



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

TESE DE DOUTORADO

**EFEITOS NÃO LINEARES EM LÍQUIDOS ORGÂNICOS E MEIOS
NANOESTRUTURADOS**

por

Márcio André Rodrigues Cavalcanti de Alencar

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. José Roberto Rios Leite (UFPE)

Prof. Glauco Santos Maciel (UFPE)

Prof. Jandir Hickmann (UFAL)

Prof. Artur Gouveia Neto (UFRPE)

Recife - PE, Brasil

Dezembro - 2004



Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Física – CCEN
Programa de Pós-Graduação em Física
Cidade Universitária - 50670- 901 Recife PE Brasil
Fone (++ 55 81) 3271- 8449/3271- 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

Márcio André Rodrigues Cavalcanti de Alencar

Efeitos Não Lineares em Líquidos Orgânicos e Meios Nanoestruturados

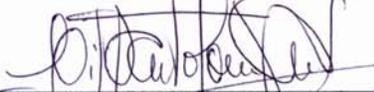
A Banca Examinadora composta pelos Professores Cid Bartolomeu de Araújo (Presidente e Orientador), José Roberto Rios Leite, Glauco Santos Maciel, todos da Universidade Federal de Pernambuco, Jandir Hickmann da Universidade Federal de Alagoas e Artur Gouveia Neto da Universidade Federal Rural de Pernambuco, consideram o candidato:

() Aprovado com
Distinção

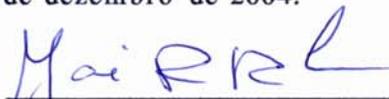
(X) Aprovado

() Reprovado

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



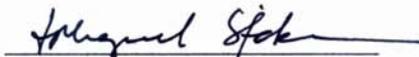
Prof. Cid Bartolomeu de Araújo
Presidente e Orientador



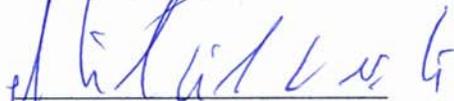
Prof. José Roberto Rios Leite



Prof. Glauco Santos Maciel



Prof. Jandir Hickmann



Prof. Artur Gouveia Neto

AGRADECIMENTOS

Essa tese é o resultado do esforço de diversas pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho. A estas pessoas eu quero expressar meus sinceros agradecimentos

a **Deus**, por ter me dado as condições necessárias para que eu pudesse alcançar os meus objetivos;

aos meus pais, **Marcio** e **Rosiane**, por terem me ensinado o quão prazeroso e necessário é aprender;

aos meus irmãos, **Rosmar**, **Marília**, **Natália** e **Augusto**, pelo incentivo que sempre recebi para continuar o meu trabalho;

à minha querida avó **Marília**, por todo o seu carinho, amor e compreensão pelas minhas ausências.

aos meus tios **Roberto**, **Neide** e **Rosimeire**, e meus primos **Alisson**, **Vítor**, **Fagner** e **Henrique**, pelo apoio que sempre recebi para dar continuidade aos meus estudos;

aos meus tios “recifenses”, **Ubiratan**, **Vilma**, **Reginaldo** e **Janice**, por terem me adotado como mais um filho durante esses 11 anos que vivi em Recife;

ao amor de minha vida, **Esinha**, por todo o carinho, amor, incentivo, companheirismo, cumplicidade e paciência em todos os momentos;

aos meus sogros, **Roberto** e **Leônia**, e meus cunhados, em especial a **Claudinha**, **Bia** e **Rogério** pelo apoio, conselhos e amizade ao longo desse período;

aos meus amigos **Alexandre**, **Eugênio**, **Eduardo**, **Dílson**, **Michele**, **Wilson**, **Hugo**, **Alexandre Carvalho**, **Sérgio**, **Vladimir**, **Alexandra** e minha madrinha **Célia**, que sempre estiveram ao meu lado nas comemorações e nas horas mais difíceis ao longo desses anos.

ao professor **Cid**, por tudo o que me ensinou durante os quase dez anos de convivência, por sua confiança em meu trabalho, suas cobranças nas horas certas e sua imensa paciência com minhas falhas;

aos professores deste departamento, em especial aos professores **Rios**, **Lúcio**, **Anderson**, **Sandra** e **Tabosa** por sua colaboração ao longo deste trabalho;

ao Professor **Glauco**, por sua amizade e participação direta em vários trabalhos realizados;

aos amigos e companheiros de laboratório **Mike, Edilson, Nikifor, Joatan, Carlos, Whualkuer, Renato, Mariana e Florida**, pelo apoio e amizade durante esse período;

aos amigos e colaboradores **Leonardo e Viviane**, por sua amizade e tudo o que me ensinaram durante esse período;

aos colaboradores, **Y. Messaddeq, S. Ribeiro, R. Bertholdo e A. Patra**, pelo fornecimento das amostras de nanoestruturas estudadas nessa tese.

aos funcionários deste departamento, em particular a **Clécio, Virgínia, Severino, Blênio, Marcos, Cristina, Flávia e Ivo**, e a todos os outros que tornaram possível a realização deste trabalho.

Muito obrigado!

Esta tese é dedicada à Esinha, aos meus pais, minha avó Marília e às memórias de meu saudoso avô Antônio, e de meus tios Garcia e Cláudio.

RESUMO

Neste trabalho reportamos o estudo de efeitos não lineares transversais em líquidos orgânicos, dissulfeto de carbono (CS_2) e dimetil-sulfóxido (DMSO), e de efeitos de emissão fluorescente em meios nanoestruturados, mais especificamente, conversão ascendente de frequências em nanocristais de titanato de bário dopados com íons de érbio ($\text{BaTiO}_3:\text{Er}^{3+}$) e emissão tipo laser em uma nanoestrutura de opala inversa de sílica infiltrada com rodamina.

Os efeitos transversais são discutidos na primeira parte deste trabalho. Em um primeiro momento, estudamos uma difração cônica induzida por laser quando dois feixes de luz se propagam co-linearmente em um meio não linear, DMSO, na configuração “pump-probe”. Atribuímos a origem deste efeito à susceptibilidade não linear de terceira ordem e o descrevemos teoricamente utilizando a integral de difração de Fresnel-Kirchhoff. Seguindo esta mesma linha de pesquisa, observamos também uma difração cônica quando dois feixes de luz intensos, degenerados ou não em frequência, interagem com um meio não linear, CS_2 ou DMSO, em uma configuração não co-linear. Luz é emitida ao longo da superfície de cones, que estão centrados na direção de propagação de cada um dos feixes, e com uma extensão angular igual a duas vezes o ângulo formado pelos feixes incidentes. Desenvolvemos um modelo que explica este efeito pela amplificação do ruído, proveniente do espalhamento Rayleigh de parte dos feixes incidentes, devido a uma combinação dos efeitos não lineares de instabilidade modulacional, emissão de dois feixes e difração não linear de Bragg.

A segunda parte do trabalho está relacionada ao efeito de conversão ascendente de frequências em nanocristais de $\text{BaTiO}_3:\text{Er}^{3+}$. Nossos estudos foram realizados com amostras de dimensões menores que o comprimento de onda da luz. Três experiências foram realizadas. Na primeira, produzimos este efeito na amostra com um laser de corante sintonizável, emitindo na região de 638-660 nm e observamos a emissão verde proveniente dos níveis $^2\text{H}_{1/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$ do Er^{3+} . Modelamos este fenômeno a partir de um sistema de equações de taxa, e observando um efeito de saturação quando o laser é ressonante com a transição $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$. Noutra experiência, utilizamos um laser de diodo operando no infravermelho (980 nm) e observamos bandas de emissão centradas nos comprimentos de onda de 525 nm, 547 nm e 650 nm, que correspondem a transições a partir dos níveis excitados $^2\text{H}_{1/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ e $^4\text{F}_{9/2}$ do Er^{3+} para o estado fundamental respectivamente. Estudamos o acoplamento térmico entre os níveis $^2\text{H}_{1/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$, analisando a

dependência da intensidade relativa destas emissões com a temperatura da amostra. Observamos também que este efeito depende do tamanho do nanocristal utilizado. A partir deste estudo propomos a utilização deste sistema como um nanosensor de temperatura. Por fim, na terceira experiência, investigamos a possibilidade de se utilizar este sensor em meios biológicos. Realizamos medidas com um laser de diodo (800 nm) em ambientes diferentes (ar, água e glicerol) e observamos que a sensibilidade do sensor depende apenas do tamanho das partículas. Nossa análise sugere que o acoplamento elétron-fônon sentido pelos íons de érbio da superfície muda de acordo com o tamanho da partícula.

Na parte final deste trabalho, estudamos a emissão tipo laser em opala inversa de sílica infiltrada com rodamina. Este tipo de estrutura é constituído por um arranjo regular de poros nanométricos em um material sólido. Para determinadas condições de índice de refração e geometria, esta estrutura pode apresentar um “band gap” fotônico. Contudo, trabalhamos com frequências de excitação e emissão fora do intervalo de frequências do “band gap” das amostras estudadas. Excitamos a fluorescência do corante com o segundo harmônico de um laser de Nd:YAG e observamos uma redução da largura de linha da emissão ao passo que a intensidade da fluorescência cresce não linearmente com o aumento da potência do laser de excitação. Explicamos este efeito pelo múltiplo espalhamento dos fótons de fluorescência nos defeitos na estrutura do material, aumentando com isso o caminho óptico percorrido por estes fótons e o número de moléculas de corante com as quais estes interagem. Além disso, efeitos de campo local devem participar do processo, favorecendo a amplificação de luz por emissão estimulada nesse material.

ABSTRACT

In this thesis, we report studies of nonlinear transverse effects in organic liquids, carbon disulfide (CS₂) and dimethyl sulfoxide (DMSO), and of fluorescent emission effects in nanostructured media, more specifically, frequency upconversion in erbium doped barium titanate nanocrystals (BaTiO₃:Er³⁺) and laserlike emission from inverted opal nanostructure of silica infiltrated with rhodamine.

The transverse effects are discussed in the first part of this work. Initially, we studied a laser induced conical diffraction when two light beams propagate co-linearly in a nonlinear medium, DMSO, at the pump-probe configuration. We attributed the origin of this effect to the third order nonlinearity and described it theoretically using the Fresnel-Kirchhoff integral of diffraction. Following this line of research, we observed a conical diffraction when two intense laser beams, with different or the same frequency, interact with a nonlinear medium, CS₂ or DMSO, at the noncolinear configuration. Light is emitted through the surface of cones, which are centered at the propagation directions of the beams, and with an angular extent, which is equal to two times the angle between the incident beams. A model was developed, which explains this effect by the noise amplification that comes from the Rayleigh scattering of the incident beams, due to a combination of the nonlinear effects of modulational instability, two-beam emission and nonlinear Bragg diffraction.

The second part of the work is related to the frequency upconversion in BaTiO₃:Er³⁺ nanocrystals. The samples studied present dimensions smaller than the light wavelength. Three experiments were performed. In the first experiment, frequency upconversion was excited using a tunable dye laser, emitting at the range of 638-660 nm. It was observed green emission due to transitions from the Er³⁺ levels ²H_{11/2} and ⁴S_{3/2} to the ⁴I_{15/2} multiplet. This phenomenon was modeled by a rate equation system for the electronic density of population, including a saturation effect when the laser is resonant with the ⁴I_{15/2} → ⁴F_{9/2} transition. In another experiment, we used a diode laser emitting in the infrared (980 nm) and observed emission bands centered at the wavelengths of 525, 547 and 650 nm, that correspond to the transitions from the excited states ²H_{11/2}, ⁴S_{3/2} and ⁴F_{9/2} to the fundamental multiplet, respectively. We also studied the thermal coupling between the ²H_{11/2}, ⁴S_{3/2} levels, monitoring the temperature dependence of the fluorescence intensity ratio of the emissions corresponding to ²H_{11/2} → ⁴I_{15/2} and ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2}.

We also observed that this effect depends on the size of the nanocrystals. Based on these studies, we proposed this system as a temperature nanosensor. In the third experiment, we investigated the possibility of using this sensor in biological environments. We performed measurements in different media (air, water and glycerol) and observed that the sensor sensitivity depends only on the particles size. Our analysis suggests that the electron-phonon coupling sensed by the erbium ions in the surface of the nanocrystals change with the nanocrystal size.

In the final part of this work, we studied the laserlike emission from inverted opal of silica infiltrated with rhodamine. This kind of structure consists of a periodic distribution of nanometric holes in a solid material. At some special conditions of the refractive index and geometry, this structure may present a photonic band gap. However, the optical frequencies in our experiment are outside the band gap of the samples. The dye fluorescence was excited using the second harmonic of a Nd:YAG laser and it was observed linewidth narrowing of the emission as well as a nonlinear growth of the fluorescence intensity as the pump intensity was increased. This effect was explained due to the multiple scattering of fluorescence photons by the structural defects of the material, which increases the optical path of these photons and the number of dye molecules that interact with them. Besides this fact, local field effects may play a role in this process, contributing to the light amplification due to stimulated emission in the medium.

Índice

Agradecimentos.....	i
Dedicatória.....	iii
Resumo.....	iv
Abstract.....	vi
Capítulo I – Introdução.....	1
Capítulo II – Efeitos transversais em líquidos orgânicos.....	5
II.1 – Introdução.....	6
II.2 – Efeitos transversais lineares – Difração.....	7
II.3 – Efeitos transversais não lineares – Introdução a óptica não linear.....	13
II.4 – Difração cônica induzida por laser devido à modulação de fase cruzada em um meio transparente.....	23
II.4.1 – Introdução.....	23
II.4.2 – Experimento.....	23
II.4.3 – Resultados.....	31
II.4.4 – Modelo teórico e discussão.....	35
II.5.5 – Conclusões.....	37
II.5 – Instabilidade de difração cônica devido à modulação de fase cruzada em meios Kerr.....	38
II.5.1 – Introdução.....	38
II.5.2 – Experimento.....	38
II.5.3 – Resultados.....	42
II.5.4 – Modelo teórico e discussão.....	46
II.5.5 – Conclusões.....	55
II.6 – Conclusões.....	56
II.7 – Referências.....	57

Capítulo III – Efeitos térmicos em conversão ascendente de frequências em nanocristais de BaTiO₃ dopados com íons de Er³⁺	62
III.1 – Introdução	63
III.2 – Terra rara	64
III.3 – Conversão ascendente de frequências	66
III.4 – Sensor de temperatura baseado na técnica de razão da intensidade de fluorescência	70
III.5 – Nanocristais de titanato de bário – BaTiO₃	75
III.6 – Conversão ascendente de frequências em nanocristais de Er:BaTiO₃	83
III.6.1 – Introdução.....	83
III.6.2 – Experimento.....	83
III.6.3 – Resultados.....	84
III.6.4 – Discussão.....	88
III.6.5 – Conclusões.....	98
III.7 – Nanocristais de BaTiO₃ para termometria: influência do ambiente nanométrico na sensibilidade de um sensor de temperatura baseado em fluorescência	99
III.7.1 – Introdução.....	99
III.7.2 – Experimento.....	99
III.7.3 – Resultados e discussão.....	100
III.7.4 – Conclusões.....	107
III.8 – Sensor de temperatura para sistemas biológicos baseado em nanocristais de BaTiO₃ dopados com Er³⁺	108
III.8.1 – Introdução.....	108
III.8.2 – Experimento.....	108
III.8.3 – Resultados e discussão.....	109
III.8.4 – Conclusões.....	115
III.9 – Conclusões	116
III.10 – Referências	117

Capítulo IV – Emissão estimulada em opalas infiltradas por rodamina.....	123
IV.1 – Introdução – Emissão estimulada em meios espalhadores.....	124
IV.2 – Cristais fotônicos.....	128
IV.2.1 – Fabricação de cristais fotônicos.....	131
IV.4 – Emissão tipo laser em opala inversa de sílica infiltrada com rodamina.....	134
IV.4.1 – Introdução.....	134
IV.4.2 – Experimento.....	134
IV.4.3 – Resultados.....	138
IV.4.4 – Discussão.....	145
IV.5 – Conclusões.....	149
IV.6 – Referências.....	150
Capítulo V – Conclusões e perspectivas.....	157
Conclusões.....	158
Perspectivas.....	161
Publicações do autor.....	162

Capítulo I –

Introdução

O estudo da interação da luz com a matéria tem sido objeto de intenso interesse nas últimas décadas. Graças a este tipo de investigação, foi possível desvendar a estrutura atômica de meios materiais e o desenvolvimento de diversos tipos de dispositivos utilizados atualmente em diversas áreas, desde a biologia até telecomunicação.

Com a invenção do laser, em 1960, uma nova classe de fenômenos ópticos foi descoberta. Observou-se que quando um feixe de luz muito intenso se propaga em um meio material, as propriedades ópticas deste meio podem ser alteradas. Tais alterações poderiam ocasionar a geração de novas frequências ópticas, amplificar ou reduzir a potência do feixe de luz, ou mesmo alterar os perfis espacial e temporal deste feixe. Esta classe de efeitos é objeto de estudo da óptica não linear, que estuda efeitos ópticos que dependem não linearmente da intensidade da luz que interage com um meio material. Esta família de fenômenos proporcionou o desenvolvimento de aplicações em diversas áreas como lasers, sensores, amplificadores, moduladores, chaves ópticas, entre outros.

Com o avanço da ciência de materiais, foi possível produzir materiais com dimensões cada vez mais reduzidas. Inicialmente, o desenvolvimento de dispositivos micro-eletrônicos foi o grande impulsionador do desenvolvimento de pesquisa nessa área. Contudo, à medida que estes dispositivos se tornavam menores, efeitos relacionados à natureza nanoscópica da matéria passaram a ser importantes e têm sido largamente estudados nos últimos anos. Em particular, efeitos ópticos em materiais nanoestruturados, ou seja, com dimensões da ordem do comprimento de onda da luz é um assunto de extremo interesse, uma vez que neste regime efeitos quânticos podem interferir nas propriedades ópticas, quando estes sistemas são estudados isoladamente, em um “ensemble” de nanopartículas ou quando estão dispostos em nanoestruturas ordenadas.

Em nosso trabalho, estudamos três tipos de efeitos não lineares distintos: efeitos transversais em líquidos orgânicos, conversão ascendente de frequências em nanocristais dielétricos dopados com íons de terras raras e emissão estimulada de radiação em nanoestruturas ordenadas.

No capítulo 2 desta tese, iremos apresentar os resultados experimentais e os modelos teóricos para dois tipos de efeitos transversais não lineares em líquidos orgânicos. Nessa parte os resultados não se referem a materiais nanoestruturados. Inicialmente iremos descrever o que são efeitos transversais lineares e não lineares. Faremos uma breve introdução a óptica não linear, que irá nos fornecer o embasamento teórico necessário para o entendimento dos resultados

obtidos em nossos experimentos. No primeiro experimento, descreveremos a difração cônica induzida por laser observada em dimetil sulfóxido (DMSO), quando dois feixes de laser, na configuração bombeamento-sonda, propagam-se co-linearmente neste líquido. Devido à presença do feixe de bombeamento, o índice de refração do DMSO é alterado, modificando com isso a fase espacial do feixe de sonda, que é difratado emitindo um cone de luz em torno da sua direção de propagação. A origem deste efeito é atribuída a modulação de fase espacial cruzada, devido à susceptibilidade não linear de terceira ordem deste material, e modelada fazendo uso da integral de difração de Fresnel-Kirchhoff. O segundo experimento descreve um outro tipo de difração cônica, observado em dissulfeto de carbono (CS_2) e DMSO, quando dois feixes de laser intensos incidem superpostos nestes meios formando um ângulo entre si. Observa-se que a luz é emitida formando cones centrados em cada um dos feixes, e com uma extensão angular igual a duas vezes o ângulo formado entre os lasers. Cada cone gerado apresentava as mesmas frequências e polarizações do feixe paralelo a sua superfície. Este efeito é explicado devido à amplificação do ruído, proveniente dos feixes incidentes, devido a uma combinação de efeitos não lineares de terceira ordem, atuando num mecanismo de re-alimentação.

O terceiro capítulo desta tese será dedicado ao estudo de conversão ascendente de frequências (CAF) em nanocristais de titanato de bário ($BaTiO_3$) dopados com íons de érbio (Er^{3+}). Inicialmente, iremos discorrer sobre os íons de terras raras, apresentando suas características, destacando os processos de CAF e suas aplicações. Descreveremos também o que são nanocristais dielétricos e a importância de se estudar estes materiais. Após essa parte introdutória, apresentaremos os resultados de três experimentos realizados com estes materiais. O primeiro experimento descreve a observação do efeito de CAF em nanocristais de $BaTiO_3$ dopados com Er^{3+} . Realizamos este experimento dentro de um certo intervalo de comprimentos de onda de excitação (638-660 nm) e modelamos nosso resultado utilizando um sistema de equações de taxa. No segundo experimento, estudamos o comportamento deste efeito de CAF com a temperatura e propomos a utilização deste material como um nanotermômetro óptico, observamos também que a sensibilidade deste sensor depende das dimensões do nanocristal. O terceiro experimento realizado investiga o comportamento deste sensor com o ambiente exterior de medida e a possibilidade da utilização deste material como um nanosensor de temperatura para meios biológicos. Realizamos medidas em três ambientes diferentes (ar, água e glicerol) dentro de um intervalo de temperatura que simulava um meio biológico. Observamos que o dispositivo

apresenta as mesmas características de sensibilidade para os três meios, o que comprova a potencialidade deste material para ser usado como um nanotermômetro para meios biológicos.

O quarto capítulo desta tese é dedicado ao estudo de emissão estimulada em um meio nanoestruturado ordenado. Iremos descrever o que é a emissão tipo laser e suas principais propriedades e o meio nanoestruturado estudado, conhecido como opala. As opalas e opalas inversas são dois tipos de uma classe de material conhecida como cristal fotônico que possui uma modulação espacial periódica do índice de refração. Devido a tal estrutura esses materiais podem originar efeitos peculiares do campo eletromagnético em seu interior, como, por exemplo, a inibição de emissão espontânea de luz em uma determinada faixa de frequências. Por fim descreveremos o experimento que realizamos onde observamos emissão estimulada em opalas inversas infiltradas com rodamina. Este efeito foi caracterizado como uma emissão tipo laser, onde os defeitos na estrutura da opala são os responsáveis pelo mecanismo de re-alimentação que origina a emissão observada.

Em resumo, apresentamos nesta tese os resultados experimentais de três classes de efeitos não lineares distintos. Observamos e explicamos dois tipos de difração cônica em líquidos orgânicos. Estudamos, também, a conversão ascendente de frequências em nanocristais dopados com íons de terras raras e seu comportamento com a temperatura, propondo o uso deste sistema como um sensor nanoscópico de temperatura e sua utilização em sistemas biológicos. Por último, observamos emissão estimulada de radiação em opalas infiltradas com rodamina, caracterizando este efeito como uma emissão tipo laser.

**Capítulo II –
Efeitos transversais em
líquidos orgânicos**

II.1 Introdução

Desde o início da civilização, a interação da luz com meios materiais tem despertado o interesse do homem. Os fenômenos ópticos influenciaram as sociedades antigas, onde a utilização de efeitos, como reflexão, foi largamente explorada para se iluminar as antigas construções e servindo de inspiração para a mitologia, religião e filosofia antiga. Com a evolução da ciência, os efeitos de refração, interferência e difração foram observados, dando origem a duas vertentes que tentavam explicar estes efeitos, ou mais profundamente, procuravam esclarecer qual a natureza da luz: corpuscular (defendida por Newton) ou ondulatória (apoiada por Huygens, Young e Fresnel).

Com o advento do laser, efeitos devido à interação luz - matéria, quando a intensidade da luz envolvida no fenômeno é muito alta, foram descobertos e explicados graças ao desenvolvimento da óptica não linear. Dentre os diversos efeitos ópticos, chamamos de efeitos transversais os fenômenos ópticos nos quais o perfil espacial de um feixe de luz é alterado devido à interação dessa radiação com um meio material. Os efeitos transversais podem ser divididos em dois tipos basicamente: lineares e não lineares, que vêm sendo estudados intensamente nas últimas décadas.

Dentre os diversos tipos de efeitos transversais lineares podemos destacar focalização, interferência e difração de luz. O estudo destes efeitos possibilitou a sedimentação da óptica clássica, evidenciando a natureza ondulatória da luz. Além disso, diversas aplicações como os medidores de espessura, telescópios, entre outros foram desenvolvidos com base nesses efeitos.

Um grande número de efeitos transversais não lineares tem sido descobertos ao longo das últimas décadas, dentre estes auto-focalização/desfocalização, sólitons espaciais, emissão cônica não linear são alguns exemplos. A exemplo do regime linear, tais efeitos possibilitaram um melhor entendimento da óptica não linear, permitindo também o desenvolvimento de várias aplicações, como a medida do índice de refração não linear, transmissão de informação óptica e controle de feixes.

Nessa parte de nosso trabalho de tese, concentramos nossos estudos em efeitos transversais não lineares com dois feixes. Contudo, para um melhor entendimento destes fenômenos, faremos inicialmente uma revisão sobre difração de luz no regime linear antes de abordarmos os casos de interação não linear.

II.2 Efeitos transversais lineares - Difração

Os fenômenos em que o perfil espacial de um feixe de luz é alterado devido a sua interação com a matéria pertencem a classe dos efeitos transversais (ET). Conforme vimos na seção II.1, vários ET lineares foram estudados e ainda são usados em diversas aplicações.

O fenômeno de difração pode ser definido, de uma maneira simples, como sendo o desvio da luz ao passar por uma fenda estreita. De uma maneira mais geral, o perfil espacial do feixe de luz que interage com um obstáculo, seja uma fenda estreita ou um pequeno anteparo, sofre uma mudança devido a esta interação.

O problema da difração é matematicamente bastante complexo se tentarmos analisar formalmente a natureza vetorial das ondas eletromagnéticas. Por simplicidade iremos realizar uma abordagem escalar deste problema em nosso trabalho. Apesar de não ser formalmente correta essa análise, seus resultados estão em bom acordo quantitativo com os resultados do modelo vetorial e de experimentos realizados, na maioria dos problemas de difração. Vamos partir inicialmente do princípio de Huygens, enunciado a seguir.

Cada parte da superfície de uma onda óptica no espaço atua como fonte para uma “wavelet” esférica. Todas as “wavelets” se combinam para gerar a nova superfície da onda em um ponto distante.

Podemos então descrever a magnitude de um campo óptico em um ponto \tilde{P} do espaço, à distância R da fonte pontual desse campo, ver figura II.2.1 (a), como uma onda esférica dada por

$$\tilde{E} = \frac{A}{R} \exp(i\phi), \quad (\text{II.2.1})$$

onde $\phi = \omega t - kR$.

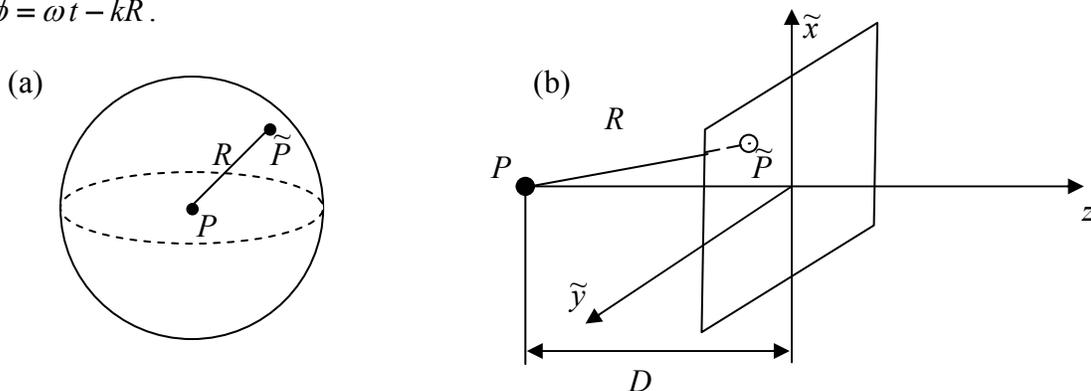


Figura II.2.1 – (a) Onda esférica, cuja fonte pontual está em P e examinada no ponto \tilde{P} , distante de R em relação a origem. (b) Barreira no plano $\tilde{x}\tilde{y}$. O eixo z é a linha perpendicular a barreira que passa pela origem da onda esférica, P . A íris está localizada no ponto $\tilde{P}(\tilde{x}, \tilde{y})$.

Definimos um eixo z , que passa pela posição da fonte, como mostrado na figura II.2.1(b) e introduzimos uma barreira perpendicular a este eixo, a uma distância D até o ponto P . Supomos que existe uma pequena íris em \tilde{P} , com coordenadas (\tilde{x}, \tilde{y}) no plano da barreira, como representado na figura. Esta íris serve para isolar uma “wavelet” de Huygens, como mostrado na figura (II.2.2). O campo associado à “wavelet” em R' será proporcional $\exp(i\phi')/R'$, onde $\phi' = \omega t - kR'$. Considerando que esse campo é também proporcional ao campo no lado incidente da barreira (\tilde{E}) e à área do orifício ($\Delta\tilde{\sigma}$) em \tilde{P} , obtemos

$$E' = C\tilde{E} \frac{\exp(-ikR')}{R'} \Delta\tilde{\sigma} = CA \frac{\exp[-ik(R+R')]}{RR'} \Delta\tilde{\sigma}, \quad (\text{II.2.2})$$

onde C é uma constante de proporcionalidade. Para o caso de termos um número muito grande de aberturas, e de tal forma que estas íris são muito próximas umas das outras, podemos generalizar esse resultado, somando a contribuição de cada “wavelet” numa integral dada por

$$E' = C \iint_{\tilde{\sigma}} \tilde{E} \frac{\exp(-ikR')}{R'} d\tilde{\sigma}. \quad (\text{II.2.3})$$

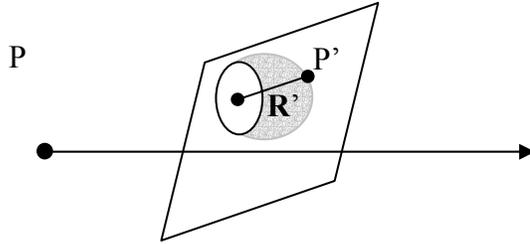


Figura II.2.2 – Wavelet de Huygens que se propaga para fora da íris.

Se a abertura é recoberta por um filme parcialmente transmissor, com fator de transmissão de amplitude $\tilde{\tau}(\tilde{x}, \tilde{y})$, a Eq. (II.2.3) se torna

$$E' = C \iint_{\tilde{\sigma}} \tilde{\tau} \tilde{E} \frac{\exp(-ikR')}{R'} d\tilde{\sigma}. \quad (\text{II.2.4})$$

Este fator de transmissão é a representação matemática dos obstáculos que irão causar a difração do feixe óptico.

No caso em que o observador está muito distante da fonte da difração, estamos no limite da difração de Fraunhofer, ou de campo distante. Podemos escrever, para esse limite, a Eq.

(II.2.4) em termos de novas variáveis (ver figura II.2.3), de tal forma que o padrão de difração de Fraunhofer para o campo elétrico é proporcional a transformada de Fourier da função de transmissão

$$E'(u, v) = \frac{CA \exp(i\phi_0)}{R_0 R'_0} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\tau}(\tilde{x}, \tilde{y}) \exp[-i2\pi(u\tilde{x} + v\tilde{y})] d\tilde{x} d\tilde{y}, \quad (\text{II.2.5})$$

onde $\phi_0 = \omega t - k(R_0 + R')$, P é um ponto da fonte luminosa, \tilde{P} são pontos do plano da abertura de difração, P' pertencem ao plano de observação. As coordenadas u e v estão relacionadas com as variáveis x, y, x' e y' através das relações

$$u \equiv -\left(\frac{x}{R_0} + \frac{x'}{R'_0}\right) \frac{1}{\lambda}, \quad (\text{II.2.6a})$$

$$v \equiv -\left(\frac{y}{R_0} + \frac{y'}{R'_0}\right) \frac{1}{\lambda}. \quad (\text{II.2.6b})$$

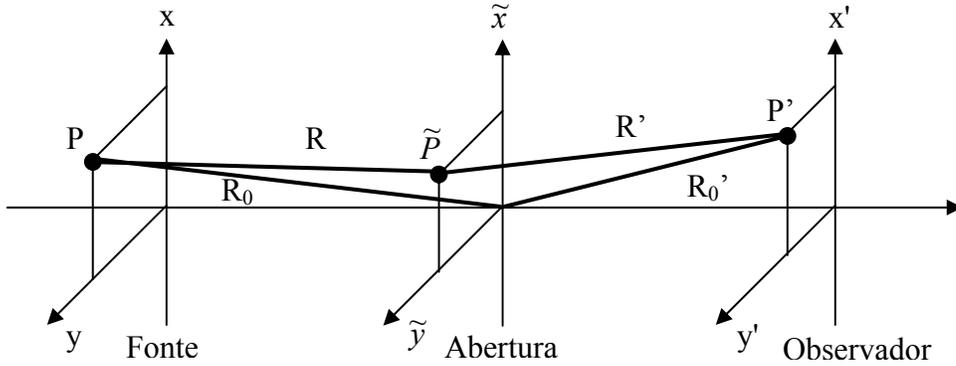


Figura II.2.3 – Geometria padrão para a matemática de difração. $P(x, y)$ é a fonte pontual, $\tilde{P}(\tilde{x}, \tilde{y})$ é um ponto no plano da abertura e $P'(x', y')$ é o ponto de observação.

A Eq. (II.2.5) é uma das formas em que pode se apresentar a integral de Fresnel-Kirchhoff. A partir desta, podemos obter o padrão de difração para diversas geometrias de fendas. Por exemplo, para uma abertura retangular, cuja função de transferência é dada por

$$\tilde{\tau}(\tilde{x}, \tilde{y}) = \begin{cases} 1, & \text{para } |\tilde{x}| < x_0 \text{ e } |\tilde{y}| < y_0 \\ 0, & \text{outros casos} \end{cases}. \quad (\text{II.2.7})$$

A solução da integral de Fresnel-Kirchhoff é dada por

$$T(u, v) = 4x_0 y_0 \text{Sinc}(2\pi x_0 u) \text{Sinc}(2\pi y_0 v), \quad (\text{II.2.8})$$

onde $Sinc(x) = \text{sen } x/x$. Esta expressão descreve bastante bem o resultado experimental, conforme pode ser observado na figura (II.2.4).

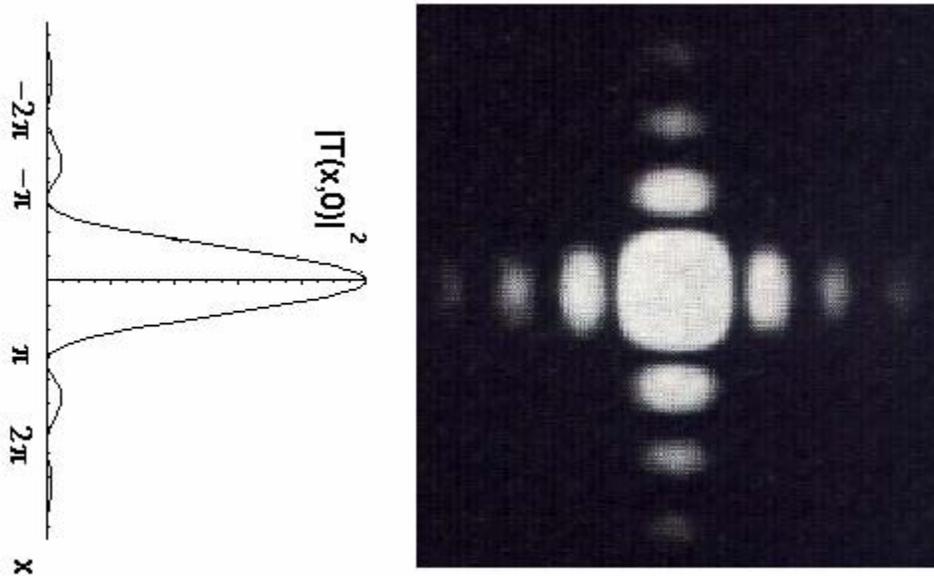


Figura II.2.4 – Padrão de difração para uma fenda quadrada, cálculo numérico e resultado experimental [1].

Um outro exemplo é o caso de uma abertura circular, cuja função de transferência é dada por

$$\tilde{\tau}(\tilde{r}, \tilde{\phi}) = \begin{cases} 1, & \text{para } \tilde{r} < r_0 \\ 0, & \text{outros casos} \end{cases} \quad (\text{II.2.9})$$

O padrão de difração obtido está apresentado na figura (II.2.5) e é descrito pela solução da Eq. II.2.5,

$$T(\rho) = 2\pi \tilde{r}_0 \frac{J_1(2\pi\rho\tilde{r}_0)}{2\pi\rho\tilde{r}_0}, \quad (\text{II.2.10})$$

onde $J_1(\rho)$ é a função de Bessel de primeira ordem.

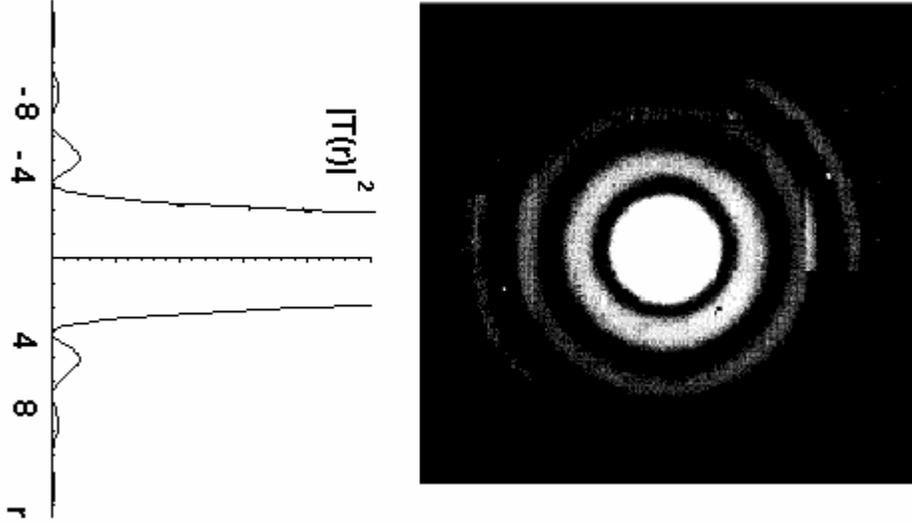


Figura II.2.5 – Padrão de difração para uma abertura circular, cálculo numérico e resultado experimental [1].

Um caso de interesse particular para o nosso trabalho é o da propagação de um campo Gaussiano através de uma fenda circular. A descrição matemática deste campo é dada por

$$E(r, z) \cong \frac{1}{R_0} \exp \left[-ikz - ik \frac{r^2}{2R_0} \right], \quad (\text{II.2.11})$$

onde $r^2 = x^2 + y^2$, e R_0 é a cintura mínima do feixe. Este campo na posição da abertura é dado pela expressão

$$\tilde{E}(R) \cong \frac{1}{R_0} \exp \left[-ikz - ik \frac{\tilde{r}^2}{2R_0} \right] \exp \left[-ik \frac{r^2}{2R_0} \right] \exp \left\{ -ik \left[\left(\frac{x}{R_0} \right) \tilde{x} + \left(\frac{y}{R_0} \right) \tilde{y} \right] \right\}. \quad (\text{II.2.12})$$

Vamos substituir a Eq. II.2.12 na Eq. II.2.4. Com a ajuda da figura (II.2.3), fazemos então a seguinte aproximação

$$R' = R_0' \sqrt{1 - \frac{2(\tilde{x}x' + \tilde{y}y')}{R_0'^2} + \frac{\tilde{x}^2 + \tilde{y}^2}{R_0'^2}} \cong R_0' \left[1 - \frac{(\tilde{x}x' + \tilde{y}y')}{R_0'^2} + \frac{\tilde{r}^2}{2R_0'^2} \right], \quad (\text{II.2.13})$$

onde $\tilde{r}^2 = \tilde{x}^2 + \tilde{y}^2$. Isto implica que

$$\exp(-ikR') \cong \exp \left[-ik \left(R_0' + \frac{\tilde{r}^2}{2R_0'} \right) \right] \exp \left[ik \left(\frac{x'}{R_0'} \tilde{x} + \frac{y'}{R_0'} \tilde{y} \right) \right]. \quad (\text{II.2.14})$$

Substituindo as Eqs. (II.2.13) e (II.2.14) em (II.2.12), e fazendo as transformações de variáveis definidas nas Eqs (II.2.6) obtemos

$$E'(u, v) = C \frac{1}{R'} \exp \left[-ik \left(R'_0 + \frac{r^2}{2R'_0} \right) \right] \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \exp \left(-ik \frac{\tilde{r}^2}{2R'_0} \right) E(\tilde{r}) \exp[-i2\pi(u\tilde{x} + v\tilde{y})] \tilde{r} d\tilde{r} d\tilde{\phi}, \quad (\text{II.2.15})$$

onde R' sai da integral em primeira aproximação e

$$E(\tilde{r}) = \frac{1}{R_0} \exp \left[-ik \left(z - \frac{\tilde{r}^2}{2R_0} \right) \right], \quad (\text{II.2.16a})$$

$$\tilde{x} = \tilde{r} \cos \tilde{\phi} \quad \text{e} \quad (\text{II.2.16b})$$

$$\tilde{y} = \tilde{r} \sin \tilde{\phi}. \quad (\text{II.2.16c})$$

Fazendo a transformação de variáveis

$$u = \rho \cos \phi', \quad (\text{II.2.17a})$$

$$v = \rho \sin \phi' \quad \text{e} \quad (\text{II.2.17b})$$

$$\rho = \frac{1}{\lambda} \sqrt{\left(\frac{x}{R_0} + \frac{x'}{R_0} \right)^2 + \left(\frac{y}{R_0} + \frac{y'}{R_0} \right)^2}. \quad (\text{II.2.17c})$$

Considerando que a constante C é igual a i/λ [1], a Eq. (II.2.15) será dada por

$$E'(\rho) = \frac{ik}{R'} \exp \left[-ik \left(R'_0 + \frac{r^2}{2R'_0} \right) \right] \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \exp \left(-ik \frac{\tilde{r}^2}{2R'_0} \right) E(\tilde{r}) \exp[-i2\pi\rho\tilde{r} \cos(\tilde{\phi} - \phi')] \tilde{r} d\tilde{r} d\tilde{\phi}. \quad (\text{II.2.18})$$

Note que a solução da integral na parte angular é dada pela função de Bessel de ordem zero definida por

$$J_0(2\pi\rho\tilde{r}) = \int_0^{2\pi} \exp[-i2\pi\rho\tilde{r} \cos(\tilde{\phi} - \phi')] d\tilde{\phi}. \quad (\text{II.2.19})$$

Portanto, o perfil de difração deste problema será dado pela integral

$$E'(\rho) = \frac{ik}{R_0 R'} \exp \left[-ik \left(R'_0 + \frac{r^2}{2R'_0} \right) \right] \int_0^\infty \exp \left[-ikz - ik \frac{\tilde{r}^2}{2R'_0} \right] \exp \left(-i \frac{k\tilde{r}^2}{2R'_0} \right) J_0(2\pi\rho\tilde{r}) \tilde{r} d\tilde{r}. \quad (\text{II.2.20})$$

A equação (II.2.20) será muito importante para o entendimento dos resultados obtidos nas seções posteriores deste trabalho.

II.3 Efeitos transversais não lineares - Introdução a óptica não linear

A óptica não linear é o estudo de fenômenos que ocorrem como uma consequência da modificação das propriedades ópticas de um sistema material pela presença de luz. Usualmente, estas alterações só ocorrem quando a radiação óptica presente em um meio é muito intensa, como por exemplo a luz de um laser. Por isso, somente depois da invenção do laser [2] os efeitos de óptica não linear foram descobertos e sua teoria desenvolvida.

Para descrevermos o que significa não linearidade óptica, vamos considerar como a polarização $P(t)$, ou momento de dipolo por unidade de volume, de um meio material depende da intensidade do campo óptico $E(t)$ aplicado. No caso da óptica linear, a polarização induzida varia linearmente com o campo óptico aplicado, e podemos escrever essa dependência pela expressão

$$P(t) = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E(t), \quad (\text{II.3.1})$$

onde a constante de proporcionalidade $\chi^{(1)}$ é conhecida como susceptibilidade linear e ε_0 é a permissividade dielétrica do vácuo. Note que estamos usando o sistema de unidades MKS. Na óptica não linear, essa relação é descrita usualmente pela generalização da Eq. (II.3.1), ao se expressar a polarização como uma série de potências do campo óptico como

$$P(t) = \varepsilon_0 \left[\chi^{(1)} E(t) + \chi^{(2)} E(t)^2 + \chi^{(3)} E(t)^3 + \dots \right] = \varepsilon_0 \sum_i \chi^{(i)} E(t)^i. \quad (\text{II.3.2})$$

As grandezas $\chi^{(i)}$, com $i = 2, 3, \dots$, são conhecidas como susceptibilidades ópticas não lineares. Por simplicidade, apresentamos $E(t)$, $P(t)$ e $\chi^{(i)}$ como grandezas escalares, porém devido a natureza vetorial dos campos, $\chi^{(i)}$ é na verdade um tensor de i -ésimo “rank” e, em geral, as susceptibilidades dependem das frequências dos campos aplicados. Como a Eq. (II.3.2) é uma série convergente, $\chi^{(m)} E^m < \chi^{(n)} E^n$ para $m > n$. Contudo, os termos de ordem par da susceptibilidade só apresentam valores diferentes de zero em cristais não centro-simétricos, ou seja, em materiais que não apresentam simetria de inversão. Como líquidos, gases, sólidos amorfos e um grande número de cristais apresentam simetria de inversão, os efeitos não lineares de ordem par são nulos e os efeitos de terceira ordem, que estão sempre presentes, são os mais importantes.

Contudo, só podemos descrever as interações ópticas em termos da Eq. (II.3.2) para um meio material sem perdas e dispersão. Numa descrição mais geral, a susceptibilidade não linear se torna uma grandeza complexa, relacionando amplitudes complexas de campo elétrico e

polarização. Neste caso, vamos representar o vetor campo elétrico de uma onda óptica como uma soma discreta de um certo número de componentes de frequências, tal que

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \sum_n \mathbf{E}_n(\mathbf{r}) \exp(-i\omega_n t) + c.c., \quad (\text{II.3.3})$$

onde

$$\mathbf{E}_n(\mathbf{r}) = \mathbf{A}_n \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}). \quad (\text{II.3.4})$$

Definimos o vetor amplitude do campo elétrico, \mathbf{A}_n , que contém a parte de variação lenta espacial do campo elétrico. Como \mathbf{A}_n e \mathbf{E}_n são componentes para uma dada frequência, podemos re-escrever estes campos em outra notação

$$\mathbf{E}(r, t) = \sum_n \mathbf{E}(\omega_n) \exp(-i\omega_n t) = \sum_n \mathbf{A}(\omega_n) \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_n t)]. \quad (\text{II.3.5})$$

Usando uma notação similar, podemos representar o vetor polarização como sendo

$$\mathbf{P}(r, t) = \mathbf{P}^L(r, t) + \mathbf{P}^{NL}(r, t) = \sum_n \mathbf{P}^L(\omega_n) \exp(-i\omega_n t) + \sum_n \mathbf{P}^{NL}(\omega_n) \exp(-i\omega_n t), \quad (\text{II.3.6})$$

onde \mathbf{P}^L e \mathbf{P}^{NL} são respectivamente o termos de polarização linear e não linear do material. Nesta representação, a polarização é uma grandeza vetorial que depende explicitamente das frequências dos campos ópticos envolvidos no processo analisado. Definimos a susceptibilidade óptica, $\chi^{(i)}$, como sendo um tensor de i -ésima ordem, dependente da frequência, que relaciona a polarização de um meio com os campos ópticos interagentes. Seguindo essa representação, podemos converter a expansão em série para a polarização da Eq. (II.3.2) no domínio do tempo para o domínio da frequência

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 (\chi^{(1)} \otimes \mathbf{E} + \chi^{(2)} \otimes \mathbf{E}\mathbf{E} + \chi^{(3)} \otimes \mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E} + \dots). \quad (\text{II.3.7})$$

Para descrevermos a interação da luz com um sistema material precisamos obter uma equação de onda para os campos envolvidos partindo das equações de Maxwell

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho, \quad (\text{II.3.8})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (\text{II.3.9})$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (\text{II.3.10})$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{J}. \quad (\text{II.3.11})$$

Supondo que o meio não apresenta cargas livres e densidade de corrente, e que é não magnético, tal que

$$\rho = 0, \quad (\text{II.3.12})$$

$$\mathbf{J} = 0, \quad (\text{II.3.13})$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}, \quad (\text{II.3.14})$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo. A não linearidade do material está incluída quando relacionamos os campos \mathbf{D} e \mathbf{E} pela expressão

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}, \quad (\text{II.3.15})$$

onde o vetor polarização \mathbf{P} depende não linearmente do valor do campo \mathbf{E} .

