, utilizando as expressões (4.6) e (4.7) para realizarmos um ajuste numérico dos nossos dados experimentais da figura 4.4, foi possível estimar o valor de $\mathbf{c}_{NP}^{(3)} = -(6,3 - i 1,9) \times 10^{-16} \text{ m}^2 / \text{V}^2$. As linhas sólidas na figura 4.4 foram obtidas a partir deste ajuste com as expressões (4.6) e (4.7).

Possíveis mecanismos responsáveis pela resposta NL do colóide seriam as contribuições eletrônicas e nucleares das moléculas de CS_2 , e as transições eletrônicas da NP metálicas (transições “intra-band” e excitação de plasmons superficiais). Para este caso, acreditamos que a origem da susceptibilidade de terceira ordem é principalmente devida à contribuição eletrônica de ambos os componentes. Da equação 4.7, percebe-se que, para pequenos valores de f , a contribuição de $\text{Re}[\mathbf{c}_h^{(3)}]$ é a que predomina. Por sua vez, o valor de n_2 se anula para $f = 1,8 \times 10^{-5}$, e a contribuição negativa da NP de prata torna-se dominante para $f > 1,8 \times 10^{-5}$. Por outro lado, apesar de $\text{Im}[\mathbf{c}_{NP}^{(3)}] > 0$ e $\text{Im}[\mathbf{c}_h^{(3)}] > 0$, \mathbf{a}_2 muda de positivo para negativo para $f = 1,5 \times 10^{-6}$. Esta reversão de sinal é possível devido à contribuição negativa de $\text{Re}[\mathbf{c}_h^{(3)}]$ na equação (4.7).

Lembramos que o cancelamento da absorção foto-induzida em colóides com nanopartículas de ouro foi relatado e explicado como devido à condição de ressonância de plasmon, que origina um denominador puramente imaginário no fator de campo local [Sm97]. Em nosso caso, o fator de campo local é $\mathbf{b} = 2,2 + i0,27$ e o cancelamento de n_2 e \mathbf{a}_2 é atribuído a competição entre a parte real e imaginária das não linearidades da NP e do hospedeiro, conforme mostram as equações (4.6) e (4.7).

Esta é a primeira demonstração de cancelamento e reversão de sinal do índice de refração não linear em um sistema composto. O resultado apresentado ilustra um simples método para o controle da resposta não linear de um meio com uma geometria do tipo Maxwell Garnett, e pode ser estendido a outros materiais como, por exemplo, às vitro-cerâmicas.

Enfim, a susceptibilidade não linear de um colóide formado por nanopartículas de prata em CS_2 foi estudada usando um laser operando em 532 nm. A não linearidade do colóide demonstrou ser uma função linear da fração volumétrica (fator de preenchimento) e pôde ser analisada usando uma generalização do modelo de Maxwell Garnett, que permitiu quantificar a susceptibilidade não linear das nanopartículas. O resultados apresentados indicam que o perfil espacial e temporal de feixe ópticos, que se propagam em meios NL contendo NP metálicas, pode ser controlado de uma maneira sistemática, através da escolha adequada do fator de preenchimento das nanopartículas. Uma aplicação possível deste nosso trabalho pode ser no estudo da propagação de sólitons em condições fora de ressonância.

4.2. Não linearidade óptica de alta ordem em colóide com partículas de prata

4.2.1. Considerações iniciais

Em trabalhos pioneiros, Flytzanis e co-autores, em experiências com colóides de prata e de ouro, observaram um grande aumento da susceptibilidade de terceira ordem devido à contribuição de plasmons superficiais nas partículas metálicas [Ri85] [Ha86]. Em consequência, devido à alta não linearidade das NP e por causa dos efeitos de campo local, foi prevista a observação de não linearidades de ordem superior no comportamento macroscópico dos sistemas compósitos. Teorias de meio efetivo foram propostas e expressões gerais para as susceptibilidades efetivas de altas ordens foram obtidas [Ag88] [Ko90] [St99]. Contudo, tais contribuições de alta ordem não foram observadas até o momento, provavelmente porque os experimentos, executados em colóides com baixa concentração de NP, foram baseados em técnicas de baixa sensibilidade. Por outro lado, em experimentos realizados com vidros contendo alta concentração de NP de prata, as não linearidades de ordem superior também não foram observadas, possivelmente porque baixas intensidades de pico foram usadas em experimentos de baixa sensibilidade [Uc94].

Neste trabalho, nós exploramos a grande sensibilidade da técnica de varredura Z [Ba90] para estudar a resposta NL de um colóide que tem uma concentração razoavelmente elevada de NP de prata. Uma grande refração NL e absorção NL foram observadas com intensidades ópticas menores que $1,5 \text{ GW/cm}^2$. Os resultados obtidos sinalizaram para susceptibilidades não lineares de até nona ordem. Este não é um típico resultado de um experimento de varredura-Z, visto que, na maioria das experiências utilizando-se esta técnica, somente a não linearidade de terceira ordem é investigada. No presente caso, a boa relação sinal-ruído conseguida nas experiências permitiu a observação de não linearidades de altas ordens em nosso sistema compósito. Foi feita a comparação dos resultados experimentais com predições de uma teoria de meio efetivo (teoria de campo médio), desenvolvida por Kothari [Ko90], e valores para as susceptibilidades NL de alta ordem foram obtidos.

4.2.2. Síntese e detalhamento experimental

O colóide, preparado em nosso laboratório, foi sintetizado de acordo com o procedimento descrito na referência [Le82]. Assim, uma solução de 90 mg de AgNO_3 diluído em 500 ml de água, foi levada a temperatura de 100°C . Para a redução da prata foi adicionado 10 ml de uma solução a 1% de citrato de sódio. A mistura foi, então, mantida durante 1h sob forte agitação e a temperatura de 100°C . Finalizada esta etapa, o colóide obtido possui uma coloração acinzentada e NP de prata com uma grande dispersão de forma e tamanho. No espectro de absorção, figura 4.5, é possível identificar apenas uma banda de ressonância de plasmon centrada por volta de 420 nm, com uma largura a meia altura de ≈ 100 nm. Para reduzir a dispersão de nossa amostra, subseqüentemente, submetemos o colóide prístino a um processo de foto-fragmentação (ablação laser). Este procedimento leva tipicamente algumas horas (dependendo do volume a ser tratado), e é executado irradiando-se o colóide com o segundo harmônico de um laser de Nd:YAG (532 nm), operado “Q-switched”, com pulsos de 8 ns, a uma taxa de repetição de 10 Hz. Durante o tratamento a laser, o colóide é mantido sob uma agitação de moderada a lenta. O resultado final é um colóide de coloração amarelada, apresentando partículas essencialmente esféricas, com um tamanho médio de ≈ 9 nm. Frações volumétricas da ordem de 10^{-4} podem ser obtidas [Mi04]. No espectro de absorção óptico do colóide, figura 4.5, nota-se um estreitamento da banda de plasmons e um aumento no pico da absorbância.

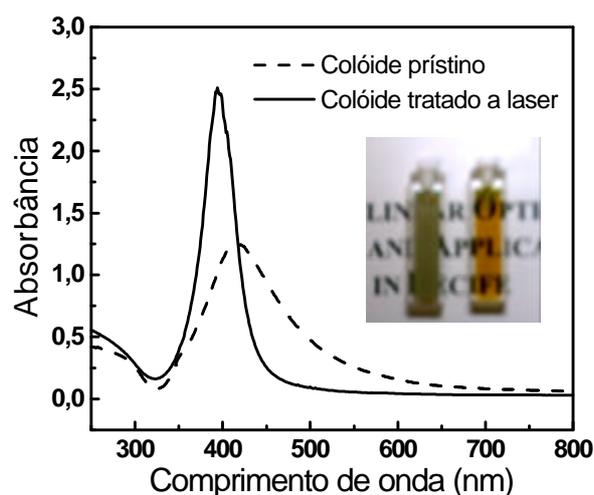


Figura 4.5: Absorbância do colóide de prata para as amostras tratadas e não tratadas a laser. Espessura da célula de quartzo, usada na medida de absorbância, de 1mm. Foto com célula de 5 mm de espessura.

Micrografias de amostras com o colóide prístino e com o colóide tratado a laser são mostradas na figura 4.6. As imagens foram obtidas no Laboratório de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal de Pernambuco, utilizando equipamento de 100 kV. Histogramas com a distribuição de tamanhos das NP dos colóides prístino e foto-fragmentado são mostrados na figura 4.6(c).

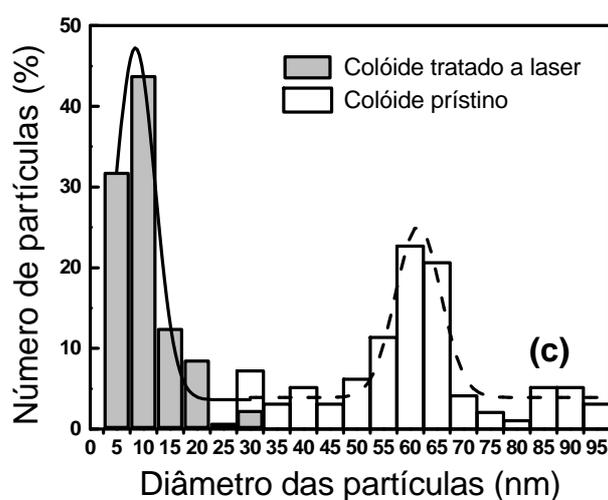
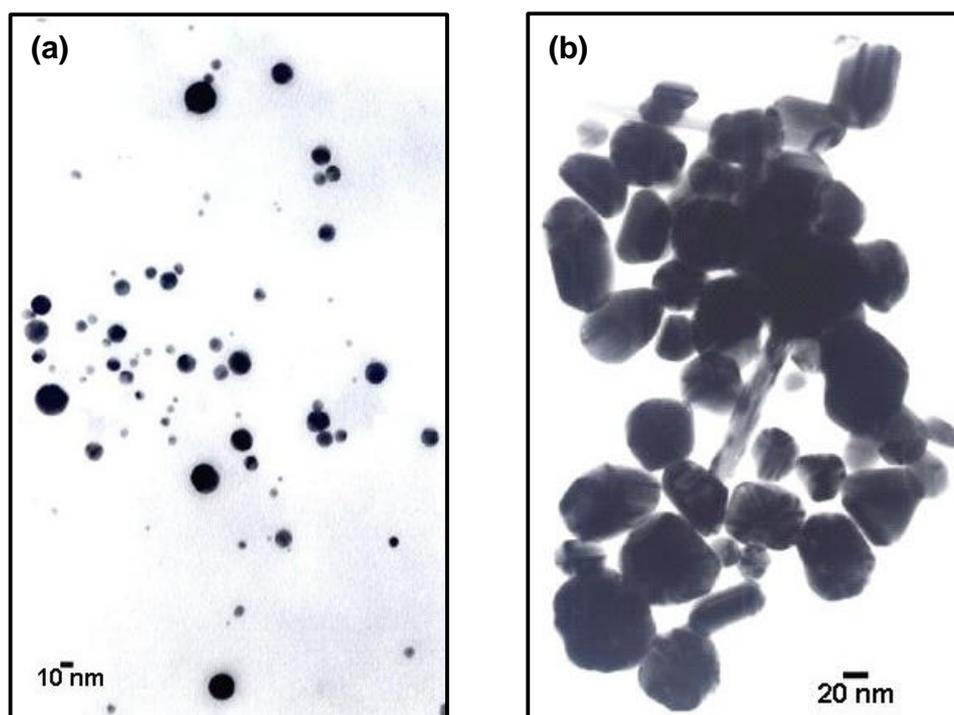


Figura 4.6: Imagens de MET das nanopartículas de prata: (a) colóide foto-fragmentado, (b) colóide prístino, (c) Histograma com a distribuição de tamanho das nanopartículas.

Os resultados NL, discutidos neste nosso trabalho, se referem apenas ao colóide foto-fragmentado. Os experimentos de varredura Z foram realizados a 532 nm, usando-se como fonte de luz o segundo harmônico de um laser Nd:YAG, operando “modelocked” e “Q-switched”, com pulsos de 80 ps de duração. Através de um sistema extrator de pulsos, foram realizadas medidas com pulsos selecionados a baixa taxa de repetição (10-100Hz). Novamente, para determinação do fator de preenchimento, f , foram usados os espectros de absorção linear e a relação:

$$\mathbf{a}_0 = (\mathbf{w} / c n_0) \text{Im} \mathbf{e}_{eff} \quad , \quad (4.8)$$

em que n_0 é o índice de refração, c é a velocidade da luz, \mathbf{w} é a frequência do laser e a constante dielétrica efetiva, \mathbf{e}_{eff} , é dada pela teoria de Maxwell Garnett [Si92], ou seja,

$$\mathbf{e}_{eff} = \mathbf{e}_h \left[1 + \frac{3\mathbf{b}f}{1 - \mathbf{b}f} \right], \quad (4.9)$$

com o fator de campo local, \mathbf{b} , dado por

$$\mathbf{b} = \frac{\mathbf{e}_{NP} - \mathbf{e}_h}{\mathbf{e}_{NP} + 2\mathbf{e}_h}, \quad (4.10)$$

onde \mathbf{e}_{NP} e \mathbf{e}_h são, respectivamente, a constante dielétrica linear da NP e do meio aquoso (hospedeiro).

4.2.3. Resultados e discussão

As figuras 4.7(a)- 4.7(c) e as figuras 4.7(d)- 4.7(f) mostram resultados de varredura Z para as configurações de fenda fechada e abertas, respectivamente. Curvas correspondendo a diferentes intensidades de pico ilustram a dependência do sinal para $f = 0,33 \times 10^{-4}$. Note-se que as figuras 4.7(a)- 4.7(c) indicam uma refração não linear negativa, enquanto que as figuras 4.7(d) - 4.7(f) apresentam uma absorção não linear negativa.

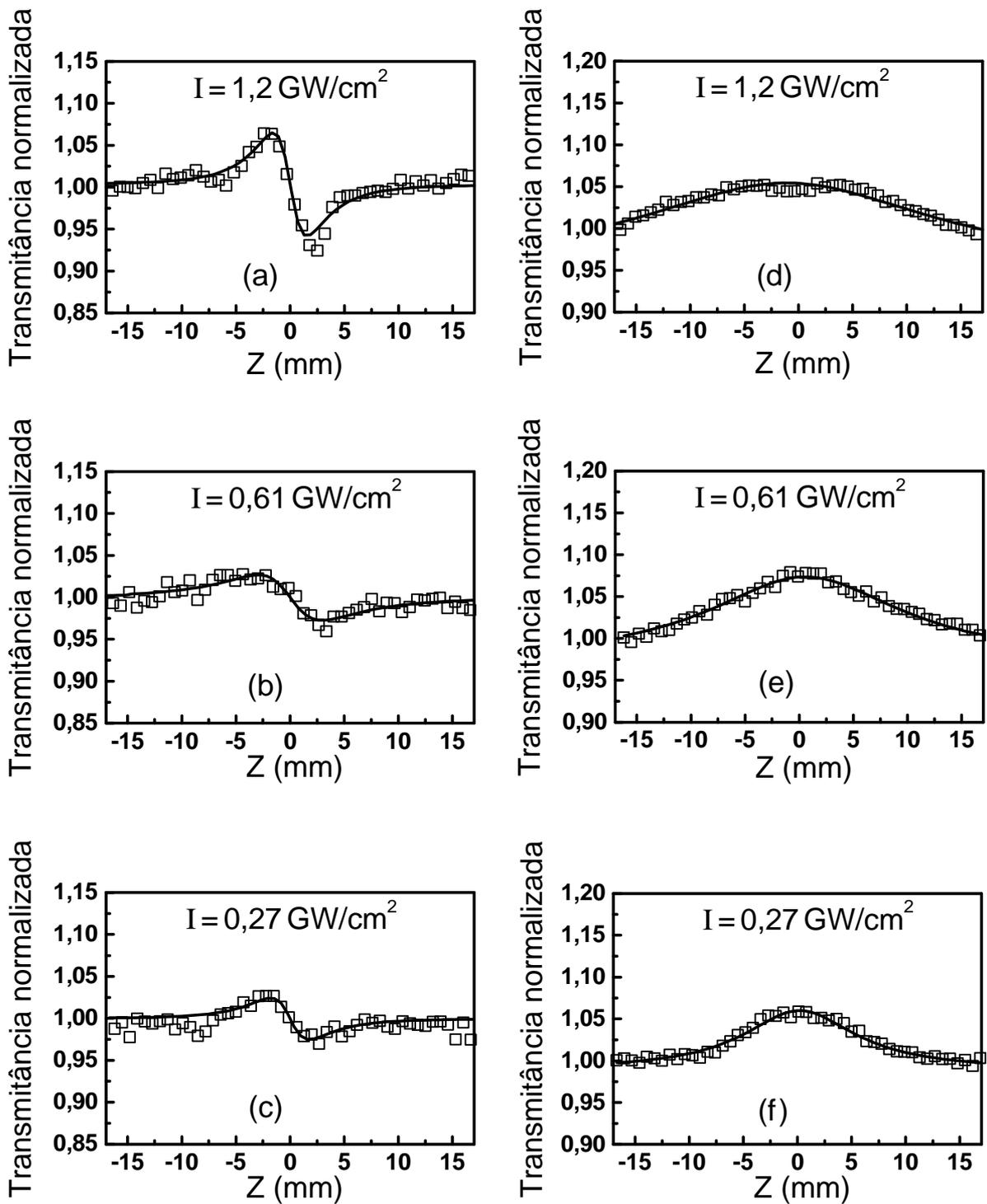


Figura 4.7: Curvas de varredura Z obtidas em 532 nm para diferentes intensidades de pico: (a)-(c) configuração fenda fechada; (d)-(f) configuração fenda aberta. A fração volumétrica é $f = 0,33 \times 10^{-4}$.

