

Universidade de São Paulo
Área Interunidades em
“Ciência e Engenharia de Materiais”

Escola de Engenharia de São Carlos

Instituto de Física de São Carlos

Instituto de Química de São Carlos

*Estudo das Propriedades Ópticas Lineares e Não-lineares de
Cristais de L-alanina, L-treonina e L-lisina*

Lino Misoguti

Tese apresentada à Área Interunidades em
Ciência e Engenharia de Materiais da EESC,
IFSC e IQSC, da Universidade de São Paulo,
como parte dos requisitos para obtenção do
Título de Doutor em Ciência e Engenharia de
Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Vanderlei Salvador Bagnato

São Carlos

1999

Misoguti, Lino

Estudo das propriedades ópticas lineares e não-lineares de cristais orgânicos de l-alanina, l-lisina e l-treonina / Lino Misoguti – São Carlos, 1999.
121p.

Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos – Universidade de São Paulo, 1999.

Orientador: Prof. Dr. Vanderlei Salvador Bagnato

1. Cristais orgânicos; 2. Propriedades ópticas lineares; 3. Propriedade ópticas não-lineares; 4. Geração de segundo harmônicos; 5. Cristais anisotrópicos

Aos meus pais e irmão que sempre me apoiaram.

Agradecimentos

Ao Vanderlei pela orientação, pela amizade e pelo apoio desde a iniciação científica até o doutorado.

Ao Zilio pela orientação, pela correção da tese e pelo grande apoio científico nesse trabalho de doutorado.

Ao Marcassa pela amizade em todos os anos de convívio.

Aos professores do grupo Yashiro, Fred, Máximo, Jarbas e Miltão pelo exemplo científico e pela amizade.

Aos professores membros da banca pelas valiosas contribuições na correção desse trabalho.

Ao Cleber meu companheiro de laboratório de muitas noites e muitas discussões científicas.

Ao Joatan também companheiros de laboratório e de convívio nesses últimos anos.

Aos amigos do grupo Fernandão, Daniel, Kilvia, Marília, Gugs, Flávio, Humberto, Edison, Serginho, Sérgio G., Cristina, Rosane, Newton, Paulinho, Paulino, Ana, Valéria, Aparecida, Cidinha, Marcelo, Nório, Wander, Wânus, Mônica, Ricardo, André, Cláudia, Carlos, Patrícia, Regiane, entre outros, pela amizade.

Ao Gilberto, Evaldo, Carlos, Edvaldo, Isabel e Glaucia pelo apoio técnico.

Ao pessoal da oficina mecânica, da oficina de óptica e da biblioteca também pelo apoio técnico de sempre.

A Érica, Ivani e Vladerez pelo apoio na seção de alunos.

Ao Reginaldo pela amizade e pela impressora laser.

Aos amigos “externos” Sérgio, Aninha, Fernando, Hélio, Odir, Marcel, Fragalli, Luciana, Dione, Diógenes, Paulinho, Júlio, entre outros, pela amizade.

À Liana pela companhia e amizade nesses últimos meses.

Aos órgãos financiadores FINEP, CNPq e CAPES que direta ou indiretamente deram apoio financeiro à realização desse trabalho.

À FAPESP um agradecimento especial pela bolsa que deu suporte financeiro para realização desse trabalho.

E a todos os amigos ou entidades que contribuíram para realização desse trabalho.

Índice

Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas	vi
Resumo	vii
Abstract	viii

Capítulo I	
I- Introdução	1

Capítulo II	
II- Crescimento de cristais	6
II-1 Introdução	6
II-2 Considerações básicas sobre o crescimento de cristais orgânicos	7
II-3. Técnica de crescimento de cristais orgânicos	9

Capítulo III	
III- Propriedades ópticas lineares	12
III-1 Introdução	12
III-2 Conceitos básicos	13
III-2-1 Equação de onda num meio transparente	13
III-2-2 Índice de refração num meio isotrópico	15
III-2-3 Índice de refração num meio anisotrópico	18
III-2-4 Indicatriz do cristal	21
III-2-5 Superfície de velocidade de raios	24

III-3 Procedimentos experimentais	
III-3-1 Introdução	28
III-3-2 Corte e polimento dos cristais	29
III-3-3 Medida do índice de refração	30
III-3-4 Medida da birrefringência	33
III-3-5 Orientação do cristal por conosopia	36
III-4 Resultados experimentais de propriedades ópticas lineares	39
III-4-1 Calibração da medida de birrefringência	39
III-4-2 Resultados experimentais na l-alanina	42
III-4-3 Resultados experimentais na l-treonina	47
III-4-4 Resultados experimentais na l-lisina	52

Capítulo IV	
IV- Limiar de dano por radiação	56
IV-1 Introdução	56
IV-2 Considerações teóricas	57
IV-3 Resultados experimentais de limiar de dano por radiação	60

Capítulo V	
V- Propriedades ópticas não-lineares de segunda-ordem	62
V-1 Introdução	62
V-2 Fundamentos teóricos da geração de segundo harmônico (GSH)	63
V-3 Processo de casamento de fase	68
V-4 Simetria cristalina e não-linearidade efetiva	75
V-5 GSH na l-alanina	77
V-6 GSH na l-treonina	83
V-7 GSH na l-lisina	86

Capítulo VI	
VI – Propriedades ópticas não-lineares de terceira-ordem	89
VI-1 Introdução	90
VI-2 Efeito Kerr óptico	92
VI-3 Auto modulação de fase	94
VI-4 Auto focalização	94
VI-5 Técnica de varredura-Z	96

VI-5-1 Introdução	96
VI-5-2 Fundamentos da técnica	98
VI-6-3 Refração não-linear	103
VI-6-4 Origem física da refração não-linear	108
VI-6-5 Técnica de varredura-Z oscilante	110
VI-6-6 Calibração das medidas	115
VI-6-7 Medidas de refração não-linear na l-alanina, l-treonina e l-lisina	117

Capítulo VII	
VII – Conclusões	123

VIII – Referência Bibliográficas	126
---	-----

Apêndice A	
Classificação de Hobden dos tipos de casamento de fase para cristais biaxiais	131

Apêndice B	
Projeção estereográfica de Wulff	133

Lista de figuras

- Figura II-1:** Representação esquemática da câmara de crescimento utilizada na técnica de evaporação controlada de solvente (TECS). 10
- Figura II-2:** Representação esquemática da câmara de crescimento utilizada na técnica de abaixamento lento da temperatura (TALT). 11
- Figura III-1:** Gráfico do índice de refração e do coeficiente de extinção ao redor de uma linha de ressonância ω_0 em função da frequência. 16
- Figura III-2:** Indicatriz uniaxial positiva e negativa. 21
- Figura III-3:** Indicatriz de um cristal biaxial positivo onde temos os eixos ópticos, as seções circulares e a abertura $2V_z$ entre os eixos ópticos. 22
- Figura III-4:** Indicatriz de um cristal biaxial negativo onde temos os eixo ópticos, as seções circulares e a abertura $2V_x$ entre os eixos ópticos. 23
- Figura III-5:** Corte nos planos xy , xz e yz da superfície de velocidade de raios de um cristal biaxial. 26
- Figura III-6:** Um octante da superfície de velocidade de raios para um determinado cristal biaxial. 27
- Figura III-7:** Corte nos planos de simetria das superfícies de velocidade de raios para um cristal biaxial da fig. III-5, (a) xz , (b) zy e (c) xy . 27
- Figura III-8:** Representação esquemática da medida do índice de refração pela técnica do desvio mínimo. 32
- Figura III-9:** Montagem esquemática para a medida de transmissão de luz pela lâmina de onda entre dois polarizadores cruzados. 35

Figura III-10: Montagem para a conosopia.	38
Figura III-11: Oscilação da transmitância típica obtida de uma amostra de quartzo com $d=0,50\text{mm}$ mostrando as posições dos picos de transmitância.	40
Figura III-12: Valores de Δn considerando a 1 ^a e 2 ^a aproximações.	41
Figura III-13: Comparação dos valores de Δn obtidos experimentalmente do espectro transmissão modulada usando a 2 ^a aproximação e os valores encontrados em um <i>handbook</i> .	41
Figura III-14: Orientações dielétrica (xyz) e cristalográficas (abc) de um cristal de l-alanina com suas faces naturais típicas.	43
Figura III-15: Figura de um dos eixos ópticos da l-alanina, obtida por um conoscópio e luz monocromática.	43
Figura III-16: Espectros de absorção de l-alanina nos eixos dielétricos principais.	44
Figura III-17: Índices de refração para a l-alanina como função do comprimento de onda obtido experimentalmente (pontos) e o ajuste com a equação de Sellmeier (linha contínua) a $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$.	45
Figura III-18: Gráfico das birrefringências obtidas a partir do espectro modulado de transmissão (pontos) usando a segunda aproximação, e das obtidas pela fórmula de Sellmeier (linha contínua).	47
Figura III-19: Orientações dielétricas (xyz) e cristalográficas (abc) de um cristal de l-treonina com suas faces naturais típicas.	48
Figura III-20: Espectros de absorção de l-treonina nos eixos dielétricos principais.	49
Figura III-21: Índices de refração para a l-treonina como função do comprimento de onda obtidas experimentalmente (pontos) e o ajuste de	

Sellmeier (linha contínua) a T=21 °C.	50
Figura III-22: Gráfico das birrefringências obtidas a partir do espectro modulado de transmissão (pontos) usando a segunda aproximação, e das obtidas pela fórmula de Sellmeier (linha contínua).	51
Figura III-23: Orientações cristalográficas de um cristal de l-lisina com suas faces naturais típicas.	52
Figura III-24: Espectros de absorção da l-lisina nos eixos dielétricos principais.	53
Figura III-25: Índices de refração para a l-lisina como função do comprimento de onda obtidas experimentalmente (pontos) e o ajuste de Sellmeier (linha contínua) a T=21 °C.	54
Figura IV-1: Campos elétricos refletidos e transmitidos na entrada e na saída de uma amostra dielétrica.	58
Figura IV-2: Aparato experimental para determinação do limiar de dano por radiação.	60
Figura V-1: Polarização de entrada e saída das ondas fundamentais (λ_1) e do segundo harmônico (λ_2) na GSH tipo I e II e orientações cristalográficas típicas para um cristal uniaxial da família do KDP.	69
Figura V-2: As direções de casamento de fase para a GSH em um cristal uniaxial, obtidas pela intersecção das superfícies de índices de refração da polarização ordinária e extraordinária para a onda fundamental (linha tracejada) e para o segundo harmônico (linha contínua).	70
Figura V-3: Similar à fig. V-2, mas para um cristal biaxial com $n_2^z > n_1^z > n_2^y > n_1^y > n_2^x > n_1^x$ e $n_2^x > 1/2(n_1^x + n_1^y)$ e $n_2^y < 1/2(n_1^y + n_1^z)$.	72
Figura V-4: Sistema experimental de medir o <i>loci</i> de GSH nos cristais orgânicos.	79

Figura V-5: <i>Loci</i> de casamento de fase tipo I e tipo II para a l-alanina obtidos experimentalmente (projeção estereográfica na rede de Wulff \perp a x).	80
Figura V-6: Coeficiente não-linear ao longo do <i>loci</i> tipo I e II para a l-alanina na conversão de 1064 para 532 nm.	81
Figura V-7: Eficiência de conversão como função da intensidade do feixe incidente para o KDP (quadrado) e para a l-alanina (círculos) no casamento de fase tipo II.	82
Figura V-8: <i>Loci</i> de casamento de fase tipo I e tipo II para a l-treonina obtidos experimentalmente (projeção estereográfica na rede de Wulff perpendicular a x).	84
Figura V-9: Coeficientes de não-linearidade efetiva de segunda ordem ao longo dos <i>loci</i> de casamento de fase tipo I e II, obtidas experimentalmente (pontos) e ajuste teórico proposto (linha), para dobramento de frequência de 1064 a 532 nm para a l-treonina.	85
Figura V-10: <i>Loci</i> de casamento de fase tipo I e tipo II para a l-lisina obtidos experimentalmente (projeção estereográfica na rede de Wulff perpendicular a x).	87
Figura V-11: Eficiência de GSH ao longo dos <i>loci</i> de casamento de fase tipo I e II, obtidas para dobramento de frequência de 1064 a 532 nm para a l-lisina.	89
Figura VI-1: Um meio não-linear de terceira-ordem age como uma lente cujo foco depende da intensidade.	95
Figura VI-2: Efeito lente na técnica de varredura-Z normal para o caso $n_2 > 0$.	99
Figura VI-3: Efeito lente na técnica de varredura-Z eclipsante para o caso $n_2 > 0$.	101
Figura VI-4: Trem de pulso de um laser Q-switched e mode-locked.	112

Figura VI-5: Esquema do sistema experimental utilizado com a amostra oscilante.	114
Figura VI-6: Assinatura-Z obtido para o vidro BK7 utilizando a técnica de varredura-Z oscilante eclipsante.	116
Figura VI-7: Assinatura-Z obtido para a l-treonina utilizando a técnica de varredura-Z oscilante eclipsante.	119
Figura VI-8: Assinatura-Z obtido para a l-alanina utilizando a técnica de varredura-Z oscilante eclipsante.	120
Figura VI-9: Assinatura-Z obtido para a l-lisina utilizando a técnica de varredura-Z oscilante eclipsante.	121
Figura A-1: Diagrama esquemático na rede de Wulff das 14 possíveis classes de <i>loci</i> com casamento de fase em cristais biaxiais.	132
Figura B-1: Diagrama esquemático da representação em um plano de uma direção no espaço tridimensional na projeção na rede de Wulff perpendicular a <i>x</i> .	133

Listas de Tabelas

Tabela II-1: Lista de aminoácidos proteicos	8
Tabela III-1: Classificação dos cristais de acordo com os tensores χ	20
Tabela III-2: Coeficientes de Sellmeier para a l-alanina (T= 20 °C) para λ em nm.	46
Tabela III-3: Coeficientes de Sellmeier para a l-treonina (T= 21 °C).	50
Tabela III-4: Coeficientes de Sellmeier para a l-lisina (T= 21 °C).	54
Tabela V-1: Algumas aplicações dos efeitos não-lineares de segunda ordem	64
Tabela V-2: Valores esperado para os índices de refração para o fundamental ω e para o segundo harmônico 2ω (2), a T=20 °C (erro $\pm 0,0001$).	78
Tabela V-3: Parâmetros para o ajuste fenomenológico de casamento de fase para a l-alanina.	80
Tabela V-4: Valores esperado para os índices de refração para o fundamental ω e para o segundo harmônico 2ω , a T=21 °C, para a l-treonina (erro $\pm 0,0001$).	83
Tabela V-5: Parâmetros para o ajuste fenomenológico de casamento de fase para a l-treonina.	84
Tabela V-6: Valores esperado para os índices de refração para o fundamental ω e para o segundo harmônico 2ω , a T=21 °C, para a l-lisina (erro $\pm 0,0001$).	86
Tabela VI-1: Algumas aplicações dos efeitos não-lineares de terceira-ordem $\chi^{(3)}$	92
Tabela V-1: Resultados experimentais das não-linearidades de terceira-ordem nos cristais orgânicos em diferentes eixos.	121

Resumo

Neste trabalho estudamos uma nova classe de materiais ópticos não-lineares, os cristais orgânicos, que possuem potencial para muitas aplicação em dispositivos. Determinamos diferentes propriedades ópticas lineares e não-lineares de três cristais orgânicos: a l-alanina, a l-treonina e a l-lisina. Esses cristais de aminoácido foram escolhidos por apresentarem propriedades de geração de segundo harmônico (GSH) e por serem materiais nunca estudados sob o ponto de vista da óptica não-linear.

Estudamos algumas das propriedades ópticas lineares fundamentais desses cristais biaxiais transparentes, pois deles dependem os fenômenos não-lineares sobre os quais são feitas intensas pesquisas. Determinamos as propriedades lineares como os espectros de absorção, os índices de refração, os eixo ópticos, velocidade de propagação da luz num meio anisotrópico e os limiares de dano por radiação. Posteriormente, determinamos as condições de casamento de fase, a eficiência de GSH, e a auto-modulação de fase. A GSH e a auto-modulação de fase pertencem, respectivamente, a processos não-lineares de segunda e de terceira-ordem. Para o estudo de muitas dessas propriedades foram desenvolvidas novas técnicas experimentais. Uma dessas novas técnicas, a varredura-Z oscilante, teve sensibilidade para determinar, pela primeira vez, o índice de refração não-linear desses cristais orgânicos. Além disso, como a todos os processos de caracterização envolveram a preparação de amostras, tivemos a oportunidade de criar procedimentos padrões para manipulação e utilização desses novos materiais.

Abstract

In this work we studied a new class of nonlinear organic crystals that are potential candidates for devices application. We determined several linear and nonlinear optical properties of three organic crystals: l-alanine, l-threonine and l-lysine. These aminoacid crystals were chosen due to their second-harmonic generation (SHG) properties and also because their nonlinearities were never studied before.

We characterized some of the fundamental linear optical properties of these biaxial transparent crystals, because they have influence on nonlinear phenomena that attracted a lot of research. We determined linear properties like absorption spectra, indices of refraction, optical axes, the light speed propagation in anisotropy media and the optical damage threshold. Subsequently, we determined the phase-matching condition for SHG, efficiency of the SHG and self-phase modulation. The SHG and self-phase modulation belongs, respectively, to the second-order and third-order nonlinear processes. To study several of these properties we had to develop some new experimental techniques. One of them, the oscillatory Z-scan, allows enough sensibility to determine, for the first time, the nonlinear refraction index of these organic crystals. Besides, as all these optical characterization involve the preparation of the samples, we had the opportunity to establishing standard procedures for manipulation of these new materials.

Capítulo I

I - Introdução

Os cristais orgânicos são materiais relativamente novos que têm demonstrado grande potencial para muitas aplicações em óptica não-linear [1], como por exemplo, na conversão de frequências (ex.: geração de segundo harmônico (GSH) e geração de terceiro harmônico (GTH)) e modulação eletro-óptica. Estes materiais, ainda pouco estudados sob o ponto de vista da óptica não-linear, indicam a possibilidade de alta não-linearidade e transparência numa região espectral desejável. Além disso, tem alto limiar de dano por radiação, estabilidade térmica e mecânica, propriedade de casamento de fase (*phase-matching*) devido à birrefringência, e é possível crescer grandes cristais com boa qualidade óptica.

