

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE – UFS
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Caracterização Óptica de Cristais de L-Treonina
Irrradiados

por

Waldeck Sotero Coutinho

Universidade Federal de Sergipe
Cidade Universitária “Prof. José Aloísio de Campos”
São Cristovão – SE –Brasil.

Caracterização Óptica de Cristais de L-Treonina Irrradiados

Waldeck Sotero Coutinho

**Dissertação de Mestrado apresentada ao Núcleo de
Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de
Sergipe para obtenção do título de Mestre em Física.**

Orientador: Prof. Dr. José Joatan Rodrigues Júnior

São Cristovão – SE – Brasil.

Fevereiro de 2012.

Agradecimentos

Agradeço a minha família pelo apoio, ao professor Joatan pela orientação, aos professores do DFIS, dentre os quais o professor César pela atenção que me tem dado assim como também o professor Rogério e Nelson, ao professor Leonardo por aceitar compor a banca para a defesa juntamente com o professor César, a CAPES pelo apoio financeiro, a Universidade Federal de Sergipe (UFS) e aos Grupos de Fotônica e de Polímeros do Instituto de Física de São Carlos – USP.

Agradeço também aos amigos, Adriano, Michel, Jonas, Adelmo, Ubiratan, Giordano, Leônidas, Álvaro (secretário), André (secretário), Cláudia e Gustavo.

Sumário

Lista de Figuras	6
Lista de Tabelas	8
Resumo	9
Abstract.....	10
1. Introdução.....	11
2. Óptica de Cristais e Dispersão Cromática	14
2.1. Introdução.....	14
2.2. Descrição da Onda no Meio Anisotrópico	14
2.3. Propagação de Ondas Planas em Meios Anisotrópicos	18
2.4 Superfície Normal	20
2.5. Curvas de Nível da Superfície nos Planos	21
2.6. Dispersão Cromática	25
3. Óptica não linear	29
3.1. Introdução.....	29
3.2. Processos Ópticos Não Lineares de Segunda e de Terceira Ordem	31
3.3. Susceptibilidade Não Linear de um Oscilador Não-Harmônico Clássico.....	33
3.3.1. Resposta Óptica Não Linear de um Meio Não Centrossimétrico.....	34
3.3.2. Resposta Óptica Não Linear de um Meio Centrossimétrico	39
4.Técnicas Experimentais	45
4.1. Introdução.....	45
4.2. Conoscopia	45
4.3. Medidas de Índice de Refração	46
4.4. Absorbância.....	48
4.5. A Técnica de Varredura-Z	50
4.5.1 – Efeito Refrativo.....	52
5. Resultados	55
5.1. Introdução.....	55
5.2. A L-treonina.....	55
5.3. Crescimento e Preparação das Amostras	56
5.4. Medidas da Absorção	58
5.5. Medidas do Índice de Refração	59

5.6. Medidas do Índice de Refração Não Linear	61
6. Conclusões	64
Referências Bibliográficas	65
Apêndice	67
A.1. Ondas Gaussianas	67
A.2. A Refração Não Linear	70

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Elipsóide de índices

Figura 2.2 - Elipsóide de índices com eixos ópticos para cristais biaxiais negativos e positivos

Figura 2.3 - Curvas de nível no plano $k_x k_y$

Figura 2.4 - Curvas de nível no plano $k_x k_z$

Figura 2.5 - Curvas de nível no plano $k_y k_z$

Figura 2.6 - Curvas de nível em todos os planos do espaço dos k 's

Figura 2.7 - Curvas de nível nos planos do espaço dos n 's

Figura 2.8 - Curvas de nível nos planos do espaço das v 's

Figura 2.9 - Elétrons sob ação de campo eletromagnético

Figura 3.1 – Energia potencial linear e não linear em um meio não centrossimétrico

Figura 3.2 – Energia potencial linear e não linear em um meio centrossimétrico

Figura 4.1-Aparato experimental da técnica de conosopia

Figura 4 .2 – Aparato experimental de medidas de índice de refração

Figura 4.3 - Aparato experimental para a Técnica de Varredura-z

Figura 4.4 – Amostra próxima do foco apresentando efeitos de lente divergente

Figura 4.5 – Curvas típicas para varredura Z com n_2 positivo e negativo

Figura 5.1 – Molécula de L-treonina

Figura 5.2 – Curva de solubilidade

Figura 5.3 – Cristais de L-treonina e sua geometria com a direção dos eixos cristalográficos

Figura 5.4 – Cristais de L-treonina irradiado

Figura 5.5 – Espectro de absorção de cristais de L-treonina, os espectros estão deslocados para melhor visualização

Figura 5.6 – Espectro de absorção de cristais de L-treonina irradiados com raios X

Figura 5.7 – Dispersão do índice de refração do cristal de L-treonina

Figura 5.8 – Curva de varredura Z em cristais de L-treonina irradiada em dois eixos, z e x

Figura 5.9 – Dispersão do índice de refração não linear para cristais de L-treonina

Figura 5.10 – Dispersão do índice de refração não linear para cristais de L-treonina irradiada

Figura A.1 - Região focal do feixe gaussiano e seus parâmetros

Figura A.2 - Resposta em transmitância normalizada da amostra às intensidades de campo após a varredura-z

Figura A.3 - Variação de transmissividade de pico a pico para diferentes aberturas de feixe

Lista de Tabelas

Tabela 5.1 – Índice de refração do cristal de L-treonina irradiada e não irradiada em 546,1 nm

Resumo

Neste trabalho estudamos as propriedades ópticas lineares e não lineares de cristais do aminoácido L-treonina após receber alta dose de energia de raios X, suficiente para causar danos nas moléculas e alterar as suas propriedades originais. A escolha desse aminoácido se deve ao fato dos elementos de sua família apresentarem bons resultados em aplicações para dispositivos ópticos não lineares. Este aminoácido foi cristalizado por meio do Método de Evaporação Lenta do Solvente e pelo Método de Variação Lenta da Temperatura. Foram realizadas medidas de absorção óptica, índice de refração linear e não linear, comparando essas propriedades com as do cristal não irradiado.

Abstract

In this work we study the linear and nonlinear optical properties of the L-threonine amino acid crystal submitted to high-dose of X-ray energy, sufficient to cause damage to the molecules and change their original properties. The choice of this amino acid is because the elements of their family present good results in applications for nonlinear optical devices. This amino acid was crystallized by the method of slow evaporation of the solvent and the method of slowly varying temperature. Measurements were carried out optical absorption, linear refractive index and nonlinear, comparing these properties with non-irradiated crystal.

1. Introdução

Com a invenção do laser em 1960 [1] processos ópticos, até então não observados, começaram a ser visualizados [2]. Primeiramente, por meio desta nova fonte de luz, com intensidade alta, em comparação às fontes comuns, foi observada a geração de segundo harmônico em um cristal de quartzo [3]. Além deste, no regime de campos intensos, outros processos de não linearidade óptica foram sendo observados ao longo do tempo, tais como: geração de terceiro harmônico, geração de soma e diferença de frequências, processos paramétricos, absorção de dois fótons e espalhamento Raman estimulado [4]. A partir de então surgiram várias teorias para descrever o fenômeno e técnicas experimentais [5-10] para explicar e determinar a grandeza desses efeitos. No entanto, em virtude do princípio de Huygens, o campo foi dado como uma superposição de feixes gaussianos [11], levando a resultados teóricos compatíveis com experimentais [12], ambos utilizando amostras de InSb. Utilizaremos a Técnica de varredura-Z [9] pela sua sensibilidade, eficiência e simplicidade.

A partir do estudo das propriedades ópticas não lineares foram surgindo aplicações práticas em dispositivos, principalmente em comunicação óptica. Então se estabeleceu uma busca por materiais com propriedades cada vez melhores para aplicações específicas. Um grupo de materiais que despertou interesse foi o de cristais orgânicos, por sua facilidade de crescimento, possibilidade de dopagem e modificações na molécula constituinte.

Em princípio, a exploração pelos fenômenos ópticos não lineares se dava no âmbito de materiais inorgânicos [13]. Exemplos de materiais desta natureza investigados e aplicados são a família do ADP ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) e seus isomorfos assim como o KDP (KH_2PO_4), ADA ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$), CDA (CsH_2AsO_4) e seus deuterados correspondentes, os cristais ferroelétricos (LiNbO_3 , LiIO_3 , KNbO_3 , etc.) e também os de borato (BBO , LiB_3O_5 , etc.) e o KTiOPO_4 (KTP) [13]. Destes os primeiros a serem utilizados em dispositivos não lineares foram os cristais ferroelétricos de dihidrogênio fosfato de potássio, KDP, e seu isomorfo de amônia, ADP, assim como também os seus deuterados [14]. É ampla a aplicação desses materiais inorgânicos em dispositivos

explorando seus efeitos de não linearidades ópticas. Cada um atua de maneira específica, o que é determinada por sua sensibilidade intrínseca a determinadas respostas de atuação. Dentre as várias aplicações temos a conversão de frequência, limitadores ópticos, microscopia confocal, diagnóstico e imagem de sistemas biológicos, microfabricação tridimensional e armazenamento de dados ópticos [15]. Contudo, esses materiais não atendem com precisão a todas as aplicações. Pois então, a área de telecomunicação, informática e correlatas está sempre em expansão no sentido de aumento da demanda. Com isto, necessita-se de dispositivos mais eficazes, o que significa maior busca de materiais com menores perdas e, portanto, maior aproveitamento levando a maior rendimento.

Estudos têm revelado que materiais orgânicos, tais como aminoácidos, apresentam eficiência que supera em alguns casos e aplicações a dos materiais inorgânicos, antes empregados. Assim, nesse trabalho fizemos o estudo das propriedades de cristais de L-treonina modificada por exposição à radiação de raios X em altas doses. Radiações de altas energias, da ordem de MeV, podem alterar as propriedades dos materiais [16]. As mudanças observadas foram comparadas com o cristal não irradiado.

A dissertação foi dividida em seis capítulos:

No capítulo 2, são apresentadas as respostas do meio anisotrópico a uma onda eletromagnética em que, neste caso, o índice de refração do meio depende da direção de incidência da radiação ao contrário de um meio isotrópico. Neste, também é desenvolvida, por meio da teoria de Lorentz, a relação de dispersão.

No capítulo 3, são tratados os efeitos não lineares provenientes de campos intensos, assim como também a descrição matemática desses fenômenos. Para tanto faz-se uso da expansão de Taylor da polarização e perpassando pela teoria de Lorentz com um termo não linear para a posição.

No capítulo 4, são abordadas as técnicas de medidas utilizadas nesse trabalho. Partimos da técnica para obtenção de índice de refração linear, em que escolhemos a Técnica de Desvio Mínimo por razão de ser mais precisa. Em seguida discutiremos a

técnica de obtenção do índice de refração não linear, a Técnica de Varredura-Z. Esta foi escolhida pela sua sensibilidade e simplicidade experimental.

No capítulo 5, são apresentados os resultados obtidos, os métodos de crescimento de cristais. São apresentados e discutidos os resultados das medidas de absorbância, índices de refração linear nas direções dos eixos principais e índices de refração não linear. Daí, fizemos as análises comparando os resultados com os obtidos para o cristal não irradiado.

No capítulo 6, são apresentadas as conclusões.

2. Óptica de Cristais e Dispersão Cromática

2.1. Introdução

Um meio anisotrópico caracterizado por uma assimetria espacial apresenta uma resposta ao campo eletromagnético diferente de um meio isotrópico. Um meio isotrópico responde ao campo incidente na mesma direção com a polarização induzida [17]. O campo e a polarização são relacionados por um escalar, a susceptibilidade, que age da mesma maneira sobre as componentes do campo. O meio anisotrópico responde de forma não linear, ou seja, a polarização é induzida numa direção diferente da do campo incidente. Neste caso, a susceptibilidade deve ser um tensor que leva a diferentes modificações simultâneas das componentes do campo, a depender da simetria do meio, da direção de propagação e polarização da onda incidente.

2.2. Descrição da Onda no Meio Anisotrópico

Num meio isotrópico, a polarização é descrita por [18]

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} \quad (2.1)$$

ou, em termo das componentes,

$$\begin{cases} P_x = \varepsilon_0 \chi E_x \\ P_y = \varepsilon_0 \chi E_y , \\ P_z = \varepsilon_0 \chi E_z \end{cases} \quad (2.2)$$

em que χ é o escalar susceptibilidade e, $\vec{E}$ é o campo elétrico da onda. Qualquer componente do campo elétrico, em qualquer direção, sente a mesma susceptibilidade.

Por outro lado, em um meio anisotrópico a polarização é [18; 19]

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \vec{\chi} \vec{E} . \quad (2.3)$$

Neste caso $\vec{\chi}$ é o tensor susceptibilidade cuja representação é matricial. Deste modo, de forma explícita temos a eq. (2.3) como:

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \varepsilon_0 \begin{bmatrix} \chi_{11} & \chi_{12} & \chi_{13} \\ \chi_{21} & \chi_{22} & \chi_{23} \\ \chi_{31} & \chi_{32} & \chi_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}, \quad (2.4)$$

em que os índices 1, 2 e 3 correspondem a x, y e z, respectivamente. É possível rotacionar o sistema de modo que só os elementos da diagonal sejam não nulos [10]. É sobre este ponto de vista que trataremos o problema, o que resulta em

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \varepsilon_0 \begin{bmatrix} \chi_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}. \quad (2.5)$$

Em termos das componentes temos,

$$\begin{cases} P_x = \varepsilon_0 \chi_{xx} E_x \\ P_y = \varepsilon_0 \chi_{yy} E_y, \\ P_z = \varepsilon_0 \chi_{zz} E_z \end{cases} \quad (2.6)$$

As componentes do campo sentem susceptibilidades diferentes em suas direções desiguais no material.

O vetor deslocamento é dado por $\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$ [17]. Pelo uso da eq. (2.3), naturalmente obtemos a permissividade elétrica que relaciona o deslocamento com o campo elétrico, também com um caráter tensorial. Ela é referida neste âmbito como tensor dielétrico. Assim, temos,

$$\vec{D} = \vec{\varepsilon} \vec{E}, \quad (2.7)$$

ou

$$D_i = \sum_{j=1}^3 \varepsilon_{ij} E_j, \quad (2.8)$$

Um meio anisotrópico homogêneo, não absorvedor e magneticamente isotrópico apresenta uma estrutura cuja descrição do fenômeno em questão é feita por um tensor simétrico. Consideramos este meio, temos

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}. \quad (2.9)$$

Como outra consequência do tensor susceptibilidade, o índice de refração também é um tensor. Restringindo o meio para não magnético, seus elementos são dados por

$$n_{ij}^2 = \frac{\varepsilon_{ij}}{\varepsilon_0} . \quad (2.10)$$

A densidade de energia elétrica para este meio é tal que,

$$u_e = \frac{1}{2} \vec{E} \cdot \vec{D} = \frac{\varepsilon_0}{2} \sum_{ij} n_{ij}^2 E_i E_j , \quad (2.11)$$

em que usamos as eqs. (2.8) e (2.10).

Os índices de refração que se encontram em direções particulares e perpendiculares entre si no cristal, os quais correspondem aos da diagonal do tensor diagonal são portanto escritos como

$$n_j = \sum_i n_i \delta_{ij} . \quad (2.12)$$

Os eixos nas direções destes índices são classificados como eixos dielétricos principais. Usando a eq. (2.12) na eq. (2.11) temos

$$n_x^2 E_x^2 + n_y^2 E_y^2 + n_z^2 E_z^2 = \frac{2u_e}{\varepsilon_0} . \quad (2.13)$$

Usando as eqs. (2.8) e (2.10) na eq. (2.13), verificamos que

$$\frac{D_x^2}{n_x^2} + \frac{D_y^2}{n_y^2} + \frac{D_z^2}{n_z^2} = 2\varepsilon_0 u_e . \quad (2.14)$$

Se a densidade de energia se mantém constante ao longo de qualquer direção de propagação, relacionamos cada ponto do espaço em relação à origem do sistema de referência com o vetor deslocamento através do vetor que parte da origem a este, ou seja, $\vec{r} = \vec{D} / \sqrt{2\varepsilon_0 u_e}$. Desse modo a eq. (2.14) assume a forma seguinte:

$$\frac{x^2}{n_x^2} + \frac{y^2}{n_y^2} + \frac{z^2}{n_z^2} = 1 . \quad (2.15)$$

Esta é a equação de um elipsóide cujos eixos principais correspondem aos índices de refração. Assim, os eixos dielétricos nas direções de n_x , n_y e n_z de um meio anisotrópico são os eixos principais em x, y e z de um elipsóide. Para este caso, o

elipsóide é chamado elipsóide de índices ou indicatriz óptica. Pois, para uma direção de propagação arbitrária, o índice de refração é o módulo do vetor, paralelo a direção de polarização da onda, que parte da origem ao elipsóide. Assim conhecendo os índices n_x , n_y e n_z é possível, através da eq. (2.15), determinar o índice de refração, pela construção do gráfico, para qualquer direção de propagação e polarização da onda.

Num cristal anisotrópico, existem direções de propagação nas quais o índice de refração sentido pelo campo é o mesmo, para qualquer polarização da onda. Ou seja, a velocidade da onda independe da sua polarização. Estas direções são paralelas a eixos perpendiculares a seções circulares transversais ao elipsóide, passando pela origem. Tais eixos são definidos como eixos ópticos. Os cristais que só têm um eixo óptico são chamados uniaxiais e segue a convenção $n_x = n_y \neq n_z$. Neste caso, o eixo óptico coincide com a direção de z , perpendicular a circunferência de raio $n_y = n_x$ no plano xy conforme Figura 2.1. Os cristais que têm dois eixos ópticos são chamados biaxiais e segue a convenção $n_x \neq n_y \neq n_z$ com $n_x < n_y < n_z$.

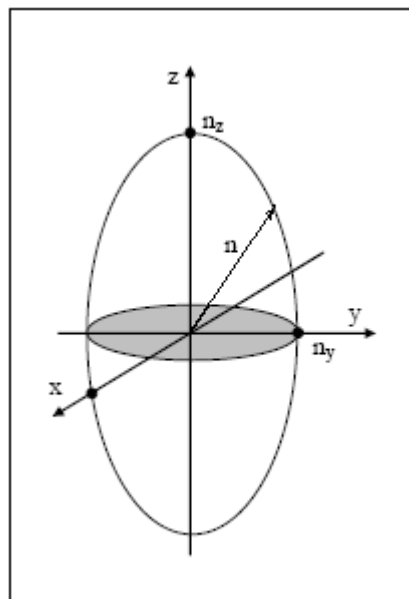


Figura 2.1 – Elipsóide de índices [19].