Seguindo o procedimento padrão para se obter a equação de onda, tomamos o rotacional da Eq. (II.3.10), mudamos a ordem das derivadas espaciais e temporais no termo do lado direito da igualdade na equação resultante, e usando as equações (II.3.11) - (II.3.14), obtemos

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} + \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2} = 0. \quad (\text{II.3.16})$$

Substituindo o valor de \mathbf{D} usando a Eq. (II.3.10) e que $c = 1/\sqrt{\mu_0 \varepsilon_0}$, podemos re-escrever a equação (II.3.16) como

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = -\frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2}. \quad (\text{II.3.17})$$

Usando a identidade vetorial

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E}, \quad (\text{II.3.18})$$

e considerando que o primeiro termo do lado direito dessa equação pode ser desprezado na maioria dos casos de interesse em óptica não linear, como por exemplo se \mathbf{E} é descrita como uma onda plana infinita transversal, este termo se anula. Deste modo, podemos escrever a equação de onda

$$-\nabla^2 \mathbf{E} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = -\frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2}, \quad (\text{II.3.19})$$

onde \mathbf{P} contém contribuições linear e não linear representadas por

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{NL}. \quad (\text{II.3.20})$$

O campo deslocamento elétrico pode ser decomposto em uma parte linear e outra não linear como

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}^{(1)} + \mathbf{P}^{NL}, \quad (\text{II.3.21})$$

onde a parte linear é dada por

$$\mathbf{D}^{(1)} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}^{(1)}. \quad (\text{II.3.22})$$

Em termos dessa quantidade a Eq. (II.3.19) se torna

$$-\nabla^2 \mathbf{E} + \frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{D}^{(1)}}{\partial t^2} = -\frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}^{\text{NL}}}{\partial t^2}. \quad (\text{II.3.23})$$

Considerando um meio sem perdas e sem dispersão, podemos escrever a relação entre $\mathbf{D}^{(1)}$ e \mathbf{E} em termos de um tensor dielétrico independente da frequência e real $\boldsymbol{\varepsilon}^{(1)}$

$$\mathbf{D}^{(1)} = \varepsilon_0 \boldsymbol{\varepsilon}^{(1)} \cdot \mathbf{E}. \quad (\text{II.3.24})$$

Para um material isotrópico, esta relação acima se reduz para

$$\mathbf{D}^{(1)} = \varepsilon_0 \varepsilon^{(1)} \mathbf{E}, \quad (\text{II.3.25})$$

onde a constante dielétrica, $\varepsilon^{(1)}$, é uma grandeza escalar e a equação de onda pode ser escrita como

$$-\nabla^2 \mathbf{E} + \frac{\varepsilon^{(1)}}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = -\frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}^{\text{NL}}}{\partial t^2}. \quad (\text{II.3.26})$$

Em nosso trabalho, estudamos a interação da luz com meios líquidos (isotrópicos), e por isso desenvolveremos nosso tratamento matemático para este caso particular.

Aplicando a mesma notação descrita na Eq. (II.3.3), podemos re-escrever o vetor densidade elétrica e a polarização não linear como sendo:

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \sum_n \mathbf{D}_n(\mathbf{r}) \exp(-i\omega_n t) + c.c. \quad (\text{II.3.27})$$

e

$$\mathbf{P}^{\text{NL}}(\mathbf{r}, t) = \sum_n \mathbf{P}_n^{\text{NL}}(\mathbf{r}) \exp(-i\omega_n t) + c.c. \quad (\text{II.3.28})$$

Se a dissipação pode ser desprezada, a relação entre $\mathbf{D}_n^{(1)}$ e \mathbf{E}_n pode ser expressa de forma análoga à Eq. (II.3.22). Considerando este fato e substituindo as Eqs. (II.3.3), (II.3.27) e (II.3.28) na Eq. (II.3.23), obtemos uma equação de onda análoga a (II.3.26) que é válida para cada componente de frequência do campo

$$-\nabla^2 \mathbf{E}_n(\mathbf{r}) + \frac{\omega_n^2}{c^2} \boldsymbol{\varepsilon}^{(1)}(\omega_n) \cdot \mathbf{E}_n(\mathbf{r}) = -\frac{\omega_n^2}{\varepsilon_0 c^2} \mathbf{P}_n^{\text{NL}}(\mathbf{r}). \quad (\text{II.3.29})$$

É comum na literatura resolver a equação de onda para a amplitude do campo elétrico, $\mathbf{A}_n(\mathbf{r})$ definida na Eq. (II.3.4). Em nosso trabalho será de particular interesse o caso em que a amplitude do campo varia lentamente no espaço. Nesta aproximação, consideramos que os

termos contendo a segunda derivada espacial de $\mathbf{A}_n(\mathbf{r})$ podem ser desprezados frente aos termos que contém a primeira derivada. No caso em que o campo elétrico se propaga na direção z , ou seja, $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = kz$ e que $\mathbf{A}_n(\mathbf{r}) = \mathbf{A}_n(z)$, a equação de onda para a amplitude do campo se reduz a

$$\frac{d\mathbf{A}_n}{dz} = i \frac{\omega_n^2}{2\varepsilon_0 c^2 k} \mathbf{P}_n^{NL} \quad (\text{II.3.30})$$

Um ponto importante a se destacar é que as susceptibilidades estão relacionadas com a função dielétrica ε de um meio material. Partindo da Eq. (II.3.15), podemos relacionar os campos \mathbf{E} e \mathbf{D} com a polarização \mathbf{P} . Substituindo a Eq. (II.3.7) em (II.3.15) obtemos que

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \varepsilon_0 (\chi^{(1)} + \chi^{(2)} \otimes \mathbf{E} + \chi^{(3)} \otimes \mathbf{E}\mathbf{E} + \dots) \otimes \mathbf{E} = \varepsilon_0 \varepsilon \otimes \mathbf{E}, \quad (\text{II.3.30})$$

logo

$$\varepsilon = 1 + \chi^{(1)} + \chi^{(2)} \otimes \mathbf{E} + \chi^{(3)} \otimes \mathbf{E}\mathbf{E} + \dots \quad (\text{II.3.31})$$

A partir da Eq. (II.3.31), notamos que a função dielétrica de um material pode apresentar valores complexos, uma vez que as susceptibilidades podem apresentar partes real e imaginária. Vamos analisar o caso de um meio isotrópico que apresenta simetria de inversão e um campo óptico incidente linearmente polarizado e com frequência ω . Neste caso a Eq. II.3.31 reduz-se a

$$\varepsilon(\omega) \approx 1 + \left[\chi^{(1)}(-\omega, \omega) + \frac{3}{4} \chi_{xxxx}^{(3)}(-\omega, \omega, -\omega, \omega) |E|^2 \right]. \quad (\text{II.3.32})$$

Definimos o índice de refração como sendo

$$n^2(\omega) = \text{Re}[\varepsilon(\omega)]. \quad (\text{II.3.33})$$

A partir das Eqs. (II.3.32) e (II.3.33) escrevemos o índice de refração de um material como tendo uma parte linear que independe do campo óptico aplicado

$$n_0(\omega) = \sqrt{1 + \text{Re}[\chi^{(1)}(-\omega, \omega)]}, \quad (\text{II.3.34})$$

e um termo dependente do campo óptico, chamado de índice de refração não linear, representado por

$$n_2(\omega) = \frac{3}{8n_0(\omega)} \text{Re}[\chi_{xxxx}^{(3)}(-\omega, \omega, -\omega, \omega)]. \quad (\text{II.3.35})$$

Alternativamente, pode-se definir o índice de refração complexo de um material. Neste caso, a Eq. (II.3.33) é alterada para a $n^2(\omega) = \varepsilon(\omega)$, de tal forma que esta grandeza apresenta uma natureza complexa. Sua parte real está associada ao índice de refração definido na Eq. (II.3.34) e sua parte imaginária está ligada ao coeficiente de absorção não linear do meio.

Partindo da equação de onda (II.3.29), podemos descrever diversos efeitos não lineares, entre eles os efeitos transversais que iremos abordar em nosso trabalho. Quando um feixe de laser intenso se propaga em um meio não linear a interação luz-matéria modifica o perfil espacial do feixe de tal modo que novas frequências espaciais podem ser observadas [3]. Em meios isotrópicos, feixes de luz intensos produzem auto-modulação de fase espacial principalmente devido ao índice de refração complexo dependente da intensidade associado a não linearidade de terceira ordem. Efeitos não lineares como auto-focalização/desfocalização [4, 5], propagação auto-guiada [6], auto-deflexão e “beam stirring” [7], sólitons espaciais [8] e colapso de onda óptico [9, 10] são exemplos de grande interesse. Dentre os fenômenos de auto-modulação de fase conhecidos, um exemplo interessante é a emissão cônica de radiação quando um feixe de laser se propaga através de meios absorvedores como vapores atômicos [11, 12], cristais líquidos [13] e polímeros [14]. Em um grande número de casos relatados, emissões cônicas são devidas a processos envolvendo transições eletrônicas, contudo efeitos térmicos podem contribuir também para auto-modulação de fase gerando uma redistribuição espacial da energia do laser através do perfil transversal do feixe [3-16].

Harter *et al* [11, 12] observaram que quando um feixe de laser intenso se propaga em vapor de sódio, com frequência aproximadamente igual a uma ressonância deste meio, o fenômeno de mistura de quatro ondas ocasiona a geração de radiação coerente no mesmo sentido de propagação do feixe, com frequências simetricamente dessintonizadas do laser de excitação pela frequência de Rabi generalizada. Quando a concentração do vapor aumenta, efeitos de auto-focalização ocorrem, alterando a distribuição de índice de refração neste meio, de tal forma que a luz emitida em frequências mais altas sofre um efeito de auto-aprisionamento enquanto uma emissão cônica é observada para a radiação com frequências baixas.

Em um outro trabalho, Durbin *et al* [13] observaram a geração de emissão cônica em um filme de cristal líquido nemático, quando um feixe de laser intenso propaga neste material. Ao contrário do observado na Ref. [11], não havia a geração de novas frequências ópticas, e mais de um anel é observado. À medida que a intensidade do laser crescia, o número de emissões cônicas concêntricas aumentava. Esse efeito foi explicado devido a uma birrefringência induzida pelo laser nesse filme, que gerava um deslocamento de fase no próprio feixe durante sua propagação pelo meio estudado.

Um efeito de emissão cônica foi também observado por Du *et al* em filmes de Langmuir-

Blodgett [14]. Naquele trabalho, diversas difrações cônicas foram observadas quando um feixe de laser intenso propagava através deste meio absorvedor. Este efeito foi então explicado como sendo devido à variação de índice de refração induzida pelo laser. Esta variação de índice de refração é sentida pelo próprio feixe durante sua propagação, alterando a sua fase espacial. Pode-se então modelar este efeito como se o laser gerasse uma “fenda não linear” neste meio, sendo então difratado devido a este fenômeno. Fazendo uso da integral de Fresnel-Kirchhoff, Eq. (II.2.20) incluindo o deslocamento de fase não linear adquirido pelo feixe durante sua propagação, foi possível descrever a difração cônica observada.

Quando mais de dois feixes incidem em um meio não linear ocorre modulação de fase cruzada devido ao acoplamento entre os dois campos ópticos. Nestes casos, efeitos como instabilidades transversais [3, 16-35], focalização induzida de feixes superpostos [24-28], modulação de fase cruzada assistida por emissão Raman [29] e sólitons espaciais Raman [30] podem ser observados.

Dentro dessa variedade de efeitos transversais, estaremos interessados, em nosso trabalho, em emissões cônicas devido à interação de feixes ópticos intensos com meios não lineares transparentes.

Um meio não linear interagindo com dois feixes intensos contrapropagantes foi estudado com detalhes por Grynberg [31]. Naquele trabalho, foi apresentada uma análise qualitativa para explicar um padrão transversal hexagonal formado na mistura de quatro ondas (conjugação de fase) em experimentos num vapor atômico [32]. Aquela proposta atribuía a formação do padrão hexagonal devido a um processo de mistura de ondas com casamento de fase transversal ilustrado pela figura II.3.1. Segundo essa descrição, neste experimento poderíamos ter a absorção de um fóton do feixe forte (campo E_p) e de um fóton do feixe 2 (campo E_2) e a emissão de dois fótons nos feixes E_4 e E_5 . Por causa das condições de casamento de fase, as direções de E_1 , E_4 e E_5 devem formar um triângulo equilátero. Similarmente, a absorção de E_p e E_1 gera fótons nos feixes E_3 e E_6 . Dessa forma, criamos um hexágono. Para cada campo fraco do hexágono, temos um processo que destrói um fóton deste campo e outros dois processos que geram um fóton cada para este feixe, resultando em um ganho real na intensidade de cada feixe do hexágono. Porém esta estrutura é instável, podendo então esse hexágono ocorrer para outra posição simétrica nesse plano transversal, e com isso poderíamos observar uma emissão circular em alguns casos.

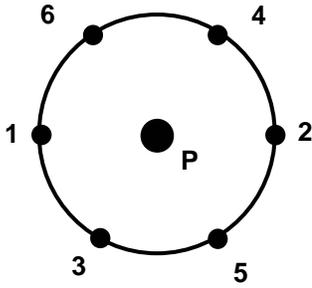


Figura II.3.1 – Geometria hexagonal para feixes contrapropagantes

Este mesmo efeito foi observado por Honda em um cristal fotorefrativo [33]. Neste caso, foi possível observar a dinâmica do padrão hexagonal, variando o tempo e exposição da câmera usada para registrar o efeito. Mostrando que para tempos curtos apenas os feixes que geram o hexágono são observados, e que após um tempo maior de exposição o hexágono completo é obtido. Nestes dois trabalhos, o modelo matemático está baseado em um sistema de equações diferenciais acopladas para cada um dos feixes geratrizes do hexágono, obtidos da Eq. de propagação (II.3.30). Os termos da polarização envolvem $\chi^{(3)}E_p E'_p E_j^*$ no trabalho da Ref. [31] enquanto que termos do tipo $\chi^{(3)}E_p E'_p E_j$ são sugeridos também na Ref. [33] como responsáveis pelo efeito observado, onde E'_p é o campo elétrico do feixe contra-propagante.

Instabilidade modulacional é um outro efeito descrito pela equação II.3.30. Neste caso ocorre uma instabilidade na propagação de uma onda em um meio não linear dispersivo. Vários estudos deste efeito foram feitos no regime temporal. Normalmente observa-se que o estado estacionário se torna instável e após certo tempo evolui para um estado modulado temporalmente [25]. Contudo, é possível também observar tais instabilidades no regime espacial. Agrawal descreve esta interação teoricamente no caso de dois feixes de luz intensos, co-propagantes, que interagem em um meio não linear [26]. Este modelo teórico leva em conta apenas os termos de polarização que envolvem $\chi^{(3)}|A_i|^2 A_j$. Devido a modulação de fase espacial cruzada, é criada uma instabilidade transversal nos feixes que altera o perfil espacial destes, podendo em alguns casos gerar uma emissão cônica.

Emissão cônica excitada por dois feixes foi observada por Kauranen *et al* em um vapor atômico [34]. Neste experimento, os feixes de luz possuíam frequências próximas da ressonância do meio não linear. Quando estes dois feixes se interceptavam durante sua propagação nesse meio, ocorria uma emissão cônica centrada na bissetriz definida pela direção de propagação

destes feixes, com ângulo igual ao ângulo entre os dois feixes. Inicialmente este efeito foi atribuído a amplificação de ruído devido a um processo de mistura de ondas com casamento de fase transversal. Foi considerado que os campos incidentes E_1 e E_2 interagem com dois outros campos de ruído, E_3 e E_4 , considerando termos de polarização para os campos fracos do tipo $P_i = 6\chi^{(3)}A_1A_2A_j^*$, chamados de termos de emissão de dois feixes (“Two-beam excited emission”, TBE), onde $i, j = 3, 4$ e $i \neq j$, além do termo de deslocamento de fase não linear, $P_j = 6\chi^{(3)}(|A_1|^2 + |A_2|^2)A_j^*$. A partir da equação de onda (eq. II.3.30) podemos obter um conjunto de equações acopladas envolvendo os campos fortes e fracos e os termos de não linearidade descritos. Foi mostrado que a solução deste sistema apresenta uma região espacial onde o ganho é máximo. Esta região corresponde a geometria da emissão cônica observada, como está representado na figura II.3.2(a). Em um trabalho posterior, Kauranen *et al* [35], incluíram novos termos ao modelo, considerando a existência de mais dois campos fracos e acrescentando termos relativos a difração de Bragg não linear, $P_{DB} = 6\chi^{(3)}A_1A_2^*A_w$, e a instabilidade modulacional, $P_{IM} = 3A_i^2A_w^*$ ($i = 1, 2$), além dos termos presentes no modelo anterior, onde A_w é a amplitude dos campos do ruído. Para difração de Bragg atuando isoladamente foi mostrado que não há uma região de ganho para os feixes de ruído. Quando apenas os termos de instabilidade modulacional são considerados, duas regiões circulares de ganho se formam em torno dos feixes incidentes, como pode ser observado na figura II.3.2(b), onde os raios destes círculos dependem das intensidades dos feixes incidentes.



Figura II.3.2 – Regiões de ganho (linhas pretas) geradas pelos efeitos de (a) “two-beam emission e (b) instabilidade modulacional, atuando isoladamente, quando dois feixes ópticos intensos, E_1 e E_2 , se interceptam em um meio não linear.

Modulação de fase cruzada pode ser modelada, segundo Goutev *et al* [36], a partir de uma generalização da teoria de difração de Fresnel-Kirchhoff. Neste trabalho, os autores aplicaram este tratamento investigando aspectos temporais e espaciais para feixes de luz se propagando em um meio não linear. A não linearidade é incluída na integral de Fresnel-Kirchhoff como uma fase no campo difratado. Desta forma foi possível descrever com uma boa precisão efeitos de modulação de fase cruzada assimétrica, ou seja, quando os feixes ópticos interagentes não estão superpostos exatamente no espaço ou no tempo.

II.4 Difração cônica induzida por laser devido à modulação de fase cruzada em um meio transparente

II.4.1 Introdução

Um grande número de efeitos transversais pode ser observado quando um feixe de luz intenso se propaga em um meio não linear, conforme discutimos da seção II.3. Vimos também que a presença de mais de um campo óptico intenso em um meio não linear pode originar uma modulação de fase espacial nestes feixes, alterando a distribuição espacial de energia de seus campos. Devido a este fato, pode-se utilizar efeitos de modulação espacial de fase para se manipular feixes ópticos e para se obter um conhecimento mais profundo das características de um material.

Chamamos de tipo Kerr um meio material cujo índice de refração varia com a intensidade de luz que se propaga em seu interior e que não apresenta absorção para o comprimento de onda desta radiação (meio transparente). Embora os efeitos discutidos tenham sido observados usando luz ressonante com transições eletrônicas em vapores, também é possível observar efeitos análogos quando as frequências ópticas estão na região de transparência das amostras.

Neste trabalho, observamos difração cônica induzida por lasers de alta intensidade num meio transparente. Analisamos teoricamente este problema e concluímos que o efeito de modulação de fase espacial cruzada é o responsável pelos resultados experimentais observados.

II.4.2 Experimento

O aparato experimental utilizado é apresentado na figura II.4.1. Neste experimento dois feixes de laser, com comprimentos de onda diferentes, incidem co-linearmente em um meio não linear transparente. O feixe 1, com a potência 10 vezes maior que o feixe 2, é obtido a partir de um laser de Nd:YAG, Q-switched, emitindo luz com comprimento de onda $\lambda = 1064$ nm, com pulsos de 9 ns e taxa de repetição de 5 Hz. O segundo harmônico deste laser é utilizado para excitar um laser de corante, operando em 597 nm, que foi usado como o feixe 2. Estes dois feixes eram superpostos com a utilização de um divisor de feixes e eram focalizados na amostra na configuração co-propagante. Os dois feixes eram linearmente polarizados, e as direções de

polarização dos dois feixes eram controladas por uma placa de meia onda. Desta forma, controlava-se a polarização relativa entre os feixes. Nos experimentos realizados, os feixes possuíam polarização relativa paralela ou perpendicular entre si.

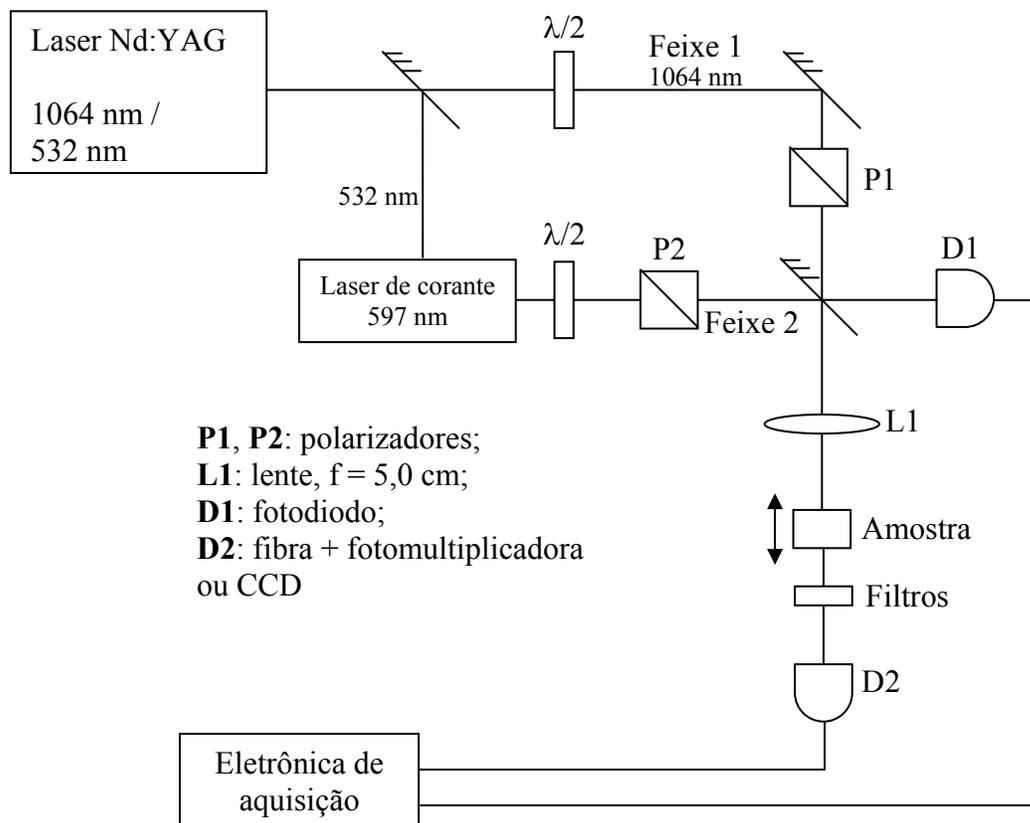


Figura II.4.1 – Aparato experimental.

A amostra utilizada consistia em uma cubeta de quartzo de 2,0 mm de espessura contendo o meio não linear transparente. O solvente orgânico dimetil sulfóxido (DMSO) foi utilizado para a demonstração deste efeito. Seu espectro de absorção linear é apresentado na figura II.4.2. Este solvente apresenta coeficiente de absorção linear $\alpha = 0,12 \text{ cm}^{-1}$, a sua densidade ρ é igual a $1,1 \text{ g/cm}^3$, seu calor específico $C = 1,97 \text{ J/gK}$ e o seu coeficiente termo-óptico $dn/dT = -3,58 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. O padrão de luz gerado pelo efeito foi espectralmente selecionado com a utilização de filtros e registrado por uma câmera CCD. Observamos emissão de um cone de luz centrado no eixo definido pela direção de propagação dos feixes incidentes, apresentando o mesmo comprimento de onda e direção de polarização do feixe 2, para as duas polarizações relativas entre os feixes incidentes.

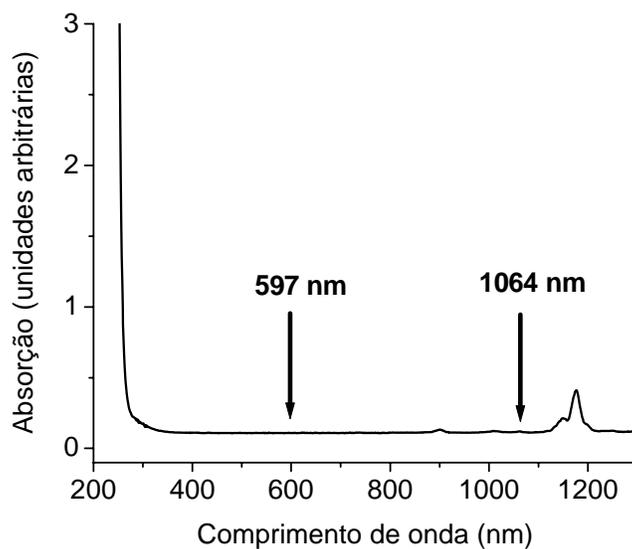


Figura II.4.2 – Espectro de absorção linear do DMSO

Com o objetivo de se caracterizar totalmente o efeito, os seguintes experimentos complementares foram realizados: medida da dependência da intensidade de luz difratada com as intensidades dos feixes incidentes, medida da susceptibilidade não linear, não degenerada, do DMSO para as frequências ópticas envolvidas no processo de difração cônica usando a técnica de varredura-Z de duas cores, e medida da resposta temporal do padrão espacial emitido.

a) Dependência com potência dos feixes incidentes

Realizamos experimentos para determinar a dependência da intensidade da luz proveniente da emissão cônica em função da potência de cada um dos feixes incidentes. O objetivo destas medidas foi de identificar qual a natureza do processo não linear envolvido neste fenômeno. Mantendo a potência do feixe 1(2) fixa, variamos a potência do feixe 2(1) continuamente utilizando uma placa de meia onda seguida por um polarizador. A luz difratada era coletada por um sistema de coleção formado por uma fibra óptica acoplada a uma fotomultiplicadora.

b) Varredura-Z de duas cores

Existem diversas técnicas que permitem a medida da susceptibilidade não linear de terceira ordem. Dentre estas, a técnica de Varredura-Z tem sido extensamente utilizada devido a sua sensibilidade e sua simplicidade de implementação e análise. Este método de medida, proposto originalmente por Sheik-Bahae *et al* [37], está baseado no efeito de auto-focalização/desfocalização de um feixe de luz que se propaga em um meio não linear. Como vimos na seção II.3, a polarização de um meio pode ser descrita por uma série de potências que envolve as susceptibilidades linear e não linear deste material e as intensidades dos campos ópticos presentes. Sabe-se que o índice de refração de um meio qualquer está relacionado à sua polarização, logo todos os materiais apresentam, de uma maneira geral, um índice de refração que depende da intensidade do campo óptico que se propaga neste meio.

Partindo desse princípio, podemos explicar o efeito de auto-focalização/ desfocalização da seguinte forma. Suponha um meio cuja não linearidade mais importante seja a contribuição de efeitos de terceira ordem. Nestes casos, podemos escrever o índice de refração pela expressão

$$n = n_0 + \frac{n_2}{2} |E|^2 = n_0 + \gamma I, \quad (\text{II.4.1})$$

onde n_0 e n_2 são respectivamente os índices de refração linear e não linear deste meio, E é o campo elétrico da luz, γ está relacionado com a susceptibilidade não linear, incluindo efeitos térmicos e eletrônicos, e I é a intensidade do feixe de luz. A partir dessa expressão, observa-se que quanto maior a intensidade de luz maior a mudança no índice de refração. Portanto, se um feixe de luz possuir um perfil de intensidade Gaussiano, por exemplo, o centro do feixe experimentará um índice de refração diferente das regiões periféricas. Um material com n_2 positivo (negativo) funciona como uma lente convergente (divergente), focalizando (desfocalizando) um feixe de luz quando este se propaga neste meio. Vamos analisar o aparato experimental apresentado na figura II.4.3. A amostra neste experimento é deslocada em relação à lente de focalização. Uma íris limita espacialmente a área de coleção do detector de luz. Vamos considerar que a amostra apresenta um valor de n_2 negativo e que inicialmente está posicionada a esquerda do plano focal da lente, de tal forma que a intensidade de luz que se propaga na amostra é muito pequena, e nenhum efeito não linear é observado. Ao movermos a amostra em direção ao

foco, a intensidade de luz na amostra aumenta. O feixe sofre, então, um processo de auto desfocalização. Isto significa que este feixe deixa de ser focalizado na posição original, $z = 0$, sendo então o seu foco deslocado para uma outra posição $z > 0$. Portanto, a intensidade de luz que chega ao detector (transmitância) aumenta. Quando a amostra passa pelo plano focal, não há deslocamento na posição do foco do feixe, e com isso a transmitância assume o valor que teria em uma posição muito distante desta posição. A medida que a varredura é feita, após a amostra passar o plano focal ($z = 0$), o mesmo efeito de desfocalização atua, de tal forma que o feixe diverge ao atravessar a amostra e portanto a intensidade de luz que chega ao detector diminui. Continuando o deslocamento da amostra, a intensidade de luz é reduzida ao nos afastarmos do foco, reduzindo a influência do efeito não linear. Para o caso em que o detector coleta toda a luz transmitida, a curva obtida está relacionada com processos de absorção não linear que o material pode apresentar.

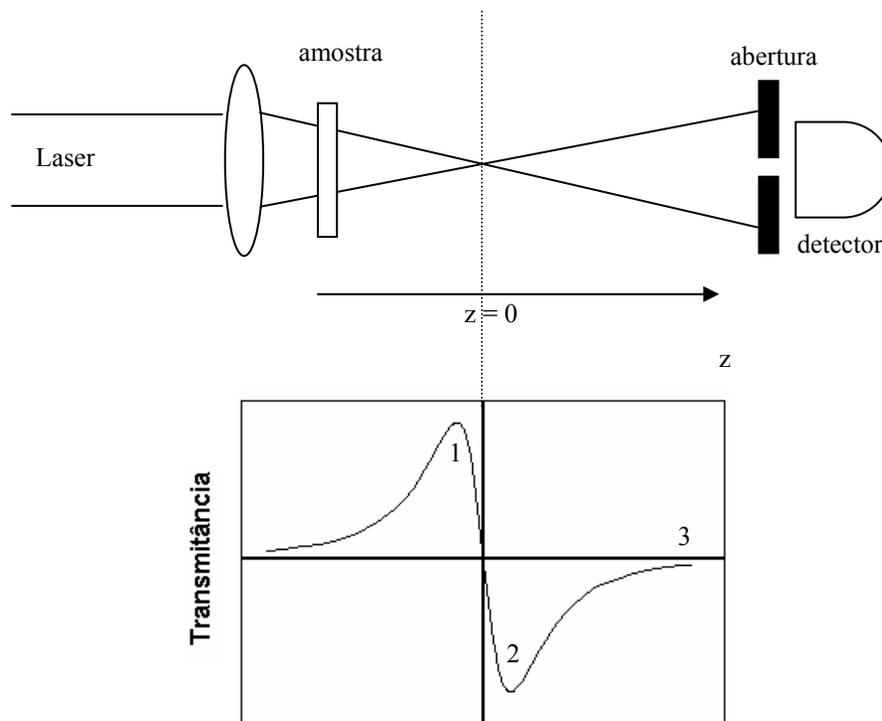


Figura II.4.3 – Descrição esquemática da técnica de varredura-Z.

A dependência da transmitância com a posição da amostra, para não linearidade de

terceira ordem, deduzida na Ref. [37] é dada por

$$T(x, \Delta\Phi_0) = 1 + \frac{4\Delta\Phi_0 x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)}, \quad (\text{II.4.2})$$

onde x é a coordenada de posição z normalizada e $\Delta\Phi_0$ é a variação de fase não linear. A partir desta expressão, calculando-se as posições de máximo (pico) e mínimo (vale), obtemos uma relação simples entre a variação de transmitância das posições de pico e vale, ΔT_{P-V} , e a variação de fase não linear e o fator geométrico devido à íris (S)

$$\Delta T_{P-V} = 0,406(1 - S)^{0,25} \Delta\Phi_0, \quad (\text{II.4.3})$$

onde $S = 1 - \exp(-2r_a^2/w_a^2)$, r_a é o raio da íris e w_a é a cintura do feixe no plano da abertura quando nenhum efeito não linear está presente. Para o caso em que estamos trabalhando com lasers pulsados, considerando apenas contribuições eletrônicas para a variação de fase não linear, podemos obter o valor do índice de refração não linear pela expressão

$$\Delta T_{P-V} = 0,406(1 - S)^{0,25} \langle \Delta\Phi_0(t) \rangle = 0,406(1 - S)^{0,25} k \langle \gamma \rangle I_0 L_{eff}, \quad (\text{II.4.4})$$

onde I_0 é a intensidade do feixe em $z = 0$, $L_{eff} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha$ e α é o coeficiente de absorção linear do material e o valor médio de γ se relaciona com as contribuições térmicas e eletrônicas para a não linearidade pela expressão

$$\langle \gamma \rangle = \langle \gamma \rangle_{Kerr} + \langle \gamma \rangle_{térmico}, \quad (\text{II.4.5})$$

onde a parte eletrônica é dada por

$$\langle \gamma \rangle_{Kerr} = \frac{n_2^I}{\sqrt{2}}, \quad (\text{II.4.6})$$

e a contribuição térmica

$$\langle \gamma \rangle_{térmico} = \frac{\alpha \tau_p}{2\rho C} \frac{dn}{dT}. \quad (\text{II.4.7})$$

Nestas expressões, n_2^I é o índice de refração não linear em (m^2/W), τ_p é o tempo de duração do pulso de luz, ρ é a densidade do material, C o calor específico e dn/dT a taxa de variação do índice de refração com a temperatura. Usando as Eqs. (II.4.4)-(II.4.7) obtemos o valor do índice de refração não linear deste material. Esta grandeza está relacionada com a parte real da susceptibilidade não linear de terceira ordem pela expressão

$$\text{Re}[\chi_{xxxx}^{(3)}(-\omega, \omega, -\omega, \omega)] = \frac{4}{3} \epsilon_0 c n_0^2 n_2^I. \quad (\text{II.4.8})$$

Esse método foi estendido para determinação da susceptibilidade de terceira ordem não degenerada em frequências. Ma *et al* [38] e Sheik-Bahae *et al* [39], desenvolveram a técnica de Varredura-Z de duas cores independentemente. Neste caso, com dois feixes de frequências ω_1 e ω_2 presentes é possível determinar as componentes $\chi^{(3)}(-\omega_2, \omega_1, -\omega_1, \omega_2)$ do meio estudado. O aparato utilizado neste experimento está esquematizado na figura II.4.4. A diferença básica dessa configuração para o experimento de feixe único, é que dois feixes, com comprimentos de onda diferentes, se propagam na amostra, na configuração bombeamento-sonda, ou seja, um feixe possui uma intensidade muito maior que o outro. Após atravessarem a amostra, eliminamos o sinal devido ao feixe mais intenso e analisamos somente o sinal correspondente ao feixe menos intenso.

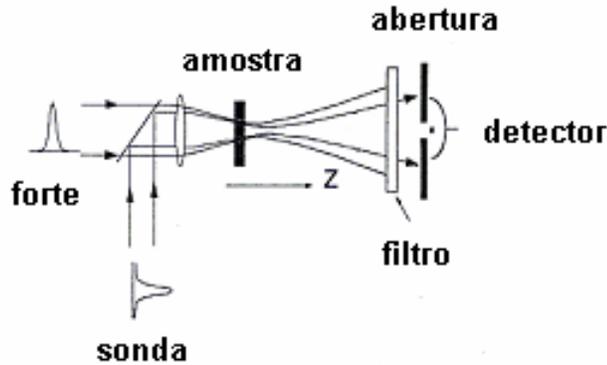


Figura II.4.4 – Aparato típico para medição de varredura-Z duas cores, na configuração bombeamento-sonda. O feixe forte altera o índice de refração da amostra que será sondado pelo feixe de sonda. O filtro elimina a luz transmitida do feixe forte.

Neste caso, a variação da transmitância se relaciona com a variação de fase não linear por

$$\Delta T_{p-v} = 0,42(1 - S)^{0,25} \Delta \Phi_0, \quad (\text{II.4.9})$$

onde $\Delta \Phi_0$ é a variação de fase não linear induzida pelo feixe forte sobre o feixe de sonda. Quando utilizamos lasers pulsados, é necessário trabalhar com a média temporal da variação de fase não linear, dada mais uma vez pela Eq. (II.4.5), se considerarmos contribuições eletrônicas e térmicas para a não linearidade. Neste caso, I_0 é a intensidade do feixe forte no foco e $L_{eff} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha$, onde α é o coeficiente de absorção linear para a frequência do feixe forte do material. A contribuição eletrônica para a não linearidade eletrônica será dada por

$$\langle \gamma_{Kerr} \rangle = \frac{n_2^I}{\sqrt{1,5}}, \quad (\text{II.4.10})$$

enquanto que a contribuição térmica é expressa novamente pela Eq. (II.4.7).

Obtemos então a parte real da susceptibilidade do material não degenerada a partir da equação

$$\text{Re}[\chi^{(3)}(-\omega_2, \omega_1, -\omega_1, \omega_2)] = \frac{4}{3} \varepsilon_0 c n_0^2 n_2^I, \quad (\text{II.4.11})$$

onde ω_1 (ω_2) é a frequência do feixe forte (fraco) e o valor do índice de refração não linear é obtido a partir das Eqs. (II.4.5), (II.4.7), (II.4.9) e (II.4.10).

Realizamos então este experimento com o objetivo de determinar quais os valores das componentes da susceptibilidade não linear de terceira ordem que estariam contribuindo para o processo de difração observado: $\chi^{(3)}(-\omega_2, \omega_1, -\omega_1, \omega_2)$. Neste experimento, $\lambda_1 = 1064$ nm, $\lambda_2 = 597$ nm, $\omega_i = 2\pi c/\lambda_i$ e utilizamos uma cubeta de espessura $L = 2,0$ mm. Uma fibra óptica, cujo núcleo apresentava 100 μm de diâmetro, acoplada a uma fotomultiplicadora foi utilizada como o conjunto detector - íris, requeridos em um experimento de varredura-Z, correspondendo a um valor de abertura $S \approx 0,0002$. Um filtro foi usado para se eliminar o sinal devido ao feixe 1. Realizamos este experimento para as duas direções de polarização relativa entre os feixes, paralela e perpendicular.

Os experimentos de varredura-Z também foram realizados com íris aberta ($S = 1$). Contudo, nenhum sinal de absorção não linear foi observado, o que indica que o efeito observado deve ser puramente refrativo.

c) Resposta temporal

O objetivo deste experimento é identificar qual a natureza da não linearidade responsável pela difração cônica observada, ou seja, eletrônica ou térmica. Toda *et al* desenvolveram uma técnica simples que permite identificar se há contribuição térmica para o índice de refração não linear medido em um experimento de varredura-Z [40]. Esta técnica se baseia no fato que a contribuição eletrônica para o efeito de auto-focalização/desfocalização é rápida enquanto que os efeitos térmicos apresentam uma resposta mais lenta. Partindo desse princípio, realiza-se uma experiência de varredura-Z com um pulso de laser longo (\sim ns). A parte final do pulso atua como

um feixe de prova que sente o efeito não linear criado pela parte mais intensa deste mesmo pulso. Se a não linearidade é rápida, então esta parte final irá sentir apenas uma pequena perturbação que é devido ao seu próprio efeito na amostra. Porém, se o efeito apresentar contribuições térmicas, a parte final do pulso será bastante afetada pela não linearidade criada pela parte mais intensa deste.

A partir do resultado de uma medida de varredura-Z, identifica-se quais as coordenadas z que o sinal é máximo (1) e mínimo (2), e muito distante do foco (3) deste sistema experimental. Os perfis temporais do sinal luminoso são medidos e comparados nestas três posições. Se a não linearidade é puramente eletrônica (rápida), a parte final do pulso luz não sente a influência do efeito não linear induzido pela sua parte mais intensa, portanto as três curvas devem apresentar um mesmo valor de intensidade em sua parte final. Por outro lado, se efeitos térmicos estão presentes, sua influência será sentida pela parte final do pulso, de tal forma que as três curvas apresentarão valores distintos em suas partes finais.

No experimento que realizamos, posicionando a amostra nas posições (1), (2) e (3) indicadas na figura II.4.3, parte do cone de luz emitido foi coletada por um sistema de coleção fibra + fotomultiplicadora. A evolução temporal do sinal foi analisada em um osciloscópio digital com resolução temporal de 2 ns.

II.4.3 Resultados

O padrão cônico formado pelo feixe 2 devido à presença do feixe 1 esta apresentado na figura II.4.5 para as duas direções de polarização relativas entre os feixes. O anel emitido está centrado no eixo formado pela direção de propagação dos feixes incidentes, possui o mesmo comprimento de onda, direção de polarização e sentido de propagação do feixe 2. Nenhuma difração cônica foi observada no feixe 1. A energia luminosa emitida por esta difração estava uniformemente distribuída ao longo do anel gerado.

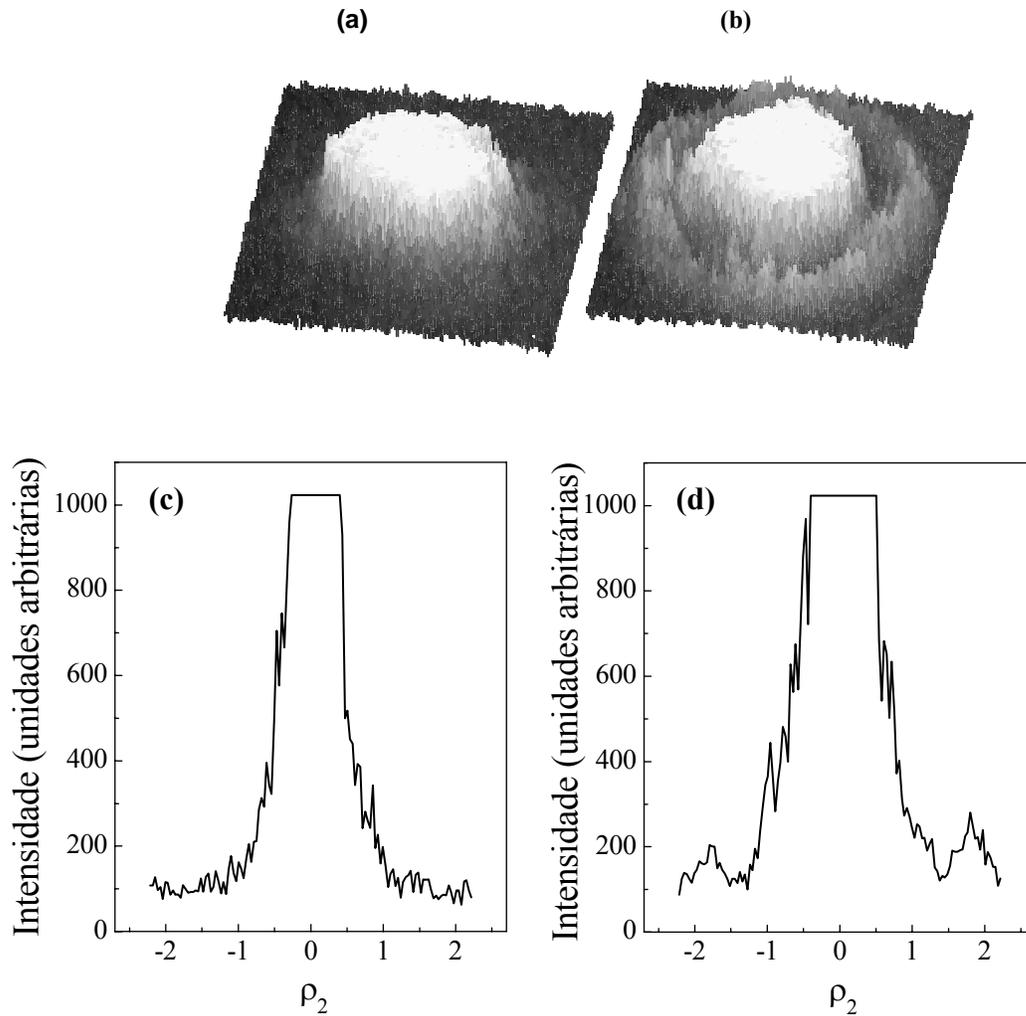


Figura II.4.5 – Perfil espacial do feixe de corante, com potência inferior a $4 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$. Dois casos são ilustrados: em (a) e (c) o feixe forte está ausente; em (b) e (d) um feixe com $\lambda = 1064 \text{ nm}$, intensidade igual a $4 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$ e polarização perpendicular ao feixe de sonda está presente.

Ao investigarmos a dependência da intensidade da luz difratada em função da potência dos feixes incidentes obtivemos que esta variava quadraticamente com a potência do feixe 1 e linearmente com o feixe 2, conforme apresentado na figura II.4.6. Este resultado indica que um efeito não linear de terceira ordem deve ser o responsável pelo fenômeno observado.

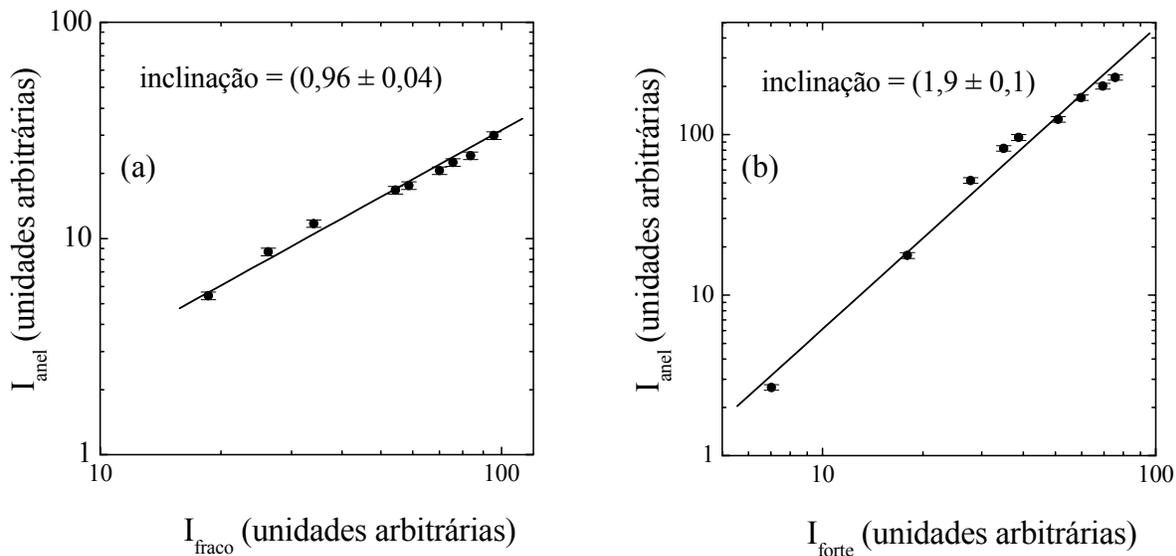


Figura II.4.6 – Comportamento da intensidade do anel em função da intensidade (a) do feixe fraco e (b) do feixe forte.

As medidas de varredura-Z de duas cores realizadas estão apresentadas na figura II.4.7. A partir destas curvas, obtemos o valor de ΔT_{P-V} e usando as equações (II.4.2) e (II.4.3), obtemos o parâmetro não linear γ que inclui as contribuições eletrônicas e térmicas para o valor de $\chi^{(3)}$.

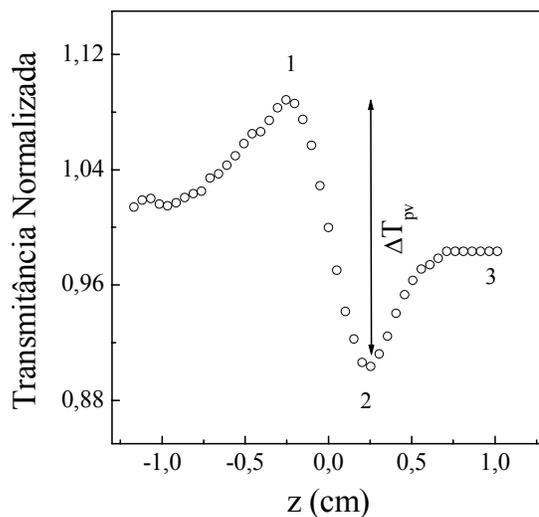


Figura II.4.7 – Perfil da medida de varredura-Z duas cores em DMSO. A intensidade do feixe de sonda foi menor que $4 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$ e com polarização paralela ao feixe forte, cuja intensidade foi de $2 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$.