Resultados similares foram observados em todas as medidas realizadas, para várias intensidades incidentes e para diferentes valores de f . De antemão, uma evidência de contribuições de ordem superior pode ser reconhecida, devido à mudança de perfil nas curvas de varredura Z ao variar-se a intensidade do laser. Para baixas intensidades, na configuração de fenda fechada, a variação na transmitância normalizada é dada por $\Delta T = 0,406 k L_{eff} n_2 I$, onde n_2 é o índice de refração não linear de terceira ordem, I é a intensidade de excitação, $k = 2p / l$, $L_{eff} = [1 - \exp(-a_0 L)] / a_0$, L é a espessura da amostra, a_0 é o coeficiente de absorção linear e l é o comprimento de onda da luz. Por outro lado, na configuração de fenda aberta e baixas intensidades, nós temos $\Delta T = (2)^{-3/2} L_{eff} a_2 I$, onde a_2 é o coeficiente de absorção não linear de terceira ordem. Contudo, para altas intensidades, foi observado uma dependência NL de ΔT com a intensidade laser. Assim, para entendermos os resultados experimentais, foi montado o gráfico da razão $|\Delta T|/I$ como função de I , mostrado nas figuras 4.8 e 4.9, onde a linha sólida representa um polinômio cúbico e a contribuição não linear de ordem superior é claramente observada.

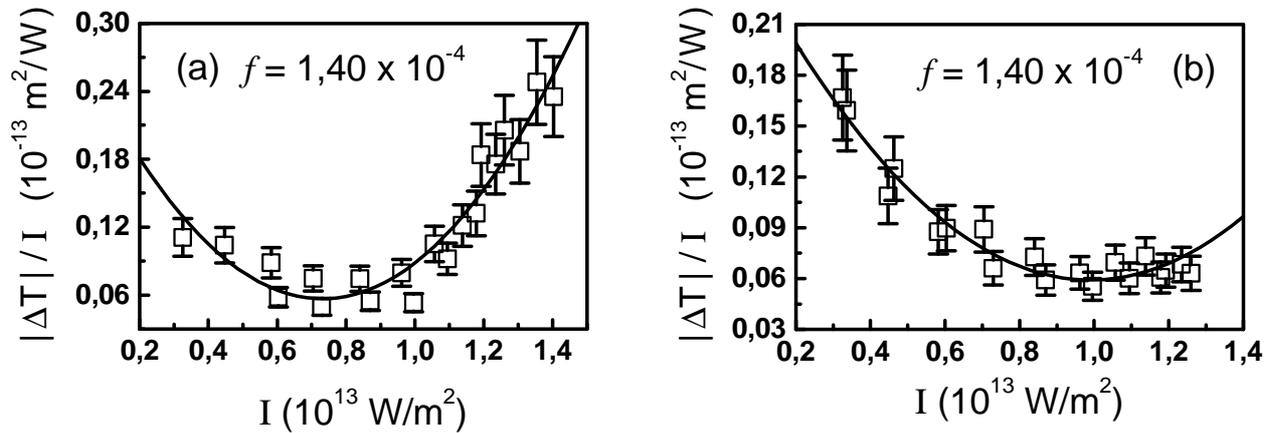


Figura 4.8: Dependência com a intensidade de $|\Delta T|/I$: (a) para a refração não linear; (b) para a absorção não linear. As linhas sólidas representam polinômios cúbicos com os coeficientes relacionados à não linearidade de até nona-ordem. A espessura da amostra é 1mm.

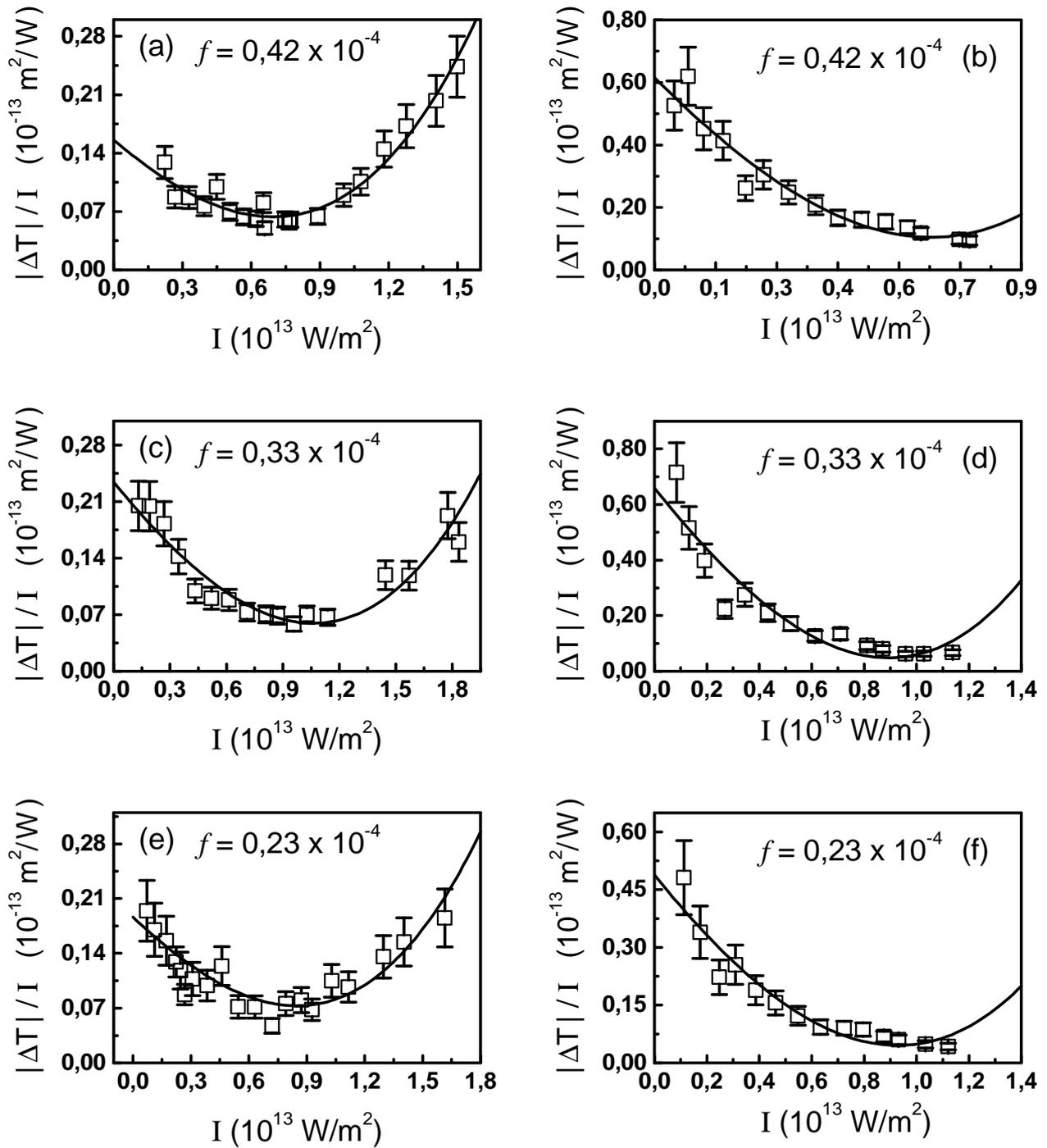


Figura 4.9: Dependência com a intensidade de $|\Delta T|/I$: (a), (c), (e) para a refração não linear; (b), (d), (f) para a absorção não linear. As linhas sólidas representam polinômios cúbicos com os coeficientes relacionados à não linearidade de até nona-ordem. A espessura da amostra é 2 mm para $f = 0,42 \times 10^{-4}$ e 5 mm para $f = 0,33 \times 10^{-4}$ e $f = 0,23 \times 10^{-4}$.

Para uma análise quantitativa dos nossos resultados, vamos partir da geometria do sistema compósito, porque já vimos que os campos locais desempenham um importante papel na descrição da resposta óptica linear e não linear destes sistemas heterogêneos. A razão para isto é que os campos elétricos locais, gerados pela descontinuidade da constante dielétrica, podem ser maiores do que o campo médio no colóide, o que acarreta em aumento da resposta óptica. Assim sendo, consideraremos a topologia proposta no modelo de Maxwell Garnett, onde o meio é considerado macroscopicamente isotrópico, as NP supostamente esferas de raio a , e a distância característica entre as NP igual b , tal que $a < b < I_{ex}$. Não são levados em consideração a não linearidade do hospedeiro (água), os efeitos da dispersão de tamanho das NP e os efeitos de correlação devido a múltiplos espalhamentos de luz. Para estas condições, a susceptibilidade efetiva de terceira ordem, considerando não linearidade apenas das NP, pode ser escrita como [Si92]:

$$\mathbf{c}_{eff}^{(3)} = f \frac{\mathbf{c}_{NP}^{(3)}}{P^2 |P|^2} \quad , \quad (4.11)$$

com

$$P = \frac{\mathbf{e}_{NP} + 2\mathbf{e}_h}{\mathbf{e}_{eff} + 2\mathbf{e}_h} \quad , \quad (4.12)$$

onde, $\mathbf{c}_{NP}^{(3)}$ corresponde ao elemento diagonal da suscetibilidade não linear da NP. Entretanto, se a NP exibe uma não linearidade de terceira ordem bastante elevada, teremos o compósito exibindo não linearidades macroscópicas de ordem superior, devido à influência do campo local. Sob estas condições e baseado no formalismo da matriz- T , Kothari propôs que a solução exata, para este problema de inclusões esféricas não lineares em um meio hospedeiro de resposta linear, é dada pela seguinte constante dielétrica [Ko90]:

$$\mathbf{e}_{total} = \mathbf{e}_{eff} + 4\mathbf{p} \frac{\mathbf{c}_{eff}^{(3)} |P|^2 |E_L|^2}{1 + a_0 |E_L|^2} \quad , \quad (4.13)$$

com

$$a_0 = 4\mathbf{p} \left(1 - \frac{f}{P} \right) \left(\frac{\mathbf{c}_{NP}^{(3)}}{\mathbf{e}_{NP} + 2\mathbf{e}_h} \right), \quad (4.14)$$

onde E_L é o campo local, que por sua vez está relacionado ao campo macroscópico de Maxwell, $\langle E \rangle$, por:

$$\langle E \rangle = P E_L \left(1 + a_0 |E_L|^2 \right). \quad (4.15)$$

Desta maneira, partindo-se das expressões (4.13) e (4.15) é possível desenvolver \mathbf{e}_{total} em potências de $\langle E \rangle$, de forma que podemos escrever $\mathbf{e}_{total} = \mathbf{e}_{eff} + 4\mathbf{p} \mathbf{c}_{total}^{(3)} |\langle E \rangle|^2$ com:

$$\mathbf{c}_{total}^{(3)} = \mathbf{c}_{eff}^{(3)} + \bar{\mathbf{c}}^{(5)} |\langle E \rangle|^2 + \bar{\mathbf{c}}^{(7)} |\langle E \rangle|^4 + \bar{\mathbf{c}}^{(9)} |\langle E \rangle|^6 + \dots, \quad (4.16)$$

onde

$$\bar{\mathbf{c}}^{(5)} = -\mathbf{h}_0 \mathbf{c}_{eff}^{(3)}, \quad \mathbf{h}_0 = \frac{2a_0 + a_0^*}{|P|^2},$$

$$\bar{\mathbf{c}}^{(7)} = (\mathbf{h}_1 + \mathbf{h}_0^2) \mathbf{c}_{eff}^{(3)}, \quad \mathbf{h}_1 = \frac{a_0^2 + |a_0|^2 + (a_0^*)^2}{|P|^4},$$

$$\bar{\mathbf{c}}^{(9)} = -(\mathbf{h}_2 + 2\mathbf{h}_1\mathbf{h}_0 + \mathbf{h}_0^3) \mathbf{c}_{eff}^{(3)}, \quad \mathbf{h}_2 = \frac{2a_0^3 + 3|a_0|^2(a_0 + a_0^*) + 2(a_0^*)^3}{|P|^4}.$$

A influência do campo local em $\mathbf{c}_{NP}^{(3)}$ é considerada, de acordo com o descrito nas equações (4.13) – (4.16). Contudo, para interpretar os resultados experimentais, tivemos que considerar também uma contribuição intrínseca de quinta ordem na não linearidade da NP, $\mathbf{c}_{NP}^{(5)}$,

que não seria alta o suficiente para influenciar as não linearidades superiores. Desta forma, escreveremos a constante dielétrica total como:

$$\mathbf{e}_{total} = \mathbf{e}_{eff} + 4\mathbf{p} \left[\mathbf{c}_{total}^{(3)} |\langle E \rangle|^2 + \mathbf{c}_{eff}^{(5)} |\langle E \rangle|^4 \right], \quad (4.17)$$

onde $\mathbf{c}_{eff}^{(5)}$ seria dado por

$$\mathbf{c}_{eff}^{(5)} = f \frac{\mathbf{c}_{NP}^{(5)}}{P^2 |P|^4}. \quad (4.18)$$

Assim, foi realizada, a partir dos resultados experimentais, uma análise da susceptibilidade não linear total ($\mathbf{c}_{total}^{(3)} + \mathbf{c}_{eff}^{(5)} |\langle E \rangle|^2$) para diferentes fatores de preenchimento. Em ajuste numérico realizado, usando-se as expressões (4.17) e (4.18), resultaram as linhas sólidas da figura 4.8 e os parâmetros, em vermelho, da tabela 4.1. Em contrapartida, as outras quantidades da tabela 4.1 ($\overline{n_4}, \overline{n_6}, \overline{n_8}, \overline{a_4}, \overline{a_6}, \overline{a_8}$) são os valores preditos pela equação (4.16).

f (filling factor)	$1,40 \times 10^{-4}$	$0,42 \times 10^{-4}$	$0,33 \times 10^{-4}$	$0,23 \times 10^{-4}$
n_2 [m ² /W]	- 5,5 x 10 ⁻¹⁸	- 1,9 x 10 ⁻¹⁸	- 1,3 x 10 ⁻¹⁸	- 9,8 x 10 ⁻¹⁹
n_4 (intrínseco) [m ⁴ /W ²]	+ 3,0 x 10 ⁻³⁰	+ 9,6 x 10 ⁻³¹	+ 5,5 x 10 ⁻³¹	+ 4,5 x 10 ⁻³¹
$\overline{n_4}$ [m ⁴ /W ²]	- 8,7 x 10 ⁻³¹	- 3,3 x 10 ⁻³¹	- 1,7 x 10 ⁻³¹	- 1,5 x 10 ⁻³¹
$\overline{n_6}$ [m ⁶ /W ³]	- 1,5 x 10 ⁻⁴³	- 5,3 x 10 ⁻⁴⁴	- 2,2 x 10 ⁻⁴⁴	- 2,2 x 10 ⁻⁴⁴
$\overline{n_8}$ [m ⁸ /W ⁴]	- 2,8 x 10 ⁻⁵⁶	- 8,2 x 10 ⁻⁵⁷	- 2,8 x 10 ⁻⁵⁷	- 3,1 x 10 ⁻⁵⁷
a_2 [m/W]	- 1,0 x 10 ⁻¹⁰	- 7,3 x 10 ⁻¹¹	- 4,7 x 10 ⁻¹¹	- 3,4 x 10 ⁻¹¹
a_4 (intrínseco) [m ³ /W ²]	+ 2,4 x 10 ⁻²³	+ 2,0 x 10 ⁻²³	+ 1,2 x 10 ⁻²³	+ 8,4 x 10 ⁻²⁴
$\overline{a_4}$ [m ³ /W ²]	- 7,7 x 10 ⁻²⁴	- 6,0 x 10 ⁻²⁴	- 3,2 x 10 ⁻²⁴	- 2,5 x 10 ⁻²⁴
$\overline{a_6}$ [m ⁵ /W ³]	- 6,1 x 10 ⁻³⁷	- 5,2 x 10 ⁻³⁷	- 2,5 x 10 ⁻³⁷	- 1,9 x 10 ⁻³⁷
$\overline{a_8}$ [m ⁷ /W ⁴]	- 1,4 x 10 ⁻⁵⁰	- 3,1 x 10 ⁻⁵⁰	- 1,7 x 10 ⁻⁵⁰	- 8,9 x 10 ⁻⁵¹

Tabela 4.1: Parâmetros obtidos pelo ajuste numérico das curvas da figura 4.8 e 4.9.