Os cristais também são subclassificados como negativos ou positivos. Os cristais uniaxiais são negativos se n_z é menor que os outros índices de refração e positivo se for maior. Os cristais biaxiais são negativos se n_y se aproxima mais de n_z e positivo se seu valor é mais próximo de n_x : se forem negativos, seus eixos formam ângulos cuja bissetriz do menor deles coincide com o eixo x e se forem positivos a bissetriz coincide com o de z conforme Figura 2.2.

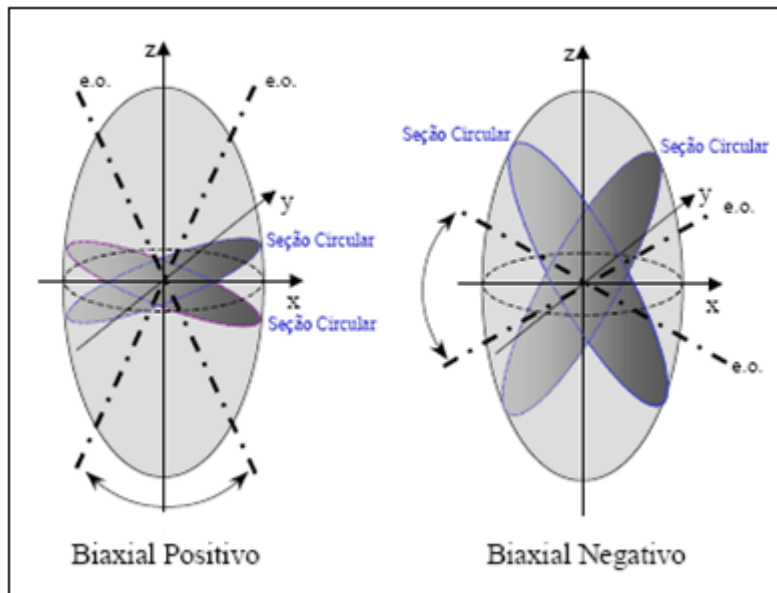


Figura 2.2 - Elipsóide de índices com eixos óticos para cristais biaxiais negativos e positivos [19].

Ao atravessar um meio anisotrópico a polarização da onda pode sofrer um desvio que depende do percurso de acordo com $\delta = \pm 2\pi d n_i - n_j \lambda$, em que i e j representam x, y ou z, e d é o caminho percorrido. Esse desvio é causado pelo atraso entre as componentes do campo, que sentem índices de refração diferentes. A depender do atraso, a onda pode adquirir polarização elíptica, circular ou linear quando sair do meio

2.3. Propagação de Ondas Planas em Meios Anisotrópicos

Trataremos do caso de uma onda plana propagando-se num meio anisotrópico. A sua velocidade deve depender da direção de propagação assim como também da

polarização do campo. Se considerarmos que no meio não existe densidade de cargas e nem de corrente, os campos elétrico e magnético são descritos por,

$$\begin{cases} \vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \\ \vec{H} = \vec{H}_0 e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \end{cases} \quad (2.16)$$

dado que,

$$\vec{k} = \frac{\omega}{v} \hat{s} = \frac{\omega}{c} n \hat{s} = n k_0 \hat{s}, \quad (2.17)$$

sendo n o índice de refração sentido pela onda, na direção de polarização. Das Leis de Maxwell temos que,

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (2.18a)$$

$$\nabla \times \vec{H} = -\frac{\partial \vec{D}}{\partial t}. \quad (2.18b)$$

Usando as eqs. (2.16) e as relações constitutivas nas eqs. (2.18), temos

$$\vec{k} \times \vec{E} = \omega \mu \vec{H}, \quad (2.19a)$$

$$\vec{k} \times \vec{H} = -\omega \epsilon \vec{E}. \quad (2.19b)$$

Como estamos tratando de meios não magnéticos $\mu = \mu_0$. Fazendo o produto vetorial de $\vec{k}$ pela esquerda na eq. (2.19a) e usando a eq. (2.19b), obtemos

$$\vec{k} \times \vec{k} \times \vec{E} + \omega^2 \mu \epsilon \vec{E} = 0. \quad (2.20)$$

Usando a eq. (2.10), a eq. (2.17) e sabendo que $c^2 = 1/\mu_0 \epsilon_0$, temos

$$n^2 (\hat{s} \times \hat{s} \times \vec{E}) + \vec{n}^2 \vec{E} = 0. \quad (2.21)$$

Conhecendo a identidade vetorial $\vec{A} \times \vec{B} \times \vec{C} = \vec{B}(\vec{A} \cdot \vec{C}) - \vec{C}(\vec{A} \cdot \vec{B})$ e aplicando na eq. (2.21), obtemos

$$n^2 [(\hat{s} \cdot \vec{E}) \hat{s} - \vec{E}] + \vec{n}^2 \vec{E} = 0. \quad (2.22)$$

Em termos das componentes,

$$n^2[(\sum_j s_j E_j) s_i - E_i] + \sum_j n_{ij}^2 E_j = 0 . \quad (2.23)$$

Escrevemos esta equação no sistema de eixos dielétricos em que a eq. (2.12) é válida, pois,

$$\sum_j [n_{ij}^2 + n^2(s_i s_j - \delta_{ij})] E_j = 0 . \quad (2.24)$$

Considerando como uma equação de autovalores, esta equação só tem solução não trivial se o determinante da matriz coeficiente for nulo, daí:

$$\begin{vmatrix} n_{xx}^2 + n^2(s_x^2 - 1) & n^2 s_x s_y & n^2 s_x s_z \\ n^2 s_y s_x & n_{yy}^2 + n^2(s_y^2 - 1) & n^2 s_y s_z \\ n^2 s_z s_x & n^2 s_z s_y & n_{zz}^2 + n^2(s_z^2 - 1) \end{vmatrix} = 0 . \quad (2.25)$$

O determinante resulta numa equação de quarto grau. Se considerarmos os eixos dielétricos principais, os quais diagonalizam o tensor, obtemos uma equação mais simples,

$$An^4 + Bn^2 + C = 0 , \quad (2.26)$$

de modo que,

$$A = n_x^2 s_x^2 + n_y^2 s_y^2 + n_z^2 s_z^2 , \quad (2.27a)$$

$$B = (1 - s_x^2)n_y^2 n_z^2 + (1 - s_y^2)n_x^2 n_z^2 + (1 - s_z^2)n_x^2 n_y^2 , \quad (2.27b)$$

$$C = n_x^2 n_y^2 n_z^2 . \quad (2.27c)$$

A equação tem quatro soluções para n , mas só nos interessa os valores positivos uma vez que por definição o índice de refração deve ser positivo. Por meio destes valores também adquirimos os campos substituindo-os na eq. (2.24).

2.4 Superfície Normal

Por meio do uso da identidade de duplo produto vetorial diretamente na eq. (2.20), exibida na seção anterior, podemos obter uma equação na forma matricial como segue:

$$\begin{bmatrix} \omega^2 \mu \varepsilon_x - k_y^2 - k_z^2 & k_x k_y & k_x k_z \\ k_y k_x & \omega^2 \mu \varepsilon_y - k_x^2 - k_z^2 & k_y k_z \\ k_z k_x & k_z k_y & \omega^2 \mu \varepsilon_z - k_x^2 - k_y^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} = 0, \quad (2.28)$$

Para que se tenha solução não trivial, o determinante da matriz 3 x 3 deve ser nulo, daí,

$$\begin{vmatrix} \omega^2 \mu \varepsilon_x - k_y^2 - k_z^2 & k_x k_y & k_x k_z \\ k_y k_x & \omega^2 \mu \varepsilon_y - k_x^2 - k_z^2 & k_y k_z \\ k_z k_x & k_z k_y & \omega^2 \mu \varepsilon_z - k_x^2 - k_y^2 \end{vmatrix} = 0, \quad (2.29)$$

de modo que k_x , k_y e k_z são as componentes de $\vec{k}$. A equação resultante do determinante é representada por uma superfície tridimensional no espaço dos $\vec{k}$'s. Tal superfície é denominada superfície normal e é composta de duas camadas que se sobrepõem. Para cristais uniaxiais a sobreposição ocorre em dois pontos e para os biaxiais ocorre em quatro pontos. Ao desenvolver a eq. (2.29), existem dois valores possíveis para o vetor de onda em qualquer direção de propagação da onda. Na direção dos eixos ópticos esses valores são iguais. Eles são obtidos pela intersecção da direção de propagação da onda com a superfície normal. É difícil visualizar esta superfície tridimensional, então trataremos das suas curvas de níveis.

2.5. Curvas de Nível da Superfície nos Planos

Fazemos primeiro para o plano $k_x k_y$. Neste caso $k_z = 0$ e conseqüentemente a eq. (2.29) assume a forma,

$$\begin{vmatrix} \omega^2 \mu \varepsilon_x - k_y^2 & k_x k_y & 0 \\ k_y k_x & \omega^2 \mu \varepsilon_y - k_x^2 & 0 \\ 0 & 0 & \omega^2 \mu \varepsilon_z - k_x^2 - k_y^2 \end{vmatrix} = 0, \quad (2.30)$$

o que dá

$$(\omega^2 \mu \varepsilon_z - k_x^2 - k_y^2)[(\omega^2 \mu \varepsilon_x - k_y^2)(\omega^2 \mu \varepsilon_y - k_x^2) - k_x^2 k_y^2] = 0. \quad (2.31)$$

Para que esta equação seja satisfeita um dos termos do produto ou ambos deve ser nulo. Para o primeiro temos

$$\omega^2 \mu \varepsilon_z - k_x^2 - k_y^2 = 0 ,$$

ou seja ,

$$k_x^2 + k_y^2 = \omega^2 \mu \varepsilon_z = \left(\frac{\omega}{c} n_z \right)^2 , \quad (2.32)$$

em que usamos a eq. (2.10) e $c^2 = 1/\mu_0 \varepsilon_0$. A eq. (2.32) é a equação de uma circunferência de raio $\omega n_z/c$ no plano $k_x k_y$. Para o segundo termo temos

$$(\omega^2 \mu \varepsilon_x - k_y^2)(\omega^2 \mu \varepsilon_y - k_x^2) - k_x^2 k_y^2 = 0 ,$$

ou

$$\frac{k_x^2}{\omega^2 \mu \varepsilon_y} + \frac{k_y^2}{\omega^2 \mu \varepsilon_x} = \frac{k_x^2}{(\omega n_y/c)^2} + \frac{k_y^2}{(\omega n_x/c)^2} = 1 . \quad (2.33)$$

Tal é a equação da elipse cujos eixos principais são os seus denominadores. O gráfico das curvas de nível é mostrado na Figura 2.3.

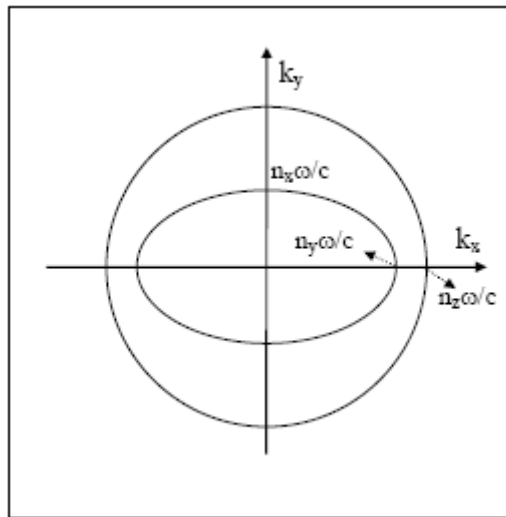


Figura 2.3 - Curvas de nível no plano $k_x k_y$.

A intersecção de um vetor de onda que parte da origem, com a elipse, dá os valores de n_x e n_y . E com a circunferência dá o valor de n_z .

Analogamente, obtemos as curvas de nível no plano $k_x k_z$ com $k_y = 0$ conforme Figura 2.4. Elas coincidem em quatro pontos em que as soluções são iguais para o vetor de onda. Também são exibidos os eixos ópticos, os quais ligam, diametralmente, pares desses pontos. Por conter os eixos ópticos, o plano $k_x k_z$ é chamado plano óptico.

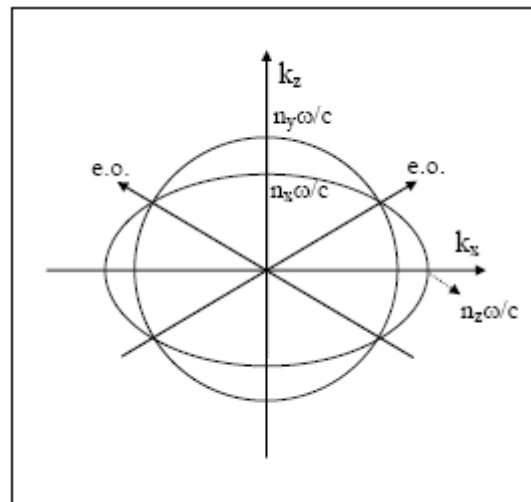


Figura 2.4 - Curvas de nível no plano $k_x k_z$.

Neste caso, visualizamos os eixos ópticos que estão contidos no plano xz e são determinados pelas retas que ligam os pontos de intersecção das curvas, diametralmente opostos.

Do mesmo modo a figura das curvas de nível no plano $k_y k_z$ com $k_x = 0$ é mostrado na Figura 2.5.

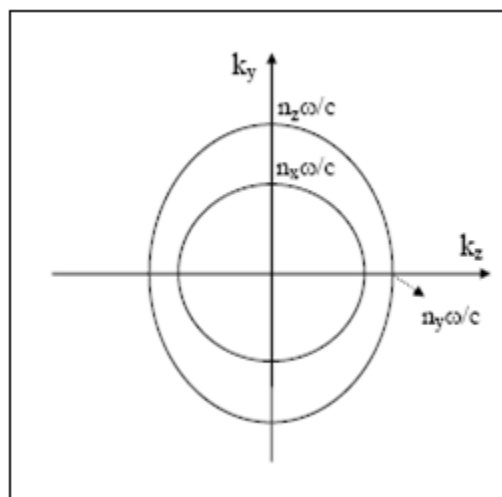


Figura 2.5 - Curvas de nível no plano $k_y k_z$.

Colocando as três curvas de nível nos seus correspondentes planos, simultaneamente, obtemos a figura a seguir.

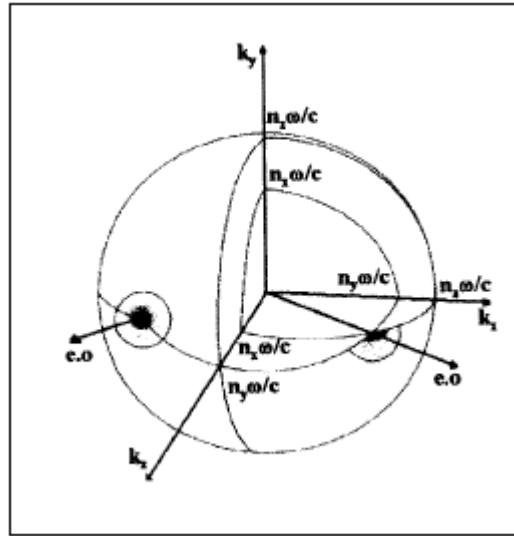


Figura 2.6- Curvas de nível em todos os planos do espaço dos k 's.

O que definiu os menores ou maiores alongamentos dos raios das esferas assim como também os dos eixos principais das elipses nos diferentes planos foram os índices de refração em que $n_x < n_y < n_z$ para os cristais biaxiais, caso para o qual os gráficos foram construídos.

Manipulando a eq. (2.17) e usando na eq. (2.30), podemos obter as curvas de nível nos planos do espaço dos índices de refração conforme a Figura 2.7.

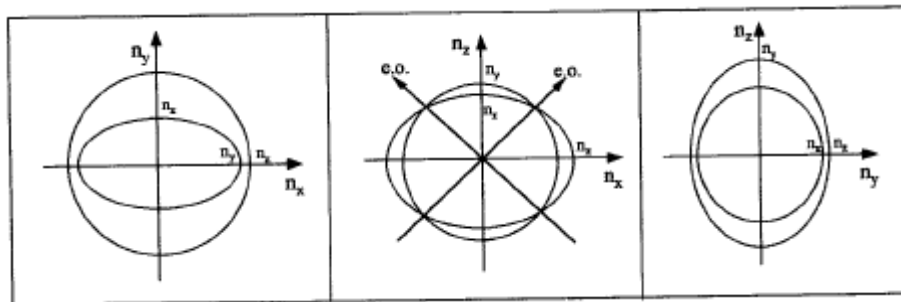


Figura 2.7 - Curvas de nível nos planos do espaço dos n 's.

As distâncias da origem às curvas de nível sobrepostas, válido também para o resto da superfície, correspondem aos índices de refração sofridos pela onda polarizada nas duas direções.

Podemos também construir curvas de nível do espaço de velocidades da onda, o que do mesmo modo é possível pelo uso da eq. (2.17), o resultado é mostrado na Figura 2.8.

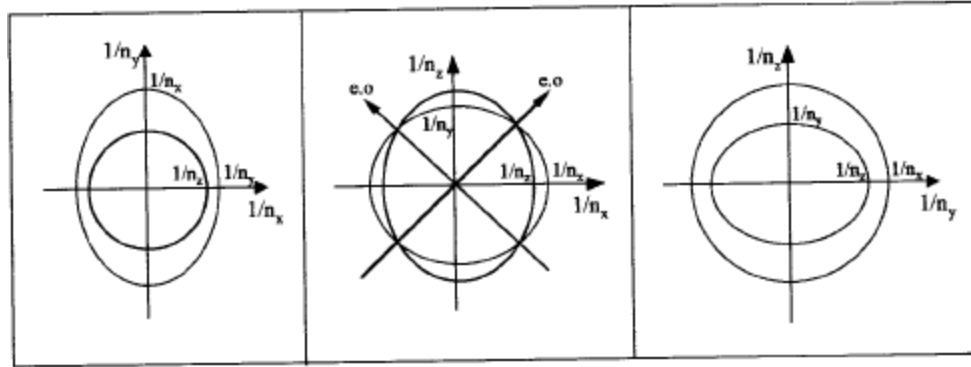


Figura 2.8 - Curvas de nível nos planos do espaço das $v's$.