Levando em consideração que o sinal térmico em líquidos orgânicos, como CS_2 por exemplo, atinge o seu máximo de intensidade depois de mais que 40 ns após a chegada do pulso

de luz [41], e que o DMSO deve ter esta dinâmica mais lenta do que o CS_2 , porque é uma molécula um pouco mais complicada, estimamos que não mais que 20% do sinal medido para o DMSO deve ser devido à contribuição térmica. Levando-se em consideração este argumento, e utilizando as equações (II.4.4), (II.4.5) e (II.4.6) obtemos os valores para a parte real de $\chi^{(3)}_{\text{Kerr}}$. A tabela II.4.1 apresenta de forma sistemática os valores obtidos para γ e $\chi^{(3)}$ do DMSO para as duas direções de polarização entre os feixes.

	Polarização paralela	Polarização perpendicular
γ (cm^2/W)	$(-1,2 \pm 0,2) \times 10^{-14}$	$(-2,1 \pm 0,9) \times 10^{-14}$
$\text{Re}[\chi^{(3)}]$ (cm^2/V^2)	$4,2 \times 10^{-17}$	$-2,7 \times 10^{-17}$

Tabela II.4.1 – Resultados experimentais para a não linearidade de terceira ordem

Conforme descrito na seção II.3, o experimento de resposta temporal do sinal emitido devido a um efeito refrativo indica se existe uma contribuição de fatores térmicos importantes no fenômeno observado. Os resultados obtidos em neste trabalho estão indicados na figura II.4.8. Observe que não há uma variação apreciável neste sinal para as três posições da amostra observada. Isto indica que efeitos térmicos não constituem um fator importante no efeito de difração cônica observado.

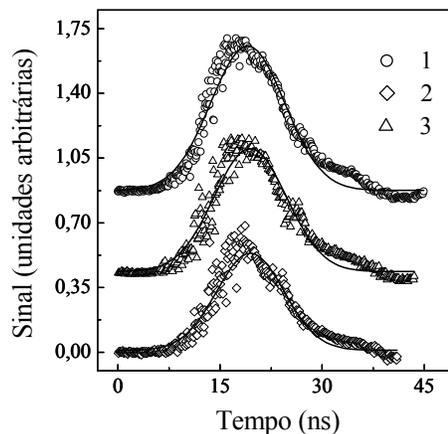


Figura II.4.8 – Resposta temporal do feixe fraco após a transmissão pela amostra, nas posições 1-3 mostradas na figura II.4.7, com o feixe forte está presente.

II.4.4 Modelo teórico e discussão

Analisando os resultados experimentais obtidos, podemos afirmar que:

(i) Este é um efeito não linear de terceira ordem, devido à sua dependência com a potência dos feixes incidentes;

(ii) Absorção não linear não foi observada neste material para as condições experimentais utilizadas;

(iii) É um efeito devido aos termos de modulação de fase cruzada, pois só existe na presença dos dois feixes de luz;

(iv) Devido à geometria co-linear e co-propagante do experimento, o termo de polarização que envolve $\chi^{(3)}|E_1|^2E_2$ é o mais importante para o surgimento do efeito;

(v) A contribuição térmica para o efeito é muito pequena, pois esta contribui muito pouco para o valor da não linearidade envolvida no processo.

Com base nessas afirmações, podemos então entender a difração cônica observada da seguinte maneira: o feixe forte (feixe 1) induz uma variação espacial do índice de refração do meio não linear, causando um desvio de fase que depende da coordenada transversal em relação ao eixo de propagação deste feixe. O feixe 2 é difratado da região de superposição dos dois feixes, podendo interferir e gerando o anel observado no campo distante. Como vimos na seção II.3, a difração cônica observada pode ser tratada matematicamente como um problema de difração, modelado pela integral de difração de Fresnel-Kirchhoff, com uma “fenda não linear” que apresenta simetria radial e descrito por Pilla *et al* [42].

Conforme vimos na seção II.2, vamos considerar o problema de uma onda plana monocromática, linearmente polarizada dada por $E(r_1, z)$. Esta onda se propaga pelo meio não linear, e ao deixar este meio (plano S) em uma região finita do espaço, seu campo elétrico ganha uma fase devido a não linearidade, de tal forma que podemos descrever esta onda como sendo $E_s = E(r_1) \exp(-i\Delta\varphi)$, onde a variação de fase não linear será dada por

$$\Delta\varphi_{Kerr} = n_2 k \int_0^L |E_{pump}(r_1, z)|^2 dz, \quad (\text{II.4.12})$$

Aplicando a integral de Fresnel-Kirchhoff, dada pela expressão II.2.20, obtemos que o campo difratado, no plano de observação, a uma distância d da amostra, Será dado por

$$E(r_2) = \frac{ik}{d} \exp\left[-ik\left(d + \frac{r_2^2}{2d}\right)\right] \int_0^\infty \exp\left(-\frac{ikr_1^2}{2d}\right) E_s(r_1) J_0\left(\frac{kr_1 r_2}{d}\right) r_1 dr_1 \quad (\text{II.4.13})$$

onde $r_i^2 = x_i^2 + y_i^2$ ($i=1,2$) e $J_0(kr_1 r_2/d)$ é a função de Bessel de ordem zero. Podemos verificar que esta equação corresponde a Eq. (II.2.20), onde $R' \approx R_0 = d$, $r = r_2$, $\tilde{r} = r_1$ e $E(\tilde{r}) = E_s(r_1)$.

A intensidade do feixe difratado é proporcional a $|E(r_2)|^2$. A figura II.4.9 apresenta o resultado do cálculo numérico para o perfil espacial do campo difratado, para os dois valores correspondentes às duas direções de polarização relativas dos feixes incidentes. As curvas estão normalizadas pela intensidade em $r_2=0$, para $\langle \Delta\phi \rangle = 0$. Estes resultados estão em excelente acordo com os resultados experimentais obtidos.

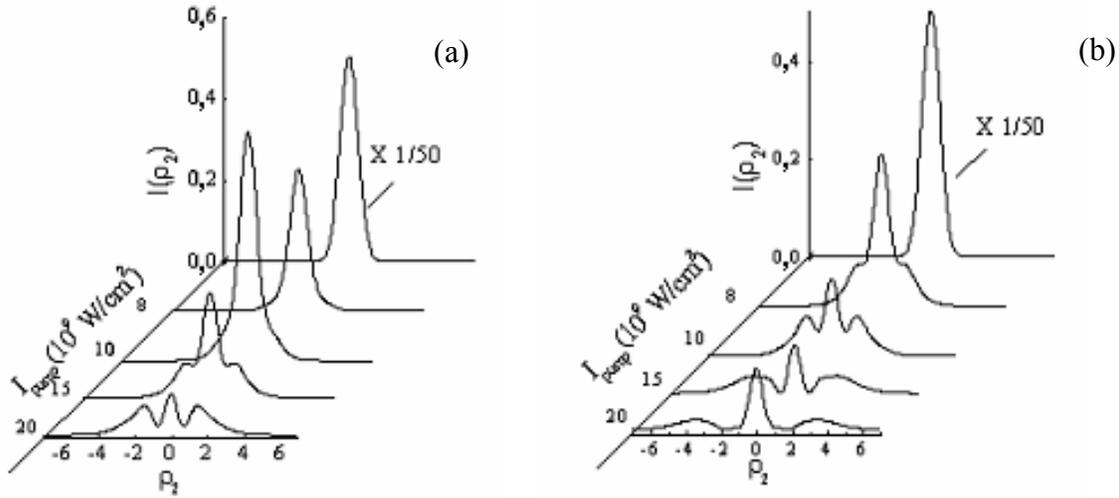


Figura II.4.9 – Resultado cálculo numérico para o perfil de intensidade do feixe de sonda, $I(\rho_2)$ em função de $\rho_2 = r_2/\omega_2$, onde ω_2 é a cintura do feixe no plano de observação. As curvas estão normalizadas pela intensidade do feixe para $\rho_2 = 0$ e $\langle \Delta\phi \rangle = 0$. As polarizações relativas dos feixes são (a) perpendicular (b) paralela.

II.4.5 Conclusões

Em resumo, observamos difração cônica em um material não linear isotrópico e transparente.

Explicamos esse fenômeno como a difração de um feixe de laser fraco devido a uma “fenda circular não linear”, originada pela modulação espacial do índice de refração desse meio pelo feixe de laser mais intenso.

Utilizando a técnica de varredura-Z de duas cores medimos a componente do tensor de susceptibilidade não linear, não degenerada, responsável pelo efeito estudado e separamos as componentes térmica e eletrônica desta susceptibilidade. Não foi observada absorção não linear para este meio nas condições experimentais utilizadas.

A partir da medida da resposta temporal deste fenômeno, concluímos que a componente eletrônica da susceptibilidade é responsável pela principal contribuição para o efeito difrativo observado.

Modelamos numericamente o fenômeno observado usando o formalismo de difração baseado na integral de Fresnel-Kirchhoff. Os resultados teóricos reproduzem satisfatoriamente os dados experimentais obtidos.

II.5 Instabilidade de difração cônica devido à modulação de fase cruzada em meios Kerr

II.5.1 Introdução

Nas últimas décadas, diversos efeitos transversais foram observados e descritos teoricamente em configurações diversas e sua origem descrita por diversos termos da polarização não linear, como apresentamos na seção II.3. Vimos na seção II.4 que um feixe óptico intenso pode alterar o índice de refração de um meio não linear de tal forma que um segundo feixe, ao sentir esta mudança, tem seu perfil espacial modificado. Naquele caso, a configuração co-propagante dos feixes envolvidos nos permitiu identificar diretamente qual o termo da polarização não linear de terceira ordem que contribuía para a difração cônica observada.

Nesta seção, reportamos a observação e a descrição teórica da instabilidade de difração cônica por dois feixes em um meio Kerr. Este novo efeito não linear apresenta características bastante distintas dos efeitos transversais descritos na literatura e se diferencia do efeito descrito na seção II.4 por diversos fatores, entre eles a configuração geométrica dos feixes envolvidos no experimento, a natureza dos termos da polarização não linear de terceira ordem que descreve o efeito e o perfil espacial observado, conforme iremos detalhar no decorrer desta seção.

II.5.2 Experimento

O aparato experimental utilizado está representado esquematicamente na figura II.5.1. Utilizamos como meio não linear o dissulfeto de carbono (CS_2) ou o dimetil sulfóxido (DMSO), contidos em uma cubeta de quartzo com 1,0 cm de espessura. A partir do segundo harmônico de um laser de Nd:YAG, Q-switched, que produzia pulsos de 6,4 ns e 500 kW de potência de pico, com taxa de repetição de 5 Hz excitávamos dois lasers de corante sintonizáveis, que operavam na faixa de 560-610 nm e largura espectral menor que $0,1 \text{ cm}^{-1}$. Os feixes incidentes 1 e 2 eram obtidos a partir destes dois lasers, ou do próprio laser de Nd:YAG, o que nos permitia trabalhar numa larga faixa de comprimentos de onda. Estes lasers possuíam polarização linear, e com o uso de placas de meia onda e polarizadores controlávamos a polarização relativa entre os feixes incidentes (paralela ou perpendicular) e as suas intensidades. Conforme descrito nesta figura, estes feixes de laser intensos, focalizados por uma lente de 25 cm de distância focal, interceptam-

se no meio não linear formando um ângulo θ entre si, que era ajustável dentro do intervalo de $0^\circ - 8^\circ$.

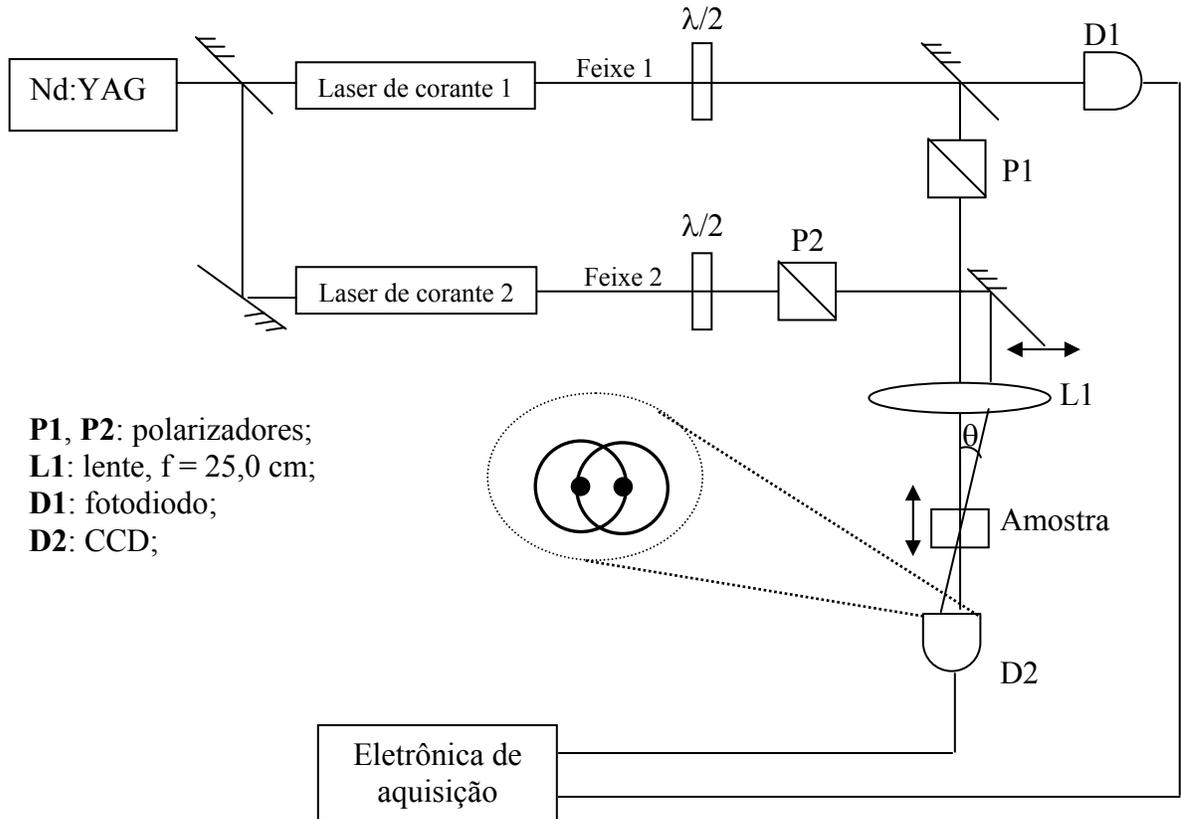


Figura II.5.1 – Aparato experimental

A luz ao emergir deste meio é emitida formando cones que são centrados em cada um dos feixes incidentes e cuja extensão angular é duas vezes maior que o ângulo θ . Este perfil espacial emitido foi registrado utilizando-se uma máquina fotográfica e uma câmera CCD. Desta forma foi possível analisar a distribuição espacial de intensidade da difração cônica. Com o auxílio de um polarizador analisador foi possível determinar qual a direção de polarização da difração cônica gerada.

Para compreendermos o efeito observado, foram realizados quatro experimentos complementares: medida da dependência da intensidade da emissão cônica em função da potência dos feixes incidentes, medida do espectro de emissão da difração cônica, medida do crescimento da emissão com a inserção de um feixe semente, investigação da contribuição Raman para o processo.

(i) Dependência da intensidade de emissão cônica em função da potência dos feixes incidentes

Realizamos este experimento para duas configurações de detecção. Na primeira, bloqueamos os feixes incidentes, com o auxílio de filtros espaciais, permitindo que apenas a luz emitida pela difração cônica fosse coletada por um sistema formado por uma lente e um fotodetector, conforme representado na figura I.5.2(a). Desta forma, podíamos medir praticamente a intensidade de todo o anel gerado variando a potência dos feixes incidentes. Na segunda configuração, coletamos apenas uma pequena fração da luz emitida, selecionada espacialmente com o uso de fendas. Escolhemos estas regiões em pontos distantes do eixo horizontal formado pelos feixes incidentes, conforme mostra a figura I.5.2(b).

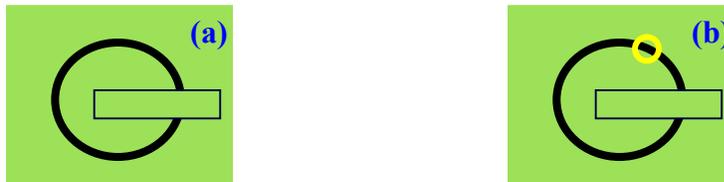


Figura II.5.2 – Configurações utilizadas para selecionar espacialmente uma porção do anel emitido. (a) Apenas os feixes incidentes bloqueados (círculos azul e vermelho). (b) Uma íris selecionava uma região do anel (círculo amarelo) a ser medida.

(ii) Medida do espectro da difração cônica

A partir deste experimento, pudemos determinar quais os comprimentos de onda da emissão cônica observado. Parte da luz emitida é coletada e analisada espectralmente por um espectrômetro, com resolução melhor que $0,1 \text{ cm}^{-1}$.

(iii) Medida do crescimento da intensidade de emissão devido à inserção de um feixe semente

Neste experimento, tentamos identificar qual a influência para a energia do anel gerado devido a introdução de um terceiro feixe de luz que se propaga paralelo à superfície do cone de luz emitido. A figura II.5.3 representa esquematicamente este experimento. Inicialmente, dois feixes de luz incidem na amostra, com polarização relativa perpendicular entre si. O feixe B é muito mais intenso que o feixe P. A distribuição de energia do anel gerado em torno do feixe 1 tem sua direção de polarização analisada por um polarizador e é coletada pela câmera CCD. Em um segundo momento, inserimos uma pequena parcela do feixe B na amostra (feixe semente, S),

interceptando os dois feixes originais, e se propagando paralelamente à superfície do cone de luz gerado em torno do feixe B. A intensidade do feixe S é tão fraca que nenhuma difração cônica ocorre quando este feixe está presente. A distribuição de energia do cone de luz é novamente coletada pela câmera e comparada com a medida realizada sem o feixe semente. Desta forma, podemos verificar se o terceiro feixe de luz contribui para um aumento na intensidade de difração cônica gerada.

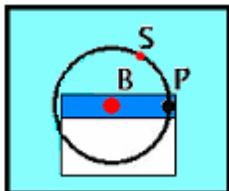


Figura II.5.3 – Geometria para a medida de intensidade do anel com a inserção de um feixe semente. O retângulo branco delimita a região de coleção utilizada. O retângulo azul escuro representa a parte bloqueada pelos filtros espaciais.

(iv) Investigação da contribuição do modo Raman.

É conhecido na literatura que o CS_2 tem um modo vibracional (Raman ativo) com $\omega_R = 655 \text{ cm}^{-1}$ apresentando alta seção de choque Raman. A contribuição deste modo em outros processos não lineares está bem caracterizada [43, 44]. Realizamos um experimento onde medimos a intensidade da emissão cônica em função da dessintonia na frequência Raman $[(\omega - \omega') - \omega_R]$, onde ω e ω' são as frequências angulares dos feixes forte e fraco, respectivamente.

II.5.3 Resultados

A figura II.5.4 apresenta os padrões espaciais observados na região do campo distante. Os dois pontos brilhantes correspondem à transmissão direta dos feixes incidentes, em 587 nm e 564 nm, e os anéis são devidos a efeitos cruzados envolvendo os dois lasers.



Figura II.5.4 – Difração cônica observada em um anteparo posicionado a 30 cm da amostra. Os feixes incidentes possuem diferentes frequências e potências aproximadamente iguais a 30 kW.

Quando um dos lasers é bloqueado, nenhum anel é observado. A difração cônica do feixe em 587 nm é observada em torno do feixe em 564 nm e vice-versa. Quando o feixe em 587 nm (564 nm) era forte e o feixe em 564nm (587 nm) fraco, o anel em torno do feixe em 587 nm (564 nm) permanecia enquanto o outro anel desaparecia, conforme mostra a figura II.5.5.



Figura II.5.5 - Difração cônica observada em um anteparo posicionado a 30 cm da amostra. A potência do feixe em 583 nm é igual a 30 kW enquanto que a do feixe em 546 nm é < 2kW.

Se os comprimentos de onda eram alterados dentro do intervalo de valores indicados na seção II.5.3, ocorria um efeito similar. Difração cônica foi observada para valores de θ entre 2° e 8° . Nenhuma difração cônica foi detectada quando os feixes incidentes eram co-lineares. Da mesma forma, nenhum anel foi observado em torno do feixe fraco quando sua potência era menor que 2 kW. Quando os dois feixes incidentes têm polarizações paralelas, a difração cônica tem a mesma polarização dos feixes. Contudo, se as polarizações dos feixes incidentes são perpendiculares, a polarização de cada cone de luz é igual à polarização do feixe com direção de propagação paralela a superfície do cone. Quando mais do que dois feixes fortes incidiam na amostra, mais do que dois anéis foram observados porque cada par de feixes gera dois anéis. Esse efeito foi observado em CS_2 e DMSO. Todavia, com DMSO, utilizamos feixes com potências tipicamente uma ordem de grandeza maior do que foi necessário usar com CS_2 .

A figura II.5.6 apresenta o perfil do sinal, acumulado em quatro pulsos de laser, registrado usando a câmera CCD. Observe que a intensidade do anel não é uniforme ao longo de seu perímetro.

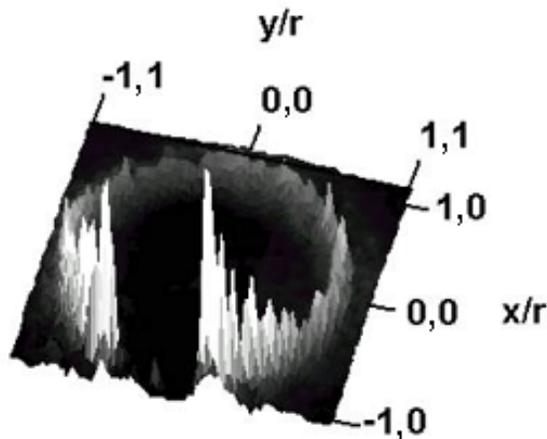


Figura II.5.6 – Perfil de intensidade registrado com uma câmera digital (acumulação de 4 pulsos de laser). Os feixes incidentes, localizados em torno dos pontos $(x/r; y/r)$ iguais a $(0; 0)$ e $(-1,0; 0)$, foram bloqueados, ver figura II.5.2(a), para evitar a saturação da câmera.

Ao analisarmos este perfil de energia para pulsos de laser distintos, observamos que a luz emitida apresentava estruturas aleatórias em sua distribuição de energia, como podemos observar na figura II.5.7.

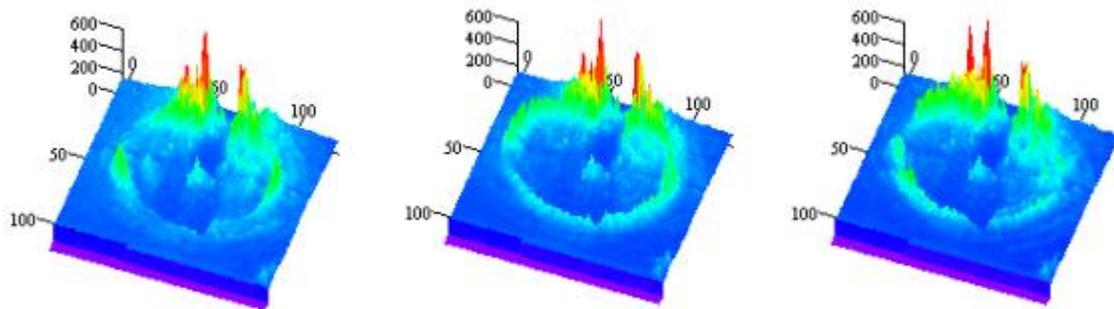


Figura II.5.7 – Perfil de intensidade para pulsos de laser consecutivos

A dependência da intensidade da difração cônica com as potências dos feixes incidentes é ilustrada nas figuras II.5.8 e II.5.9. Para a configuração em que toda a luz difratada é coletada, ver figura II.5.2(a), observamos que a intensidade do anel apresenta uma dependência aproximadamente quadrática com a potência do feixe forte e linear com a do feixe fraco.

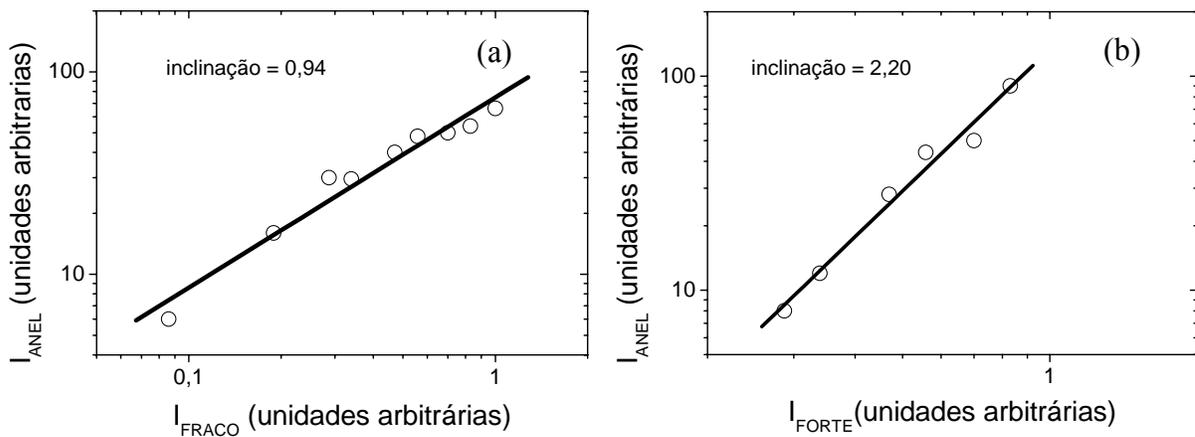


Figura II.5.8 – Comportamento da intensidade do anel em função da intensidade (a) do feixe fraco e (b) do feixe forte, usando a configuração descrita na figura II.5.2(a).

Contudo, para a segunda configuração analisada, descrita na figura II.5.2(b), o comportamento da intensidade da luz difratada foi diferente, apresentando dependências iguais a 3,7 e 2,4 com os feixes forte e fraco respectivamente.

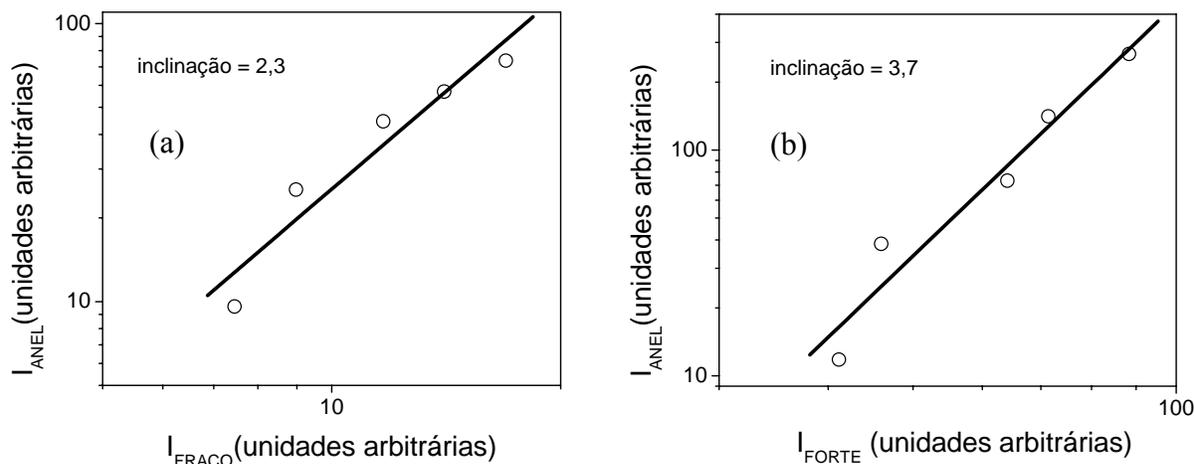


Figura II.5.9 – Comportamento da intensidade do anel em função da intensidade (a) do feixe fraco e (b) do feixe forte, usando a configuração descrita na figura II.5.2(b).

Ao medirmos o espectro da luz difratada e compararmos com o dos lasers utilizados em nosso experimento, observamos que o comprimento de onda da emissão cônica é igual ao do feixe de luz que se propaga na direção paralela à superfície do cone de luz analisado.

Ao adicionarmos um feixe semente, com as mesmas características de polarização e comprimento de onda do feixe forte, observamos que um pequeno aumento na intensidade do anel formado em torno do feixe forte. A figura II.5.10 apresenta o resultado da diferença entre energia do perfil espacial do anel formado quando o feixe semente estava presente I_2 e a energia do anel na ausência deste I_1 . Este resultado indica que a luz espalhada do campo forte na direção paralela a superfície do anel está sendo amplificada, sugerindo que esta amplificação pode ser a origem do fenômeno observado.

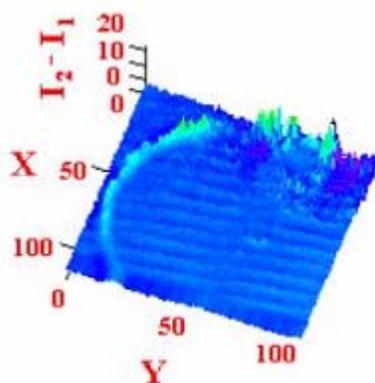


Figura II.5.10 – Perfil da diferença de intensidade entre o anel gerado na presença do feixe semente (I_2) e o anel gerado quando o feixe semente estava ausente (I_1). A região de aquisição está descrita na figura II.5.3.

Ao realizarmos a investigação sobre a provável contribuição do modo Raman do CS_2 mencionado, não observamos aumento do sinal de difração cônica na ressonância, ou seja, quando $\omega - \omega' = \omega_R$. Investigamos também o sinal produzido pelo efeito Raman estimulado induzido pelo feixe forte, na ausência do feixe fraco. Esta emissão não foi observada ao longo de direções formando ângulos maiores que 3° em relação à direção de propagação do feixe forte. Os resultados indicam que a contribuição Raman para difração cônica é desprezível. Além disso, como nenhuma ressonância de um fóton ocorre, concluímos que o fenômeno observado em um experimento de duas cores pode ser entendido da mesma maneira que o experimento com dois feixes incidentes degenerados em frequência.

II.5.4 Modelo teórico e discussão

Analisando-se cuidadosamente os resultados experimentais obtidos, nota-se que o formalismo de Fresnel-Kirchhoff, usado para explicar o efeito descrito na seção II.4, não se aplica para o presente caso. Na verdade, o padrão gerado por um feixe atravessando uma fenda circular é um anel centrado em torno da direção de propagação deste feixe, que é claramente diferente do efeito observado. No presente caso, nenhum anel foi observado com estas características, nem mesmo para $\theta = 0$.

Na seção II.3, uma série de experimentos foram comentados. Em particular, nos trabalhos

envolvendo excitação ressonante, com feixes contra-propagantes, em vapor de Na [31] e KNbO_3 [33], a observação de anéis foi explicada devido a uma instabilidade espacial que origina seis feixes propagantes na superfície de um cone centrado em torno do feixe mais intenso. O padrão hexagonal regular formado foi devido à amplificação do ruído em direções particulares para o casamento de fase de um processo mistura de quatro ondas. A formação de anéis foi atribuída à ausência de um mecanismo de quebra de simetria que estabilizaria o hexágono em uma posição preferencial.

Em nosso caso, os feixes incidentes estão longe de ressonância de um fóton mas a não linearidade Kerr é suficientemente grande para permitir a mistura entre os feixes incidentes e o ruído devido ao espalhamento Rayleigh. Na figura II.5.11, consideramos que a luz espalhada do feixe incidente mais forte 1 (campo elétrico E_1) pode interagir com os feixes 1 e 2 (campo elétrico E_2) e devido a processos de mistura de quatro ondas sua intensidade pode ser amplificada ou atenuada ao longo de certas direções. Para esclarecer essa possibilidade, considere o processo paramétrico associado com a aniquilação de um fóton de E_1 e um outro fóton de E_2 , e a emissão de dois outros fótons, correspondendo a E_3 e E_4 . Similarmente, a aniquilação de fótons de E_1 e E_7 gera fótons ao longo dos feixes E_5 e E_6 . Esse tipo de processo também ocorre para outras combinações de feixes fracos (ruído) e incidentes, em um mecanismo de realimentação contribuindo para a geração de um hexágono regular. Como o processo de espalhamento é aleatório, o hexágono é instável e isso explicaria a fragmentação dos anéis algumas vezes observadas para potências baixas dos feixes incidentes. A intensidade ao longo do perímetro dos anéis se torna mais estável para potências incidentes mais altas, contudo um hexágono estacionário não foi observado nos experimentos. Os processos de mistura de onda considerados possuem casamento de fase parcial porque ocorre a conservação de momento apenas na direção transversal.

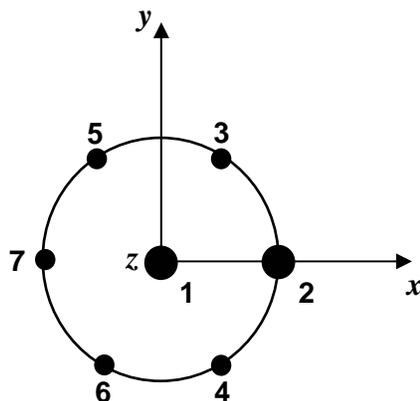


Figura II.5.11 – Geometria hexagonal dos feixes interagentes.

Para uma descrição quantitativa do fenômeno, consideramos que os feixes incidentes possuem direções de polarização e frequências iguais. Para um meio tipo Kerr, a polarização não linear na frequência ω é dada por $P^{NL} = 3\chi^{(3)}|E|^2 E$, onde E é o campo elétrico expresso como $\sum A_j(r)\exp[i(k_j r - \omega t)]$. Supomos que as amplitudes $A_j(r)$ variam lentamente no espaço.

Considerando que o campo total é a soma dos campos de entrada, $E_P = E_1 + E_2$, e os campos fracos (ruído), E_w , a polarização não linear é expressa por

$$P^{NL} = 3\chi^{(3)}|E_P|^2 E_P + 6\chi^{(3)}|E_P|^2 E_w + 3\chi^{(3)}E_P^2 E_w^* + 6\chi^{(3)}|E_w|^2 E_P + 3\chi^{(3)}|E_w|^2 E_w. \quad (\text{II.5.1})$$

O termo correspondente a $3\chi^{(3)}E_w^2 E_P$ não está sendo considerado no modelo por não contribuir para a formação do hexágono descrito na figura II.5.11.

Na Eq. (II.5.1) o primeiro termo do lado direito da igualdade representa a auto-interação e a interação mútua das ondas incidentes; os próximos três termos correspondem ao acoplamento entre os campos fracos e incidentes, e o último termo representa a acoplamento entre os campos fracos. Como vimos na seção II.5.3, a amplificação da luz espalhada do campo mais intenso pode ser a origem da emissão cônica observada, desta forma supomos que os campos de ruído E_w são originados a partir do espalhamento Rayleigh do feixe forte E_1 . Na equação (II.5.1), termos de emissão excitada por dois feixes (“Two-beam emission” – TBE, $6\chi^{(3)}A_1 A_2 A_j^*$), difração de Bragg não linear (DB, $6\chi^{(3)}A_1 A_2^* A_w$) e instabilidade modulacional (IM, $3A_i^2 A_w^*$) estão sendo consideradas. Note que o quarto e o quinto termo na eq. (II.5.1) não foram considerados na ref.[16, 17] e por isso este efeito não foi previsto por aqueles autores.

As amplitudes dos campos correspondendo a $j=1-7$ no padrão transversal do campo distante são calculadas ao se resolver um sistema de equações diferenciais acopladas derivadas da equação de onda (II.3.30), que no sistema gaussiano será dada por [34]

$$\frac{dA_j}{dz} = i2\pi k_j P_j. \quad (\text{II.5.2})$$

A influência dos campos de ruído nas amplitudes de E_1 e E_2 é desprezível, e supondo que não há redução na intensidade dos feixes fortes, resolvemos analiticamente a eq. (II.5.2) e obtemos que

$$A_j(z) = A_j(0) \exp\left\{i\beta\left(|A_j|^2 + 2|A_m|^2\right)z\right\}, \quad (\text{II.5.3})$$

onde $\beta = 6\pi k\chi^{(3)}$, $k = 2\pi/\lambda$ e $j, m = 1, 2$, com $j \neq m$. Para resolver o sistema de equações acopladas

obtido a partir da Eq. (II.5.2), supomos que as componentes transversais dos vetores de onda dos campos fracos são simétricas com respeito ao eixo z. Desta forma $k_{3x} = k_{4x} = -k_{5x} = -k_{6x}$, $k_{7x} = -k_{2x}$, $k_{3y} = k_{5y} = -k_{4y} = -k_{6y} = k_y$ e $k_{7y} = 0$. As componentes longitudinais são $k_{3z} = k_{4z} = k_{5z} = k_{6z} = k_z$, onde $k_z = (k^2 - k_x^2 - k_y^2)^{1/2}$, e $k_{7z} = k_{2z}$. Como os vetores de onda dos feixes incidentes são $\mathbf{k}_1 = k \hat{\mathbf{a}}_z$ e $\mathbf{k}_2 = k \sin\theta \hat{\mathbf{a}}_x + k \cos\theta \hat{\mathbf{a}}_z$, obtemos um sistema de cinco equações diferenciais acopladas para A_j ($j = 3-7$) dado por

$$\begin{aligned} \frac{dA_3}{dz} = & i\beta \left\{ 2 \left[|A_1|^2 + |A_2|^2 \right] A_3 + A_1 \left[A_2 A_4^* \exp(i\Delta k_1 z) + A_5 A_7^* \exp(i\Delta k_2 z) \right] + \right. \\ & \left. A_1^* A_2 A_5 \exp(-i\Delta k_2 z) + A_6^* \left[A_4 A_5 + A_2 A_7 \exp(i\Delta k_3 z) + \frac{1}{2} A_1^2 \exp(i\Delta k_4 z) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (\text{II.5.4a})$$

$$\begin{aligned} \frac{dA_4}{dz} = & i\beta \left\{ 2 \left[|A_1|^2 + |A_2|^2 \right] A_4 + A_1 \left[A_2 A_3^* \exp(i\Delta k_1 z) + A_6 A_7^* \exp(i\Delta k_2 z) \right] + \right. \\ & \left. A_1^* A_2 A_6 \exp(-i\Delta k_2 z) + A_5^* \left[A_3 A_6 + A_2 A_7 \exp(i\Delta k_3 z) + \frac{1}{2} A_1^2 \exp(i\Delta k_4 z) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (\text{II.5.4b})$$

$$\begin{aligned} \frac{dA_5}{dz} = & i\beta \left\{ 2 \left[|A_1|^2 + |A_2|^2 \right] A_5 + A_1 \left[A_7 A_6^* \exp(i\Delta k_1 z) + A_3 A_2^* \exp(i\Delta k_2 z) \right] + \right. \\ & \left. A_1^* A_3 A_7 \exp(-i\Delta k_2 z) + A_4^* \left[A_3 A_6 + A_2 A_7 \exp(i\Delta k_3 z) + \frac{1}{2} A_1^2 \exp(i\Delta k_4 z) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (\text{II.5.4c})$$

$$\begin{aligned} \frac{dA_6}{dz} = & i\beta \left\{ 2 \left[|A_1|^2 + |A_2|^2 \right] A_6 + A_1 \left[A_7 A_5^* \exp(i\Delta k_1 z) + A_4 A_2^* \exp(i\Delta k_2 z) \right] + \right. \\ & \left. A_1^* A_4 A_7 \exp(-i\Delta k_2 z) + A_3^* \left[A_4 A_5 + A_2 A_7 \exp(i\Delta k_3 z) + \frac{1}{2} A_1^2 \exp(i\Delta k_4 z) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (\text{II.5.4d})$$

$$\begin{aligned} \frac{dA_7}{dz} = & i\beta \left\{ 2 \left[|A_1|^2 + |A_2|^2 \right] A_6 + A_1 \left(A_5 A_3^* + A_6 A_4^* \right) \exp(i\Delta k_2 z) + A_1^* A_5 A_6 \exp(-i\Delta k_1 z) + \right. \\ & \left. A_2^* \left[\left(A_3 A_6 + A_4 A_5 \right) \exp(-i\Delta k_3 z) + \frac{1}{2} A_1^2 \exp(i2\Delta k_2 z) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (\text{II.5.4e})$$

Os termos de desacordo de fase dependem de θ , k e k_z , e são dados por

$$\Delta k_1 = k(1 + \cos \theta) - 2k_z, \quad (\text{II.5.5a})$$

$$\Delta k_2 = k(1 - \cos \theta), \quad (\text{II.5.5b})$$

$$\Delta k_3 = 2(k \cos \theta - k_z), \quad (\text{II.5.5c})$$

$$\Delta k_4 = 2(k - k_z). \quad (\text{II.5.5d})$$

Resolvemos o sistema de equações numericamente usando o aplicativo MATHEMATICA. No algoritmo que desenvolvemos, calculamos A_j variando os valores de k_x e k_y e considerando como ruído inicial a luz espalhada elasticamente do campo forte, modelado matematicamente como uma pequena fração do valor de A_l . Esse procedimento é equivalente à busca por uma região onde o ganho dos campos ópticos é máximo. Os resultados obtidos indicam que existe uma região onde a amplificação do ruído é máxima, como ilustrado na figura II.5.12, que está em bom acordo com as observações experimentais. A influência dos efeitos TBE, IM e DB foi investigada e suas contribuições são essenciais para os resultados. Os termos de IM contribuem para aumentar a intensidade da difração cônica, gerada por DB e TBE, em até 4 ordens de grandeza. Quando as polarizações dos feixes incidentes são perpendiculares, um termo não diagonal de $\chi^{(3)}$ deve ser considerado na eq. (II.5.1), porém os resultados são qualitativamente análogos aos obtidos na discussão acima.

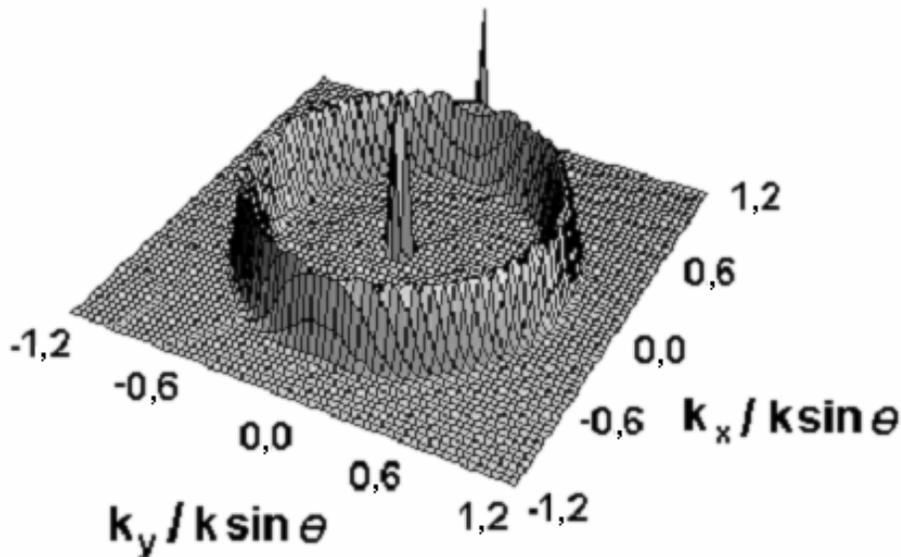


Figura II.5.12 – Perfil de intensidade calculado supondo processos de mistura de quatro ondas envolvendo luz devido ao espalhamento Rayleigh dos feixes incidentes mais intenso.

Investigamos, também, o comportamento da intensidade do anel, calculada pelo modelo, com relação a intensidade dos campos incidentes e comparamos com os resultados experimentais. Podemos observar na figura II.5.13 que a intensidade total do anel apresenta uma dependência quase quadrática (linear) com a intensidade do campo forte (fraco). Esse fato indica que processos envolvendo dois fótons do feixe 1 e um fóton do feixe 2 são dominantes. Esse resultado é influenciado fortemente pelos processos de mistura de quatro ondas para frente no plano dos dois feixes incidentes.

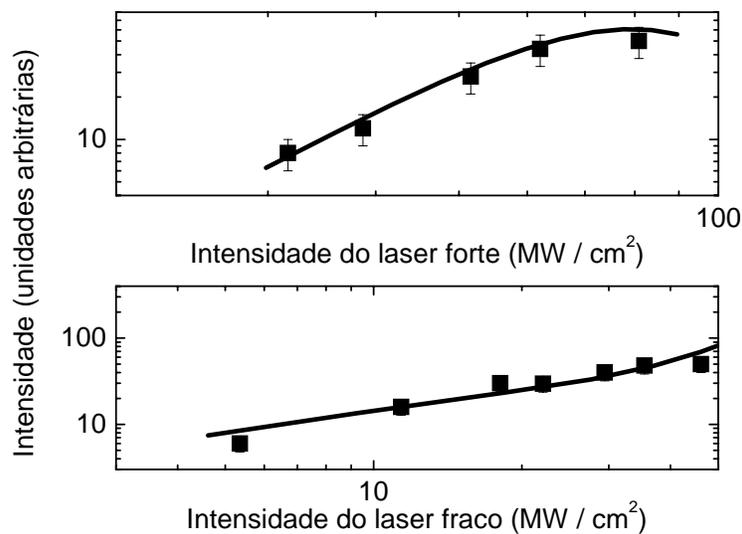


Figura II.5.13 – Intensidade total da difração cônica, geometria da figura I.5.2(a), em função da intensidade dos lasers forte e fraco, resultados teóricos (linhas) e experimentais (quadrados).

Contudo, para regiões distantes das direções de E_2 e E_7 , essas dependências são diferentes devido às contribuições de processos de mistura de ondas envolvendo os campos fracos, como mostrado na figura II.5.14. Note o bom acordo entre os resultados experimentais e teóricos obtidos nos dois casos.

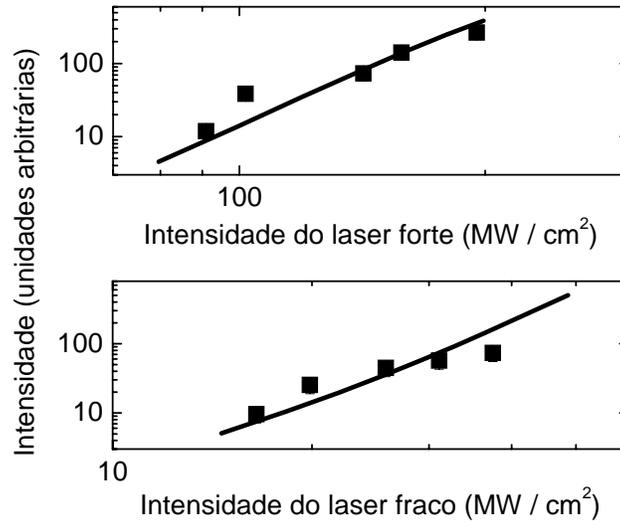


Figura II.5.14 – Intensidade parcial da difração cônica, geometria da figura I.5.2(b), em função da intensidade dos lasers forte e fraco, resultados teóricos (linhas) e experimentais (quadrados).

Um outro aspecto foi estudado para se verificar se ocorre uma efetiva contribuição de TBE e DB para o efeito observado. Sabendo que a eficiência de difração é proporcional ao quadrado do comprimento de interação (λ), e que λ depende do ângulo de interseção entre os feixes interagentes (α), podemos afirmar que menores ângulos de interseção correspondem a maiores comprimentos de interação. Desta forma, os ângulos de interseção são diferentes para diferentes direções na superfície do cone de luz, e com isso a distribuição de intensidade ao longo do anel não é uniforme. A partir da figura II.5.15(a) podemos escrever que λ é inversamente proporcional a α , para ângulos pequenos. A figura I.5.15(b) nos permite concluir que a distância mínima entre um feixe do anel e o feixe fraco é $a^2 = 2 r^2 (1 - \cos\varphi)$. Portanto a intensidade de luz emitida em função da coordenada x do ponto de observação é dada por

$$Intensidade \sim \frac{1}{\alpha^2} = \frac{1}{1 - \cos\varphi} = \frac{1}{1 + \frac{x}{r}}. \quad (II.5.6)$$

Como veremos adiante a Eq. (II.5.6) está em bom acordo com o resultado experimental para a distribuição espacial de energia da difração cônica.