Um importante ponto a se notar é que os valores relativos de $\mathbf{c}_{eff}^{(3)}$ e $\bar{\mathbf{c}}^{(k)}$, com $k = 7$ ou 9 , estão de acordo com as previsões do Kothari [Ko90]. Entretanto a susceptibilidade de quinta ordem total ($\mathbf{c}_{eff}^{(5)} + \bar{\mathbf{c}}^{(5)}$) não se ajusta à previsão de [Ko90], o que indica existência de uma importante não linearidade intrínseca de quinta ordem. De fato, os resultados mostrados na tabela 4.1 apontam para um valor de $\mathbf{c}_{eff}^{(5)}$ correspondente a $\approx -3\bar{\mathbf{c}}^{(5)}$, indicando uma não linearidade intrínseca de quinta ordem significativa e com sinal oposto à contribuição de campo local.

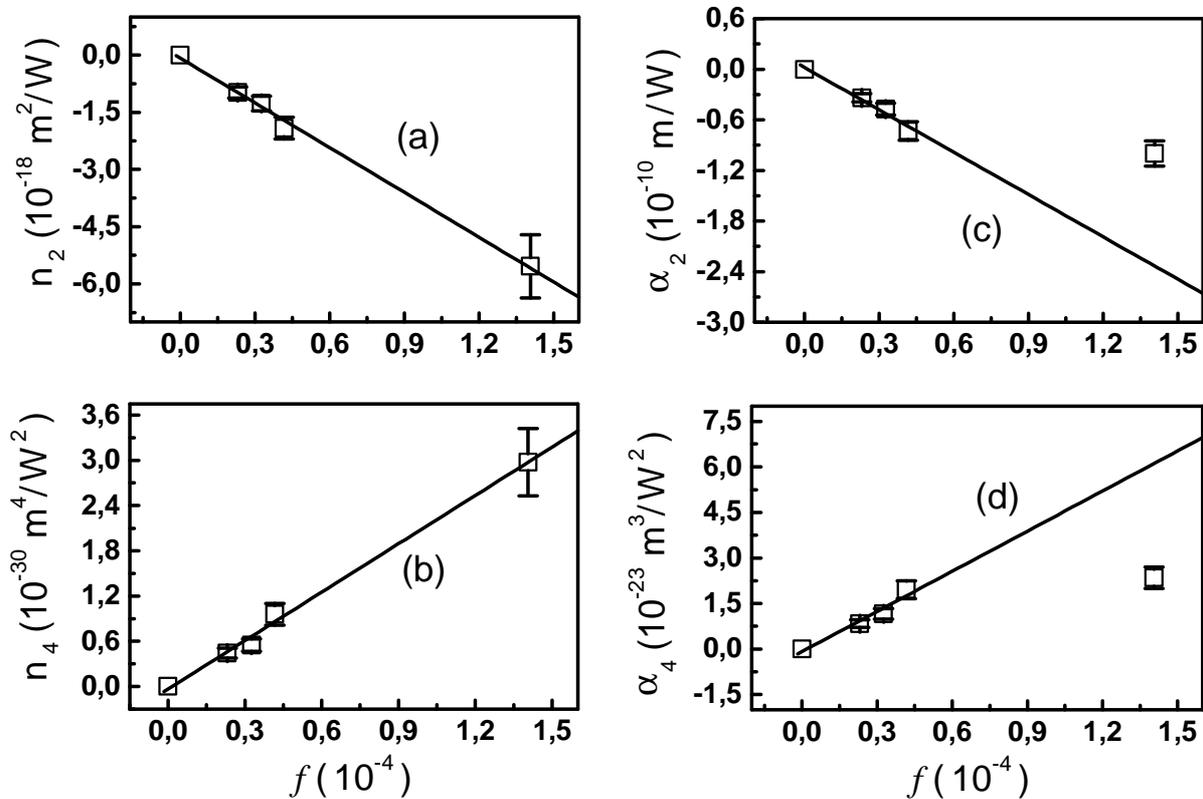


Figura 4.10: Dependência da não linearidade intrínseca de terceira e quinta ordem com o fator de preenchimento. (a), (b) índices de refração; (c) e (d) coeficientes de absorção.

A figura 4.10 mostra a dependência de $n_2 \propto \text{Re } \mathbf{c}_{eff}^{(3)}$, $\mathbf{a}_2 \propto \text{Im } \mathbf{c}_{eff}^{(3)}$, n_4 (intrínseco) $\propto \text{Re } \mathbf{c}_{eff}^{(5)}$, e \mathbf{a}_4 (intrínseco) $\propto \text{Im } \mathbf{c}_{eff}^{(5)}$ como função do fator de preenchimento

das NP. Os desvios de a_2 e a_4 (intrínseco) da linha reta poderiam estar indicando algum mecanismo de saturação na absorção não linear.

Possíveis mecanismos que contribuem para a resposta NL do colóide são às transições intrabanda, interbanda, a RPS e os elétrons quentes na NP metálica. A contribuição intrabanda, devido aos estados eletrônicos da banda de condução, é relativamente fraca [Ha86]. Por outro lado, as transições interbanda só são importantes para excitações com fótons de energia maior do que 4 eV, e, portanto, não se espera que sejam relevantes em nossas experiências. Desta maneira, devido à excitação das amostras com fótons de 2,34 eV, nós atribuímos a resposta não linear do colóide aos elétrons quentes e às contribuições de RPS. Estas contribuições podem originar a refração NL negativa e absorção NL negativa para frequências ópticas menores do que a frequência de RPS, conforme mostrado em [Ha03], o que está de acordo com os resultados atuais.

Em resumo, nesta seção, nós relatamos as primeiras medidas de susceptibilidade NL de altas ordens, em colóides com nanopartículas de prata. Com base nos resultados atuais, nós concluímos que as propriedades NL dos colóides de prata podem ser descritas por uma teoria de meio efetivo, levando-se em conta as suscetibilidades intrínsecas das NP e as contribuições de campo local para a susceptibilidade NL. Assim, observados os sinais opostos entre as suscetibilidades de terceira e quinta ordem, juntamente com a possibilidade de controlar a resposta NL do colóide mudando-se o fator de preenchimento, pode-se concluir que novas portas estão abertas para estudos de efeitos de interferência em experimentos de mistura de ondas e para o estudo de efeitos transversais espaciais em meios heterogêneos.

Conclusões & Perspectivas

Nesta Tese, visando aplicações na fotônica, foram estudados processos ópticos não lineares em vidros com óxidos de metais pesados, vitrocerâmicas com cristalitos de niobato de sódio e colóides com nanopartículas de prata.

Num primeiro experimento (capítulo 2), a não linearidade de terceira ordem em vidros tungstato fluoro-fosfatos foi estudada para diferentes concentrações de WO_3 . Altos valores de a_2 em 532nm foram obtidos ($\sim 0,5 \text{ cm/GW}$), o que torna o vidro útil para limitação óptica no regime de picosegundos. Uma rápida resposta temporal não linear ($< 100 \text{ fs}$) foi demonstrada, para excitação em 800nm, e valores razoáveis de n_2 foram medidos. Em outro estudo, nós descrevemos a caracterização do tempo de resposta e o valor do índice refração não linear em diferentes grupos de vidros antimonetos, assim como, também demonstramos sua aplicação como uma porta Kerr ultra-rápida. Num trabalho com amostras contendo Sb_2O_3 e $\text{Sb}(\text{PO}_3)_3$, valores de índice de refração não linear de $\sim 2,1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$, foram obtidos. Da mesma forma, numa análise com a composição binária de óxido e ortofosfato de antimônio (Sb_2O_3 e SbPO_4), altos valores de índice de refração não linear e bons indicadores de mérito para um chaveamento todo óptico foram observados. Uma composição ternária obtida pela incorporação de PbO nos vidros binários também foi estudada, onde um grande incremento das propriedades não lineares foi observado devido à introdução do PbO .

A resposta não linear de uma vitrocerâmica contendo nanocristais de niobato de sódio foi descrita no capítulo 3. Os resultados experimentais mostraram que este material compósito apresenta uma grande não linearidade fora de ressonância. Foi observado também que a não linearidade desta vitrocerâmica era uma função do fator de preenchimento do nanocristal. Através do uso de um modelo generalizado de Maxwell-Garnett, foi possível separar as contribuições não lineares do hospedeiro e da inclusão. O caráter dispersivo no n_2 da inclusão também foi analisado, e seu comportamento foi entendido a partir de um modelo de duas bandas, onde foi considerado que a principal contribuição dispersiva para n_2 era proveniente da absorção não linear. Ao final, este sistema foi avaliado quanto a sua aplicação para uma chave tipo Kerr, sendo obtida uma boa performance.

Por fim, no capítulo 4, as propriedades não lineares de dois sistemas coloidais, com nanopartículas de prata, foram estudados usando um laser operando em 532 nm no regime de picosegundos. No primeiro destes sistemas, o colóide foi formado por nanopartículas de prata suspensas em CS_2 e sua não linearidade apresentou um comportamento linear com a fração volumétrica de nanopartículas. Os cancelamentos da refração não linear e da absorção não linear foram observados para certos valores de fração volumétrica, e foram entendidos a partir de mecanismo competitivo entre as não linearidades das nanopartículas e do CS_2 . No segundo sistema coloidal, formado por nanopartículas de prata em ambiente aquoso, realizamos as primeiras medidas de susceptibilidade NL de altas ordens, em colóides com nanopartículas de prata. Através de uma teoria de meio efetivo, levando-se em conta as susceptibilidades intrínsecas das NP e as contribuições de campo local, foi possível interpretar os resultados experimentais. Sinais opostos entre as susceptibilidades de terceira e quinta ordem indicaram um mecanismo competitivo entre os termos não lineares. Em linhas gerais, o que se pode concluir deste estudo em sistemas coloidais é que, observado os efeitos de interferência entre mecanismos não lineares e a possibilidade de controle através do fator de preenchimento, novas portas estão abertas para estudos de efeitos de interferência em experimentos de mistura de ondas e para o estudo de efeitos transversais espaciais em meios desta natureza.

Em nossa análise quanto a aplicações, nos restringimos a discutir sobre o chaveamento óptico de nossas amostras, contudo vale destacar que materiais com alta não linearidade de terceira ordem possuem uma grande variedade de possíveis aplicações. Em fibras ópticas, por exemplo, a não linearidade de terceira ordem é de fundamental importância e a ela podemos associar aplicações de misturas de quatro ondas como: conversão de frequência, amplificação paramétrica, geração de supercontinuum, a conjugação de fase para compensar dispersão, entre outras [Ag01]. Por outro lado, quanto às partículas de prata, além da possibilidade das aplicações na fotônica, existe a proposta de utilização de partículas metálicas para usos na medicina, como por exemplo, na área de diagnóstico e tratamento do câncer. Através de tratamento químico, é possível funcionalizar estas partículas metálicas associando-as a drogas usadas na técnica de fototerapia dinâmica. Assim, devido ao efeito de campo local é possível acentuar as propriedades ópticas da droga aumentando assim a eficiência no tratamento médico.

Em relação às perspectivas futuras, estes sistemas compósitos possuem uma fenomenologia muito rica, às vezes, nos surpreendendo em resultados contra intuitivos. Muitas atividades podem ser pensadas envolvendo esta geometria. Por exemplo, estudos envolvendo a dependência das propriedades não lineares em função do potencial de superfícies das nanopartículas. Uma outra possibilidade seria estudar, em detalhes, a resposta não linear em sistemas monodispersos, mas com diferentes amostras contendo partículas metálicas de tamanho variando entre 50 nm a 0,5 nm, onde seria possível observar o aparecimento das diferentes contribuições de confinamento na susceptibilidade não linear de terceira ordem. Existem ainda propostas ligadas à propagação não linear de pulsos nestes meios heterogêneo. Para isto, já estão a nossa disposição guias de onda com nanocristais de NaNbO_3 e fibras ocas onde poderia ser introduzido nossos diferentes colóides. Efeitos como a propagação de sólitons, a compressão de pulsos, e a automodulação de fase seriam candidatos naturais para nossos estudos, tendo em vista, a ligação deles com a refração não linear. Entretanto, outros mecanismos tais como o espalhamento Raman estimulado e amplificação paramétrica também poderiam ser investigados. Devido ao fator de campo local originado pela presença das nanopartículas metálicas, uma outra linha de pesquisa poderia ser o aumento da fluorescência e da ação laser em vidros com nanopartículas metálicas e íons Terras Raras, ou em colóides de partículas metálicas com corantes orgânicos.

Biografia do autor

O autor nasceu em 12 de fevereiro de 1976, no município de Limoeiro no Estado de Pernambuco. No ano de 1989, ele completou sua educação fundamental no Colégio Imaculada Conceição (Natal / RN) e, em 1992, finalizou o segundo grau no Colégio São Bento (Olinda / PE). Ingressou, em 1993, no curso de Engenharia Eletrônica da Universidade Federal de Pernambuco. No segundo semestre do mesmo ano, ele entrou no programa de iniciação científica no Departamento de Física da mesma universidade, onde começou a trabalhar na síntese e caracterização de guias de onda ópticos. Em 1995, pediu transferência para o curso de Bacharelado em Física, onde se graduou no primeiro semestre de 1997. Ao final desta etapa, o autor já possuía dois artigos publicados em revistas internacionais e alguns trabalhos em congressos de abrangência regional, nacional e internacional. No segundo semestre de 1997, ele ingressa no programa de Mestrado do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco. Defende sua Tese de Mestrado em 2000, sob o título de “Conversão ascendente de energia em vidros fluoroindatos co-dopados com Nd^{3+} e Pr^{3+} ”, e publica mais dois artigos dentro deste tema. No segundo semestre de 2000, ele inicia seu Doutorado. Nesta etapa de sua formação, ele começa seus trabalhos em fenômenos ópticos não lineares de terceira ordem, resultando nesta Tese, na participação em diversos eventos científicos e em 10 outros artigos científicos (6 deles já publicados, 2 submetidos e 2 em processo de redação). Durante este período de doutoramento, num esforço de complementar sua formação profissional, ele também desenvolveu atividades como monitor em disciplina da pós-graduação (Teoria Quântica I), e como professor substituto, onde ministrou cursos do ciclo básico da graduação.

PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS

1 RODRIGUES JR., J. J.; FALCÃO FILHO, E. L.; ARAÚJO, C. B. de.; *High order optical nonlinearity of silver colloid*. In: XXVII ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 2004, Poços de Caldas.

2 FALCÃO FILHO, E. L.; ARAÚJO, C. B. de; BOSCO, C. A. C.; MACIEL, G. S.; ACIOLI, L. H.; LIPOVSKII, A. A.; *Modeling the third-order nonlinear response of a silica-niobate nanocomposite*. In: IX ESCOLA DE VERÃO JORGE ANDRÉ SWIECA / ÓPTICA QUÂNTICA E ÓPTICA NÃO LINEAR, 2004, Belo Horizonte.

3 FALCÃO FILHO, E. L.; ARAÚJO, C. B. de; BOSCO, C. A. C.; MACIEL, G. S.; ACIOLI, L. H.; LIPOVSKII, A. A.; *Nonlinear optical properties of a silica-niobate nanocomposite*. In: IX ESCOLA DE VERÃO JORGE ANDRÉ SWIECA / ÓPTICA QUÂNTICA E ÓPTICA NÃO LINEAR, 2004, Belo Horizonte.

4 FALCÃO FILHO, E. L.; ARAÚJO, C. B. de; BOSCO, C. A. C.; MACIEL, G. S.; ACIOLI, L. H.; NALIN, M.; MESSADDEQ, Y.; *Nonlinear refraction of antimonium based glasses in the infrared*. In: IX ESCOLA DE VERÃO JORGE ANDRÉ SWIECA / ÓPTICA QUÂNTICA E ÓPTICA NÃO LINEAR, 2004, Belo Horizonte.

5 SILVA, Edilberto O.; FALCÃO FILHO, E. L.; ARAÚJO, C. B. de; KASSAB, Luciana R. P.; *Optical nonlinearity of BiO₃-PbO-Ga₂O₃ in the nanosecond regime*. In: XXVII ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 2004, Poços de Caldas.