2.6. Dispersão Cromática

Sob circunstâncias de baixas energias, para não envolvermos efeitos não lineares, um campo eletromagnético age sobre as partículas (moléculas, elétrons, cargas livres, etc.) basicamente através do campo elétrico [20]. Então podemos desprezar os efeitos magnéticos. Se este campo elétrico é polarizado num plano, a sua correspondente força se fará neste plano acompanhando a direção do campo. Assim ao penetrar num meio podemos pensar, classicamente, que cada partícula sob ação desta força oscilante tende a acompanhar este comportamento [19; 20]. Nem todos os elétrons estão livres para acompanhar esta oscilação. Outros estão ligados, então de modo a obter resultados mais gerais consideramos que o meio seja composto inteiramente de elétrons nesta situação (ligados) e então supomos que cada um, além da força de campo, esteja sob ação de uma força restauradora de constante de força restauradora k_r e, além disso, como é evidente dissipação de calor em muitos materiais sujeitos a radiações é conveniente considerar um termo de amortecimento

com constante de amortecimento b_a , responsável pela absorção e dissipação de energia. Também levamos em conta que o meio é isotrópico, em que as respostas ao campo são as mesmas em todas as direções. Apesar disto, os resultados também valerão para meios anisotrópicos. A Figura 2.9 representa um análogo clássico do sistema em questão.

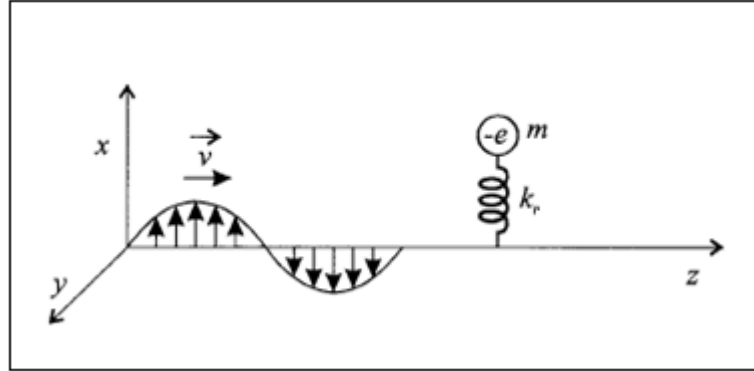


Figura 2.9 - Elétons sob ação de campo eletromagnético.

De acordo com a Segunda Lei de Newton, a força resultante em cada elétron é

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -eE - k_r x - b_a \frac{dx}{dt},$$

daí

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = -\frac{e}{m} E, \quad (2.34)$$

em que

$$\gamma = \frac{b_a}{m} \quad (2.35)$$

e

$$\omega_0^2 = \frac{k_r}{m}. \quad (2.36)$$

ω_0 é a frequência natural do sistema. O movimento dos elétrons em um meio material sujeito a radiação eletromagnética é regida por uma equação diferencial de

oscilador harmônico amortecido forçado. Tal modelo Clássico é o chamado Modelo de Lorentz. A solução da eq. (2.34) é conhecida e tem a forma

$$x(t) = x_0 e^{-i\omega t} . \quad (2.37)$$

Se o campo elétrico é dado por

$$E(t) = E_0 e^{-i\omega t} , \quad (2.38)$$

obtemos x_0 pela substituição das eqs. (2.37) e (2.38) na eq. (2.34). Daí

$$x_0 = - \frac{eE_0}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma)} . \quad (2.39)$$

Substituindo a eq. (2.39) na eq. (2.37), obtemos

$$x(t) = - \frac{e}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma)} E(t) , \quad (2.40)$$

em que podemos usar a eq. (2.38). A polarização induzida para N elétrons é dada por

$$P = -Nex . \quad (2.41)$$

Portanto usando a eq. (2.40) temos que

$$P = \frac{Ne^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma)} E(t) , \quad (2.42)$$

Por outro lado sabemos que a polarização é dada também por

$$P = \varepsilon_0 \chi E(t) . \quad (2.43)$$

Confrontando as eqs. (2.42) e (2.43), temos

$$\chi = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma)} . \quad (2.44)$$

Sabemos que o índice de refração pode se relacionar com a susceptibilidade por meio de $n = \sqrt{1 + \chi}$. Se a susceptibilidade é bem menor do que a unidade, podemos expandir o índice de refração que será um complexo, cuja parte real é responsável pela refração, a qual trataremos, e a imaginária, pela absorção. A parte real é

$$n_0(\omega) = 1 + \frac{Ne^2}{2\varepsilon_0 m} \cdot \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega\gamma)^2} . \quad (2.45)$$

O índice de refração depende da frequência da onda, o que se chama relação de dispersão que também pode ser dada em termos do comprimento de onda.

3. Óptica não linear

3.1. Introdução

A passagem dos fenômenos lineares para os não lineares ocorre pelo aumento da intensidade do campo eletromagnético. Na verdade, os efeitos não lineares se apresentam para qualquer intensidade de feixe, porém eles só são perceptíveis quando o campo é fortemente intenso, da ordem da energia de ligação do elétron. Uma boa descrição dos fenômenos não lineares ocorre através da expansão da polarização [19], que é a resposta do meio ao campo elétrico da onda eletromagnética aplicada ou então pode ser uma fonte geradora do campo. Dessa forma a equação de onda passa a ter a seguinte forma [4],

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}^{NL}}{\partial t^2} , \quad (3.1)$$

em que $\vec{E}$ é o vetor campo elétrico, n é o índice de refração, c é a velocidade da luz no vácuo, ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo, $\vec{P}^{NL}$ é a polarização não linear e t é o tempo de propagação da onda. A equação indica que a polarização não linear variando no tempo gera um campo.

Tratando-se de um campo originado de uma polarização, ele deve, obviamente, oscilar com a mesma frequência da sua fonte (vale também a recíproca no caso de polarização induzida pelo campo externo). Assim, a polarização e a correspondente onda eletromagnética são dadas por:

$$\begin{cases} \vec{P}(r, \omega, t) = \vec{P}_0 e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \\ \vec{E}(r, \omega, t) = \vec{E}_0 e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \end{cases} . \quad (3.2)$$

A descrição da polarização em função da onda eletromagnética é dada por uma expansão em série de potências [19],

$$P = \epsilon_0 \chi^{(1)} E + \epsilon_0 \chi^{(2)} E \cdot E + \epsilon_0 \chi^{(3)} E \cdot E \cdot E + \dots . \quad (3.3)$$

Ou correspondentemente,

$$P = P^{(1)} + P^{(2)} + P^{(3)} + \dots , \quad (3.4)$$

em que ε_0 é a permissividade e χ é a susceptibilidade. Em meios anisotrópicos as susceptibilidades são de carácter tensorial, ou seja, as respostas do meio ao campo dependerão da sua orientação relativa. Os sobreíndices, nas susceptibilidades, indicam a ordem da não linearidade.

Se o campo elétrico for de baixa intensidade os termos de ordem superiores podem ser desprezados e assim a polarização se dá na mesma direção do campo, ficando apenas com:

$$\vec{P} = \chi^{(1)} \vec{E} \Rightarrow \chi^{(1)} = \frac{P_0}{\varepsilon_0 E_0} , \quad (3.5)$$

que é uma equação linear com susceptibilidade constante.

Por outro lado, se o campo for de alta intensidade os termos de ordem superiores tendem a valores consideráveis, e então ficamos com:

$$P_0^{NL} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E_0 + \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_0 \cdot E_0 e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} + \varepsilon_0 \chi^{(3)} E_0 \cdot E_0 \cdot E_0 e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \cdot 2} + \dots . \quad (3.6)$$

Assim, ao considerar qualquer dos termos de ordem superiores, as susceptibilidades representadas pelos coeficientes dependerão da frequência da onda, o que conhecemos por dispersão cromática [20]. As nulidades dos termos dependerão do sistema em estudo. Por exemplo, a não linearidade óptica de segunda ordem só ocorrerá em meios não centrossimétricos. Por outro lado as interações ópticas de terceira ordem podem ocorrer tanto em meios não centrossimétricos como em meios centrossimétricos.

3.2. Processos Ópticos Não Lineares de Segunda e de Terceira Ordem

Consideremos um campo intenso de tipo exponencial em um meio sem perdas e não dispersivo. Podem ocorrer muitos processos não lineares. No processo de interações ópticas não lineares de segunda ordem (com ocorrência em meios não centrossimétricos), se o feixe for monocromático, pelo uso da eq. (3.3), as respostas ao campo incidente são geração de segundo harmônico (campo com o dobro da frequência primária incidente) e indução de campo estático [4]. Se a onda incidente é constituída de duas radiações diferentes, a resposta do mesmo tipo de meio será a geração de radiações cujas frequências são a soma das duas primárias e radiações cujas frequências são a diferença das mesmas, além da geração de segundo harmônico e campo estacionário correspondentes às frequências primárias individuais das radiações do feixe incidente [4]. Por outro lado, no processo de interações ópticas não lineares de terceira ordem (com ocorrência em meios não centrossimétricos ou centrossimétricos), se o feixe for monocromático, teremos como resposta a geração de terceiro harmônico (feixe com o triplo da frequência primária incidente), e uma radiação cujo índice de refração não linear do meio dependerá da sua intensidade. Se o feixe for policromático, teremos uma resposta bem complexa.

Consideremos uma onda dada por

$$E(t) = E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + c.c., \quad (3.7)$$

em que c.c. é o complexo conjugado. Num processo de segunda ordem somente o primeiro termo não linear sobrevive nas eqs. (3.3) e (3.4), daí a polarização correspondente é

$$P^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E \cdot E. \quad (3.8)$$

Substituindo a eq. (3.7) na eq. (3.8) temos

$$P^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} [E_1^2 e^{-i2\omega_1 t} + E_2^2 e^{-i2\omega_2 t} + 2E_1^* E_2 e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} + 2E_1 E_2^* e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} + c.c.] + 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} [E_1 E_1^* + E_2 E_2^*]. \quad (3.9)$$

Portanto, neste processo apresentam-se geração de segundo harmônico, geração de soma e diferença de frequências e geração de campo estacionário. Na situação de incidência de feixe monocromático ($\omega_1 = \omega_2$), só haverá geração de segundo harmônico e campo estacionário.

Consideremos agora uma onda monocromática tomada de forma conveniente para fins simplificativos, dada por

$$\vec{E}(r, \omega, t) = \vec{E}_0 \cos(\omega t) . \quad (3.10)$$

Num processo de terceira ordem somente o segundo termo não linear sobrevive nas eqs. (3.3) e (3.4), daí a polarização correspondente é

$$P^{(3)} = \varepsilon_0 \chi^{(3)} E . E . E . \quad (3.11)$$

Substituindo a eq. (3.10) na eq. (3.11) temos

$$P^{(3)} = \frac{1}{4} \varepsilon_0 \chi^{(3)} E_0^3 \cos(3\omega t) + \frac{3}{4} \varepsilon_0 \chi^{(3)} E_0^3 \cos(\omega t) . \quad (3.12)$$

Observamos que ao incidirmos um feixe monocromático cujo comportamento seja dado pela eq. (3.10), em um meio centrossimétrico ou não centrossimétrico, haverá geração de terceiro harmônico. Além disso, temos como resposta também uma onda cuja intensidade modifica o índice de refração não linear por meio da equação seguinte,

$$n = n_0 + n_2 I , \quad (3.13)$$

que é um efeito tipo Kerr, de tal maneira que

$$n_2 = \frac{3}{2n_0^2 \varepsilon_0 c} \chi^{(3)} \quad (3.14)$$

e

$$I = \frac{1}{2} n_0 \varepsilon_0 c E_0^2 . \quad (3.15)$$

Sendo que n_0 é o índice de refração linear e n_2 é o índice de refração não linear.

Um efeito que pode ocorrer como consequência da dependência do índice de refração com a intensidade é a auto-focalização [4]. Isto acontece quando o feixe incidente a se propagar pelo meio, tem uma distribuição de intensidade não uniforme. Na situação em que o feixe é gaussiano e n_2 é negativo, o meio se comporta como uma lente divergente. Por outro lado, quando n_2 é positivo, o material se comporta como uma lente convergente. Fenomenologicamente, o feixe tem maior intensidade no centro, que decresce na direção das bordas. Então, com $n_2 < 0$ o índice de refração aumenta nesta direção partindo do centro, conforme eq. (3.13), o que leva a uma distorção da frente de onda divergindo a radiação. Com $n_2 > 0$ o índice de refração diminui do centro às bordas, o que leva a uma distorção da frente de onda convergindo a radiação.

3.3. Susceptibilidade Não Linear de um Oscilador Não-Harmônico Clássico

Podemos conseguir descrições macroscópicas da susceptibilidade não linear de um meio partindo das dinâmicas de natureza microscópica no âmbito de fenômenos atômicos, eletrônicos, etc.. No modelo de Lorentz o átomo é tratado como um oscilador harmônico amortecido forçado [19; 20]. Deste modo, consegue-se obter uma boa descrição das propriedades ópticas linear dos vapores atômicos e sólidos não metálicos. Para obter uma descrição das propriedades ópticas não lineares de um meio, estenderemos esta ideia levando em conta uma força restauradora não linear exercida sobre os elétrons do meio material [4]. Primeiramente, trataremos de um meio não centrossimétrico em que deseja-se descrever a não linearidade de segunda ordem, correspondente. Em seguida consideraremos um meio centrossimétrico a fim de descrevermos a não linearidade de terceira ordem, correspondente. Uma observação é que as interações de terceira ordem também podem ocorrer em meios não centrossimétricos. A primeira falha do modelo adotado é que ele atribui apenas uma frequência de ressonância a cada átomo. Isto contraria os resultados quânticos em que associadas a cada átomo têm-se várias frequências de ressonância em virtude de seus autovalores de energia [21]. Mesmo o modelo não descrevendo

completamente os fenômenos da não linearidade óptica, faz uma boa descrição nos casos em que qualquer das frequências ópticas é consideravelmente menor do que a frequência de ressonância eletrônica mais baixa do sistema material.

3.3.1. Resposta Óptica Não Linear de um Meio Não Centrossimétrico

Num meio onde podem ocorrer ambos os processos ópticos não lineares, de ordem par e ímpar, como a geração de harmônicos de segunda ou de terceira ordem, o movimento do elétron no seu poço de potencial é regido pela equação de oscilador que segue [4],

$$\ddot{x} + 2\gamma\dot{x} + \omega_0^2x + ax^2 = -e\frac{E(t)}{m}, \quad (3.16)$$

Sendo que γ é um termo de amortecimento, ω_0 é a frequência de ressonância do átomo, a é o parâmetro que caracteriza a força da não linearidade e m é a massa do elétron.

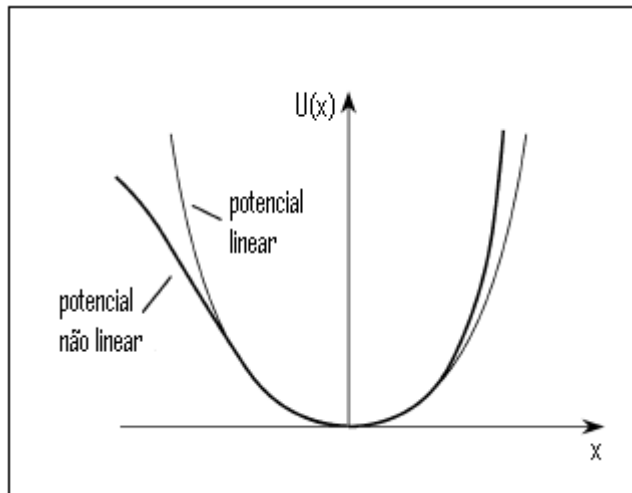


Figura 3.1 – Energia potencial linear e não linear [4]

Nela, considerou-se uma força restauradora com um termo quadrático,

$$F(x) = -m\omega_0^2x - max^2. \quad (3.17)$$

Como esta força é a responsável pela energia potencial temos que

$$U(x) = - \int (-m\omega_0^2 x - max^2) dx , \quad (3.18)$$

logo

$$U(x) = \frac{m\omega_0^2 x^2}{2} + \frac{max^3}{3} . \quad (3.19)$$

Apenas com o primeiro termo o potencial descreveria um movimento parabólico suave e simétrico para elétron, conforme Figura 3.1, caracterizando um movimento harmônico. Por outro lado, com o acréscimo do segundo termo, o movimento perde a simetria descrevendo uma trajetória parabólica imperfeita, o que caracteriza um movimento anarmônico típico de uma situação real. Essa situação real é tratada devido à ascendência do fenômeno como resposta a campos fortes. Para o meio centrossimétrico esse tratamento funciona se a expansão for em termos de potências ímpares de x como veremos. Portanto, a natureza da susceptibilidade óptica não linear depende das propriedades de simetria do meio.