Existem muitos materiais inorgânicos, já em uso comercial, para aplicação em óptica não-linear como: a família do ADP ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) e seus isomorfos como o KH_2PO_4 (KDP), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ (ADA), CsH_2AsO_4 (CDA), e seus correspondentes deuterados; os cristais ferroelétricos do tipo ABO_3 como o LiIO_3 , LiNbO_3 , KNbO_3 , etc.; os cristais de boratos como o $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (BBO), LiB_3O_5 , etc.; e mais recentemente, o KTiOPO_4 (KTP) [2]. Cada um desses materiais possui características próprias que permitem diversas aplicações. Alguns cristais possuem limitações quanto ao tamanho, limiar de dano por radiação, velocidade de crescimento ou espectro de transparência. Por exemplo, o LiNbO_3

tem extraordinárias qualidades não-lineares, e nele é possível fazer guias de onda, mas seu elevado índice de refração ($n \approx 2,2$) causa uma alta perda de acoplamento com os dispositivos feitos de sílica, como as fibras ópticas. Apesar da não-linearidade dos materiais da família do KDP não serem muito altas, eles são muito usados para conversão de frequência. O KDP foi um dos primeiros cristais a ser usado devido ao seu baixo custo de produção e sua relativa facilidade de crescimento. Atualmente é possível o crescimento de cristal de KDP com grandes dimensões e homogeneidade óptica, o que compensa em parte sua baixa não-linearidade.

Na medida em que o volume de informação a ser tratado na área de telecomunicações, informática e áreas correlatas aumentam, há uma demanda por dispositivos mais eficazes e rápidos para a sua manipulação. A substituição de sinal elétrico pela luz para transmissão de informação já é indispensável. A modulação da luz que transmite a informação ainda é feita eletronicamente, porém futuramente, o processo de modulação deverá ser também feito opticamente (*all integrated-optic application*).

A modulação de luz para a transmissão de informação necessita de um meio não-linear intermediária. Há diferentes arranjos experimentais que podem ser usados, envolvendo efeitos não-lineares de materiais transparentes. Os mais simples usam o efeito eletro-óptico, que advém de processos não-lineares de segunda ordem, e ainda envolvem a aplicação de campos elétricos. Porém, usando efeitos não-lineares de terceira-ordem é possível modular luz utilizando a própria luz. No entanto, os materiais inorgânicos conhecidos atualmente ainda não possuem propriedades não-lineares de terceira ordem suficientemente altas para que esse processo de modulação ocorra com eficiência. Nesse sentido, há uma intensa pesquisa em novos materiais como os cristais orgânicos, os

polímeros, etc., que venham a apresentar propriedades não-lineares muito grandes [1,3]. A habilidade de produzir e processar cristais orgânicos de aminoácidos, portanto pode ser inserido neste contexto.

Os materiais orgânicos em geral, têm seu uso limitado pela estreita banda de transparência. O comprimento de onda de corte é limitado pela absorção originada na transição $\pi-\pi^*$, que aparece na região do ultravioleta e pelos sobretons da absorção C-H na região acima de 1000-1200 nm. Outra limitação dos cristais moleculares é o fato de serem mecanicamente frágeis, difíceis de serem polidos e quimicamente reativos, ou seja, muitos solventes orgânicos podem dissolvê-los [4].

Apesar das limitações apresentadas pelos cristais orgânicos, conseguiu-se a obtenção de cristais grandes de l-arginina fosfatada monohidratada $[\text{H}_2\text{N}]^+_2 \text{CNH}(\text{CH}_2)^+_3 \text{COO}\cdot\text{H}_2\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (LAP) e seu análogo deuterado (d-LAP) para aplicação em óptica não-linear. Eles foram crescidos em solução aquosa, e apresentaram excelentes propriedades não-lineares, possibilitando conversão de frequências mais eficientemente que o KDP [5]. Outra grande vantagem é a possibilidade de geração de comprimentos de onda menores que 270 nm, devido ao seu baixo coeficiente de absorção óptica no ultravioleta.

São muitos os cristais orgânicos que podem ser crescidos a partir de aminoácidos [6]. Nosso trabalho constituiu-se no crescimento e caracterização de diferentes cristais orgânicos como a l-alanina, l-lisina, l-treonina, dentre outros; na observação de algumas das suas propriedades ópticas lineares e não-lineares mais importantes; e no desenvolvimento de novas técnicas para a caracterização de propriedades ópticas lineares e não-lineares.

Esta tese está dividida em cinco capítulos, além da introdução. No Capítulo II mostramos brevemente o processo de crescimento dos cristais orgânicos. O processo de crescimento foi realizado em colaboração com o Grupo de Crescimento de Cristais, do IFSC, tendo com resultado uma dissertação de mestrado [7], e recentemente vem sendo elaborado um trabalho de mestrado em crescimento em solução aquosa de cristais de l-treonina [8]. O crescimento de l-alanina foi feito em colaboração com a Universidade do Ceará [9].

No Capítulo III apresentamos os conceitos básicos de óptica linear que serão fundamentais para a caracterização dos cristais orgânicos. Apresentamos os elipsóides de índices de refração em cristais anisotrópicos ou birrefringentes, que são usados para determinar a propriedade de casamento de fase para GSH. Apresentamos também os espectros de transparência, os índices de refração como função do comprimento de onda e como função da temperatura dos cristais.

No Capítulo IV medimos o limiar de dano por radiação, que é uma propriedade importante em dispositivo ópticos, principalmente quando se faz uso de lasers pulsados.

No Capítulo V investigamos as propriedades ópticas não-lineares de segunda ordem. Apresentamos a geração de segundo harmônico (GSH), um dos processos não-lineares de segunda ordem mais simples. Esse processo permite a ampliação do espectro de luz laser, possibilitando a obtenção de um laser com frequência 2ω a partir de outro com frequência ω , e está intimamente relacionado com as propriedades ópticas lineares do material e com a simetria cristalina.

Já no Capítulo VI apresentamos os efeitos não-lineares de terceira ordem nos cristais orgânicos. Esses processos ainda foram poucos explorados em materiais não-

centro-simétricos, uma vez que, é o segundo termo não-linear não nulo da expansão da polarização em termos do campo elétrico da radiação. Usualmente os efeitos não-lineares de terceira-ordem são mais estudados em materiais centro-simétricos, pois é a não-linearidade mais importante desses materiais. Nosso objetivo em medir não-linearidades de terceira ordem em materiais com altas não-linearidades de segunda ordem está em entender propriedades básicas dos materiais anisotrópicos e desenvolver novas técnicas de medidas que permitam determinar grandezas não-lineares muito pequenas. Além disso, foi demonstrado recentemente o efeito cascata de segunda ordem que efetivamente atua como um processo de terceira ordem, e, portanto há a necessidade do entendimento da origem dos processos não-lineares para distinção dos mesmos [10-12]. Basicamente implementamos uma extensão de uma técnica conhecida como varredura-Z, com sensibilidade melhorada [13].

E finalmente no Capítulo VII fazemos as considerações finais a respeito da determinação das propriedades lineares e não-lineares dos cristais orgânicos aqui caracterizados.

Capítulo II

II - Crescimento dos cristais

II- 1 Introdução

A obtenção de cristais orgânicos para uso em dispositivos requer que estes sejam crescidos na forma monocristalina, com alta qualidade óptica e estrutural. A qualidade é verificada pelo baixo número de defeitos, pela baixa flutuação estrutural e pela ausência de centros espalhadores. O crescimento de um bom cristal demanda uma pesquisa dos processos de preparação destes materiais, sejam eles puros, ou dopados.

Neste capítulo apresentamos sucintamente os processos envolvidos no crescimento dos cristais orgânicos. Os cristais orgânicos que foram crescidos e estudados foram a l-alanina, a l-treonina e a l-lisina, que pertencem à família de cristais de aminoácidos. Esses cristais apresentam propriedades ópticas não-lineares e foram crescidos a partir de solução aquosa supersaturada. Mais detalhes sobre os processos e as condições de crescimento desses cristais podem ser encontrados nas referências [7-9, 14].

III-2 Considerações básicas sobre o crescimento de cristais orgânicos

Antes de descrevermos a técnica de crescimento, vamos destacar algumas propriedades relevantes que influenciam o crescimento de cristais orgânicos e que conseqüentemente determinam a escolha dos métodos de crescimento a serem utilizados.

Dependendo das propriedades e limitações intrínsecas de cada material, podem ser usadas várias técnicas de crescimento de cristais conhecidas como: método a partir do fundido, método de Bridgman, método de Czochralski, métodos a partir do vapor, método a partir de solução, etc. Cada qual possui suas vantagens e desvantagens

Os cristais orgânicos apresentam forças intermoleculares oriundas de interações de Van der Waals ou dipolo-dipolo, que são ligações relativamente fracas. Esta característica determina seu baixo ponto de fusão, baixa pressão de vapor, baixa dureza e baixa estabilidade térmica, que se manifesta pela desestruturação ou desnaturação do cristal numa temperatura menor que seu ponto de fusão. Um cristal não poderá ser crescido a partir do fundido caso tenha como características esses fatores acima, juntamente com a baixa condutividade térmica. Ou ainda, não poderá ser crescido a partir de solução caso a molécula do material tenha elevada natureza polar, uma vez que, a interação solvente-soluto torna-se importante. Porém a elevada natureza polar das moléculas é desejável para uma alta propriedade não-linear, e essa propriedade é comum nos materiais orgânicos [4].

A maioria dos materiais orgânicos são solúveis num grande número de solventes, o que permite, em parte, o crescimento de cristais a partir de solução. Ao mesmo tempo, como explicado acima, seu crescimento em solução é difícil. Particularmente, nossos cristais de aminoácidos puderam ser crescidos a partir de solução aquosa saturada usando

técnicas envolvendo evaporação controlada de solvente e abaixamento da temperatura da solução para atingir a supersaturação. Para o crescimento de grandes cristais em solução, o procedimento básico consiste em se obter inicialmente sementes (pequenos cristais) por nucleação espontânea, que posteriormente ganham volume em sistemas especiais de crescimento. Durante o crescimento dos cristais é necessário um bom controle e uma baixa flutuação da temperatura. Um dos pontos positivos do método de crescimento por solução é a eliminação da degradação térmica do material orgânico, já que o crescimento ocorre a uma temperatura relativamente baixa. Por outro lado, um dos pontos negativos é o baixo controle na geometria do cristal. Os cristais crescem na morfologia cristalina natural e as velocidades de crescimento nas diferentes direções são muitas vezes discrepantes, ocasionando morfologia pouco interessante para aplicação em dispositivos.

Os cristais de orgânicos que estamos interessado em crescer são os aminoácidos proteicos, e eles se dividem em três famílias principais segundo a tabela II-1

Tabela II-1: Listas dos aminoácidos proteicos [6].

Com cadeia lateral não-polar¹	Com cadeia lateral polar não-carregada	Com cadeia lateral polar carregada
Glicina	Serina	Lisina
Alanina	Treonina	Arginina
Valina	Asparagina	Histidina
Leucina	Glutamina	Ácido Aspártico
Isoleucina	Tirosina	Ácido Glutâmico
Metionina	Cisteína	
Prolina		
Fenilalanina		
Triptofano		

II-3 Técnicas de crescimento dos cristais orgânicos

Para o crescimento controlado dos cristais orgânicos de grandes dimensões (alguns cm^3) foram usadas técnicas que produzem a supersaturação por meio de evaporação controlada de solvente (TECS– Técnica de Evaporação Controlada de Solvente) e por meio de abaixamento controlado da temperatura (TALT– Técnica de Abaixamento Lento da Temperatura) [7, 8, 14].

Após obtidas as sementes, estas foram orientadas e cortadas perpendicularmente à direção de crescimento natural mais rápido e então colocadas no sistema de crescimento, onde passam a ganhar volume. Neste sistema de crescimento controlado, os cristais são mantidos durante aproximadamente um mês até atingirem tamanhos desejados, suficientes para uma dada aplicação ou para caracterização de suas propriedades.

A obtenção de sementes maiores e de melhores qualidade é possível a partir de sucessivos ciclos de crescimento. Como a velocidade de crescimento do cristal é normalmente muito mais rápida em uma direção que nas outras, obtém-se cristais “alongados”. Os sucessivos crescimentos partindo de sementes obtidas do crescimento anterior ajudam no aumento do volume do cristal final, pois há um aumento significativo da área transversal.

O sistema de crescimento TECS é mostrado na fig. II-1. Na TECS estabelecemos duas regiões com diferentes pressões de vapor no interior da câmara de crescimento, através da manutenção de temperaturas diferentes nas mesmas. Conforme o solvente evapora (à temperatura T_1), ele dirige-se ao cone onde condensa sobre as paredes cuja

temperatura T_2 ($T_2 < T_1$) é controlada por fluxo de água. O solvente condensado desliza pelas paredes do condensador até uma calha na base do cone. Lá é coletado numa bureta graduada onde o volume evaporado é medido. O controle da taxa de evaporação é obtido ajustando-se à temperatura do cone de condensação.

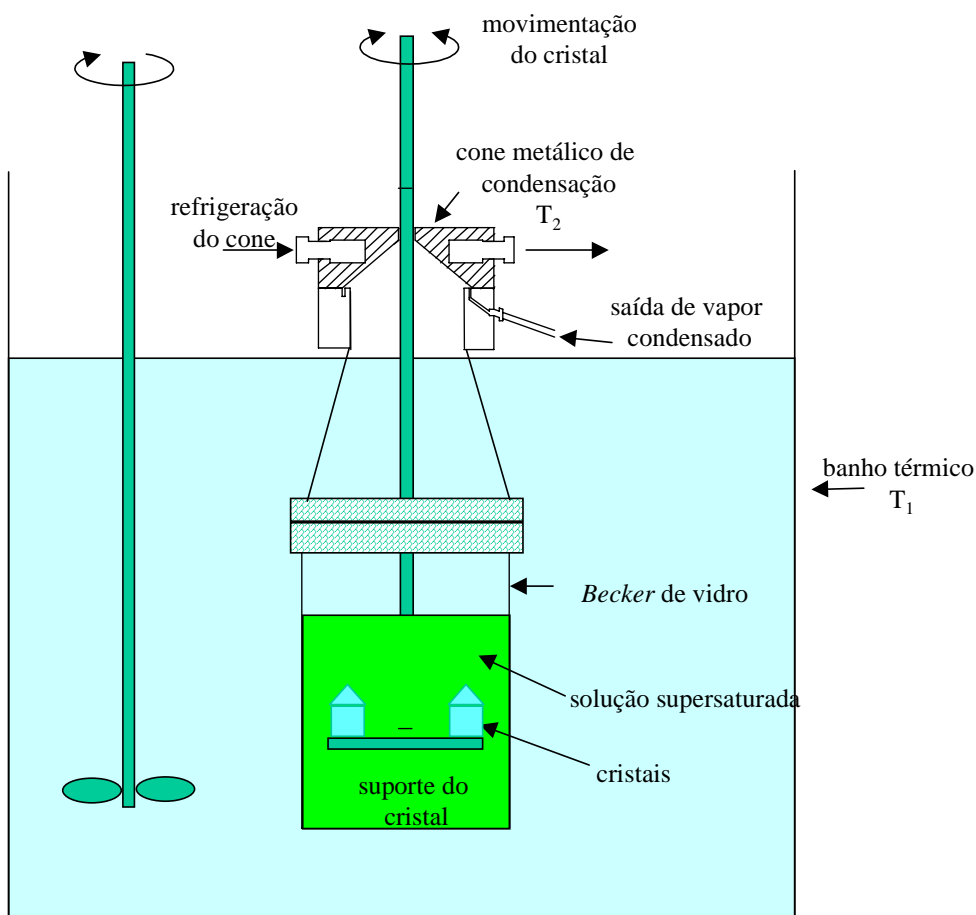


Figura II-1: Representação esquemática da câmara de crescimento utilizada na técnica de evaporação controlada de solvente (TECS). Temos a solução supersaturada de crescimento, os cristais, as haste giratórias, o cone de condensação, o fluxo de água para controle da temperatura do cone e a saída de água para a bureta.

O outro método que pode ser utilizado é a técnica de abaixamento lento da temperatura (fig. II-2). Nesta técnica utilizamos basicamente o mesmo aparato

experimental da TECS. Como a supersaturação é atingida pelo abaixamento de temperatura, não deve haver evaporação do solvente. Para evitar a evaporação de solvente, uma camada de n-hexano (± 2 cm) é depositada sobre a solução saturada dentro do *becker*. Como o n-hexano é mais leve e não se mistura à água, fica flutuando sobre a solução, selando-a hermeticamente. Nesta técnica o parâmetro mais importante que determina o crescimento do cristal é a taxa de abaixamento de temperatura. A menor velocidade de abaixamento do sistema é de $\pm 0,01$ °C/hora.

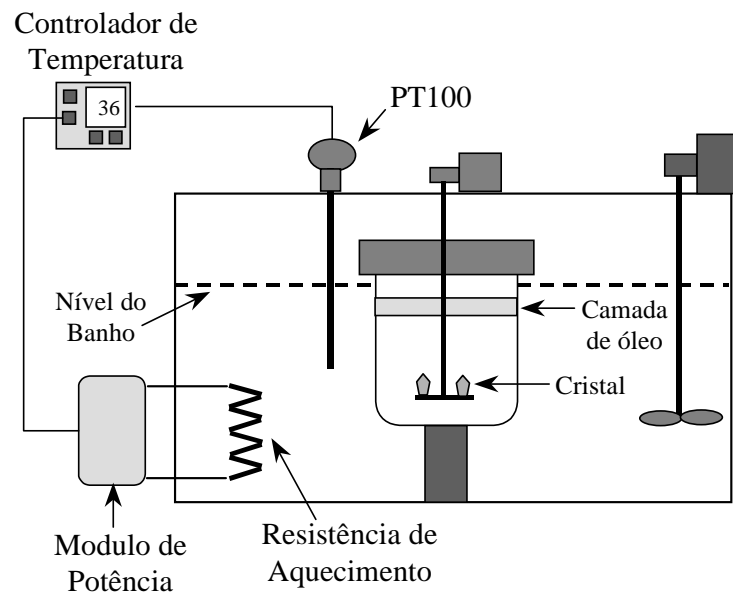


Figura II-2: Representação esquemática da câmara de crescimento utilizada na técnica de abaixamento lento da temperatura (TALT). Temos a solução supersaturada de crescimento, os cristais, as haste giratórias, a camada de óleo e o módulo controlador da temperatura.

Muitas vezes quando não há a necessidade de cristais volumosos a simples obtenção de sementes por nucleação espontânea é suficiente. Uma grande parte de nossas medidas foram feitas com sementes “grandes” dos cristais.

Capítulo III

III - Propriedades ópticas lineares

III-1 Introdução

O estudo da natureza da luz e sua interação com a matéria abrangem vários séculos e envolve uma vasta gama de conhecimentos que são difíceis de serem resumidos e esmiuçados. Max Born & Emil Wolf [15] fazem um amplo retrospecto histórico a respeito desse assunto. Nós nos limitaremos a destacar a contribuição de James Clerk Maxwell, (1831-1879) que teve a capacidade de compilar o vasto conhecimento empírico acumulado até sua época e criar as bases matemáticas da teoria ondulatória do campo eletromagnético da luz. Mais recentemente Albert Einstein (1879-1955), baseado na teoria de Max Plank (1858-1947), estabeleceu a teoria corpuscular da luz, ou seja, o conceito quântico de fóton. Esses dois conceitos estabelecem o que atualmente conhecemos como natureza dual da luz. Processos envolvendo propagação da luz e certos tipos de interação radiação-matéria podem ser mais facilmente entendidos pela formalismo ondulatório de Maxwell. Fenômenos de interação radiação-matéria envolvendo emissão e absorção de energia é mais facilmente explicados pela teoria quântica da luz.