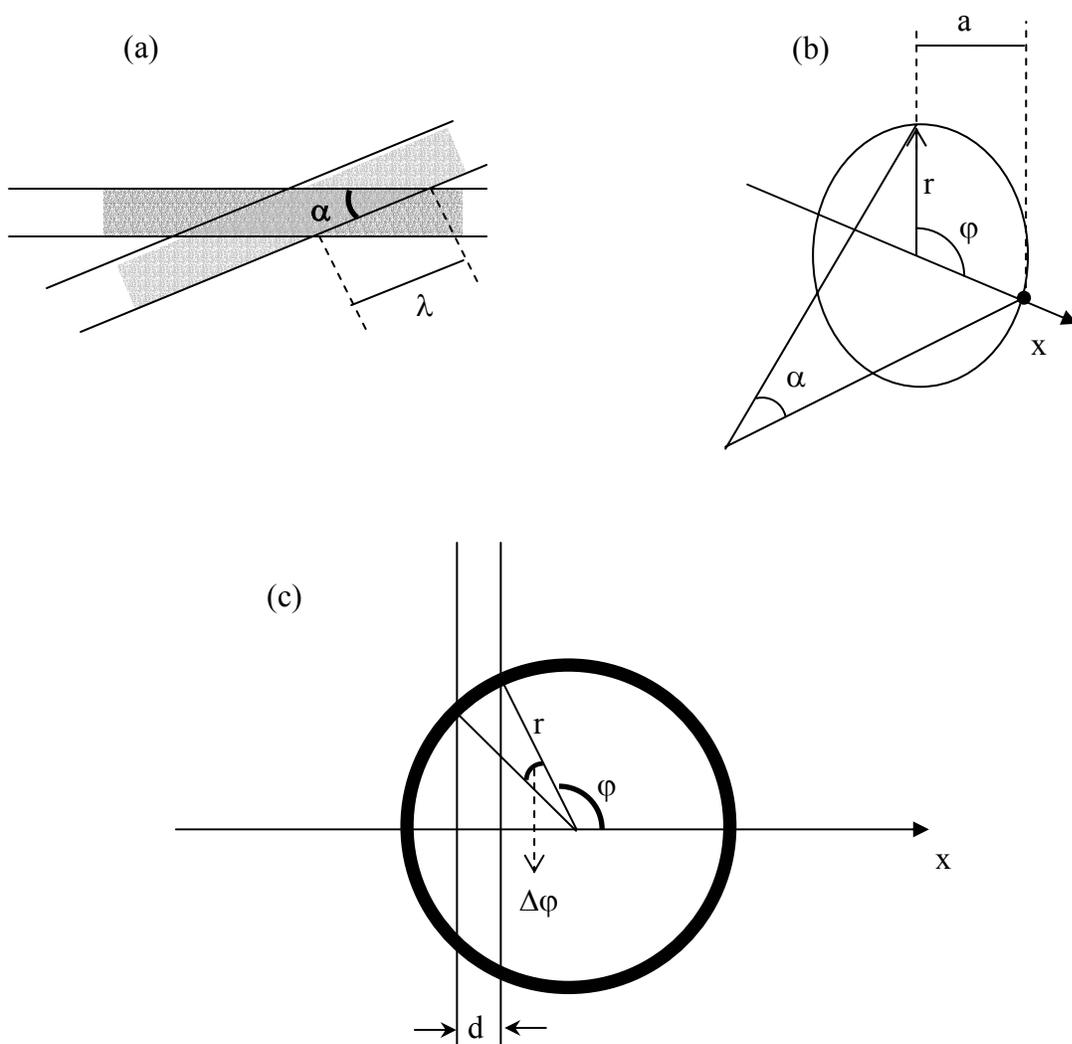


Figura II.5.15 – Geometria de análise para o cálculo da assimetria na difração cônica observada. Representamos o comprimento de interação entre o feixe difratado e o feixe fraco (a), sua dependência angular no plano de observação (b) e a influência do detector que possui uma região finita de aquisição (c).

Considerando que o detector utilizado para registrar esse perfil de energia possui uma região finita para a coleção desse sinal, ou seja, para uma determinada coordenada x , estamos coletando a intensidade de luz integrada nessa área delimitada pela resolução espacial deste detector. Faz-se então necessário alterarmos a expressão para a intensidade coletada, levando-se em conta a área de coleção para cada coordenada x . A partir da figura II.5.15(c), observamos que esta área é proporcional à resolução ao longo do eixo x da câmera (d) e intervalo angular que esta área delimita sobre o anel ($\Delta\phi$). Como apenas $\Delta\phi$ varia ao longo do eixo x , podemos afirmar que

a intensidade de luz coletada em função de x , $S(x)$, será dada pela expressão

$$S(x) = \frac{1}{1 + \frac{x}{r}} \Delta\varphi, \quad (\text{II.5.7})$$

onde a variação angular é dada por

$$\Delta\varphi = \frac{1}{0.5|\cos\varphi| + |\sin\varphi|} = \frac{1}{0.5\frac{|x|}{r} + \frac{\sqrt{r^2 - x^2}}{r}}. \quad (\text{II.5.8})$$

Usando a expressão (II.5.7), pudemos reproduzir o resultado experimental satisfatoriamente. Este fato comprova que os efeitos de TBE e DB são responsáveis pela emissão cônica observada. A comparação entre os resultados teórico e experimental, para o perfil de intensidade do cone de luz, está apresentado na figura II.5.16.

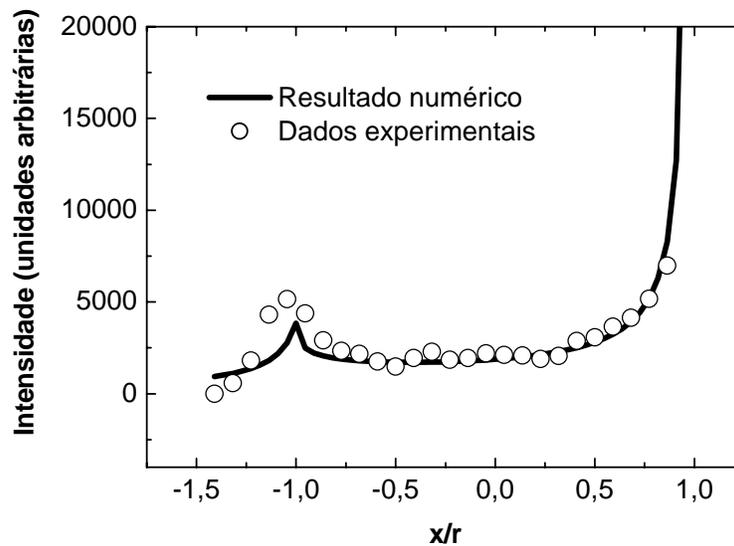


Figura II.5.16 – Intensidade do sinal de difração cônica em função da coordenada transversal x . A linha sólida é o resultado teórico considerando a dependência da DB não linear e TBE com o comprimento de interação, os círculos correspondem aos valores obtidos no experimento.

II.5.5 Conclusões

Observamos um novo fenômeno de difração cônica que ocorre quando dois feixes de laser, com frequências iguais ou diferentes, interceptam-se em um meio Kerr.

Caracterizamos este efeito analisando as propriedades de polarização e frequência da emissão e sua dependência com a potência dos feixes incidentes, identificando quais processos não lineares contribuem para o surgimento do efeito.

Investigamos a existência de contribuição de emissão Raman para o efeito e concluímos que não há participação de nenhum modo ressonante, nem de emissão Raman estimulada para o fenômeno observado.

Constatamos que um aumento do ruído proveniente do espalhamento do feixe mais intenso aumentava a intensidade do anel observado, indicando que um processo de amplificação deste ruído é a origem da difração cônica observada.

Desenvolvemos um modelo baseado na amplificação do ruído proveniente do espalhamento Rayleigh do feixe mais intenso devido a um mecanismo de re-alimentação que envolve contribuições de termos devido a “two-beam emission”, difração de Bragg não linear e instabilidade modulacional, com um casamento de fase parcial determinado pela simetria. Este modelo explicou satisfatoriamente os resultados experimentais obtidos.

II.6 Conclusões

Observamos e explicamos dois efeitos não lineares transversais em líquidos orgânicos transparentes.

Na seção I.4 - a difração cônica induzida por laser, devido a modulação de fase cruzada em um meio transparente, foi explicada como um efeito de uma “fenda não linear” circular, formada pelo feixe mais intenso, sobre um segundo feixe. Modelamos matematicamente este efeito a partir da integral de difração de Fresnel-Kirchhoff. As susceptibilidades não lineares responsáveis pelo efeito foram medidas usando a técnica de Varredura-Z de duas cores. A contribuição essencial para este efeito é de origem eletrônica.

Na seção I.5 – foi discutida a instabilidade de difração cônica devido à modulação de fase cruzada em meios Kerr. Este efeito pode ser entendido considerando a amplificação de ruído, oriundo do espalhamento Rayleigh do feixe mais intenso. Neste caso processos de “two-beam emission”, difração de Bragg não linear e instabilidade modulacional, com casamento de fase determinado pela simetria, atuam conjuntamente num mecanismo de re-alimentação gerando o padrão espacial observado. O modelo teórico apresentado considera contribuições de terceira ordem envolvendo os feixes incidentes e luz espalhada.

II.7 – Referências

- [1] M. V. Klein, T. E. Furtak; “Optics” (John Wiley & Sons, New York, 1986).
- [2] R. W. Boyd; “Nonlinear Optics” (Elsevier Science, Orlando, 2003).
- [3] J. Opt. Soc. Am. B **7** (1990) – Special issue on transverse effects in nonlinear optics.
- [4] Y. R. Shen; “Self-focusing: Experimental”, Prog. Quant. Electron. **4**, 1 (1975).
- [5] J. H. Marburger; “Self-focusing: Theory”, Prog. Quant. Electron. **4**, 35 (1975).
- [6] S. Tzortzakis, L. Bergé, A. Couairon, M. Franco, B. Prade, A. Mysyrowicz; “Breakup and Fusion of Self-Guided Femtosecond Light Pulses in Air”, Phys. Rev. Lett. **86**, 5470 (2001).
- [7] S. Shwartz, M. Segev, U. El-Hanany; “Self-deflection and all-optical beam steering in CdZnTe”, Opt. Lett. **29**, 760 (2004).
- [8] G. I. Stegeman, M. Segev; “Self-trapping of optical beams: spatial solitons”, Phys. Today **51**, 42 (1998).
- [9] L. Bergé; “Wave collapse in physics: principles and applications in light and plasma waves”, Phys. Rep. **303**, 259 (1998).
- [10] K. D. Moll, A. L. Gaeta, G. Fibich; “Self-Similar Optical Wave Collapse: Observation of the Townes Profile”, Phys. Rev. Lett. **90**, 203902 (2003).
- [11] D. J. Harter, P. Narum, M. G. Raymer, R. W. Boyd; “Four-Wave Parametric Amplification of Rabi Sidebands in Sodium”, Phys. Rev. Lett. **46**, 1192 (1981).

- [12] D. J. Harter, R. W. Boyd; “Four-wave mixing resonantly enhanced by ac-Stark-split levels in self-trapped filaments of light”, *Phys Rev. A* **29**, 739 (1984).
- [13] S. D. Durbin, S. M. Arakelian, Y. R. Shen; “Laser-induced diffraction rings from a nematic-liquid-crystal film”, *Opt. Lett.* **6**, 411 (1981).
- [14] W. Du, S. Liu; “Single beam self-interaction in Langmuir-Blodgett films”, *Opt. Commun.* **98**, 117 (1993).
- [15] J. Robertson, P. Milsom, J. Duignan, G. Bourhill; “Spatial redistribution of energy in a nanosecond laser pulse by an organic optical limiter”, *Opt. Lett.* **25**, 1258 (2000).
- [16] J. Robertson, A. Smith, J. Duignan, P. Milsom, G. Bourhill; “Nonlinear refractive beam shaping by an organic nonlinear absorber”, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1183 (2001).
- [17] D. Salerno, S. Minardi, J. Trull, A. Varanavicius, G. Tamosauskas, G. Valiulis, A. Dubietis, D. Caironi, S. Trillo, A. Piskarskas, P. Di Trapani; “Spatial versus Temporal Deterministic Wave Breakup of Nonlinearly Coupled Light Waves”, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 143905 (2003).
- [18] K. D. Moll, D. Homoelle, A. Gaeta, R. W. Boyd; “Conical Harmonic Generation in Isotropic Materials”, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 153901 (2002).
- [19] H. Zeng, J. Wu, X. Hu, K. Wu, E. Wu; “Colored Conical Emission by Means of Second Harmonic Generation in a Quadratic Nonlinear Medium”, *Phys. Rev. Lett.* **92** 143903 (2004).
- [20] J. F. Valley, G. Khitrova, H. M. Gibbs, J. W. Grantham, J. J. Xu; “cw Conical Emission: First Comparison and Agreement between Theory and Experiment”, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2362 (1990).

- [21] B. DeBoo, D. F. Kimball, C. H. Li, D. Budker; “Multichannel conical emission and parametric and nonparametric nonlinear optical processes in ytterbium vapor”, *J. Opt. Soc. Am. B* **18**, 639 (2001).
- [22] G. Grynberg, A. Maître, A. Petrossian; “Flowerlike Patterns Generated by Laser Beam Transmitted through a Rubidium Cell with Single Feedback Mirror”, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2379 (1994).
- [23] M. S. Bigelow, P. Zerom, R. W. Boyd; “Break up of Ring Beams Carrying Orbital Angular Momentum in Sodium Vapor”, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 083902 (2004).
- [24] G. P. Agrawal, “Induced Focusing of Optical Beams in Self-Defocusing Nonlinear Media”, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2487 (1990).
- [25] G. P. Agrawal, “Nonlinear Fiber Optics” (Academic Press, Boston, 1989).
- [26] G. P. Agrawal, “Transverse modulation instability of copropagating optical beams in nonlinear Kerr media”, *J. Opt. Soc. Am. B* **7**, 1072 (1990).
- [27] J. M. Hickmann, A. S. L. Gomes, C. B. de Araújo, “Observation of Spatial Cross-Phase Modulation Effects in a Self-Defocusing Nonlinear Medium”, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3547 (1992).
- [28] A. J. Stentz, M. Kauranen, J. J. Maki, G. P. Agrawal, and R. W. Boyd, “Induced focusing and spatial wave breaking from cross-phase modulation in a self-defocusing medium”, *Opt. Lett.* **17**, 19 (1992).
- [29] H. Ma, C. B. de Araújo, “Raman-assisted spatial cross phase modulation in carbon disulphide”, *Phys. Rev. A* **51**, 4910 (1995).
- [30] M. Y. Shverdin, D. D. Yavuz, D. R. Walker, “(2+1)-dimensional stable spatial Raman solitons”, *Phys. Rev. A* **69**, 031801 (2004).

- [31] G. Grynberg, “Mirrorless four-wave mixing oscillation in atomic vapors”, *Opt. Comm.* **66**, 321 (1988).
- [32] G. Grynberg, E. Le Bihan, P. Verkerk, P. Simoneau, J. R. R. Leite, D. Bloch, S. Le Boiteux, M. Ducloy; “Observation of instabilities due to mirrorless four-wave mixing oscillation in sodium,” *Opt. Comm.* **67**, 363 (1988).
- [33] T. Honda, “Hexagonal pattern formation due to counterpropagation in KNbO_3 ”, *Opt. Lett.* **18**, 598 (1993).
- [34] M. Kauranen, J. J. Maki, A. L. Gaeta, R. W. Boyd, “Two-beam-excited conical emission”, *Opt. Lett.* **16**, 943 (1991).
- [35] M. Kauranen, A. L. Gaeta, C. J. McKinstrie, “Transverse instabilities of two intersecting laser beams in a nonlinear Kerr medium”, *J. Opt. Soc. Am. B* **10**, 2298 (1993).
- [36] N. Goutev, A. Dreischuh, S. Balushev, S. Dinev; “2-D Asymmetric Induced Phase Modulation: Spatial and Spatio-Temporal Aspects”, *IEEE J. Quant. Elect.* **31**, 2114 (1995).
- [37] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T.-H. Wei, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland; “Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam”, *IEEE J. Quant. Elect.* **26**, 760 (1990).
- [38] H. Ma, A. S. L. Gomes, C. B. de Araújo; “Measurements of nondegenerate optical nonlinearity using a two-color single beam method”, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2666 (1991).
- [39] M. Sheik-Bahae, J. Wang, R. DeSalvo, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland; “Measurement of nondegenerate nonlinearities using a two-color Z scan”, *Opt. Lett.* **17**, 258 (1992).

[40] H. Toda, C. M. Verber; “Simple technique to reveal a slow nonlinear mechanism in z-scanlike n_2 measurement”, *Opt. Lett.* **17**, 1379 (1992).

[41] V. P. Kozich, F. E. Hernandez, A. Marcano O.; “Pulse-Induced Thermal Lensing in Kerr Media”, *Appl. Spectrosc.* **49**, 1804 (1995).

[42] V. Pilla, G. G. G. Costa, T. Catunda; “Applications of Fresnell-Kirchhoff diffraction integral in linear and nolinear: a didactic introduction”, *Proceedings of the 4th IberoAmerican Meeting on Optics and 7th Latin American Meeting on Optics, Laser and their Applications*, Edited by V. L.Brundy, S. A. Ladesma, M. C. Marconi, *Proc. SPIE* **4419**, 728 (2001).

[43] H. Lotem, R. T. Lynch Jr., “Destructive Interference of Imaginary Resonant Contributions to $\chi^{(3)}$ ”, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 334 (1976).

[44] H. Ma, A. S. L. Gomes, C. B. de Araújo, “Raman-assisted polarization beats in time-delayed four-wave mixing”, *Opt Lett.* **17**, 1052 (1992).

Capítulo III –
Efeitos térmicos em conversão ascendente
de frequências em nanocristais de BaTiO₃
dopados
com íons de Er³⁺

III.1 – Introdução

No capítulo anterior, nos concentramos em efeitos não lineares em líquidos orgânicos, em que a natureza desta não linearidade consiste na variação do índice de refração de um material com a intensidade de um campo óptico que se propaga nesse meio.

Nesta parte de nosso trabalho, estudamos uma outra classe de efeito não linear, o processo de conversão ascendente de frequências (CAF). Este fenômeno físico é definido como um processo em que um feixe óptico, de frequência ω , interage com um meio material que devido a essa interação emitirá luz com uma frequência ω' maior que a frequência do feixe original.

Esse tipo de efeito tem sido estudado intensamente nos últimos anos. Em particular, os íons dos átomos da família dos Lantanídeos, conhecidos como terras raras, possuem características especiais que os fazem excelentes sistemas para a observação deste efeito. Têm-se observado CAF quando íons de terras raras estão presentes em diversos tipos de materiais hospedeiros, como cristais [1-3], vidros [4-6], fibras ópticas [7-9] e mais recentemente em materiais nanoestruturados [10-19].

Além da motivação de pesquisa básica, este tipo de efeito tem sido bastante estudado devido ao grande número de aplicações possíveis a partir deste, como o desenvolvimento de lasers [20], mostradores coloridos [21], refrigeração óptica [22] e sensores de temperatura [23-30].

Com o avanço da tecnologia, podemos hoje fabricar estruturas cujas dimensões são menores que $1 \mu\text{m}$. Passamos a ter acesso ao mundo nanoscópico onde, devido às dimensões reduzidas, efeitos de confinamento clássico e quântico passam a ser importantes nos fenômenos observados. Por causa desse fato, espera-se que diversos fenômenos já conhecidos no mundo macroscópico e microscópico sejam alterados, graças à influência de efeitos quânticos. Além disso, diversas aplicações podem ter suas dimensões reduzidas até as dimensões deste “novo mundo”.

Neste trabalho, estudaremos a conversão ascendente de frequências em cristais dielétricos com dimensões nanométricas, dopados com íons de terra rara e analisaremos a possibilidade de sua utilização como um nanosensor de temperatura.

III.2 – Terra Rara

Os átomos de terra rara (TR) são caracterizados por possuírem, em sua configuração eletrônica, elétrons de valência da sub-camada 4f que podem participar de processos de excitação óptica. Podem ser inseridos por processos químicos ou físicos em diversos materiais hospedeiros, como vidros e cristais, e apresentam a forma trivalente como o estado mais comum de oxidação em sólidos. Os elétrons opticamente excitáveis são chamados de elétrons opticamente ativos (EOA). Estes são blindados eletrostaticamente pelas sub-camadas 5s e 5p que estão preenchidas. Devido a este efeito de blindagem, os níveis de energia dos EOA não diferem muito de um íon isolado para um íon dentro de um hospedeiro. Isto significa que as perturbações devido ao campo cristalino da rede, vibrações, entre outros efeitos do hospedeiro são muito pequenas, com deslocamentos da ordem de 1 a 500 cm^{-1} . Desta forma, para se estudar o espectro óptico destes íons necessitamos conhecer o comportamento dos EOA, e escolher um hospedeiro conveniente de acordo com a faixa de comprimento de onda da excitação utilizada, garantido que o “gap” de energia do meio escolhido seja maior do que a energia associada à fonte de excitação utilizada. Na figura III.2.1 apresentamos a distribuição característica dos níveis de energia para diversos íons TR trivalentes em um cristal de LaCl_3 .

Devido à regra de Laporte, transições que não envolvem mudança de paridade são proibidas. Isto significa que as transições de dipolo elétrico intraconfiguracionais (entre níveis f^n) são proibidas. Contudo, tais transições são permitidas quando o campo cristalino não apresenta centros de inversão local, fato este que explica o espectro de fluorescência emitido por íons TR em alguns hospedeiros. Além dessa peculiaridade, estas transições se caracterizam por apresentarem pequena força de oscilador e largura de linha estreita. Outra característica interessante é que íons TR em redes hospedeiras amorfas apresentam uma largura de linha maior do que se os mesmos estivessem em um cristal. Isto ocorre porque a largura e as formas de linha medidas reproduzem o comportamento de muitos átomos, e quando estes átomos interagem entre si e com a vizinhança resulta em um alargamento da linha medida. Em um cristal, cada íon sente praticamente a mesma perturbação devido a sua vizinhança resultando em uma largura de linha estreita, ao passo que em uma rede amorfa esta perturbação difere de íon para íon, e conseqüentemente uma maior largura de linha é observada. Outro ponto importante é que os níveis de energia da configuração $4f^n ({}^{2S+1}L_J)$ apresentam tempo de vida longo ($\mu\text{s} - \text{ms}$),

contudo existe a possibilidade de formação de aglomerados destes íons de acordo com o nível de dopagem deste TR na matriz hospedeira, e neste caso estes tempos de vida podem se tornar mais curtos.

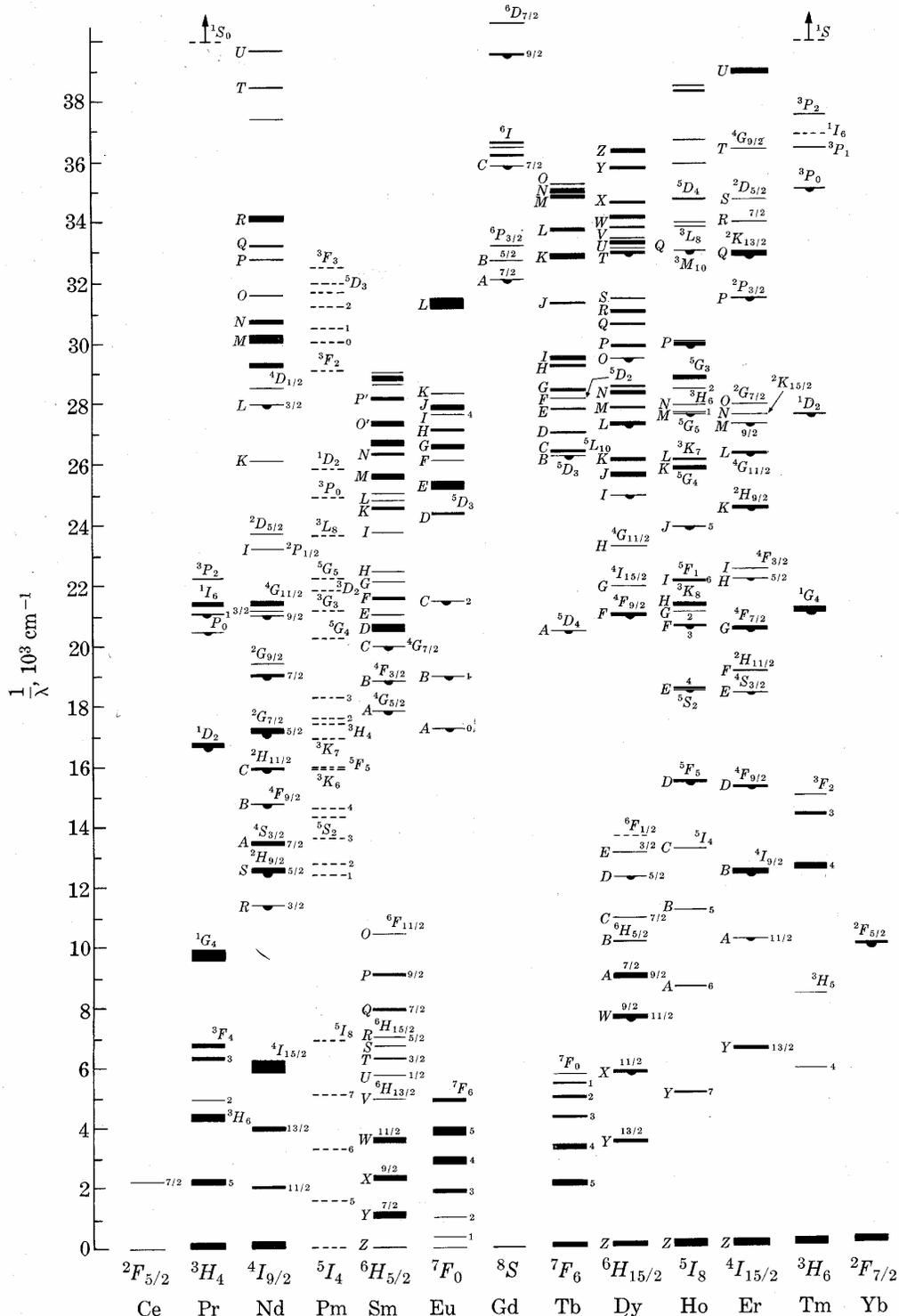


Figura III.2.1 – Distribuição dos níveis de energia dos íons trivalentes de terras raras em LaCl₃ para transições 4f-4f. [6].

Devido às propriedades comentadas acima, estes íons vêm sendo intensamente estudados ao longo dos anos. Diversas aplicações que fazem uso dos EOA destes átomos são ainda propostas, desde lasers e amplificadores para telecomunicações até sensores de diversos tipos, como veremos no decorrer deste trabalho.

III.3 – Conversão Ascendente de Frequência

Conforme dito na seção III.2, os EOA dos íons de TR são bastante estudados devido às transições eletrônicas que apresentam. Dentre os efeitos interessantes gerados por estas transições, a conversão ascendente de frequências (CAF) tem despertado o interesse de diversos grupos de pesquisa. Este processo é definido como uma transição eletrônica que produz emissão isotrópica de radiação, fluorescência, com frequência maior do que a da radiação absorvida pelo meio, proveniente da fonte de excitação óptica. A partir de mecanismos não lineares são gerados estes fótons, sendo necessário à participação de dois ou mais fótons da fonte de excitação. Existem diversos processos de excitação não linear que podem originar CAF. Iremos dividi-los em dois grupos: observados em íons isolados e em agregados de íons.

Os processos observados em íons isolados ocorrem quando a radiação óptica de excitação interage com um único íon. Enquadra-se nesta classe os processos de absorção seqüencial de fótons por estados excitados (“Excited State Absorption” - ESA) ou absorção de dois ou mais fótons sem a participação de estados intermediários. A figura III.3.1 representa graficamente o processo de ESA. Este fenômeno é descrito da seguinte forma: um íon, inicialmente em seu estado fundamental (1), absorve um fóton (energia E_1), realizando uma transição do estado (1) para o estado excitado ($2i$). Em seguida este mesmo íon absorve um segundo fóton (E_2), sendo excitado para o estado (2). Ao relaxar para o estado fundamental, este íon emite um fóton com energia maior que a de cada fóton absorvido individualmente durante o processo (CAF). Tal processo ocorre quando as energias dos fótons absorvidos estão em ressonância com as energias das transições $(1) \rightarrow (2i)$ e $(2i) \rightarrow (2)$, contudo, mesmo em casos onde não há ressonância, os fônons ópticos da rede do material hospedeiro podem participar, contribuindo para a ocorrência deste processo.

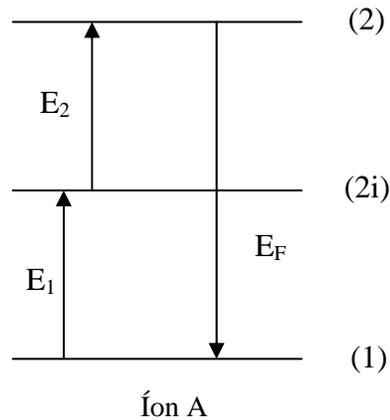


Figura III.3.1 – Absorção seqüencial de dois fótons (ESA).

Um segundo mecanismo de CAF envolvendo um único íon é o processo de absorção simultânea de dois fótons, descrito na figura III.3.2. Neste caso, dois fótons de excitação são absorvidos simultaneamente (E_1 e E_2), permitindo que o íon efetue uma transição do estado fundamental (1) para o estado excitado (2), relaxando logo após para o estado fundamental emitindo radiação com frequência maior que a dos fótons incidentes. Note que não há um nível eletrônico intermediário que favoreça a absorção dos fótons de excitação, o que significa que este tipo de transição é pouco eficiente na maioria dos casos. Caso a soma das energias dos fótons incidentes não seja ressonante com a transição (1) \rightarrow (2), esse processo pode ocorrer devido à contribuição dos fônons da rede do material hospedeiro.

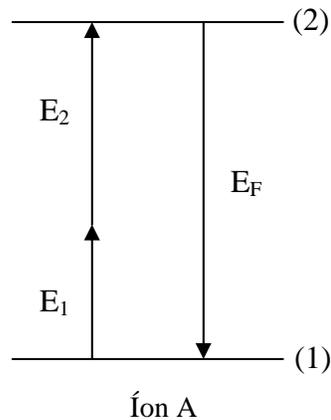


Figura III.3.2 – Absorção simultânea de dois fótons

Vários processos de CAF ocorrem quando existe uma grande concentração de íons, e originam-se aglomerados. Para materiais com baixa concentração de dopantes, os íons de terras raras são normalmente distribuídos aleatoriamente na matriz hospedeira. Porém, para concentrações mais altas, a distância entre estes íons são menores e efeitos de interação entre estes se tornam importantes. O íon dopante ao ser inserido na matriz hospedeira substitui um dos componentes originais deste material, contudo se as valências do íon e do elemento substituído forem diferentes, um desequilíbrio de cargas será criado neste material. Para tentar compensar este desequilíbrio, um processo de compensação ocorre de tal forma que favorece a concentração dos íons dopantes, aglomerados, dentro do material. Estes efeitos cooperativos ocorrem dependendo da distância entre íons vizinhos, de tal forma que pode haver transferência de energia entre os íons, conforme apresentado na figura III.3.3. Neste caso, um fóton de excitação (E_1) é absorvido pelo íon (A) e um outro fóton (E_2) pelo íon (B). Em seguida B relaxa para o estado fundamental, enquanto que a energia dessa transição é transferida para A, permitindo que este íon realize uma transição do estado (2i) para o estado excitado (2). Ao relaxar para o estado fundamental, o íon (A) emite luz (E_F) de CAF.

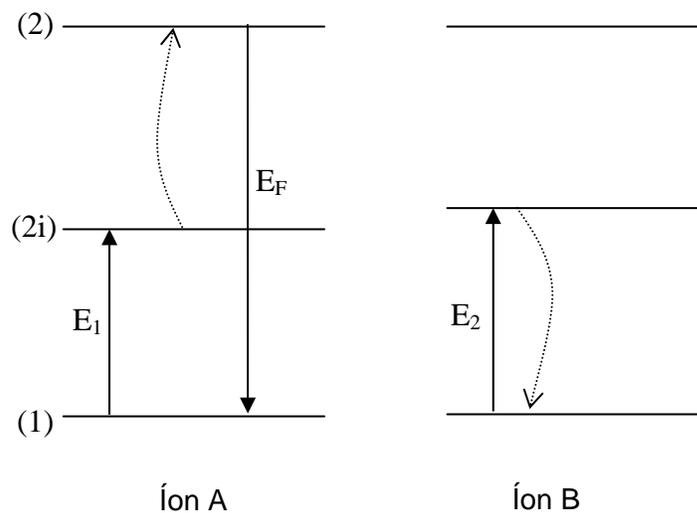


Figura III.3.3 – Processo de transferência de energia entre íons

Um outro tipo de processo cooperativo ocorre quando um fóton de excitação é compartilhado por íons vizinhos. Como mostrado na figura III.3.4, um fóton de excitação (E_1) é compartilhado pelos íons (A) e (B), promovendo transições nestes íons do estado fundamental para um estado excitado (2i). Em seguida, outros fótons de excitação (E_2) podem ser absorvidos

por estes íons, promovendo uma nova transição $(2i) \rightarrow (2)$. A emissão de CAF (E_F) ocorre quando os íons relaxam do estado (2) para o estado fundamental.

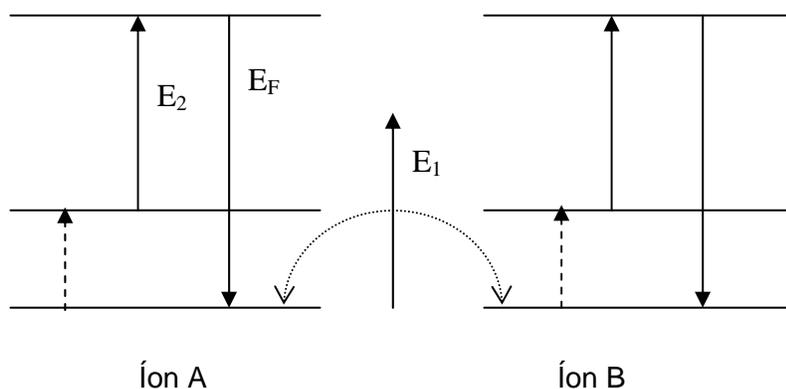


Figura III.3.4 – Compartilhamento de fótons na absorção.

Fótons também podem ser compartilhados entre íons vizinhos no processo de emissão. Neste caso, dois fótons de excitação (E_1) são absorvidos por dois íons vizinhos, A e B, promovendo a sua excitação. Ao relaxarem para o estado fundamental, estes íons emitem cooperativamente, de tal forma que a fluorescência de CAF (E_F) possui energia igual a soma das energias das transições destes íons, como apresentado na figura III.3.5.

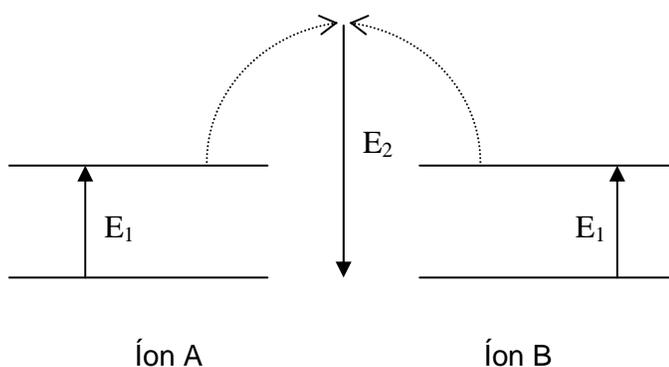


Figura III.3.5 – Compartilhamento de fótons na emissão.

III.4 – Sensor de temperatura baseado na técnica de razão da intensidade de fluorescência (RIF)

Sensores ópticos têm sido pesquisados com o objetivo de se medir uma grande variedade de parâmetros, desde biosensores responsáveis pela identificação de um tipo específico de molécula ou célula orgânica até sensores de temperatura. Na classe de sensores de temperatura, diversos métodos foram desenvolvidos utilizando-se de fibras ópticas e vidros especiais, dentre estes radiação de corpo negro/pirometria, absorção, espalhamento intrínseco, interferometria, grades de Bragg e técnicas baseadas em fluorescência. Atualmente, os sensores baseados em métodos elétricos ainda são os mais utilizados, uma vez que este tipo de tecnologia foi dominado há mais tempo. Contudo, para algumas aplicações específicas, sensores ópticos estão sendo usados com mais frequência, como por exemplo, biosensores baseados em excitação óptica de plasmons de superfície e sensores de temperatura remotos baseados em fibras ópticas, apropriados para ambientes inóspitos.

Diversos tipos de sensores de temperatura baseados em técnicas de fluorescência vêm sendo desenvolvidos. Sistemas emissores de luz que apresentam mudanças em suas propriedades luminescentes com a temperatura têm sido explorados e compostos moleculares investigados como sensores de temperatura [31, 32]. Dentre as técnicas mais usadas podemos citar as de tempo de vida de fluorescência, emissão espontânea amplificada e razão de intensidade de fluorescência. Os materiais mais usados como meio sensor na implementação destas técnicas são vidros, cristais dielétricos e fibras ópticas dopadas com íons de terras raras, sendo a fluorescência induzida por uma grande variedade de fontes de luz e detectada por processos diretos. Os avanços tecnológicos na área de fibras e materiais ópticos fazem com que estes sistemas de sensoriamento térmico sejam de relativo baixo custo e de alta confiabilidade.

Outra vantagem dos sensores de temperatura baseados em técnicas de fluorescência é que estes apresentam a capacidade de operar em um grande intervalo de temperatura, com uma resolução aceitável. Por exemplo, medidas de temperatura usando um sistema de fibras ópticas, baseadas no método de tempo de vida de fluorescência, foram realizadas num intervalo de -196 até 1350 °C com uma resolução de alguns graus [27]. Este método de medida térmica faz uso da variação do taxa de decaimento de fluorescência de um material com temperatura, após a remoção da fonte excitação óptica.

Medidas da potência de emissão espontânea amplificada em amplificadores, baseados em fibras ópticas dopadas com érbio e co-dopadas com érbio:itérbio, apresentam uma dependência aproximadamente linear com a temperatura. Esse comportamento foi utilizado no desenvolvimento de sensores de temperatura para o intervalo de $\sim 5 - 180$ °C com uma resolução de ordem de 1 °C [28].

O terceiro método, e que será estudado mais profundamente nesse trabalho, está baseado na dependência com a temperatura da razão entre as intensidades de fluorescência de dois níveis eletrônicos, termicamente acoplados, de um determinado material. Essa técnica vem sendo investigada para um grande número de materiais hospedeiros dopados com diferentes íons de terras raras, e apresenta resultados interessantes para um vasto intervalo de temperatura e com uma resolução que pode ser melhor que 1 °C.

Para explicarmos o princípio físico de funcionamento desse tipo de sensor, considere um sistema sendo excitado por uma fonte óptica adequada. A intensidade de fluorescência a partir de um nível de energia de um “ensemble” de íons em um material hospedeiro depende de vários parâmetros incluindo o tipo de material hospedeiro, o nível de energia de interesse, as dimensões do material dopado com o íon e o método de excitação empregado. As mudanças da intensidade de fluorescência com a variação de temperatura são devidas basicamente à dependência das taxas de emissão não radiativas dos níveis de energia deste íon com a mudança de temperatura. Portanto, medindo a intensidade de fluorescência de um determinado nível de energia, poderíamos, em princípio, determinar a temperatura deste sistema. Contudo este método direto é bastante sensível a qualquer variação na intensidade de excitação deste sistema, o que poderia acarretar erros no processo de medida. Para contornar este problema mede-se a intensidade da fluorescência de dois níveis de energia diferentes. Desta forma, a razão entre estas duas intensidades apresenta uma dependência com a temperatura, podendo ser em princípio insensível às flutuações na intensidade de excitação.

A técnica de razão de intensidade de fluorescência apresenta um caso especial quando os dois níveis eletrônicos envolvidos nos processo de medida estão separados por uma pequena diferença de energia. Para níveis com separação de energia da ordem de alguns poucos kT (k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura), onde $kT \sim 200$ cm^{-1} a temperatura ambiente, é sabido que pode ocorrer ocupação térmica para níveis acima do estado fundamental (estado metaestável excitado). Foi mostrado que as populações relativas destes níveis “termicamente

acoplados” seguem uma distribuição de população tipo Boltzmann, ou seja, estes níveis próximos estão em quasi-equilíbrio termodinâmico. Como a intensidade de fluorescência é proporcional a população do nível de energia correspondente a essa emissão, a razão da intensidade de fluorescência (RIF) de dois níveis termicamente acoplados é dada por

$$RIF = \frac{N_2}{N_1} = \frac{I_{2j}}{I_{1j}} = \frac{g_2 \sigma_{2j} \omega_{2j}}{g_1 \sigma_{1j} \omega_{1j}} \exp\left[\frac{-\Delta E}{kT}\right] = B \exp\left[\frac{-\Delta E}{kT}\right], \quad (\text{III.4.1})$$

onde

$$B = \frac{g_2 \sigma_{2j} \omega_{2j}}{g_1 \sigma_{1j} \omega_{1j}}, \quad (\text{III.4.2})$$

N_i , I_{ij} , g_{ij} , σ_{ij} , ω_{ij} , são respectivamente o número de íons, a intensidade de fluorescência, a degenerescência, a seção de choque de emissão, e a frequência angular das transições fluorescentes do nível mais alto ($i=2$) e mais baixo ($i=1$) para o nível final j ; ΔE é a diferença de energia entre os níveis termicamente acoplados; k é a constante de Boltzmann; e T é a temperatura absoluta. A figura III.4.1 representa um esquema simplificado dos níveis de energia envolvidos nesse processo.

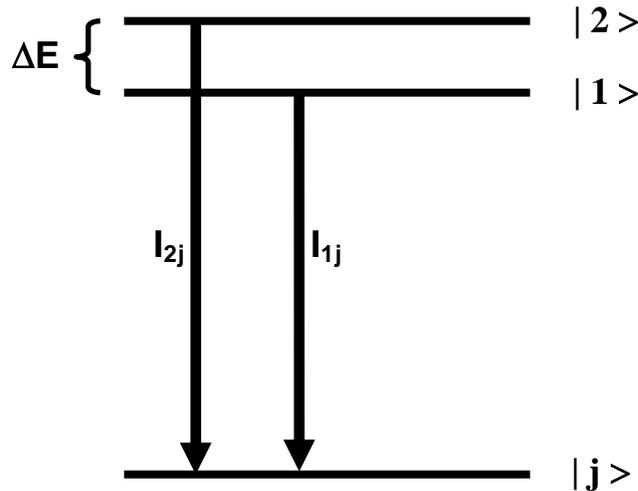


Figura III.4.1 – Diagrama simplificado dos níveis de energia envolvidos no processo de fluorescência explorado na técnica de razão de intensidade de fluorescência.

O uso de níveis termicamente acoplados apresenta diversas vantagens, listadas abaixo, em relação ao uso de níveis não acoplados:

- A teoria que explica as mudanças relativas na intensidade de fluorescência originada dos níveis acoplados é relativamente bem compreendida e seu comportamento é fácil de prever;
- As populações dos níveis termicamente acoplados individualmente são diretamente proporcionais a população total. Devido a esse fato, qualquer mudança na população total devido a flutuações na potência de excitação, por exemplo, irá afetar os níveis individualmente da mesma forma, reduzindo a dependência das medidas com a potência de excitação, favorecendo a estabilidade do sensor.
- O uso de níveis eletrônicos pouco espaçados em energia significa que os comprimentos de onda de fluorescência serão relativamente próximos, contribuindo para reduzir o efeito de dispersão cromática na óptica de coleção usada pelo sensor.

Contudo se os níveis de energia forem muito próximos, pode ocorrer uma superposição entre os picos de fluorescência destes níveis. Este efeito pode acarretar um desvio na razão de intensidade de fluorescência medida do comportamento predito pela distribuição de Boltzmann. Além deste efeito, se a fonte de excitação utilizada emitir luz ou gerar emissão devido a algum outro nível eletrônico do íon na região de frequências correspondente aos da faixa de emissão dos níveis acoplados, fatalmente a curva de razão das intensidades de fluorescência será afetada por estes efeitos também, alterando seu comportamento do resultado predito pelo modelo teórico.

Para caracterizarmos totalmente um sensor, é necessário que possamos quantificar a sensibilidade deste dispositivo. Iremos definir como sensibilidade de um sensor de temperatura baseado na técnica de razão da intensidade de fluorescência como sendo a taxa de variação desta razão com a temperatura absoluta

$$S = \frac{d(RIF)}{dT} = B \frac{\Delta E}{kT^2} \exp\left[\frac{-\Delta E}{kT}\right]. \quad (\text{III.4.3})$$

Uma outra maneira de se definir a sensibilidade deste tipo de sensor de temperatura é apresentado na Ref. [26]. No decorrer deste capítulo, chamaremos essa grandeza de *sensibilidade normalizada* (S_N), uma vez que esta é obtida pela razão entre a sensibilidade S e a RIF , $S_N = S/RIF$.

Note que os valores da sensibilidade e da sensibilidade normalizada dependem fortemente da diferença de energia entre os níveis acoplados termicamente. Desta forma, a escolha do par de

níveis que fará o papel de sensor deve ser feita com bastante cuidado, analisando qual será a faixa de temperatura de operação para este dispositivo e o nível de acoplamento requerido entre estes níveis para que o modelo Boltzmaniano simples ainda seja válido.

III.5 Nanocristais de Titanato de Bário – BaTiO₃

Nas últimas décadas, tem havido um grande interesse no estudo da física de materiais com dimensões nanométricas. O desenvolvimento de estruturas como nanotubos de carbono e pontos quânticos e suas aplicações são objetos de intensa pesquisa nos últimos anos. O interesse em se produzir, de maneira controlada, estruturas com dimensões da ordem do raio de Bohr do éxciton é devido às propriedades ópticas e eletrônicas interessantes que o confinamento quântico, imposto pelas dimensões reduzidas desses materiais, propiciam, como o aumento do “gap” de energia e alterações dos mecanismos de relaxação de um átomo, íon ou molécula submetidos a esse confinamento.

Em nanoestruturas com diâmetro menor que duas vezes o raio de Bohr, a recombinação não radiativa, correspondente aos éxcitons da superfície, é dominante. Devido a este fato, a eficiência quântica de luminescência destes nanocristais é baixa. Este é um fator limitador para o desenvolvimento de aplicações em fotônica desses materiais. Contudo, estratégias de passivação desses nanocristais vêm sendo desenvolvidas, possibilitando o aumento da eficiência quântica de luminescência destes materiais.

Os íons terras raras, como visto na seção III.2, possuem uma função de onda localizada, ou seja, estes íons são uma escolha natural como impurezas que podem emitir de forma radiativa eficientemente em um nanocristal. Também vimos na seção III.2 que as transições de um fóton entre os estados f-f em íons de terras raras são proibidas por paridade. Por esse motivo, os tempos de relaxação de alguns níveis de energia podem ser longos (~ ms). Contudo, quando implantados em um nanocristal semiconductor, ocorre uma forte mistura entre os elétrons s-p do hospedeiro com os elétrons d-f do íon emissor, devido ao confinamento quântico. Essa mistura sp-fd no íon de terra rara, converte as transições antes proibidas em permitidas, com isso, os tempos de relaxação destes íons são rápidos [33].

Os nanocristais dielétricos dopados com íons de terras raras apresentam propriedades ópticas que são significativamente diferentes dos materiais “bulk” [34-36]. Essas diferenças são esperadas devido aos efeitos de confinamento no espectro vibracional dos nanocristais, o aumento da importância da contribuição de íons de impurezas na superfície e a alteração das bandas eletrônicas da matriz. Como o tempo de vida dos estados excitados de íons de terras raras varia com as características de seu hospedeiro, e em geral esta mudança é acompanhada por uma

alteração no espectro da emissão, espera-se que o tempo de vida dos estados excitados destes íons em nanocristais seja diferente do que o observado em “bulk”. Meltzer *et al* [37] mostraram que dentro de um certo limite, o tempo de vida pode ser modificado, sem que ocorra uma alteração no espectro, colocando esses nanocristais em meios diferentes. Por exemplo, foi observado que o tempo de vida da transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ do Eu^{3+} em nanocristais de ítria, com diâmetros de 7 e 12 nm, é mais longo do que o observado em cristais micrométricos desse material dopado com Eu^{3+} . Além disso, foi observado que as relaxações não radiativas, contribuíam muito pouco para o tempo de vida medido. Isto pode ser explicado devido ao efeito de confinamento no espectro vibracional ao se fazer uma analogia com o problema de uma partícula na caixa. A medida que o tamanho da caixa (nanocristal) é reduzido, os níveis de energia (vibracional) são mais espaçados, e com isso os fônons de energia mais baixa são suprimidos. Os autores explicaram a dependência do tempo de vida da transição partindo do princípio que o tempo de vida da fluorescência depende do índice de refração do meio hospedeiro [38]. Esse princípio está baseado na mudança da densidade de estados para os fótons entre os meios hospedeiro e externo, e a modificação da polarizabilidade do meio externo. Para um “ensemble” de nanocristais estudado, os espaços entre um nanocristal e o seu vizinho são da ordem das dimensões do próprio cristalito, desta forma, o ensemble se comporta como um material compacto, com um índice de refração efetivo que depende dos índices do meio externo, do nanocristal e a proporção de cada um destes na composição deste “novo material”.