Assumamos que o feixe incidente no meio não centrossimétrico em questão que leva a uma dinâmica dos seus elétrons, hipoteticamente descrita pela 3.16, seja da forma

$$E(t) = E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + c.c . \quad (3.20)$$

Não se conhece uma solução geral para a eq. (3.16) com um campo eletromagnético da forma dada pela eq. (3.20). Contudo, sob a circunstância de campo fraco levando a pequenos deslocamentos dos elétrons, o que implica num termo de segunda ordem bem menor do que o linear na eq. (3.16), podemos aplicar o método de perturbação, o mesmo usado em Mecânica Quântica [21]. Recorremos a uma solução em série de potências na seguinte forma:

$$x = \lambda x^{(1)} + \lambda^2 x^{(2)} + \lambda^3 x^{(3)} + \dots \quad (3.21)$$

em que λ varia de 0 a 1 e portanto podemos, convenientemente, considerá-lo igual a 1 no fim dos cálculos. Os sobreíndices indicam as ordens da expansão. Substituindo a eq. (3.21) na eq. (3.16) e fazendo $E(t) = \lambda E(t)$, por correspondências de coeficientes em λ obtemos as seguintes equações suficientes para nosso propósito:

$$i) \ddot{x}^{(1)} + 2\gamma \dot{x}^{(1)} + \omega_0^2 x^{(1)} = -e \frac{E(t)}{m} , \quad (3.22a)$$

$$ii) \ddot{x}^{(2)} + 2\gamma \dot{x}^{(2)} + \omega_0^2 x^{(2)} + a[x^{(1)}]^2 = 0 , \quad (3.22b)$$

$$iii) \ddot{x}^{(3)} + 2\gamma \dot{x}^{(3)} + \omega_0^2 x^{(3)} + 2ax^{(1)}x^{(2)} = 0 . \quad (3.22c)$$

A contribuição devido ao termo de ordem mais baixa, em $x^{(1)}$, é governada pela mesma equação do modelo de Lorentz para descrever as respostas do meio a campos fracos, conforme eq. (3.22a). Assim, uma solução para essa equação é a seguinte:

$$x^{(1)}(t) = x^{(1)}(\omega_1)e^{-i\omega_1 t} + x^{(1)}(\omega_2)e^{-i\omega_2 t} + c.c. \quad (3.23)$$

em que as amplitudes são da seguinte forma:

$$x^{(1)}(\omega_j) = -\frac{eE_j}{mD(\omega_j)} , \quad (3.24)$$

em que,

$$D(\omega_j) = \omega_0^2 - \omega_j^2 - i2\gamma\omega_j . \quad (3.25)$$

Se substituirmos a eq. (3.23), com as eqs. (3.24) e (3.25) na eq. (3.22b), o quadrado levará a geração de campos com frequências $\pm 2\omega_1$, $\pm 2\omega_2$, $\pm(\omega_1 + \omega_2)$, $\pm(\omega_1 - \omega_2)$ e 0, tais que são as mesmas geradas da polarização de segunda ordem das 3.3 e 3.4. Esses campos funcionarão como campos secundários cuja fonte é o próprio meio. São essas radiações que dão a contribuição de segunda ordem. Consideremos somente a contribuição devido ao campo de frequência de segundo harmônico $2\omega_1$ sobre a dinâmica dos elétrons. Isto é razoável porque somente um desses campos terá intensidade apreciável, embora os outros sempre possam estar presentes. Desse modo a equação será:

$$\ddot{x}^{(2)} + 2\gamma \dot{x}^{(2)} + \omega_0^2 x^{(2)} = -\left[\frac{a(eE_1/m)^2}{D^2(\omega_1)}\right] e^{-i2\omega_1 t} . \quad (3.26)$$

A contribuição de segunda ordem também é governada por uma equação semelhante a do modelo de Lorentz cuja forma da resposta já é familiar. Assim temos que a contribuição de segunda ordem é regida por

$$x^{(2)}(t) = x^{(2)}(2\omega_1)e^{-i2\omega_1 t} , \quad (3.27)$$

sendo que

$$x^{(2)}(2\omega_1) = -\frac{a(e/m)^2 E_1^2}{D(2\omega_1)D^2(\omega_1)} . \quad (3.28)$$

Analogamente, obtemos as contribuições dos outros campos sobre o movimento dos elétrons. Estas são

$$\text{i) } x^{(2)}(2\omega_2) = -\frac{a(e/m)^2 E_2^2}{D(2\omega_2)D^2(\omega_2)} , \quad (3.29a)$$

$$\text{ii) } x^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) = -2 \frac{a(e/m)^2 E_1 E_2}{D(\omega_1 + \omega_2)D(\omega_1)D(\omega_2)} , \quad (3.29b)$$

$$\text{iii) } x^{(2)}(\omega_1 - \omega_2) = -2 \frac{a(e/m)^2 E_1 E_2}{D(\omega_1 - \omega_2)D(\omega_1)D(-\omega_2)} , \quad (3.29c)$$

$$\text{iv) } x^{(2)}(0) = -2 \frac{a(e/m)^2 E_1^2}{D(0)D(\omega_1)D(-\omega_1)} - 2 \frac{a(e/m)^2 E_2^2}{D(0)D(\omega_2)D(-\omega_2)} . \quad (3.29d)$$

Determinemos primeiramente a susceptibilidade de primeira ordem, ou seja, a linear. Para tanto, consideremos a amplitude da polarização correspondente,

$$P^{(1)}(\omega_j) = \varepsilon_0 \chi^{(1)}(\omega_j) E(\omega_j) . \quad (3.30)$$

A amplitude da contribuição total devido a cada momento de dipolo é expressa como

$$P^{(1)}(\omega_j) = -N e x^{(1)}(\omega_j) , \quad (3.31)$$

em que N é o número de elétrons num determinado volume. Substituindo a eq. (3.24) na eq. (3.31) temos

$$P^{(1)}(\omega_j) = \varepsilon_0 \left[\frac{N e^2}{\varepsilon_0 m D(\omega_j)} \right] E_j . \quad (3.32)$$

Dado que $E_j = E(\omega_j)$, confrontando a eq. (3.30) com a eq. (3.31), temos

$$\chi^{(1)}(\omega_j) = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m D(\omega_j)} , \quad (3.33)$$

que é a susceptibilidade linear devido ao processo de primeira ordem no meio não centrossimétrico. As susceptibilidades não lineares são obtidas seguindo o mesmo raciocínio. Então, com prevalência do segundo harmônico, a amplitude da polarização não linear de segunda ordem é

$$P^{(2)}(2\omega_1) = \varepsilon_0 \chi^{(2)}(2\omega_1, \omega_1, \omega_1) E^2(\omega_1) . \quad (3.34)$$

A expressão da amplitude de polarização total devido a cada momento de dipolo é

$$P^{(2)}(2\omega_1) = -Nex^{(2)}(2\omega_1) . \quad (3.35)$$

Substituindo a eq. (3.28) na eq. (3.35) obtemos

$$P^{(2)}(2\omega_1) = \varepsilon_0 \left[\frac{Nae^3}{\varepsilon_0 m^2 D(2\omega_1) D^2(\omega_1)} \right] E_1^2 . \quad (3.36)$$

Do confronto da eq. (3.34) com a eq. (3.36), a susceptibilidade não linear correspondente a geração de segundo harmônico é

$$\chi^{(2)}(2\omega_1, \omega_1, \omega_1) = \frac{Nae^3}{\varepsilon_0 m^2 D(2\omega_1) D^2(\omega_1)} . \quad (3.37)$$

Podemos ainda escrevê-la em termos da susceptibilidade linear e obter

$$\chi^{(2)}(2\omega_1, \omega_1, \omega_1) = \frac{am\varepsilon_0^2}{N^2 e^3} \chi^{(1)}(2\omega_1) [\chi^{(1)}(\omega_1)]^2 . \quad (3.38)$$

A contribuição do termo de soma de frequências para a não linearidade é obtida do mesmo modo de maneira que a amplitude da polarização nesse caso é

$$P^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) = 2\varepsilon_0 \chi^{(2)}(\omega_1 + \omega_2, \omega_1, \omega_2) E(\omega_1) E(\omega_2) . \quad (3.39)$$

Pela simetria das eqs. (3.29b) e (3.29a), quando explicitamos o produto do campo quadrático na primeira e não levamos em conta o parâmetro 2 na segunda, uma vez que ele é eliminado no confronto das equações das amplitudes das

polarizações, concluímos a susceptibilidade não linear referente a soma de frequências,

$$\chi^{(2)}(\omega_1 + \omega_2, \omega_1, \omega_2) = \frac{am\epsilon_0^2}{N^2e^3} \chi^{(1)}(\omega_1 + \omega_2) \chi^{(1)}(\omega_1) \chi^{(1)}(\omega_2). \quad (3.40)$$

Os mesmos argumentos valem para a contribuição da amplitude da polarização relacionada à diferença de frequências de modo que

$$\chi^{(2)}(\omega_1 - \omega_2, \omega_1, -\omega_2) = \frac{am\epsilon_0^2}{N^2e^3} \chi^{(1)}(\omega_1 - \omega_2) \chi^{(1)}(\omega_1) \chi^{(1)}(-\omega_2). \quad (3.41)$$

Por último, a contribuição de frequência nula responsável pela retificação óptica, processo de criação de campo estacionário no meio, é

$$\chi^{(2)}(0, \omega_1, -\omega_1) = \frac{am\epsilon_0^2}{N^2e^3} \chi^{(1)}(0) \chi^{(1)}(\omega_1) \chi^{(1)}(-\omega_1). \quad (3.42)$$

3.3.2. Resposta Óptica Não Linear de um Meio Centrossimétrico

Em um meio centrossimétrico onde só ocorrem interações de terceira ordem, que também acontece no não centrossimétrico, a equação de movimento da posição do elétron nesse sistema é dada por [4],

$$\ddot{x} + 2\gamma\dot{x} + \omega_0^2x - bx^3 = -e \frac{E(t)}{m}, \quad (3.43)$$

em que b é o parâmetro que caracteriza a força da não linearidade para este caso.

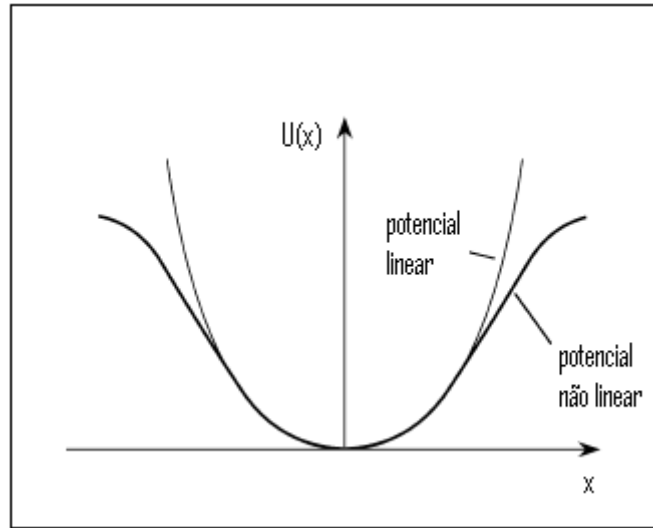


Figura 3.2 – Energia potencial linear e não linear [4]

Nesta equação, considerou-se a força restauradora com um termo cúbico,

$$F(x) = -m\omega_0^2 x + mbx^3. \quad (3.44)$$

Isto se deve ao fato de que a contribuição não linear de ordem mais baixa que ocorre num meio centrossimétrico é esta. Pelo uso da eq. (3.18), sua energia potencial é

$$U(x) = \frac{m\omega_0^2 x^2}{2} - \frac{mbx^4}{4}. \quad (3.45)$$

Assumimos que o deslocamento oscilante dos elétrons nunca alcance grandes amplitudes. Assim, podemos desprezar os termos de ordem mais alta. Ao contrário do que ocorre no meio não centrossimétrico, mesmo com a correção de ordem não linear da força, a simetria do potencial é mantida, porém sem seguir a forma de uma parábola.

Para um meio centrossimétrico podemos reescrever, convenientemente, a equação de movimento,

$$\ddot{\vec{r}} + 2\gamma\dot{\vec{r}} + \omega_0^2\vec{r} - b(\vec{r} \cdot \vec{r})\vec{r} = -e\frac{\vec{E}(t)}{m}. \quad (3.46)$$

Assumindo que o campo incidente é dado por

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_1 e^{-i\omega_1 t} + \vec{E}_2 e^{-i\omega_2 t} + \vec{E}_3 e^{-i\omega_3 t} + c.c. \quad (3.47)$$

Como não se conhece uma solução geral para a eq. (3.46), assim como ocorreu para o meio não centrossimétrico com equação similar, devemos aplicar o método da expansão perturbativa, pois, se o meio for sujeito a um campo eletromagnético fraco os seus elétrons executarão pequenos deslocamentos oscilatórios em torno do ponto de equilíbrio. Desta maneira o termo não linear será bem menor do que o linear. Assim, podemos aplicar o método. Escrevemos o campo eletromagnético da seguinte forma:

$$\vec{E}(t) = \sum_n \vec{E}(\omega_n) e^{-i\omega_n t} \quad (3.48)$$

Devemos substituir $\vec{E}(t)$ por $\lambda \vec{E}(t)$ e usar $\vec{r}(t)$ expandido em série de potências com coeficientes correspondentes em função de λ , daí

$$\vec{r}(t) = \lambda \vec{r}^{(1)}(t) + \lambda^2 \vec{r}^{(2)}(t) + \lambda^3 \vec{r}^{(3)}(t) + \dots \quad (3.49)$$

Aplicando as eqs. (3.48) e (3.49) na eq. (3.46) e equiparando os termos correspondentes obtemos

$$i) \ddot{\vec{r}}^{(1)} + 2\gamma \dot{\vec{r}}^{(1)} + \omega_0^2 \vec{r}^{(1)} = -e \frac{\vec{E}(t)}{m} \quad (3.50a)$$

$$ii) \ddot{\vec{r}}^{(2)} + 2\gamma \dot{\vec{r}}^{(2)} + \omega_0^2 \vec{r}^{(2)} = 0 \quad (3.50b)$$

$$iii) \ddot{\vec{r}}^{(3)} + 2\gamma \dot{\vec{r}}^{(3)} + \omega_0^2 \vec{r}^{(3)} - b[\vec{r}^{(1)} \cdot \vec{r}^{(1)}] \vec{r}^{(1)} = 0 \quad (3.50c)$$

Uma solução para a eq. (3.50a) é

$$\vec{r}^{(1)}(t) = \sum_n \vec{r}^{(1)}(\omega_n) e^{-i\omega_n t} \quad (3.51)$$

em que

$$\vec{r}^{(1)}(\omega_n) = -\frac{e\vec{E}(\omega_n)}{mD(\omega_n)} \quad (3.52)$$

A amplitude da polarização de primeira ordem (linear) total devido a cada momento de dipolo é dada por

$$\vec{P}^{(1)}(\omega_n) = -Ne\vec{r}^{(1)}(\omega_n) \quad (3.53)$$

Esta polarização também pode ser escrita como:

$$\vec{P}^{(1)}(\omega_n) = \varepsilon_0 \sum_j \chi_{ij}^{(1)}(\omega_n) \vec{E}_j(\omega_n) , \quad (3.54)$$

em que

$$\chi_{ij}^{(1)}(\omega_n) = \chi^{(1)}(\omega_n) \delta_{ij} , \begin{cases} \delta_{ij} = 1 \text{ se } i = j \\ \delta_{ij} = 0 \text{ se } i \neq j \end{cases} , \quad (3.55)$$

em que δ_{ij} é o delta de Kronecker. Isto implica que só há polarização linear na direção do campo. A susceptibilidade linear (do meio não centrossimétrico) $\chi^{(1)}(\omega_n)$ é dada pela 3.33, logo a susceptibilidade linear de um meio centrossimétrico é

$$\chi_{ij}^{(1)}(\omega_n) = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m D(\omega_j)} \delta_{ij} . \quad (3.56)$$

Na eq. (3.50b) verifica-se ausência de fonte de campo, logo não existe motivo para o elétron oscilar. Portanto, a solução para esta equação é

$$\vec{r}^{(2)} = 0 . \quad (3.57)$$

Consequentemente a susceptibilidade de segunda ordem também é nula,

$$\chi_{ij}^{(2)} = 0 . \quad (3.58)$$

Isto significa que num meio centrossimétrico os processos de ordem par não estão presentes, como já era esperado.

A susceptibilidade não linear de terceira ordem é obtida pela substituição da eq. (3.51) na eq. (3.50c) de modo que resulta em

$$\ddot{\vec{r}}^{(3)} + 2\gamma \dot{\vec{r}}^{(3)} + \omega_0^2 \vec{r}^{(3)} = - \sum_{mnp} \frac{be^3 [\vec{E}(\omega_m) \cdot \vec{E}(\omega_n)] \vec{E}(\omega_p)}{m^3 D(\omega_m) D(\omega_n) D(\omega_p)} e^{-i(\omega_m + \omega_n + \omega_p)t} . \quad (3.59)$$

Fazemos $\omega_q = \omega_m + \omega_n + \omega_p$. Uma solução para esta equação é

$$\vec{r}^{(3)}(t) = \sum_q \vec{r}^{(3)}(\omega_q) e^{-i\omega_q t} . \quad (3.60)$$

Usamos esta equação na eq. (3.59), em que o confinamento $\omega_q = \omega_m + \omega_n + \omega_p$ possibilita mais de um coeficiente diferente para um mesmo ω_q na exponencial. Esses coeficientes têm mesmas amplitudes, diferenciam-se apenas pelas permutações dos campos. Como se trata de termos linearmente independentes, os coeficientes das exponenciais da esquerda se igualam aos da direita relacionados ao mesmo valor de q, ou seja,

$$(-\omega_q^2 - i2\gamma\omega_q + \omega_0^2)\vec{r}^{(3)}(\omega_q) = -\sum_{mnp} \frac{be^3 [\vec{E}(\omega_m) \cdot \vec{E}(\omega_n)] \vec{E}(\omega_p)}{m^3 D(\omega_m) D(\omega_n) D(\omega_p)} . \quad (3.61)$$

Por meio da eq. (3.28), temos que

$$\vec{r}^{(3)}(\omega_q) = -\sum_{mnp} \frac{be^3 [\vec{E}(\omega_m) \cdot \vec{E}(\omega_n)] \vec{E}(\omega_p)}{m^3 D(\omega_m) D(\omega_n) D(\omega_p) D(\omega_q)} . \quad (3.62)$$

A amplitude da componente da polarização oscilante em ω_q devido a todos os momentos de dipolo presentes é

$$\vec{P}^{(3)}(\omega_q) = -Ne\vec{r}^{(3)}(\omega_q) . \quad (3.63)$$

A susceptibilidade não linear de terceira ordem apresenta propriedades de tensor para satisfazer a simetria não-centrossimétrica. Escrevemos, então, a amplitude da polarização nesses termos,

$$\vec{P}_i^{(3)}(\omega_q) = \varepsilon_0 \sum_{jkl} \sum_{mnp} \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_m, \omega_n, \omega_p, \omega_q) \vec{E}_j(\omega_m) \vec{E}_k(\omega_n) \vec{E}_l(\omega_p) . \quad (3.64)$$

Pela substituição da eq. (3.62) na eq. (3.63), obtemos

$$\vec{P}^{(3)}(\omega_q) = \frac{Nbe^4}{m^3} \sum_{mnp} \frac{[\vec{E}(\omega_m) \cdot \vec{E}(\omega_n)] \vec{E}(\omega_p)}{D(\omega_m) D(\omega_n) D(\omega_p) D(\omega_q)} . \quad (3.65)$$

Comparando as eqs. (3.64) e (3.65) temos

$$\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_m, \omega_n, \omega_p, \omega_q) = \frac{Nbe^4}{3\varepsilon_0 m^3} \frac{[\delta_{ij}\delta_{kl} + \delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}]}{D(\omega_m) D(\omega_n) D(\omega_p) D(\omega_q)} . \quad (3.66)$$

Os deltas de Kronecker foram usados convenientemente na expansão da soma. Escrevendo esta equação relacionada com a susceptibilidade linear temos

$$\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_m, \omega_n, \omega_p, \omega_q) = \frac{bm\epsilon_0^3}{3N^3e^4} \chi^{(1)}(\omega_m) \chi^{(1)}(\omega_n) \chi^{(1)}(\omega_p) \chi^{(1)}(\omega_q) [\delta_{ij}\delta_{kl} + \delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}]$$

,

(3.67)

em que, os campos de frequências em m , n e p interagem de modo a induzir outro de frequência em q , genericamente pela soma de frequências, influenciando na susceptibilidade do meio.