Antes da apresentação dos resultados experimentais das medidas de propriedades ópticas lineares dos cristais orgânicos, faremos algumas considerações a respeito de conceitos básicos envolvidos [15-18]. Estas considerações iniciais visam estabelecer a familiarização das notações e procedimentos utilizados neste texto.

III-2 Conceitos básicos

III-2-1 Equação de onda num meio transparente

As equações de Maxwell, dadas por:

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad \text{ou} \quad \nabla \cdot \vec{D} = \rho \quad (\text{Lei de Gauss}) \quad (\text{III-1})$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (\text{Lei da inexistência de monopolo magnético}) \quad (\text{III-2})$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (\text{Lei de Faraday}) \quad (\text{III-3})$$

$$\nabla \times \vec{B} = \mu\epsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \mu\vec{J} \quad \text{ou} \quad \nabla \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{J} \quad (\text{Lei de Ampère-Maxwell}) \quad (\text{III-4})$$

juntamente com as equações constitutivas, que descrevem o efeito do campo eletromagnético no meio material:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon \vec{E} \quad (\text{III-5})$$

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \vec{M} \quad (\text{III-6})$$

determinam o campo vetorial da luz propagando-se na matéria.

Nestas equações ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo ($\epsilon_0=8,8542 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Nm}^2$), μ_0 a permeabilidade magnética no vácuo ($\mu_0=4\pi \times 10^{-7} \text{ Ns}^2/\text{C}^2$), \mathbf{P} a polarização elétrica e \mathbf{M} a magnetização, que representam a reação do meio à radiação eletromagnética incidente. Os vetores \mathbf{D} e \mathbf{B} , denominados de deslocamento elétrico e indução magnética descrevem o efeito do campo elétrico sobre a matéria.

A eq. III-5 pode ser escrita como:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_0} - 1 \right) \vec{E} = \tilde{\chi} \epsilon_0 \vec{E} \quad (\text{III-7})$$

em que:

$$\tilde{\chi} = \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_0} - 1 \right) \quad (\text{III-8})$$

é a susceptibilidade elétrica, que no estudo óptico de materiais é o parâmetro mais importante. No caso de materiais isotrópicos $\tilde{\chi}$ tem o mesmo valor para qualquer direção de campo eletromagnético aplicado. Para meios anisotrópicos, como é o caso de muitos cristais, a magnitude da polarização varia com a direção do campo aplicado.

No caso de materiais não-condutores (materiais transparentes), eletricamente neutros (materiais isolantes ou dielétricos) e magneticamente neutros a solução geral de onda para o campo elétrico é:

$$\nabla_x(\nabla_x \vec{E}) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} \quad (\text{III-9})$$

na qual o segundo membro tem importância fundamental para a explicação de vários fenômenos ópticos como a dispersão, absorção, refração, etc.

III-2-2 Índice de refração num meio isotrópico

O índice de refração de um meio é definido como sendo a razão entre a velocidade de propagação da radiação eletromagnética no vácuo e no meio. A velocidade da luz é $c=1/(\mu_0\epsilon_0)^{1/2}$ e assim temos:

$$n = \frac{c}{v} = \frac{\sqrt{\mu\epsilon}}{\sqrt{\mu_0\epsilon_0}} = \sqrt{KK_m} \quad (\text{III-10})$$

onde $K=\epsilon/\epsilon_0$ é a permissividade relativa, ou constante dielétrica, e $K_m=\mu/\mu_0$ é a permeabilidade relativa, ambas adimensionais. Para um meio não-magnético, como os que estudamos neste trabalho, $K_m=1$, ou seja,

$$n = \sqrt{K} \quad (\text{III-11})$$

O índice de refração não é uma constante no meio, mas depende da frequência da onda eletromagnética. A variação do índice de refração com a frequência constitui o processo de dispersão. O tratamento da dispersão pode ser feito a partir de um modelo simplificado do tipo massa-mola amortecido ou modelo de Lorentz. Nesse modelo a solução para a polarização total no meio é:

$$\vec{P} = N\vec{p} = Ne\vec{r} = \frac{e^2}{m} \frac{N\vec{E}}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\omega b} \quad (\text{III-12})$$

que quando comparado à eq. III-7 fornece χ , que terá uma parte real e outra imaginária. Na eq. III-12 N é o número de átomos por unidade de volume, e é a carga, m é a massa e ω_0 é a frequência de ressonância do elétron, e b é a constante de amortecimento. O conhecimento de χ permite determinar o índice de refração dado por:

$$\eta = n + i\kappa \quad (\text{III-13})$$

em que n é o índice de refração normal e κ é o coeficiente de extinção que é responsável pela absorção do material. Como é usual, podemos escrever:

$$\eta^2 = (n + i\kappa)^2 = 1 + \frac{Ne^2}{m\epsilon_0} \left(\frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega b} \right), \quad (\text{III-14})$$

que pode ser separado na parte real e imaginária de acordo com:

$$\text{Parte real} \quad n^2 - \kappa^2 = 1 + \frac{Ne^2}{m\epsilon_0} \left(\frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + b^2\omega^2} \right), \quad (\text{III-15})$$

$$\text{Parte Imaginária} \quad 2n\kappa = \frac{Ne^2}{m\epsilon_0} \left(\frac{b\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + b^2\omega^2} \right), \quad (\text{III-16})$$

de onde os parâmetros ópticos n (índice de refração) e κ (absorção) podem ser calculados.

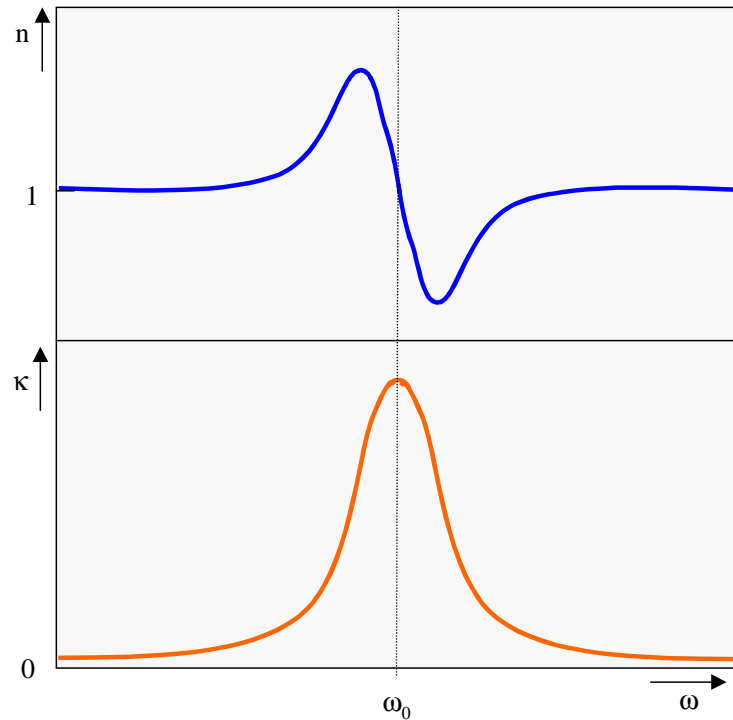


Figura III-1: Gráfico do índice de refração e do coeficiente de extinção ao redor de uma linha de ressonância ω_0 em função da frequência.

O índice de refração é maior que 1 para frequências baixas e aumenta gradativamente conforme a frequência aproxima-se de ω_0 . Este é o caso de dispersão normal que ocorre em meios transparentes na região do espectro visível, nos quais as frequências de ressonância principais estão no ultravioleta. Próximo da frequência de ressonância a dispersão se torna “anômala”, ou seja, o índice de refração decresce com o aumento da frequência. Para $\omega > \omega_0$ o índice de refração é menor que a unidade e se aproxima de 1 com o aumento da frequência. O índice de refração menor que um não significa que a velocidade da luz c foi violada, mas apenas que no estado estacionário a velocidade de fase que superou a velocidade c da luz.

Na discussão acima consideramos o caso em que todos os elétrons do material tinham a mesma frequência de ressonância. Mas em casos reais os materiais possuem frações de elétrons com forças de ligação diferentes, ocasionando frequências de ressonância diferentes. A fórmula complexa de índice de refração será da forma:

$$\eta^2 = 1 + \frac{Ne^2}{m\epsilon_0} \sum_j \left(\frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - ib_j\omega} \right), \quad (\text{III-17})$$

na qual j indica a contribuição de todos os elétrons com uma determinada frequência de ressonância. A força de oscilador é indicada por f_j e a constante de amortecimento por b_j .

Em muitos materiais transparentes podemos desprezar o amortecimento da luz para o cálculo do índice de refração real, ou seja:

$$n^2 \cong 1 + \frac{Ne^2}{m\epsilon_0} \sum_j \left(\frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2} \right). \quad (\text{III-18})$$

A aproximação acima, quando expressa em termos de comprimento de onda é conhecida como fórmula de Sellmeier [17, 18], dada por:

$$n^2 - 1 = a + \sum_k \left(\frac{b_k}{\lambda^2 - \lambda_k^2} \right), \quad (\text{III-19})$$

em que a , b e λ_k são constantes empíricas a serem determinadas. O índice k indica as ressonâncias que influenciam o índice de refração.

III-2-3 Índice de refração num meio anisotrópico

Dependendo da característica estrutural, um cristal pode ter propriedades ópticas e elétricas anisotrópicas. Isso significa que a polarização produzida num cristal devido a um campo externo depende da direção do campo aplicado com relação às direções da rede cristalina. Como consequência, a velocidade da luz nesses materiais depende da sua polarização e direção de propagação. A dependência de \mathbf{P} com relação ao campo elétrico num material anisotrópico pode ser expressa como:

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \epsilon_0 \begin{bmatrix} \chi_{11} & \chi_{12} & \chi_{13} \\ \chi_{21} & \chi_{22} & \chi_{23} \\ \chi_{31} & \chi_{32} & \chi_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (\text{III-20})$$

Devido à simetria cristalina, sempre existe um sistema de coordenadas, o do eixos principais, onde χ assume uma forma diagonal:

$$\tilde{\chi} = \begin{bmatrix} \chi_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{33} \end{bmatrix} \quad (\text{III-21})$$

Resolvendo a equação de ondas derivada das relações de Maxwell, temos três equações que regem a propagação da luz no meio anisotrópico:

$$\begin{aligned} \left(-k_y^2 - k_z^2 + \frac{\omega^2}{c^2}\right)E_x + k_x k_y E_y + k_x k_z E_z &= -\frac{\omega^2}{c^2} \chi_{11} E_x \\ k_y k_x E_x + \left(-k_x^2 - k_z^2 + \frac{\omega^2}{c^2}\right)E_y + k_y k_z E_z &= -\frac{\omega^2}{c^2} \chi_{22} E_y \\ k_z k_x E_x + k_z k_y E_y + \left(-k_x^2 - k_y^2 + \frac{\omega^2}{c^2}\right)E_z &= -\frac{\omega^2}{c^2} \chi_{33} E_z \end{aligned} \quad (\text{III-22})$$

Essas relações têm como consequência mais importante que, para cada direção de propagação \mathbf{k} , há duas magnitudes possíveis para k e conseqüentemente duas velocidades de propagação da luz. Podemos então definir três índices de refração possíveis:

$$n_1 = \sqrt{1 + \chi_{11}} = \sqrt{K_{11}} \quad (\text{III-23})$$

$$n_2 = \sqrt{1 + \chi_{22}} = \sqrt{K_{22}} \quad (\text{III-24})$$

$$n_3 = \sqrt{1 + \chi_{33}} = \sqrt{K_{33}} \quad (\text{III-25})$$

Experimentalmente, dependendo do valor de n , os subíndices (1, 2,3) passam a ser chamados de (x , y , z) nos cristais biaxiais ou no caso de cristais uniaxiais de (e , o , o), de extraordinário e ordinário, respectivamente, com será visto adiante. De acordo com a simetria cristalina temos diferentes tensores χ que determinam os seus índices de refração, como pode ser visto na Tabela III-1.

Tabela III-1: Classificação dos cristais de acordo com os tensores χ

Simetria Óptica	Simetria do Cristal	Grupo Pontual	Tensor Dielétrico
-----------------	---------------------	---------------	-------------------

Isotrópico	Cúbico	$\underline{4}3m$; 432; $m\bar{3}$; 23; $m\bar{3}m$.	$\vec{\chi} = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{bmatrix}$ $\chi_{11}=\chi_{22}=\chi_{33}=a \text{ e } n=(1+a)^{1/2}$
Uniaxial	Tetragonal	4; $\underline{4}$; 4/m; 422; 4mm; $\underline{4}2m$; 4/mmm.	$\vec{\chi} = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix}$ $\chi_{11}=\chi_{22}=a, \chi_{33}=b$ $n_o=(1+a)^{1/2}$ $n_e=(1+b)^{1/2}$
	Hexagonal	6; $\underline{6}$; 6/m; 622; 6mm; $\underline{6}m2$; 6/mmm.	
	Trigonal	3; $\underline{3}$; 32; 3m; $\underline{3}m$.	
Biaxial	Triclínico	1; $\underline{1}$.	
	Monoclínico	2; m; 2/m.	$\vec{\chi} = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{bmatrix}$ $\chi_{11}=a, \chi_{22}=b, \chi_{33}=c$ $n_1=(1+a)^{1/2}$ $n_2=(1+b)^{1/2}$ $n_3=(1+c)^{1/2}$
	Ortorrômbo	222 2mm mmm.	

Os cristais orgânicos que trabalhamos pertencem a classes de cristais biaxiais do sistema cristalino ortorrômbo 222 (l-alanina e l-treonina) e do sistema monoclínico 2 (l-lisina).

III-2-4 Indicatriz do cristal

A indicatriz é uma figura na forma de um elipsóide, cujos semi-eixos representam as magnitudes dos índices de refração do cristal para a onda que vibra paralela a essa direção. A indicatriz de um cristal isotrópico consiste numa esfera cujo raio é o índice de refração n . Um cristal uniaxial tem como indicatriz uma elipse simétrica e um cristal biaxial uma elipse “deformada”. Na fig. III-2 temos a indicatriz de um cristal uniaxial. O eixo óptico é definido como sendo o vetor normal ao plano que contém a seção circular da elipse e passa pelo seu centro. A secção circular tem como raio o índice de refração para as ondas ordinárias, sendo designado por n_o . Para a onda que vibra na direção do eixo óptico temos o índice de refração extraordinário n_e e para uma direção qualquer, o índice de refração está entre n_o e n_e e são chamados de n_e' . Um cristal uniaxial é dito positivo quando $n_e > n_o$ e negativos quando $n_e < n_o$.

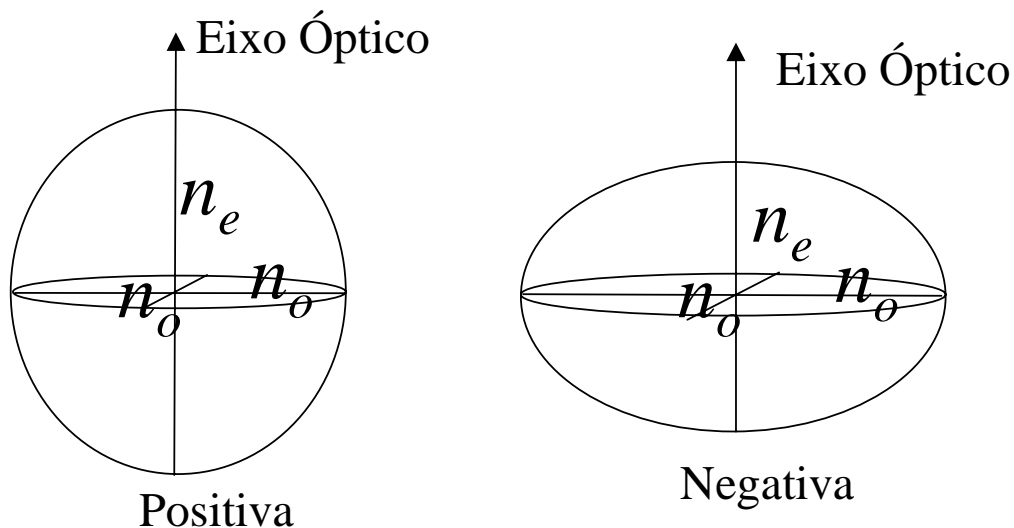


Figura III-2: Indicatriz uniaxial positiva e negativa.

No caso de um cristal biaxial designam-se n_x , n_y e n_z os três índices de refração principais; n_x é o índice mínimo, n_y é o intermediário e n_z é o máximo ($n_x < n_y < n_z$). Temos

cristais biaxiais positivos quando o valor de n_y se aproxima do valor de n_x , e negativos quando n_y se aproxima de n_z . A diferença numérica entre o índice de refração maior e o menor (n_z-n_x) é a birrefringência e as diferenças numéricas entre outros quaisquer índices de refração (n_z-n_y) e (n_y-n_x) são as birrefringências parciais.

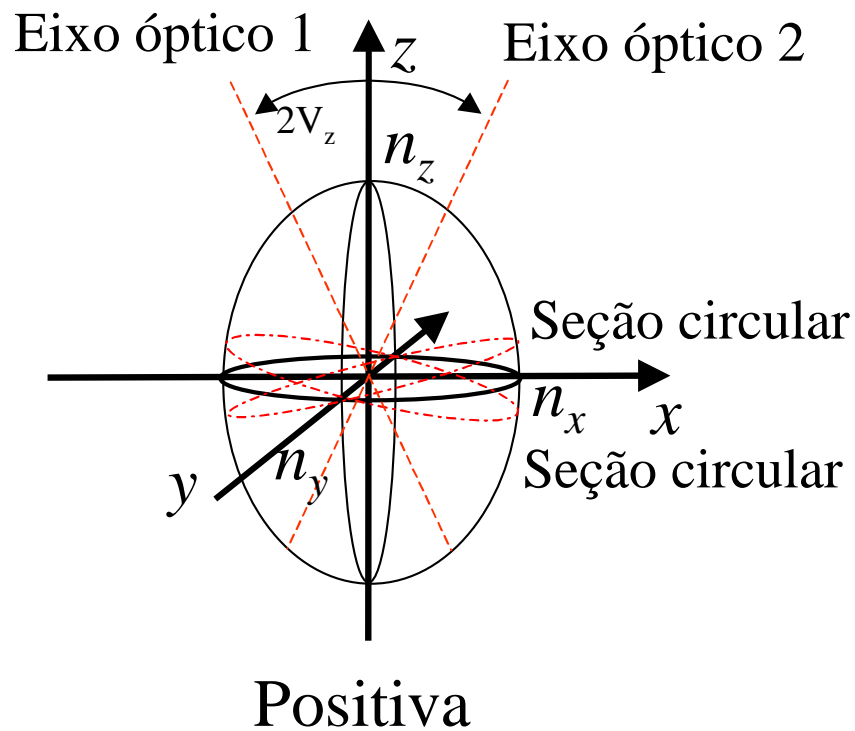


Figura III-3: Indicatriz de um cristal biaxial positivo onde temos os eixos ópticos, as seções circulares e a abertura $2V_z$ entre os eixos ópticos.