Em um outro trabalho, Stourwdam *et al* [39] observam a alteração no tempo de vida da luminescência em 591 nm de nanocristais de LaF_3 dopado com íons de Eu^{3+} em diferentes solventes. É também verificado que este tempo de vida apresenta um comportamento bi-exponencial. Esse fato é explicado devido a uma diferença na probabilidade de decaimento não radiativo dos íons próximos a superfície e os íons do interior do nanocristal. Isto pode ocorrer, pois os íons da superfície estão mais suscetíveis a uma interação com os modos vibracionais de alta energia de moléculas externas, de água ou de algum outro radical, ligadas ao cristalito. A existência destas moléculas ligadas a superfície ocorre devido ao método de preparação destes cristais. Um fato importante, é que este efeito se torna mais importante à medida que o tamanho dos nanocristais diminui, pois a contribuição para o tempo de vida dos íons da superfície é mais importante para nanocristais menores.

Maciel *et al* [40] observaram uma dependência no tempo de vida da luminescência do nível $^4F_{9/2}$ do érbio em nanocristais de zircônia com o tamanho destes cristalitos. Também foi medido, nesse trabalho, o tempo de vida da emissão a partir do nível $^4I_{13/2}$, contudo esta grandeza não apresentou nenhuma dependência aparente com as dimensões do hospedeiro. Como o “gap” de energia deste nível para o estado fundamental é muito grande, efeitos de relaxação não radiativos são suprimidos nessa transição. A partir daí, podemos afirmar que o tamanho do nanocristal não influencia de maneira significativa as taxas de emissão radiativas destes íons. De posse destes dados, a mudança no tempo de vida da luminescência do nível $^4F_{9/2}$ pode ser explicada pela mudança das taxas de emissão não radiativas devido ao efeito de confinamento e a presença de moléculas com modos vibracionais de alta energia adsorvidas na superfície do cristal.

O efeito de conversão ascendente de frequências tem sido bastante explorado em nanocristais [10-19]. Kapoor *et al* demonstraram que o processo de CAF em nanocristais de ítria dopados com íons de érbio é bastante eficiente [10]. Silver *et al* estudaram o comportamento da CAF de íons de érbio em nanocristais de ítria em função da temperatura, observando que este é alterado para diferentes simetrias da rede cristalina do hospedeiro [11].

Concentramos nossos estudos em nanocristais de $BaTiO_3$. Patra *et al* [15] estudaram a CAF nestes nanocristais dopados com Er^{3+} . A figura III.5.1 apresenta um diagrama simplificado dos níveis de energia para o íon de érbio neste material. Usando um laser emitindo em 975 nm, observaram emissões na região do verde correspondentes as transições $^3H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (526 nm) e $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (547 nm), e no vermelho, $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (660 nm) para amostras com tamanhos (~ 30, 50 e > 80 nm) e concentrações diferentes (0,25; 1; 2 e 10 %) e observaram que a fluorescência depende do tamanho do nanocristal e da concentração de íons de érbio. Foi também observado que o processo de CAF responsável por essas emissões, nas amostras de 1%, é produzido pela absorção seqüencial de dois fótons (ESA). Nesse caso um fóton do laser é absorvido excitando o íon para o estado $^4I_{11/2}$. A partir deste nível ocorre a absorção de um segundo fóton em 980 nm. O íon de érbio é excitado para o estado $^4F_{7/2}$, relaxando a seguir não radiativamente para os níveis $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ e $^4F_{9/2}$ que emitem o sinal de CAF observado.

O processo de CAF nos nanocristais de $Er^{3+}:BaTiO_3$ foi também estudado por Zhang *et al* [16]. Neste trabalho os autores caracterizaram CAF em cristalitos de 25 nm de diâmetro e uma concentração de 3% de Er^{3+} para dois comprimentos de onda de excitação diferentes, 810 e 980

nm, observando as emissões no verde (526 e 547 nm) e vermelho (660 nm). Foi medido também o tempo de decaimento da fluorescência da emissão em 548 nm e foi observado que este valor foi maior para excitação em 980 nm (113,5 μ s) do que para 810 nm (15,8 μ s). Além disso, a eficiência de fluorescência foi maior para excitação em 980 nm. Estas diferenças foram atribuídas aos diferentes mecanismos de população envolvidos para os dois tipos de excitação. Para a excitação em 810 nm, o mecanismo de ESA é o responsável pela CAF observada nestes materiais. Neste caso um fóton de 810 nm é absorvido, excitando o íon para o nível $^4F_{9/2}$. Em seguida, este íon decai não radiativamente para o nível $^4I_{11/2}$ e subseqüentemente para o estado $^4I_{13/2}$. A partir deste nível, o segundo fóton do laser é absorvido promovendo o íon para o estado $^2H_{11/2}$, que emite radiativamente em 526 nm ou relaxa não radiativamente para os níveis $^4S_{3/2}$ e $^4F_{9/2}$ que emitem os sinais de CAF em 547 e 660 nm observados. No caso da excitação em 980 nm, o mesmo processo de ESA descrito na ref. [15] ocorre. Contudo, devido à alta concentração de Er^{3+} , um processo de transferência de energia entre íons de érbio é observado, onde um íon no estado $^4I_{11/2}$ transfere energia para um segundo íon, também no estado $^4I_{11/2}$, promovendo a transição $^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$ neste segundo Er^{3+} . Este processo pode ocorrer durante e após a excitação do laser, e por isso a emissão neste caso apresenta tempo de decaimento e eficiência de fluorescência maiores do que o processo usando excitação em 810 nm.

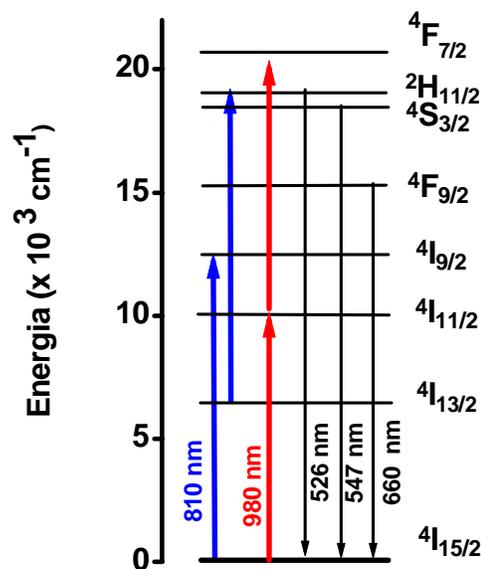


Figura III.5.1 – Diagrama de níveis de energia simplificado para o Er^{3+} .

A figura III.5.2 mostra a microscopia eletrônica de transmissão das amostras utilizadas em nossos experimentos. Trabalhamos com nanocristais de BaTiO₃ dopados com Er³⁺, obtidos pelo método de emulsão de sol-gel, descrito na referência [15]. As amostras utilizadas foram preparadas por A. Patra no *Central Glass and Ceramics Research Institute*, Índia. Ao final deste processo as partículas passam por um tratamento térmico para a calcinação. A temperatura de calcinação determina o tamanho das nanopartículas obtidas. Nesse caso, quanto maior essa temperatura, maior o tamanho da partícula. Nossas amostras foram calcinadas a duas temperaturas diferentes, 700 e 1000 °C, correspondendo a tamanhos de 26 e 60 nm respectivamente.

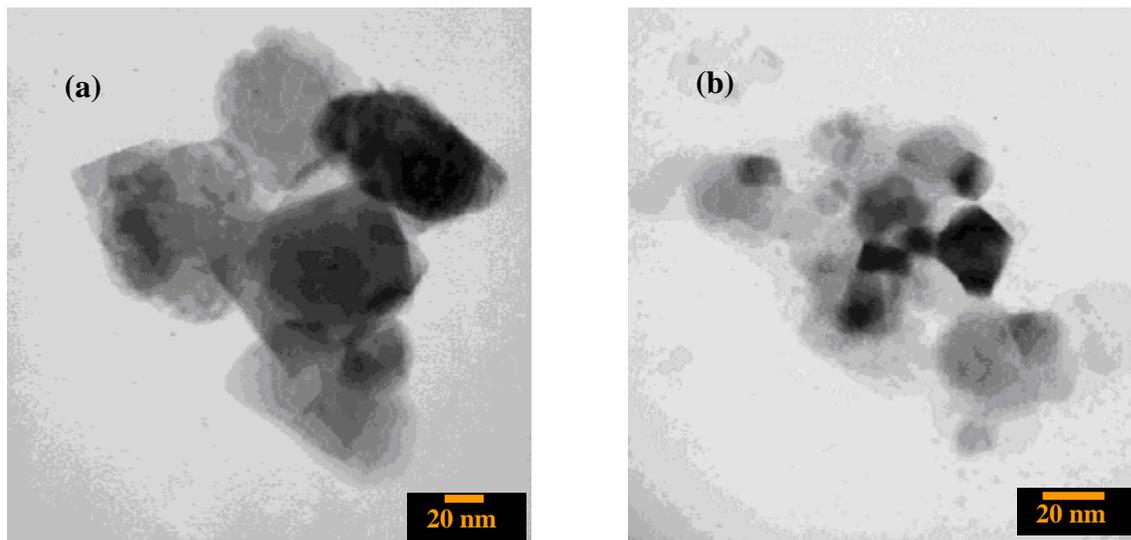


Figura III.5.2 – Microscopia eletrônica de transmissão de nanocristais de BaTiO₃ preparados em diferentes temperaturas de sinterização: (a) T = 1000 °C e (b) T = 700 °C.

A figura III.5.3 apresenta o espectro de difração de raios-X das amostras. A partir deste espectro foi caracterizado que estas amostras apresentam a mesma fase cristalina cúbica para tamanhos diferentes. Os tamanhos dos cristalitos (D) foram calculados a partir da largura a meia altura dos picos de difração desse espectro (β), utilizando a equação de Scherrer dada por

$$D = K\lambda/\beta \cos \theta , \quad (\text{III.5.1})$$

onde $K = 0,9$ e λ é o comprimento de onda da radiação $\text{Cu K}\alpha$. A nomenclatura usada no decorrer do trabalho para as amostras estudadas e suas características estruturais estão resumidas na tabela III.5.1.

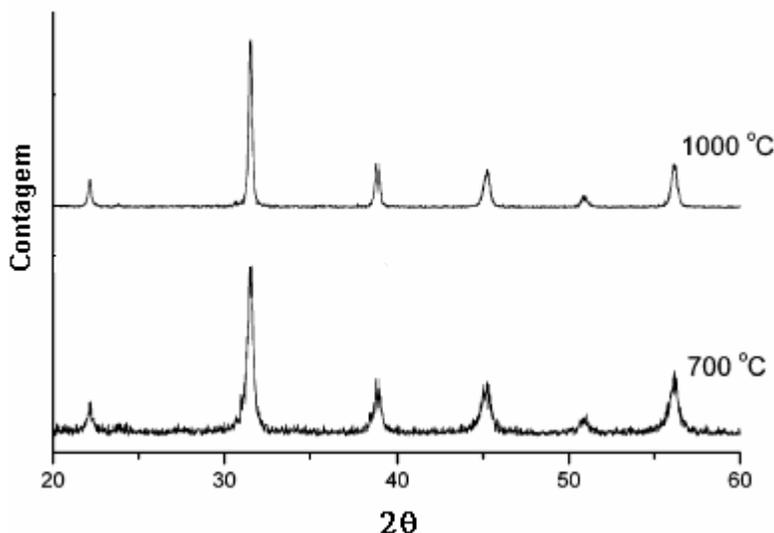


Figura III.5.3 – Espectro de difração de Raios-X para as amostras calcinadas a 1000 °C e 700 °C.

Amostra	Concentração de Er^{3+} (mol %)	Diâmetro dos nanocristais de BaTiO_3 (nm)	Fase cristalina	Temperatura de calcinação (°C)
A	0,5	58	cúbica	1000
B	2,0	60	cúbica	1000
C	0,5	26	cúbica	700

Tabela III.5.1 – Características estruturais das amostras de nanocristais estudadas nessa tese.

Devido às dimensões destes cristalitos, o espectro de absorção linear destas amostras é realizado por reflexão de luz em um “ensemble” de cada tipo amostra. Nestas medidas, incidíamos luz sobre a superfície da amostra e coletávamos a luz refletida usando um arranjo de fibras ópticas. A reflexão é coletada e analisada por um espectrofotômetro, sendo convertida para unidades de absorção ao final da medida. Apresentamos na figura III.5.4 o resultado para as

amostras A e B, mesmo tamanho e concentrações diferentes. Note que as bandas correspondentes aos níveis eletrônicos $^4F_{3/2,5/2}$, $^4F_{7/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ e $^4F_{9/2}$ do Er^{3+} estão visivelmente presentes nestes espectros. Podemos também observar nessa figura que para a amostra com maior concentração de Er^{3+} estas bandas apresentam uma maior absorção, como é esperado. Devido às limitações do equipamento, não foi possível fazer esta mesma medida na região do infravermelho próximo.

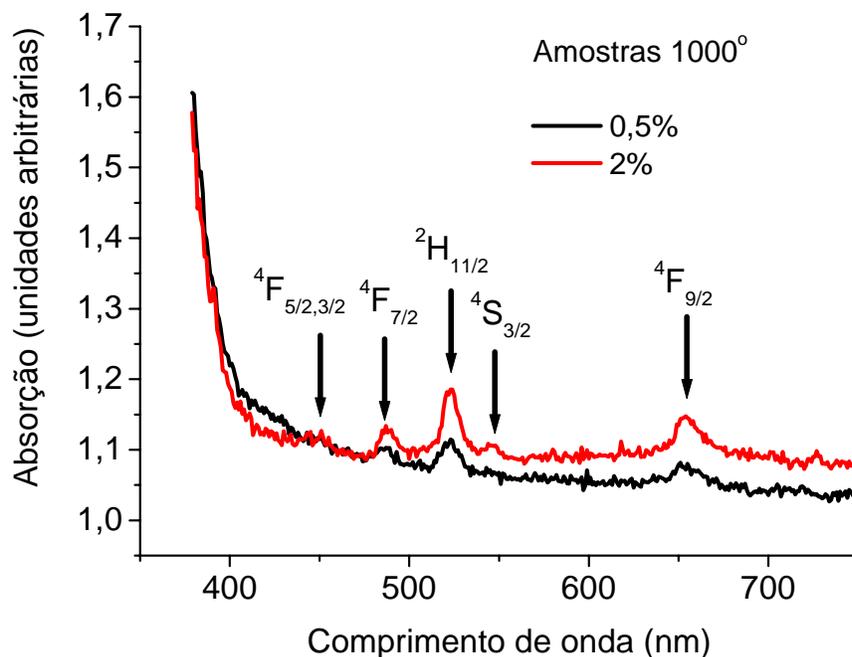


Figura III.5.4 - Espectro de absorção para as amostras A (preto) e B (vermelho).

Na figura III.5.5 apresentamos o espectro de absorção para as amostras A e C, mesma concentração e tamanhos diferentes.

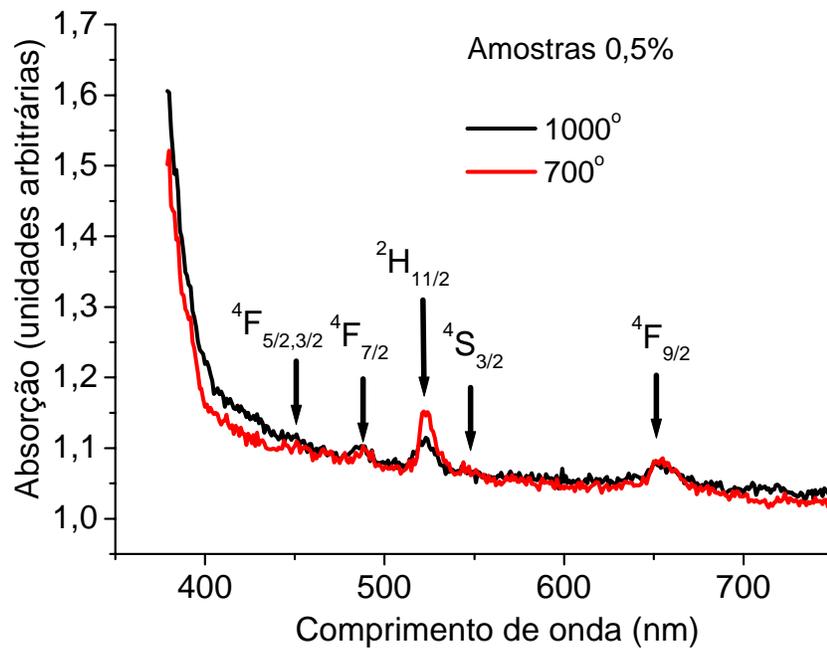


Figura III.5.5 - Espectro de absorção para as amostras A (preto) e C (vermelho).

III.6 – Conversão ascendente de frequências em nanocristais de Er:BaTiO₃

III.6.1 - Introdução

Como foi descrito na seção III.5, nanocristais dielétricos dopados com íons de terras raras apresentam características bastante interessantes em sua emissão fluorescente. Os tempos de vida dos estados excitados dos íons e o espectro da luminescência podem ser alterados devido a efeitos de confinamento quântico, ou mesmo devido à influência do meio exterior com os íons localizados na superfície desses cristalitos. Também vimos que efeitos de conversão ascendente de frequências podem ser observados nestes materiais. Devido ao grande número de aplicações fotônicas que são baseadas neste efeito em materiais “bulk”, há um grande interesse no uso deste tipo de fenômeno para o desenvolvimento de aplicações fotônicas no regime nanométrico, como o desenvolvimento de amplificadores [39], lasers [41] e sensores de imagens para sistemas biológicos [42].

Nesta parte da tese, estudamos o fenômeno de CAF em nanocristais de Er:BaTiO₃, explorando mecanismos de excitação diferentes dos já caracterizados em trabalhos anteriores na literatura [15, 16]. Utilizando um laser de corante sintonizável (638 – 660 nm), observamos a emissão fluorescente verde proveniente dos níveis $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$ do Er³⁺ e caracterizamos o seu comportamento em função do comprimento de onda de excitação. Utilizando um modelo de equações de taxa, foi possível descrever os processos de CAF observados.

III.6.2 – Experimento

As amostras estudadas foram descritas com detalhes na seção III.5. Trabalhamos com amostras pequenas, pastilhas com 3.0 mm de diâmetro e espessura de 0,2 mm tipicamente. O aparato experimental está representado na figura III.6.1. Utilizamos o segundo harmônico de um laser Nd:YAG, cw, para excitar um laser de corante sintonizável, que operava na região entre 638 e 660 nm. Focalizávamos o feixe na amostra e a fluorescência era coletada por uma fibra óptica conectada a um espectrômetro, que era controlado por computador. Usando um filtro com densidade variável, controlávamos a potência do laser de excitação. Realizamos medidas do espectro de fluorescência das amostras, mantendo fixa a potência do laser de excitação em 95

mW e variando seu comprimento de onda. Além destas medidas, fixamos a frequência do laser de excitação e estudamos a dependência da intensidade da emissão de CAF em função da potência do laser.

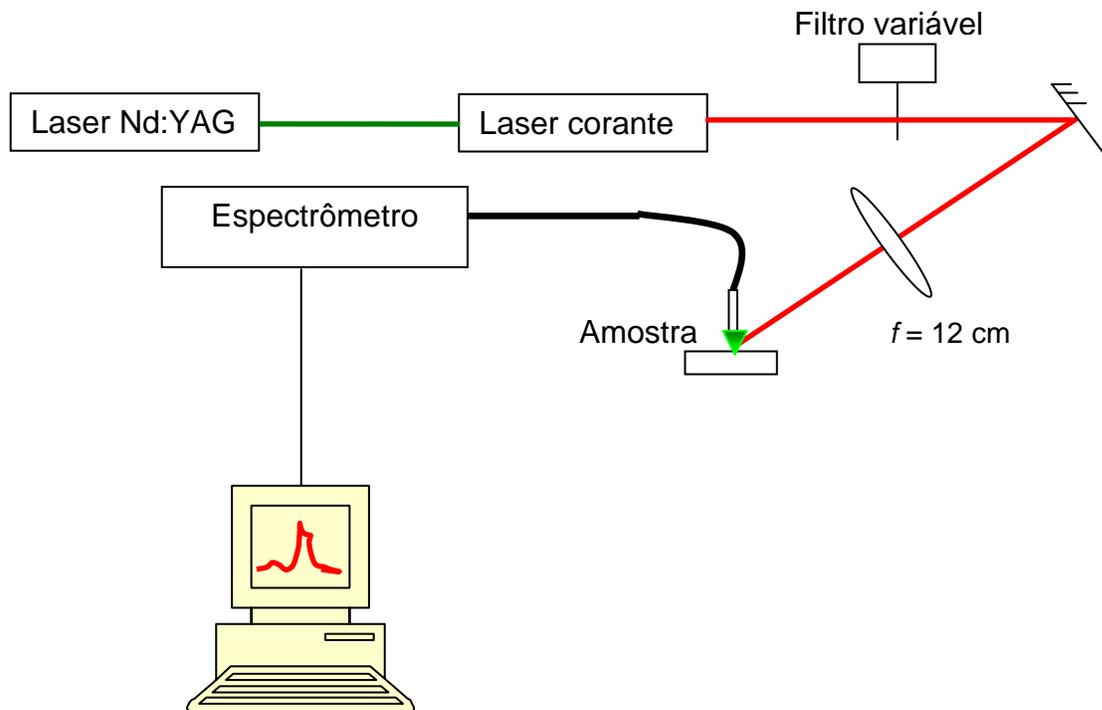


Figura III.6.1 – Aparato experimental

III.6.3 – Resultados

A figura III.6.2 apresenta o espectro de fluorescência das amostras para o laser de excitação operando em 640 nm. Observamos emissão de CAF nas amostras correspondentes as transições dos níveis $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$ para o estado fundamental do Er^{3+} para todos os comprimentos de onda de excitação estudados dentro do intervalo de operação do laser. Em todos os casos, a amostra A apresentou a maior eficiência de fluorescência. Este fato está de acordo com os resultados da Ref. [15], onde é observado que a intensidade de CAF aumenta com o crescimento do tamanho dos nanocristais e, além disso, podemos concluir que para a amostra B (mais concentrada) efeitos de “quenching” passam a ser importantes, reduzindo a eficiência de fluorescência observada.

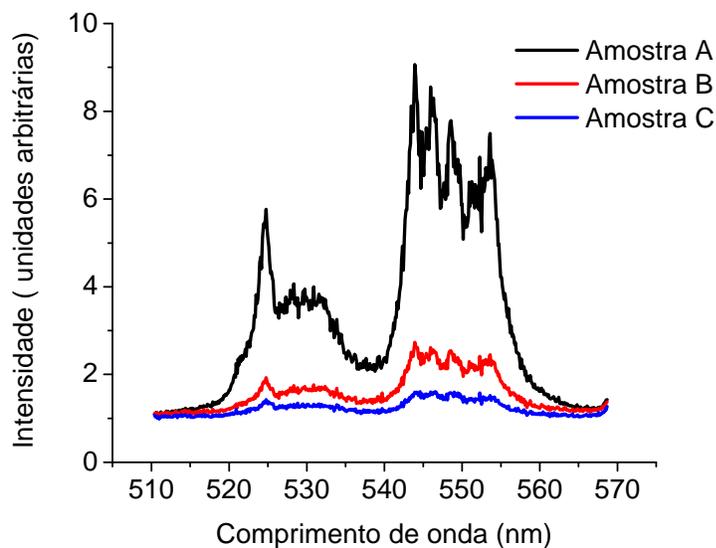


Figura III.6.2 – Espectro de fluorescência para as amostras A (preto), B (vermelho) e C (azul), para laser de excitação emitindo em 640 nm com 95 mW de potência

A figura III.6.3 apresenta o resultado da intensidade do sinal de CAF na amostra A em função do comprimento de onda de excitação. Observamos, a partir deste resultado, que para os valores de frequência do laser de excitação iguais a 640, 652 e 657 nm, o sinal de CAF é máximo. A existência destas frequências de ressonância nesse processo é observada em todas as linhas de emissão analisadas. Este comportamento indica que processos ressonantes de excitação de transições, a partir dos estados fundamental e excitados, estão ocorrendo.

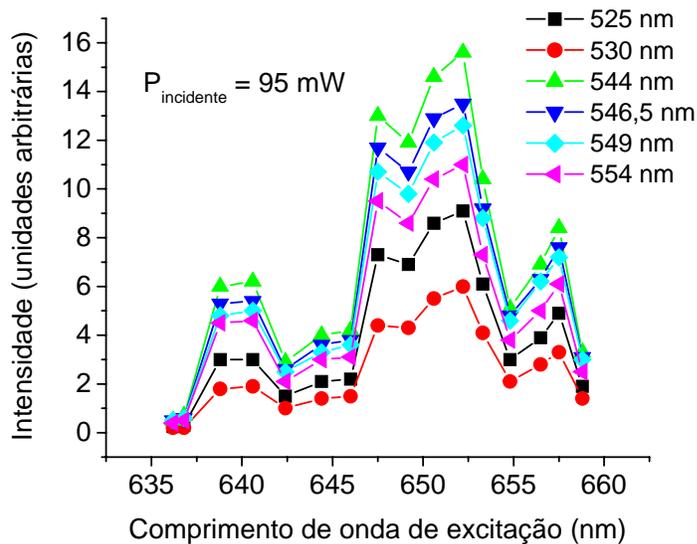


Figura III.6.3 – Espectro de excitação de CAF, da amostra A, para as linhas de emissão em 525, 530, 544, 546,5, 549 e 554 nm.

As figuras III.6.4, III.6.5 e III.6.6 apresentam o resultado para a intensidade de fluorescência das linhas de emissão em 525 e 544 nm da amostra A em função da potência do laser incidente, que operava nos comprimentos de onda ressonantes 640, 652 e 657 nm respectivamente. Observamos um comportamento não linear desta dependência em todos os casos observados, como esperado em um processo que envolve a absorção de mais de um fóton de excitação. A função usada para o ajuste dos pontos experimentais, é obtida a partir de um modelo de equação de taxas, que envolve ESA, onde as constantes K_i , A_i e B_i estão relacionadas com as taxas de emissão radiativas e não radiativas dos níveis envolvidos no processo de CAF. Na seção III.6.4 iremos descrever os mecanismos responsáveis por este efeito.

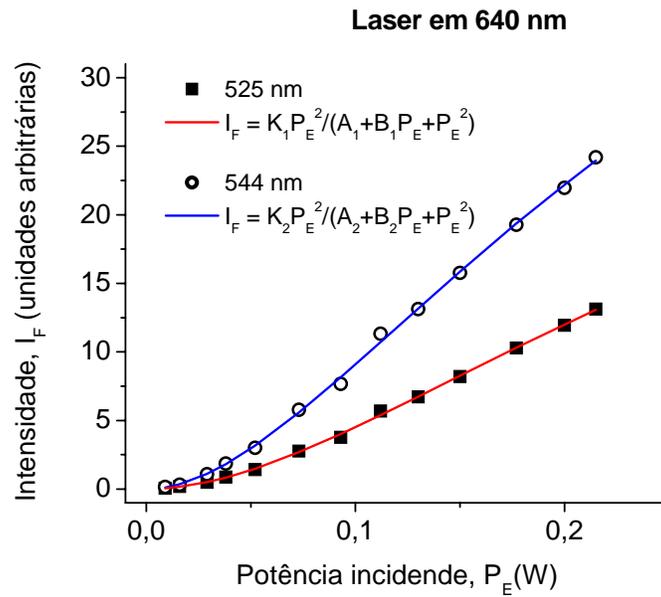


Figura III.6.4 – Intensidade de CAF para as linhas em 525 e 544 nm, em função da potência do laser incidente, operando em 640 nm.

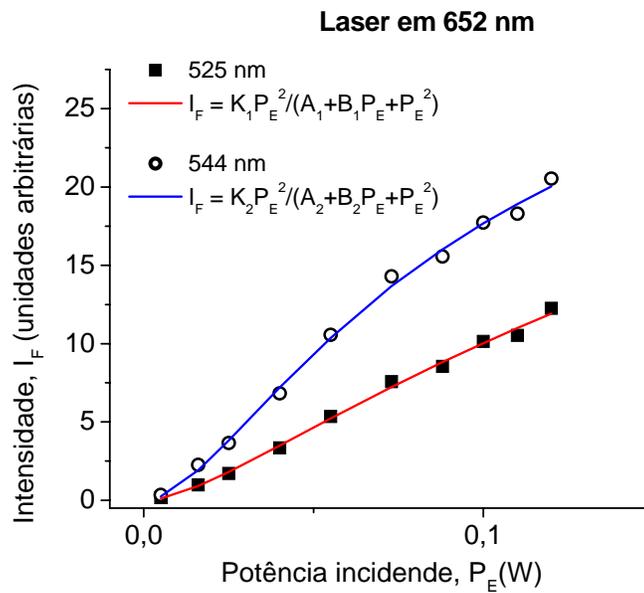


Figura III.6.5 – Intensidade de CAF para as linhas em 525 e 544 nm, em função da potência do laser incidente, operando em 652 nm.

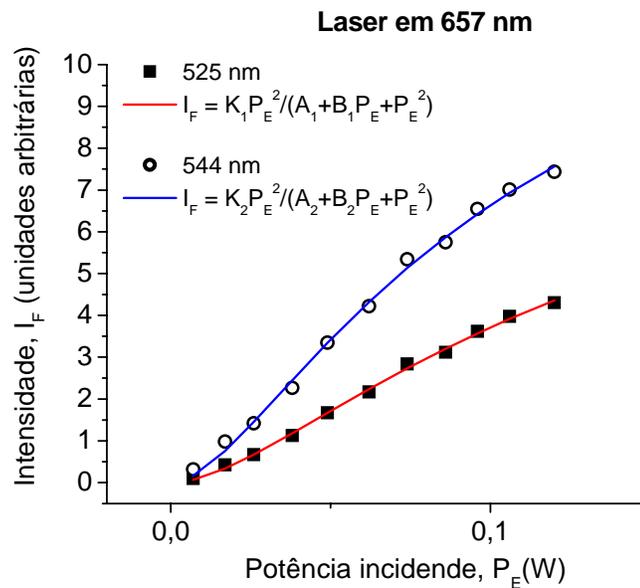


Figura III.6.6 – Intensidade de CAF para as linhas em 525 e 544 nm, em função da potência do laser incidente, operando em 657 nm.

Note que as curvas que correspondem às excitações em 652 e 657 nm apresentam um comportamento de saturação. Como iremos discutir na próxima seção, a relação funcional entre intensidade de fluorescência e potência de excitação apresenta a mesma dependência quando consideramos efeitos de saturação na absorção.

III.6.4 – Discussão

O diagrama simplificado dos níveis de energia do Er^{3+} relevantes para o processo estudado está apresentado na figura III.6.7. O mecanismo de CAF é descrito da seguinte forma: um fóton do laser de excitação é absorvido, promovendo a transição, de um íon, do estado fundamental $^4I_{15/2}$ para o estado excitado $^4F_{9/2}$. O íon relaxa não radiativamente para o nível $^4I_{13/2}$, e a partir deste, absorve um segundo fóton do laser incidente, sendo então excitado para o nível

${}^4F_{5/2}$. O íon então decai não radiativamente para os níveis ${}^2H_{11/2}$ e ${}^4S_{3/2}$, e a partir destes níveis, relaxa para o estado fundamental, emitindo a fluorescência observada. Efeitos de relaxação cruzada e transferência de energia entre pares e tríades de íons podem também ocorrer, e estão representados na figura III.6.7. Consideramos três canais possíveis para estes efeitos. No primeiro, pode ocorrer relaxação cruzada em um íon que está no nível ${}^4S_{3/2}$ relaxa para o nível ${}^4I_{9/2}$ transferindo sua energia para um segundo íon, promovendo a transição ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ neste íon. Um outro canal de relaxação cruzada ocorre quando um íon que está no estado ${}^4S_{3/2}$ relaxa para o estado ${}^4I_{13/2}$, transferindo energia para um segundo íon, propiciando a transição ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ neste. Processos envolvendo pares de íons vizinhos podem também ocorrer, nesse caso dois íons estão inicialmente no estado ${}^4I_{13/2}$, um dos íons relaxa para o estado fundamental, transferindo esta energia o outro íon, que é então excitado para o nível ${}^4F_{9/2}$. O processo envolvendo três íons considerado envolve a transferência de energia de dois íons, que realizam a transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, para um terceiro íon, que também está originalmente no estado ${}^4I_{13/2}$. Graças a esse processo este íon é excitado para o nível ${}^4F_{7/2}$, relaxando posteriormente para os estados emissores de CAF.

Observamos que a excitação em 640 nm é ressonante com a transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$, o que explica o máximo de intensidade de CAF observado na figura II.6.3 correspondente a esse comprimento de onda. Da mesma forma, o comprimento de onda de excitação igual 657 nm é ressonante com a transição ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$, justificando o máximo de fluorescência observado para esta excitação. O máximo de intensidade mais pronunciado é obtido para o laser sintonizado em 652 nm. Isto ocorre porque este comprimento de onda está em uma situação de ressonância com as duas transições, o que privilegia o mecanismo de CAF observado.

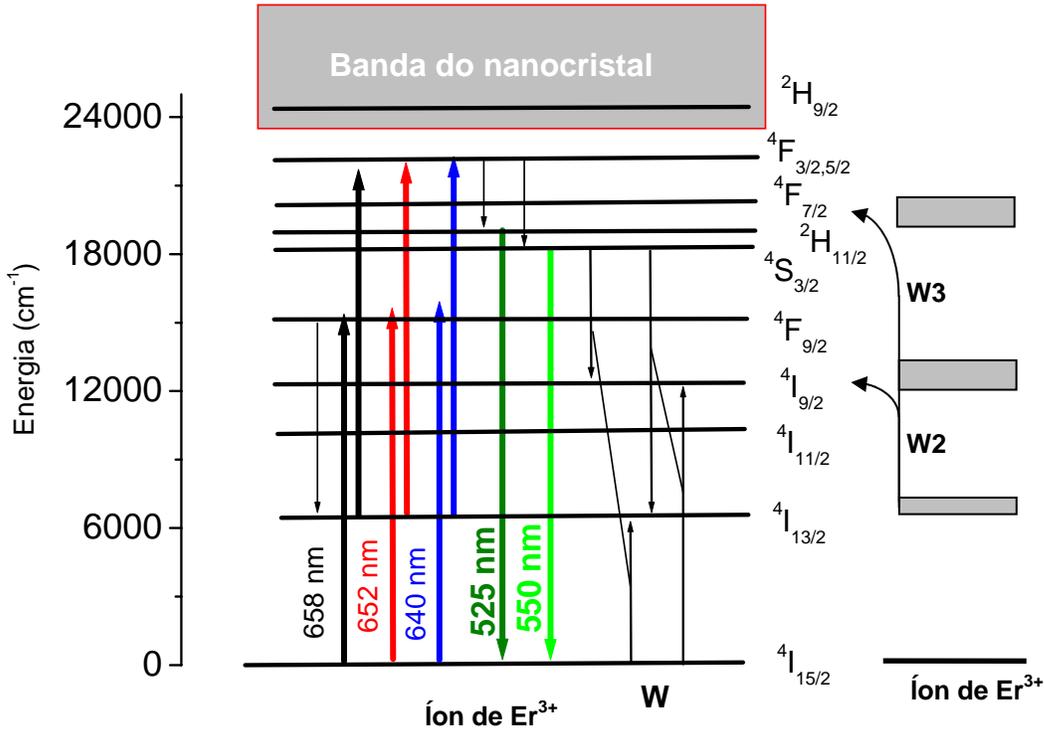


Figura III.6.7 – Diagrama de níveis de energia simplificado e processo de CAF proposto. W é taxa correspondente a processos de relaxação cruzada, W_2 a transferência de energia entre pares de íons e W_3 aos processos envolvendo três íons.

A partir desta descrição, podemos escrever as equações de taxa para a densidade de população de cada nível eletrônico relevante para este fenômeno. No regime estacionário estas equações são dadas por:

Nível 1 – ${}^4I_{15/2}$:

$$-R_1 N_1 + \gamma_{21} N_2 + \gamma_{31} N_3 + \gamma_{41} N_4 + \gamma_{51} N_5 + \gamma_{61} N_6 + \gamma_{71} N_7 - W N_1 N_5 + W_2 N_2^2 + 2W_3 N_2^3 = 0. \quad (\text{III.6.1})$$

Nível 2 – ${}^4I_{13/2}$:

$$-R_2 N_2 + \gamma_{32} N_3 + \gamma_{42} N_4 + \gamma_{52} N_5 + \gamma_{62} N_6 + \gamma_{72} N_7 - \gamma_{21} N_2 + W N_1 N_5 - 2W_2 N_2^2 - 3W_3 N_2^3 = 0. \quad (\text{III.6.2})$$

Nível 3 – ${}^4I_{9/2}$:

$$\gamma_{43} N_4 + \gamma_{53} N_5 + \gamma_{63} N_6 + \gamma_{73} N_7 - (\gamma_{32} + \gamma_{31}) N_3 + W N_1 N_5 = 0. \quad (\text{III.6.3})$$

Nível 4 – ${}^4F_{9/2}$:

$$R_1 N_1 + \gamma_{54} N_5 + \gamma_{64} N_6 + \gamma_{74} N_7 - (\gamma_{43} + \gamma_{42} + \gamma_{41}) N_4 + W_2 N_2^2 = 0. \quad (\text{III.6.4})$$

Nível 5 – ${}^4S_{3/2}$:

$$\gamma_{65}N_6 + \gamma_{75}N_7 - (\gamma_{54} + \gamma_{53} + \gamma_{52} + \gamma_{51})N_5 - WN_1N_5 = 0. \quad (\text{III.6.5})$$

Nível 6 – ${}^4F_{7/2}$:

$$\gamma_{76}N_7 - (\gamma_{65} + \gamma_{64} + \gamma_{63} + \gamma_{62} + \gamma_{61})N_6 + W_3N_2^3 = 0. \quad (\text{III.6.6})$$

Nível 7 – ${}^4F_{5/2}$:

$$R_2N_2 - (\gamma_{76} + \gamma_{75} + \gamma_{74} + \gamma_{73} + \gamma_{72} + \gamma_{71})N_7 = 0. \quad (\text{III.6.7})$$

Normalizamos as densidades de população dos níveis envolvidos pela expressão

$$N_1 + N_2 + N_3 + N_4 + N_5 + N_6 + N_7 = 1, \quad (\text{III.6.8})$$

onde N_i é a população do nível i , γ_{ij} a taxa de transição entre os níveis i e j , já incluindo as contribuições radiativas e não radiativas, W , W_2 e W_3 são as taxas de transferência de energia de um íon, de pares e tríades respectivamente. R_i é a taxa de bombeamento para o i -ésimo processo de excitação, que é expressa por $R_i = \frac{\sigma_i I_E}{h\nu_E}$, onde σ_i é a seção de choque de absorção para cada

etapa de excitação, I_E e ν_E são a intensidade e a frequência do laser de excitação.

Resolvendo esse sistema de equações, para o caso em que desprezamos os efeitos de transferência de energia ($W = W_2 = W_3 = 0$), obtemos que a intensidade de fluorescência da transição ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, que é proporcional a densidade de população do nível 5, será dada pela expressão

$$I_F = \frac{K P_E^2}{A + B P_E + P_E^2}, \quad (\text{III.6.9})$$

onde

$$K = \frac{(B_3 B_{42} + B_{32} B_{43}) (B_6 B_{75} + B_{65} B_{76}) \alpha}{(B_5 B_6 (B_{43} B_7 + B_3 (B_{42} + B_7 - B_{72}) - B_{43} B_{72} + B_{32} (B_{43} - B_{73}) + B_{42} B_{73}) + (B_3 (B_{42} - B_{52}) - B_{43} B_{52} + B_{32} (B_{43} - B_{53}) + B_{42} B_{53}) B_6 B_{75} + (B_5 (B_3 (B_{42} - B_{62}) - B_{43} B_{62} + B_{32} (B_{43} - B_{63}) + B_{42} B_{63}) + (B_3 (B_{42} - B_{52}) - B_{43} B_{52} + B_{32} (B_{43} - B_{53}) + B_{42} B_{53}) B_{65}) B_{76})}, \quad (\text{III.6.10})$$

$$A = \frac{(B_{21} B_3 B_4 B_5 B_6 B_7)}{(a b (B_5 B_6 (B_{43} B_7 + B_3 (B_{42} + B_7 - B_{72}) - B_{43} B_{72} + B_{32} (B_{43} - B_{73}) + B_{42} B_{73}) + (B_3 (B_{42} - B_{52}) - B_{43} B_{52} + B_{32} (B_{43} - B_{53}) + B_{42} B_{53}) B_6 B_{75} + (B_5 (B_3 (B_{42} - B_{62}) - B_{43} B_{62} + B_{32} (B_{43} - B_{63}) + B_{42} B_{63}) + (B_3 (B_{42} - B_{52}) - B_{43} B_{52} + B_{32} (B_{43} - B_{53}) + B_{42} B_{53}) B_{65}) B_{76}))}, \quad (\text{III.6.11})$$

$$\begin{aligned}
B = & (a (B3 (B21 + B42) + (B21 + B32) B43) B5 B6 B7 + \\
& b (-B6 (B3 (-B4 B5 B7 + B4 B5 B72 + B42 B5 B74 + B4 B52 B75 + B42 B54 B75) + \\
& B32 (B4 B5 B73 + B43 B5 B74 + B4 B53 B75 + B43 B54 B75)) - \\
& (B3 (B4 B5 B62 + B42 B5 B64 + B4 B52 B65 + B42 B54 B65) + \\
& B32 (B4 B5 B63 + B43 B5 B64 + B4 B53 B65 + B43 B54 B65)) B76)) / (a b \\
& (B5 B6 (B43 B7 + B3 (B42 + B7 - B72) - B43 B72 + B32 (B43 - B73) + B42 B73) + \\
& (B3 (B42 - B52) - B43 B52 + B32 (B43 - B53) + B42 B53) B6 B75 + \\
& (B5 (B3 (B42 - B62) - B43 B62 + B32 (B43 - B63) + B42 B63) + \\
& (B3 (B42 - B52) - B43 B52 + B32 (B43 - B53) + B42 B53) B65) B76)) \quad , \quad (III.6.12)
\end{aligned}$$

onde B_{ij} corresponde a γ_{ij} , $B3 = \gamma_{31} + \gamma_{32}$, $B4 = \gamma_{41} + \gamma_{42} + \gamma_{43}$, $B5 = \gamma_{51} + \gamma_{52} + \gamma_{53} + \gamma_{54}$, $B6 = \gamma_{61} +$

$\gamma_{62} + \gamma_{63} + \gamma_{64} + \gamma_{65}$, $B7 = \gamma_{71} + \gamma_{72} + \gamma_{73} + \gamma_{74} + \gamma_{75} + \gamma_{76}$, $a = \frac{\sigma_1}{A_L h\nu_E}$, $b = \frac{\sigma_2}{A_L h\nu_E}$, A_L é a área do feixe

e α é um fator de ajuste que está relacionado com a eficiência de coleção da fluorescência.

Fazendo uso desta expressão, comparamos nossos resultados experimentais com o modelo proposto. Porém, não foi possível encontrar na literatura os valores para as taxas de emissão radiativas e não radiativas, e a seção de choque transversal de absorção para os íons de érbio nesse material. Por isso, utilizamos os valores encontrados para o cristal de zircônia, que possui valores de energia de fônons próximas do cristal de titanato de bário, ~ 500 cm^{-1} [43], nos cálculos realizados. Estes valores estão apresentados na tabela III.6.1.

A figura III.6.8 apresenta a comparação entre o resultado experimental e o ajuste teórico obtido a partir Eq. (II.6.9), para a linha de emissão em 544 nm, quando o laser de excitação estava sintonizado em 640 nm. Os parâmetros de ajuste utilizados foram a área do feixe, A_L , e a constante K. As seções de choque transversais de absorção das transições ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ (σ_1) e ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$ (σ_2) foram estimadas a partir da seção de choque da transição ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{13/2}$, $\sigma = 5,49 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ para os vidros fluoroindatos [6], considerando que as seções de choque são proporcionais a forças de oscilador da transição e levando em conta a dessintonização entre o laser de excitação e a energia de cada transição. O bom acordo entre os resultados teóricos e experimentais demonstra que o mecanismo de ESA proposto explica o fenômeno de CAF observado.

Transição	Força de oscilador 10^6	ΔE (cm ⁻¹)	Taxa de transição radiativa (s ⁻¹)	Taxa de transição não radiativa (s ⁻¹)	Taxa de transição total (s ⁻¹)	Símbolo
⁴ F _{5/2} → ⁴ F _{7/2}	0,434	1681	3,69	2,73 x 10 ⁶	2,73 x 10 ⁶	γ_{76}
⁴ F _{5/2} → ⁴ S _{3/2}	0,0768	3940	3,11	44,6	47,71	γ_{65}
⁴ F _{5/2} → ⁴ F _{9/2}	1,03	7020	139	9,49 x 10 ⁻⁶	139	γ_{64}
⁴ F _{5/2} → ⁴ I _{9/2}	0,522	152	9850	7,03 x 10 ⁻¹²	152	γ_{63}
⁴ F _{5/2} → ⁴ I _{13/2}	2,0	12000	1410	1,54 x 10 ⁻¹⁶	1410	γ_{62}
⁴ F _{5/2} → ⁴ F _{15/2}	1,08	1530	22220	1,12 x 10 ⁻³⁸	1530	γ_{61}
⁴ F _{7/2} → ⁴ S _{3/2}	0,00381	2025.93	0,0452	624598,41	624598,46	γ_{75}
⁴ F _{7/2} → ⁴ F _{9/2}	0,440	5094,24	33	0,1327	33.1327	γ_{74}
⁴ F _{7/2} → ⁴ I _{9/2}	1,05	8347.24	211	1,11 x 10 ⁻⁸	211	γ_{73}
⁴ F _{7/2} → ⁴ I _{13/2}	1,05	13888,89	586	9,93 x 10 ⁻²¹	586	γ_{72}
⁴ F _{7/2} → ⁴ I _{15/2}	2,77	20408.16	3330	6,6025 x 10 ⁻¹⁵	3330	γ_{71}
⁴ S _{3/2} → ⁴ F _{9/2}	0,0261	3069,36	0,71	3360,86	3361,57	γ_{54}
⁴ S _{3/2} → ⁴ I _{9/2}	0,775	5910	89,4	0,0000285	89,40	γ_{53}
⁴ S _{3/2} → ⁴ I _{9/2}	1,35	11740	549	2,53 x 10 ⁻¹⁶	549	γ_{52}
⁴ S _{3/2} → ⁴ I _{9/2}	1,31	18280	1280	1,67 x 10 ⁻³⁰	1280	γ_{51}
⁴ F _{9/2} → ⁴ I _{9/2}	0,611	2830	18,7	1353,3	1372	γ_{43}
⁴ F _{9/2} → ⁴ I _{13/2}	0,382	8660	85,5	1,14 x 10 ⁻⁹	85,5	γ_{42}
⁴ F _{9/2} → ⁴ I _{15/2}	2,4	15200	1620	7,9 x 10 ⁻²⁴	1620	γ_{41}
⁴ I _{9/2} → ⁴ I _{13/2}	0,529	5830	47	0,01358	47,01	γ_{32}
⁴ I _{9/2} → ⁴ I _{15/2}	0,388	12370	163	9,3 x 10 ⁻¹⁷	163	γ_{31}
⁴ I _{13/2} → ⁴ I _{9/2}	1,78	6540	218	0,000108	218	γ_{21}

Tabela III.6.1 – Parâmetros espectroscópicos usados no modelo teórico. A taxa de transição total é obtida pela soma das taxas de transição radiativa e não radiativa [19, 44, 45].

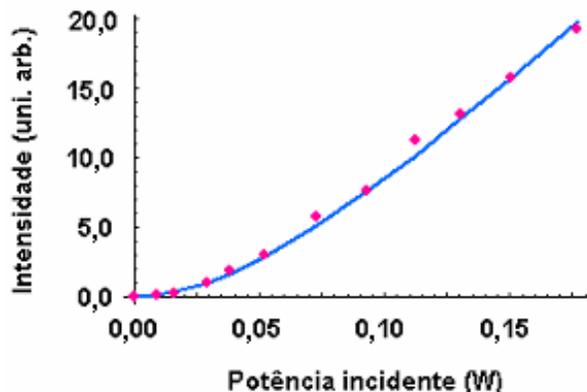


Figura III.6.8 – Intensidade de fluorescência da emissão em 544 nm em função da potência do laser incidente, sintonizado em 640 nm. Resultado experimental (pontos vermelhos) e ajuste teórico (linha azul).

Contudo, utilizando este mesmo modelo, e o mesmo valor para a área do feixe, observamos que o resultado teórico obtido não consegue explicar a forte saturação observada na intensidade de fluorescência, em função da potência incidente, quando excitávamos a amostra sintonizando o laser em 652 e 658 nm. Conforme pode ser observado nas figuras III.6.9 e III.6.10.