4. Técnicas Experimentais

4.1. Introdução

Nesse capítulo apresentaremos as técnicas utilizadas para esse trabalho, com sua fundamentação teórica. Partimos da óptica linear com a técnica de conosopia [13; 18], utilizada para orientação dos cristais, o método do desvio mínimo, para a medida de índice de refração e absorção óptica [13]. Para a determinação do índice de refração não linear foi utilizada a técnica de varredura Z [9; 22].

4.2. Conosopia

O primeiro passo na caracterização do material é a determinação dos eixos principais do elipsóide de índices ou eixos dielétricos, x , y e z . Todas as medidas são realizadas utilizando esses eixos como referência. A técnica utilizada é a conosopia, que consiste em fazer um cone de luz atravessar a amostra, que está entre dois polarizadores cruzados, conforme a Figura 4.1. O atraso e consequente mudança da polarização da luz dependem do percurso dentro do meio anisotrópico. Desse modo, para cada ângulo do cone de luz (obtido de uma lente convergente) teremos uma variação da polarização [13; 18]. Isto acontece pelos diferentes e crescentes percursos que a luz faz à medida que se afasta do eixo de propagação.

Então, na proporção em que a polarização vai girando em torno do eixo de propagação, varia a intensidade de luz que passa pelo segundo polarizador. Isto projeta um padrão de claros e escuros em um anteparo. Se a direção de propagação da onda coincidir com um dos eixos ópticos esse padrão é característico. Assim, por meio desta técnica encontramos os eixos principais. Portanto, se o cristal for uniaxial já encontra-se o eixo z que coincide com o óptico. Se o cristal for biaxial os eixos z e x estão localizados nas bissetrizes dos ângulos formados pelos eixos ópticos e o eixo y é perpendicular ao plano definido por eles.

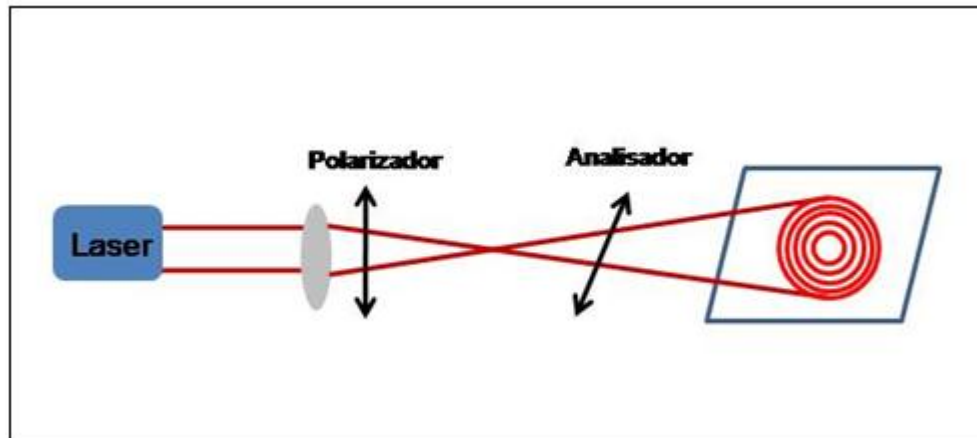


Figura 4.1-Aparato experimental da técnica de conosopia

4.3. Medidas de Índice de Refração

Existem vários métodos para medida de índice de refração, porém o mais eficiente é o Método de Desvio Mínimo [13]. Ele baseia-se numa relação entre o índice de refração da amostra e o ângulo de desvio da onda ao passar de um meio para outro. O aparelho utilizado para medir o ângulo foi o Refratômetro de Pulfrich. Com este método podemos obter o índice de refração variando com o comprimento de onda e também com a temperatura. É aplicável tanto para meio isotrópico como para anisotrópico. O equipamento tem prisma com a superfície superior cortada de tal modo a formar um ângulo reto, o que é conveniente para medidas de amostras cortadas na forma de paralelepípedo conforme Figura 4.2.

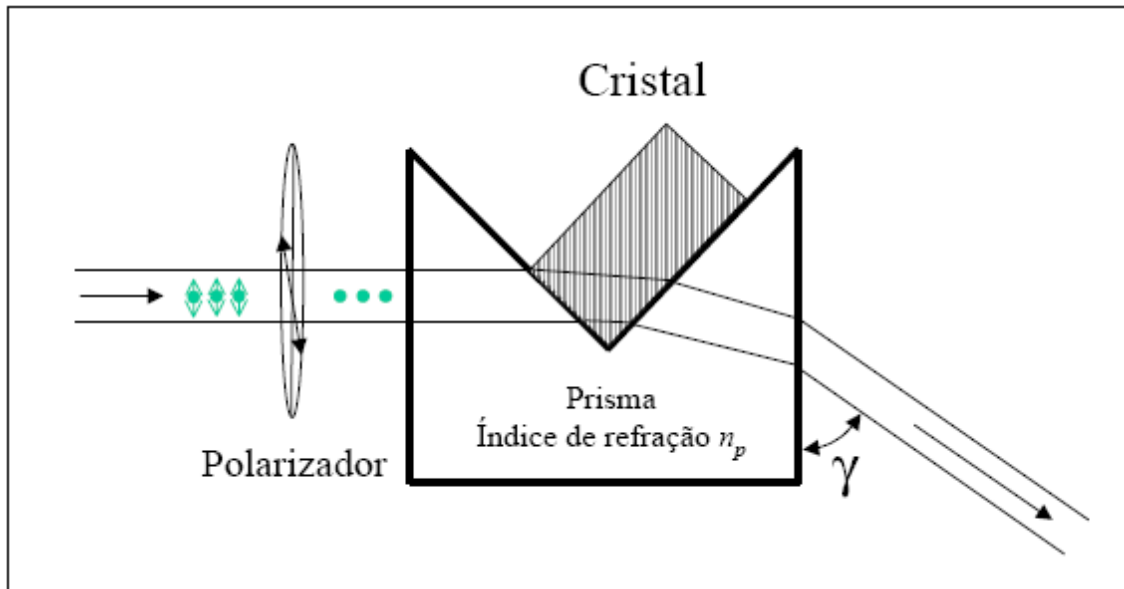


Figura 4.2 – Aparato experimental de medidas de índice de refração [13].

Podemos ver que a luz é incidida no prisma de modo que ela tenha uma direção que atinge uma das faces da amostra, atravesse as interfaces e saia com um desvio. Se a amostra for anisotrópica, utilizamos luz polarizada na direção s para que a mesma incida paralela á superfície da amostra. Dai fazemos as medidas na direção de cada eixo dielétrico da amostra, x , y e z . Por meio da Lei de Snell chegamos a seguinte equação:

$$n(\lambda) = \sqrt{n_p^2(\lambda) - \cos \gamma(\lambda) \sqrt{n_p^2(\lambda) - \cos^2 \gamma(\lambda)}} . \quad (4.1)$$

De cada medida de um desvio, para o comprimento de onda correspondente podemos calcular o índice de refração. Em seguida, colocamos os valores num gráfico para ajustar os pontos. Para nossas amostras, os pontos são ajustadas com expansão de segunda ordem de Sellmeier como abaixo:

$$n^2(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2 + C} + D\lambda^2 , \quad (4.2)$$

em que os parâmetros A, B, C e D são parâmetros de ajuste. Quanto mais preciso eles forem, melhor ajustado será o gráfico dessa relação de dispersão.

O refratômetro de Pulfrich utiliza lâmpadas espectrais, isto pode limitar a precisão do ajuste, por estas fontes disponibilizarem poucas linhas espectrais. Podemos aumentar o número de pontos utilizando laser em diferentes comprimentos de onda, tomando o cuidado com o alinhamento para não introduzir erros na medida. Também é possível um melhor ajuste por medidas de birrefringência [13], com as quais aumentamos o número de pontos através de medidas que associa o atraso da onda relacionado com a diferença dos índices de refração dos eixos principais para cada comprimento de onda.

Uma medida importante para caracterização de materiais ópticos é a dependência do índice de refração com a temperatura. Assim realizamos medidas do índice de refração do cristal de L-treonina em diferentes temperaturas e calculamos o dn/dT .

4.4. Absorbância

Conforme já verificado no capítulo 2, quando uma onda se propaga em um meio dielétrico, podemos supor que os elétrons deste oscilam com a mesma frequência da onda e que, portanto, a equação que rege o movimento dos elétrons devido à fonte de campo é

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = -\frac{e}{m} E, \quad (4.3)$$

em que o campo escolhido, arbitrariamente na direção de z , é dado por

$$\vec{E}(z, t) = \vec{E}_0 e^{i(Kz - \omega t)}. \quad (4.4)$$

Embora estejamos agora considerando a variação espacial, os resultados serão os mesmos do capítulo referido, uma vez que só temos derivadas em relação a parte temporal. Desse modo a resposta linear induzida do meio é

$$\vec{P} = \frac{Ne^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma)} \vec{E}(t). \quad (4.5)$$

A equação de onda do campo gerado por polarização é

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{n^2}{c} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \mu \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2}. \quad (4.6)$$

Substituindo a eq. (4.5) na eq. (4.6) e usando $n^2 = \mu_r \epsilon_r = \mu \epsilon c^2$, temos

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{n^2}{c^2} \left[1 + \frac{Ne^2}{\epsilon m (\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma)} \right] \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0. \quad (4.7)$$

Substituindo a eq. (4.4) na eq. (4.7) temos

$$K^2 = \omega^2 \frac{n^2}{c^2} \left[1 + \frac{Ne^2}{\epsilon m (\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma)} \right]. \quad (4.8)$$

Pois, o numero de onda neste caso é complexo, assim como ocorreu para o índice de refração, ou seja,

$$K = k + i\alpha. \quad (4.9)$$

Deste modo o campo elétrico como solução da eq. (4.7) é

$$\vec{E}(z, t) = \vec{E}_0 e^{-\alpha z} e^{i(kz - \omega t)}. \quad (4.10)$$

A amplitude do campo decai exponencialmente na medida em que o campo se propaga no meio conforme eq. (4.10). O parâmetro α é o coeficiente de absorção. A energia proporcional a $|\vec{E}|^2$ decai da mesma maneira. Logo a expressão para a intensidade é da forma:

$$I = I_0 e^{-2\alpha z}. \quad (4.11)$$

Aplicando o logaritmo nesta equação encontramos que a absorção sofrida pela onda após atravessar um percurso L de um meio é

$$\alpha = \frac{\log(I_0/I)}{2L \log(e)} = \frac{\log(I_0/I)}{2L} (2.3026), \quad (4.12)$$

sendo $\log(I_0/I)$ a absorbância. É ela que é medida pelos espectrômetros. A absorção é obtida indiretamente por meio do cálculo usando a eq. (4.12).

4.5. A Técnica de Varredura-Z

A técnica de varredura-Z é a técnica mais utilizada para a determinação de propriedades ópticas de terceira ordem, por sua simplicidade e sensibilidade. Consideremos um feixe eletromagnético de comportamento gaussiano em relação à posição da frente de onda, gerado por um laser e uma amostra com espessura menor que o comprimento de difração do feixe focalizado por uma lente convergente. Esta amostra é levada a varrer um intervalo de uma posição de $-z$ a $+z$ passando pelo foco que coincide com a origem ($z=0$). Se a amostra apresentar efeito de auto-focalização [4], ela se comportará como uma lente cuja distância focal varia com a posição da mesma em relação ao foco da lente convergente do aparato.

O aparato experimental da técnica consiste basicamente de um laser monocromático, de dois detectores (o detector 1 mede a transmitância e o detector 2 evita falsas interpretações das medidas pela detecção de possíveis flutuações), de uma lente convergente e de um anteparo com uma pequena abertura, conforme mostrado na Figura 4.3. O feixe do laser é focalizado por uma lente e incide em um anteparo colocado na frente do detector 1 que mede somente a intensidade da porção central do feixe. Parte do feixe é desviado para o detector 2 que serve como referência, para eliminar os efeitos das flutuações do laser.

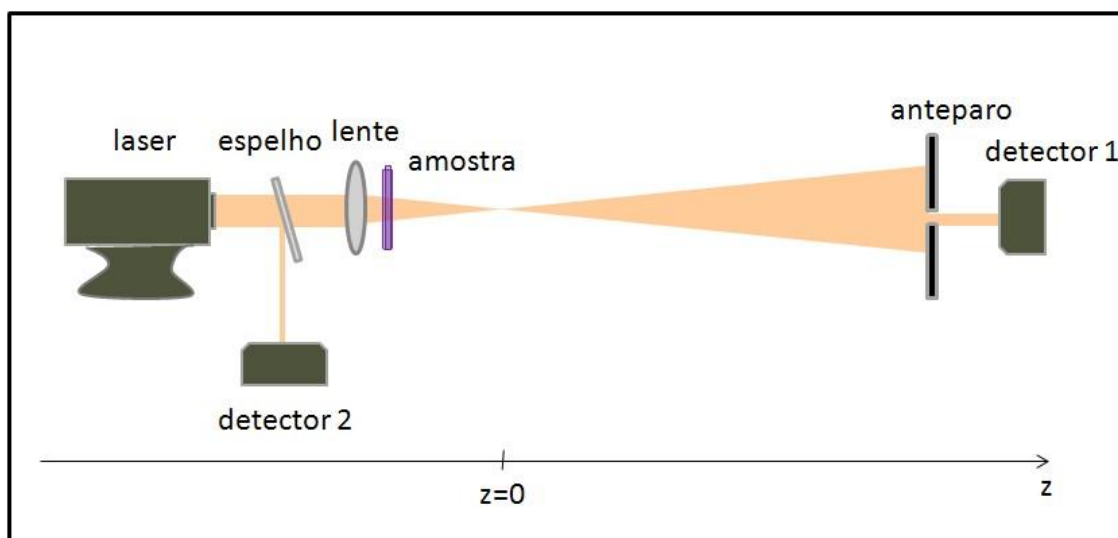


Figura 4.3 - Aparato experimental para a Técnica de Varredura-z.

Inicialmente, a amostra é posicionada em uma posição $-z$ distante do foco, entre a lente e o mesmo, e medida a intensidade no detector 1. Todas as medidas são normalizadas por essa intensidade, assim nesse ponto a transmitância normalizada na abertura do anteparo é a unidade. A partir daí, a amostra é deslocada e feita uma nova medida a cada ponto até a posição $+z$, conforme Figura 4.3. Quando deslocamos a amostra até as proximidades do foco onde o feixe é intenso, a irradiância sobre a mesma aumenta e consequentemente os efeitos não lineares se tornam relevantes. Assim, ela passa a se comportar como uma lente induzida. Pode-se ocorrer duas situações: o foco é recuado ou afastado. Se for recuado isto indica um índice de refração não linear positivo (convergente) e se afastado será negativo (divergente).

Consideramos o segundo caso ($n_2 < 0$), o que leva a uma redução da abertura do feixe no plano do anteparo conforme Figura 4.4. Desse modo a distribuição da intensidade numa área menor terá maior densidade e consequentemente será detectado aumento da transmitância.

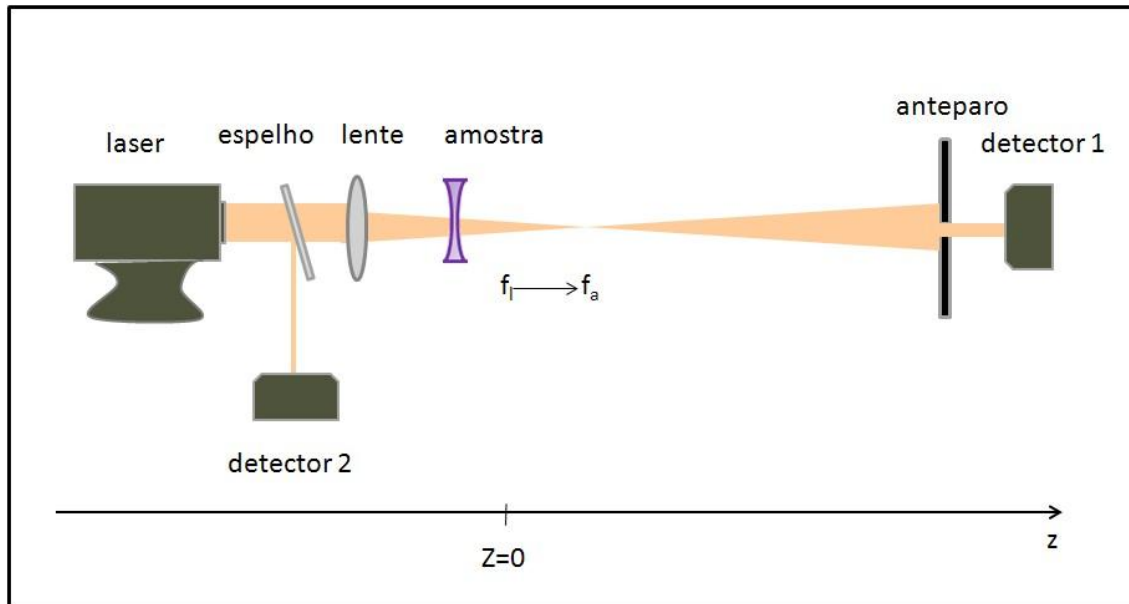


Figura 4.4 – Amostra próxima do foco apresentando efeitos de lente divergente.

No foco a amostra permanece apresentando efeitos não lineares com comportamento de lente. Como uma lente no foco de outra tem efeito nulo, a transmitância retorna a 1. Continuando a deslocar a amostra a abertura do feixe volta

a aumentar levando a uma diminuição da transmitância. Na Figura 4.5, são apresentadas curvas típicas para a varredura Z com n_2 positivo e negativo.

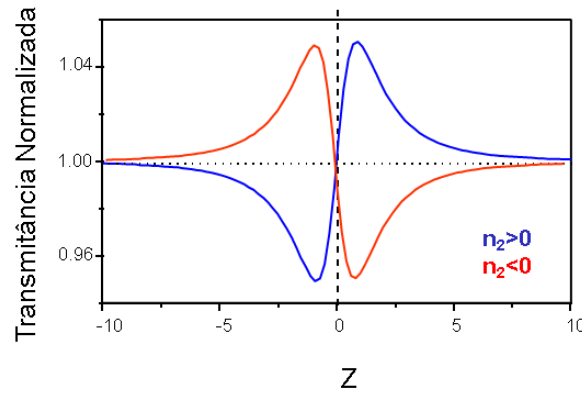


Figura 4.5 – Curvas típicas para varredura Z com n_2 positivo (azul) e negativo (vermelho).

Esta mesma técnica pode ser usada para obter absorções não lineares, porém modificando o aparato experimental com a substituição do anteparo por uma lente convergente.