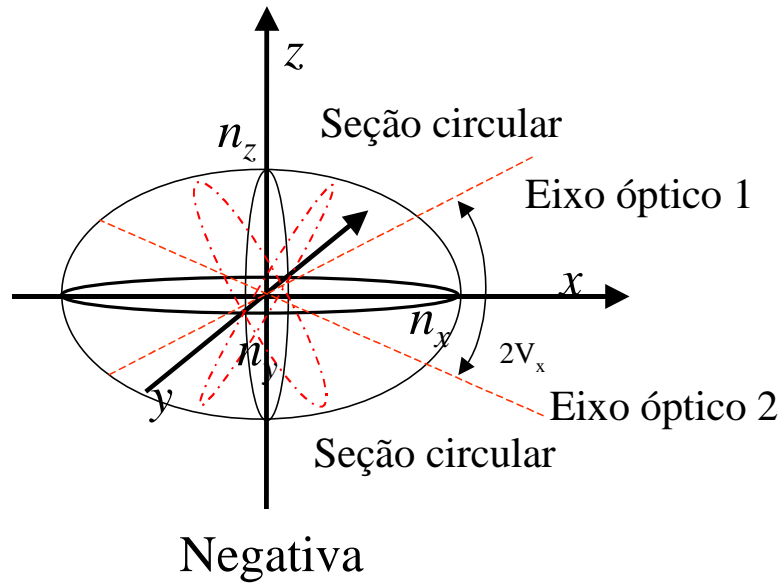


Figura III-4: Indicatriz de um cristal biaxial negativo onde temos os eixos ópticos, as seções circulares e a abertura $2V_x$ entre os eixos ópticos.

Para cada comprimento de onda existe uma indicatriz característica. As equações para as indicatrizes uniaxial e biaxial são, respectivamente [16]:

$$\frac{x^2 + z^2}{(n_o(\lambda))^2} + \frac{y^2}{(n_e(\lambda))^2} = 1 \quad (\text{III-26})$$

$$\frac{x^2}{(n_x(\lambda))^2} + \frac{y^2}{(n_y(\lambda))^2} + \frac{z^2}{(n_z(\lambda))^2} = 1 \quad (\text{III-27})$$

Como vimos na fig. III-2, no eixo óptico do cristal uniaxial a luz se propaga como se estivesse num meio isotrópico, ou seja, o índice de refração independe da polarização do campo elétrico. No caso de um cristal biaxial haverá dois eixos ópticos situados no plano xz (plano óptico) e duas seções circulares perpendiculares a cada um dos eixos ópticos. A menor abertura angular entre os dois eixos ópticos, como pode ser visto na fig. III-3 e III-4 é denominado de ângulo óptico $2V$. Esse ângulo de abertura pode ser tanto com relação à x (V_x) quanto à z (V_z).

O ângulo $2V_z$ para um determinado comprimento de onda pode ser calculado a partir dos índices de refração pela equação [2,16]:

$$\cos 2V_x(\lambda) = -\cos 2V_z(\lambda) = -1 + 2 \frac{((n_x(\lambda)/n_y(\lambda))^2 - 1)}{((n_x(\lambda)/n_z(\lambda))^2 - 1)} \quad (\text{III-28})$$

O ângulo $2V$ é utilizado como parâmetro para classificação um cristal biaxial positivo ou negativo. Se $2V_z > 90^\circ$ (ou $2V_x < 90^\circ$) o cristal é biaxial negativo, ou caso contrário, é positivo.

III-2-5 Superfície de velocidade de raios

Neste ponto devemos fazer uma observação importante. Para que a o sistema de equações (III-22) tenha solução não-trivial, seu determinante deve ser igual à zero. O determinante nulo fornece as equações de uma superfície tridimensional de duas camadas de velocidades dos vetores de onda \mathbf{k} 's [18]:

$$\begin{vmatrix} (n_1\omega/c)^2 - k_y^2 - k_z^2 & k_x k_y & k_x k_z \\ k_y k_x & (n_2\omega/c)^2 - k_x^2 - k_z^2 & k_y k_z \\ k_z k_x & k_z k_y & (n_3\omega/c)^2 - k_x^2 - k_y^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{III-29})$$

Por outro lado o vetor de onda \mathbf{k} está relacionado com velocidade de fase v ($k = \omega/v$) de maneira vetorial:

$$\vec{k} = \vec{v} \frac{\omega}{v^2} \quad (\text{III-30})$$

e ao ser substituído na superfície de vetores \mathbf{k} define uma outra superfície tridimensional de duas camadas de velocidades de fase (recíproco de \mathbf{k}).

$$\begin{vmatrix} (n_1 v^2/c)^2 - v_y^2 - v_z^2 & v_x v_y & v_x v_z \\ v_y v_x & (n_2 v^2/c)^2 - v_x^2 - v_z^2 & v_y v_z \\ v_z v_x & v_z v_y & (n_3 v^2/c)^2 - v_x^2 - v_y^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{III-31})$$

Por sua vez, a superfície de velocidade que nos interessa na determinação das direções de casamento de fase é a superfície tridimensional de duas camadas de velocidades de raios ou superfície de propagação de energia. A propagação de energia não ocorre na mesma direção que o vetor \mathbf{k} , devido à anisotropia de alguns meios. O vetor de Poynting determina a propagação de energia ($\mathbf{S}=\mathbf{E}\times\mathbf{H}$). A superfície de velocidade de raio pode ser obtida a partir da equação de onda e da relação do vetor deslocamento \mathbf{D} , que é perpendicular a \mathbf{k} . As equações que definem essa superfície podem ser calculadas pelo determinante nulo de:

$$\begin{vmatrix} (c/n_1)^2 - u_y^2 - u_z^2 & u_x u_y & u_x u_z \\ u_y u_x & (c/n_2)^2 - u_x^2 - u_z^2 & u_y u_z \\ u_z u_x & u_z u_y & (c/n_3)^2 - u_x^2 - u_y^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{III-32})$$

em que u é a velocidade de propagação da energia ($u=v/\cos\theta$). As superfícies de velocidade de raios estão relacionadas matematicamente e geometricamente com a indicatriz. A energia da luz seguindo uma determinada trajetória consiste de dois feixes de onda, um vibrando perpendicular ao outro, cada um com uma velocidade, dando origem às duas camadas.

A partir do conhecimento da indicatriz do cristal é possível determinar as superfícies de velocidades de raios. Essa superfície permite a visualização das velocidades de propagação da energia da luz em um cristal ao longo dos raios, em todas as direções. Como a velocidade de raio é proporcional ao inverso do índice de refração (c/n), nos limitamos a representar a superfície como sendo proporcional a $(1/n)$. Num cristal uniaxial

temos raios ordinários, ao longo dos quais se transmitem as ondas ordinárias, e os raios extraordinários, que são os percursos seguidos pelas ondas extraordinárias. A superfície de velocidade em três dimensões constitui-se de uma superfície esférica, para os raios ordinários e uma superfície elíptica, para os raios extraordinários. Para o caso de cristais biaxiais as superfícies são mais complicadas, como mostra a fig. III-5.

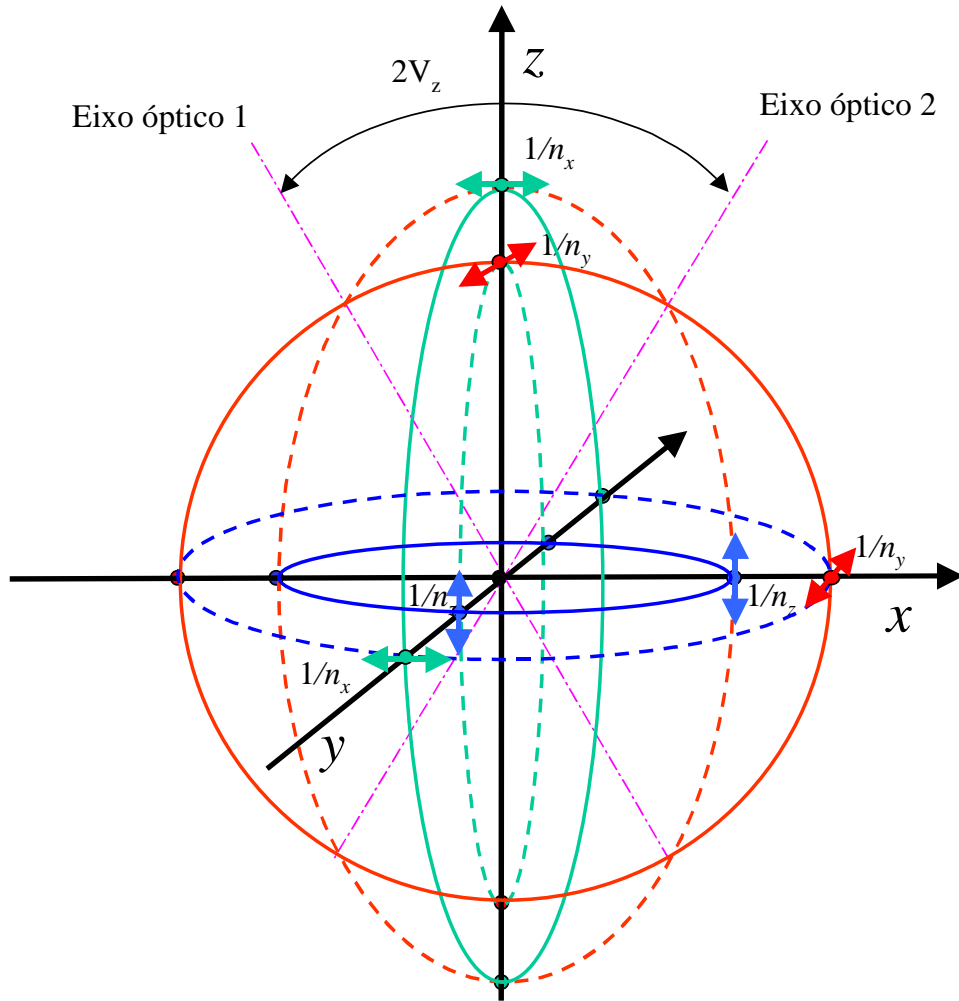


Figura III-5: Corte nos planos xy , xz e yz da superfície de velocidade de raios geral de um determinado cristal biaxial. As setas menores indicam as direções de polarização da luz do feixe com velocidade proporcional a $1/n$.

Para facilitar a visualização podemos considerar apenas um octante dessa superfície de velocidade de raios.

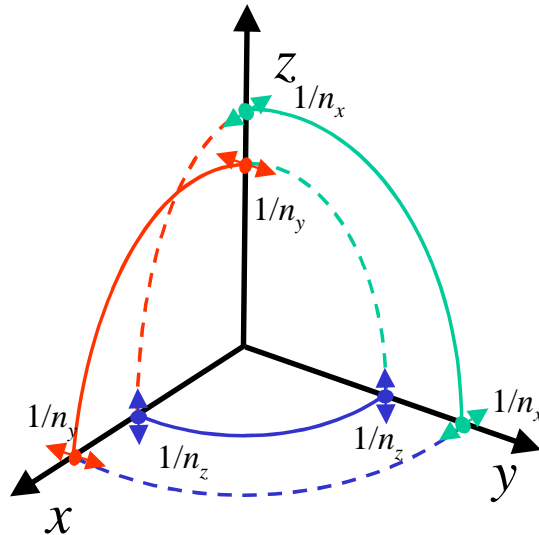


Figura III-6: Um octante da superfície de velocidade de raios para um determinado cristal biaxial.

A visualização da superfície de velocidade de raios também pode ser feita nas projeções nos planos principais (xz , ou plano óptico), (yz) e (xy).

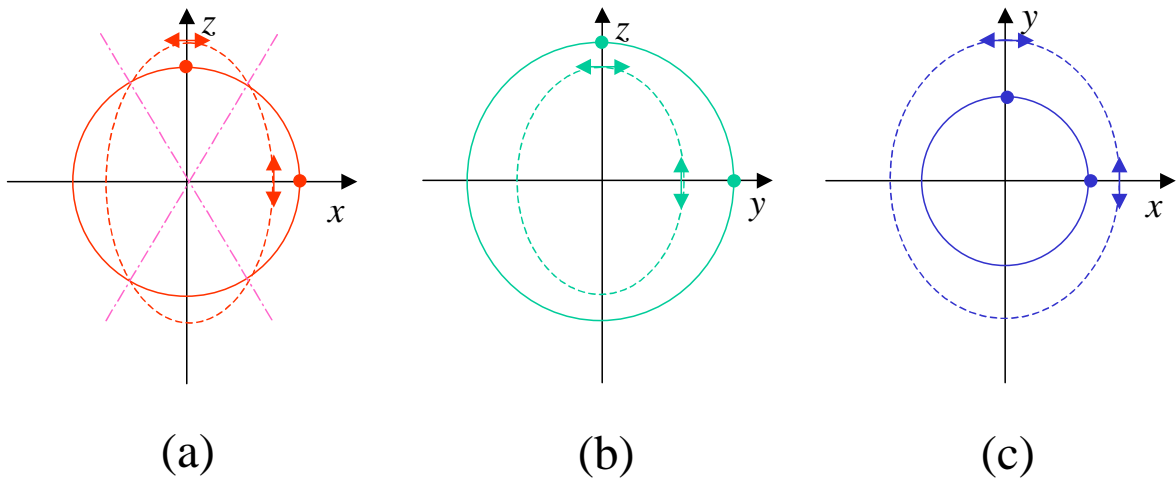


Figura III-7: Corte nos planos de simetria das superfícies de velocidade de raio para um cristal biaxial da fig. III-5, (a) xz , (b) zy e (c) xy .

A superfície de velocidade de raios, como veremos adiante, permite a determinação das possíveis direções de casamento de fase para geração de harmônicos (GSH, por exemplo). Para a determinação exata das direções de casamento de fase, há a necessidade do conhecimento, o mais preciso possível, dos índices de refração nos eixos do cristal como função do comprimento de onda.

III-3 Procedimentos experimentais

III-3-1 Introdução

Passaremos a descrever as técnicas utilizadas na preparação e na caracterização dos cristais orgânicos. Algumas das caracterizações são feitas em aparelhos comerciais e por técnicas bem conhecidas, portanto não entraremos em detalhes nesses assuntos. Limitar-nos-emos a detalhar apenas as técnicas que não são usuais em caracterização de materiais. Apresentamos aqui as principais técnicas e métodos utilizados para preparação e caracterização das propriedades ópticas lineares dos cristais orgânicos de l-alanina, l-treonina e l-lisina.

III-3-2 Corte e polimento dos cristais

Para um determinado tipo de caracterização ou aplicação é necessário que o cristal seja cortado em uma determinada direção específica. Por exemplo, para medida de índice de refração o cristal deve ser cortado num cubo orientado perpendicularmente aos eixos dielétricos principais e para a GSH deve-se cortar o cristal na direção em que se tenha o máximo de eficiência de conversão. O polimento se faz necessário para que não haja espalhamento de luz na interface ar-cristal. Cada tipo de cristal exige procedimentos diferentes de corte e polimento conforme suas características mecânicas e químicas. Nesta seção faremos um breve relato do procedimento utilizado na preparação dos cristais orgânicos utilizados.

Para os cristais orgânicos aqui caracterizados, devido a sua fragilidade, os cortes foram feitos com uma serra de fio diamantado e os desbastes foram feitos manualmente com lixas comerciais de diferentes granulações. A serra possui um goniômetro que permite fazer cortes orientados nos cristais. Os desbastes com lixas são necessários tanto para preparação das superfícies naturais do cristal quanto para dar acabamento aos cortes feitos pela serra. Antes de ir ao polimento propriamente dito, os cristais passam por uma série de desbastes com lixas até a granulação mais fina (lixa d'água 2000).

Os polimentos são feitos manualmente com base em procedimentos padrões usados em materiais frágeis e moles, como são os nossos cristais orgânicos. Para o polimento são usados bases planas de vidro ou de cera. Quando se faz o uso de base de vidro usamos pó de alumina de diferentes granulações. Entre a base de vidro e o cristal é necessário um

papel ou um pano como elemento retentor do abrasivo. No caso da bases de cera o abrasivo de polimento é o óxido de cromo que é colocado diretamente sobre a cera. Conforme a resistência química do cristal, os abrasivos podem ser dissolvidos em álcool etílico, etileno glicol ou óleo mineral. Após vários testes, obtivemos um melhor resultado no polimento da l-alanina, da l-treonina e da l-lisina na base de vidro com alumina como abrasivo e o álcool etílico PA como solvente. O polimento final pôde ser feito a seco na base de vidro com papel previamente impregnado com pó de alumina. A qualidade do polimento final é observada pela ausência de riscos, pela planicidade e pela transparência do cristal.

III-3-3. Medida do índice de refração

O índice de refração constitui uma das principais grandezas lineares a ser determinada em um material transparente. O índice de refração de uma substância depende do comprimento de onda da luz propagante (dispersão), da temperatura da substância (dn/dT), da direção de propagação da luz, etc. A relação de dispersão que utilizamos foi a expansão em segunda ordem de Sellmeier (eq. III-19). Ela possibilita um bom ajuste para o caso dos cristais orgânicos transparentes na região do visível. A equação utilizada tem a seguinte forma [5]:

$$n^2 = A + \frac{B}{(\lambda^2 + C)} + D\lambda^2 \quad (\text{III-33})$$

em que as constantes A , B , C e D são os parâmetros a serem ajustados e λ é o comprimento de onda.

Existem vários métodos para a determinação de índices de refração em materiais transparentes. Os principais são os métodos de imersão, os métodos que usam a reflexão total interna e os métodos de desvio de propagação de um raio de luz. O primeiro é muito usado em mineralogia, principalmente para materiais isotrópicos, mas não é muito adequado para materiais anisotrópicos e também não possui muita precisão na determinação da magnitude do índice de refração. O método de reflexão total também não tem grande precisão para determinação do índice de refração ao nível necessário para a determinação das propriedades de casamento de fase. O método de desvio da propagação apresenta alta precisão e permite o estudo de cristais anisotrópicos. As medidas dos índices de refração foram feitas através do método de desvio mínimo por um refratômetro comercial da Carl-Zeiss (refratômetro de Pulfrich PR2). Trata-se de um aparelho que pode medir índice de refração com cinco casas decimais de precisão. Para a realização das medidas, o refratômetro de Pulfrich exige cristais que tenham duas faces formando um ângulo exato de 90° (um prisma de ângulo reto). Ele mede o ângulo de desvio, γ , de uma determinada linha espectral de uma fonte luminosa, cujo comprimento de onda λ é bem conhecido. O ângulo γ pode ser obtido a partir de considerações geométricas de propagação da luz no prisma de vidro do refratômetro e no prisma do material a ser medido (fig. III-8). O ângulo de desvio está relacionado com os índices de refração por:

$$n(\lambda) = \sqrt{n_p^2(\lambda) - \cos^2 \gamma(\lambda)} \sqrt{n_p^2(\lambda) - \cos^2 \gamma(\lambda)} \quad (\text{III-34})$$

em que $n(\lambda)$ é o índice de refração do material a ser caracterizado e $n_p(\lambda)$ é o índice de refração do prisma de vidro do aparelho. Para obtenção precisa dos valores de índice de refração em comprimentos de onda além do permitido pelo aparelho comercial, ou seja, em outras linhas espectrais não fornecido pelo Pulfrich, optamos pela determinação de n_p

como função do comprimento de onda, utilizando uma amostra de BK7, cujo índice de refração é bem conhecido para qualquer comprimento de onda, como material de calibração.