6 MIRANDA, M. H. G.; FALCÃO FILHO, E. L.; RODRIGUES JR., J. J.; ARAÚJO, C. B. de; ACIOLI, L. H.; *Dicroísmo Induzido por Pulsos Ultracurtos em Nanopartículas de Prata*. In: XXII ENCONTRO DE FÍSICOS DO NORTE E NORDESTE, 2004, Feira de Santana.

7 RODRIGUES JR., J. J.; FALCÃO FILHO, E. L.; ARAÚJO, C. B. de.; *High order optical nonlinearity of silver colloid*. In: XXII ENCONTRO DE FÍSICOS DO NORTE E NORDESTE, 2004, Feira de Santana.

8 SILVA, Edilberto O.; FALCÃO FILHO, E. L.; ARAÚJO, C. B. de; KASSAB, Luciana R. P.; *Refração e absorção não linear em vidros óxidos de metais pesados*. In: XXII ENCONTRO DE FÍSICOS DO NORTE E NORDESTE, 2004, Feira de Santana.

9 FALCÃO FILHO, E. L.; ARAÚJO, C. B. de; BOSCO, C. A. C.; MACIEL, G. S.; ACIOLI, L. H.; NALIN, M.; MESSADDEQ, Y.; *Ultrafast response and refractive effects in antimony-orthophosphate glasses*. In: XXII ENCONTRO DE FÍSICOS DO NORTE E NORDESTE, 2004, Feira de Santana.

10 OLIVEIRA Helinando P. de; RODRIGUES JR., J. J.; FALCÃO FILHO, E. L.; ARAÚJO, C. B. de; MELO Celso P. de; *Caracterização dielétrica de nanopartículas de prata em solução aquosa*. In: XXII ENCONTRO DE FÍSICOS DO NORTE E NORDESTE, 2004, Feira de Santana.

11 ARAÚJO, C. B. de; FALCÃO FILHO, E. L.; BOSCO, C. A. C.; MACIEL, G. S.; ACIOLI, L. H.; NALIN, M.; MESSADDEQ, Y.; *Antimony based glasses for photonics ultrafast applications*. In: ANNUAL MEETING OF THE OPTICAL SOCIETY OF AMERICA, 2003, Tucson.

12 FALCÃO FILHO, E. L.; BOSCO, C. A. C.; MACIEL, G. S.; ACIOLI, L. H.; ARAÚJO, C. B. de; NALIN, M.; MESSADDEQ, Y.; *Near-infrared nonlinear properties of antimony and lead oxyhalide glasses*. In: XXVI ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 2003, Caxambu. XXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada. 2003.

13 FALCÃO FILHO, E. L.; BOSCO, C. A. C.; MACIEL, G. S.; ACIOLI, L. H.; ARAÚJO, C. B. de; NALIN, M.; MESSADDEQ, Y.; *Nonlinear optical properties of antimonium based*

glasses. In: SECOND INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NONCRYSTALLINE SOLIDS, 2003, Campos do Jordão.

14 FALCÃO FILHO, E. L.; BOSCO, C. A. C.; MACIEL, G. S.; ACIOLI, L. H.; ARAÚJO, C. B. de; LIPOVSKII, A. A.; *Third-order nonlinear properties of a silica niobate nanocomposite*. In: XXVI ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 2003, Caxambu.

15 FALCÃO FILHO, E. L.; BOSCO, C. A. C.; BOUDEBS, G.; ACIOLI, L. H.; ARAÚJO, C. B. de; POIRIER, G.; MESSADDEQ, Y.; POULAIN, M.; *Visible and near-infrared nonlinear properties of tungstate fluorophosphate glasses*. In: SECOND INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NON-CRYSTALLINE SOLIDS, 2003, Campos do Jordão.

16 FALCÃO FILHO, E. L.; BOSCO, C. A. C.; MACIEL, G. S.; ACIOLI, L. H.; ARAÚJO, C. B. de; LIPOVSKII, A. A.; *Modeling the third-order nonlinear response of a silica-niobate nanocomposite*. In: XXI ENCONTRO DE FÍSICOS DO NORTE E NORDESTE, 2003, Fortaleza.

17 FALCÃO FILHO, E. L.; BOSCO, C. A. C.; MACIEL, G. S.; ACIOLI, L. H.; ARAÚJO, C. B. de; LIPOVSKII, A. A.; *Nonlinear optical properties of a silica-niobate nanocomposite*. In: XXI ENCONTRO DE FÍSICOS DO NORTE E NORDESTE, 2003, Fortaleza.

18 FALCÃO FILHO, E. L.; BOSCO, C. A. C.; MACIEL, G. S.; ACIOLI, L. H.; ARAÚJO, C. B. de; NALIN, M.; MESSADDEQ, Y.; *Nonlinear refraction of antimonium based glasses in the infrared*. In: XXI ENCONTRO DE FÍSICOS DO NORTE E NORDESTE, 2003, Fortaleza.

19 ARAÚJO, C. B. de; BOSCO, C. A. C.; FALCÃO FILHO, E. L.; MACIEL, G. S.; ACIOLI, L. H.; LIPOVSKII, A. A.; TAGANTSEV, D. K.; *Nonlinear refractive behavior of a transparent glass-ceramic containing NaNbO_3 nanocrystals*. In: CONFERENCE ON LASERS AND ELECTRO OPTICS-CLEO EUROPE, 2003, Munique.

20 FALCÃO FILHO, E. L.; BOSCO, C. A. C.; ACIOLI, L. H.; ARAÚJO, C. B. de; BOUDEBS, G.; POIRIER, G.; POULAIN, M.; MESSADDEQ, Y.; *Visible and near-infrared nonlinear properties of tungstate fluorophosphate*. In: XXI ENCONTRO DE FÍSICOS DO NORTE E NORDESTE, 2003, Fortaleza.

21 FALCÃO FILHO, E. L.; ARAÚJO, C. B. de; MESSADDEQ, Y.; *Frequency upconversion involving triads and quartets of ions in a Pr/Nd doped fluoroindate glass*. In: VI INTERNATIONAL CONFERENCE ON FRONTIERS OF POLYMERS AND ADVANCED MATERIALS, 2001, Recife.

22 FALCÃO FILHO, E.L.; ARAÚJO, C. B. de; MESSADDEQ, Y.; *Energy transfer among Pr³⁺ and Nd³⁺ in a fluoroindate glass*. In: XXIV ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 2001, São Lourenço.

23 FALCÃO FILHO, E. L.; MELO JR, R. P.; SILVA JR, E. F.; ARAÚJO, C. B.; *Modulador Eletro-Óptico tipo Mach-Zehnder em LiNbO₃*. In: IV CONIC (UFPE), 1996, Recife.

24 ARAÚJO, C. B. de; FALCÃO FILHO, E.L.; PETROV, D. V.; SILVA JR, E. F.; *Dual wavelength integrated all-optical Mach-Zehnder interferometer in semiconductor doped glass*. In: XVIII ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 1995, Caxambu.

25 ARAÚJO, C. B. de; MELO JR, R. P.; SILVA, B. J. P.; FALCÃO FILHO, E.L.; SILVA JR, E. F.; PETROV, D. V.; MESSADDEQ, Y.; AEGERTER, M. A.; *Planar Optical Waveguides in Rare Earth Doped Fluoroindate Glasses*. In: 10TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON INTEGRATED AND OPTICAL FIBRE COMMUNICATION - IOOC'95, 1995, Hong Kong.

26 ARAÚJO, C. B. de; MELO JR, R. P.; SILVA, B. J. P.; FALCÃO FILHO, E. L.; SILVA JR, E. F.; PETROV, D. V.; *Novo Processo para Construção de Guais-de-Ondas em Vidros*

FLuoroindatos. In: XIII ENCONTRO DE FÍSICOS DO NORTE E NORDESTE, 1995, Salvador.

27 FALCÃO FILHO, E. L.; ARAÚJO, C. B. de; PETROV, D. V.; SILVA, B. J. P.; MELO JR, R. P.; VASCONCELOS, E. A.; SILVA JR, E. F.; *Dual-Wavelength Integrated All-Optical Mach-Zehnder Interferometer in Semiconductor Doped Glass*. In: XII ENCONTRO DE FÍSICOS DO NORTE E NORDESTE, 1994, Fortaleza.

28 ARAÚJO, C. B. de; SILVA, B. P.; MELO JR, R. P.; FALCÃO FILHO, E. L.; *Fabricação e Caracterização de Guias-de-Onda por Troca Iônica Utilizando KI:ZnCl₂*. In: XII ENCONTRO DE FÍSICOS DO NORTE E NORDESTE, 1994, Fortaleza.

PUBLICAÇÕES

1 SILVA, E. O.; FALCÃO FILHO, E. L.; ARAÚJO, C. B. de; KASSAB, L. R. P.; *Optical nonlinearity of BiO₃-PbO-Ga₂O₃ in the nanosecond regime.* (Em redação)

2 OLIVEIRA H. P. de; RODRIGUES JR., J. J.; FALCÃO FILHO, E. L.; ARAÚJO, C. B. de; MELO C. P. de; *Dielectric characterization of silver nanoparticles in aqueous solution.* (Em redação)

3 FALCÃO FILHO, E. L.; ARAÚJO, C. B. de; GALEMBECK, A.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. G.; *Cancellation of nonlinear refraction of colloids containing silver nanoparticles in carbon disulfide.* JOSA B, 2005. (Submetido)

4 FALCÃO FILHO, E. L.; RODRIGUES JR., J. J.; ARAÚJO, C. B. de.; *High-order optical nonlinearities of colloids with silver nanoparticles.* Physical Review Letters, 2005. (Submetido)

5 FALCÃO FILHO, E. L.; ARAÚJO, C. B. de; BOSCO, C. A. C.; MACIEL, G. S.; ACIOLI, L. H.; NALIN, M.; MESSADDEQ, Y.; *Antimony orthophosphate glasses with large nonlinear refractive indices, low two-photon absorption coefficients, and ultrafast response.* Journal of Applied Physics, 97 (1), p. 135051-135055, 2005.

6 FALCÃO FILHO, E. L.; ARAÚJO, C. B. de; BOSCO, C. A. C.; ACIOLI, L. H.; POIRIER, G.; MESSADDEQ, Y.; BOUDEBS, G.; POULAIN, M.; *Nonlinear optical properties of tungstate fluorophosphate glasses.* Journal of Applied Physics, 96 (5), p. 2525-2529, 2004.

7 FALCÃO FILHO, E. L.; BOSCO, C. A. C.; MACIEL, G. S.; ACIOLI, L. H.; ARAÚJO, C. B. de; LIPOVSKII, A. A.; TAGANTSEV, D. K.; *Third-order optical nonlinearity of a transparent glass ceramic containing sodium niobate nanocrystals.* Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, Estados Unidos, 69 (13), p. 42041-42048, 2004.

8 MIRANDA, M. H. G.; FALCÃO FILHO, E. L.; RODRIGUES JR., J. J.; ARAÚJO, C. B. de; ACIOLI, L. H.; *Ultrafast light-induced dichroism in silver nanoparticles*. Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics, Estados Unidos, 70 (16), p. 14011-14014, 2004.

9 BOSCO, C. A. C.; FALCÃO FILHO, E. L.; MACIEL, G. S.; ACIOLI, L. H.; ARAÚJO, C. B. de; LIPOVSKII, A. A.; TAGANTSEV, D. K.; *Near-infrared nonlinear properties of a glass-ceramic containing sodium niobate nanocrystals*. Journal of Applied Physics, Estados Unidos, 94 (9), p. 6223-6225, 2003.

10 FALCÃO FILHO, E. L.; BOSCO, C. A. C.; MACIEL, G. S.; ARAÚJO, C. B. de; ACIOLI, L. H.; NALIN, M.; MESSADDEQ, Y.; *Ultrafast nonlinearity of antimony polyphosphate glasses*. Applied Physics Letters, Estados Unidos, 83 (7), p. 1292-1294, 2003.

11 ARAÚJO, C. B. de; MACIEL, G. S.; MENEZES, L. S.; GOMEZ, N. R.; FALCÃO FILHO, E. L.; JEREZ, V. A.; MESSADDEQ, Y.; *Frequency upconversion in rare-earth doped fluoroindate glasses*. Comptes Rendus de l'Academie des Sciences. Serie IIc, Chimie, 5, p. 885-898, 2002.

12 FALCÃO FILHO, E. L.; ARAÚJO, C. B. de; MESSADDEQ, Y.; *Frequency upconversion involving triads and quartets of ions in a Pr³⁺/Nd³⁺ codoped fluoroindate glass*. Journal of Applied Physics, 92 (6), p. 3065-3070, 2002.

13 SILVA, B. J. P. da; MELO JR., R. P. de; FALCÃO FILHO, E. L.; ARAÚJO, C. B. de.; *Potassium source for ion-exchange glass waveguide fabrication*. Applied Optics, Estados Unidos, 36 (24), p.5949-5950, 1997.

14 MELO JR., R. P. de; SILVA, B. J. P. da; FALCÃO FILHO, E. L.; SILVA JR., E. F. da; PETROV, D. V.; ARAÚJO, C. B. de; MESSADDEQ, Y.; AEGERTER., M. A.; *Novel fabrication process of planar waveguides in rare-earth doped fluoindate glasses*. Applied Physics Letters, Estados Unidos, 67 (7), p. 886-887, 1995.

Apêndice

APÊNDICE A: Técnica de acoplamento de luz por prisma (técnica M-Line)

A técnica de acoplamento de luz por prisma consiste em posicionar um prisma conhecido na superfície da amostra que se quer estudar, e monitorar a luz refletida pela interface prisma-amostra, em função do ângulo de incidência da luz. Assim, devido à reflexão interna total, é possível identificar uma quebra de comportamento na curva de refletância, que é associada ao ângulo crítico. Os requisitos necessários para este tipo de medida são: que o índice de refração da amostra, n_s , seja menor que o índice de refração do prisma, n_p ; e que haja uma boa região de contato entre o prisma e a amostra, ou seja, a amostra deve estar limpa e sem rugosidades na sua superfície. A figura A1 mostra uma representação esquemática da montagem experimental utilizada por esta técnica.

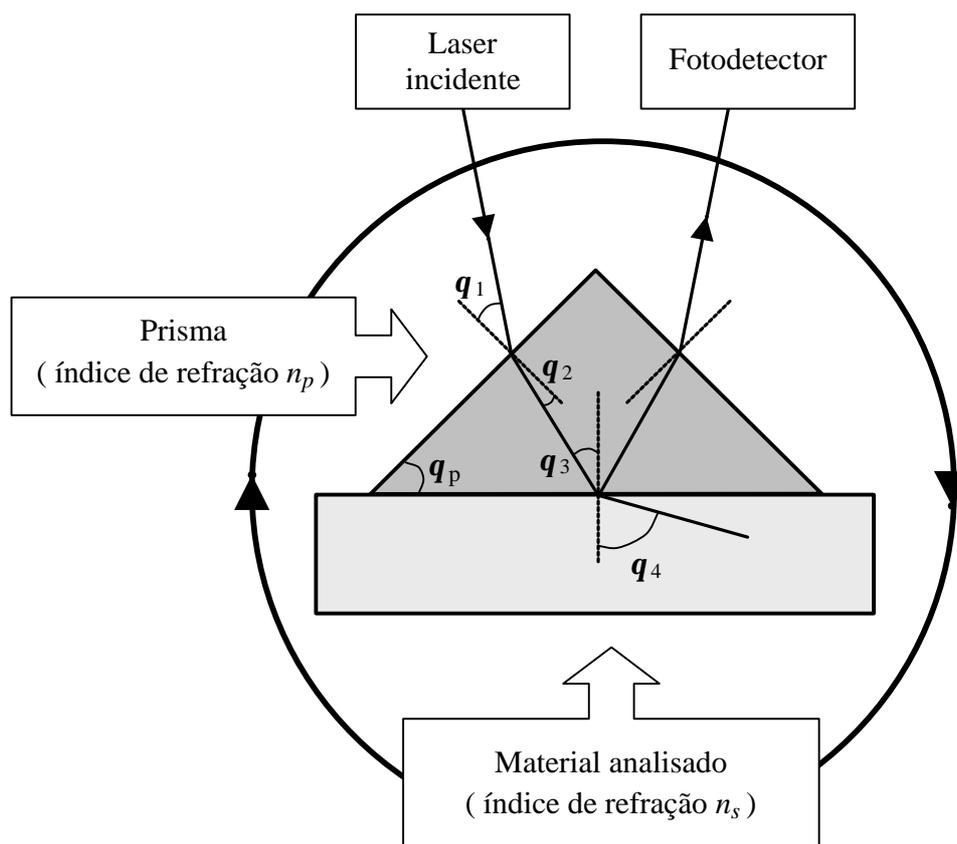


Fig. A1: Montagem experimental da técnica de acoplamento de luz por prisma.