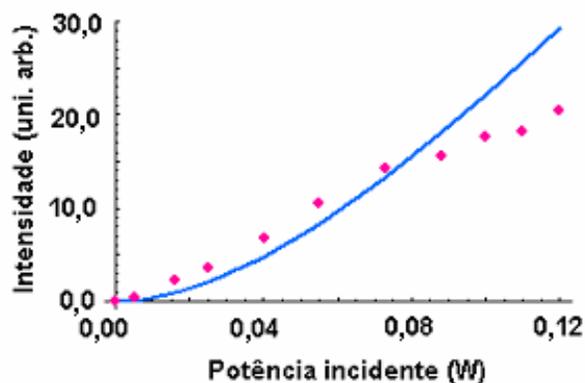


Figura III.6.9 – Intensidade de fluorescência da emissão em 544 nm em função da potência do laser incidente, sintonizado em 652 nm. Resultado experimental (pontos vermelhos) e ajuste teórico (linha azul).

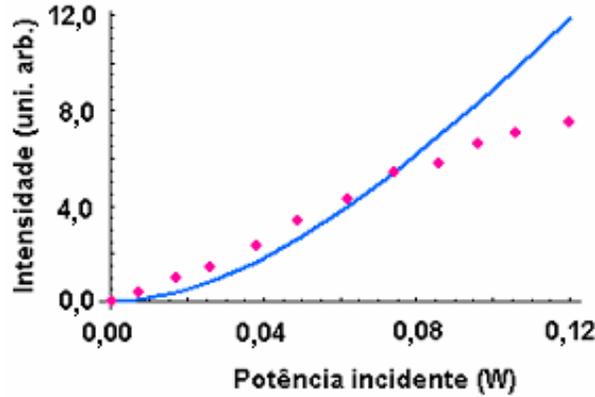


Figura III.6.10 – Intensidade de fluorescência da emissão em 544 nm em função da potência do laser incidente, sintonizado em 658 nm. Resultado experimental (pontos vermelhos) e ajuste teórico (linha azul).

Para explicarmos este comportamento diferente para o sinal de CAF para estas excitações diferentes, é importante observar que os comprimentos de onda em 652 e 658 nm estão em ressonância com a transição ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ e estamos usando um laser cw para excitar o efeito observado. Devido a estes fatos, a absorção referente a esta transição pode apresentar um efeito de saturação, que deve ser levado em conta em nosso modelo. Para introduzirmos este efeito em nosso sistema de equações de taxa, consideramos que a taxa de bombeamento referente à absorção do laser incidente (${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$) será dada por

$$R_1 = \frac{\sigma_1 I_E}{h\nu_E} \frac{1}{1 + \frac{I_E}{I_S}}, \quad (\text{III.6.13})$$

onde I_S é a intensidade de saturação da transição.

Substituímos esta expressão nas Eqs. (III.6.1) e (III.6.4), e resolvemos o sistema de equações de taxa novamente. Observamos que a solução deste novo sistema também apresenta a

mesma lei obtida na Eq. (III.6.9). Contudo, as constantes A, B e K são diferentes das obtidas anteriormente

$$\begin{aligned}
 K = & (a (B_3 B_{42} + B_{32} B_{43}) (B_6 B_{75} + B_{65} B_{76}) S \alpha) / \\
 & (-B_{32} (B_4 (B_5 B_6 B_{73} + B_{53} B_6 B_{75} + B_5 B_6 B_{76} + B_{53} B_{65} B_{76}) + \\
 & \quad B_{43} (B_5 B_6 B_{74} + B_{54} B_6 B_{75} + B_5 B_6 B_{76} + B_{54} B_{65} B_{76})) + \\
 & a (B_5 B_6 (B_{43} B_7 - B_{43} B_{72} + B_{32} (B_{43} - B_{73}) + B_{42} B_{73}) + \\
 & \quad (-B_{43} B_{52} + B_{32} (B_{43} - B_{53}) + B_{42} B_{53}) B_6 B_{75} + \\
 & \quad (B_5 (-B_{43} B_{62} + B_{32} (B_{43} - B_{63}) + B_{42} B_{63}) + \\
 & \quad (-B_{43} B_{52} + B_{32} (B_{43} - B_{53}) + B_{42} B_{53}) B_{65}) B_{76}) S + \\
 & B_3 (B_4 B_6 (B_5 (B_7 - B_{72}) - B_{52} B_{75}) - B_4 (B_5 B_{62} + B_{52} B_{65}) B_{76} - \\
 & \quad B_{42} (B_5 B_6 B_{74} + B_{54} B_6 B_{75} + B_5 B_6 B_{76} + B_{54} B_{65} B_{76}) + \\
 & a (B_5 B_6 (B_{42} + B_7 - B_{72}) + (B_{42} - B_{52}) B_6 B_{75} + \\
 & \quad (-B_5 B_{62} - B_{52} B_{65} + B_{42} (B_5 + B_{65})) B_{76}) S)) , \tag{III.6.14}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 A = & (B_{21} B_3 B_4 B_5 B_6 B_7 S) / \\
 & (b (-B_{32} (B_4 (B_5 B_6 B_{73} + B_{53} B_6 B_{75} + B_5 B_6 B_{76} + B_{53} B_{65} B_{76}) + \\
 & \quad B_{43} (B_5 B_6 B_{74} + B_{54} B_6 B_{75} + B_5 B_6 B_{76} + B_{54} B_{65} B_{76})) + \\
 & a (B_5 B_6 (B_{43} B_7 - B_{43} B_{72} + B_{32} (B_{43} - B_{73}) + B_{42} B_{73}) + \\
 & \quad (-B_{43} B_{52} + B_{32} (B_{43} - B_{53}) + B_{42} B_{53}) B_6 B_{75} + \\
 & \quad (B_5 (-B_{43} B_{62} + B_{32} (B_{43} - B_{63}) + B_{42} B_{63}) + \\
 & \quad (-B_{43} B_{52} + B_{32} (B_{43} - B_{53}) + B_{42} B_{53}) B_{65}) B_{76}) S + \\
 & B_3 (B_4 B_6 (B_5 (B_7 - B_{72}) - B_{52} B_{75}) - B_4 (B_5 B_{62} + B_{52} B_{65}) B_{76} - \\
 & \quad B_{42} (B_5 B_6 B_{74} + B_{54} B_6 B_{75} + B_5 B_6 B_{76} + B_{54} B_{65} B_{76}) + \\
 & a (B_5 B_6 (B_{42} + B_7 - B_{72}) + (B_{42} - B_{52}) B_6 B_{75} + \\
 & \quad (-B_5 B_{62} - B_{52} B_{65} + B_{42} (B_5 + B_{65})) B_{76}) S)) , \tag{III.6.15}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 B = & (B_{21} B_3 B_4 B_5 B_6 B_7 + (a (B_3 (B_{21} + B_{42}) + (B_{21} + B_{32}) B_{43}) B_5 B_6 B_7 + \\
 & \quad b B_6 (B_3 B_5 (B_4 B_7 - B_4 B_{72} - B_{42} B_{74}) - B_3 (B_4 B_{52} + B_{42} B_{54}) B_{75} - \\
 & \quad B_{32} (B_4 B_5 B_{73} + B_{43} B_5 B_{74} + B_4 B_{53} B_{75} + B_{43} B_{54} B_{75})) - \\
 & \quad b (B_3 (B_4 B_5 B_{62} + B_{42} B_5 B_{64} + B_4 B_{52} B_{65} + B_{42} B_{54} B_{65}) + \\
 & \quad B_{32} (B_4 B_5 B_{63} + B_{43} B_5 B_{64} + B_4 B_{53} B_{65} + B_{43} B_{54} B_{65})) B_{76}) S) / \\
 & (b (-B_{32} (B_4 (B_5 B_6 B_{73} + B_{53} B_6 B_{75} + B_5 B_6 B_{76} + B_{53} B_{65} B_{76}) + \\
 & \quad B_{43} (B_5 B_6 B_{74} + B_{54} B_6 B_{75} + B_5 B_6 B_{76} + B_{54} B_{65} B_{76})) + \\
 & a (B_5 B_6 (B_{43} B_7 - B_{43} B_{72} + B_{32} (B_{43} - B_{73}) + B_{42} B_{73}) + \\
 & \quad (-B_{43} B_{52} + B_{32} (B_{43} - B_{53}) + B_{42} B_{53}) B_6 B_{75} + \\
 & \quad (B_5 (-B_{43} B_{62} + B_{32} (B_{43} - B_{63}) + B_{42} B_{63}) + \\
 & \quad (-B_{43} B_{52} + B_{32} (B_{43} - B_{53}) + B_{42} B_{53}) B_{65}) B_{76}) S + \\
 & B_3 (B_4 B_6 (B_5 (B_7 - B_{72}) - B_{52} B_{75}) - B_4 (B_5 B_{62} + B_{52} B_{65}) B_{76} - \\
 & \quad B_{42} (B_5 B_6 B_{74} + B_{54} B_6 B_{75} + B_5 B_6 B_{76} + B_{54} B_{65} B_{76}) + \\
 & a (B_5 B_6 (B_{42} + B_7 - B_{72}) + (B_{42} - B_{52}) B_6 B_{75} + \\
 & \quad (-B_5 B_{62} - B_{52} B_{65} + B_{42} (B_5 + B_{65})) B_{76}) S)) , \tag{III.6.16}
 \end{aligned}$$

onde os parâmetros α , a , b , B_i e B_{ij} são definidos da mesma forma que nas Eqs. (III.6.10), (III.6.11) e (III.6.12), e S é a potência de saturação, definida por $S = I_S A_L$.

Usando o resultado as Eqs. (III.6.14), (III.6.15) e (III.6.16), os parâmetros espectroscópicos da tabela III.6.1 e o mesmo valor para a área do feixe, fizemos o ajuste dos resultados experimentais para o laser com comprimentos de onda de excitação centrados em 652 e 658 nm, conforme mostrado nas figuras III.6.11 e III.6.12, utilizando como parâmetro de ajuste o valor de K e da potência de saturação S

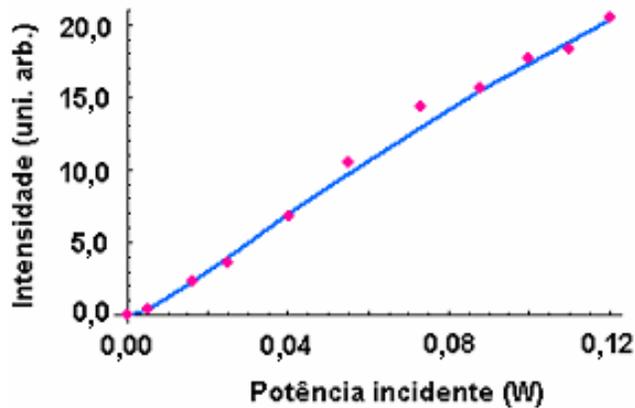


Figura III.6.11 – Intensidade de fluorescência da emissão em 544 nm em função da potência do laser incidente, sintonizado em 652 nm. Resultado experimental (pontos vermelhos) e ajuste teórico (linha azul).

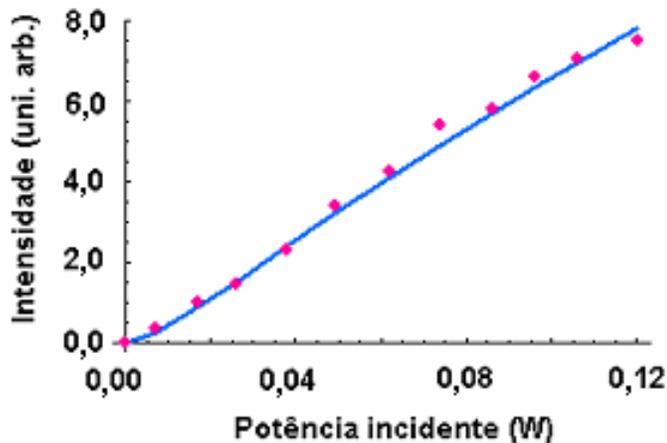


Figura III.6.12 – Intensidade de fluorescência da emissão em 544 nm em função da potência do laser incidente, sintonizado em 658 nm. Resultado experimental (pontos vermelhos) e ajuste teórico (linha azul).

A partir dos ajustes apresentados nas figuras III.6.11 e III.6.12, obtemos que o valor da potência de saturação é igual a 10 mW. Observe o bom acordo entre os valores experimentais e os ajustes teóricos realizados.

Resolvemos o sistema de equações de taxas considerando efeitos dos mecanismos de transferência de energia comentados, contudo não observamos influência destes efeitos nos resultados obtidos.

III.6.5 – Conclusões

Estudamos conversão ascendente de frequências em nanocristais de BaTiO₃ dopados com Er³⁺ excitados por um laser de corante sintonizável (638-660 nm), observando três máximos de intensidade para as bandas de fluorescência centradas em 526 e 550 nm, correspondentes aos comprimentos de onda de excitação iguais a 640, 652 e 658 nm.

A emissão excitada com o laser em 640 nm é explicada por um processo de absorção de estado excitado (ESA). O máximo observado para essa excitação ocorre porque este comprimento de onda está em ressonância com a transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$, que é a segunda etapa do processo de absorção. Modelamos os mecanismos de excitação e relaxação usando um sistema de equações de taxa.

Os máximos de intensidade para excitação sintonizada em 657 e 652 nm são explicados porque estes comprimentos de onda estão em ressonância com a transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$, que é a primeira etapa do processo de absorção. Neste caso, também explicamos a emissão de CAF observada por um mecanismo de ESA. Contudo, a intensidade de fluorescência apresenta um comportamento de saturação com o aumento da potência do laser incidente. Este efeito é devido à saturação da absorção da transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$, pois o laser de excitação cw é ressonante com essa transição.

III.7 Nanocristais de BaTiO₃ dopados com Er³⁺ para termometria: influência do ambiente nanométrico na sensibilidade de um sensor de temperatura baseado em fluorescência

III.7.1 – Introdução

Nesse trabalho, investigamos a utilização de nanocristais de titanato de bário dopados com íons de érbio em medidas de temperatura baseadas na técnica de razão de intensidade de fluorescência, visando sua aplicação como um sensor nanométrico de temperatura. As propriedades fluorescentes destes nanocristais foram analisadas com a mudança de temperatura de três amostras diferentes, compostas de nanocristalitos de diferentes tamanhos e concentração de Er³⁺.

III.7.2 – Experimento

As amostras estudadas foram preparadas pelo método descrito na seção III.5. A nomenclatura das amostras e suas características estruturais estão descritas esquematicamente na tabela III.5.1.

O aparato experimental utilizado nos experimentos de fluorescência é apresentado na figura III.7.1. As amostras eram colocadas sobre uma chapa aquecedora com temperatura controlada e estabilizada por termosensores. Trabalhamos com amostras de dimensões pequenas, pastilhas com 3,0 mm de diâmetro e 0,2 mm de espessura tipicamente, fato este que contribuía para a homogeneidade de temperatura nas amostras. Utilizamos um laser de diodo contínuo, emitindo em 980 nm ($2,0 \times 10^3$ W/cm² de intensidade) como fonte de excitação. O feixe de luz era modulado por uma roda dentada, visando à redução de ruído na detecção da fluorescência, e focalizado na amostra por uma lente de distância focal igual a 10 cm. A fluorescência devido à conversão ascendente de frequências, facilmente visível a olho nu, era coletada por uma fibra óptica multimodo conectada a um monocromador, que por sua vez estava acoplado a uma fotomultiplicadora. O sinal elétrico era processado e registrado por um amplificador “lock in” acoplado a um micro-computador.

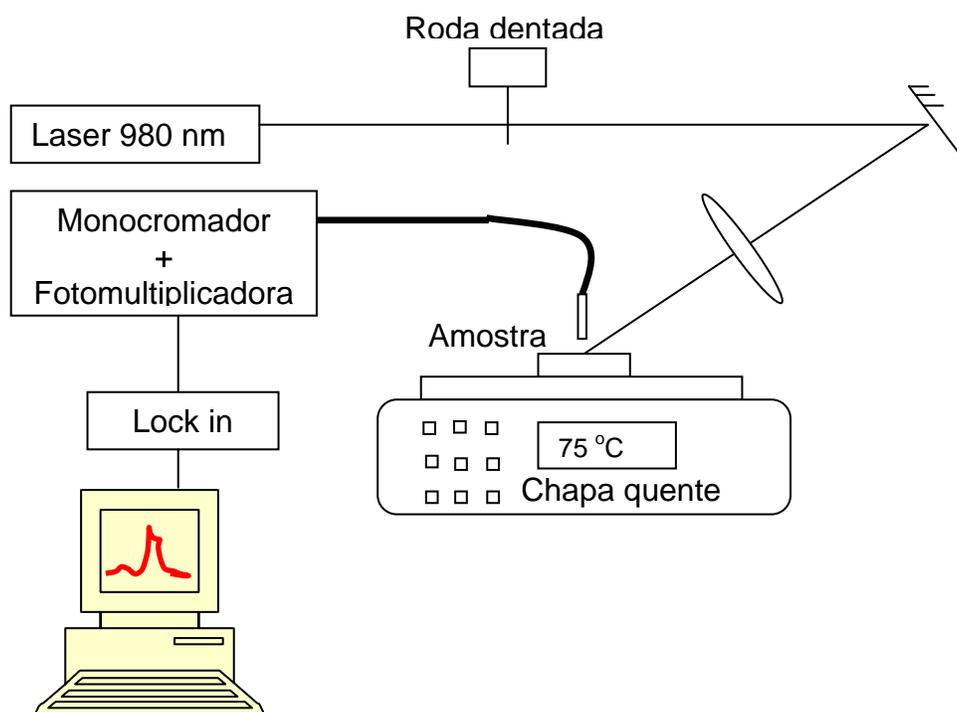


Figura III.7.1 – Aparato experimental

III.7.3 – Resultados e discussão

A figura III.7.2 mostra um diagrama de níveis de energia simplificado para o Er^{3+} , apresentando conjuntamente os processos de conversão ascendente de frequências investigados. Os íons de érbio são excitados através de um processo de duas etapas de absorção de um fóton do laser de excitação a partir do estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ até o estado excitado $^4\text{F}_{7/2}$ que relaxa não radiativamente para os níveis emissores $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ e $^4\text{F}_{9/2}$.

A figura III.7.3 apresenta as bandas de fluorescência centradas em 526 , 547 e 660 nm correspondentes às transições $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, e $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, respectivamente. Note que a intensidade relativa entre as emissões centradas em 526 e 547 nm muda com a variação de temperatura para as três amostras estudadas.

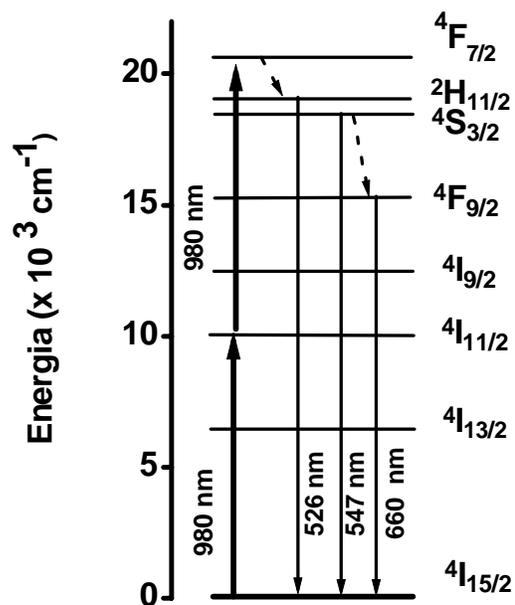


Figura III.7.2 – Diagrama de níveis de energia simplificado para Er³⁺ e mecanismo de CAF observado.

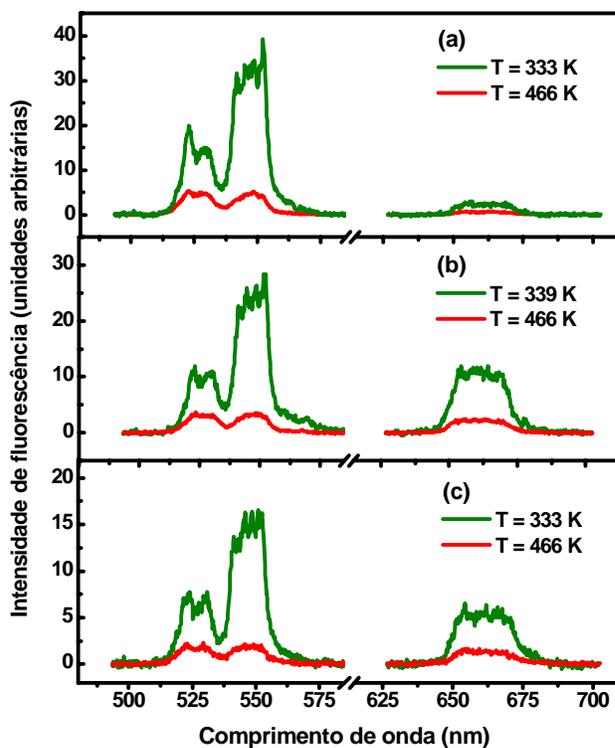


Figura III.7.3 – Fluorescência de CAF da (a) amostra A, (b) amostra B e (c) amostra C, excitada pelo laser de diodo.

A dependência da RIF para as linhas de emissão centradas em 526 e 547 nm em função da temperatura está resumida na figura III.7.4, onde as intensidades foram determinadas integrando as áreas abaixo das curvas de fluorescência. Observe que o gráfico, em escala semilogarítmica dos dados experimentais, apresenta um comportamento linear da RIF com o inverso da temperatura. Fizemos um ajuste dos dados usando a expressão

$$\ln(RIF) = -\frac{\alpha}{T} + \beta. \quad (\text{III.7.1})$$

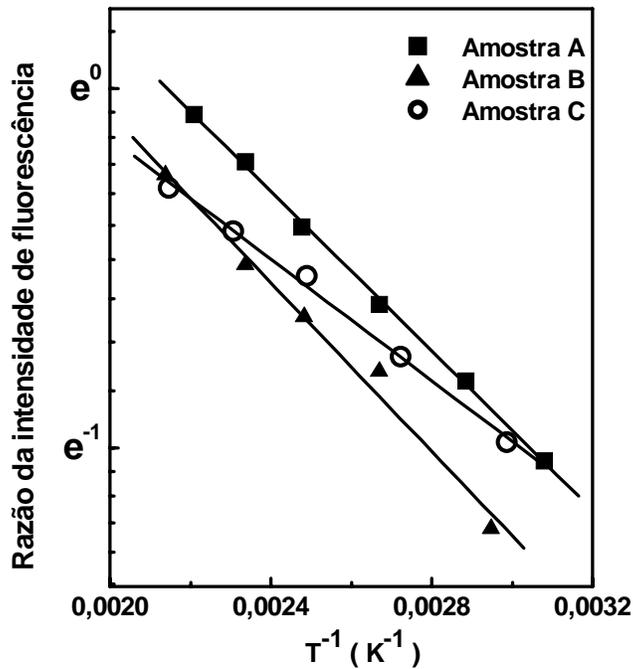


Figura III.7.4 – Gráfico da razão da intensidade de fluorescência (*RIF*) para as bandas de emissão centradas em 526 e 547 nm em função do inverso da temperatura em uma escala semi-logarítmica. As curvas de ajuste são obtidas a partir da Eq. (III.7.1).

A tabela III.7.1 resume os resultados obtidos para os parâmetros de ajuste, α e β , e da sensibilidade máxima dos sensores, no conjunto de experimentos realizados. A inclinação da curva (parâmetro α), está relacionado com a sensibilidade do sensor, definida na seção III.4, como sendo a taxa de variação da RIF com a temperatura, ou seja,

$$S = \frac{d(RIF)}{dT} = \frac{\alpha}{T^2} \exp\left(\beta - \frac{\alpha}{T}\right). \quad (\text{III.7.2})$$

Substituindo os valores de α e β na Eq. III.7.2, obtemos as curvas de sensibilidade para as amostras estudadas, apresentadas na figura III.7.5. Note que em todos os casos existe um valor de sensibilidade máxima para o sensor analisado.

Amostra	Concentração de Er^{3+} (mol %)	Diâmetro dos nanocristais de BaTiO_3 (nm)	α (K)	β	Sensibilidade S_{max} (K^{-1})
A	0,5	58	1140 ± 50	$2,8 \pm 0,1$	0,0078
B	2,0	60	1200 ± 100	$2,3 \pm 0,3$	0,0045
C	0,5	26	940 ± 50	$1,8 \pm 0,1$	0,0035

Tabela III.7.1 – Características das amostras, parâmetros de ajuste para os resultados de RIF e sensibilidade máxima calculada para o sensor.

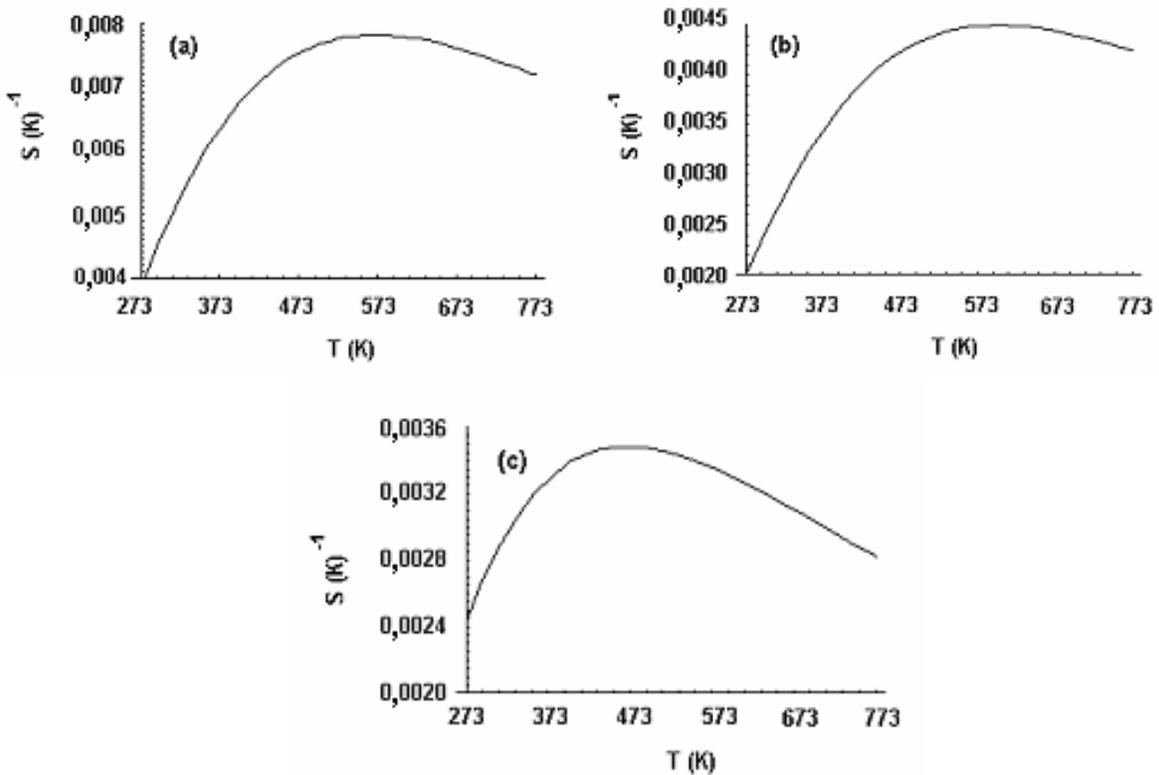


Figura III.7.5 – Curvas de sensibilidade do sensor para (a) amostra A, (b) amostra B e (c) amostra C.

A partir dos valores apresentados na tabela III.7.1, notamos que α não varia, dentro do erro experimental, para as amostras com diferentes concentrações de Er^{3+} , mas com mesmo tamanho. Contudo, para a amostra com nanopartículas menores, este valor é alterado. Isto significa que a *sensibilidade normalizada* deste nanosensor independe da concentração de Er^{3+} mas muda com o tamanho do nanocristal. Para explicar este comportamento, vamos discutir a origem física de α . Como vimos na seção III.4, podemos expressar o valor da RIF de dois níveis de energia termicamente acoplados, separados em energia por ΔE , pela Eq. III.4.1. Contudo, levando-se em consideração as limitações experimentais, devemos alterar um pouco essa equação, incluindo uma correção devido à eficiência de coleção para as duas bandas de emissão estudadas. Obtemos então a expressão [46]

$$RIF = \frac{I_2}{I_1} = \frac{c_2(\nu_2) p_2^r \nu_2 n_2}{c_1(\nu_1) p_1^r \nu_1 n_1} = \frac{c_2(\nu_2) p_2^r \nu_2 g_2}{c_1(\nu_1) p_1^r \nu_1 g_1} \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right), \quad (\text{III.7.3})$$

onde as intensidades de fluorescência para os níveis, superior e inferior, termicamente acoplados são I_2 e I_1 , respectivamente. A intensidade de fluorescência é definida por $I_i = c_i(\nu_i) n_i \nu_i p_i^r$, com $i = 1, 2$, onde $c_i(\nu_i)$ é uma função da eficiência de coleção, n_i é a densidade de população, ν_i é a frequência de emissão, p_i^r é a taxa de emissão espontânea radiativa do nível i e g_i é a degenerescência do nível. A constante de Boltzmann é representada por k . Note que o parâmetro de ajuste α está relacionado com $\Delta E/k$ e, portanto este resultado poderia sugerir que o espaçamento de energia entre os níveis ${}^2\text{H}_{11/2}$ e ${}^4\text{S}_{3/2}$ mudariam com o tamanho das nanopartículas devido ao efeito de confinamento quântico nos níveis de energia dos íons de érbio. Contudo, esta hipótese é descartada ao observarmos que os baricentros das bandas de emissão correspondentes as transições ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ e ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ não variam com o tamanho das amostras. Isto significa que na Eq. (II.6.3) deve existir algum outro termo que dependa da temperatura, que irá contribuir para a definição do parâmetro α do sensor.

Observe que, se considerássemos $I_i \sim c_i(\nu_i) n_i \nu_i p_i^r$, não estaríamos levando em conta a variação da intensidade de fluorescência com a mudança de temperatura. Logo, este modelo estaria em discordância com os resultados experimentais obtidos, que mostram que a intensidade de fluorescência destas bandas diminui com o aumento da temperatura, como visto na figura III.7.3. Para generalizarmos a Eq.(III.7.3), lembramos que, a evolução temporal da densidade de população de um estado excitado pode ser descrita por

$$n(t) = n(0)\exp(-t/\tau), \quad (\text{III.7.4})$$

onde $n(0)$ é a densidade de população inicial, τ é o tempo de vida dado pela expressão

$$\tau = \frac{1}{W_R + W_{NR}}, \quad (\text{III.7.5})$$

em que W_R e W_{NR} são as taxas de emissão radiativa e de relaxação não radiativa, respectivamente. Mas a taxa de relaxação não radiativa varia com a temperatura [46], portanto τ é uma função da temperatura $\tau = \tau(T)$. Em regime estacionário de excitação e detecção de fluorescência, a grandeza medida é a média temporal da intensidade $\langle I_i \rangle$ que será dada por

$$\langle I_i \rangle \sim \int_0^{\infty} n_i(0)\exp[-t/\tau_i(T)]\nu_i p_i^r dt = n_i(0)\tau_i(T)\nu_i p_i^r. \quad (\text{III.7.6})$$

Essa expressão mostra que quando a temperatura aumenta, a intensidade de fluorescência decresce, pois o tempo de vida diminui devido ao aumento da taxa de relaxação não radiativa. Devido a estes fatos, podemos re-escrever a Eq. (III.7.3) para a RIF dos dois níveis de energia termicamente acoplados, ${}^4S_{3/2}$ e ${}^2H_{11/2}$ como

$$RIF = \frac{I_2}{I_1} = \frac{c_2(\nu_2)P_2^r\nu_2g_2\tau_2(T)}{c_1(\nu_1)P_1^r\nu_1g_1\tau_1(T)} \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right), \quad (\text{III.7.7})$$

onde consideramos que os tempos de vida dos níveis ${}^4S_{3/2}$ e ${}^2H_{11/2}$ dependem da temperatura.

Em materiais “bulk”, a dependência com a temperatura da taxa de relaxação não radiativa é determinada pelos “modos de fônon efetivos” do hospedeiro [47, 48]. Contudo, com a diminuição do tamanho do cristal, a contribuição dos íons localizados próximos à superfície do material se torna bastante importante. A fluorescência destes íons é influenciada pelos modos vibracionais da rede hospedeira e também pelos modos de alta energia de radicais residuais do processo de preparação destes nanocristais, como carbonatos ($\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$) e íons hidroxilas ($\sim 3350 \text{ cm}^{-1}$), adsorvidos na superfície dos cristalitos [15]. Aumentando a temperatura de calcinação, a quantidade de carbonatos e hidroxilas nas amostras é reduzida. Desta forma, esperamos que a amostra C, calcinada em 700°C , apresente taxas de relaxação não radiativas maiores do que as amostras A e B, calcinadas em 1000°C . Esses modos extras de alta energia modificam as taxas de relaxação não radiativas dos níveis ${}^4S_{3/2}$ e ${}^2H_{11/2}$. Portanto esperamos que a amostra C apresente uma *sensibilidade normalizada* diferente, como mostrado na figura III.7.4.

Uma característica importante para a aplicabilidade de um dispositivo de medida é a sua resolução, ou seja, o limite mínimo entre dois valores medidos. A resolução de um equipamento está limitada pela incerteza na medida realizada e pela sensibilidade do sensor. No nosso nanotermômetro, a resolução em temperatura ΔT se relaciona com a incerteza na medida $\Delta(RIF)$, determinada pela precisão da eletrônica que calcula a razão da intensidade de fluorescência, e com a sensibilidade (S), a partir da Eq. (III.7.2), tal que

$$\Delta T = \frac{\Delta(RIF)}{S}. \quad (\text{III.7.8})$$

Desta forma, para uma eletrônica de cálculo para RIF que apresente uma precisão com quatro dígitos, $\Delta(RIF) = 0,001$, obtemos a melhor resolução para o sensor da amostra A como sendo $\Delta T \approx 0,2$ K.

É importante comparar o nanosensor proposto em nosso trabalho com o dispositivo baseado na oxidação de filme de gálio em um nanotubo de carbono, descrito na ref. [49]. Neste trabalho Gao *et al* demonstram um método de medida de temperatura utilizando um nanotubo de carbono preenchido com um filme gálio. O princípio de funcionamento deste dispositivo é que a quantidade do filme que sofre oxidação é proporcional a temperatura do meio em que o nanotubo se encontra. A maior desvantagem deste tipo de sensor é que este consiste em nanotermômetro de um único uso. Ou seja, uma vez que o filme de gálio é oxidado, uma outra medida de temperatura requer um novo nanotubo. Outra limitação é que o nanotermômetro da ref. [49] pode realizar medidas de temperatura unicamente em ambientes que contenham oxigênio (para que ocorra a oxidação do filme de gálio). Por outro lado, um nanosensor de temperatura baseado em RIF de um único nanocristal dopado com íons de terras raras seria um dispositivo permanente, que poderia ser iluminado com um laser de diodo de baixo custo, e não necessitaria de um ambiente específico para operar. Além disso, o esquema de detecção de fluorescência permite uma aferição de temperatura em tempo real. Uma possível aplicação para tal dispositivo seria o seu uso como um sensor biológico. Contudo seria necessário analisar como a sensibilidade deste termômetro se comporta em um meio aquoso, uma vez que o tempo de vida da luminescência também é influenciado pelo o meio exterior. Realizamos este estudo e os resultados serão apresentados e discutidos na seção III.8 desta tese.

III.7.4 – Conclusões

Demonstramos que nanocristais de BaTiO₃ dopados com Er³⁺ são adequados para o desenvolvimento de nanosensor de temperatura baseado em *RIF*.

Observamos também que a sensibilidade deste nanotermômetro é influenciada pelos canais de relaxação não radiativos que dependem do tamanho do nanocristal.

Propomos como aplicação deste dispositivo o seu uso como um sensor de temperatura para meios biológicos.

III.8 – Sensor de temperatura para sistemas biológicos baseado em nanocristais de BaTiO₃ dopados com Er³⁺

III.8.1 – Introdução

No experimento descrito na seção III.7, demonstramos que nanocristais de titanato de bário dopados com íons de érbio poderiam ser usados no desenvolvimento de nanosensores de temperatura baseados na razão da intensidade de fluorescência. Verificamos que a sensibilidade deste nanosensor não muda com a variação da concentração dos íons de Er³⁺, porém esta varia com o tamanho do nanocristal. Atribuímos esta variação à mudança no tempo de vida dos níveis eletrônicos envolvidos, que ocorre devido a uma variação nas taxas de relaxação não radiativas destes níveis de energia. Enumeramos dois mecanismos que poderiam contribuir para a mudança nestas taxas: efeitos de confinamento na densidade de estados de fônons e adsorção de radicais carbonatos e/ou hidroxilas na superfície do nanocristal, que geraria uma alteração na energia dos fônons efetivos dos íons de terras raras ligados a estes radicais.

Objetivando determinar qual destes mecanismos é responsável pela variação das propriedades de fluorescência com o tamanho do nanocristal, investigamos como estas propriedades mudam quando o meio externo vizinho é alterado. Esse estudo é também importante para se verificar a possibilidade do uso de nanocristais de BaTiO₃ dopados com Er³⁺ como sensores de temperatura em sistemas biológicos. Na verdade, já foi demonstrado o potencial de terras raras para aplicações biológicas, tais como bio-analisadores [42] e estudos de mudanças na conformação molecular [50]. As maiores vantagens no uso de terras raras em comparação com luminóforos orgânicos são, entre outras, sua baixa toxicidade e melhor fotoestabilidade.

III.8.2 – Experimento

Utilizamos as mesmas amostras de nanocristais de titanato de bário descritas nas seções anteriores. O aparato experimental é essencialmente o mesmo descrito na seção III.7.2, exceto pelo laser de excitação. Neste experimento, utilizamos um laser de diodo emitindo luz centrada

em 800 nm ($1,3 \times 10^4$ W/cm² de intensidade), um comprimento de onda muito usado em experimentos de microscopia de fluorescência por dois fótons.

Os experimentos foram realizados com as amostras no ar e imersas em dois meios líquidos diferentes, água e glicerol, para simular um meio biológico. A escolha destes líquidos foi baseada em três critérios para os meios utilizados: possuir radicais livres diversos (carbonatos e hidroxilas), os índices de refração devem ser diferentes ($n_{\text{água}} = 1,33$ e $n_{\text{Glicerol}} = 1,43$) e devem ser encontrados em abundância em meios biológicos. Os requerimentos de presença de radicais livres diversos e diferentes índices de refração foram impostos, pois estas duas características dos meios circundantes poderiam alterar o tempo de vida dos níveis $^4S_{3/2}$ e $^2H_{11/2}$ e a eficiência de fluorescência das amostras. O terceiro critério foi adotado para verificar se este método de medida é adequado para sistemas biológicos. Como sabemos, a maioria das células apresenta uma grande quantidade de água em sua estrutura, sendo este meio a escolha natural para simular um sistema biológico. O glicerol, por sua vez, é uma das moléculas essenciais na formação das células de gordura, juntamente com os ácidos graxos e, portanto, está presente em uma classe importante de sistemas biológicos. Realizamos as medidas em um pequeno intervalo de variação de temperatura, de 27,1 até 47,1 °C, para simular condições biológicas típicas.

III.8.3 – Resultados e discussão

A figura III.8.1 apresenta o espectro de emissão de conversão ascendente de frequências típico em três diferentes temperaturas. Note que a intensidade relativa entre as emissões centradas em 526 e 547 nm muda com a temperatura, conforme esperado. Os caminhos do processo de CAF observado estão apresentados esquematicamente na figura III.8.2. Os íons de Er^{3+} são excitados por um processo em duas etapas de absorção de um fóton com a primeira transição ocorrendo a partir do estado fundamental $^4I_{5/2}$ para o estado $^4I_{9/2}$. O íon relaxa não radiativamente para o estado $^4I_{11/2}$, seguido da segunda absorção de um fóton, gerando a transição deste nível para os estados excitados $^4F_{3/2}$ e $^4F_{5/2}$. O íon então relaxa não radiativamente até os níveis $^4S_{3/2}$, $^2H_{11/2}$ e $^4F_{9/2}$, relaxando radiativamente a partir destes níveis para o estado fundamental, fluorescendo em linhas centradas em 526, 547 e 660 nm. Contudo, a análise dessa última linha de emissão não foi de interesse para o presente trabalho.

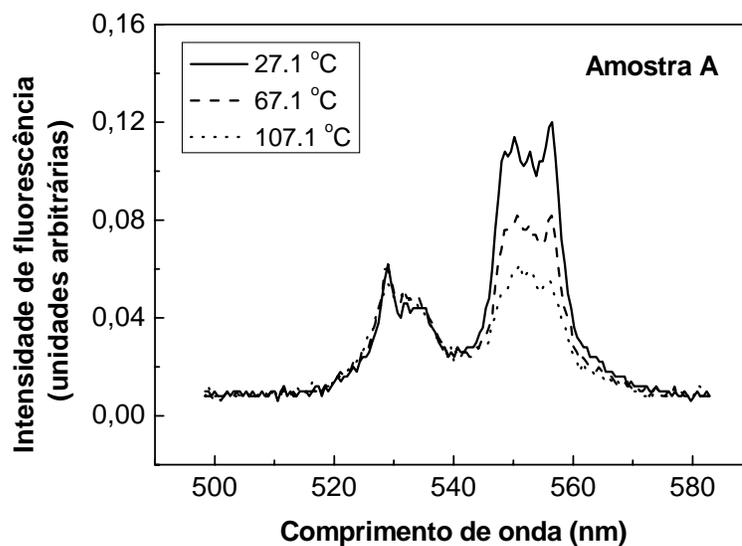


Figura III.8.1 – Fluorescência de CAF da amostra A, no ar. As medidas foram feitas em três diferentes temperaturas.

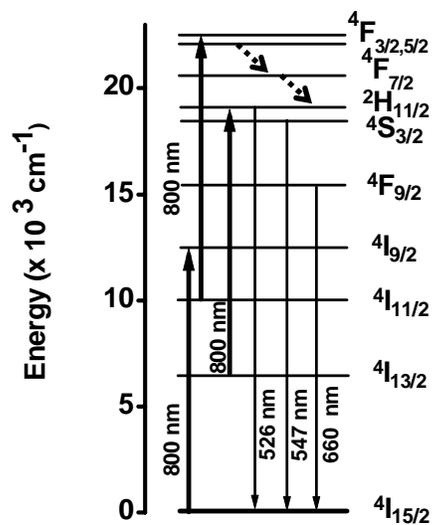


Figura III.8.2 – Esquema de níveis de energia simplificado do Er^{3+} e caminhos do processo de CAF.

Como apresentado nas seções anteriores, os estados excitados $4\text{S}_{3/2}$ e $2\text{H}_{11/2}$ são separados por um pequeno “gap” de energia, da ordem de kT , que permite o acoplamento térmico entre

estes dois estados eletrônicos. Nesse caso, supomos que existe um quasi-equilíbrio termodinâmico entre estes dois níveis, e podemos descrever a razão de intensidade de fluorescência pela Eq. (III.7.7).

Realizamos experimentos de medida de espectro para as três amostras, variando a temperatura num pequeno intervalo: de 27,1 até 47,1 °C, pois o objetivo principal do trabalho é investigar a possibilidade do uso desse sistema para monitorar variações de temperatura “*in vitro*” de estruturas biológicas. Os resultados experimentais estão apresentados nas figuras III.8.3-III.8.5, descrevendo o comportamento da RIF para as linhas de emissão centradas em 526 e 547 nm em função da temperatura em cada um dos três meios: ar, água e glicerol. Mais uma vez, determinamos as intensidades integrando as áreas abaixo das curvas de fluorescência. Observe que, em uma escala semilogarítmica, a RIF apresenta uma dependência linear com o inverso da temperatura, que está de acordo com a Eq. III.7.7. Ajustamos os dados experimentais usando a Eq. III.7.1, e obtemos os valores médios para os parâmetros α e β para cada caso, apresentados na tabela III.8.1. Note que α não varia, dentro do erro experimental, para amostras de mesmo tamanho e diferentes concentrações de Er^{3+} nos diferentes meios, mas muda quando o tamanho das nanopartículas é reduzido.

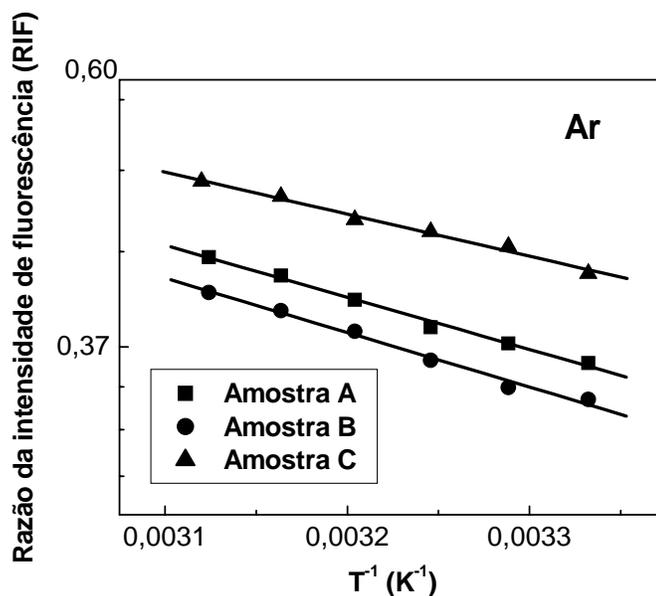


Figura III.8.3 – RIF para e as bandas de emissão centradas em 526 e 547 nm em função do inverso da temperatura das amostras A, B e C estudadas no ar.

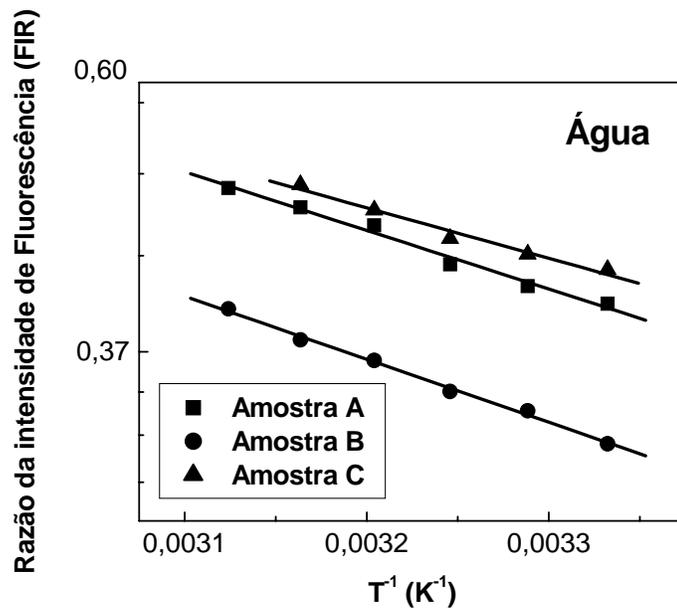


Figura III.8.4 – RIF para e as bandas de emissão centradas em 526 e 547 nm em função do inverso da temperatura das amostras A, B e C estudadas no água.

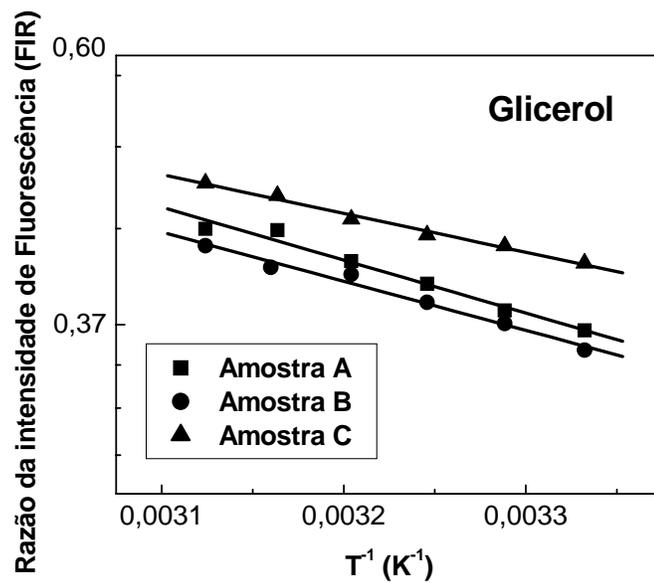


Figura III.8.5 – RIF para e as bandas de emissão centradas em 526 e 547 nm em função do inverso da temperatura das amostras A, B e C estudadas em glicerol.

Para que este sensor de temperatura seja adequado para medidas em meios biológicos, como por exemplo, células vivas, este termômetro deve ser capaz de medir pequenas variações de temperatura num intervalo de variação de 25 a 40 °C com uma boa precisão. Considerando que a medida de RIF pode ser realizada usando um circuito eletrônico de quatro dígitos, obtemos a partir do valor das sensibilidades, mostrados na Tabela III.8.2 e usando a Eq. (III.8.2), este sistema poderia detectar variações de temperatura de até 0,2 °C.