Esse refratômetro permite também medir a variação do índice de refração com a temperatura. O prisma de medida possui um trocador de calor que permite a injeção de água com temperatura controlada. Variando-se simultaneamente a temperatura do prisma de medida e da amostra, ocorre a variação do ângulo de desvio γ , que representa a mudança do índice de refração. Conhecendo-se bem a variação do índice de refração do prisma de medida com a temperatura, pode-se determinar o coeficiente termo-óptico da amostra com a temperatura, ou seja, dn/dT , para um determinado comprimento de onda.

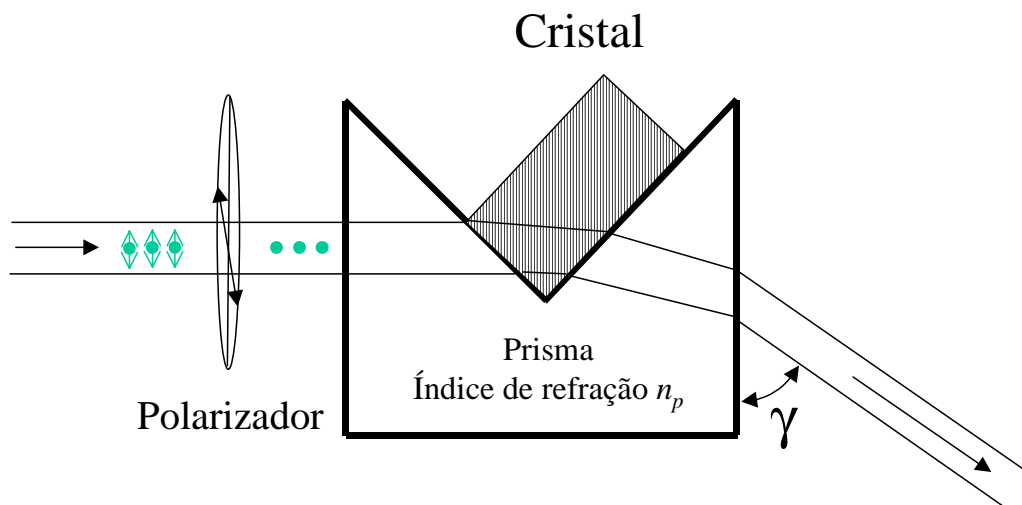


Figura III-8: Representação esquemática da medida do índice de refração pela técnica do desvio mínimo.

O conhecimento da variação do índice de refração com a temperatura é importante para o processo de GSH não crítico ajustado por temperatura. Esse tipo de dobramento de

frequência permite uma melhor eficiência de conversão em determinados cristais não-lineares.

III-3-4- Medidas da birrefringência

Devido à necessidade do conhecimento preciso dos índices de refração dos cristais para a determinação de suas propriedades não-lineares e devido ao número limitado de linhas espectrais disponíveis para medida de índice de refração na técnica de desvio mínimo, realizamos medidas de birrefringências máximas e parciais dos cristais por meio do espectro de transmitância modulada, para verificação da precisão dos índices de refrações medidos.

Como as medidas dos índices de refração no refratômetro de Pulfrich utilizam lâmpadas espectrais e linhas espectrais de lasers não sintonizáveis, temos um número limitado de comprimentos de onda disponíveis. Por outro lado, um espectrômetro cobre uma vasta região espectral, e pode ser utilizado para complementar as medidas pela determinação da diferença entre os índices de refração, num espectro de comprimento de onda bem amplo e contínuo. O comportamento de Δn (birrefringência) como função do comprimento de onda, pode fornecer informações adicionais do correto comportamento dos índices de refração.

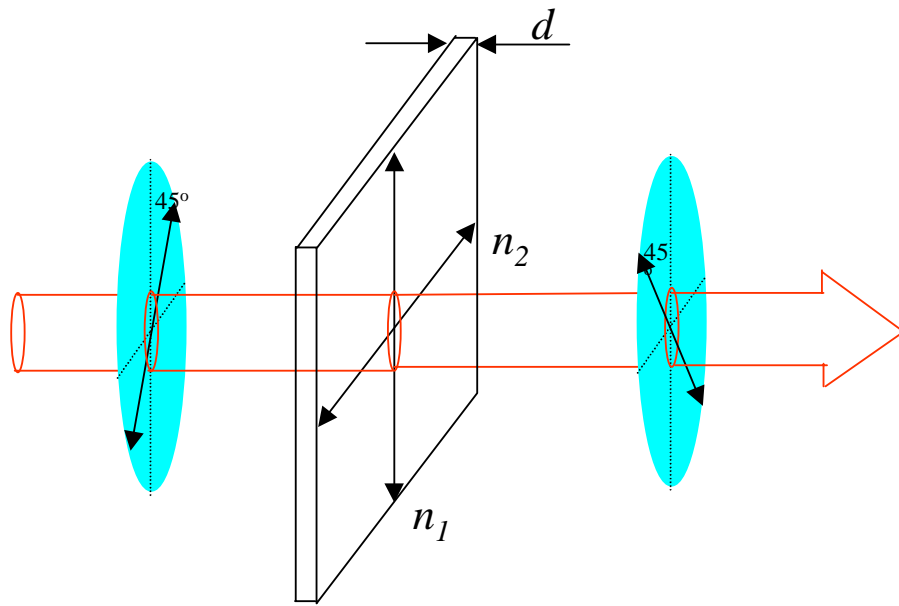
A anisotropia dos cristais pode ser utilizada para fazer o que chamamos de “lâminas de onda” ou “placa retardadoras”. Essas lâminas modificam a polarização de uma onda incidente pela mudança relativa da fase de duas ondas polarizadas ortogonalmente. A

birrefringência é utilizada para produzir a mudança de fase desejada entre dois feixes com polarizações ortogonais e co-propagantes, e conseqüentemente, um estado de polarização de saída que pode ser diferente do de entrada.

A lâmina birrefringente modifica a polarização da luz incidente por causa da velocidade diferente de propagação, determinada pelos dois índices de refração n_1 e n_2 . Se a placa tiver uma espessura de d , o retardo é expresso por [19]:

$$\delta = 2\pi g = \pm \frac{2\pi d(n_2 - n_1)}{\lambda}. \quad (\text{III-35})$$

Esta fase determina a polarização de saída após a luz se propagar pela lâmina. Para uma determinada espessura da lâmina e uma diferença de índice de refração Δn , a equação acima poderá fornecer $\delta=\pi/2$ (lâmina quarto de onda, $g=1/4$), $\delta=\pi$ (lâmina meia onda, $g=1/2$) ou qualquer outro valor, dependendo do comprimento de onda. Assim, é possível obter-se uma modulação do espectro de transmissão quando a lâmina de onda é colocada entre dois polarizadores, e ele será modulado com um período proporcional a d e à birrefringência. A separação entre dois máximos de transmissão será dado por uma mudança de fase de 2π . Haverá máxima eficiência de modulação da intensidade quando entramos com uma polarização a 45° com relação aos eixos ópticos com diferentes índices de refração, como mostra a fig. III-9. Conhecendo-se as posições dos picos sucessivos e da espessura d , podemos determinar precisamente os valores de Δn . O sinal modulado de transmissão tem uma forma senoidal de oscilação com relação ao comprimento de onda.



“lâmina de onda”

Figura III-9: Montagem esquemática para a medida de transmissão de luz pela lâmina de onda entre dois polarizadores cruzados. A amostra consiste num cristal anisotrópico qualquer com espessura d , e dois índices de refrações ortogonais diferentes, n_1 e n_2 .

Podemos, a partir da eq. (III-35), considerar dois tipos de aproximações para determinar a birrefringência. Na primeira, Δn não varia muito ao longo de um período de modulação, ou seja, Δn é constante entre dois picos sucessivos de modulação. Numa segunda aproximação supomos que isso não é mais verdade, e então, a partir do conhecimento de um Δn em um determinado comprimento de onda, podemos determinar sucessivamente os demais valores de Δn em outros comprimento de onda.

Na primeira aproximação teremos então:

$$\delta(\lambda_1) - \delta(\lambda_2) = 2\pi = \frac{2\pi d}{\lambda_1} \Delta n_1 - \frac{2\pi d}{\lambda_2} \Delta n_2 = 2\pi d \Delta n \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \right) = 2\pi d \Delta n \left(\frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_1 \lambda_2} \right) \quad (\text{III-36})$$

da qual obtemos:

$$\Delta n = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{d(\lambda_2 - \lambda_1)} \quad (\text{III-37})$$

Na segunda aproximação considerada teremos:

$$\delta(\lambda_1) - \delta(\lambda_2) = 2\pi = \frac{2\pi d}{\lambda_1} \Delta n_1 - \frac{2\pi d}{\lambda_2} \Delta n_2 = 2\pi d \left(\frac{\Delta n_1}{\lambda_1} - \frac{\Delta n_2}{\lambda_2} \right) \quad (\text{III-38})$$

e então:

$$\Delta n_2 = \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right) \Delta n_1 - \frac{\lambda_2}{d} \quad (\text{III-39})$$

Apesar da vantagem da primeira aproximação não precisar do conhecimento prévio de nenhum Δn , ela raramente resulta numa curva de dispersão verdadeira. A segunda aproximação é exata, mas exige o conhecimento de Δn em um determinado comprimento de onda.

III-3-5. Orientação do cristal por conosopia

A conosopia consiste numa técnica que permite observar as direções dos eixos ópticos de um cristal anisotrópico. A passagem de um cone de luz monocromática e polarizada dentro de um cristal anisotrópico permite a produção de figuras características do estado de rotação da polarização. Essas figuras estão relacionadas com a direção do eixo óptico e as direções de propagação da luz no cristal [16].

Com vimos na seção anterior, a natureza anisotrópica de um cristal permite que um feixe de luz com uma determinada polarização de entrada sofra mudanças de fase conforme

percorre o cristal. A luz na saída do cristal pode ter polarização linear, ou circular ou elíptica dependendo do caminho óptico e da birrefringência.

Com pode ser visto na fig. III-10, um cone de luz linearmente polarizada que atravessa uma placa de cristal anisotrópico tem variação angular que introduz diferentes percursos e, conseqüentemente, diferentes mudanças de fase, conforme o angulo de entrada. A colocação de um polarizador (analisador) no cone de luz de saída, “revela” uma figura do estado de rotação da polarização para as diferentes posições do cone de luz. Essa figura de rotação de polarização constituída de curvas isocromáticas de claros e escuros, auxilia na orientação óptica de um cristal, pois dependendo do caminho percorrido pela luz com relação aos eixos do cristal, as figuras produzidas são bem características.

As figuras de rotação de polarização num percurso paralelo ao eixo óptico são do tipo mostrados na fig. III-10, conforme o cristal é uniaxial ou biaxial. Num cristal uniaxial a observação da projeção característica da passagem da luz no eixo óptico determina o eixo z do cristal. Para um cristal biaxial a conosopia é utilizada para encontrar os dois eixos ópticos, e conseqüentemente, determinar a abertura $2V$, o plano xz e os eixos x , y e z [16].

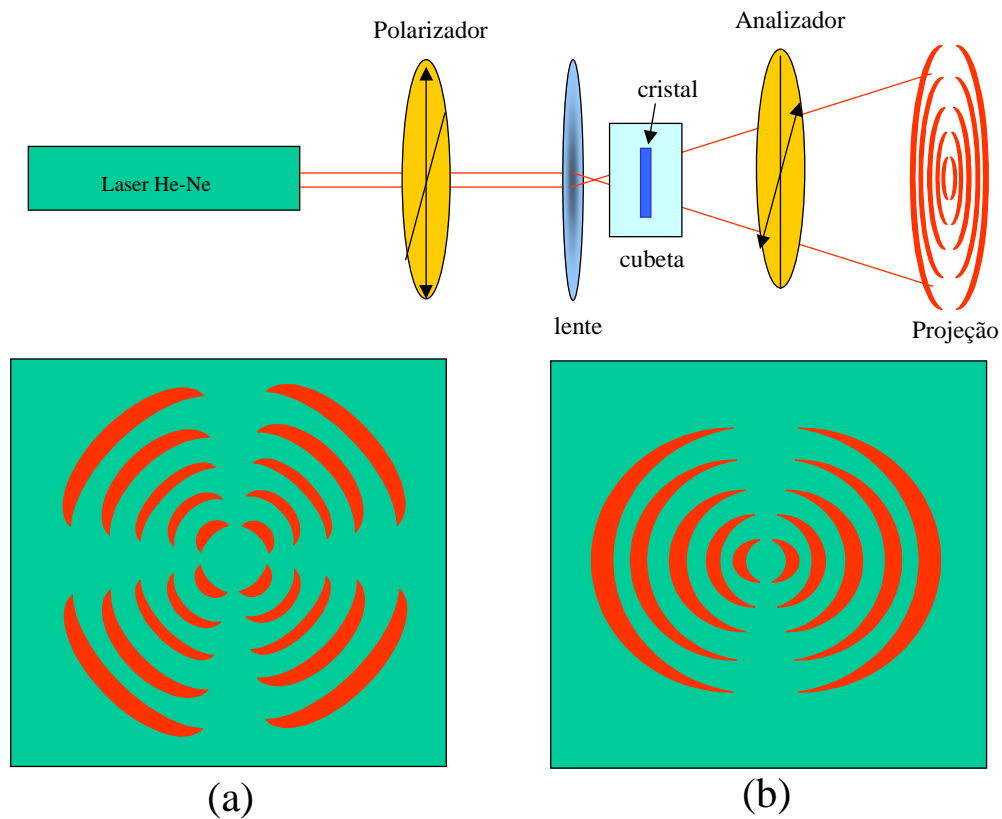


Figura III-10: Montagem para a conoscopia. O feixe de laser de He-Ne polarizado passa por uma lente (objetiva de microscópio), passa pelo cristal (normalmente dentro de uma cuba de vidro imerso num óleo casador de índice), passa pelo analisador (polarizador) e incide sobre um anteparo. Numa posição adequada do analisador, temos projetada uma figura característica que depende do alinhamento do cristal. Temos a projeção obtida quando o feixe de luz passa paralelo ao eixo óptico de um cristal uniaxial (a) e biaxial (b).

Para a orientação óptica de um cristal bruto desconhecido é usado um líquido casador de índices que permite a movimentação do mesmo sem o problema do desvio do cone de luz nas faces cristalinas.

Acoplamos o sistema de conoscopia a um sistema de desbaste dos cristais para se obter um melhor orientação e corte dos cristais. Um cristal anisotrópico previamente orientado manualmente poderia ser ter sua orientação refinada nesse sistema. A orientação é assegurada pela alta precisão (5 segundos de arco) e estabilidade do goniômetro. O

sistema foi utilizado principalmente para a produção de amostras orientadas para as medidas de birrefringência.

III-4 Resultados experimentais de propriedades ópticas lineares

III-4-1 Calibração da medida de birrefringência

Para demonstrarmos a eficiência do método proposto de medida de Δn realizamos inicialmente uma série de medidas em cristais anisotrópicos de quartzo, que é um cristal uniaxial bem conhecido. Os espectros de transmissão modulada de alta resolução foram obtidos num espectrômetro Cary-17 e num espectrômetro por transformada de Fourier Bomem DA-8, na região de transparência do cristal. A resolução típica usada foi de $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ ($\pm 0,3 \text{ nm}$). Utilizamos lâminas de quartzo com 0,50 mm e 0,62 mm de espessura, da qual obtivemos vários espectros de transmissão modulada. Determinamos todos os comprimentos de onda onde ocorrem os picos de transmitância do sinal modulado. A primeira tentativa foi com o uso da primeira aproximação para determinação da birrefringência e só depois usamos a segunda aproximação. Em teoria, a primeira aproximação deve fornecer o resultado correto para Δn caso este seja constante entre dois picos sucessivos do sinal modulado de transmissão. Um gráfico de Δn obtido com a primeira aproximação fornece a região do espectro onde Δn não varia. O valor de Δn nessa região pode ser usado como referência para a segunda aproximação.

Usando o Δn obtido na primeira aproximação, determinamos a birrefringência correta utilizando a segunda aproximação e então comparamos esse valor com o que é conhecido na literatura [20].

Casos mais complicados envolvem amostras que não tem uma região onde Δn é constante e a primeira aproximação não é mais válida. Para esses casos devemos conhecer um valor de Δn num determinado comprimento de onda.

Apresentamos a seguir um dos espectros de transmitância do quartzo e posteriormente o resultado de Δn para a primeira e segunda aproximação. As medidas das espessuras dos cristais foram feitas com um micrômetro e com um paquímetro digital. A precisão da medida da espessura é de $\pm 0,01\text{mm}$, o que não causa erro significativo na determinação de Δn .

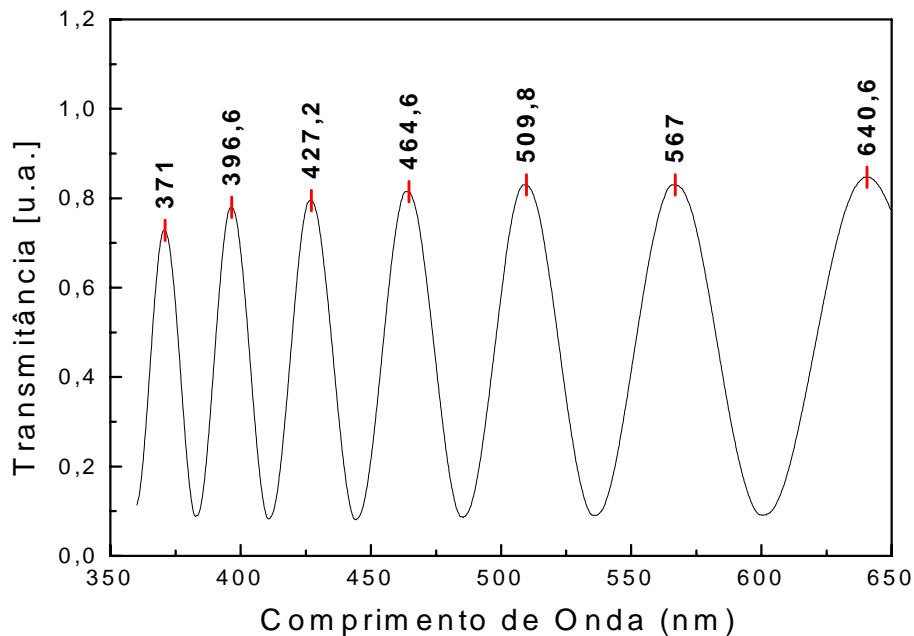


Figura III-11: Oscilação da transmitância típica obtida de uma amostra de quartzo com $d=0,50$ mm mostrando as posições dos picos de transmitância.