Utilizando a Lei de Snell-Descartes, é fácil mostrar que o ângulo incidente, para o qual temos a situação de ângulo crítico na interface prisma-amostra, é dado por:

$$\mathbf{q}_{1C} = \arcsen\{n_p \sen[\mathbf{q}_p - \arcsen(n_s/n_p)]\} \quad , \quad (\text{A.1})$$

onde, os parâmetros n_p e \mathbf{q}_p , a priori, são conhecidos. Deste modo, medir o valor de \mathbf{q}_{1C} significa obter o procurado valor de n_s . Por sua vez, o erro nestes valores de n_s , obviamente, estará associado às incertezas de n_p e \mathbf{q}_p , e à precisão da mesa giratória empregada. Em nosso caso, um erro de 0,001 foi estimado, a partir de medidas de calibração com amostras de referência.

Com este tipo de medida, a dependência da intensidade medida pelo fotodetector, em função do ângulo de incidência \mathbf{q}_1 , apresenta o comportamento representado na figura A2, onde o valor de \mathbf{q}_{1C} pode facilmente ser identificado.

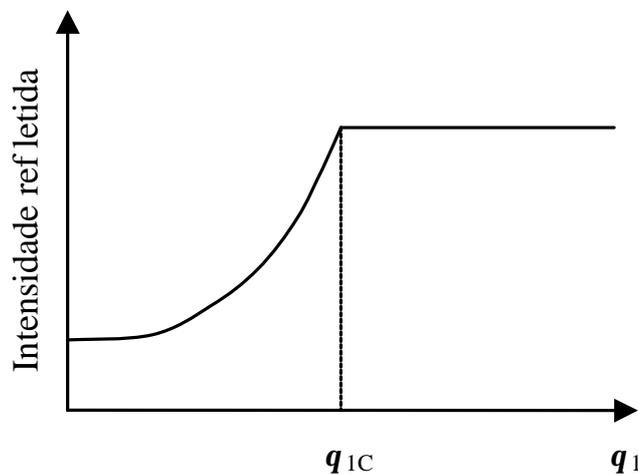


Fig. A2: Representação esquemática do resultado obtido através da técnica de acoplamento de luz por prisma.

APÊNDICE B: Modelo de Boling, Glass e Owyong (BGO)

O modelo BGO consiste de um tratamento semi-empírico, que permite predizer o índice de refração não linear, n_2 , com base nas propriedades ópticas lineares do meio estudado [Bo78]. O principal atrativo deste modelo é a sua simplicidade e boa concordância entre os valores teóricos e experimentais. Por isso, apesar de razoavelmente antigo, datando de 1978, o modelo BGO foi utilizado nesta Tese.

Para começar, considera-se que o dielétrico é transparente e adequadamente descrito como um sólido formado por várias moléculas ou aglomerados atômicos. Cada constituinte exibe uma polarizabilidade eletrônica \mathbf{a} e uma segunda hiperpolarizabilidade eletrônica γ . Sob influência de um campo harmônico local de frequência \mathbf{w} , dado por $E_l \cos(\mathbf{w}t)$, o momento de dipolo microscópico induzido no i -ésimo constituinte é dado por:

$$p^i = \mathbf{a}^i E_l \cos(\mathbf{w}t) + \frac{1}{6} \mathbf{g}^i [E_l \cos(\mathbf{w}t)]^3 \quad . \quad (\text{B.1})$$

Considerando uma relação aditiva para as polarizabilidades microscópicas, escreveremos a polarização macroscópica como:

$$\begin{aligned} P &= \sum N^i p^i \\ &= \sum N^i \left\{ \mathbf{a}^i E_l \cos(\mathbf{w}t) + \frac{\mathbf{g}^i}{24} E_l^3 [3\cos(\mathbf{w}t) + \cos(3\mathbf{w}t)] \right\} \quad , \quad (\text{B.2}) \end{aligned}$$

onde N^i é a densidade volumétrica do i -ésimo constituinte.

Desta maneira, escrevendo (B.2) em termos do campo externo aplicado, $E \cos(\mathbf{w}t)$, e supondo uma estrutura isotrópica ou cúbica, teremos:

$$P = f E \cos(\mathbf{w}t) \cdot \sum N^i \mathbf{a}^i + \frac{f^4 E^3}{24} [3 \cos(\mathbf{w}t) + \cos(3\mathbf{w}t)] \cdot \sum N^i \mathbf{g}^i \quad , \quad (\text{B.3})$$

onde f é o fator de Lorentz para a correção de campo local, dado por:

$$f(\mathbf{w}) = \frac{n_0^2(\mathbf{w}) + 2}{3} \quad . \quad (\text{B.4})$$

Por outro lado, usando a forma usual de descrevermos a polarização de um meio em termos das susceptibilidades macroscópicas, teremos:

$$P(\mathbf{w}) = \left[\mathbf{c}_{11}^{(1)}(-\mathbf{w}; \mathbf{w}) + \frac{3}{4} \mathbf{c}_{1111}^{(3)}(-\mathbf{w}; \mathbf{w}, \mathbf{w}, -\mathbf{w}) E^2 \right] E \cos(\mathbf{w}t) \quad , \quad (\text{B.5})$$

e

$$P(3\mathbf{w}) = \mathbf{c}_{1111}^{(3)}(-3\mathbf{w}; \mathbf{w}, \mathbf{w}, \mathbf{w}) E^3 \cos(3\mathbf{w}t) \quad , \quad (\text{B.6})$$

onde, escrevendo o índice de refração como $n = n_0 + \left(\frac{n_2}{2}\right) |E|^2$, e comparando as expressões

(B.5) e (B.3), temos:

$$\mathbf{c}_{11}^{(1)}(\mathbf{w}) = f \sum N^i \mathbf{a}^i(\mathbf{w}) = \frac{n_0^2(\mathbf{w}) - 1}{4\mathbf{p}} \quad , \quad (\text{B.7})$$

e

$$\mathbf{c}_{1111}^{(3)}(-\mathbf{w}; \mathbf{w}, \mathbf{w}, -\mathbf{w}) = \frac{f^4}{6} \sum N^i \mathbf{g}^i(\mathbf{w}) = \frac{n_0(\mathbf{w})}{3\mathbf{p}} n_2(\mathbf{w}) \quad . \quad (\text{B.8})$$

Para descrever o índice de refração não linear, n_2 , em função das propriedades ópticas lineares do meio será necessário introduzir algumas simplificações. A primeira delas, é supor que a dispersão no nosso sistema é determinada por uma ressonância de frequência \mathbf{w}_0 , e que

trabalharemos num regime de frequência \mathbf{w} , tal que $\mathbf{w}^2 \ll \mathbf{w}_0^2$. Neste caso, é válida a conjectura de Wang, que estabelece uma relação entre os \mathbf{a}^i e \mathbf{g}^i do tipo [Wa70]:

$$\mathbf{g}^i = q^i [\mathbf{a}^i]^2 \quad , \quad (\text{B.9})$$

onde q^i é um parâmetro a ser determinado. Nossa segunda aproximação será supor que apenas um elemento domina os somatórios das expressões (B.7) e (B.8). Por fim, a terceira aproximação será supor que podemos descrever o sistema pela equação do oscilador não linear clássico, dada por:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \mathbf{w}_0^2 \cdot (x - \mathbf{I} x^3) = s \frac{e E}{m} \cos(\mathbf{w} t) \quad , \quad (\text{B.10})$$

onde \mathbf{I} é o coeficiente de acoplamento não linear, s é a força de oscilador efetiva, e é a carga do elétron, m a massa de repouso do elétron e $x = p/e$.

Sendo assim, utilizando a expressão de p dada por (B.1), observa-se que para que ela seja solução da equação diferencial (B.10) é necessário que a polarizabilidade linear e a segunda hiperpolarizabilidade sejam dadas por:

$$\mathbf{a}(\mathbf{w}) = s e^2 / m (\mathbf{w}_0^2 - \mathbf{w}^2) \quad , \quad (\text{B.11})$$

$$\mathbf{g}(\mathbf{w}) = 6 \mathbf{I} s^3 e^4 \mathbf{w}_0^2 / m^3 (\mathbf{w}_0^2 - \mathbf{w}^2)^4 \quad , \quad (\text{B.12})$$

onde, observada a restrição que $\mathbf{w}^2 \ll \mathbf{w}_0^2$, é fácil identificar o parâmetro q , como :

$$q = 6 \mathbf{I} s / m \mathbf{w}_0^2 \quad . \quad (\text{B.13})$$

Combinando as equações acima, será possível então obtermos as duas expressões mais importantes na modelagem dos resultados experimentais do capítulo 2. Utilizando-se (B.4), (B.7) e (B.11), temos:

$$\frac{1}{N\mathbf{a}(\mathbf{w})} = \frac{m(\mathbf{w}_0^2 - \mathbf{w}^2)}{(Ns)e^2} = \frac{4\mathbf{p}}{3} \frac{[n_0^2(\mathbf{w}) + 2]}{[n_0^2(\mathbf{w}) - 1]}, \quad (\text{B.14})$$

e, combinando as expressões (B.4), (B.8), (B.9), (B.11) e (B.13), obtemos:

$$n_2(\mathbf{w}) = \frac{(gs)[n_0^2(\mathbf{w}) + 2]^2 [n_0^2(\mathbf{w}) - 1]^2}{48\mathbf{p} n \hbar \mathbf{w}_0 (Ns)}, \quad (\text{B.15})$$

onde $g = \mathbf{l} s \hbar / m \mathbf{w}_0$.

Desta maneira, em princípio, para quaisquer dois valores de $n_0(\mathbf{w})$, podemos obter os parâmetros \mathbf{w}_0 e (Ns) , o que é suficiente para inferirmos sobre o valor de $n_2(\mathbf{w})$. Já o parâmetro (gs) foi observado ser constante e igual a 3 para uma grande variedade de vidros óxidos [Bo78].

APÊNDICE C: A susceptibilidade e os coeficientes não lineares de altas ordens

Neste apêndice, estabelecemos as relações entre os elementos de ordem superior do tensor susceptibilidade com os coeficientes não lineares refrativos e absorptivos de alta ordem. Acreditamos que esta discussão poderia ser conveniente porque, diferentemente do termo de terceira ordem, as relações entre os termos de quinta, sétima e nona ordem não são usuais. Excepcionalmente neste apêndice, foi adotado o sistema internacional de unidades.

Nosso ponto de partida será escrever a constante dielétrica como:

$$\mathbf{e} = \mathbf{e}_L + \mathbf{e}_{NL} \quad , \quad (\text{D.1})$$

com

$$\mathbf{e}_L = 1 + \mathbf{c}^{(1)} \quad , \quad (\text{D.2})$$

$$\mathbf{e}_{NL} = \frac{3}{4} \mathbf{c}^{(3)} |E|^2 + \frac{5}{8} \mathbf{c}^{(5)} |E|^4 + \dots + \frac{n! 2^{1-n}}{[(n-1)/2]! [(n+1)/2]!} \mathbf{c}^{(n)} |E|^{n-1} \quad , \quad (\text{D.3})$$

onde, na contribuição não linear, foram considerados apenas os termos que oscilam com a mesma frequência do campo externo E , ver [Bu90].

Assim, considerando $\mathbf{e} = [n + i \mathbf{a} c / 2 \mathbf{w}]^2$, $\text{Im}[\mathbf{e}_L] \ll \text{Re}[\mathbf{e}_L]$, $|\mathbf{e}_{NL}| \ll |\mathbf{e}_L|$, e contribuições não lineares até a nona ordem, é possível mostrar que:

$$n = n_0 + \frac{1}{2n_0} \text{Re} \left[\frac{3}{4} \mathbf{c}^{(3)} |E|^2 + \frac{5}{8} \mathbf{c}^{(5)} |E|^4 + \frac{35}{64} \mathbf{c}^{(7)} |E|^6 + \frac{63}{128} \mathbf{c}^{(9)} |E|^8 \right] \quad , \quad (\text{D.4})$$

$$\mathbf{a} = \mathbf{a}_0 + \frac{\mathbf{w}}{c n_0} \text{Im} \left[\frac{3}{4} \mathbf{c}^{(3)} |E|^2 + \frac{5}{8} \mathbf{c}^{(5)} |E|^4 + \frac{35}{64} \mathbf{c}^{(7)} |E|^6 + \frac{63}{128} \mathbf{c}^{(9)} |E|^8 \right] \quad . \quad (\text{D.5})$$

Conseqüentemente, uma vez que $I = \frac{1}{2} \mathbf{e}_0 n_0 c |E|^2$, pode-se escrever o índice de refração e o coeficiente de absorção em termos de potências de I , ou seja, $n = n_0 + n_2 I + n_4 I^2 + n_6 I^3 + n_8 I^4$ e $\mathbf{a} = \mathbf{a}_0 + \mathbf{a}_2 I + \mathbf{a}_4 I^2 + \mathbf{a}_6 I^3 + \mathbf{a}_8 I^4$, de maneira que os coeficientes ópticos não lineares são dados por:

$$n_2(m^2/W) = \frac{3}{4\mathbf{e}_0 n_0^2 c} \operatorname{Re}[\mathbf{c}^{(3)}], \quad \mathbf{a}_2(m/W) = \frac{3\mathbf{w}}{2\mathbf{e}_0 n_0^2 c^2} \operatorname{Im}[\mathbf{c}^{(3)}], \quad (\text{D.5})$$

$$n_4(m^4/W^2) = \frac{5}{4\mathbf{e}_0^2 n_0^3 c^2} \operatorname{Re}[\mathbf{c}^{(5)}], \quad \mathbf{a}_4(m^3/W^2) = \frac{5\mathbf{w}}{2\mathbf{e}_0^2 n_0^3 c^3} \operatorname{Im}[\mathbf{c}^{(5)}], \quad (\text{D.6})$$

$$n_6(m^6/W^3) = \frac{35}{16\mathbf{e}_0^3 n_0^4 c^3} \operatorname{Re}[\mathbf{c}^{(7)}], \quad \mathbf{a}_6(m^5/W^3) = \frac{35\mathbf{w}}{8\mathbf{e}_0^3 n_0^4 c^4} \operatorname{Im}[\mathbf{c}^{(7)}], \quad (\text{D.7})$$

$$n_8(m^8/W^4) = \frac{63}{16\mathbf{e}_0^4 n_0^5 c^4} \operatorname{Re}[\mathbf{c}^{(9)}], \quad \mathbf{a}_8(m^7/W^4) = \frac{63\mathbf{w}}{8\mathbf{e}_0^4 n_0^5 c^5} \operatorname{Im}[\mathbf{c}^{(9)}]. \quad (\text{D.8})$$

APÊNDICE D: Não linearidade de alta ordem e a técnica de varredura Z

D.1. Tratamento da parte refrativa

Supondo que se utilize como fonte de luz um feixe Gaussiano de modo TEM₀₀, propagado na direção +z e com cintura mínima w_0 , o campo E , associado a este feixe, é descrito como:

$$E(z, r, t) = E_0(t) \frac{w_0}{w(z)} \exp\left[-\frac{r^2}{w^2(z)} - i \frac{k \cdot r^2}{2R(z)}\right], \quad (\text{E.1})$$

com

$$w^2(z) = w_0^2 \left(1 + \frac{z^2}{z_0^2}\right), \quad R(z) = z \left(1 + \frac{z^2}{z_0^2}\right), \quad z_0 = \frac{k \cdot w_0^2}{2}, \quad (\text{E.2})$$

onde $w(z)$ é a cintura do feixe Gaussiano, $R(z)$ é o raio de curvatura da frente de onda, z_0 é o parâmetro confocal, e k é o vetor de onda no espaço livre ($n_0 = 1$). Considerando também que a espessura da amostra, L , é tal que $L \ll z_0$, pode-se desprezar a difração linear e a difração não linear dentro da amostra, o que torna possível descrever o problema pelo seguinte par de equações [Ba90]:

$$\frac{dI}{dz'} = -\mathbf{a}(I) I, \quad (\text{E.3})$$

$$\frac{d\Delta\mathbf{f}}{dz'} = \Delta n(I) k. \quad (\text{E.4})$$

Analisando apenas o efeito da não linearidade refrativa, ou seja, assumindo $\mathbf{a}(I) = \mathbf{a}_0$ e $\Delta n(I) = n_2 I + n_4 I^2 + n_6 I^3 + n_8 I^4$, teremos, respectivamente, das equações (E.3) e (E.4) que:

$$I(z',t) = I_0(t) \exp(-\mathbf{a}_0 z') \quad , \quad (\text{E.5})$$

$$\Delta\Phi_0(t) = \Delta\Phi_0^{(3)}(t) + \Delta\Phi_0^{(5)}(t) + \Delta\Phi_0^{(7)}(t) + \Delta\Phi_0^{(9)}(t) \quad , \quad (\text{E.6})$$

com

$$\Delta\Phi_0^{(3)}(t) = k n_2 I_0(t) L_{eff} \quad , \quad \Delta\Phi_0^{(5)}(t) = k n_4 I_0^2(t) \left[\frac{1 - \exp(-2 \mathbf{a}_0 L)}{2 \mathbf{a}_0} \right] \quad , \quad (\text{E.7})$$

$$\Delta\Phi_0^{(7)}(t) = k n_6 I_0^3(t) \left[\frac{1 - \exp(-3 \mathbf{a}_0 L)}{3 \mathbf{a}_0} \right] \quad , \quad \Delta\Phi_0^{(9)}(t) = k n_8 I_0^4(t) \left[\frac{1 - \exp(-4 \mathbf{a}_0 L)}{4 \mathbf{a}_0} \right] \quad . \quad (\text{E.8})$$