4.5.1 – Efeito Refrativo

Quando a luz do laser atinge a amostra, ela causa uma mudança no seu índice de refração em relação ao vácuo, Δn , que é proporcional à intensidade da luz. Essa mudança de índice de refração causa na luz uma variação de fase, $\Delta\phi$, que pode ser positiva ou negativa dependendo do sinal da não linearidade. O índice de refração n do meio passa a ser composto de duas partes, uma linear, n_0 , e outra dependente da intensidade da luz incidente [4],

$$n = n_0 + n_2 I,$$

Como n_2 é muito menor que n_0 , é fácil perceber que, para baixas intensidades, a influência do termo não linear será muito pequena. Por esse motivo ela só é percebida quando o meio é submetido a altas intensidades luminosas.

A intensidade de um feixe gaussiano em uma posição z é dada por [19],

$$I(r, z) = \left[\frac{W_0}{W(z)} \right]^2 I_0 e^{\left\{ -\frac{2r^2}{W^2(z)} \right\}}, \quad (4.13)$$

em que

$$W^2(z) = W_0^2 \left[1 + \left(\frac{z}{z_0} \right)^2 \right] \text{ e } z_0 = \frac{\pi n W_0^2}{\lambda}, \quad (4.14)$$

cujo desenvolvimento encontra-se na seção A.1 do Apêndice. $W(z)$ é o raio do feixe e W_0 é a chamada “cintura do feixe”. A cintura do feixe é o raio do feixe no foco. A intensidade I_0 é a intensidade no foco e z_0 é o comprimento de Rayleigh, também conhecido como comprimento de difração, o qual delimita a região focal. Em uma amostra fina, com $L < z_0$, a variação da refração devido a não linearidade da amostra causa uma mudança de fase $\Delta\phi$ [9] na onda, que é dada por

$$\Delta\phi = kn_2 I(r, z, t) L_{ef}, \quad (4.15)$$

para um feixe pulsado temporalmente, a qual é desenvolvida na seção A.2 do Apêndice, em que L_{ef} é o comprimento efetivo da amostra definido como

$$L_{ef} = \frac{(1 - e^{-\alpha_0 L})}{\alpha_0}. \quad (4.16)$$

No centro do feixe a mudança de fase é dada por

$$\Delta\Phi_0(t) = kn_2 I_0(t) L_{ef}. \quad (4.17)$$

Calculando a mudança na transmitância em uma abertura infinitesimal situada em um ponto d , distante do foco ($d \gg z_0$), determina-se a transmitância normalizada,

$$T_N(z, \Delta\Phi_0(t)) = 1 - \frac{4\Delta\Phi_0(t)z/z_0}{(z^2/z_0^2 + 9)(z^2/z_0^2 + 1)} \quad (4.18)$$

As posições de máximo e mínimo da curva definida pela eq. (4.18) podem ser encontrados diferenciando esta equação e igualando a zero. Substituindo os valores

das posições z do pico (z_p) e do vale (z_v) na eq. (4.18), a diferença da transmitância normalizada é dada por [9],

$$\Delta T_{p-v} = 0,406 |\Delta \Phi_0(t)| \quad (4.19)$$

Uma vez realizada a medida, é possível determinar o ΔT_{pv} e, por conseguinte, a magnitude e o sinal de n_2 ,

$$|n_2| = \frac{\Delta T_{p-v}}{0,406 k I_0(t) L_{ef}} \quad (4.20)$$

5. Resultados

5.1. Introdução

Estudos têm revelado que materiais orgânicos tais como aminoácidos apresentam eficiência óptica que supera a dos materiais inorgânicos, antes empregados. Por isso, os cristais orgânicos vêm ocupando o lugar dos inorgânicos. Os aminoácidos são os “blocos de construção” das proteínas [23]. Neste trabalho estudamos cristais de L-treonina irradiados com altas doses de raios x e comparamos suas propriedades com as dos cristais não irradiados [24]. Radiações de altas energias, da ordem de *MeV*, podem alterar as propriedades dos materiais [16]. Elas comumente causam quebra de ligações químicas, originando radicais no interior do cristal. No caso da L-treonina uma possível quebra de ligação pode ocorrer em C-O. Essas alterações implicam em mudanças na condutividade elétrica e nas propriedades ópticas a depender do grau do dano causado no material.

5.2. A L-treonina

A L-treonina é um dos 20 aminoácidos proteicos cuja ação é importante na proteção do corpo humano e pertence à classe do grupo R polar não carregado. Sua estrutura cristalina foi determinada inicialmente em 1950 [25] e confirmada [26] por meio da difração de raios x. A L-treonina forma cristais ortorrômbicos com grupo espacial $P2_12_12_1$ (D_{42}) e seus parâmetros de rede são $a = 13,611\text{\AA}$, $b = 7,738\text{\AA}$ e $c = 5,142\text{\AA}$. A representação espacial da molécula é mostrada na Figura 5.1.

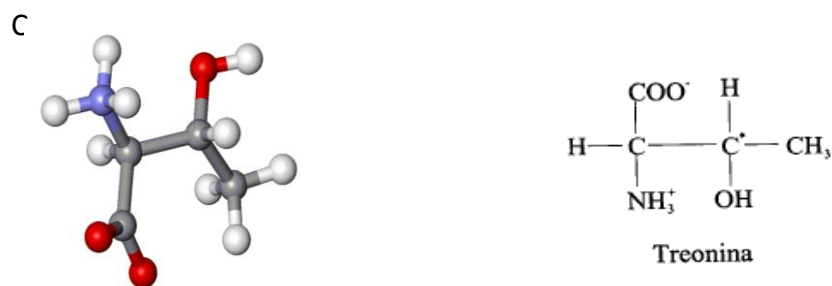


Figura 5.1 – Molécula de L-treonina: ◻ hidrogênio; • nitrogênio; • carbono; • oxigênio.

5.3. Crescimento e Preparação das Amostras

Para obtenção dos cristais foi empregada a técnica de solução aquosa, em que faz-se o cristal crescer em solvente, com os Métodos de Evaporação Lenta do Solvente e o de Variação Lenta da Temperatura. O primeiro foi utilizado para obtenção das sementes e o segundo para o crescimento dos cristais usados nas medidas. Nos dois casos as soluções foram feitas com água destilada e com a adição de azida sódica para inibir a formação de fungos, uma vez que os aminoácidos são ótimos nutrientes para eles. Sem a adição do fungicida ocorre a formação de colônias na solução [27].

Uma curva de solubilidade típica é apresentada na Figura 5.2 e é dividida em três regiões: supersaturada, metaestável e não saturada. Os métodos mencionados anteriormente para obtenção de cristais mantêm a concentração de material dissolvido na região metaestável durante o crescimento dos mesmos. A importância desta região é que nela podemos adquirir estruturas cristalinas mais perfeitas.

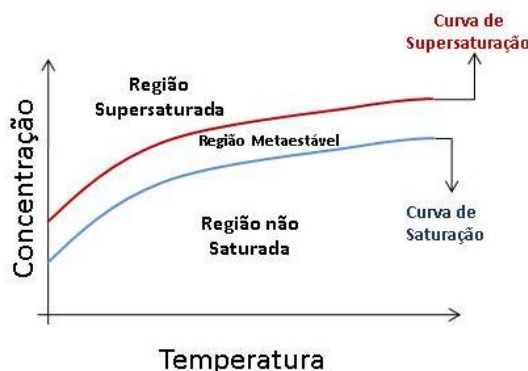


Figura 5.2 – Curva de solubilidade.

O método de evaporação lenta de solvente consiste em controlar o volume do solvente reduzindo-o lentamente pela sua evaporação à proporção em que as moléculas vão se agregando ao núcleo e o cristal vai aumentando o seu volume. Desse modo, a perda de moléculas para formar a fase cristalina é compensada pela redução do volume do solvente. Assim sendo, a concentração de material (soluto) se mantém na região metaestável e à temperatura constante. Como já exposto, esse método é bem simples e propício para a obtenção de sementes. Nós o utilizamos colocando a

solução em um becker coberto com um filme plástico com alguns furos, em uma sala com a temperatura variando pouco com o uso de um ar-condicionado.

O método de variação lenta da temperatura consiste em diminuir a temperatura lentamente na medida em que a concentração for decrescendo, de modo a manter o sistema na região metaestável, para que tenhamos um crescimento do cristal com qualidade óptica. Os cristais crescidos por este método foram feitos utilizando o sistema do Grupo de Fotônica do Instituto de Física de São Carlos – USP, pois o nosso sistema ainda não está operacional. Na Figura 5.3, apresentamos a foto de dois cristais crescidos por esse método, cada ciclo de crescimento durou três semanas. Na figura é possível perceber a boa qualidade óptica dos cristais.



Figura 5.3 – Cristais de L-treonina e sua geometria com a direção dos eixos cristalográficos

Uma vez crescidos, os cristais foram orientados pela técnica de conosopia e em seguida cortados e polidos nas direções dos eixos dielétricos. Esses cristais têm os eixos dielétricos na mesma direção dos cristalográficos com a seguinte relação: $a//y$; $b//x$ e $c//z$. Para o nosso estudo realizamos medidas nos cristais crescidos submetidos à radiação de raios X com dose de energia de 8 MeV por 30 minutos. Esse tempo é suficiente para saturar os canais de criação de defeitos. Após a irradiação as amostras adquirem uma cor amarela, como pode ser visto na Figura 5.4.

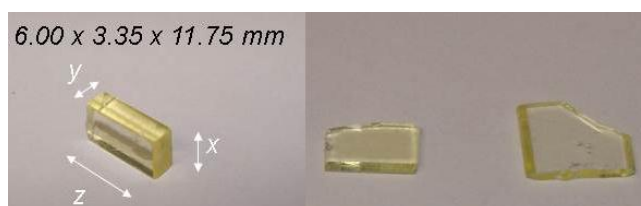


Figura 5.4 – Cristais de L-treonina irradiado.

5.4. Medidas da Absorção

O espectro de absorção do cristal de L-treonina não irradiado, obtido para as três direções dos eixos principais, apresenta uma faixa de transparência que vai de 250 a 1100 nm conforme Figura 5.5, em que a absorbância foi normalizada pela espessura. Isto indica que este cristal pode ser utilizado na geração de segundo harmônico (GSH) de laser no infravermelho próximo, na região de 1100 nm, uma vez que não há absorção relevante nem na frequência fundamental, nem no harmônico (3; 4) de ondas de frequência correspondente a este intervalo.

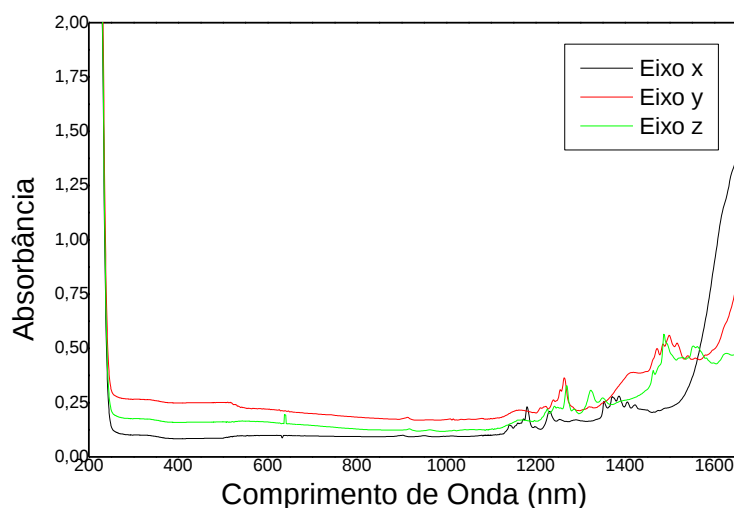


Figura 5.5 – Espectro de absorção de cristais de L-treonina, os espectros estão deslocados para melhor visualização [24].

Após ser irradiado com raios X em altas doses, o cristal apresenta bandas na região do UV e azul, o que leva o cristal a ficar amarelado, como já mostrado na Figura 5.4. O espectro de absorção é apresentado na Figura 5.6. As bandas surgem na região de 250 a 500 nm. Mesmo com essa absorção, o cristal ainda pode ser utilizado para GSH limitado para radiação fundamental acima de 1000 nm. O surgimento destas bandas pode ter como causa a formação de elétrons não pareados em átomos de carbono C-2 provenientes da quebra de ligações C-O e a subsequente armadilha de elétrons. Pode-se determinar esta causa por meio de estudos usando EPR, técnica já usada para análise em L-treonina deuterada, irradiada com raios- γ [28].

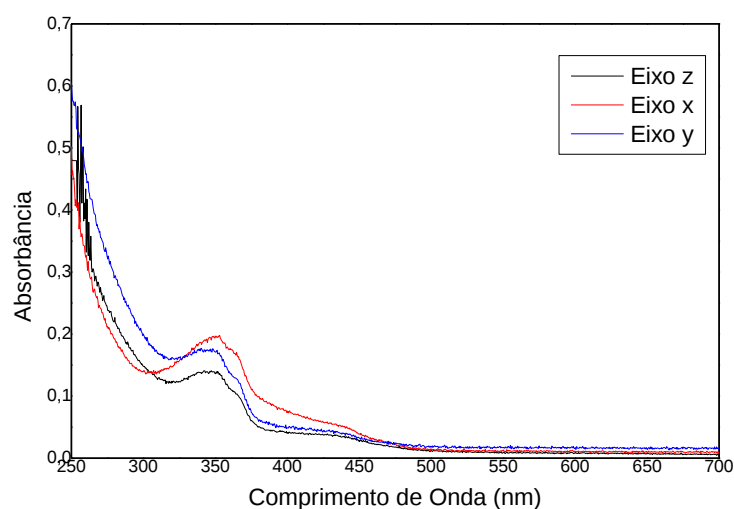


Figura 5.6 – Espectro de absorção de cristais de L-treonina irradiados com raios X.

5.5. Medidas do Índice de Refração

Os índices de refração nas direções dos eixos principais foram obtidos através do Método de Desvio Angular Mínimo, descrito no capítulo 4, utilizando um refratômetro de Pulfrich. A dispersão do índice de refração para o cristal de L-treonina não irradiado [24] é reproduzida na Figura 5.7. O conhecimento da dispersão do índice de refração é importante tanto para o cálculo da propagação de luz no cristal como para o conhecimento do *loci* de casamento de fase para GSH. Pois, como o *loci* de casamento de fase para GSH é a direção na qual as duas ondas, fundamental e harmônico, experimentam os mesmos índices de refração, ele é determinado pelas intersecções dos elipsóides no espaço dos k 's.

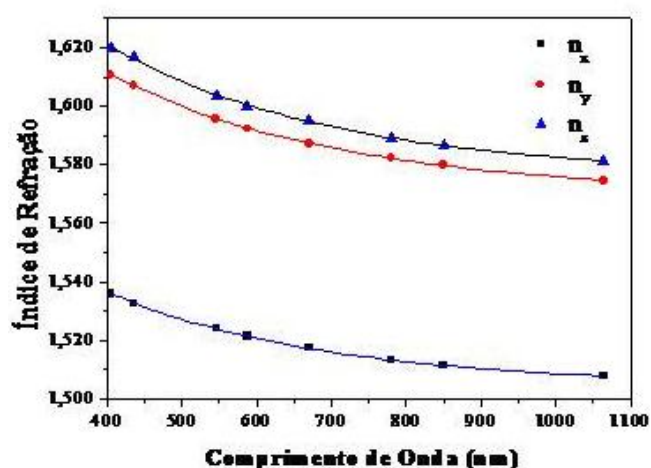


Figura 5.7 – Dispersão do índice de refração do cristal de L-treonina [24].

Para comparação com um dos resultados dentro da faixa de comprimento de ondas referente a Figura 5.7 foram realizadas medidas do índice de refração da L-treonina irradiada no comprimento de onda de 546,1 nm. Foi observada uma pequena diminuição dos índices de refração nos três eixos dielétricos apresentados na Tabela 5.1. Como esse comprimento de onda está fora da banda de absorção criada pela irradiação X, esse pode ser o motivo para essa pequena mudança, provavelmente medidas nos comprimentos de onda abaixo de 500 nm apresentariam uma mudança mais significativa, mas não conseguimos realizá-las por conta de o material absorver nessa região e não conseguirmos distinguir a linha no refratômetro. A partir desse resultado podemos concluir que o *loci* de casamento de fase para GSH de 1064nm para 532 nm não deve sofrer alteração significativa.

Tabela 5.1 – Índice de refração do cristal de L-treonina irradiada e não irradiada (24) em 546,1 nm.

Índice refrativo	Não Irradiada	Irradiada
n_x	1.5234	1.5233
n_y	1.5952	1.5948
n_z	1.6035	1.6031

5.6. Medidas do Índice de Refração Não Linear

Para determinar o índice de refração não linear dos cristais de L-treonina, utilizamos a técnica de varredura Z oscilante. Esta técnica tem as mesmas características da técnica tradicional com a diferença que aqui a amostra é posta para oscilar e a cada passagem é registrado uma curva, assim é possível fazer uma média de várias curvas, melhorando o sinal. Esta técnica é indicada para materiais com baixo n_2 , como é o caso dos cristais de L-treonina. Na Figura 5.8, apresentamos curvas típicas de varredura Z de um cristal de L-treonina nos eixos x e z.

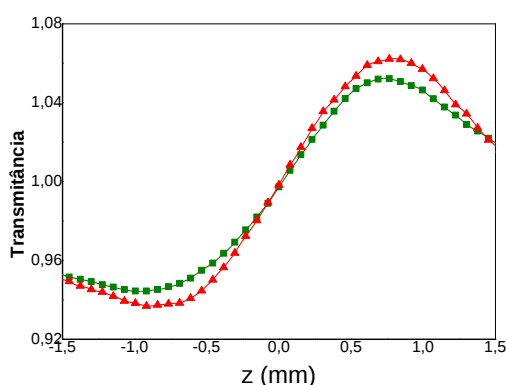


Figura 5.8 – Curva de varredura Z em cristais de L-treonina irradiada em dois eixos, z (vermelho) e x (verde).

O aparato experimental é formado por um laser pulsado em 775 nm com uma taxa de repetição de 1 kHz e duração do pulso de 190 fs, a energia utilizada ficava em torno de 0,1 mJ. O laser foi utilizado para bombear um oscilador paramétrico que fornecia comprimentos de onda de 460 a 1000 nm. As nossas amostras tinham uma espessura de 1 mm e utilizamos uma amostra padrão de sílica fundida para determinar z_0 . Os resultados para a dispersão de n_2 são apresentados na Figura 5.9 (não irradiada) e Figura 5.10 (irradiada), as linhas são somente um guia para os olhos.