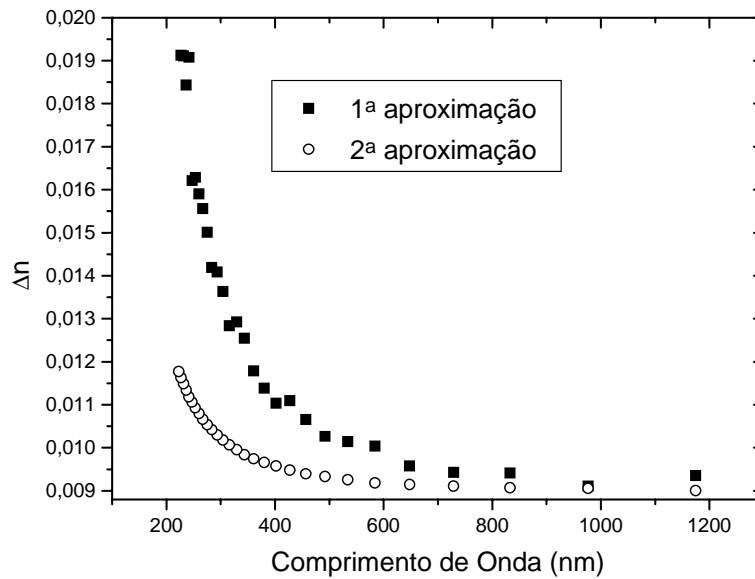


Figura III-12: Valores de Δn considerando a 1ª e 2ª aproximações. O valor de Δn utilizado para a 2ª aproximação foi de 0,009 em $\lambda=1174,6\text{nm}$. A espessura do quartzo utilizado de $d=0,62\text{ mm}$.

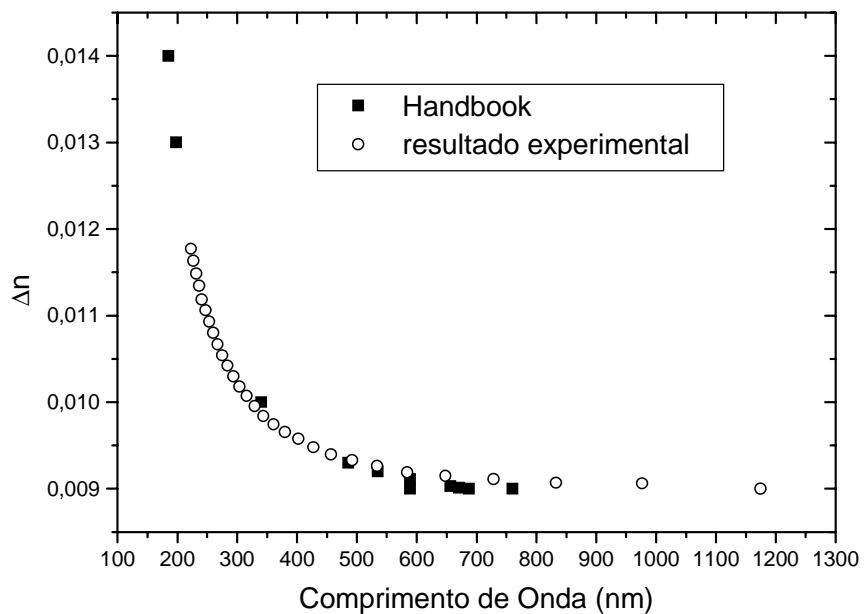


Figura III-13: Comparação dos valores de Δn obtidos experimentalmente do espectro transmissão modulada usando a 2ª aproximação e os valores encontrados em um *handbook* [20]. A espessura do quartzo utilizado de $d=0,62\text{mm}$.

Os resultados para o quartzo mostraram uma excelente concordância dos valores de Δn , mostrando que o procedimento proposto é bom para determinação de diferenças de índices de refração.

III-4-2. Resultados experimentais na l-alanina [9, 21, 22]

A l-alanina ($C_3H_7O_2N$) é um cristal ortorrômbico do grupo espacial $P2_12_12_1$ o que leva os eixos cristalográficos (abc) a estarem na mesma direção dos eixos principais do elipsóide de índice, também chamado de eixos dielétricos (xyz). Por sua vez, esses eixos são ortogonais entre si. Com orientação por raios-x e pela medida óptica de conosopia, determinamos a relação entre os eixos cristalográficos e dielétricos como sendo $a \rightarrow y$, $b \rightarrow x$ e $c \rightarrow z$. As dimensões da célula unitária são dadas por $a=6,032$ Å, $b=12,343$ Å e $c=5,784$ Å. O hábito e as direções do cristal podem ser vistos na fig. III-8, e uma figura conoscópica de um dos eixos ópticos pode ser visto na fig. III-9 [22].

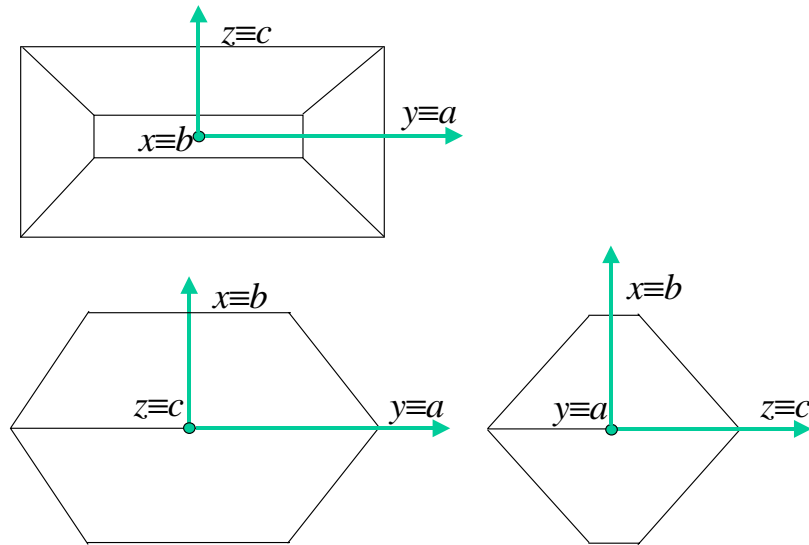


Figura III-14: Orientações dielétricas (xyz) e cristalográficas (abc) de um cristal de l-alanina com suas faces naturais típicas.

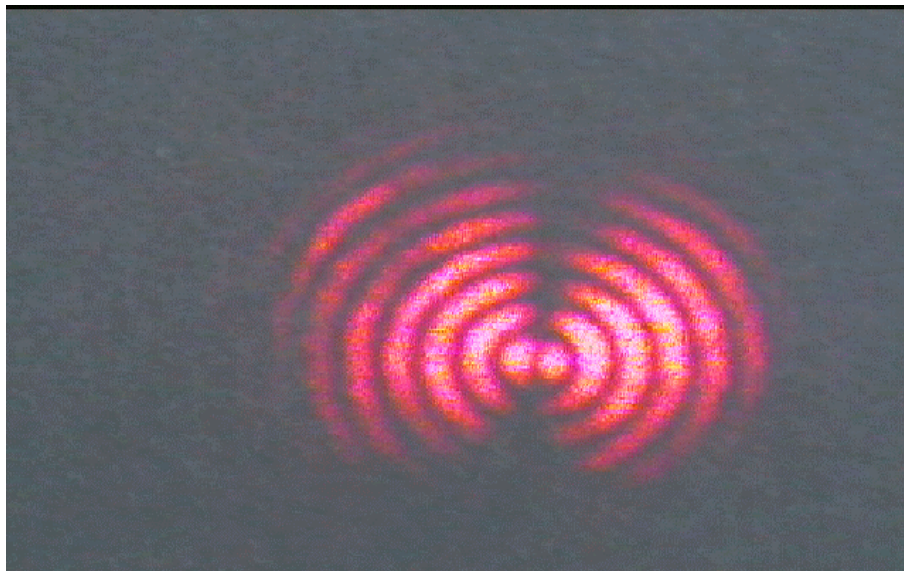


Figura III-15: Figura de um dos eixos ópticos da l-alanina, obtida por um conoscópio e luz monocromática (laser He-Ne, $\lambda=632,28$ nm).

Os espectros de absorção da l-alanina são mostrados na fig. III-16. Amostras finas (1,5 mm) foram devidamente orientadas e cortadas com relação aos eixos dielétricos principais. Foram cortadas e polidos 3 cristais com superfícies paralelas aos planos xy , xz e yz . Os espectros de absorbância indicam apenas uma pequena variação no espectro de

absorção para os diferentes eixos dielétricos. O intervalo de transparência deste composto é de 280 a 1600 nm. Todavia temos pequenas absorções em 1190 nm e em 1400 nm que são difíceis de serem vistas no espectro de transmissão de uma amostra fina. Esta região de transparência indica a viabilidade da GSH para o comprimento de onda fundamental do laser de Nd:YAG (1064 nm → 532 nm).

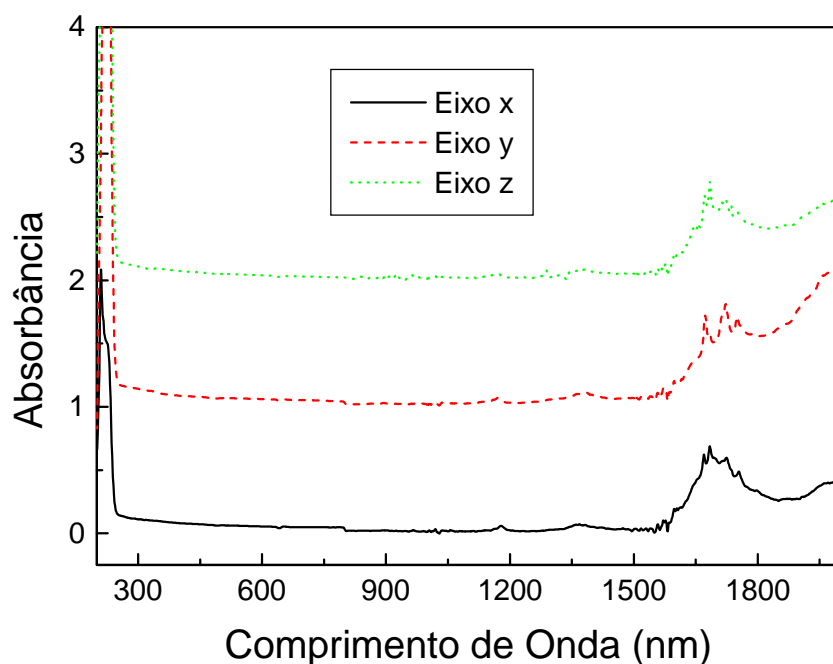


Figura III-16: Espectros de absorção de l-alanina nos eixos dielétricos principais. Os eixos y e z estão deslocados de 1 e 2 unidades de absorbância ($\log_{10} (I/I_0)$), respectivamente. As amostras tinham 1,5 mm de espessura.

O índice de refração da l-alanina foi medido pelo método de desvio mínimo usando o refratômetro de Pulfrich. Uma câmara de infravermelho acoplada ao refratômetro foi usada para as medidas nas linhas no infravermelho. Determinamos o índice de refração com luz monocromática e polarizada num intervalo de comprimentos de onda de 404,7 nm

até 1064 nm. Os resultados obtidos para a temperatura de 20 °C são mostrados na fig. III-16. Para essas medidas foi utilizado, um cristal retangular de 1,0x0,8x0,8 cm³ devidamente orientado e cortado nas direções do eixos dielétricos principais

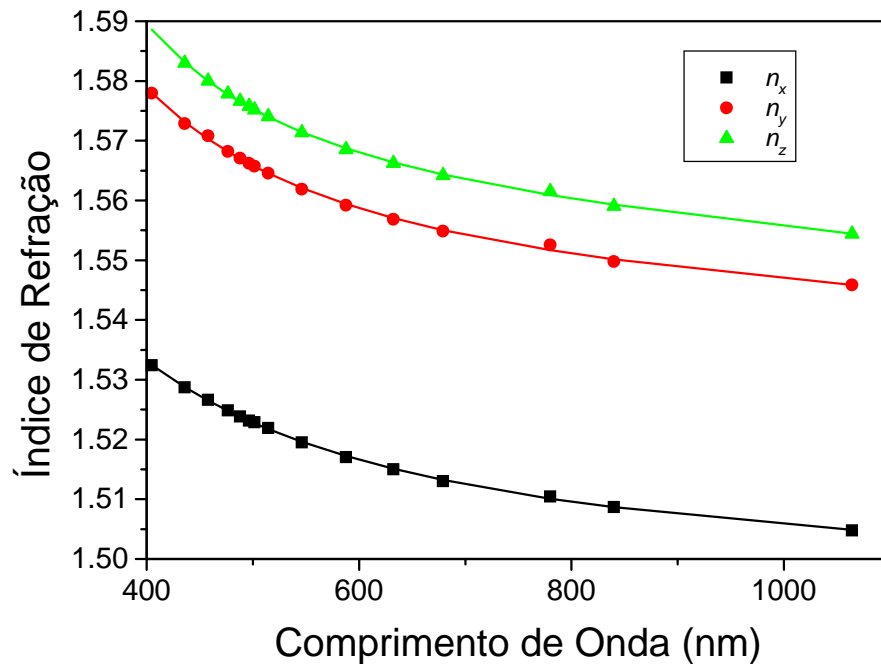


Figura. III-17: Índices de refração para a l-alanina como função do comprimento de onda obtido experimentalmente (pontos) e o ajuste com a equação de Sellmeier (linha contínua) a T=20 °C.

Apesar do aparelho permitir medidas dos índices de refração com precisão na quinta casa decimal, nossas medidas limitam-se a considerar a quarta casa decimal devido a imprecisões do correto alinhamento e do correto ângulo de 90° entre as faces do cristal. Os valores experimentais obtidos para o índice de refração em função do comprimento de onda foram ajustados através da eq. III-33 de Sellmeier. Na tab. III-2 mostramos os resultados obtidos no ajuste, onde A , B , C e D são os coeficientes de Sellmeier.

Tabela III-2: Coeficientes de Sellmeier para a l-alanina (T= 20 °C) para λ em nm.

Eixo	A	B	C	D
n_x	2,2546	18562,7	32237,8	-5,303e-9
n_y	2,3816	17901,9	19,1	-5,292e-9
n_z	2,4139	16411,4	-14921,7	-8,272e-9

Os coeficientes termos-ópticos foram determinados para temperaturas variando de 20 °C até 50°C. Os resultados experimentais para $\lambda=546,1$ nm foram ajustados por uma linha reta fornecendo como resultado $dn_x/dT= -(5,7\pm 0,2)\times 10^{-5}$ °C⁻¹, $dn_y/dT= -(6,7\pm 0,2)\times 10^{-5}$ °C⁻¹ e $dn_z/dT= -(5,2\pm 0,2)\times 10^{-5}$ °C⁻¹. Os três índices de refração são afetados distintamente pela temperatura com n_z sendo mais estável e n_y o mais sensível

O ângulo $2V_z$ obtido com um laser de He-Ne foi de $\pm 130^0$ (ou $2V_x \approx 50^0$) o que indica que a l-alanina é um cristal biaxial negativo.

Para verificar a precisão dos índices de refração medidos fizemos o espectro modulado de transmissão no cristal de l-alanina. Preparamos duas amostra cortadas perpendiculares aos eixos x e y , com 1,44 mm e 1,75 mm de espessura, respectivamente. O resultado para Δn na segunda aproximação pode ser visto na figura abaixo.

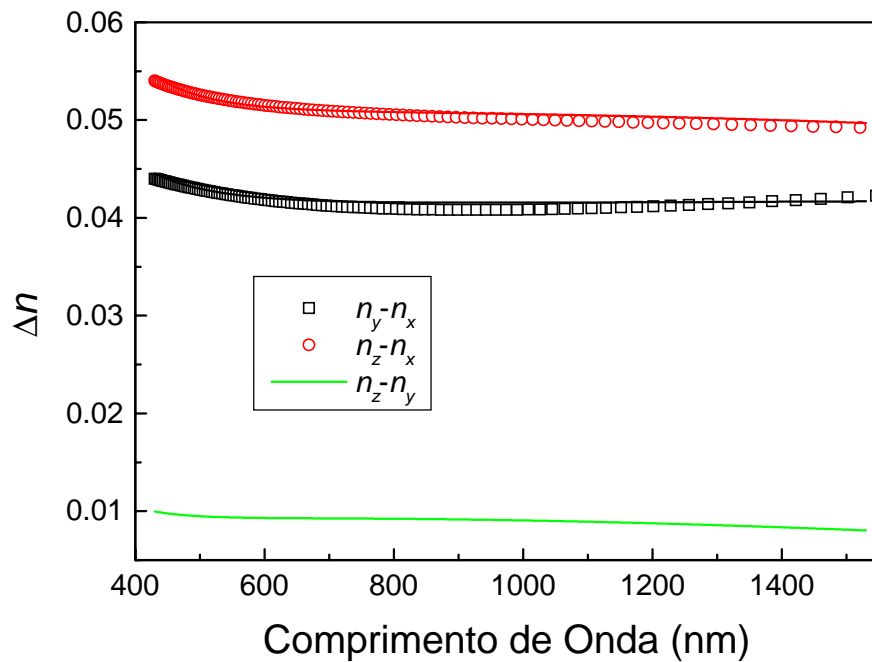


Figura III-18: Gráfico das birrefringências obtidas a partir do espectro modulado de transmissão (pontos) usando a segunda aproximação e as obtidas pela fórmula de Sellmeier (linha contínua).

Pela figura III-18 podemos observar uma boa concordância dos valores de Δn , indicando que a equação de Sellmeier para os índices de refração para a l-alanina são precisos. Como não dispúnhamos de um cristal cortado perpendicularmente ao eixo y, não temos a curva experimental para $n_z - n_y$.

III-4-3. Resultados experimentais na l-treonina [7, 8, 23, 24]

A l-treonina (Ácido Treo- α -amino- β -hidróxi-*n*-butírico $C_4H_9O_3N$) também é um cristal ortorrômbico do grupo espacial $P2_12_12_1$. As dimensões da célula unitária são dadas

por $a=13,611$ A, $b=7,738$ A e $c=5,144$ A. O hábito e as direções do cristal podem ser vistos na fig. III-19 [24].