Dada, a disponibilidade do tratamento detalhado com a não linearidade de terceira ordem [Ba90], limitaremos nossa discussão aos termos superiores. Contudo, antes de começarmos nossa análise, é importante destacarmos alguns resultados do tratamento para o termo de terceira ordem. Supondo uma íris infinitamente pequena ($S \ll 1$), a transmissão normalizada do feixe laser pela abertura, em função da posição da amostra, é dada por [Ba90]:

$$T(z) \cong 1 + \frac{4 \Delta\Phi_0^3(z/z_0)}{[(z/z_0)^2 + 9][(z/z_0)^2 + 1]} \quad , \quad (\text{E.9})$$

donde é possível determinar a separação espacial, e a diferença de amplitude entre o pico e o vale como, respectivamente,

$$\Delta z_{p,v}^{(3)} \cong 1,7 z_0 \quad e \quad \Delta T_{p,v}^{(3)} \cong 0,406 \left(n_2 I_0 k L_{eff} \right) \quad . \quad (\text{E.10})$$

Assim, tendo em vista os resultados descritos em (E.9) e (E.10), seguiremos nossa discussão sobre as contribuições de ordens superiores. Numa primeira análise, considerando apenas o termo de quinta ordem e a dependência espacial do feixe, teremos que o campo complexo na saída da amostra pode ser escrito como:

$$E_e(z, r, t) = E(z, r, t) \exp(-\mathbf{a}_0 L/2) \exp[i\Delta\mathbf{f}(z, r, t)] \quad , \quad (\text{E.11})$$

com

$$\Delta\mathbf{f}(r, z, t) = \Delta\mathbf{f}_0(z, t) \cdot \exp\left[-\frac{4r^2}{w^2(z)}\right] \quad , \quad (\text{E.12})$$

$$\Delta\mathbf{f}_0(z, t) = \frac{-\Delta\Phi_0^{(5)}(t)}{(1 + z^2/z_0^2)^2} \quad , \quad (\text{E.13})$$

onde, para calcular o campo elétrico que atinge a fenda (íris), defronte ao detector, utiliza-se o método da decomposição Gaussiana, que consiste em representar a fase não linear da equação (E.11) como uma série de Taylor. Deste modo, teremos que:

$$E_e(z, r, t) = E(z, r=0, t) e^{-\mathbf{a}_0 L/2} \sum_{m=0}^{\infty} \left\{ \frac{[i\Delta\mathbf{f}_0(z, t)]^m}{m!} \exp\left[-\frac{r^2}{w_{m0}^2(z)} - i\frac{kr^2}{2R(z)}\right] \right\} \quad , (\text{E.14})$$

com

$$E(z, r=0, t) = E_0(t) w_0/w(z) \quad , \quad (\text{E.15})$$

$$w_{m0}^2(z) = w^2(z)/(4m+1) \quad . \quad (\text{E.16})$$

Assim, fazendo a propagação Gaussiana até a abertura (fenda) que se encontra situada a uma distância d , obtemos um campo E_a dado por:

$$E_a(z, r, t) = E(z, r = 0, t) e^{-a_0 L/2} \sum_{m=0}^{\infty} \left\{ \frac{[i \Delta \mathbf{f}_0(z, t)]^m}{m!} \frac{w_{m0}}{w_m} \exp \left[-\frac{r^2}{w_m^2} - i \frac{k r^2}{2 R_m} + i \mathbf{q}_m \right] \right\}, \quad (\text{E.17})$$

onde,

$$w_m^2 = w_{m0}^2 \left(g^2 + \frac{d^2}{d_m^2} \right), \quad R_m = d \left(1 - \frac{g}{g^2 + d^2/d_m^2} \right)^{-1}, \quad \mathbf{q}_m = \tan^{-1} \left(\frac{d/d_m}{g} \right), \quad (\text{E.18})$$

$$g = 1 + \frac{d}{R(z)}, \quad d_m = \frac{k w_{m0}^2}{2}. \quad (\text{E.19})$$

Por sua vez, considerando uma fenda infinitamente pequena ($S \ll 1$) centrada em torno de $r = 0$, poderemos escrever a transmitância da luz pela fenda como:

$$T(z, \Delta \Phi_0^{(5)}) = \frac{|E_a(z, r = 0, \Delta \Phi_0^{(5)})|^2}{|E_a(z, r = 0, \Delta \Phi_0^{(5)} = 0)|^2}. \quad (\text{E.20})$$

Por conseguinte, tomando os dois primeiros termos de (E.17) e usando a identidade matemática $\exp(i \mathbf{q}_m) = \frac{g + i d/d_m}{\sqrt{g^2 + (d/d_m)^2}}$, obtemos a seguinte expressão para a transmitância:

$$T(z, \Delta \Phi_0^{(5)}) \cong \frac{|(g - i d/d_0)^{-1} + i \Delta \mathbf{f}_0(z, t) (g - i d/d_1)^{-1}|^2}{|(g - i d/d_0)^{-1}|^2}, \quad (\text{E.21})$$

que, no regime de campo distante ($d \gg z_0$), pode ser escrita como

$$T(z, \Delta\Phi_0^{(5)}) \cong 1 + \frac{8 \Delta\Phi_0^{(5)} z/z_0}{[(z/z_0)^2 + 25][(z/z_0)^2 + 1]^2} . \quad (\text{E.22})$$

As posições do pico e do vale podem ser obtidas derivando a equação (E.22), em relação à z , para encontrar os máximos da função. Desta forma, obtém-se :

$$\Delta z_{p,v}^{(5)} \cong 1,14 z_0 , \quad \Delta T_{p,v}^{(5)} \cong 0,21 \Delta\Phi_0^{(5)} . \quad (\text{E.23})$$

Considerando agora apenas a não linearidade de sétima ordem, o análogo das expressões (E.12), (E.13) e (E.16) é dado por:

$$\Delta f(r, z, t) = \Delta f_0(z, t) \cdot \exp\left[-\frac{6r^2}{w^2(z)}\right] , \quad (\text{E.24})$$

$$\Delta f_0(z, t) = \frac{-\Delta\Phi_0^{(7)}(t)}{(1 + z^2/z_0^2)^3} , \quad (\text{E.25})$$

$$w_{m0}^2(z) = w^2(z)/(6m + 1) . \quad (\text{E.26})$$

O restante do tratamento e das equações são bem similares ao que foi feito para a quinta ordem. Desta maneira, como resultado final, temos que a transmitância pela fenda infinitamente pequena situada a campo distante é dada por:

$$T(z, \Delta\Phi_0^{(7)}) \cong 1 + \frac{12 \Delta\Phi_0^{(7)} z/z_0}{[(z/z_0)^2 + 49][(z/z_0)^2 + 1]^3} , \quad (\text{E.27})$$

onde é obtido

$$\Delta z_{p,v}^{(7)} \cong 0,89 z_0 , \quad \Delta T_{p,v}^{(7)} \cong 0,13 \Delta\Phi_0^{(7)} . \quad (\text{E.28})$$

Por sua vez, considerando apenas a não linearidade de nona ordem, teremos que as equações associadas são:

$$\Delta \mathbf{f}(r, z, t) = \Delta \mathbf{f}_0(z, t) \cdot \exp\left[-\frac{8r^2}{w^2(z)}\right], \quad (\text{E.29})$$

$$\Delta \mathbf{f}_0(z, t) = \frac{-\Delta \Phi_0^{(9)}(t)}{(1 + z^2/z_0^2)^4}, \quad (\text{E.30})$$

$$w_{m0}^2(z) = w^2(z)/(8m + 1). \quad (\text{E.31})$$

onde, a transmitância pela fenda infinitamente pequena situada a campo distante é dada por:

$$T(z, \Delta \Phi_0^{(9)}) \cong 1 + \frac{16 \Delta \Phi_0^{(9)} z/z_0}{[(z/z_0)^2 + 81][(z/z_0)^2 + 1]^4}, \quad (\text{E.32})$$

e por conseguinte,

$$\Delta z_{p,v}^{(9)} \cong 0,75 z_0, \quad \Delta T_{p,v}^{(9)} \cong 0,087 \Delta \Phi_0^{(9)}. \quad (\text{E.33})$$

Assim, comparando os resultados dados por (E.10), (E.23), (E.28) e (E.33), observa-se que a posição do pico e do vale para as diferentes contribuições não lineares se dá em diferentes posições. Deste modo, a curva resultante da superposição de todas estas contribuições terá valores críticos (pico e vale), em posição completamente diferente dos valores já encontrados nas expressões (E.10), (E.23), (E.28) e (E.33). De fato, ao considerar as não linearidades de terceira, quinta, sétima e nona ordem, simultaneamente, têm-se que a curva resultante para a transmissão é dada por:

$$T(z, \Delta\Phi_0) \cong 1 + \frac{4 \Delta\Phi_0^{(3)} z/z_0}{[(z/z_0)^2 + 9][(z/z_0)^2 + 1]} + \frac{8 \Delta\Phi_0^{(5)} z/z_0}{[(z/z_0)^2 + 25][(z/z_0)^2 + 1]^2} + \frac{12 \Delta\Phi_0^{(7)} z/z_0}{[(z/z_0)^2 + 49][(z/z_0)^2 + 1]^3} + \frac{16 \Delta\Phi_0^{(9)} z/z_0}{[(z/z_0)^2 + 81][(z/z_0)^2 + 1]^4}, \quad (\text{E.34})$$

onde, não é possível obter uma expressão geral para $\Delta z_{p,v}$ e $\Delta T_{p,v}$ tal qual nas equações (E.10), (E.23), (E.28) e (E.33), devido às diferentes contribuições de $\Delta\Phi_0^{(3)}$, $\Delta\Phi_0^{(5)}$, $\Delta\Phi_0^{(7)}$ e $\Delta\Phi_0^{(9)}$. Desta maneira, a solução encontrada é tomar os valores de $\Delta z_{p,v}$ das curvas experimentais, para só então substituir os valores em (E.34) e obter a relação entre o $\Delta T_{p,v}$ com os diversos coeficientes não lineares. Em nosso caso, verificamos que $\Delta z_{p,v} \cong 1,4 z_0$ e sendo assim,

$$\Delta T_{p,v} \cong 0,396 \Delta\Phi_0^{(3)} + 0,198 \Delta\Phi_0^{(5)} + 0,102 \Delta\Phi_0^{(7)} + 0,056 \Delta\Phi_0^{(9)}. \quad (\text{E.35})$$

Variações em torno de $\Delta z_{p,v} \cong 1,4 z_0$ foram feitas, para estudarmos o comportamento da solução (E.35). Assim, tomando valores no intervalo $1,3 z_0 \leq \Delta z_{p,v} \leq 1,5 z_0$, a solução (E.35) tem seu comportamento variando entre:

$$\Delta T_{p,v} \cong 0,402 \Delta\Phi_0^{(3)} + 0,192 \Delta\Phi_0^{(5)} + 0,095 \Delta\Phi_0^{(7)} + 0,049 \Delta\Phi_0^{(9)}$$

e

$$\Delta T_{p,v} \cong 0,388 \Delta\Phi_0^{(3)} + 0,202 \Delta\Phi_0^{(5)} + 0,110 \Delta\Phi_0^{(7)} + 0,062 \Delta\Phi_0^{(9)}$$

o quê mostra que, desde que não haja grandes modificações no perfil espacial das nossas curvas de varredura Z, a solução proposta em (E.35) é satisfatória.

D.2. Tratamento da parte absorviva

Quanto a parte absorviva, do tratamento feito em [Ba90], sabe-se que o coeficiente de absorção não linear, \mathbf{a}_2 , está relacionado à variação total na transmitância normalizada, \mathbf{DT} , por:

$$\Delta T = (2)^{-3/2} L_{eff} \mathbf{a}_2 I_0 \quad . \quad (\text{E.36})$$

Diferentemente da parte não linear refrativa, onde as posições do pico e do vale dependem da ordem da não linearidade, a absorção não linear sempre será máxima no ponto $z = 0$, por se tratar da posição onde há maior intensidade. Assim, para tratar o problema de contribuições de alta ordem na absorção não linear, simplesmente assumimos que, no presente caso, temos um coeficiente \mathbf{a}_2 dependente de intensidade tal que:

$$\mathbf{a}_2(I_0) = \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_4 I_0 + \mathbf{a}_6 I_0^2 + \mathbf{a}_8 I_0^3 \quad , \quad (\text{E.37})$$

e, desta maneira,

$$\Delta T = (2)^{-3/2} L_{eff} (\mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_4 I_0 + \mathbf{a}_6 I_0^2 + \mathbf{a}_8 I_0^3) I_0 \quad . \quad (\text{E.38})$$

APÊNDICE F: Programa de ajuste feito no Mathcad para o experimento de alta ordem

Z-Scan Coefficients

$$x := 0.7$$

$$a := 2 \cdot \frac{4 \cdot x}{(x^2 + 9) \cdot (x^2 + 1)} \quad a = 0.396$$

$$b := 2 \cdot \frac{8 \cdot x}{(x^2 + 25) \cdot (x^2 + 1)^2} \quad b = 0.1979$$

$$c := 2 \cdot \frac{12 \cdot x}{(x^2 + 49) \cdot (x^2 + 1)^3} \quad c = 0.1026$$

$$d := 2 \cdot \frac{16 \cdot x}{(x^2 + 81) \cdot (x^2 + 1)^4} \quad d = 0.0558$$

$$L := 5 \cdot 10^{-3} \quad \text{m}$$

$$\text{ABS} := 0.1833 \quad \alpha_0 := \frac{\ln(10) \cdot \text{ABS}}{L} \quad \alpha_0 = 84.4128 \quad 1/\text{m}$$

$$\text{Leff} := \frac{1 - \exp(-\alpha_0 \cdot L)}{\alpha_0} \quad \text{Leff3} := \frac{1 - \exp(-3 \cdot \alpha_0 \cdot L)}{3 \cdot \alpha_0}$$

$$\text{Leff2} := \frac{1 - \exp(-2 \cdot \alpha_0 \cdot L)}{2 \cdot \alpha_0} \quad \text{Leff4} := \frac{1 - \exp(-4 \cdot \alpha_0 \cdot L)}{4 \cdot \alpha_0}$$

$$\lambda := 532 \cdot 10^{-9} \quad \text{m} \quad k_0 := \frac{2 \cdot \pi}{\lambda} \quad 1/\text{m}$$

$$\text{const1} := a \cdot k_0 \cdot \text{Leff} \quad \text{const1} = 1.9078 \cdot 10^4$$

$$\text{const2} := b \cdot k_0 \cdot \text{Leff2} \quad \text{const2} = 7.8928 \cdot 10^3$$

$$\text{const3} := c \cdot k_0 \cdot \text{Leff3} \quad \text{const3} = 3.4368 \cdot 10^3$$

$$\text{const4} := d \cdot k_0 \cdot \text{Leff4} \quad \text{const4} = 1.5902 \cdot 10^3$$

$$\text{const5} := \text{Leff} \cdot 2^{-1.5} \quad \text{const5} = 1.4421 \cdot 10^{-3}$$

Constants

$$\text{TOL} := 5 \cdot 10^{-18}$$

$$c := 3 \cdot 10^8 \qquad n0 := \frac{4}{3} \qquad \epsilon0 := 8.854 \cdot 10^{-12}$$