Amostra	Ar		Água		Glicerol	
	α (K)	β	α (K)	β	α (K)	β
A	950 ± 40	2,1 ± 0,1	1060 ± 60	2,6 ± 0,2	960 ± 80	2,2 ± 0,2
B	1000 ± 50	2,2 ± 0,2	1140 ± 40	2,6 ± 0,1	890 ± 60	1,9 ± 0,2
C	770 ± 40	1,7 ± 0,1	920 ± 80	2,2 ± 0,3	710 ± 40	1,5 ± 0,1

Tabela III.8.1 – Parâmetros de ajuste dos dados experimentais de RIF para as amostras, nos três meios investigados.

É observado que os tempos de vida de estados luminescentes de nanocristais dopados com íons de terras raras podem mudar de acordo com o meio circunvizinho [28, 30] e/ou com o tamanho da partícula [40]. A razão entre o número de luminóforos presentes na superfície comparado com o número de luminóforos dentro da partícula aumenta quando o tamanho da partícula é reduzido. A fluorescência de íons de terras raras presentes na superfície é influenciada pelos canais de relaxação não radiativos que são relacionados com os modos de vibração da rede e com os modos de alta energia de resíduos de radicais carbonatos (1500 cm⁻¹) e hidroxilas (3350 cm⁻¹) adsorvidos na superfície dos cristalitos [15]. Como foi dito na seção III.7.4, a quantidade de carbonatos e hidroxilas presentes nos nanocristais é reduzida com o aumento da temperatura de calcinação. Por isso, esperamos que a amostra C, calcinada a 700 °C, apresente taxas de relaxação não radiativas maiores quando que as amostras A e B, calcinada a 1000 °C, e por isso, a amostra C apresentaria um valor de α diferente das outras duas amostras.

Amostra	Ar	Água	Glicerol
	S (K ⁻¹)	S (K ⁻¹)	S (K ⁻¹)
A	0,0047	0,0069	0,0051
B	0,0049	0,0064	0,0041
C	0,0038	0,0053	0,0034

Tabela III.8.2 – Sensibilidade máxima das amostras em diferentes meios.

Outra possibilidade para essa diferença em α é que os íons luminescentes, que estão presentes na superfície da partícula, estejam submetidos a um acoplamento elétron-fônon com os modos vibracionais ópticos do campo cristalino do hospedeiro diferente em comparação com os íons dentro da partícula. Isso ocorre porque a geometria local do campo de interação é diferente na superfície e dentro da partícula.

Os resultados apresentados na tabela III.8.1 demonstram que a mudança no meio circunvizinho não altera a sensibilidade do nanosensor proposto. Por outro lado, seria esperado que essa mudança causasse variações no número de modos de alta energia, devido às moléculas adsorvidas na superfície, e, como uma consequência, a mudança na eficiência quântica de fluorescência. Isso é verificado por um decréscimo na intensidade de fluorescência de conversão ascendente nos meios líquidos ($I_{\text{água}}/I_{\text{ar}} = 0,52$ e $I_{\text{glicerol}}/I_{\text{ar}} = 0,35$). Porém, a *sensibilidade normalizada* não muda dentro do erro experimental com a variação do meio circunvizinho. Concluimos então que, ainda que a fluorescência da partícula seja influenciada pela mudança do meio externo, o acoplamento térmico entre os níveis luminescentes $^4S_{3/2}$, $^2H_{11/2}$ deve ser influenciado principalmente pelas mudanças dos modos vibracionais da rede hospedeira.

III.8.4 – Conclusões

Investigamos a possibilidade do uso de nanocristais de BaTiO₃ dopados com Er³⁺ como nanosensores de temperatura em meios biológicos.

Nossos estudos demonstraram que a sensibilidade deste termômetro não varia com o meio circunvizinho, mas muda com o tamanho das nanopartículas.

O sistema proposto seria capaz de realizar medidas com resolução de até 0,2 °C, podendo este valor ser melhorado com uma melhor eletrônica de detecção.

Um nanosensor de temperatura baseado em RIF de um único nanocristal dopado com íons de terras raras seria um dispositivo permanente, que poderia ser iluminado por um laser de diodo de baixo custo e não iria depender das condições do ambiente de medida. Podendo com isso ser usado como um nanosensor de temperatura para medidas “*in vitro*” em sistemas biológicos.

III.9 - Conclusões

Estudamos conversão ascendente de frequências em nanocristais de BaTiO₃ dopados com Er³⁺ excitados por um laser de corante sintonizável (638-660 nm), observando três máximos de intensidade para esta fluorescência, correspondentes aos comprimentos de onda de excitação iguais a 640, 652 e 658 nm.

Processos de ESA explicam os mecanismos de CAF para os comprimentos de onda de excitação estudados. Contudo um efeito de saturação de absorção ocorre quando o laser de excitação é ressonante com a transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$.

Demonstramos que nanocristais de BaTiO₃ dopados com Er³⁺ são adequados para o desenvolvimento de nanosensor de temperatura baseado em RIF.

Observamos também que a sensibilidade deste nanotermômetro é influenciada pelos canais de relaxação não radiativos que dependem do tamanho do nanocristal.

Investigamos a possibilidade do uso de nanocristais de BaTiO₃ dopados com Er³⁺ como nanosensores de temperatura em meios biológicos.

Nossos estudos demonstraram que a *sensibilidade normalizada* deste termômetro não varia com o meio circunvizinho, mas muda com o tamanho das nanopartículas.

Concluimos que um nanosensor de temperatura baseado em RIF de um único nanocristal dopado com íons de terras raras seria um dispositivo permanente, que poderia ser iluminado por um laser de diodo de baixo custo e não iria depender das condições do ambiente de medida. Podendo com isso ser usado como um nanosensor de temperatura para medidas “*in vitro*” em sistemas biológicos.

III.9 – Referências

- [1] J. C. Wright, D. J. Zalucha, H. V. Lauer, D. E. Cox, F. K. Fong, T. Danger; “Laser optical double-resonance and efficient infrared quantum counter upconversion in LaCl-Pr³⁺ and LaF₃-Pr³⁺”, J. Appl. Phys. **44**, 781 (1973).
- [2] J. Koetke, R. Breder, E. Heumann, G. Huber, B. H. T. Chai; “Spectroscopy and green up-conversion laser emission of Er³⁺-doped crystals at room temperature”, J. Appl. Phys. **76**, 1413 (1994).
- [3] F. Auzel, Y. Chen; “Photon avalanche luminescence of Er³⁺ in LiYF₄ crystal”, J. Lumin. **65**, 45 (1996).
- [4] F. Auzel; “Emission stimulee de Er³⁺ dans verre fluorophosphates”, C. R. Acad. Sci. (Paris) **263**, 765 (1966).
- [5] L. E. E. de Araújo, A. S. L. Gomes, C. B. de Araújo, Y. Messaddeq, A. Florez, M. A. Aegerter; “Frequency upconversion of orange light into blue light in Pr³⁺-doped fluorindate glasses”, Phys. Rev. B **50**, 16219 (1994).
- [6] G. S. Maciel; “Espectroscopia não-linear em vidros fluoroindatos e polianilina em solução”, Tese de doutorado (Universidade Federal de Pernambuco, 1999).
- [7] L. H. Acioli, A. S. L. Gomes, C. B. de Araújo, C. N. Ironside; “Infrared-to-blue frequency upconversion in a Pr³⁺-doped silicate fiber”, Phys. Rev. B **54**, 9126 (1996).
- [8] A. Saissy, D. B. Ostrowski, G. Maze; “Fluorescence in rare earth-doped fluorozirconate fibers”, App. Opt. **30**, 1933 (1991).
- [9] “Rare earth doped fiber lasers and amplifiers”, editado por M. J. F. Digonnet (Stanford, California, 1994).

- [10] R. Kapoor, C. S. Friend, A. Biswas, P. N. Prasad; “Highly efficient infrared-to-visible energy upconversion in $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ ”, *Opt. Lett.* **25**, 338 (2000).
- [11] J. Silver, M. I. Martinez-Rubio, T. G. Ireland, G. R. Fern, R. Withnall; “The Effect of Particle Morphology and Crystallite Size on the Upconversion Luminescence Properties of Erbium and Ytterbium Co-doped Yttrium Oxide Phosphors”, *J. Phys. Chem. B* **105**, 948 (2001).
- [12] J. A. Capobianco, F. Vetrone, J. C. Boyer, A. Speghini, M. Bettinelli; “Enhancement of Red Emission ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) via Upconversion in Bulk and Nanocrystalline Cubic $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ ”, *J. Chem. Phys. B* **106**, 1181 (2002).
- [13] D. Matsuura; “Red, green, and blue upconversion luminescence of trivalent-rare-earth ion-doped Y_2O_3 nanocrystals”, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4526 (2002).
- [14] A. Patra, C. S. Friend, R. Kapoor, and P. N. Prasad; “Upconversion in $\text{Er}^{3+}:\text{ZrO}_2$ Nanocrystals”, *J. Phys. Chem. B* **106**, 1909 (2002).
- [15] A. Patra, C. S. Friend, R. Kapoor, and P. N. Prasad; “Fluorescence Upconversion Properties of Er^{3+} -Doped TiO_2 and BaTiO_3 Nanocrystallites”, *Chem. Mater.* **15**, 3650 (2003).
- [16] H. X. Zhang, C. H. Kam, Y. Zhou, X. Q. Han, S. Buddhudu, Y. L. Lam; “Visible upconversion luminescence in $\text{Er}^{3+}:\text{BaTiO}_3$ nanocrystals”, *Opt. Mater.* **15**, 47 (2000).
- [17] A. Patra, C. S. Friend, R. Kapoor, and P. N. Prasad; “Effect of crystal nature on upconversion luminescence in $\text{Er}^{3+}:\text{ZrO}_2$ Nanocrystals”, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 284 (2003).
- [18] A. Patra, “Effect of crystal structure and concentration on luminescence in $\text{Er}^{3+}:\text{ZrO}_2$ Nanocrystals”, *Chem. Phys. Lett.* **387**, 35 (2004).

- [19] L. A. G. Malagón; “Conversão ascendente de frequências em nanocristais de zircônia dopados com Er^{3+} ”, Tese de Mestrado (Universidade Federal de Pernambuco, 2004).
- [20] P. Xie, S. C. Rand; “Continuous-wave, pair-pumped lasers”, *Opt. Lett.* **15**, 848 (1990).
- [21] Q. H. Wang, M. Bass; “Photo-luminescent screens for optically written displays based on upconversion of near infrared light”, *Electron. Lett.* **40**, 987 (2004).
- [22] C. E. Mungan, M. I. Buchwald, B. C. Edwards, R. I. Epstein, T. R. Gosnell; “Laser cooling of a solid by 16 K starting from room temperature”, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1030 (1997).
- [23] H. Berthou, C. K. Jörgensen; “Optical-fiber temperature sensor based on upconversion-excited fluorescence”, *Opt. Lett.* **15**, 1100 (1990).
- [24] G. S. Maciel, L. De S. Menezes, A. S. L. Gomes, C. B. de Araújo, Y. Messaddeq, A. Florez, M. A. Aegerter; “Temperature Sensor Based on Frequency Upconversion in Er^{3+} -Doped Fluorindate Glass”, *IEEE Photon. Technol. Lett.* **7**, 1474 (1995).
- [25] P. V. dos Santos, M. T. de Araújo, A. S. Gouveia-Neto, J. A. Medeiros Neto, A. S. B. Sombra; “Optical Thermometry Through Infrared Excited Upconversion Fluorescence Emission in Er^{3+} - Yb^{3+} -doped Chalcogenide Glasses”, *IEEE J. Quant. Elect.* **35**, 395 (1999).
- [26] S. A. Wade, S. F. Collins, G. W. Baxter; “Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing”, *J. Appl. Phys.* **94**, 4743 (2003).
- [27] Z. Y. Zhang, K. T. V. Grattan, B. T. Meggitt; “Thulium-doped fiber optic decay-time temperature sensors: Characterization of high temperature performance”, *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 1614 (2000).

- [28] J. Jung, H. Nam, J. H. Lee, N. Park, B. Lee; "Simultaneous measurement of strain and temperature by use of a single fiber Bragg grating written in an erbium:ytterbium-doped fiber", *Appl. Opt.* **38**, 2749 (1999).
- [29] S. A. Wade, S. F. Collins, W. G. Baxter; "Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing", *J. Appl. Phys.* **94**, 4743 (2003).
- [30] T. Sun, K. T. V. Grattan, A. W. Palmer; "Ytterbium-based fluorescence decay time fiber optic temperature sensor systems", *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 4179 (1998).
- [31] N. Chandrasekharan, L. A. Kelly; "A Dual Fluorescence Temperature Sensor Based on Perylene/Exciplex Interconversion", *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 9898 (2001).
- [32] D. Ross, M. Gaitan, L. E. Locascio; "Temperature Measurement in Microfluids Systems Using a Temperature-Dependent Fluorescent Dye", *Anal. Chem.* **73**, 4117 (2003).
- [33] R. N. Bhargava; "Doped nanocrystalline materials – Physics and applications", *J. Lumin.* **70**, 85 (1996).
- [34] H.-S. Yang, K. S. Hong, S. P. Feofilov, B. M. Tissue, R. S. Meltzer, W. M. Dennis; "Electron-phonon interaction in rare earth doped nanocrystals", *J. Lumin.* **83-84**, 139 (1999).
- [35] H. Schniepp, V. Sandoghdar; "Spontaneous Emission of Europium Ions Embedded in Dielectric Nanospheres", *Phys. Rev. Lett.* **89**, 257403 (2002).
- [36] A. Mehta, T. Thundat, M. D. Barnes, V. Chhabra, R. Bhargava, A. P. Bartko, R. M. Dickson; "Size-correlated spectroscopy and imaging of rare-earth-doped nanocrystals", *App. Opt.* **42**, 2132 (2003).
- [37] R. S. Meltzer, S. P. Feofilov, B. Tissue, H. B. Yuan; "Dependence of fluorescence lifetimes of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ nanoparticles on the surrounding medium", *Phys. Rev. B* **60**, R14013 (1999).

- [38] B. Handerson, G. F. Imbusch; “Optical Spectroscopy of Inorganic Solids” (Clarendon Press, Oxford 1989).
- [39] J. W. Stouwdam, F. C. J. M. van Veggel; “Near-infrared Emission of Redispersible Er^{3+} , Nd^{3+} , and Ho^{3+} Doped LaF_3 Nanoparticles”, *Nano Lett.* **2**, 733 (2002).
- [40] G. S. Maciel, A. Patra; “Influence of nanoenvironment on luminescence lifetime of Er^{3+} -activated ZrO_2 nanocrystals”, *J. Opt. Soc. Am. B* **21**, 681 (2004).
- [41] B. Li, G. Williams, S. C. Rand, T. Hinklin, R. M. Laine; “Continuous-wave ultraviolet laser action in strongly scattering Nd-doped alumina”, *Opt. Lett.* **27**, 394 (2002).
- [42] M. J. Dejneka, A. Streltsov, S. Pal, A. G. Frutos, C. L. Powell, K. Yost, P. K. Yuen, U. Müller, J. Lahiri; “Rare earth-doped glass microbarcodes”, *Proc. Nat. Acad. Sci. (USA)* **100**, 389 (2003).
- [43] A. Chaves, R. S. Katiyar, S. P. S. Porto; “Coupled modes with A_1 symmetry in tetragonal BaTiO_3 ”, *Phys. Rev. B* **10**, 3522 (1974).
- [44] E. Greenberg, G. Katz, R. Reisfeld, N. Spector, R. C. Maeshall, B. Bendow, R. N. Brown; “Radiative transition probabilities of Er^{3+} in yttria stabilized cubic zirconia crystals”, *J. Chem. Phys.* **77**, 4797 (1982).
- [45] L. A. Riseberg, H. W. Moos; “Multiphonon Orbit-Lattice Relaxation of Excited States of Rare-Earth Ions in Crystals”, *Phys. Rev.* **174**, 429 (1968).
- [46] M. D. Shinn, W. A. Sibley, M. G. Drexhage, R. N. Brown; “Optical transitions of Er^{3+} ions in fluorozirconate glasses”, *Phys. Rev. B* **27**, 6635 (1983).

- [47] F. Auzel, F. Pellé; “Bottleneck in multiphonon nonradiative transitions”, *Phys. Rev. B* **55**, 11006 (1997).
- [48] L. de S. Menezes, G. S. Maciel, C. B. de Araújo, Y. Messaddeq; “Phonon-assisted cooperative energy transfer and frequency upconversion in a $\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ codoped fluorindate glass”, *J. Appl. Phys.* **94**, 863 (2003).
- [49] Y. Gao, Y. Bando, Z. Liu, D. Golberg, H. Nakanishi; “Temperature measurement using a gallium-filled carbon nanotube nanothermometer”, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2913 (2003).
- [50] P. R. Selvin; “Principles and Biophysical Applications of Lanthanide-Based Probes”, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **31**, 275 (2002).

**Capítulo IV –
Emissão estimulada em opalas
infiltradas por rodamina**

IV.1 – Introdução – Emissão estimulada em meios espalhadores

Neste capítulo iremos estudar um terceiro tipo de efeito óptico não linear, a emissão estimulada produzida por espalhamento múltiplo em um meio amplificador. Este tipo de fenômeno vem sendo estudado intensamente desde a sua descoberta até os dias atuais. A emissão resultante tem características da emissão laser observada a partir de cavidades ópticas convencionais.

Este tipo de efeito é observado principalmente em meios amplificadores ópticos contendo partículas que espalham luz [1-23]. Devido a processos de espalhamento múltiplo, o caminho óptico efetivo, que os fótons emitidos por este meio experimentam, é aumentado e com isso é favorecida a interação destes fótons com um número maior de moléculas do meio amplificador. Portanto, efeitos não lineares, como emissão estimulada e absorção não linear podem ocorrer, e o efeito dominante dependerá das características específicas das moléculas ativas.

A figura IV.1.1 descreve esquematicamente o efeito de emissão tipo laser. As partículas espalhadoras atuam como espelhos que formam diversas cavidades em anel [7-10]. Devido à formação destas cavidades, ocorre emissão estimulada, gerando luz que apresenta características de um laser.

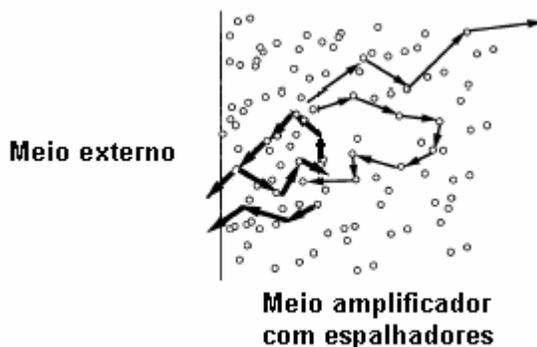


Figura IV.1.1 – Caminhada aleatória dos fótons em um meio amplificador com partículas espalhadoras. Alguns fótons espalhados são amplificados e emitidos para o meio externo, gerando a emissão tipo laser.

A primeira destas características é a variação não linear da intensidade da emissão tipo laser em função da energia da excitação [1]. Conforme podemos observar na figura IV.1.2, a

partir de um certo valor de limiar, a curva de intensidade de fluorescência muda abruptamente a sua inclinação.

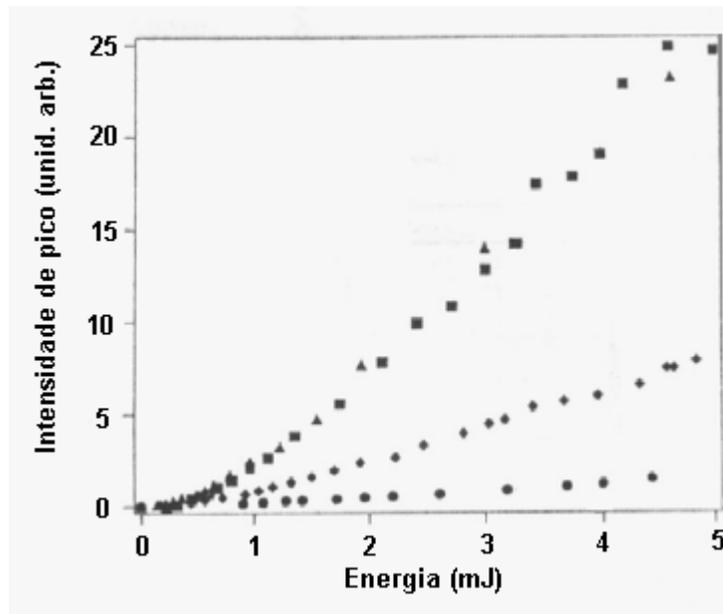


Figura IV.1.2 – Comportamento da intensidade de pico da emissão em função da energia de excitação, para diferentes densidades de partículas espalhadoras [1].

Observa-se também que a largura espectral da fluorescência possui um comportamento não linear com o aumento da energia de excitação. Para baixas energias de excitação, o espectro desta emissão é bastante largo. A medida que a energia incidente aumenta, a largura de linha da emissão diminui [1-4], chegando a um valor limite, como podemos ver na figura IV.1.3.

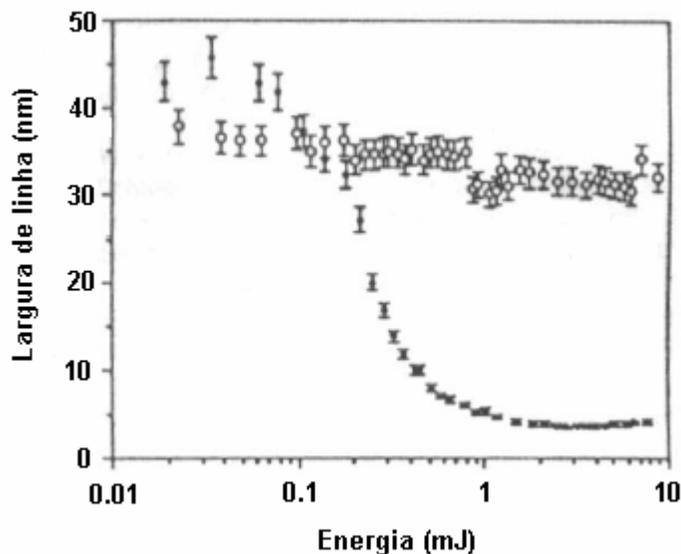


Figura IV.1.3 – Largura espectral da emissão em função da energia de excitação. Os círculos pretos correspondem ao corante com espalhadores, os círculos abertos o corante puro [1].

Além destes dois efeitos, outra característica típica de um laser é observada ao usarmos uma fonte de luz de pulsos curtos para excitarmos esta emissão. Podemos observar que, após uma certa energia de excitação (limiar), a largura temporal da emissão também é reduzida [1, 2]. Contudo, este tipo de emissão não pode ser caracterizado como uma emissão laser, uma vez que os fótons dessa emissão não são fortemente correlacionados, ou seja, a coerência deste sistema não é muito alta [20, 21] e sua emissão não é direcional.

Apesar do fato que um meio com partículas espalhadoras reflete luz de forma incoerente, uma pequena fração desta energia luminosa retro-espalhada, ou seja, que se propaga no sentido contrário à radiação incidente, apresenta uma certa coerência. Este efeito conhecido como retro-espalhamento coerente, ou localização de fótons, foi estudado e caracterizado em meios espalhadores sem ganho [24, 25] e em meios amplificadores contendo espalhadores [13-18].

Como a natureza deste tipo de emissão laser depende apenas de que o espalhamento de luz forme cavidades para os fótons fluorescentes, de tal forma que a amplificação de luz ocorra de forma eficiente, esperamos que um processo análogo deva ocorrer se um arranjo periódico de partículas, como um cristal fotônico [26, 27], for infiltrado por um meio laser ativo e excitado de maneira apropriada.

Neste capítulo, iremos investigar a possibilidade de geração da emissão tipo laser em materiais com distribuição de índice de refração ordenada, cristal fotônico de opala inversa.

IV.2 – Cristais fotônicos

Um cristal fotônico é uma estrutura, constituída por um ou mais tipos de materiais, que apresenta uma variação ordenada em seu índice de refração [26, 27]. Devido a essa variação ordenada, quase sempre periódica, a propagação de luz neste meio apresenta uma grande similaridade com a propagação dos elétrons de condução em um sólido cristalino [28]. A interferência das ondas difratadas pelos diferentes planos da rede determina os modos ópticos e a dispersão.

Devido à periodicidade no índice de refração, difrações de Bragg ocorrem para os fótons, e estão associadas com intervalos de frequências nos quais a propagação de luz não é permitida em alguma direção. Essa janela de frequências proibidas é conhecida como “stop gap”, ou “pseudo-bandgap”, e é característica de alguns dispositivos ópticos que apresentam estruturas periódicas, como espelhos dielétricos [29] e “fiber gratings” [30]. Quando, uma estrutura dielétrica, em três dimensões, restringe a propagação de uma onda eletromagnética para todas as direções simultaneamente, chamamos tal efeito de “band gap” fotônico, ou “bandgap” completo [31].

A tabela IV.2.1 resume as analogias principais entre um cristal fotônico e um sólido cristalino. Devido a essa equivalência, existe a possibilidade de se gerar um meio que apresente índice de refração negativo a partir de um cristal fotônico (CF) [32, 33]. Apesar do interesse em se produzir CF que apresente este tipo de característica para ondas na faixa óptica, os materiais com índice de refração negativo produzidos até o momento são formados por estruturas metálicas complexas, para frequências na faixa de Microondas [34].

Cristal	Cristal fotônico
Distribuição periódica de um ou diversos tipos de átomos	Distribuição de um ou diversos tipos de materiais criando uma modulação periódica do índice de refração
Elétrons	Fótons
Distribuição de átomos espalha elétrons	Distribuição de regiões de maior índice de refração espalha fótons
Bandas e gaps para distribuição de energia de elétrons livres	Bandas e gaps para distribuição de energia de fótons livres
Eq. de Schrödinger	Eqs. de Maxwell

Tabela IV.2.1 – Analogia entre cristal - elétrons e cristal fotônico - fótons.

Outra característica interessante apresentada pelos CF é a possibilidade de se inibir a emissão espontânea de átomos (ou moléculas) inseridos em um CF, devido ao “band gap” fotônico que este material possui [35, 36]. Esta proposta, afirma que um átomo (ou molécula) excitado (a), localizado no interior de um material com uma distribuição periódica de índice de refração (como um CF), com frequências de transição dentro da região de “band gap” deste cristal não pode emitir fótons, uma vez que nenhum modo de onda eletromagnética com tais frequências é permitido existir neste material.

O mecanismo fundamental que determina as propriedades do CF é devido ao efeito de interferência, e conhecido como difração de Bragg. A técnica de reflexão de Bragg vem sendo utilizada para a caracterização de uma rede cristalina, fazendo uso de feixes de raios-X que são difratados pelos átomos deste cristal [37] e na faixa óptica em meios multicamadas e grades de difração [29, 38]. Uma série de planos cristalinos atua como espelhos se a condição de Bragg

$$m\lambda = 2d \cos \theta, \quad (\text{IV.3.1})$$

é observada, onde d é a distância entre os planos da rede. A figura IV.2.1 ilustra a geometria de difração. A reflexão que ocorre devido a uma interferência construtiva para todo ângulo θ é tal que a diferença de caminho óptico $2d \cos \theta$ entre reflexões de duas camadas sucessivas é igual a um número inteiro m de comprimentos de onda λ . Idealmente os CFs não absorvem luz, pois absorção atrapalharia a formação de um “band gap” fotônico.

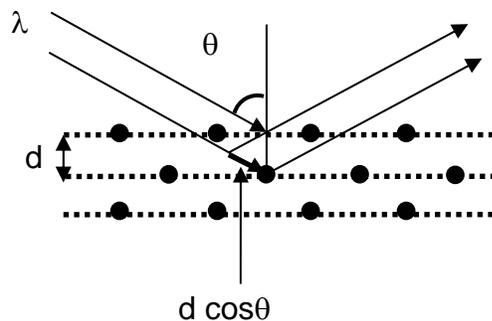


Figura IV.2.1 – Reflexão de onda eletromagnética pelos planos de uma rede cristalina, separados por uma distância d . Uma interferência construtiva ocorre, gerando um máximo de reflexão quando a diferença de caminho óptico, $2d \cos \theta$, para reflexões entre dois planos sucessivos for um múltiplo do comprimento de onda da luz λ .

A eficiência da difração de Bragg pode chegar a 100 % para um CF suficientemente ordenado, onde reflexões de muitos planos da rede interferem construtivamente. Propagação de

luz na direção de uma difração de Bragg é proibida. Desta forma, podemos associar a difração de Bragg com um “stop gap”: uma janela de frequências proibidas na relação de dispersão [39].

Contudo, para se obter um “band gap” fotônico, alguns critérios devem ser observados, além de uma distribuição periódica de índices de refração: (1) o contraste de índice de refração deve ser grande, tipicamente > 2 ; além disso, (2) índice de refração médio na estrutura deve ser pequeno e (3) a geometria da estrutura deve ser adequada [31].

É importante ressaltar que a supressão de modos eletromagnéticos no “band gap” é única em cristais fotônicos. Esse efeito não é devido à impossibilidade da luz acoplar através da superfície do cristal, como ocorre no caso de uma fonte de luz em uma caixa metálica. No “band gap” fotônico não existem estados eletromagnéticos permitidos e por isso a fonte de luz não emite. Uma vez criado o “band gap”, a exemplo de materiais semicondutores, pode-se introduzir defeitos na estrutura do cristal, de tal forma a se criar estados permitidos para radiação eletromagnética dentro do “band gap” fotônico, para determinadas frequências [40, 41]. Desta forma podemos escolher quais os comprimentos de onda que emitem nesse tipo de cavidade, e associando a esta cavidade um meio amplificador, poderíamos criar um laser de baixo limiar [35]. Uma outra aplicação possível é o guiamento de luz sem perdas [42] que seria possível graças à existência de defeitos em um CF, que permitisse a propagação de luz, de uma determinada frequência, apenas na direção de propagação desejada.

Como foi visto na seção IV.1, esperamos poder obter emissão tipo laser, originalmente obtida em meios que apresentavam uma distribuição aleatória de índice de refração, em uma estrutura que apresente uma distribuição periódica de índice de refração. Além disso, outros efeitos observados em meios espalhadores podem ser observados em CF. Efeitos de retro-espalhamento coerente foram observados [43, 44], e apresentaram um comportamento anômalo devido à influência do “band gap” fotônico.

Em resumo, diversos efeitos vêm sendo observados em CF, sendo uma área de intensa pesquisa devido a sua grande potencialidade para o desenvolvimento de aplicações deste em óptica quântica até comunicações ópticas.

IV.2.1 – Fabricação de Cristais fotônicos

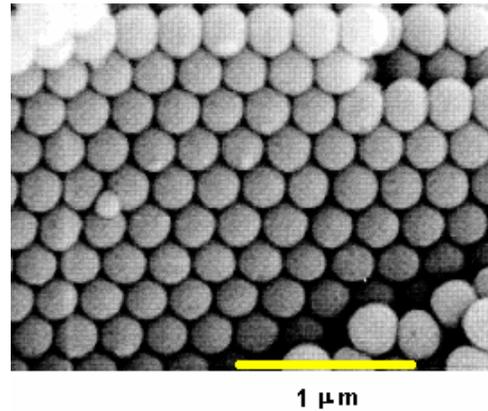
Desde que foi proposta, a fabricação de cristais fotônicos tem sido um problema tecnológico bastante complexo. A grande dificuldade em se obter este tipo de estrutura está nas dimensões reduzidas das regiões com índice de refração diferentes que constituem um CF na região óptica. Na faixa de microondas, estas dimensões típicas são da ordem de milímetros, e por isso diversos trabalhos experimentais em CF vêm sendo desenvolvidos nesta região do espectro eletromagnético [45, 46]. Existem diversos métodos utilizados atualmente para a fabricação de CF ópticos, contudo iremos apenas citar alguns deles e nos concentrar no método de automontagem, utilizado na confecção dos CF estudados nesse trabalho.

Uma técnica explorada para a obtenção deste tipo de material está baseada na superposição de filmes finos de diferentes índices de refração [47-49]. Esta técnica permite a fabricação de CF para frequências no infravermelho próximo. Um bom controle da simetria da rede cristalina nesse método pode ser obtido, através do uso de técnicas de micro-eletrônica. As limitações desta técnica residem no tempo necessário para fabricação e que apenas CF em 2D podem ser obtidos, uma vez que as técnicas de micro-eletrônica estão baseadas em geometria planar.

Uma segunda técnica explorada está baseada na utilização de lasers e técnicas de holografia na obtenção de CF em meios fotossensíveis [50]. Apesar de promissora, esta técnica ainda não é totalmente explorada na obtenção de CF tridimensionais.

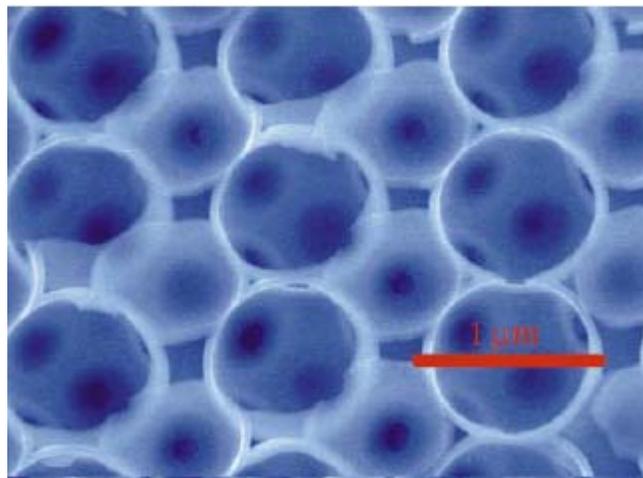
A técnica de automontagem vem se mostrando bastante promissora na obtenção de CF tridimensionais. Neste método, partimos de uma solução coloidal de esferas nanométricas (1 a 1000 nm) de poliestireno ou sílica. Devido a um processo de agitação e secagem, o solvente desta solução é removido e as esferas se arranjam de forma ordenada, resultando em uma estrutura periódica tridimensional, que facilmente pode chegar a centenas de μm de espessura, formando uma estrutura conhecida como opalas [51], apresentada na figura IV.2.2. Devido ao índice de refração pequeno ($\sim 1,5$) para estes materiais, este tipo de CF não apresenta um “band gap” fotônico.

Figura IV.2.2 – Microscopia eletrônica de opala de sílica [57]



Estas opalas vêm sendo utilizadas como pré-forma para a fabricação de CF com meios de maior valor de índice de refração, em estrutura conhecida como opala inversa. Neste caso, um precursor de alto índice de refração é infiltrado na opala, e subsequenteemente, esta pré-forma é removida por um processo químico, resultando em um arranjo ordenado esferas de ar em uma matriz sólida. A figura IV.2.3 apresenta um exemplo deste tipo de cristal. Esta estrutura pode apresentar um “band gap” fotônico quando a razão de índice de refração entre o ar e as paredes da matriz sólida for maior que 2 [52]. Uma desvantagem nesse método é a falta de controle sobre a simetria do cristal gerado. Contudo, usando-se esferas carregadas, pode-se obter cristais bem ordenados, com uma simetria de face cúbica centrada (*fcc*), bem definida [53].

Figura IV.2.3 – Microscopia eletrônica de opala inversa em silício [49]



Analisando os critérios citados na seção IV.2, para a obtenção de um CF que apresente um “band gap” fotônico, podemos inferir que uma estrutura de opala inversa, formada por um meio que apresente índice de refração superior a 2, numa determinada estrutura cristalina, e com as mesmas características de simetria, apresenta um “band gap” melhor definido do que uma estrutura opala deste mesmo material, pois o índice de refração médio da estrutura de opala inversa é menor do que o da opala. Por isso, este tipo de estrutura tem sido bastante estudado nos últimos anos.

IV.4 – Emissão tipo laser em opala inversa de sílica infiltrada com rodamina

IV.4.1 – Introdução

Na seção IV.1, vimos que a emissão tipo laser em um meio amplificador contendo partículas espalhadoras aleatoriamente distribuídas é um assunto bastante estudado nos últimos anos. Devido ao processo de espalhamento, o caminho óptico efetivo percorrido pelos fótons da fluorescência é aumentado, possibilitando que estes interajam com um número maior de moléculas, favorecendo desta forma o processo de emissão estimulada observada. Esperamos que um processo análogo possa ser observado quando da presença, em meios amplificadores, de partículas espalhadoras distribuídas de forma ordenada.

Um meio que apresenta uma distribuição periódica de índice de refração, de tal forma que a existência de alguns modos do campo eletromagnético seja proibida neste meio é conhecido como cristal fotônico. Como vimos na seção IV.2, usando a técnica de automontagem podemos produzir CF tridimensionais, em estruturas de opalas e opalas inversas, e que a partir destas estruturas espera-se a geração de emissão laser com limiar baixo.

Neste trabalho, observamos emissão tipo laser em CF de opala inversa de sílica, com simetria f.c.c., infiltrados com rodamina. Caracterizamos esta emissão em CF com dimensões diferentes de poros e paredes, e concentrações de corante. Observamos que o limiar desta emissão é da mesma ordem que o observado na emissão “laser paint” usual [1, 5] o que pode indicar que efeitos de campo local contribuem para o fenômeno estudado.

IV.4.2 – Experimento

As amostras utilizadas foram preparadas no Laboratório de Materiais Fotônicos do prof. Y. Messaddeq na UNESP – Araraquara. Foi utilizado o método de automontagem na preparação dos CFs estudados nesse experimento. Inicialmente, as esferas de látex foram preparadas com uma metodologia de surfactante livre. Estireno foi adicionado a água, numa temperatura de 70°C, numa atmosfera de N₂ e com agitação controlada. Uma solução de persulfato de potássio foi acrescentada lentamente e depois de 28 horas a suspensão de látex foi isolada. A cristalização coloidal é obtida por centrifugação e o cristal de opala é obtido após uma cuidadosa secagem.

As opalas inversas de sílica foram obtidas da seguinte forma: primeiro o cristal coloidal de látex é imerso em uma solução de 2 ml de um ácido tetraethoxilano (TEOS)/etanol hidrolisado. A suspensão obtida foi deixada para secar no ar por três dias. A parte sólida resultante foi aquecida a 570 °C por 7 horas com um fluxo de ar, formando ao final desse processo à estrutura de opala inversa. Na tabela IV.4.1 apresentamos o conjunto de amostras estudadas, com suas dimensões características e a nomenclatura que será adotada no decorrer deste trabalho. A infiltração de corante nas amostras foi feita imergindo-as em uma solução de rodamina em etanol e deixando-as para secar ao ambiente. Na figura IV.4.1 apresentamos a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura para amostras típicas de opalas e opalas inversas obtidas por este método de preparação.

Amostra	Tipo de CF	Diâmetro da esfera/poros (nm)	Espessura da parede/espacamento
RM0	opala inversa-sílica	210	70
RM1	opala inversa-sílica	525	110
RM2	opala inversa-sílica	435	100
RM3	opala inversa-sílica	490	40
RM4	opala inversa-sílica	500	55
RM5	opala inversa-sílica	515	95
RM6	opala inversa-sílica	515	55
Látex	opala de látex	270	50

Tabela IV.4.1 – Características das amostras estudadas

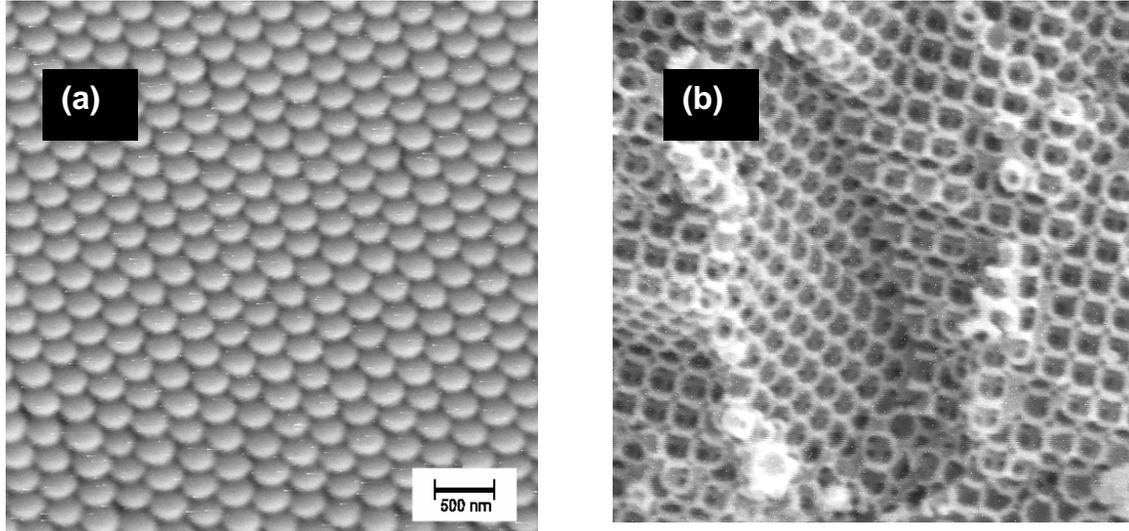


Figura IV.4.1 – Microscopia eletrônica das amostras de opala de látex (a) e opala inversa de sílica (b). As escalas nas duas figuras são iguais.

Dois tipos de caracterização óptica foram realizados com as amostras: reflexão de Bragg e espectro de fluorescência.

(a) Reflexão de Bragg

Este tipo de experimento é realizado para se caracterizar linearmente este material, ou seja, determinar a existência de um “stop band” nas amostras. Efetuamos estas medidas nas amostras antes da infiltração com rodamina. O aparato experimental usado para se medir a reflexão de Bragg está apresentado na figura IV.4.2. Um feixe de luz branca, modulado por uma roda dentada, incide focalizado na amostra formando um ângulo θ com a direção normal a superfície. A luz refletida foi coletada por um sistema de coleção, lente + fibra óptica. A luz emitida foi analisada por um espectrômetro acoplado a um amplificador “lock in”, controlado por computador.

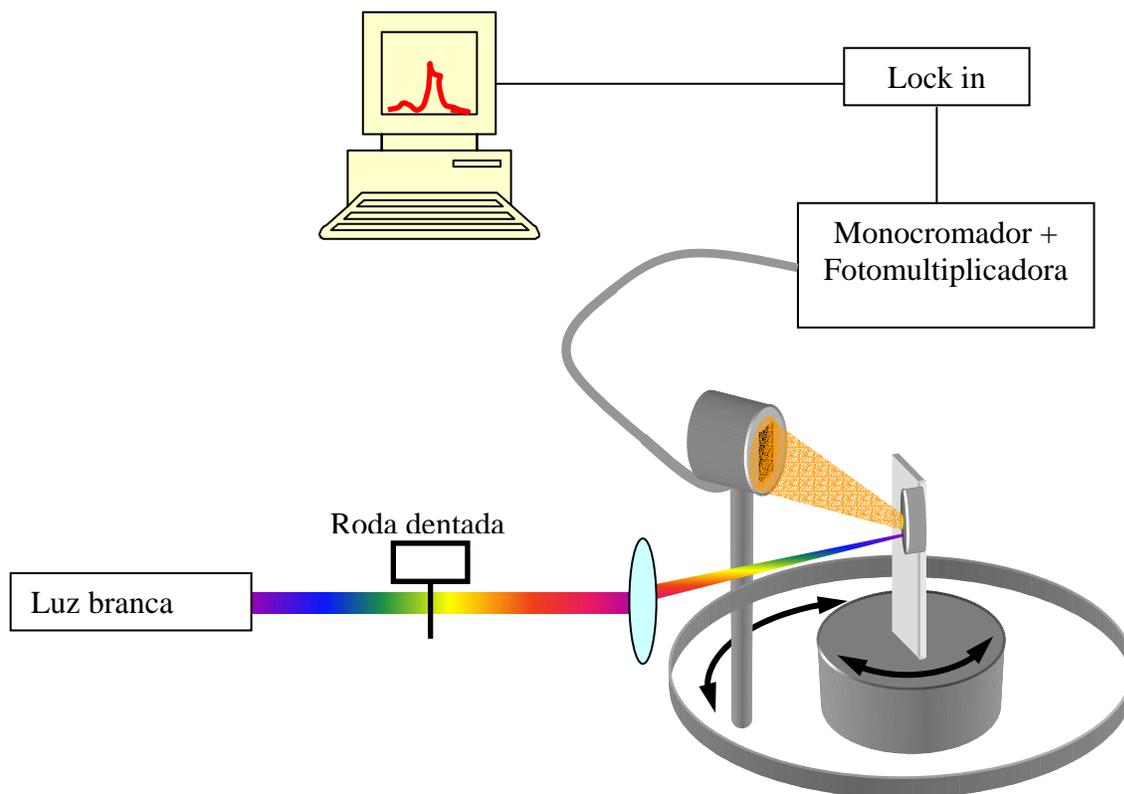


Figura IV.4.2 – Aparato experimental para medida de reflexão de Bragg.

(b) Espectro de fluorescência

Esta medida foi feita nas amostras após a infiltração de corante, com o objetivo de observar a existência de emissão tipo laser nesse tipo de estrutura. O segundo harmônico de um laser de Nd:YAG, $\lambda = 532 \text{ nm}$, Q-switched, produzindo pulsos de 6,4 ns e com taxa de repetição de 5 Hz, linearmente polarizado, foi utilizado para excitar as amostras. O feixe de laser incide (focalizado) sobre o material formando um ângulo de incidência que poderia ser ajustado em relação à direção normal a superfície da amostra (ver figura IV.4.3). A potência do feixe incidente foi controlada pelo uso de um conjunto de placa de meia onda e polarizador. Este feixe penetra dentro do cristal, excitando moléculas ao longo de sua trajetória. Como a sílica não

apresenta absorção na região do visível, o laser é absorvido dentro na estrutura da amostra devido à presença de moléculas do corante. O espectro da emissão do cristal, coletado por lente e fibra óptica, foi analisado em função da intensidade do laser incidente. Os valores médios destes sinais foram calculados e registrados usando-se um amplificador “lock in” acoplado a um computador.

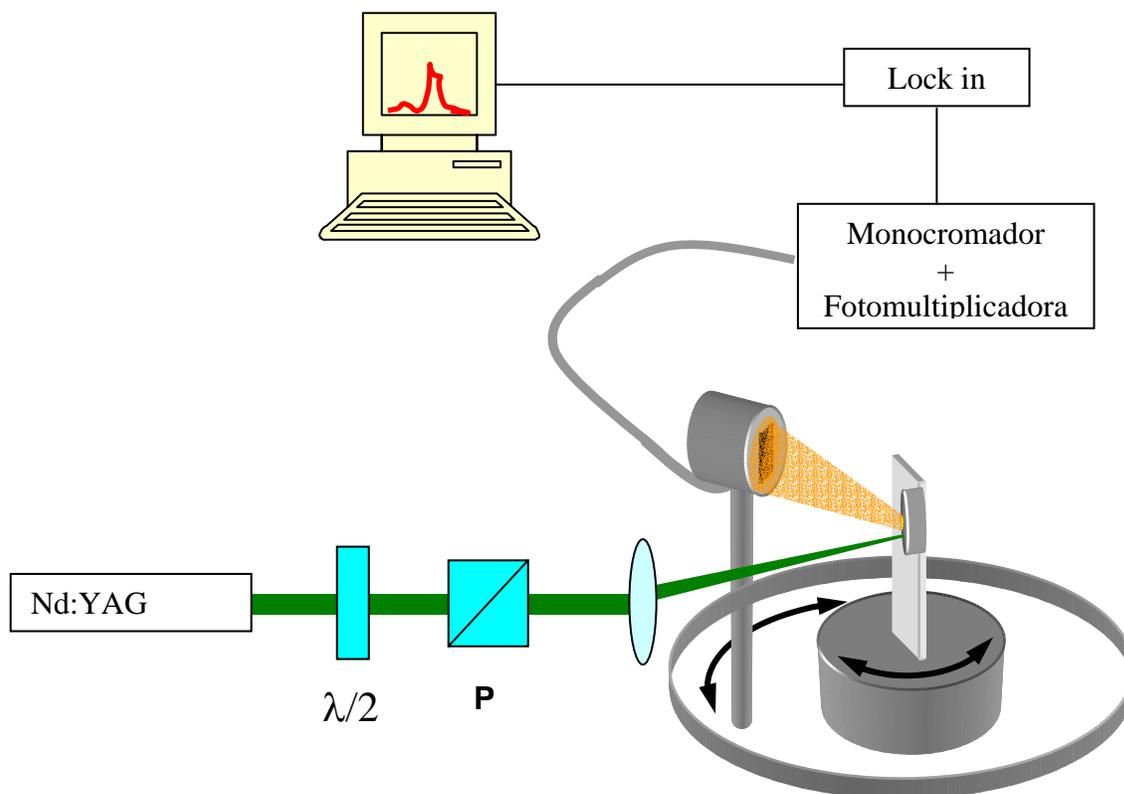


Figura IV.4.3 – Aparato experimental para medição de emissão tipo laser.