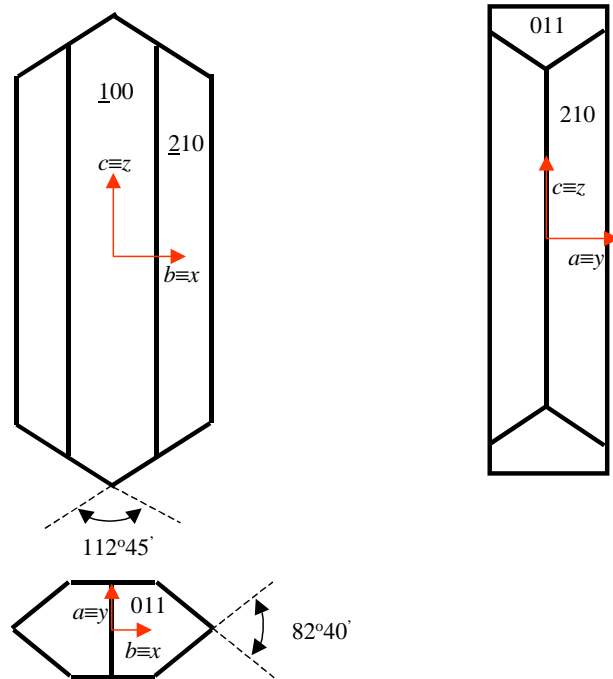


Figura III-19: Orientações dielétricas (xyz) e cristalográficas (abc) de um cristal de l-treonina com suas faces naturais típicas.

Os espectros de absorção da l-treonina são mostrados na fig. III-20. O intervalo de transparência deste cristal é de 250-1500 nm, todavia há pequenos picos de absorção em torno de 1200 e 1400 nm. Esta região de transparência permite a GSH o laser de Nd:YAG (1064 nm \rightarrow 532 nm).

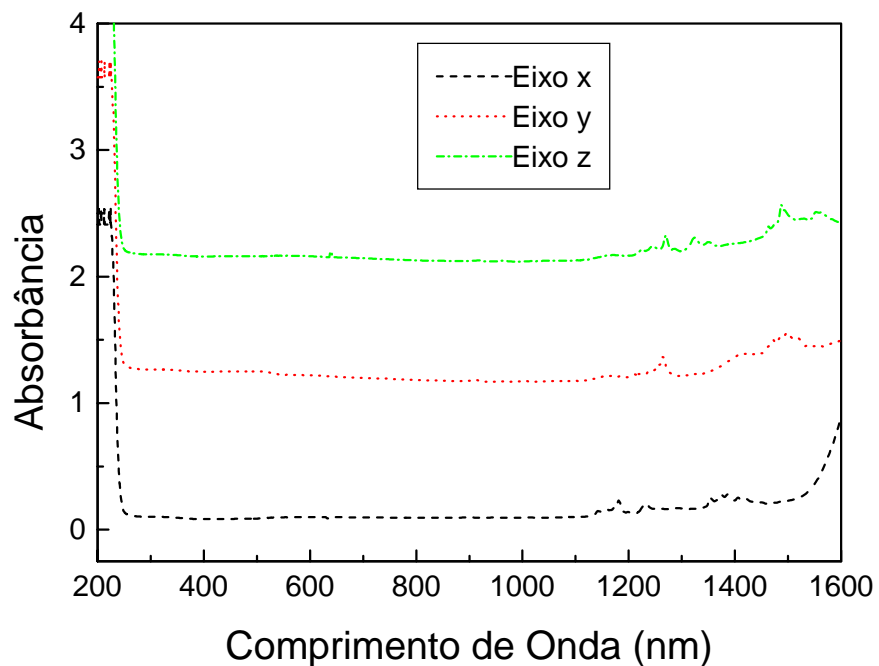


Figura III-20: Espectros de absorção de 1-treonina nos eixos dielétricos principais. Os eixos y e z estão deslocados de 1 e 2 unidades de absorbância ($\log_{10} (I/I_0)$), respectivamente. As espessuras das amostras são de 5 mm.

O índice de refração da 1-treonina foi medido num cristal de pequenas dimensões ($0,3 \times 0,5 \times 0,5 \text{ cm}^3$) o que dificultou um pouco a realização das medidas.

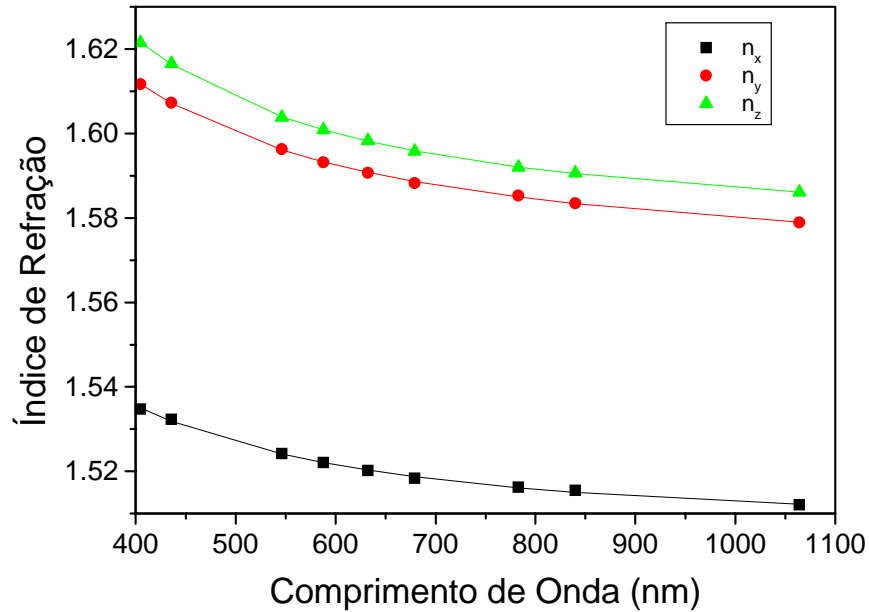


Figura III-21: Índices de refração para a l-treonina como função do comprimento de onda obtidas experimentalmente (pontos) e o ajuste de Sellmeier (linha contínua) a $T=21\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Os valores experimentais de índice de refração em função do comprimento de onda foram ajustados com a fórmula de Sellmeier, e resultaram nos coeficientes apresentados na Tabela III-3

Tabela III-3: Coeficientes de Sellmeier para a l-treonina ($T= 21\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Eixo	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
n_x	2,2735	16661,9	37235,7	-8,948e-10
n_y	2,4846	20480,0	14979,1	-8,227e-9
n_z	2,5030	21773,4	6854,3	-5,647e-9

Os resultados das medidas do coeficientes termos-ópticos foram obtidos para temperaturas variando de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ até 50°C . Os resultados foram $dn_x/dT = -(2,8\pm 0,2)\times 10^{-5}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, $dn_y/dT = -(4,2\pm 0,2)\times 10^{-5}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ e $dn_z/dT = -(5,4\pm 0,2)\times 10^{-5}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.

O ângulo $2V_x$ medido para o laser de He-Ne ($\lambda=632$ nm) foi de $\pm 35^\circ$ (ou $2V_z=\pm 145^\circ$), ou seja, a l-treonina é um cristal biaxial negativo.

Fizemos algumas medidas de espectro de transmissão modulado em um cristal de l-treonina orientado e cortado nas direções dos eixos dielétricos principais. O cristal tinha as seguintes dimensões: $d_x=(0,517\pm 0,001)$ cm, $d_y=(0,300\pm 0,001)$ cm e $d_z=(0,543\pm 0,001)$ cm.

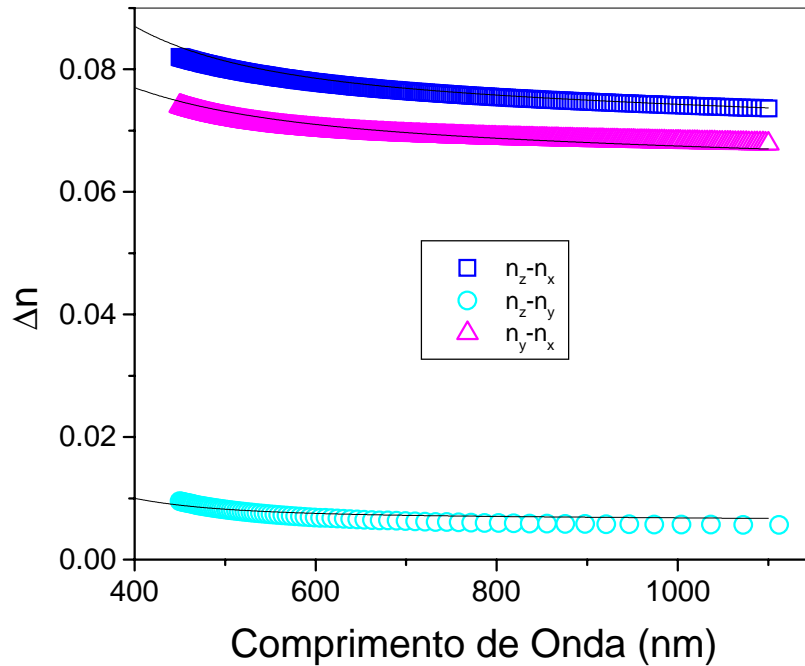


Figura III-22: Gráfico das birrefringências obtidas a partir do espectro modulado de transmissão (pontos) usando a segunda aproximação, e das obtidas a partir da fórmula de Sellmeier (linha contínua).

Como a primeira aproximação não apresentou nenhum patamar destacado, utilizamos um Δn como referência para a segunda aproximação obtidas pelas equações de Sellmeier. Na segunda aproximação obtivemos um resultado melhor na concordância do comportamento e magnitude da birrefringência em função do comprimento de onda.

Como pode ser observado há apenas pequenos desvios nas birrefringências obtidas pela técnica de espectro de transmissão modulado com as obtidas pela fórmula de Sellmeier. O comportamento das curvas é muito semelhante indicando que os índices de refração estão relativamente corretos. Provavelmente esses pequenos desvios advêm tanto dos pequenos erros nas medidas de índice de refração no refratômetro de Pulfrich, quanto na orientação não muito precisa dos eixos dielétricos nas lâminas de onda. Como já havíamos comentado, o corte e o polimento dos cristais são feitos manualmente.

III-4-4. Resultados experimentais na l-lisina [7, 8, 25]

A l-lisina (l-lisina monohidroclorada dihidratada $C_6H_{14}N_2O_2 \cdot HCl$) é um cristal monoclinico do grupo espacial $P2_1$. As dimensões da célula unitária são dadas por $a=7,48$ Å, $b=13,31$ Å e $c=5,85$ Å e $\beta=97^\circ47,4'$. O hábito e as direções do cristal podem ser vistas na fig. III-23 [6,24].

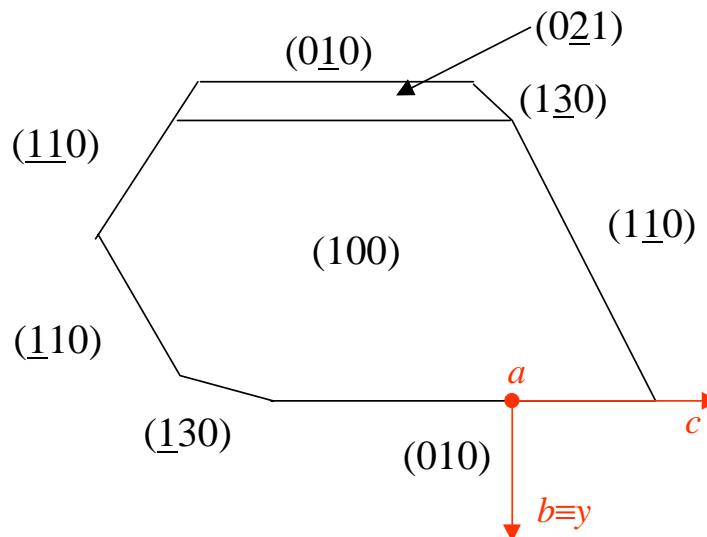


Figura III-23: Orientações cristalográficas de um cristal de l-lisina com suas faces naturais típicas. O ângulo entre a e b é $\beta=97^\circ47,4'$.

Os espectros de absorção da l-treonina são mostrados na fig. III-24. O intervalo de transparência deste cristal é de 250-1300 nm. Todavia há pequenos picos de absorção em torno de 330 e 1200 nm. Esta região de transparência permite a GSH pelo laser de Nd:YAG (1064 nm → 532 nm).

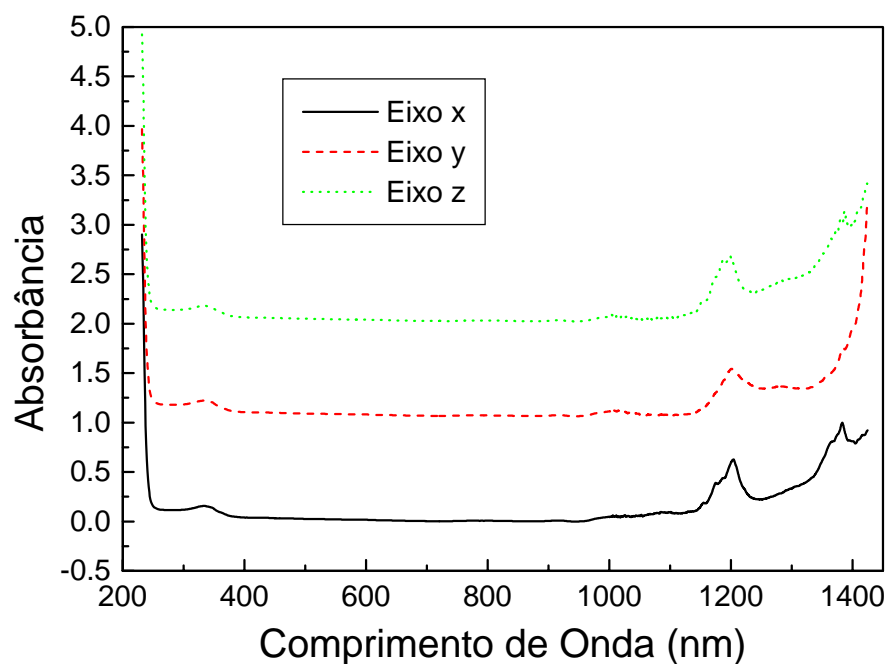


Figura III-24: Espectros de absorção da l-treonina nos eixos dielétricos principais. Os eixos y e z estão deslocados de 1 e 2 unidades de absorbância ($\log_{10} (I/I_0)$), respectivamente. As espessuras das amostras são de 13 mm.

O índice de refração da l-treonina foi medido num cristal de dimensões de $1,3 \times 0,93 \times 1,33 \text{ cm}^3$ no refratômetro de Pulfrich.

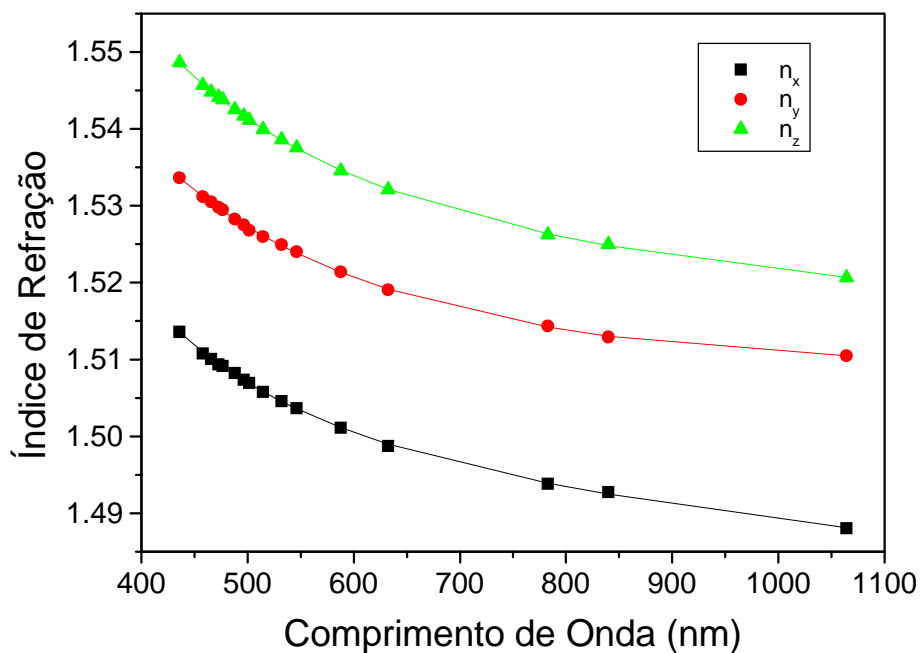


Figura. III-25: Índices de refração para a l-lisina como função do comprimento de onda obtido experimentalmente (pontos) e o ajuste de Sellmeier (linha contínua) a T=21 °C.

Os valores experimentais de índice de refração em função do comprimento de onda foram ajustados com a fórmula de Sellmeier, e resultaram nos coeficientes apresentados na Tabela III-4

Tabela III-4: Coeficientes de Sellmeier para a l-lisina (T= 21 °C).

Eixo	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
n_x	2,2116	14036,7	-7465,5	-1,264e-8
n_y	2,2551	21825,4	38434,9	6,891e-9
n_z	2,2998	20707,6	18876,8	-4,766e-9

Os resultados das medidas dos coeficientes termos-ópticos foram obtidas para temperaturas variando de 20 °C até 50°C. Os resultados para $\lambda=546,1$ nm foram $dn_x/dT = - (3,6\pm 0,2)\times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $dn_y/dT = - (4,4\pm 0,2)\times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ e $dn_z/dT = -(4,2\pm 0,2)\times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

O ângulo $2V_x$ medido para o laser de He-Ne ($\lambda=632$ nm) foi de $\pm 77^\circ$ (ou $2V_z \approx 103^\circ$), ou seja, a l-lisina é um cristal biaxial negativo. Não realizamos as medidas de Δn na l-lisina por não termos no momento cristais em abundância. Foram obtidos apenas alguns cristais de l-lisina com boa qualidade óptica e que foram consumidos na determinação dos índices de refração no Pulfrich e na determinação de propriedades não-lineares. Futuramente conforme dominarmos melhor o seu crescimento, teremos mais cristais para sua completa caracterização.

Capítulo IV

IV- Limiar de dano por radiação

IV-1 Introdução

Um dos fatores que determina a performance de um material óptico num sistema que envolva laser de alta intensidade é o limiar de dano por radiação, seja ele de volume interno ou de superfície. O entendimento do mecanismo de formação e a determinação do limiar de dano dos cristais orgânicos [26] têm importância fundamental quando se deseja sua aplicação em dispositivo. Neste capítulo procuramos estimar a ordem de grandeza da intensidade de radiação laser que os cristais de l-alanina, l-treonina e l-lisina podem suportar.