Functions

$$\chi3(\chi3\text{Re}, \chi3\text{Im}) := \chi3\text{Re} + i \cdot \chi3\text{Im}$$

$$a0(a0\text{Re}, a0\text{Im}) := a0\text{Re} + i \cdot a0\text{Im}$$

$$\eta0(a0\text{Re}, a0\text{Im}) := \left[(2 \cdot a0(a0\text{Re}, a0\text{Im})) + \overline{a0(a0\text{Re}, a0\text{Im})} \right]$$

$$\eta1(a0\text{Re}, a0\text{Im}) := \left[a0(a0\text{Re}, a0\text{Im})^2 + \left(\overline{a0(a0\text{Re}, a0\text{Im})} \right)^2 + (|a0(a0\text{Re}, a0\text{Im})|)^2 \right]$$

$$\eta2(a0\text{Re}, a0\text{Im}) := \left[2 \cdot \left[a0(a0\text{Re}, a0\text{Im})^3 + \left(\overline{a0(a0\text{Re}, a0\text{Im})} \right)^3 \right] + 3 \cdot (|a0(a0\text{Re}, a0\text{Im})|)^2 \cdot \left(a0(a0\text{Re}, a0\text{Im}) + \overline{a0(a0\text{Re}, a0\text{Im})} \right) \right]$$

$$\chi5(a0\text{Re}, a0\text{Im}, \chi3\text{Re}, \chi3\text{Im}) := -\chi3(\chi3\text{Re}, \chi3\text{Im}) \cdot \eta0(a0\text{Re}, a0\text{Im})$$

$$\chi7(a0\text{Re}, a0\text{Im}, \chi3\text{Re}, \chi3\text{Im}) := \chi3(\chi3\text{Re}, \chi3\text{Im}) \cdot \left(\eta1(a0\text{Re}, a0\text{Im}) + \eta0(a0\text{Re}, a0\text{Im})^2 \right)$$

$$\chi9(a0\text{Re}, a0\text{Im}, \chi3\text{Re}, \chi3\text{Im}) := -\chi3(\chi3\text{Re}, \chi3\text{Im}) \cdot \left(\eta2(a0\text{Re}, a0\text{Im}) + 2 \cdot \eta1(a0\text{Re}, a0\text{Im}) \cdot \eta0(a0\text{Re}, a0\text{Im}) + \eta0(a0\text{Re}, a0\text{Im})^3 \right)$$

$$n2(\chi3\text{Re}) := \frac{3}{4 \cdot n0^2 \cdot \epsilon0 \cdot c} \cdot \chi3\text{Re} \qquad \alpha2(\chi3\text{Im}) := \frac{3 \cdot k0}{2 \cdot n0^2 \cdot \epsilon0 \cdot c} \cdot \chi3\text{Im}$$

$$n4(a0\text{Re}, a0\text{Im}, \chi3\text{Re}, \chi3\text{Im}) := \frac{5}{4 \cdot n0^3 \cdot \epsilon0^2 \cdot c^2} \cdot \text{Re}(\chi5(a0\text{Re}, a0\text{Im}, \chi3\text{Re}, \chi3\text{Im}))$$

$$n6(a0\text{Re}, a0\text{Im}, \chi3\text{Re}, \chi3\text{Im}) := \frac{35}{16 \cdot n0^4 \cdot \epsilon0^3 \cdot c^3} \cdot \text{Re}(\chi7(a0\text{Re}, a0\text{Im}, \chi3\text{Re}, \chi3\text{Im}))$$

$$n8(a0\text{Re}, a0\text{Im}, \chi3\text{Re}, \chi3\text{Im}) := \frac{63}{16 \cdot n0^5 \cdot \epsilon0^4 \cdot c^4} \cdot \text{Re}(\chi9(a0\text{Re}, a0\text{Im}, \chi3\text{Re}, \chi3\text{Im}))$$

$$\alpha 4(a0Re, a0Im, \chi 3Re, \chi 3Im) := \frac{5 \cdot k0}{2 \cdot n0^3 \cdot \epsilon 0^2 \cdot c^2} \cdot \text{Im}(\chi 5(a0Re, a0Im, \chi 3Re, \chi 3Im))$$

$$\alpha 6(a0Re, a0Im, \chi 3Re, \chi 3Im) := \frac{35 \cdot k0}{8 \cdot n0^4 \cdot \epsilon 0^3 \cdot c^3} \cdot \text{Im}(\chi 7(a0Re, a0Im, \chi 3Re, \chi 3Im))$$

$$\alpha 8(a0Re, a0Im, \chi 3Re, \chi 3Im) := \frac{63 \cdot k0}{8 \cdot n0^5 \cdot \epsilon 0^4 \cdot c^4} \cdot \text{Im}(\chi 9(a0Re, a0Im, \chi 3Re, \chi 3Im))$$

Experimental Data

$I_r :=$	$\begin{bmatrix} 1.6141410^{13} \\ 1.4033110^{13} \\ 1.2970210^{13} \\ 1.1159810^{13} \\ 1.0286110^{13} \\ 9.2683110^{12} \\ 8.7098710^{12} \\ 7.9172410^{12} \\ 7.1966710^{12} \\ 6.3049710^{12} \\ 5.449310^{12} \\ 4.6026310^{12} \\ 3.8460310^{12} \\ 3.0804310^{12} \\ 2.4589410^{12} \\ 1.7293610^{12} \\ 1.1168810^{12} \\ 7.2056810^{11} \end{bmatrix}$	$\Delta r :=$	$\begin{bmatrix} 0.299 \\ 0.217 \\ 0.176 \\ 0.108 \\ 0.108 \\ 0.063 \\ 0.07 \\ 0.06 \\ 0.034 \\ 0.045 \\ 0.039 \\ 0.057 \\ 0.038 \\ 0.033 \\ 0.029 \\ 0.027 \\ 0.019 \\ 0.014 \end{bmatrix}$	$I_a :=$	$\begin{bmatrix} 1.1213910^{13} \\ 1.033610^{13} \\ 9.3132410^{12} \\ 8.7520910^{12} \\ 7.9556210^{12} \\ 7.2315610^{12} \\ 6.3355410^{12} \\ 5.4757110^{12} \\ 4.6249410^{12} \\ 3.8646810^{12} \\ 3.0953610^{12} \\ 2.4708610^{12} \\ 1.7377510^{12} \\ 1.122310^{12} \end{bmatrix}$	$\Delta a :=$	$\begin{bmatrix} 0.048 \\ 0.05 \\ 0.056 \\ 0.06 \\ 0.069 \\ 0.065 \\ 0.059 \\ 0.067 \\ 0.072 \\ 0.073 \\ 0.079 \\ 0.055 \\ 0.059 \\ 0.054 \end{bmatrix}$
----------	---	---------------	--	----------	--	---------------	--

$$na := \text{length}(Ia) - 1 \quad j := 0.. na \quad Ab_j := \frac{\Delta a_j}{Ia_j}$$

$$nr := \text{length}(Ir) - 1 \quad i := 0.. nr \quad R_i := \frac{\Delta r_i}{Ir_i}$$

Fitting functions

$$F(Ir, a0Re, a0Im, \chi3Re, \chi3Im, n4I) := (-\text{const1}) \cdot n2(\chi3Re) + (-\text{const2}) \cdot (n4(a0Re, a0Im, \chi3Re, \chi3Im) + n4I) \cdot Ir \\ + (-\text{const3}) \cdot n6(a0Re, a0Im, \chi3Re, \chi3Im) \cdot Ir^2 + (-\text{const4}) \cdot n8(a0Re, a0Im, \chi3Re, \chi3Im) \cdot Ir^3$$

$$G(Ia, a0Re, a0Im, \chi3Re, \chi3Im, \alpha4I) := (-\text{const5}) \cdot (\alpha2(\chi3Im) + (\alpha4(a0Re, a0Im, \chi3Re, \chi3Im) + \alpha4I) \cdot Ia) \\ + (-\text{const5}) \cdot (\alpha6(a0Re, a0Im, \chi3Re, \chi3Im) \cdot Ia^2 + \alpha8(a0Re, a0Im, \chi3Re, \chi3Im) \cdot Ia^3)$$

Sum of squares to be minimized:

$$SSE(Ir, a0Re, a0Im, \chi3Re, \chi3Im, n4I) := \sum_i \left(R_i - F(Ir_i, a0Re, a0Im, \chi3Re, \chi3Im, n4I) \right)^2$$

$$SSE2(Ia, a0Re, a0Im, \chi3Re, \chi3Im, \alpha4I) := \sum_j \left(Ab_j - G(Ia_j, a0Re, a0Im, \chi3Re, \chi3Im, \alpha4I) \right)^2$$

Initial guess for parameters:

$$\chi3Re := \frac{(4 \cdot n0^2 \cdot \varepsilon0 \cdot c)}{3} \cdot (-5 \cdot 10^{-18}) \quad \chi3Im := \frac{(2 \cdot n0^2 \cdot \varepsilon0 \cdot c)}{3 \cdot k0} \cdot (-5 \cdot 10^{-11}) \quad a0Re := -1 \cdot 10^{-16} \\ a0Im := 1 \cdot 10^{-16}$$

$$\alpha2(\chi3Im) = -5 \cdot 10^{-11} \quad n2(\chi3Re) = -5 \cdot 10^{-18} \quad n4I := 5 \cdot 10^{-30} \quad \alpha4I := 1 \cdot 10^{-23}$$

$$\alpha4(a0Re, a0Im, \chi3Re, \chi3Im) = -1.5093 \cdot 10^{-24} \quad n4(a0Re, a0Im, \chi3Re, \chi3Im) = -8.0566 \cdot 10^{-31}$$

$$\alpha6(a0Re, a0Im, \chi3Re, \chi3Im) = 4.8266 \cdot 10^{-37} \quad n6(a0Re, a0Im, \chi3Re, \chi3Im) = -1.4584 \cdot 10^{-43}$$

$$\alpha8(a0Re, a0Im, \chi3Re, \chi3Im) = 2.172 \cdot 10^{-49} \quad n8(a0Re, a0Im, \chi3Re, \chi3Im) = -2.7608 \cdot 10^{-56}$$

Given

$$\begin{array}{ll}
 R_0 = F(Ir_0, a0Re, a0Im, \chi 3Re, \chi 3Im, n4I) & R_1 = F(Ir_1, a0Re, a0Im, \chi 3Re, \chi 3Im, n4I) \\
 Ab_0 = G(Ia_0, a0Re, a0Im, \chi 3Re, \chi 3Im, \alpha 4I) & Ab_1 = G(Ia_1, a0Re, a0Im, \chi 3Re, \chi 3Im, \alpha 4I) \\
 R_2 = F(Ir_2, a0Re, a0Im, \chi 3Re, \chi 3Im, n4I) & R_3 = F(Ir_3, a0Re, a0Im, \chi 3Re, \chi 3Im, n4I) \\
 Ab_2 = G(Ia_2, a0Re, a0Im, \chi 3Re, \chi 3Im, \alpha 4I) & Ab_3 = G(Ia_3, a0Re, a0Im, \chi 3Re, \chi 3Im, \alpha 4I) \\
 R_4 = F(Ir_4, a0Re, a0Im, \chi 3Re, \chi 3Im, n4I) & R_5 = F(Ir_5, a0Re, a0Im, \chi 3Re, \chi 3Im, n4I) \\
 Ab_4 = G(Ia_4, a0Re, a0Im, \chi 3Re, \chi 3Im, \alpha 4I) & Ab_5 = G(Ia_5, a0Re, a0Im, \chi 3Re, \chi 3Im, \alpha 4I) \\
 R_6 = F(Ir_6, a0Re, a0Im, \chi 3Re, \chi 3Im, n4I) & R_7 = F(Ir_7, a0Re, a0Im, \chi 3Re, \chi 3Im, n4I) \\
 Ab_6 = G(Ia_6, a0Re, a0Im, \chi 3Re, \chi 3Im, \alpha 4I) & Ab_7 = G(Ia_7, a0Re, a0Im, \chi 3Re, \chi 3Im, \alpha 4I) \\
 R_8 = F(Ir_8, a0Re, a0Im, \chi 3Re, \chi 3Im, n4I) & R_9 = F(Ir_9, a0Re, a0Im, \chi 3Re, \chi 3Im, n4I) \\
 Ab_8 = G(Ia_8, a0Re, a0Im, \chi 3Re, \chi 3Im, \alpha 4I) & Ab_9 = G(Ia_9, a0Re, a0Im, \chi 3Re, \chi 3Im, \alpha 4I) \\
 R_{10} = F(Ir_{10}, a0Re, a0Im, \chi 3Re, \chi 3Im, n4I) & R_{11} = F(Ir_{11}, a0Re, a0Im, \chi 3Re, \chi 3Im, n4I) \\
 Ab_{10} = G(Ia_{10}, a0Re, a0Im, \chi 3Re, \chi 3Im, \alpha 4I) & Ab_{11} = G(Ia_{11}, a0Re, a0Im, \chi 3Re, \chi 3Im, \alpha 4I) \\
 R_{12} = F(Ir_{12}, a0Re, a0Im, \chi 3Re, \chi 3Im, n4I) & R_{13} = F(Ir_{13}, a0Re, a0Im, \chi 3Re, \chi 3Im, n4I) \\
 Ab_{12} = G(Ia_{12}, a0Re, a0Im, \chi 3Re, \chi 3Im, \alpha 4I) & Ab_{13} = G(Ia_{13}, a0Re, a0Im, \chi 3Re, \chi 3Im, \alpha 4I) \\
 R_{14} = F(Ir_{14}, a0Re, a0Im, \chi 3Re, \chi 3Im, n4I) & R_{15} = F(Ir_{15}, a0Re, a0Im, \chi 3Re, \chi 3Im, n4I) \\
 R_{16} = F(Ir_{16}, a0Re, a0Im, \chi 3Re, \chi 3Im, n4I) & R_{17} = F(Ir_{17}, a0Re, a0Im, \chi 3Re, \chi 3Im, n4I) \\
 SSE(a0Re, a0Im, \chi 3Re, \chi 3Im, n4I) = 0 & SSE(\alpha 4I) = 0
 \end{array}$$

Parameters for best fit:

$$\begin{bmatrix} a0Re \\ a0Im \\ \chi 3Re \\ \chi 3Im \\ n4I \\ \alpha 4I \end{bmatrix} := \text{Minerr}(a0Re, a0Im, \chi 3Re, \chi 3Im, n4I, \alpha 4I)$$

$$\begin{aligned} \chi_{3\text{Re}} &= -6.1592865192886210^{-21} & n2(\chi_{3\text{Re}}) &= -9.782610^{-19} \\ \chi_{3\text{Im}} &= -9.0410^{-21} & n4(a0\text{Re}, a0\text{Im}, \chi_{3\text{Re}}, \chi_{3\text{Im}}) &= -1.502510^{-31} \\ a0\text{Re} &= -7.029210^{-17} & n6(a0\text{Re}, a0\text{Im}, \chi_{3\text{Re}}, \chi_{3\text{Im}}) &= -2.17510^{-44} \\ a0\text{Im} &= 7.868810^{-17} & n8(a0\text{Re}, a0\text{Im}, \chi_{3\text{Re}}, \chi_{3\text{Im}}) &= -3.080810^{-57} \\ n4I &= 4.449410^{-31} & \alpha 2(\chi_{3\text{Im}}) &= -3.386410^{-11} \\ \alpha 4I &= 8.353410^{-24} & \alpha 4(a0\text{Re}, a0\text{Im}, \chi_{3\text{Re}}, \chi_{3\text{Im}}) &= -2.506210^{-24} \\ & & \alpha 6(a0\text{Re}, a0\text{Im}, \chi_{3\text{Re}}, \chi_{3\text{Im}}) &= -1.913210^{-37} \\ & & \alpha 8(a0\text{Re}, a0\text{Im}, \chi_{3\text{Re}}, \chi_{3\text{Im}}) &= -8.869210^{-51} \end{aligned}$$

Mean squared error (this would be zero if a true solution existed):

$$\frac{\text{SSE}(a0\text{Re}, a0\text{Im}, \chi_{3\text{Re}}, \chi_{3\text{Im}}, n4I)}{nr - 2} = 3.491210^{-30}$$

$$\frac{\text{SSE}(\alpha 4I)}{na - 2} = 1.492210^{-29}$$

Plotting and saving...