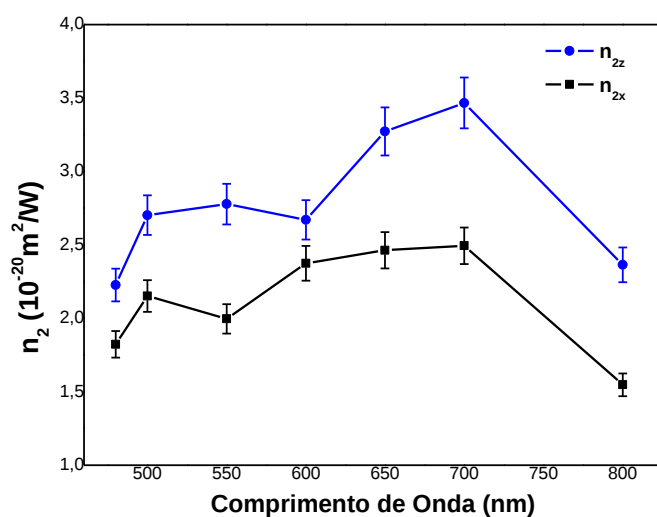


Figura 5.9 – Dispersão do índice de refração não linear para cristais de L-treonina (24).

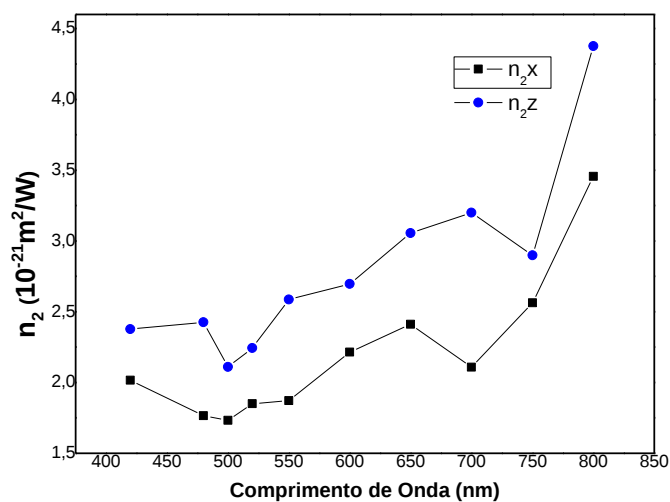


Figura 5.10 – Dispersão do índice de refração não linear para cristais de L-treonina irradiada.

Comparando as curvas percebemos uma diminuição de uma ordem de grandeza nos valores de n_2 para a L-treonina irradiada. Uma possível explicação para esse fato é que a criação de radicais no cristal pela radiação causa mudanças na configuração eletrônica das moléculas, que se reorganizam para equilibrar as cargas resultando em uma configuração de menor mobilidade eletrônica, diminuindo o n_2 que nesse caso tem origem puramente eletrônica. Além disso, verificamos que a convenção de índices de refração lineares na direção dos eixos dielétricos para cristais

biaxiais também é satisfeita pelos índices de refração não lineares, ou seja, $n_{2z} > n_{2x}$. Isto ocorre em ambos os casos, cristal antes e após receber alta dose de radiação.

As nossas amostras não apresentaram efeitos absorptivos não lineares, por esta razão estes não foram discutidos nesse trabalho.

6. Conclusões

Neste trabalho foram realizadas medidas ópticas em cristais de L-treonina irradiados com altas doses de raios X, com energia da ordem de 8 MeV. Assim, caracterizamos este aminoácido.

Foram medidas as absorções, cujo espectro exhibe uma banda de absorção gerada pela irradiação. Isto se deve a formação de radicais estáveis no interior do cristal pela quebra de ligações químicas das moléculas. Estudos realizados por outros grupos identificaram alguns dos radicais, mas podem existir outros, que não foram estudados nesse trabalho por estarem fora dos nossos objetivos.

Determinamos os índices de refração lineares nas direções dos eixos dielétricos usando comprimento de onda de 546,1 nm. A pequena mudança ocorrida nessas refrações se deve ao fato de este comprimento de onda se localizar fora da região de absorção. Como as mudanças não são significativas, o *loci* de casamento de fase para geração de segundo harmônico (GSH) de 1064 nm para 532 nm não deve alterar significativamente. Desse modo, mesmo após ser alterada por radiação, a l-treonina não perde a possibilidade de ser utilizada em dispositivos baseados em GSH.

Também foram determinados os índices de refração não linear nas direções dos eixos dielétricos x e z. A redução de uma ordem de grandeza se deve ao fato da nuvem eletrônica se reorganizar após a quebra de ligação com a radiação para formar a “armadilha de elétrons”. Além do mais, verificamos que os índices de refração das direções dos eixos dielétricos mantêm-se de acordo com a convenção de cristais biaxiais, mesmo após o cristal ser alterado por radiação em alta dose.

Os cristais usados foram crescidos no Grupo de Fotônica do Instituto de Física de São Carlos, foram utilizados os métodos de evaporação lenta do solvente e o de abaixamento lento da temperatura com os quais foram obtidas amostras de boa qualidade óptica.

Referências Bibliográficas

1. **Maiman, T. H.** Stimulated Optical Radiation in Ruby. *Nature*. 1960, pp. 493-494.
2. **Fox, Mark.** *Optical Properties of Solids*. s.l. : Oxford, 2001.
3. **Franken, P. A., et al.** Generation of Optical Harmonics. *Physical Review Letters*. 1961.
4. **Boyd, Robert W.** *Nonlinear Optics*. s.l. : Academic Press, 2007.
5. **Adair, Robert, Chase, L. L. e Payne, Stephen A.** Nonlinear Refractive-index Measurements of Glasses using Three-wave Frequency Mixing. *Optical Society of America*. 1987, Vol. 4.
6. **Moran, Michael J., et al.** Interferometric Measurements of the Nonlinear Refractive-Index Coefficient Relative to CS₂ in Laser-System-Related Materials. *IEEE Journal of Quantum Electronics*. 1975.
7. **Friberg, Stephen R., Smith, Peter W. e IEEE, Fellow.** Nonlinear Optical Glasses for Ultrafast Optical Switches. *IEEE Journal of Quantum Electronics*. 1987.
8. **Owyoung, Adelbert.** Ellipse Rotation Studies in Laser Host Materials. *IEEE Journal of Quantum Electronics*. 1973.
9. **Bahae, Mansoor Sheik, Said, A. A. e Stryland, E. W. Van.** Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam. *IEEE Journal of Quantum Electronics* . 1990.
10. **A. Yariv, P.,Yeh.** *Optical Waves in Crystals*. s.l. : John Wiley and Sons, 1984.
11. **Weaire, D., et al.** Effect of Low-power Nonlinear Refraction on Laser-beam Propagation in InSb. *Optics Letters*. 1979.
12. **Miller, D. A. B., Mozolowski, M. H. e Miller, A.** Nonlinear Optical Effects in InSb with a C.W. CO Laser. *Optics Communications*. 1978, Vol. 27.
13. **Misoguti, Lino.** Estudo das Propriedades Ópticas Lineares e Não-lineares de Cristais de L-alanina, L-treonina e L-lisina. 1999.
14. **Júnior, José Joatan Rodrigues.** Estudo de Propriedades Ópticas Não Lineares de Aminoácidos. 2003.
15. **Magno, Wictor Carlos.** Espectroscopia Óptica Não Linear em Sistemas Atômicos Envolvendo Níveis de Rydberg . 2002.
16. **G. Ramesh Kumar, S. Gokul Raj, K. A. Bogle, S. D. Dhole, V. N. bhoraskar, R. Mohan.** Investigations on the Optical ,Thermal and Surface Modifications of Electron Irradiated L-threonine Single Crystals. *Applied Surface Science*. 2008.
17. **Reitz, John R. e Milford, Frederick J.** *Foundations of Electromagnetcs Teory*. s.l. : Addison Wesley, 1960.

18. **Júnior, José Joatan Rodrigues.** *Crescimento e Caracterização Óptica de Cristais de L-Treonina e L-Lisina.HCl.* 1999.
19. **Zílio, Sérgio C.** *Óptica Moderna - Fundamentos e Aplicações.* 2009.
20. **Machado, Kleber Daum.** *Teoria do Eletromagnetismo.* s.l. : UEPG, 2006. Vol. 3.
21. **Sakurai, J.J.** *Modern Quantum Mechanics.* s.l. : Addison Wesley , 1994.
22. **Boni, Leonardo De.** *Propriedades Ópticas de Tetrâmeros de Anilina em Solução.* 2000.
23. **G. Ramesh Kumar, et al.** Swift Ion Irradiation Effects on L-threonine Amino Acid Single Crystals. *Journal of Physics:Condensed Matter.* 2007.
24. **José Joatan Rodrigues Júnior, L. Misoguti,F. D. Nunes,C. R. Mendonça,S. C. Zílio.** Optical Properties of L-threonine Crystals. *Optical Materials.* 2003.
25. **David P. Shoemaker, Jerry Donohue,Verner Schomaker,Robert B. Corey.** Crystal Structure of L-threonine. 1950.
26. **Clark, Robert L.** L-threonine. *Analytical Chemistry.* 1952.
27. **J.F. Carvalho, A. C. Hernandez,,F. D. Nunes,L. B. O. A. de Moraes,L. Misoguti,S. C.Zílio J.** Crystal Growth. 1997.
28. **David M. Clove, Roy S. Anderson.** EPR of Gama-irradiation Crystals of DL-threonine at Room Temperature. 1973.
29. **Yariv, Amnon.** *Laser-Quantum Electronics.* s.l. : John Wiley e Sons, 1989.
30. **Chaves, Anderson Silva.** *Novos Resultados Teóricos e experimentais para a Técnica Z-Scan.* 2010.

Apêndice

A.1. Ondas Gaussianas

O comportamento da onda gerada por um laser é descrito ao utilizar a equação de ondas em coordenadas cilíndricas, uma vez que esta maneira é apropriada para os casos de meios com simetria azimutal, ou seja, com obstáculos circulares. No caso do laser os obstáculos são as lentes. Assim, o laplaciano é,

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} . \quad (\text{A.1})$$

A equação de onda é

$$\nabla^2 \vec{E} = \mu\epsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} . \quad (\text{A.2})$$

Pelo método de separação de variáveis espera-se que a solução desta equação seja do tipo

$$\vec{E}(\vec{r}, z, t) = \vec{E}(\vec{r}, z) e^{-i\omega t} \quad (\text{A.3})$$

Substituindo a eq. (A.3) na eq. (A.2), em que o laplaciano só atua nas coordenadas espaciais, temos que

$$\nabla^2 \vec{E}(\vec{r}, z) + k^2 \vec{E}(\vec{r}, z) = 0 , \quad (\text{A.4})$$

em que $k^2 = \omega^2 \mu\epsilon$. A variável k pode depender do campo e conseqüentemente da coordenada radial em um meio do tipo lente, porém, por simplificação, não será considerada esta dependência.

Tomando apenas uma componente do campo de modo que o mesmo se encontra confinado nesta direção escolhida como a z , por exemplo, por simetria tem-se da eq. (A.2),

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} \vec{E}(\vec{r}, z) + k^2 \vec{E}(\vec{r}, z) = 0 . \quad (\text{A.5})$$

A solução desta equação diferencial é tal que

$$\vec{E}(\vec{r}, z) = \vec{\psi}(\vec{r}, z) e^{-ikz} . \quad (\text{A.6})$$

Substituindo a eq. (A.6) na eq. (A.5),

$$\nabla^2 \vec{\psi}(\vec{r}, z) - 2ik \frac{\partial}{\partial z} \vec{\psi}(\vec{r}, z) = 0 . \quad (\text{A.7})$$

Para resolver a eq. (A.7) é considerada uma solução posta convenientemente tal que é

$$\vec{\psi}(\vec{r}, z) = \vec{\psi}_0 e^{-i\left\{P(Z) + \frac{Q(Z).r^2}{2}\right\}} . \quad (\text{A.8})$$

Substituindo esta equação na eq. (A.7) obtém-se

$$r^2(Q^2 + kQ') + 2(iQ + kP') = 0 \quad . \quad (\text{A.9})$$

Como a eq. (A.9) deve ser satisfeita para qualquer valor de r tem-se que

$$\begin{cases} Q^2 + kQ' = 0 \\ iQ + kP' = 0 \end{cases} \quad . \quad (\text{A.10})$$

As eqs. (A.10) são diferenciais exatas cujas soluções são

$$\begin{cases} Q(z) = \frac{k}{q_0 + z} \\ P(z) = -i \ln \left(1 + \frac{z}{q_0} \right) \end{cases} \quad . \quad (\text{A.11})$$

Substituindo as eqs. (A.11) na eq. (A.8) temos

$$\vec{\psi}(\vec{r}, z) = \vec{\psi}_0 e^{-i \left\{ -i \ln \left(1 + \frac{z}{q_0} \right) + \frac{k}{q_0 + z} \cdot \frac{r^2}{2} \right\}} \quad . \quad (\text{A.12})$$

Para obter os resultados de um campo confinado, q_0 deve ser imaginário, então

$q_0 = iz_0$, daí pondo na eq. (A.12) obtemos

$$\vec{\psi}(\vec{r}, z) = \vec{\psi}_0 e^{-i \left\{ -i \ln \left(1 + \frac{z}{iz_0} \right) + \frac{k}{iz_0 + z} \cdot \frac{r^2}{2} \right\}} \quad , \quad (\text{A.13})$$

o que levou a

$$\vec{\psi}(\vec{r}, z) = \frac{\vec{\psi}_0}{\sqrt{1 + (z/z_0)^2}} e^{\left\{ i \tan^{-1}(z/z_0) - \frac{r^2}{W^2(z)} - \frac{ikr^2}{2R(z)} \right\}} \quad , \quad (\text{A.14})$$

em que

$$W^2(z) = \frac{2z_0}{k} \left[1 + \left(\frac{z}{z_0} \right)^2 \right] = W_0^2 \left[1 + \left(\frac{z}{z_0} \right)^2 \right] \quad (\text{A.15})$$

e

$$R(z) = z \left[1 + \left(\frac{z}{z_0} \right)^2 \right] \quad . \quad (\text{A.16})$$

Portanto, lançando a eq. (A.14) na eq. (A.6),

$$\vec{E}(\vec{r}, z) = \frac{\vec{\psi}_0}{\sqrt{1 + (z/z_0)^2}} e^{\left\{ i \tan^{-1}(z/z_0) - \frac{r^2}{W^2(z)} - \frac{ikr^2}{2R(z)} \right\}} e^{-ikz} \quad . \quad (\text{A.17})$$

Arrumando de forma conveniente usando a eq. (A.15), fazendo $\vec{\psi}_0 = \vec{E}_0$ e

$\eta(z) = \tan^{-1}(z/z_0)$ obtemos

$$\vec{E}(\vec{r}, z) = \vec{E}_0 \frac{W_0}{W(z)} e^{\left\{ -\frac{r^2}{W^2(z)} \right\}} e^{-i \left\{ kz - \eta(z) + \frac{kr^2}{2R(z)} \right\}} \quad . \quad (\text{A.18})$$

A parte não complexa desta equação corresponde à amplitude do campo. Tomando a fonte na origem, para qualquer z fixo, à medida que r aumenta a amplitude decai como uma função gaussiana.

Se $r = W(z)$ essa distância é chamada raio do feixe.

Na origem, pela eq. (A.15) verifica-se que o raio mínimo do feixe é $W(z) = W_0$. Tal é chamado “cintura do feixe”.

Da eq. (A.15) tem-se que

$$z_0 = \frac{kW_0^2}{2} \Rightarrow z_0 = \frac{\pi n W_0^2}{\lambda}, \quad (\text{A.19})$$

de modo que z_0 é o comprimento de Rayleigh.

Para $z = z_0$, o raio do feixe aumenta para $W(z) = W_0\sqrt{2}$.

Se $z \gg z_0$, então por meio da eq. (A.15) tem-se $W(z) = W_0 z/z_0$ em que pelo uso da eq. (A.19) obtém-se

$$W(z) = \frac{\lambda z}{\pi n W_0}, \quad (\text{A.20})$$

que é válida para qualquer r de modo que

$$r = \frac{\lambda z}{\pi n W_0}. \quad (\text{A.21})$$

Esta é a equação da reta, o que implica que a coordenada radial varia linearmente em função de z com um ângulo de curvatura $\tan \theta \approx \theta = \frac{\lambda}{\pi n W_0}$.

A parte complexa da equação do campo corresponde à fase da onda em que $R(z)$ é o termo responsável pela curvatura da onda, ou seja, a curvatura imaginária da curva que liga os pontos para os quais as intensidades dos campos são as mesmas, logo $R(z)$ é o raio de curvatura. Essas curvas formam as frentes de onda. Tal raio muda à medida que a onda se propaga.

Usando as eq. (A.16) e (A.21) para colocar R em função de r verifica-se que se $r \rightarrow 0$ ou $r \rightarrow \infty$, $R \rightarrow \infty$ e que o raio de curvatura é mínimo para $z = \pm z_0$ e vale $2z_0$.

O feixe de onda dado pela eq. (A.18) é chamado *feixe gaussiano* de ordem zero. Este tipo de feixe é o gerado na maioria dos lasers.

A intensidade de uma onda eletromagnética é dada por

$$I(r, z) = \frac{1}{2} n_0 \varepsilon_0 c |\vec{E}(r, z)|^2. \quad (\text{A.22})$$

Usando a eq. (A.18) temos

$$I(r, z) = \left[\frac{W_0}{W(z)} \right]^2 I_0 e^{\left\{ -\frac{2r^2}{W^2(z)} \right\}}, \quad (\text{A.23})$$

em que

$$I_0 = \frac{1}{2} n_0 \epsilon_0 c |\vec{E}_0|^2. \quad (\text{A.24})$$

A.2. A Refração Não Linear

Consideremos que a não linearidade de um meio é provocada apenas por efeitos eletrônicos. Neste caso o campo elétrico na sua forma geral para meios não absorventes é dado pela eq. (3.2). Se sua propagação é na direção z reescrevemos como

$$\vec{E}(z, \omega, t) = \vec{E}_0 e^{-i(kz - \omega t)}. \quad (\text{A.25})$$

Sabendo que $k = \omega/v$ e $v = c/n$ no meio de modo que $k = \omega n/c$, temos

$$\vec{E}(z, \omega, t) = \vec{E}_0 e^{-i\left(\frac{\omega}{c}nz - \omega t\right)}. \quad (\text{A.26})$$

Reutilizando a descrição de número de onda, o campo dado pela eq. (A.26) se relaciona com o número de onda do vácuo. Pois então, em se tratando de um meio lavado ao efeito Kerr temos que

$$\vec{E}(z, \omega, t) = \vec{E}_0 e^{-i[kn(I)z - \omega t]}. \quad (\text{A.27})$$

Daí fazendo uso da eq. (3.13), temos

$$\vec{E}(z, \omega, t) = \vec{E}_0 e^{-i[k(n_0 + n_2 I)z - \omega t]}. \quad (\text{A.28})$$

Assim, a variação de fase que a onda sofre devido à intensidade do feixe é

$$\Delta\phi = kn_2 I z. \quad (\text{A.29})$$

Se tomarmos um feixe pulsado, de comportamento Gaussiano TEM_{00} , com a amplitude deste campo é explícita da seguinte forma:

$$\vec{E}(\vec{r}, z, t) = \vec{E}_0(t) \frac{W_0}{W(z)} e^{\left\{-\frac{r^2}{W^2(z)}\right\}} e^{-i\left\{\frac{kr^2}{2R(z)}\right\}} e^{-i\phi(z, t)}, \quad (\text{A.30})$$

em que $\phi(z, t) = kz - \eta(z)$ é a fase da onda. Seus parâmetros são elementos da região focal conforme Figura 4.5.