IV.4.3 – Resultados

Apresentamos nas figuras IV.4.4 e IV.4.5 os resultados obtidos para reflexão de Bragg da amostra de opala e uma amostra típica de opala inversa, respectivamente. Note que, a amostra Látex, para os ângulos de incidência estudados, refletiu luz dentro de algumas faixas de comprimento de onda, conforme esperado se houver uma estrutura de planos cristalinos regulares em sua conformação, ver figura IV. 4.1(a). Contudo, estas faixas de emissão são bastante largas, fato este devido ao pequeno contraste de índice de refração entre os dois meios que formam o cristal, o ar ($n = 1$) e o látex ($n \sim 1,59$). Como vimos na seção IV.2, não há formação de “band

gap” fotônico para materiais com um contraste de índice de refração menor do que 2, contudo ocorre a formação de alguns “stop band” nessa estrutura, que são observados neste resultado experimental.

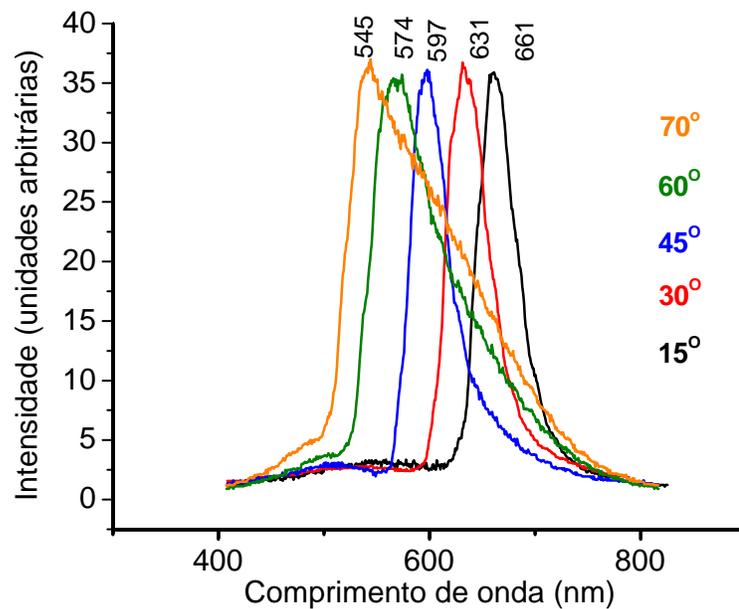


Figura IV.4.4 – Espectro de reflexão de Bragg para opala de látex, variando o ângulo de incidência.

Para as amostras de opala inversa de sílica ($n \sim 1,46$) não foi observada a reflexão de Bragg para a região de interesse do visível, como pode ser observado na figura IV.4.5. Na verdade, o comportamento do espectro medido sugere que esta estrutura, para essa faixa de frequências, funcione apenas como um meio espalhador, devido aos defeitos em sua estrutura, que podem ser observados na figura IV.4.1(b). Podemos então concluir, a partir deste resultado experimental que este material não apresenta um “band gap” fotônico nem “stop band” para a região do espectro estudada.

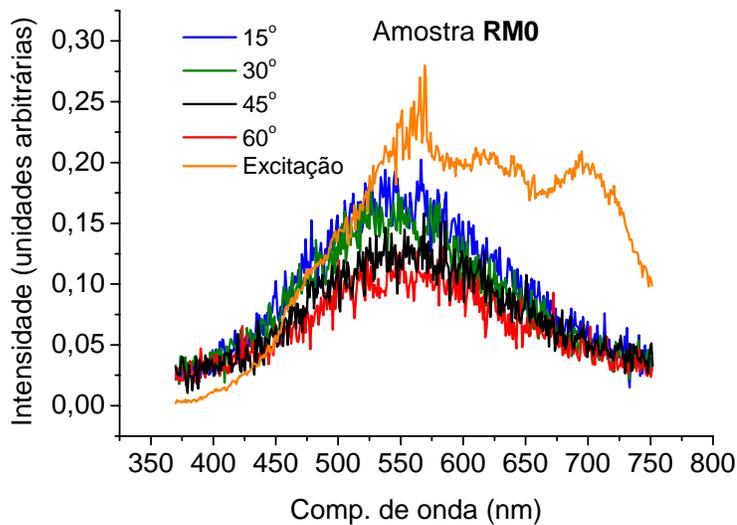


Figura IV.4.5 – Espectro de reflexão de Bragg para a amostra RM0 de opala inversa de sílica, variando o ângulo de incidência.

Ao realizarmos o experimento de medida de fluorescência para a amostra látex, não observamos um crescimento não linear da intensidade de fluorescência, tampouco um estreitamento da largura de linha da emissão à medida que incrementávamos a potência do laser de excitação, além disso, após a remoção da camada superficial de corante na amostra devido a sua exposição ao feixe de laser, não era detectada nenhuma fluorescência a mais. Estes fatos indicavam que o processo de infiltração de corante na amostra de opala foi ineficiente, e por isso não havia a emissão tipo laser nessa amostra.

Porém, ao realizarmos o experimento com as amostras de opala inversa, foi possível caracterizar a emissão tipo laser em todas as amostras estudadas. Para a amostra RM0, cuja concentração de corante foi $\rho = 1,1 \times 10^{-4} \text{M}$, observamos que a largura de linha da fluorescência para baixa intensidade de excitação é da ordem de 30 nm enquanto que para intensidades acima do limiar é reduzida para $\sim 9,5 \text{ nm}$, como mostrado na figura IV.4.6. A intensidade do pico da fluorescência para excitação em $2,1 \text{ GW/cm}^2$ é de ~ 45 vezes menos intensa do que a intensidade de pico para excitação em $13,2 \text{ GW/cm}^2$.

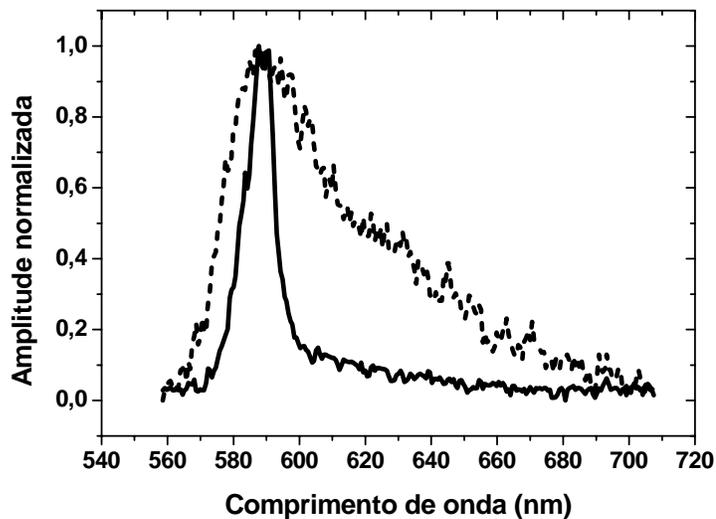


Figura IV.4.6 – Espectro de fluorescência normalizado da amostra RM0. A linha tracejada corresponde a uma intensidade de excitação de $2,1 \text{ GW/cm}^2$ enquanto que a linha sólida é para intensidade de excitação de $13,0 \text{ GW/cm}^2$.

A figura IV.4.7 mostra o espectro de fluorescência desta amostra para diferentes direções de observação. As características da emissão (isto é, comprimento de onda, largura de banda e intensidade, para diferentes ângulos de coleção) são similares. Nenhuma dependência direcional foi observada.

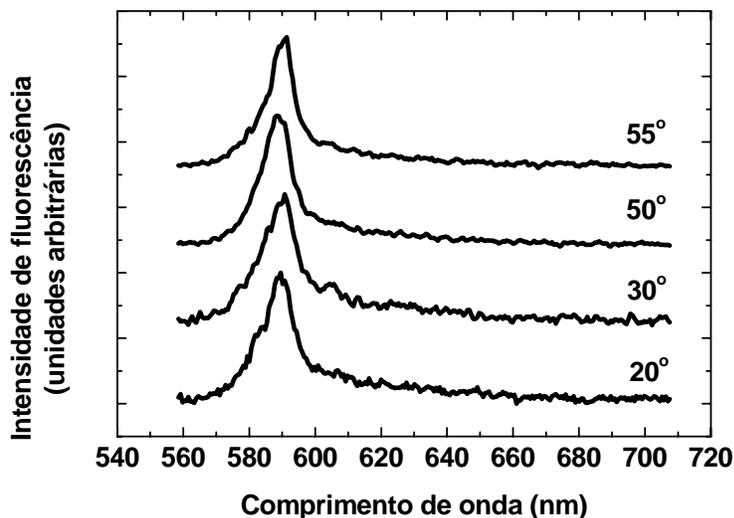


Figura IV.4.7 – Intensidade de fluorescência relativa para intensidade de excitação acima do limiar, observada em diversas direções

Investigamos também se a emissão tipo laser apresentava alguma direção de polarização preferencial. Como pode ser visto na figura IV.4.8, esta emissão apresenta as mesmas características para direções de polarização diferentes.

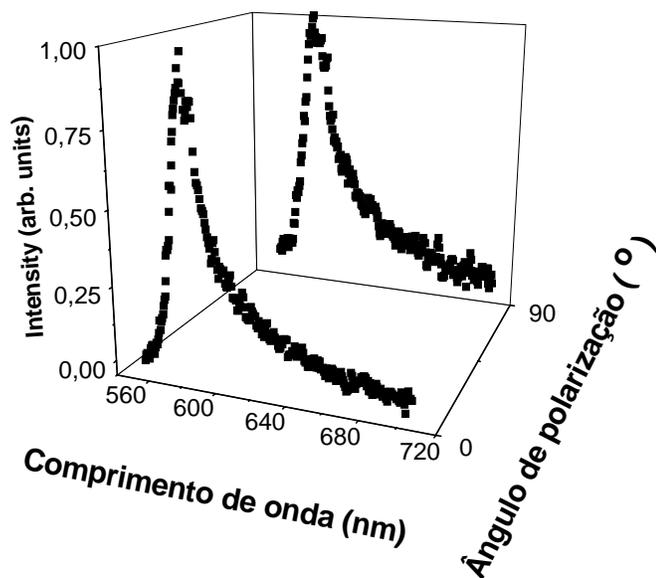


Figura IV.4.8 – Intensidade de fluorescência acima do limiar observada em duas direções de polarização relativas a direção de polarização do laser de excitação.

A figura IV.4.9 apresenta o espectro de emissão, para várias potências de excitação, para as amostras RM0 ($\rho = 1,1 \times 10^{-4} \text{M}$) e RM3 ($\rho = 5,8 \times 10^{-4} \text{M}$). Observe que o comportamento da emissão é similar independentemente da diferença em dimensões de poros e concentração inicial de corante.

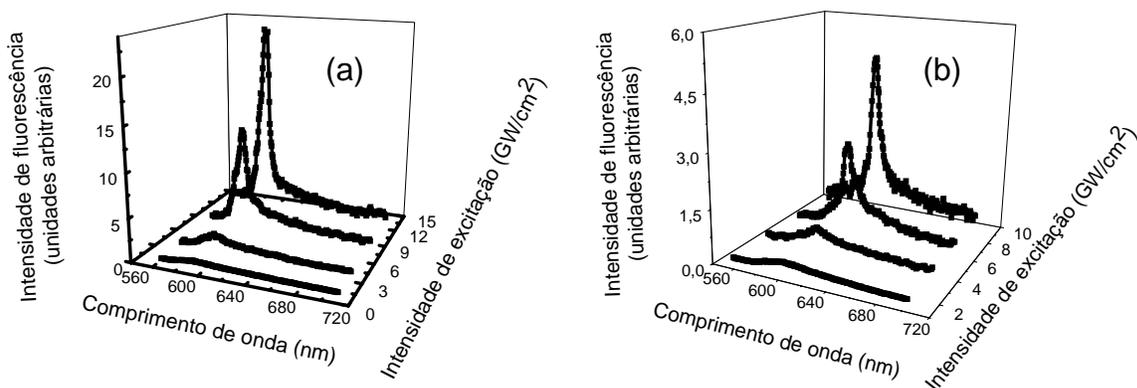


Figura IV.4.9 – Espectro de fluorescência da amostras RM0 (a) e RM3 (b) para diferentes intensidades de excitação.

A figura IV.4.10 resume o comportamento da largura de linha e da potência de pico da emissão em função da potência incidente, para a amostra RM0 e RM3. A intensidade de pico apresenta uma pequena variação com a energia incidente até $\sim 0,1$ mJ ($4,0$ GW/cm²) que representa o limiar para o crescimento não linear da intensidade de fluorescência nos dois casos. A intensidade de pico cresce por um fator de uma ordem de grandeza enquanto a intensidade de bombeamento é aumentada por um fator de 3 vezes, acima do limiar, para a amostra RM0, por exemplo.

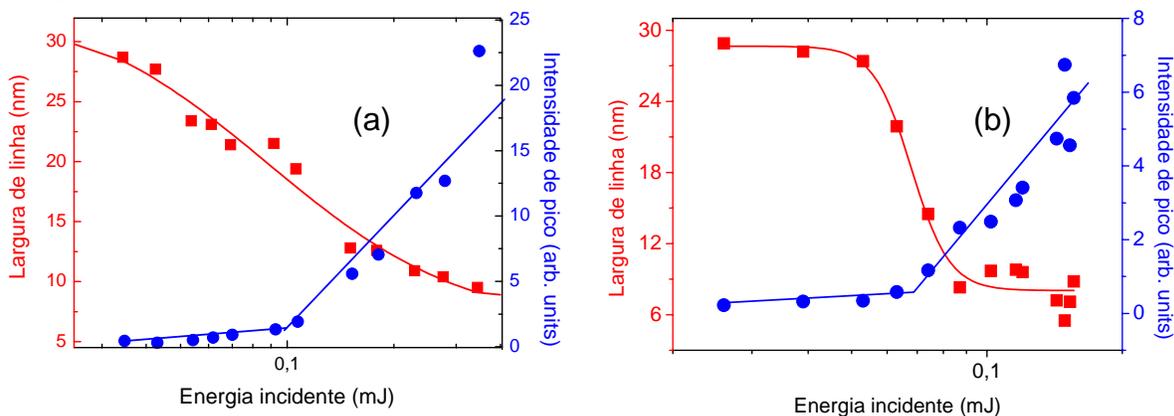


Figura IV.4.10 – Dependência da largura de linha (quadrados vermelhos) e intensidade de pico (círculos azuis) com a intensidade de excitação, para as amostras RM0 (a) e RM3 (b).

A tabela IV.4.2 resume os resultados obtidos para as amostras estudadas. Observe que em todos os casos foi possível identificar um limiar para emissão laser, exceto para a amostra RM1 infiltrada por corante com uma concentração maior que nos outros casos. Acreditamos que o efeito não foi observado nesse caso devido à alta concentração de corante, que propiciou uma maior absorção do laser de excitação, produzindo um aquecimento mais efetivo da amostra e sua conseqüente destruição antes de alcançarmos o limiar da emissão laser.

Amostra	Diâmetro dos poros (nm)	Espessura das paredes (nm)	Concentração de corante Rh-B (M)	Pico da emissão (nm)	Limiar (mJ)
RM0	210	70	$1,10 \times 10^{-4}$	588	0,09
RM1	525	110	$5,84 \times 10^{-5}$	594	0,07
RM1	525	110	$5,84 \times 10^{-4}$	607	-
RM2	490	100	$5,84 \times 10^{-5}$	593	>0,12
RM3	430	40	$5,84 \times 10^{-5}$	597	0,07
RM4	500	55	$5,84 \times 10^{-5}$	593	>0,12
RM5	515	95	$5,84 \times 10^{-5}$	596	0,04
RM6	515	55	$5,84 \times 10^{-5}$	593	0,10

Tabela IV.4.2 – Resultados obtidos para as amostras estudadas.

Realizamos também um experimento para determinar a durabilidade deste tipo de amostra. Como podemos ver na figura III.4.11, a intensidade da emissão diminui com a exposição da amostra ao laser de excitação com uma potência pouco acima do limiar. Além disso, a largura espectral da emissão aumenta após uma longa exposição ao laser de bombeamento. Esses efeitos ocorrem devido, mais uma vez, ao aquecimento que as amostras sofrem, causando a destruição da amostra após um período prolongado de exposição ao laser. Esta é uma das limitações para a utilização prática deste tipo de dispositivo.

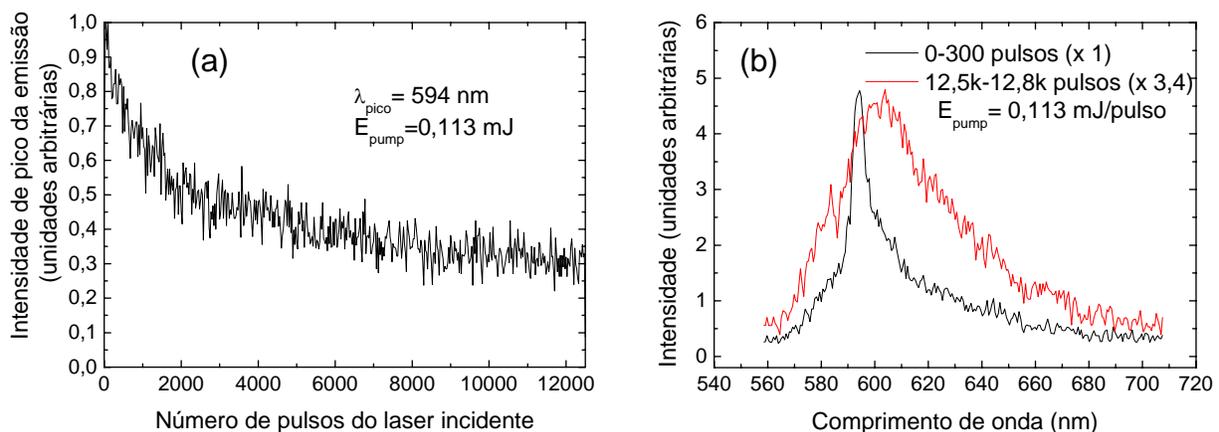


Figura IV.4.11 – (a) Intensidade de pico da emissão em função do número de pulsos do laser incidente. (b) Espectro da emissão antes (preto) e depois (vermelho) de uma exposição prolongada ao laser de excitação.

IV.4.4 – Discussão

O laser de excitação, com frequência fora da região de “band gap” para esse tipo de estrutura, penetra nos poros da amostra excitando as moléculas de corante ao longo de sua trajetória. A luz emitida se propaga dentro da estrutura da opala inversa, e a emissão espontânea é amplificada ao longo de um caminho aleatório, gerado pelas múltiplas reflexões que esta sofre nos defeitos na estrutura regular da amostra. Tipicamente em nossos experimentos, para intensidades baixas de bombeamento, a largura de linha da emissão é de ~ 30 nm, que é menor do que a observada por Lawandy *et al* [1], ~ 60 nm. O valor desta grandeza é determinado pelo aumento da absorção e re-emissão de luz devido ao espalhamento. No nosso trabalho, essa contribuição é reduzida, pois a excitação e a radiação coletada estão confinadas a uma pequena região ativa de $\sim 10^{-6}$ cm², com o objetivo de se utilizar uma área de melhor qualidade na superfície das amostras.

O presente resultado pode ser comparado com estudos anteriores relatados de emissão "laser paint" e cristais fotônicos. A maioria destes trabalhos foi realizada com soluções coloidais contendo um corante e partículas dielétricas. Amostras com corante e espalhadores dispersos em um polímero foram também usadas [1-5]. Em ambos os casos, os espalhadores estão distribuídos aleatoriamente no espaço e o limiar laser observado é da mesma ordem do observado em nosso trabalho. Lembramos que em experimentos de "laser paint", todos os mecanismos de re-alimentação devido a ressonâncias morfológicas são inexistentes porque o meio de ganho é exterior às esferas dielétricas. Além disso, efeitos de campo local devido aos espalhadores não são relevantes em experimentos de "laser paint" porque a maioria das moléculas ativas está localizada longe da superfície das partículas [1]. No presente trabalho, as moléculas de corante estão dentro de poros periodicamente arranjados, e por isso a luz emitida é espalhada pelas paredes destes poros, originando uma caminhada aleatória dos fótons gerados na estrutura antes que eles atinjam a superfície de saída, como pode ser observado na figura IV.4.12. É esperado que a distribuição espacial de moléculas de corante dentro dos poros seja não uniforme, e concentrações maiores destas moléculas ocorram próximas às paredes devido à adsorção. O espalhamento de luz devido aos defeitos estruturais deve contribuir para a formação deste caminho aleatório. Apesar de que corantes orgânicos têm sua eficiência quântica diminuída quando adsorvidos em semicondutores, no presente caso isso pode ser compensado pelo

confinamento dielétrico da radiação. Na verdade, a diferença de índice de refração entre as paredes de sílica e os poros é tal que efeitos de campo local podem contribuir para aumentar o processo não linear, em contraste com os experimentos de "laser paint". De fato, efeitos de aumento na taxa de emissão de átomos apresentando frequências de ressonância fora do “band gap” são previstos até em materiais com “band gap” fotônico incompleto [54]. Portanto, é esperado que os efeitos de campo local estejam contribuindo para o aumento da ação laser observado em nosso trabalho. Por outro lado, estes resultados permitem concluir que emissão laser de corante infiltrado em opala inversa de TiO_2 pode ser observado com uma eficiência maior se as condições apropriadas forem exploradas. Os resultados apresentados na Ref. [55] mostrando uma grande modificação no espectro de fluorescência de corantes, corroboram com nossa hipótese que efeitos de campo local desempenham um papel importante em opalas infiltradas com corante.

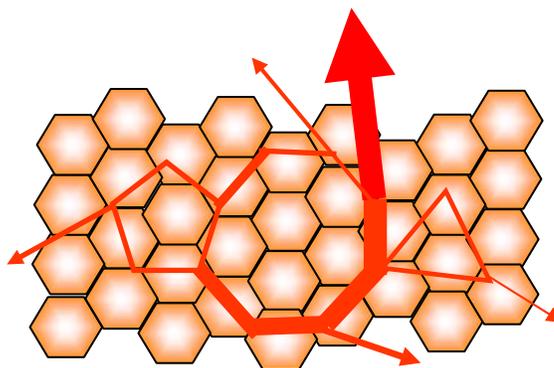


Figura IV.4.12 – Representação pictórica da caminhada aleatória dos fótons dentro da opala inversa, formando as cavidades em anel, que geram a emissão tipo laser observada.

É importante comparar nosso resultado com outros trabalhos de emissão laser em cristal fotônico. O trabalho da Ref. [56] está baseado na formação de uma distribuição periódica de índice de refração em um cristal líquido que existe para certos valores de temperatura. Com a infiltração de corante, esta estrutura apresentou uma emissão laser com um limiar mais baixo do que o observado em nossos experimentos. Contudo, este tipo de estratégia está limitado pela quantidade de corantes que são solúveis em cristal líquido, enquanto não há limitação em se

estender à operação do presente laser de opala inversa para outras regiões do espectro onde corantes eficientes estão disponíveis. Outra diferença básica entre o trabalho desenvolvido nessa tese e o da Ref. [56] é que estamos trabalhando fora da região do “band gap” fotônico de nosso cristal, enquanto eles exploram esta propriedade no material estudado.

Outro fenômeno é descrito com detalhes nas Refs. [57, 58]. Neste é relatado a observação de um laser sintonizável e direcional em CF com estrutura opala. Estes cristais apresentaram uma simetria *fcc*, foram feitos com esferas de sílica de aproximadamente 295 nm de diâmetro ($n = 1,46$) e preparados na temperatura de sinterização de 750 °C, para melhorar suas propriedades mecânicas. Como vimos na seção IV.2, este tipo de estrutura não apresenta um “band gap” fotônico, contudo, um “stop gap” ou “bandgap” incompleto é observado nesse material, na região do visível. Este cristal foi imerso em uma solução de corante e uma emissão laser direcional de baixo limiar foi observada, a partir de uma excitação óptica focalizada formando uma linha estreita. Foi observado que este laser poderia emitir dentro da região dos “stop band” ou entre estas bandas do material. Além disso, a direção relativa entre as direções da rede cristalina e a linha de luz que correspondia à excitação óptica é um fator determinante para as propriedades desta emissão, sendo o controle desta posição relativa um método eficiente de sintonização deste laser. Outra estratégia usada para variar a linha de emissão usava a variação da posição do “stop band” com a mudança do contraste entre os valores de índice de refração da sílica e do meio amplificador, alterando o solvente utilizado. Este efeito foi descrito como um laser de re-alimentação distribuído (“distributed feedback” – DFB [59]) influenciado pelos “stop band” que este material apresenta. Em um laser DFB, a luz espalhada ao longo de uma linha de excitação, pode ser caracterizada por um potencial de espalhamento que é função do comprimento de onda da luz, do ângulo de espalhamento e da coordenada de posição ao longo da direção dessa linha. Essas dependências com o ângulo e o comprimento de onda refletem a característica de “speckle” do processo de espalhamento dentro das opalas [57]. Já foi observado anteriormente que as reflexões do “speckle” podem promover um mecanismo eficiente de re-alimentação para emissão laser em cavidades abertas [15, 60]. Nas opalas, tais reflexões são particularmente localizadas através da região de excitação e por isso podem vir a gerar uma emissão laser para alguma situação específica para o potencial de espalhamento.

A partir destes fatos, podemos afirmar que a não observação da emissão laser DFB em nossas opalas invertidas foi devido à ausência de “stop band” e de um potencial de espalhamento

adequado na região de comprimentos de onda que trabalhamos, e re-afirmar que a origem da emissão tipo laser observada está relacionada ao múltiplo espalhamento aleatório dos fótons emitidos pelo corante nos defeitos da estrutura do cristal. Acreditamos que a não observação de laser DFB em nossa amostra de opala foi devida à infiltração ineficiente do corante no cristal e a uma provável definição da estrutura cristalina deste material inadequada para emissão do “speckle” necessário para este tipo de emissão.

IV.5 – Conclusões

Neste capítulo, apresentamos nosso estudo sobre emissão tipo laser e cristais fotônicos.

Observamos emissão tipo laser em uma estrutura de opala inversa de sílica infiltrada com rodamina.

Apesar de apresentar uma estrutura regular de variação de índice de refração, este material não apresenta um “band gap” fotônico, nem “stop band” na região do visível.

A emissão laser observada ocorre devido às múltiplas reflexões que os fótons de fluorescência sofrem nas paredes e defeitos da estrutura. Tal efeito aumenta o caminho óptico percorrido por estes fótons dentro dessa estrutura, possibilitando que eles interajam com mais moléculas de corante e com isso favorecendo a amplificação de luz devido ao processo de emissão estimulada.

Efeitos de campo local devem contribuir para a emissão laser observada, uma vez que a maior parte das moléculas de corante está concentrada junto às paredes dos poros, que atuam como espelhos.

A destruição relativamente rápida das amostras devido à sua exposição ao laser de excitação é uma limitação tecnológica a ser superada visando aplicações práticas para este tipo de dispositivo.

IV.6 - Referências

- [1] N. M. Lawandy, R. M. Balachandran, A. S. L. Gomes, E. Sauvain; “Laser action in a strongly scattering media”, *Nature* **384**, 436 (1994).
- [2] W. L. Sha, C.-H. Liu, R. R. Alfano; “Spectral and Temporal Measurements of Laser Action of Rhodamine 640 Dye in Strongly Scattering Media”, *Opt. Lett.* **19**, 1992 (1994).
- [3] D. Zhang, B. Cheng, J. Yang, Y. Zhang, W. Hu, Z. Li; “Narrow-bandwidth emission from a suspension of dye and scatters”, *Opt. Comm.* **118**, 461 (1995).
- [4] W. Zhang, N. Cue, K. M. Yoo; “Emission linewidth of laser action in random gain media”, *Opt. Lett.* **20**, 961 (1995).
- [5] M. Balanchandran, D. P. Pacheco, N. M. Lawandy; “Laser action in polymeric gain media containing scattering particles”, *App. Opt.* **35**, 640 (1996).
- [6] R. Balachandran, N. M. Lawandy; “Interface reflection effects in photonic paint”, *Opt. Lett.* **20**, 1271 (1995).
- [7] D. S. Wiersma, M. P. van Albada, A. Lagendjik; “Random Lasers”, *Nature* **373**, 203 (1995).
- [8] D. S. Wiersma, A. Lagendjik; “Light diffusion with gain random lasers”, *Phys. Rev. E* **54**, 4256 (1996).
- [9] S. John, G. Pang; “Theory of lasing in a multiple-scattering medium”, *Phys. Rev. A* **54**, 3642 (1996).
- [10] R. M. Balanchandran, N. M. Lawandy, J. A. Moon; “Theory of Laser Action in Scattering Gain Media”, *Opt. Lett.* **22**, 319 (1997).

- [11] C. Gouedard, D. Husson, C. Sauteret, F. Auzel, A. Migus; “Generation of spatially incoherent short pulses in laser-pumped neodimium stoichiometric crystals and powders”, *J. Opt. Soc. Am. B* **10**, 2358 (1993).
- [12] H. Cao, Y. G. Zhao, S. T. Ho, E. W. Seelig, Q. H. Wang, R. P. H. Chang; “Random Laser Action in Semiconductor Powder”, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2278 (1999).
- [13] R. E. de Araújo; “Propriedades Ópticas de Meios Espalhadores Desordenados”, Tese de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco (1997).
- [14] D. S. Wiersma, A. Lagendijk; “Interference effects in multiple-light scattering with gain”, *Physica A* **241**, 82 (1997).
- [15] P. C. de Oliveira, J. A. McGreevy, N. M. Lawandy; “Speckle-mirror laser”, *Opt. Lett.* **22**, 700 (1997).
- [16] G. van Soest, F. J. Poelwijk, A. Lagendijk; “Speckle experiments in Random Lasers”, *Phys. Rev. E* **65**, 046603 (2002).
- [17] G. van Soest, F. J. Poelwijk, F. Sprik, A. Lagendijk; “Dynamics of a Random Laser above Threshold”, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1522 (2001).
- [18] M. Shukri, R. L. Armstrong; “Coherent, directional, laserlike emission from random gain media”, *Appl. Opt.* **39**, 4300 (2000).
- [19] M. A. R. C. Alencar, A. S. L. Gomes, C. B. de Araújo; “Directional laserlike emission from a dye-doped polymer containing rutile nanoparticles”, *J. Opt. Soc. Am. B* **20**, 546 (2003).
- [20] G. Zacharakis, N. A. Papadogiannis, G. Filippidis, T. G. Papazoglou; “Photon statistics of laserlike emission from polymeric scattering gain media”, *Opt. Lett.* **25**, 923 (2000).

- [21] H. Cao, Y. Ling, J. Y. Xu, C. Q. Cao, P. Kumar; “Photon statistics of random lasers with resonant feedback”, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4524 (2001).
- [22] G. Zacharakis, N. A. Papadogiannis, T. G. Papazoglou; “Random lasing following two-photon excitation of highly scattering gain”, *App. Phys. Lett.* **81**, 2511 (2002).
- [23] D. Anglos, A. Stassinopoulos, R. N. Das, G Zacharakis, M. Psyllaki, R. Jakubiak, R. A. Vaia, E. P. Giannelis, S. H. Anastasiadis; “Random laser action in organic-inorganic nanocomposites”, *J. Opt. Soc. Am. B* **21**, 208 (2004).
- [24] M. P. Van Albada, A. Lagendijk; “Observation of Weak Localization of Light in a Random Medium”, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2692 (1985).
- [25] P.-E. Wolf, G. Maret; “Weak Localization and Coherent Backscattering of Photons in Disordered Media”, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2696 (1985).
- [26] “Photonic Band Gap Materials”, editado por C. M. Soukoulis (Kluwer, Dordrecht, 1996).
- [27] “Photonic Crystals and light localization in the 21st century”, editado por C. M. Soukoulis (Kluwer, Dordrecht, 2001).
- [28] N. W. Ascroft, N. D. Mermin, “Solid State Physics” (Holt, Rinehard e Winston, New York, 1976).
- [29] A. Yariv, P. Yeh, “Optical Waves in Crystals: Propagation and Control of Laser Radiation” (John Wiley & Sons, New York, 1983).
- [30] G. P. Agrawal; “Applications of Nonlinear Fiber Optics” (Academic Press, San Diego, 2001).

- [31] A. F. Koenderink, “Emission and Transport of Light in Photonic Crystal”, Tese de doutorado, Universiteit van Amsterdam (2003).
- [32] M. Notomi; “Theory of light propagation in strongly modulated photonic crystals: Refractionlike behavior in the vicinity of the photonic bandgap”, *Phys. Rev. B* **62**, 10696 (2000).
- [33] S. Foteinoupoulo, E. N. Economou, C F. Soukouliz; “Refraction in media with a negative refractive index”, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 107402 (2003).
- [34] C. G. Parazzoli, R. B. Greigor, K. Li, B. E. C. Koltenbah, M. Tanielian; “Experimental Verification and Simulation of Negative Index of Refraction using Snell’s Law”, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 107401 (2003).
- [35] E. Yablonovitch; “Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics”, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2059 (1987).
- [36] S. John; “Strong Localization of Photons in certain Disordered Dielectric Superlattices”, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2486 (1987).
- [37] R. W. James; “The Optical Principle of the Diffraction of X-Rays” (G. Bell & Sons, London, 1954).
- [38] P. St. Russell; “Photonic Band Gaps”, *Physics World* **5**, 37 (1992).
- [39] J. D. Joannopoulos, R. D. Meade, J. N. Winn; “Photonic Crystal: Molding the Flow of Light” (Princeton University Press, Princeton, 1995).
- [40] E. Yablonovitch, T. J. Gmitter, R. D. Meade, A. M. Rappe, K. D. Brommer, J. D. Joannopoulos; “Donnor and Acceptor Modes in Photonic Band-Structure”, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3380 (1991).

- [41] P. R. Villeneuve, S. H. Fan, J. D. Joannopoulos; “Microcavities in Photonic Crystals: Mode Symmetry, Tunability, and Coupling Efficiency”, *Phys. Rev. B* **54**, 7837 (1996).
- [42] T. F. Krauss, R. M. De La Rue; “Photonic crystals in optical regime – past, present and future”, *Prog. Quant. Elect.* **23**, 51 (1999).
- [43] A. F. Koenderink, M. Megens, G. Van Soest, W. L. Vos, A. Lagendijk; “Enhanced backscattering from photonic crystals”, *Phys. Lett. A* **268**, 104 (2000).
- [44] J. D. Huang, M. Raikh, N. Erat, Z. D. Vardeny, A. A. Zakhidov, R. H. Baughman; “Studies from coherent backscattering from opal photonic crystals”, *Sintetic Met.* **116**, 505 (2001).
- [45] E. Yablonovitch, T. J. Gmitter, K. M. Leung; “Photonic Band Structure: The Face-centered-cubic Case Employing Nonspherical Atoms”, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2295 (1991).
- [46] D R Solli, C F McCormick, R Y Chiao, J. M. Hickmann; “Experimental demonstration of photonic crystal waveplates”, *App. Phys. Lett.* **82**, 1036 (2003).
- [47] K. -M. Ho, C. T. Chan, C. M. Soukoulis, R. Biswas, M. Sigalas; “Photonic Band-Gaps in 3-Dimensions – New Layer-by-Layer Periodic Structures”, *Solid State Commun.* **89**, 413 (1994).
- [48] S. Noda, K. Tomoda, N. Yamamoto, A. Chutinan; “Full Three-Dimensional Photonic Bandgap Crystals at Near-Infrared Wavelengths”, *Science* **289**, 604 (2000).
- [49] A. Blanco, E. Chomski, S. Grabtchak, M. Ibsat, S. John, S. W. Leonard, C. López, F. Meseguer, H. Míguez, J. P. Mondia, G. A. Ozin, O. Toader, H. M. van Driel; “Large-Scale Synthesis of a Silicon Photonic Crystal with a Complete Three-Dimensional Bandgap Near 1.5 Micrometres”, *Nature* **405**, 437 (2000).

- [50] M. Campbell, D. N. Sharp, M. T. Harrison, R. G. Denning, A. J. Tuberfield, “Fabrication of Photonic Crystals for the Visible Spectrum by Holographic Lithography”, *Chem. Mat.* **14**, 2831 (2002).
- [51] J. V. Sanders; “Colour of precious opal”, *Nature* **204**, 1151 (1964).
- [52] J. E. G. J. Wijnhoven, W. L. Vos, “Preparation of Photonic Crystals Made of Air Spheres in Titania”, *Science* **281**, 897 (1998).
- [53] J. E. G. J. Wijnhoven, L. Bechger, W. L. Vos, “Fabrication and Characterization of Large Macroporous Photonic Crystals”, *Chem. Mater.* **13**, 4486 (2001).
- [54] C. Hermann, O. Hess, “Modified spontaneous-emission rate in a inverted opal structure with complete photonic bandgap”, *J. Opt. Soc. Am. B* **19**, 3013 (2002).
- [55] A. F. Koenderink, L. Bechger, H. P. Schriemer, A. Lagendijk, W. L. Vos; “Broadband Five-fold Reduction of Vacuum Fluctuations Probed by Dyes in Photonic Crystals”, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 143903 (2002).
- [56] W. Cao, A. Muñoz, P. Palffy-Muhoray, B. Taheri; “Lasing in a three-dimensional photonic crystal of the liquid crystal blue phase II”, *Nature Materials* **1**, 111 (2002).
- [57] S. V. Frolov, Z. V. Vardeny, A. A. Zakhidov, R. H. Baughman; “Laser-like emission in opal photonic crystals”, *Opt. Comm.* **162**, 241 (1999).
- [58] M. N. Shkunov, Z. V. Vardeny, M. C. DeLong, R. C. Polson, A. A. Zakhidov, R. H. Baughman; “Tunable, Gap-State Lasing in Switchable Directions for Opal Photonic Crystals”, *Adv. Funct. Mater.* **12**, 21 (2002).
- [59] H. Kogelnik, C. V. Shank; “Stimulated Emission in a Periodic Structure”, *Appl. Phys. Lett.* **18**, 152 (1971).

[60] V. S. Letokhov; “Generation of light by a scattering medium with negative resonance absorption”, Sov. Phys. JETP **26**, 835 (1968).

Capítulo V –
Conclusões e perspectivas

Conclusões

Nesta tese estudamos três diferentes tipos de efeito não linear: efeitos transversais em líquidos orgânicos, conversão ascendente de frequências em nanocristais dopados com íons de terras raras e emissão estimulada de radiação em opalas infiltradas com corante. Apresentaremos separadamente as conclusões para cada um destes estudos.

1) Difração cônica induzida por laser em um meio não linear

- Observamos a difração cônica não linear quando dois feixes de laser, na configuração bombeamento-sonda, incidem co-linearmente em uma amostra de DMSO.
- Explicamos esse fenômeno como a difração de um feixe de laser fraco devido a uma “fenda circular não linear”, originada pela modulação espacial do índice de refração desse meio pelo feixe de laser mais intenso.
- Utilizando a técnica de varredura-Z de duas cores medimos a componente do tensor de susceptibilidade não linear, não degenerada, responsável pelo efeito estudado.
- Modelamos numericamente o fenômeno observado usando o formalismo de difração baseado na integral de Fresnel-Kirchhoff. Os resultados teóricos reproduzem satisfatoriamente os dados experimentais obtidos.

2) Instabilidade de difração cônica devido à modulação de fase cruzada em meios Kerr

- Observamos um novo fenômeno de difração cônica que ocorre quando dois feixes de laser, com frequências iguais ou diferentes, interceptam-se em um meio Kerr.
- Caracterizamos este efeito analisando as propriedades de polarização e frequência da emissão e sua dependência com a potência dos feixes incidentes, identificando quais processos não lineares contribuem para o surgimento do efeito.
- Este fenômeno ocorre devido a uma combinação de efeitos ópticos não lineares de terceira ordem que amplificam o ruído proveniente do espalhamento Rayleigh dos feixes incidentes.
- Desenvolvemos um modelo baseado na amplificação do ruído proveniente do

espalhamento Rayleigh devido a um mecanismo de re-alimentação que envolve contribuições de termos devido a TBE, DB e IM, com um casamento de fase parcial determinado pela simetria. Este modelo explicou satisfatoriamente os resultados experimentais obtidos.

3) Conversão ascendente de frequências em nanocristais de BaTiO₃ dopados com Er³⁺

- Estudamos conversão ascendente de frequências em nanocristais de BaTiO₃ dopados com Er³⁺ excitados por um laser de corante sintonizável (638-660 nm), observando três máximos de intensidade para esta fluorescência, correspondentes aos comprimentos de onda de excitação iguais a 640, 652 e 657 nm.
- Processos de ESA explicam os mecanismos de CAF para os comprimentos de onda de excitação estudados. Contudo, quando o laser de excitação é ressonante com a transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$, um efeito de saturação de absorção é observado.

4) Nanocristais de BaTiO₃ dopados com Er³⁺ para termometria

- Demonstramos que nanocristais de BaTiO₃ dopados com Er³⁺ são adequados para o desenvolvimento de nanosensor de temperatura baseado no estudo do processo de conversão ascendente de frequências.
- Observamos também que a sensibilidade deste nanotermômetro é influenciada pelos canais de relaxação não radiativos que dependem do tamanho do nanocristal.
- Investigamos a possibilidade do uso de nanocristais de BaTiO₃ dopados com Er³⁺ como nanosensores de temperatura em meios biológicos. Nossos estudos demonstraram que a sensibilidade deste termômetro não varia com o meio circunvizinho, mas muda com o tamanho das nanopartículas. O sistema proposto seria capaz de realizar medidas com resolução de até 0,2 °C, podendo este valor ser melhorado com uma melhor eletrônica de detecção.
- Um nanosensor de temperatura baseado em um único nanocristal dopado com íons de terras raras seria um dispositivo permanente, que poderia ser iluminado por um laser de diodo de baixo custo e não iria depender das condições do ambiente de medida, podendo

com isso ser usado como um nanosensor de temperatura para medidas *in vivo* em sistemas biológicos.

4) Emissão estimulada em opalas infiltradas por rodamina

- Observamos emissão tipo laser em uma estrutura de opala inversa de sílica infiltrada com rodamina. A emissão laser observada ocorre devido às múltiplas reflexões que os fótons de fluorescência sofrem nas paredes e defeitos da estrutura. Tal efeito aumenta o caminho óptico percorrido por estes fótons dentro dessa estrutura, possibilitando que eles interajam com mais moléculas de corante e com isso favorecendo a amplificação de luz devido ao processo de emissão estimulada. Efeitos de campo local devem contribuir para a emissão laser observada, uma vez que a maior parte das moléculas de corante está concentrada junto às paredes dos poros, que atuam como espelhos.
- A relativamente rápida destruição das amostras devido a sua exposição ao laser de excitação é uma limitação tecnológica a ser superada visando uma aplicação prática para este tipo de dispositivo.

Perspectivas

Como perspectiva de trabalhos futuros, podemos citar:

- Explorar a possibilidade da utilização de efeitos transversais para a comunicação e processamento de informação óptica.
- Estudar a geração de efeitos transversais não lineares por feixes ópticos com momento angular orbital.
- Investigar a existência de propriedades quânticas em efeitos transversais não lineares de terceira ordem, buscando a identificação de novas fontes de luz não clássica.
- Estudar processos de conversão ascendente de frequências em nanocristais dielétricos a baixa temperatura e analisar a influência de confinamento quântico neste processo.
- Identificar novos mecanismos de conversão ascendente de frequências nestes materiais devidos a processos cooperativos e a contribuição de fenômenos de confinamento quântico nesse processo.
- Desenvolver possíveis aplicações baseadas nestes processos, em dimensões nanométricas como lasers, nanodisplays coloridos e refrigeradores ópticos.
- Investigar emissão estimulada em cristais fotônicos, analisando a eficiência desta emissão em função das propriedades do “band gap” e da não linearidade do material.
- Estudar o comportamento de emissão fluorescente no regime de luz lenta em cristais fotônicos.

Publicações do autor

1. L. de S. Menezes, C. B. de Araújo, M. A. R. C. Alencar, P. F. Athayde-Filho, J. Miller, A. M. Simas; “Ultrafast dynamics of mesoionic liquid solutions studies with incoherent light”, Chemical Physics Letters **347**, 163 (2001);
2. M. A. R. C. Alencar, A. S. L. Gomes, C. B. de Araújo; “Directional laserlike emission from a dye-doped polymer containing rutile nanoparticles”, Journal of Optical Society of America B **20**, 564 (2003);
3. V. Pilla, L. de S. Menezes, M. A. R. C. Alencar, C. B. de Araújo; “Laser-induced conical diffraction due to cross-phase modulation in a transparent medium”, Journal of Optical Society of America B **20**, 1269(2003);
4. M. A. R. C. Alencar, G. S. Maciel, C. B. de Araújo, A. Patra; “Er³⁺-doped BaTiO₃ nanocrystals for thermometry: Influence of nanoenvironment on the sensitivity of a fluorescence based temperature sensor”, Applied Physics Letters **84**, 4753 (2004);
5. M. A. R. C. Alencar, C. B. de Araújo; “Conical diffraction instability due to cross phase modulation in Kerr media”, submetido para Journal of Optical Society of America B;
6. M. A. R. C. Alencar, G. S. Maciel, C. B. de Araújo, R. Bertholdo, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro; “Laserlike emission from silica inverse opals infiltrated with rhodamine”, submetido para Journal of Noncrystalline Solids;
7. M. A. R. C. Alencar, G. S. Maciel, C. B. de Araújo, A. Patra; “Temperature nanosensor for biological systems based on luminescent Er³⁺-doped BaTiO₃ nanocrystals”, submetido para Journal of Applied Physics;
8. S. Saha, A. Patra, M. A. R. C. Alencar, N. Rakov, G. S. Maciel; “Role of Yb³⁺ ions in blue upconversion emission from Tm³⁺ and Yb³⁺ co-doped ZrO₂ nanocrystals”; submetido para Journal of Physical Chemistry B;

Comunicações em congressos no período correspondente ao desenvolvimento desta tese:

1. “Directional laserlike emission from a polymeric gain medium containing nanoparticles”, QUEL’s 2001, em maio de 2001, Baltimore – EUA;
2. “Ultrafast Optical Kerr Effect in a Mesoionic Compound Solution”, apresentado na V Femtochemistry Conference, em setembro de 2001, Toledo – Espanha
3. “Efeito Kerr óptico ultra-rápido em solução de um composto mesoiônico”, no XIX Encontro de Físicos do Norte Nordeste, em novembro de 2001, Natal – RN;
4. “Conical emission due to cross-phase modulation in a DTCl liquid solution”, no XIX Encontro de Físicos do Norte Nordeste, em novembro de 2001, Natal – RN;
5. “Optical Kerr effect in a mesoionic solution studied with incoherent light”, no XXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, em maio de 2002, Caxambu – MG;
6. “Control of Wave-Mixing Processes by Phase-Modulation of Interfering Optical Beams”, no XXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, em maio de 2002, Caxambu – MG;
7. “Observation of Conical Emission from Dimethylsulfoxide”, no XXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, em maio de 2002, Caxambu – MG;
8. “Observation of spatial cross-phase-modulation in DMSO”, 19th Congress of the International Commission of Optics, em agosto de 2002, Florença - Itália;
9. “Conversão ascendente de frequências em nanocristais de Y_2O_3 dopados com terras raras”, no XX Encontro de Físicos do Norte Nordeste, em novembro de 2002, Recife-PE;
10. “Emissão tipo laser em cristal fotônico dopado com corante”, no XX Encontro de Físicos do Norte Nordeste, em novembro de 2002, Recife-PE;
11. “Control of Wave-Mixing Processes by Phase-Modulation of Interfering optical beams”, no XXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, em maio de 2003, Caxambu – MG;
12. “Laserlike emission from rhodamine in a photonic crystal”, no XXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, em maio de 2003, Caxambu – MG;
13. “Laserlike emission from dye-doped nanostructured synthetic opals”, apresentado na CLEO/Europe - EQEC, em junho de 2003, Munique – Alemanha;

14. “Difração cônica em um meio não linear transparente”, no XXI Encontro de Físicos do Norte Nordeste, em novembro de 2003, Fortaleza - CE;
15. “Two beam conical diffraction instability in a transparent nonlinear medium”, no XXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, em maio de 2004, Poços de Caldas - MG;
16. “Influence of nanoenvironment on the sensitivity of a fluorescence based temperature nanosensor”, no XXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, em maio de 2004, Poços de Caldas – MG;
17. “Two-beam conical diffraction in a Kerr medium”, no 5th Iberoamerican Meeting on Optics and 8th Latin American Meeting on Optics, Lasers and Their Applications RIAO/OPTILAS 2004, Porlamar, Venezuela.