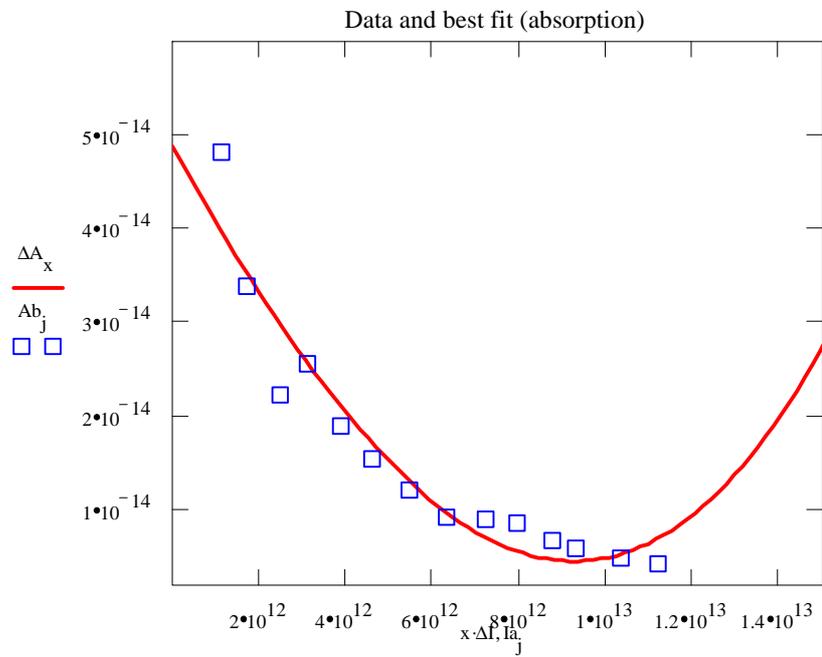
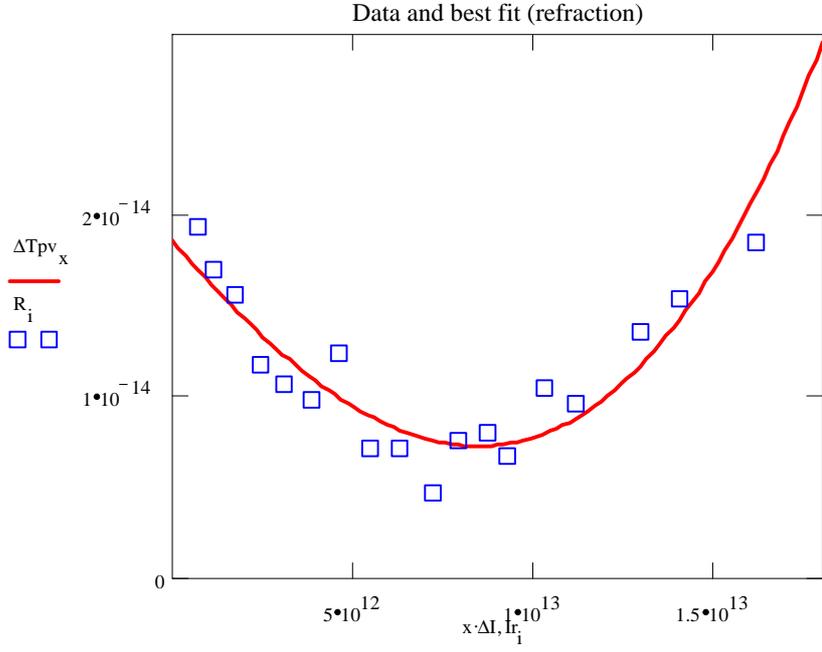
$$\text{Imax} := 1.8 \cdot 10^{13} \quad \text{Imin} := 0 \quad \text{Pontos} := 100 \quad \Delta I := \frac{\text{Imax} - \text{Imin}}{\text{Pontos}}$$

x := 0.. Pontos

$$\Delta \text{TpV}_x := F(x \cdot \Delta I, a0\text{Re}, a0\text{Im}, \chi_{3\text{Re}}, \chi_{3\text{Im}}, n4I) \quad \Delta \text{A}_x := G(x \cdot \Delta I, a0\text{Re}, a0\text{Im}, \chi_{3\text{Re}}, \chi_{3\text{Im}}, \alpha 4I)$$

$$M(x) := \begin{bmatrix} x \cdot \Delta I & \Delta \text{TpV}_x & \Delta \text{A}_x \end{bmatrix}$$

WRITEPRN("D:\users\elff\experimento\coloide_prata\high_order\concentração2\80%\ajuste10e.dat") := M(x)



Referências

- [Ag01] G. P. Agrawal, *Nonlinear Fiber Optics* (Academic Press, San Diego, 2001).
- [Ag88] G. S. Agarwal, e S. D. Gupta, *Phys. Rev. A* **38**, 5678 (1988).
- [Ah87] M. M. Ahmed, e D. Holland, *Glass Technol.* **28**, 141 (1987).
- [An03] I. Antonov, F. Bass, Yu Kaganovskii, M. Rosenbluh, e A. A. Lipovskii, *J. Appl. Phys.* **93**, 2343 (2003).
- [Ar02] R. E. de Araujo, C. B. de Araújo, G. Poirier, M. Poulain, e Y. Messaddeq, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4694 (2002).
- [Ba90] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. H. Wei, D. J. Hagan e E. W. Van Stryland, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-26**, 760 (1990).
- [Ba91] M. Sheik-Bahae, D. C. Hutchings, D. J. Hagan, e E. W. Van Stryland, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-27**, 1296 (1991).
- [Ba94] M. Sheik-Bahae, J. Wang, e E. W. Van Stryland, *J. Quantum Electron.* **30**, 249 (1994).
- [Bl65] N. Bloembergen, *Nonlinear Optics* (W. A. Benjamim, New York, 1965).
- [Bo02] J. Bosbach, C. Hendrich, F. Stietz, T. Vartanyan, e F. Träger, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 257404 (2002).
- [Bo03] S. I. Bozhevolnyi, J. Beermann, e V. Coello, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 197403 (2003).
- [Bo71] N. F. Borrelli, e M. M. Layton, *J. Non-Cryst. Solids* **6**, 197 (1971).
- [Bo78] N. L. Boiling, A J. Glass, e A Owyong, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-14**, 601 (1978).
- [Bo85] T. F. Boggess, Jr., A L. Smirl, S. C. Moss, I. A. Boyd, e E. W. Van Stryland, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-21**, 488 (1985).
- [Br03] M. J. S. Brandão, *Transferência e conversão ascendente de energia em vidros tungstato-fluorofosfatos dopados com Tm^{3+} e Nd^{3+}* , Tese de Mestrado, Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 2003.
- [Br83] H. S. Brandi e C. B. de Araújo, *J. Phys.* **C16**, 5929 (1983).

[Br94] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, e R. Whyman, *J. Chem. Soc. – Chem. Commun.* **7**, 801 (1994).

[Br95] M. Brust, J. Fink, D. Bethell, D. J. Schiffrin, e C. Kiely, *J. Chem. Soc. – Chem. Commun.* **16**, 1655 (1995).

[Bu90] P. N. Butcher e D. Cotter, *The Elements of Nonlinear Optics* (Cambridge University Press, Cambridge, 1990).

[Ch03] N. Chiodini, A. Paleari, e G. Spinola, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 055507 (2003).

[Da93] A. Datta, A. K. Giri, e D. Chakravorty, *Phys. Rev. B* **47**, 16242 (1993).

[Dr01] V. P. Drachev, W. D. Bragg, V. A. Podolskiy, V. P. Safanov, W. T. Kim, Z. C. Ying, R. L. Armstrong, e V. M. Shalaev, *J. Opt. Soc. Am. B* **18**, 1896 (2001).

[Dr04] V. P. Drachev, E. N. Khaliullin, W. Kim, F. Alzoubi, S. G. Rautian, V. P. Safonov, R. L. Armstrong, e V. M. Shalaev, *Phys. Rev. B* **69**, 035318 (2004).

[Du84] B. Dubois, H. Aomi, J. J. Videau, J. Portier, e P. Haggemuller, *Mater. Res. Bull.* **19**, 1317 (1984).

[Du86] B. Dubois, J. J. Videau, M. Couzi, e J. Portier, *J. Non-Cryst. Solids* **88**, 355 (1986).

[Du92] W. H. Dumbaugh, e J. C. Lapp, *J. Am. Ceram. Soc.* **75**, 2315 (1992).

[Fa00] N. Del Fatti, F. Vallée, C. Flytzanis, Y. Hamanaka, e A. Nakamura, *Chem. Phys.* **251**, 215 (2000).

[Ga04] R. A. Gannev, M. Baba, A. I. Ryasnyansky, M. Suzuki, e K. Kuroda, *Opt. Commun.* **240**, 437 (2004).

[Ha03] Y. Hamanaka, A. Nakamura, N. Hayashi, e S. Omi, *J. Opt. Soc. Am. B* **20**, 1227 (2003).

[Ha86] F. Hache, D. Ricard, e C. Flytzanis, *J. Opt. Soc. Am. B* **3**, 1647 (1986).

- [Ju93] B. L. Justus, A. J. Campilo, D. G. Hendershot, e D. K. Gaskill, *Opt. Commun.* **103**, 405 (1993).
- [Ka96] I. Kang, S. Smolorz, T. Krauss, F. Wise, B. G. Aitken, e N. F. Borrelli, *Phys. Rev. B* **54**, R12641 (1996).
- [Ke03] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, e G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* **107**, 668 (2003).
- [Ki95] S. H. Kim, e T. Yoko, *J. Am. Ceram. Soc.* **78**, 1061 (1995).
- [Kl00] V. I. Klimov, A. A. Mikailovsky, S. Xu, A. Malko, J. A. Hollingsworth, C. A. Leatherdale, H. J. Eisler, e M. G. Bawendi, *Science* **290**, 314 (2000).
- [Ko01] J. P. Kottmann, e O. J. F. Martin, *Opt. Lett.* **26**, 1096 (2001).
- [Ko03] J. Kong, J. Lu, K. Takaichi, T. Uematsu, K. Ueda, D. Y. Tang, D. Y. Shen, H. Yagi, T. Yanagitani, e A. A. Kaminskii, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2556 (2003).
- [Ko90] N. C. Kothari, *Phys. Rev. A* **41**, 4486 (1990).
- [Kr69] U. Kreibig, e C. V. Fragstein, *Z. Phys.* **224**, 307 (1969).
- [Ku03] H. Kuwata, H. Tamaru, K. Esumi, e K. Miyano, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4625 (2003)
- [La02] S. Lanfredi, M. H. Lente, e J. A. Eiras, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2731 (2002).
- [Le82] P. C. Lee, e D. Meisel, *J. Phys. Chem.* **86**, 3391 (1982).
- [Li00] A.A. Lipovskii, D.K. Tagantsev, B.V. Tatarintsev, e A.A. Vetrov, "Formation of sodium niobate glass-ceramics", International Conference on Electroceramics and their Applications, Portoroz, Slovenia, Abstract Book, 96 (2000).
- [Li01a] A. A. Lipovskii, V. D. Petrikov, V. G. Melehin, D. K. Tagantsev, e B. V. Tatarintsev, *Solid St. Commun.* **117**, 733 (2001).

- [Li01b] X. Liu, S. Guo, H. Wang, N. Ming, e L. Hou, *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.* **10**, 431 (2001).
- [Li03] A. A. Lipovskii, D. K. Tagantsev, B. V. Tatarintsev, e V. V. Vetrov, *J. Non-Crystal. Solids* **318**, 268 (2003).
- [Li99] S. Link, e M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem.* **103**, 8410 (1999).
- [Ma01] G. S. Maciel, N. Rakov, C. B. de Araújo, A. A. Lipovskii, e D. K. Tagantsev, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 584 (2001).
- [Ma02a] G. S. Maciel, C. B. de Araújo, A. A. Lipovskii, e D. K. Tagantsev, *Opt. Commun.* **203**, 441 (2002).
- [Ma02b] M. Malvezzi, M. Allione, M. Patrini, A. Stella, P. Cheyssac, e R. Kofman, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 087401 (2002).
- [Ma91] H. Ma, A. S. L. Gomes, e C. B. de Araújo, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2666 (1991).
- [Me01] R. S. Meltzer, W. M. Yen, H. Zheng, S. P. Feofilov, M. J. Dejneka, B. M. Tissue, e H. B. Yuan, *Phys. Rev. B* **64**, 100201 (2001).
- [Mi04] M. H. G. Miranda, E. L. Falcão-Filho, J. J. Rodrigues Jr., C. B. de Araújo, e L. H. Acioli, *Phys. Rev. B* **70**, 161401(R) (2004).
- [Na01] M. Nalin, M. Poulain, M. Poulain, S. J. L. Ribeiro, e Y. Messaddeq, *J. Non-Cryst. Solids* **284**, 110 (2001).
- [Na02] M. Nalin, *Vidros polianiônicos a base de antimônio*, Tese de Doutorado, Instituto de Química – Araraquara, Universidade Estadual Paulista, 2002.
- [Or92] M. E. Orczyk, M. Samoc, J. Swiatkiewicz, N. Manickam, M. Tomoiaia-Cotisel, e P. N. Prasad, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2837 (1992).
- [Pi04] Z. S. Pillai, e P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B* **108**, 945-951 (2004).
- [Po01] G. Poirier, M. Poulain, e M. Poulain, *J. Non-Cryst. Solids* **284**, 117 (2001).
- [Po02] Gäel Poirier, Cid B. de Araújo, Younes Messaddeq, Sidney J.L. Ribeiro e Marcel Poulain, *J. Appl. Phys.* **91**, 10221 (2002).
- [Po03a] G. Poirier, V. A. Jerez, C. B. de Araújo, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro, e M. Poulain, *J. Appl. Phys.* **93**, 1493 (2003).

- [Po03b] G. Poirier, *Nouveaux verres à base d'oxide de tungstène*, Tese de Doutorado, Université de Rennes 1, France (2003).
- [Po05] G. Poirier, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro, e M. Poulain, *Structural study of tungstate fluorophosphate glasses by Raman and X-ray absorption spectroscopy*, aceito para publicação no Journal of Solid State Chemistry.
- [Qi04] J. Qiu, X. Jiang, C. Zhu, H. Inouye, J. Si, e K. Hirao, *Opt. Lett.* **29**, 370 (2004).
- [Ra02] P. Raevskii e S. A. Prosandeev, *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 1939 (2002).
- [Ri85] D. Ricard, Ph. Roussignol, e C. Flytzanis, Surface-mediated enhancement of optical phase conjugation in metal colloids, *Opt. Lett.* **10**, 511 (1985).
- [Sa02] B. N. Samson, L. R. Pinckney, J. Wang, G. H. Beall, e N. F. Borreli, *Opt. Lett.* **27**, 1309 (2002).
- [Sa96] R. DeSalvo, A A Said, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, e M. Sheik-Bahae, *IEEE J. Quantum Electron.* **32**, 1324 (1996).
- [Sh00] V. M. Shalaev, *Nonlinear Optics of Random Media* (Springer, Berlin, 2000).
- [Sh84] Veja, por exemplo: Y. R. Shen, *The principles of nonlinear optics* (Wiley, N. Y., 1984).
- [Si92] J. W. Sipe, e R. W. Boyd, *Phys. Rev. A* **46**, 1614 (1992).
- [Sm97] D. D. Smith, G. Fisher, R. W. Boyd, e D. A. Gregory, *J. Opt. Soc. Am. B* **14**, 1625 (1997).
- [St97] G. I. Stegeman, in *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, by H. S. Nalva e S. Miyata Eds. (CRC Press, Boca Raton, Fla.,1997) p. 799.
- [St99] M. I. Stockman, K. B. Kurlaya, e T. F. George, *Phys. Rev. B* **60**, 17071 (1999) e suas referências.
- [Su96] R. L. Sutherland, *Handbook of Nonlinear Optics*, (Marcel Dekker, New York ,1996).
- [Ta01] D. K. Tagantsev, G. O. Karapetian, A. A. Lipovskii, e V. V. Loboda, *J. Euro. Ceram. Soc.* **21**, 2015 (2001).
- [Ti00] Veja: P. A. Tick, N. F. Borreli, e I. M. Reaney, *Opt. Mater.* **15**, 81 (2000).

[Uc94] Veja, por exemplo: K. Uchida, S. Kaneko, S. Omi, C. Hata, H. Tanji, Y. Asahara, A. J. Ikushima, T. Tokizaki, e A. Nakamura, *J. Opt. Soc. Am. B* **11**, 1236 (1994).

[Vi03] F. S. de Vicente, M. S. Li, M. Nalin, e Y. Messaddeq, *J. Non-Cryst. Solids* **330**, **168** (2003).

[Vo00] C. Voisin, D. Chistofilos, N. Del Fatti, F. Valée, B. Prével, E. Cottancin, J. Lermé, M. Pellarin, e M. Broyer, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2200 (2000).

[We02] W. Wenseleers, F. Stellacci, T. M. Friedrichsen, T. Mangel, C. A. Bauer, S. J. K. Pond, S. R. Marder, e J. W. Perry, *J. Phys. Chem. B* **106**, 6853 (2002).

[Wo97] U. Woggon, *Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots* (Springer, Berlin, 1997)

[Xu02] H. Xu, e M. Käll, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 246802 (2002).

[Ya00] M. Yamamne, e Y. Asahara, *Glasses for Photonics* (Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 2000).

[Yu03] D. Yu, C. Wang, e P. Guyot-Sionnest, *Science* **300**, 1277 (2003).