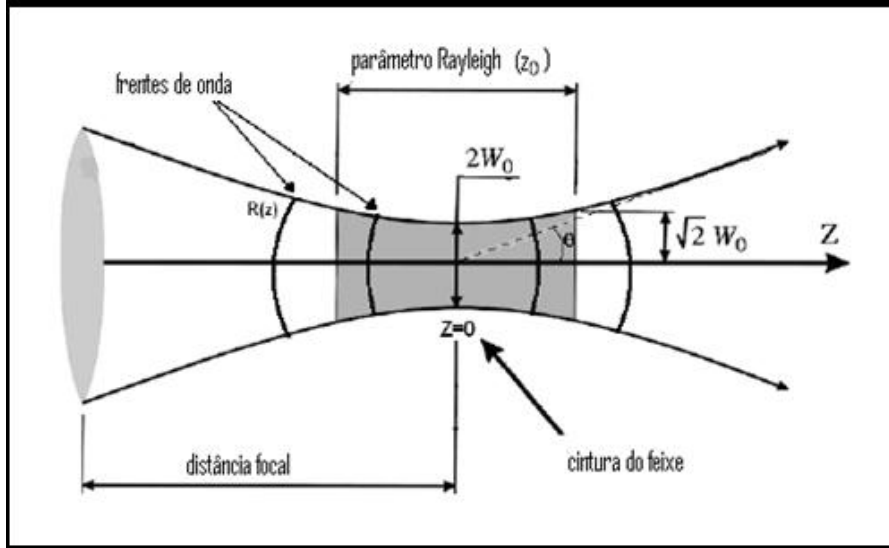


Figura A.1 - Região focal do feixe gaussiano e seus parâmetros [30].

A intensidade do campo é dada por

$$I(r, z) = \left[\frac{W_0}{W(z)} \right]^2 I_0 e^{\left\{ -\frac{zr^2}{W^2(z)} \right\}}, \quad (\text{A.31})$$

porém com amplitude variante no tempo.

Consideremos que a espessura L do meio seja bem menor do que o parâmetro de Rayleigh. Desse modo a onda propagante dentro da amostra apresenta variação mínima, quase desprezível, da cintura do feixe $W(z')$ na posição z' assim como do raio de curvatura $R(z)$. Isto leva a uma variação lenta da intensidade, por consequência, a eq. (A.29) implica em infinitésima variação de fase. Nestas circunstâncias para uma variação espacial dz' do feixe dentro da amostra podemos escrever

$$\frac{d\phi(z')}{dz'} = \Delta n(I)k. \quad (\text{A.32})$$

E também

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha(I)I, \quad (\text{A.33})$$

em que $\alpha(I)$ é o coeficiente de absorção de um processo não linear incluindo parâmetros linear e não linear. A variação de fase ocorre na saída da amostra, imediatamente fora, onde os processos não lineares são cessados, por isto a partir daí só consideramos a absorção linear. Esta independência do coeficiente de absorção com a intensidade simplifica os cálculos. Com isto, podemos obter a intensidade imediatamente fora da amostra usando a eq. (A.33):

$$\frac{dI}{I} = -\alpha_0 dz' ,$$

$$\int \frac{dI}{I} = - \int \alpha_0 dz' ,$$

$$\ln I - \ln I_0 = - \alpha_0 (z' - z'_0) .$$

$$\ln \frac{I}{I_0} = - \alpha_0 (z' - z'_0) .$$

Portanto, a lei que governa a intensidade dentro do material é

$$I' = I'_0 e^{-\alpha_0 (z' - z'_0)} . \quad (\text{A.34})$$

em que I'_0 é a intensidade na superfície de incidência do campo na amostra (é igual a intensidade do campo imediatamente na penetração governado por uma função Gaussiana) , α_0 é o coeficiente de absorção linear e z'_0 corresponde a posição desta interface. A integração da face incidente da amostra em $z' = 0 = z'_0$ até a face oposta em $z' = L$ resulta em

$$I'_L = I'_0 e^{-\alpha_0 L} . \quad (\text{A.35})$$

em que I'_L é a intensidade do campo que sai da superfície posterior da amostra. Pois então, o campo sai de sua fonte (laser, por exemplo) com uma intensidade de comportamento descrito pela eq. (A.23), durante a passagem pela amostra essa descrição passa a ser regida pela eq. (A.34) e quando ele sai volta a seu comportamento anterior, porém com atenuação ou não, devido a absorção. Veremos agora como pode ser modificada outra das propriedades do campo que é a mudança de fase devido à refração em caso de meios diferentes ou não.

Substituindo a eq. (A.34) na eq. (A.32) para $z' = 0$ e sabendo que $\Delta n = n_2 I$, temos

$$\frac{d\phi(z')}{dz'} = kn_2 I'_0 e^{-\alpha_0 z'}$$

$$d\phi(z') = kn_2 I'_0 e^{-\alpha_0 z'} dz' .$$

$$\int d\phi(z') = \int kn_2 I'_0 e^{-\alpha_0 z'} dz'$$

Integrando, temos

$$\Delta\phi = -kn_2 I'_0 \frac{(e^{-\alpha_0 z'} - e^{-\alpha_0 z'_0})}{\alpha_0} . \quad (\text{A.36})$$

Pois então esta é a variação de fase que a onda sofre em cada ponto da sua direção de propagação. Mas o que nos interessa é a alteração na saída. Portanto, tomando o limite de integração da entrada a saída do feixe na amostra, a variação de fase é

$$\Delta\emptyset = kn_2 I'_0 \frac{(1 - e^{-\alpha_0 L})}{\alpha_0}. \quad (\text{A.37})$$

A intensidade I'_0 é a de entrada da onda imediatamente na interface, logo se equipara a eq. (A.23), porém com amplitude de variação temporal igualmente em todos os pontos da direção de propagação. Portanto é considerado um feixe pulsado de comportamento Gaussiano em relação ao tempo. Então, substituindo a eq. (A.23) na eq. (A.37) e usando a eq. (A.15), temos

$$\Delta\emptyset(z, r, t) = \frac{kn_2 I_0(t)}{\left[1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2\right]} \frac{(1 - e^{-\alpha_0 L})}{\alpha_0} e^{\left\{-\frac{2r^2}{W^2(z)}\right\}}. \quad (\text{A.38})$$

Ou então

$$\Delta\emptyset(z, r, t) = \Delta\emptyset_0(z, t) e^{\left\{-\frac{2r^2}{W^2(z)}\right\}}, \quad (\text{A.39})$$

em que

$$\Delta\emptyset_0(z, t) = \frac{\Delta\Phi(t)}{1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2}, \quad (\text{A.40})$$

e

$$\Delta\Phi_0(t) = kn_2 I_0(t) L_{ef}. \quad (\text{A.41})$$

Em que $\Delta\Phi(t)$ é a variação de fase no foco em todo instante. Sheik Bahae [9] definiu $L_{ef} = (1 - e^{-\alpha_0 L})/\alpha_0$. Levando em conta a distorção de fase assim como também o termo atenuador, após atravessar a amostra, a onda eletromagnética assume a seguinte forma:

$$E_L(r, z, t) = E(r, z, t) e^{-\frac{\alpha_0 L}{2}} e^{i\Delta\emptyset(z, r, t)}, \quad (\text{A.42})$$

em que $\vec{E}(\vec{r}, z, t)$ é a onda antes de penetrar na amostra dada pela eq. (A.30). Para tirarmos mais informações sobre este campo e chegarmos aonde pretendemos, o reescrevemos tomando a exponencial da fase não linear expandida em série de Taylor, o que seria como olhássemos a onda como uma superposição de feixes gaussianos. É o chamado método de decomposição Gaussiana [11]. Então,

$$e^{i\Delta\emptyset(z, r, t)} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\emptyset_0(z, t)]^m}{m!} e^{\left\{-\frac{2mr^2}{W^2(z)}\right\}}. \quad (\text{A.43})$$

O campo de saída dado pela eq. (A.42) incluindo a eq. (A.43) se propaga até a abertura do anteparo, onde nos interessa, sem motivo para ser modificada. Podemos

reescrevê-la em termos do campo de raio de curvatura inicial (no foco) para $r = 0$ por meio da lei ABCD aplicável a meios com comportamento de lente [29], daí

$$E_a(z, t) = E(r = 0, z, t) e^{-\frac{\alpha_0 L}{2}} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\phi_0(z, t)]^m}{m!} \frac{W_{m0}}{W_m} e^{\left\{-\frac{r^2}{W_m^2} - i\frac{kr^2}{2R_m} + i\theta_m\right\}}. \quad (\text{A.44})$$

Precisamos definir o parâmetro dado por

$$g = 1 + \frac{d}{R(z)}, \quad (\text{A.45})$$

em que d é a distância da saída da amostra a abertura do anteparo. Usando essas definições determinamos que

$$W_{m0}^2 = \frac{W^2(z)}{2m+1}, \quad (\text{A.46})$$

$$d_m = \frac{kW_{m0}^2}{2}, \quad (\text{A.47})$$

$$W_m^2 = W_{m0}^2 \left(g^2 + \frac{d^2}{d_m^2} \right), \quad (\text{A.48})$$

$$R_m = d \left(1 - \frac{g}{g^2 + d^2/d_m^2} \right)^{-1}, \quad (\text{A.49})$$

$$\theta_m = \tan^{-1} \left(\frac{d/d_m}{g} \right). \quad (\text{A.50})$$

Quanto maior for a abertura do feixe, o que leva a um aumento do raio de curvatura, o parâmetro g tende pra unidade. Nestas circunstâncias os cálculos são simplificados conforme fez Weaire et al [11].

A energia transmitida (transmitância) através da abertura do anteparo é dada pela integração temporal da sua taxa (potência), ou seja,

$$T(z) = \int P(t) dt. \quad (\text{A.51})$$

Mas a potência pode ser definida como a integração espacial do campo. Na abertura de raio r_a , temos

$$P_T[\Delta\Phi_0(t)] = c\varepsilon_0 n_0 \pi \int_0^{r_a} |E_a(z, t)|^2 r dr, \quad (\text{A.52})$$

Normalizando a eq. (A.51) considerando-a para apenas um pulso do feixe, temos

$$T_N(z) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} P_T[\Delta\Phi_0(t)] dt}{S \int_{-\infty}^{\infty} P_i(t) dt}, \quad (\text{A.53})$$

que é a transmitância normalizada em função da variação de fase no foco em todos os instantes. $P_i(t) = \pi W_0^2 I_0(t)/2$ é a potência instantânea dentro da amostra na região focal e $S = 1 - \exp(-2r_a^2/W_a^2)$ é a transmitância linear da abertura em que W_a é o raio do feixe em regime linear na abertura. Ou seja, para raios do feixe grandes, que

chega na abertura, a energia transmitida detectada é pequena. Tendendo a muito pequenos, a transmitância tende a aumentar para 100%. Sheik Bahae et al [9] usou uma variação de fase no foco $\Delta\Phi_0(t) = \pm 0.25$ e uma pequena abertura ($S=0.01$) para construir o gráfico da transmitância normalizada que é dado pela Figura A.2 [9]. Para o índice de refração não linear positivo, diretamente relacionado com a distorção de fase, o gráfico é o da sequência vale-pico. Para o índice de refração não linear negativo temos a inversão.

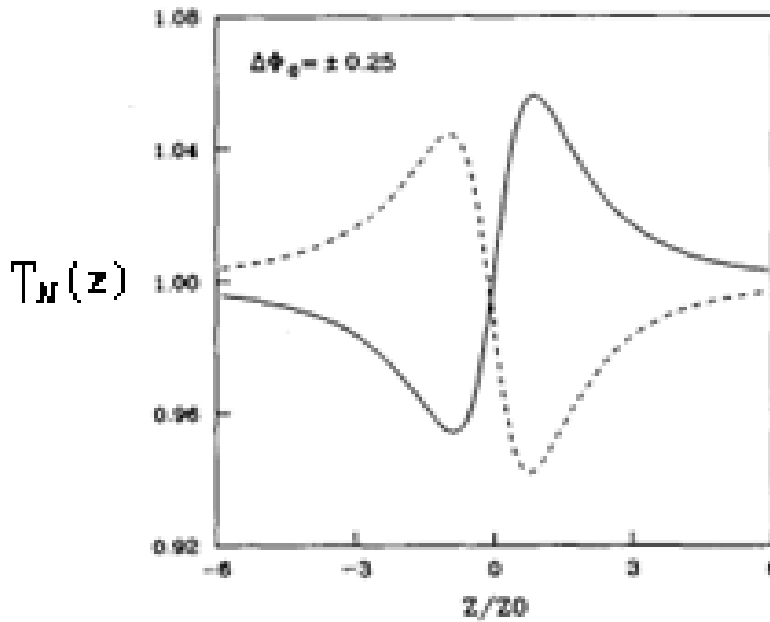


Figura A.2 -Resposta em transmitância normalizada da amostra às intensidades de campo após a varredura-z (9).

No limite de distorção de fase muito pequena ($|\Delta\Phi_0(t)| \ll 1$) é suficiente considerar apenas os dois primeiros termos do feixe na abertura do anteparo dado pela eq. (A.44). Logo, nestas circunstâncias a transmitância normalizada é

$$T_N(z, \Delta\Phi_0(t)) = \frac{|E_a(z, r=0, \Delta\Phi_0(t))|^2}{|E_a(z, r=0, \Delta\Phi_0(t)=0)|^2} = \frac{|(g+id/d_0)^{-1} + i\Delta\Phi_0(t)(g+id/d_1)^{-1}|^2}{|(g+id/d_0)^{-1}|^2}. \quad (\text{A.54})$$

Na situação de campo distante ($d \gg z_0$) pode-se simplificar esta equação de modo que se obtém independente da geometria (controlada pelo parâmetro g), então

$$T_N(z, \Delta\Phi_0(t)) = 1 - \frac{4\Delta\Phi_0(t)z/z_0}{\left(\frac{z^2}{z_0^2} + 9\right)\left(\frac{z^2}{z_0^2} + 1\right)}. \quad (\text{A.55})$$

Como é de praxe, para encontrar os pontos que maximizam ou minimizam a eq. (A.55), a derivamos em relação a z e igualamos a zero de tal modo que obtemos $z \simeq \pm 0,858z_0$. Com isto a distância de separação pico-vale é

$$\Delta z_{p-v} = 1,7z_0 . \quad (\text{A.56})$$

Por meio desses pontos calculamos as transmitâncias máximas e mínimas correspondentes, cuja variação resulta em

$$\Delta T_{p-v} = 0,406|\Delta\Phi_0(t)| \quad (\text{A.57})$$

com precisão de 0.5 % para $|\Delta\Phi_0(t)| \leq \pi$.

Para distorções de fase maiores ($|\Delta\Phi_0(t)| > \pi$) a separação entre o pico e o vale dada pela eq. (A.56) mantém-se constante, mudando apenas a variação entre as transmitâncias correspondentes, o que está explícito na eq. (A.57).

Diferentes aberturas levam a coeficientes linear diferentes também conforme *Figura A.3*.

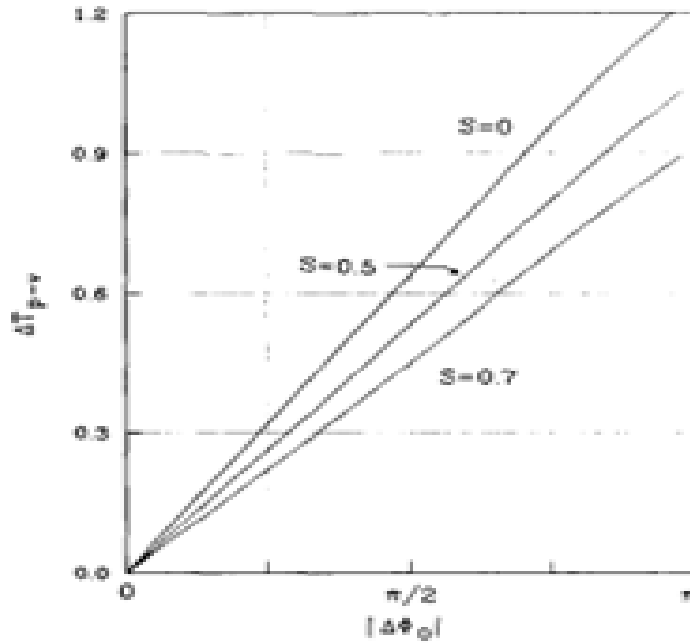


Figura A.3 -Variação de transmissividade de pico a pico para diferentes aberturas de feixe (9).

Pode-se usar uma relação obtida numericamente com discrepâncias de $\pm 2\%$ tal que é dada por

$$\Delta T_{p-v} = 0,406(1 - S)^{0,25}|\Delta\Phi_0(t)|, |\Delta\Phi_0(t)| \leq \pi . \quad (\text{A.58})$$

Finalmente, determinamos agora o índice de refração não linear usando as eqs. (A.41) e (A.58) de forma que

$$|n_2| = \frac{\Delta T_{p-v}}{0,406(1-S)^{0,25} k I_0(t) L_{ef}} . \quad (A.59)$$

Um fator importante que determina a eficiência das medidas referentes ao método de Varredura-z é a natureza do material, quanto a sua sensibilidade a não linearidade. Os materiais podem saturar como reação a uma intensidade característica chamada intensidade saturada. A partir desta, os efeitos não lineares são distorcidos e está relacionada com a qualidade da amostra.