Existem vários fatores que podem causar danos e eles podem ser intrínsecos ou extrínsecos. Fatores intrínsecos como a absorção linear, formação de centros de cor, vários processos não-lineares como autofocalização, absorção multifotônica e quebra de rigidez dielétrica com conseqüente avalanche de elétrons. Os fatores extrínsecos mais comuns são impurezas, defeitos internos (vacâncias ou dislocações, por exemplo), riscos superficiais, contaminações superficiais, etc. Normalmente, o dano superficial é o problema mais sério porque ocorre em um nível bem mais baixo de intensidade que o dano volumétrico [26-28].

O limiar de dano pode ser definido como sendo a intensidade em que ocorre um dano físico facilmente observável a olho nu, ou uma degradação mais sutil que apenas prejudica a performance de um sistema de laser. Devemos salientar também que a ocorrência de dano é um evento probabilístico e que então pode ocorrer em qualquer nível de energia. Isso muitas vezes prejudica sua determinação exata.

Os fatores que determinam um limiar mais baixo de dano da superfície com relação ao de volume são os resíduos, os riscos, os defeitos e imperfeições que sobram do polimento, poeiras, impressões digitais, etc. Esses fatores induzem a intensificação dos campos elétricos efetivos da luz na superfície. Outra causa do dano de superfície é a ionização em avalanche ou rompimento da rigidez dielétrica do material com formação de um plasma superficial acompanhado de uma micro-explosão ou fusão do material.

IV-2 Considerações teóricas

Primeiramente devemos observar que os materiais dielétricos transparentes expostos a um feixe de luz colimado sofrerão primeiramente dano na superfície de saída devido ao efeito de reflexão de Fresnel. Inicialmente isso pode parecer estranho, mas esse fenômeno pode ser facilmente entendido. Quando um pulso de luz entra em uma amostra isotrópica próximo da incidência normal, haverá reflexões nas interfaces ar-amostra e amostra-ar. Como normalmente o índice de refração n da amostra é maior que a do ar, a luz refletida na primeira interface (ar-amostra) sofre uma mudança de fase de 180° com relação à luz incidente. Essa mudança de fase proporciona uma interferência destrutiva dos campos incidentes e refletidos. No caso da interface de saída a luz refletida não sofre nenhuma

mudança de fase e assim haverá interferência construtiva dos campos. A distância típica na qual esse processo é efetivo é de $\lambda/4$.

Podemos determinar a intensidade da luz dentro da material na superfície de entrada $I_{entrada}$, com relação à luz incidente I_0 , como sendo [28]:

$$I_{entrada} = \left(\frac{1-n}{1+n} + 1 \right)^2 I_0 = \left(\frac{2}{n+1} \right)^2 I_0 \quad (IV-1)$$

E dentro do material na superfície de saída como sendo:

$$I_{saída} = \left(\frac{(n-1)^2}{(1+n)^2} + \frac{2}{n+1} \right)^2 I_0 = \left(\frac{4n}{(n+1)^2} \right)^2 I_0. \quad (IV-2)$$

Por exemplo, pelas eqs. IV-1 e IV-2 a razão entre as intensidades dos campos de entrada e de saída na superfície de um vidro com índice de refração $n=1,55$ é de 1,48, ou seja, a intensidade da luz na saída é significativamente maior que na entrada, portanto o dano ocorrer primeiro na superfície de saída do pulso.

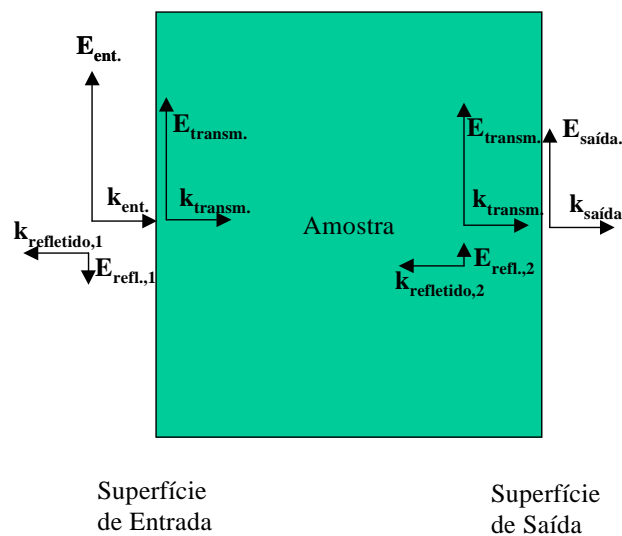


Figura IV-1: Campos elétricos refletidos e transmitidos na entrada e na saída de uma amostra dielétrica. Observe a mudança de fase de 180° na reflexão da primeira interface. ($I=E^2$).

O processo de dano óptico é entendido como um fenômeno resultante de uma ionização em avalanche com promoção de elétrons para a banda de condução e envolve um ou mais ftons por elétrons criados. Se uma determinada amostra não possui elétrons livres no seu interior, o primeiro elétron de condução deve ser criado por processos de excitação multifotônica, o que só ocorre com altas intensidades. No entanto, um defeito na amostra pode reduzir drasticamente a excitação de elétrons, reduzindo o limiar de dano. Normalmente nesse processo de avalanche vem acompanhado da formação de plasma, durante a existência do pulso de laser.

As maiorias dos limiares de dano encontrados na literatura apresentam grande dispersão em suas magnitudes. Essa incompatibilidade deve-se principalmente, ao fato de que estes valores dependem de uma série de fatores externos como o tipo de laser utilizado, a duração do pulso, o comprimento de onda, a energia, o tamanho do ponto focal, a limpeza da amostra, a espessura, o histórico da amostra, etc., e que são de difícil compatibilização entre uma medida e outra. Desta forma, tradicionalmente compara-se valores do limiar de dano entre um material a ser investigado com um outro bem conhecido, sob as mesmas condições experimentais, como faremos com os cristais orgânico. Utilizamos o vidro BK-7 como material de referência, uma vez que ele é usado freqüentemente em sistemas ópticos de altas intensidades.

IV-3 Resultados experimentais de limiar de dano por radiação

Para determinarmos o limiar de dano por radiação utilizamos um laser Nd:YAG Q-switched e mode-locked, que produz um trem de pulsos de comprimento de onda $\lambda=532\text{nm}$. O tempo de duração de cada pulso *mode-locked* é de 70ps, e a taxa de repetição do Q-switch é de 100 Hz. A potência média máxima desenvolvida pelo laser é de 135 mW.

Colocando a amostra em teste no ponto focal da lente, determinamos a intensidade do laser pulsado necessária para provocar algum tipo de mudança física no material. Começando com uma potência baixa, gradativamente aumentamos a potência do laser até observar-se um dano físico na amostra. Registrando a potência média e calculando a intensidade do pulso nessa potência, determinamos o limiar de dano.

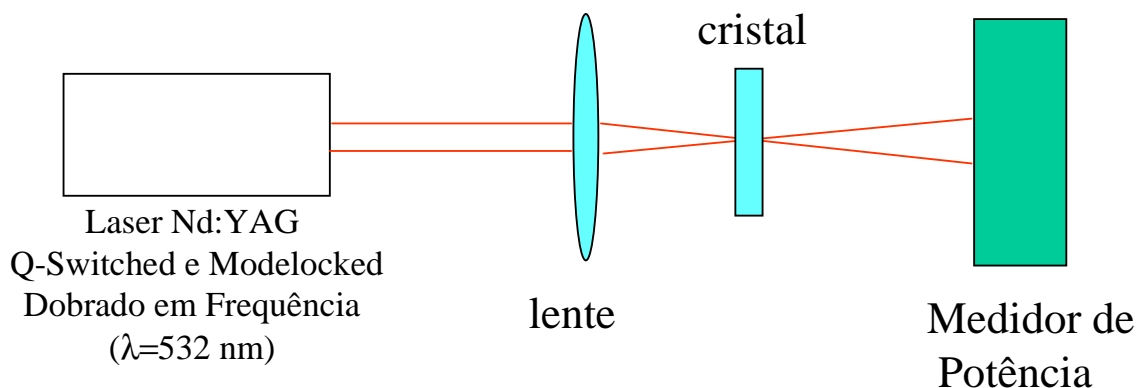


Figura IV-2: Aparato experimental para determinação do limiar de dano por radiação. Normalmente a amostra era colocada no foco da lente.

Inicialmente, por meio indireto, determinamos a cintura (ω_0) do feixe no ponto focal do feixe na condição real do aparato experimental. Isto foi feito a partir da técnica de varredura-Z como será descrito no Capítulo VI. Considerando que dentro do envelope Q-

switch há 15 pulsos *mode-locked* intensos, a energia máxima de cada pulso é 90 μJ , ou seja, numa cintura do feixe de 16 μm a intensidade máxima atingida será de $\pm 300\text{GW}/\text{cm}^2$.

O limiar de dano dos cristais de l-treonina, l-alanina e de l-lisina foram maiores que do vidro BK7. Os valores numéricos exatos são difíceis de serem estimados, pois em algumas posições dos cristais ocorriam fraturas enquanto em outras não, mostrando o caráter estatístico do limiar de dano e principalmente o problema da qualidade do polimento da amostra. Mas mesmo assim foi possível observar que nenhum dos cristais orgânicos quando adequadamente polidos e sem defeitos internos aparentes, não sofrem danos com a intensidade máxima produzida pelo laser. Nessa mesma condição experimental nenhuma amostra de vidro óptico BK-7 resistiu a essa intensidade do laser ($I=300\text{ GW}/\text{cm}^2$), ou seja, esses três cristais orgânicos podem ser classificados como materiais com boa resistência à radiação, como é esperado para cristais ultrapuros. Na literatura os limiares de dano dos materiais puros transparentes estão na faixa de 40-500 GW/cm^2 para pulsos de 100 ps.

Capítulo V

V – Propriedades ópticas não-lineares de segunda-ordem

V-1 Introdução

Até agora estávamos preocupados apenas com processos lineares de propagação e interação da luz com a matéria. No entanto, à medida que a intensidade da luz aumenta, a matéria passa a responder de uma maneira não mais linear com o campo elétrico da luz. Esses processos, que dependem da intensidade luminosa, são chamados de processos ópticos não-lineares. Esses fenômenos ficaram mais evidentes com o advento do laser, que é uma fonte de luz de alta intensidade, alto grau de coerência e monocromaticidade, que são características importantes para a indução e observação de efeitos não-lineares. Uma das primeiras evidências experimentais marcantes de um processo não-linear foi a GSH obtida num cristal de quartzo por Franken *et al.* [29] em 1961.

Neste capítulo fazemos uma introdução básica a respeito de fenômenos ópticos não-lineares de segunda ordem, do qual o processo de geração de segundo harmônico faz parte. Apresentamos os processos de casamento de fase, eficiência do processo de GSH e mostramos os resultados obtidos em cristais de l-alanina, l-treonina e l-lisina.

V-2. Fundamentos teóricos da geração de segundo harmônico (GSH)

Usualmente descrevemos os processos ópticos não-lineares de modo aproximado expandindo a polarização em série de potências do campo elétrico [2, 17-19, 30-32]:

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 (\tilde{\chi}^{(1)} \cdot \mathbf{E} + \tilde{\chi}^{(2)} : \mathbf{E}\mathbf{E} + \tilde{\chi}^{(3)} : \mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E} + \dots) \quad (\text{V-1})$$

no qual $\chi^{(1)}$ é o tensor susceptibilidade linear e $\chi^{(2)}, \chi^{(3)}, \dots, \chi^{(q)}$ são os tensores que definem o grau de não-linearidade da resposta do meio ao campo e são caracterizados pelas propriedades de simetria do meio. Este tipo de expansão é geralmente válido para meios transparentes onde a resposta não-linear é pequena. Nessa expansão quanto maior a ordem da susceptibilidade menor é o seu valor.

Conhecendo-se $\chi^{(q)}$ podemos calcular, pelo menos em princípio, o efeito não-linear de q-ésima ordem através das equações de Maxwell de um meio não condutor (eq. III-6). Dependendo do processo de interesse ou das características do material, \mathbf{P} pode conter apenas um número limitado de termos e a solução das equações de Maxwell fica simplificada. Por exemplo, para materiais com simetria de inversão, os termos $\chi^{(q)}$, com q's pares, são nulos e o termo não-linear mais importante é o $\chi^{(3)}$.

Temos a seguir, alguns exemplos de processo não-lineares de segunda ordem relacionados a susceptibilidade $\chi^{(2)}$. Esse tensor pode ser compactado por uma notação matricial de coeficientes não-lineares, $d_{ijk}=1/2\chi_{ijk}^{(2)}$. Um grande valor de d permite a ocorrência de efeitos não-linear mais intensos.

Tabela V-1: Algumas aplicações dos efeitos não-lineares de segunda ordem

Termo de susceptibilidade	Efeito	Aplicação
$(2\omega=\omega+\omega)$	Dobramento de Frequência	Geradores de Segundo Harmônico (GSH)
$(\omega_s=\omega_a\pm\omega_b)$	Misturas de Frequências	Conversores Ascendente/Descendente de Frequências, Osciladores Paramétricos, Espectroscopia.
$(\omega=\omega+0)$	Efeito Eletro-óptico	Células Pockels (<i>Q-switch</i>), Moduladores de Fase/Amplitude, Defletores de Feixe

Nesta seção veremos com mais detalhes apenas a GSH, que é um processo não-linear de segunda-ordem, muito semelhante a processos de soma e subtração de frequências. Podemos considerar que a GSH é o processo não-linear coerente mais simples, e envolve a interação de três ondas, duas com frequência ω e uma com frequência 2ω . O processo de GSH ou dobramento de frequência consiste em irradiar um material com uma luz laser de determinado comprimento de onda λ (frequência fundamental ω) e dela extrair uma radiação cujo comprimento de onda é metade da onda de entrada $\lambda/2$, ou dobro de frequência 2ω (segundo harmônico). A eficiência desse fenômeno depende do material utilizado, da intensidade da radiação sobre o material e dos processos de casamento de fase.

Resolvendo a equação de onda para um cristal não-linear, levando-se em conta o segundo termo da expansão da polarização do meio e a interação de duas ondas fundamentais com mesma frequência, obtém-se como resposta, um campo elétrico que

apresenta um termo cuja frequência de oscilação é dobro da onda de entrada. Esse termo que oscila com o dobro de frequência é o feixe de segundo harmônico gerado.

A eq. III-7 pode ser escrita como a soma de um termo linear e outro não-linear de segunda ordem:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi_L \mathbf{E} + \mathbf{P}_{NL}^{(2)} \quad (\text{V-2})$$

em que:

$$(P_{NL}^{(2)})_i = 2d_{ijk} E_j E_k \quad (\text{V-3})$$

Resolvendo as equações de Maxwell da maneira usual e usando a relação:

$$\nabla_{\mathbf{x}} \nabla_{\mathbf{x}} \mathbf{E} = \nabla \nabla \cdot \mathbf{E} - \nabla^2 \mathbf{E} \quad (\text{V-4})$$

obtemos a nova equação de onda não-linear:

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \mu_0 \sigma \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \mu_0 \epsilon \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} + \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{P}_{NL}}{\partial t^2} \quad (\text{V-5})$$

em que $\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$.

Para simplificação de entendimento e da resolução da equação da onda do processo não-linear, consideremos o caso unidimensional com a luz propagando em uma direção qualquer, por exemplo, z . Consideremos também o caso de interação de três ondas planas propagantes com frequência ω_1 , ω_2 e ω_3 :

$$\begin{aligned} E_i^{(\omega_1)}(z, t) &= 1/2 [E_{1i}(z) e^{i(\omega_1 t - k_1 z)} + \text{c.c.}] \\ E_k^{(\omega_2)}(z, t) &= 1/2 [E_{2k}(z) e^{i(\omega_2 t - k_2 z)} + \text{c.c.}] \\ E_j^{(\omega_3)}(z, t) &= 1/2 [E_{3j}(z) e^{i(\omega_3 t - k_3 z)} + \text{c.c.}] \end{aligned} \quad (\text{V-6})$$

em que i , j e k referem às coordenadas cartesianas. Essas três relações acima podem ser utilizadas para determinar a polarizações não-lineares, eq. V-3. Por fim, fazendo algumas considerações tais como que a que a variação da amplitude do campo complexo com z é

pequena e que o número de ondas interagente é finito, a substituição das polarizações não-lineares na equação de onda resultam em:

$$\begin{aligned}
\frac{dE_{1i}}{dz} &= -\frac{\sigma_1}{2} \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_1}} E_{1i} - i\omega_1 \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_1}} d'_{ijk} E_{3j} E_{2k}^* e^{-i(k_3 - k_2 - k_1)z} \\
\frac{dE_{2k}^*}{dz} &= -\frac{\sigma_2}{2} \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_2}} E_{2k}^* - i\omega_2 \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_2}} d'_{kij} E_{1i} E_{3j}^* e^{-i(k_1 - k_3 + k_2)z} \\
\frac{dE_{3j}}{dz} &= -\frac{\sigma_3}{2} \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_3}} E_{3j} - i\omega_3 \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_3}} d'_{jik} E_{1i} E_{2k} e^{-i(k_1 + k_2 - k_3)z}
\end{aligned} \tag{V-7}$$

Essas equações determinam os processos de interação dos campos elétricos na geração de frequências envolvendo não-linearidades de segunda ordem. No caso específico de GSH temos a interação de três frequências, onde duas frequências ω_1 e ω_2 são iguais e $\omega_3=2\omega_1$. Na GSH precisamos considerar apenas duas das equações acima, a primeira (ou a segunda) e a última. Ademais, se considerarmos que a perda de potência do feixe de entrada é desprezível durante o processo de conversão ($dE_{1i}/dz=0$), temos que considerar apenas a última equação. Considerando um meio transparente ($\sigma_3=0$), temos:

$$\frac{dE_{3j}}{dz} = -i2\omega \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon}} d'_{ijk} E_{1i} E_{1k} e^{i\Delta kz} \tag{V-8}$$

na qual $\omega=\omega_1=\omega_3/2$ e $\Delta k=k_3^{(j)}-k_1^{(i)}-k_1^{(k)}$. A solução na condição inicial em que $E_{3j}(0)=0$ (ou seja, sem a presença de segundo harmônico na entrada) para um cristal com comprimento L é [32]:

$$E_{3j}^*(L)E_{3j}(L) = \frac{4\mu_0}{\epsilon_0} \omega^2 (d'_{ijk})^2 E_{1i}^2 E_{1k}^2 L^2 \frac{\sin^2(\Delta kL/2)}{(\Delta kL/2)^2} \tag{V-9}$$

em que d'_{ijk} são os coeficientes não-lineares e Δk é basicamente a diferença de fase entre o feixe fundamental e o harmônico gerado.

Em termos da potência gerada de segundo harmônico $P_{2\omega}$, a eficiência do processo é dada por:

$$\eta_{\text{SHG}} \equiv \frac{P_{2\omega}}{P_{\omega}} = 8 \left(\frac{\mu_0}{\epsilon_0} \right)^{3/2} \frac{\omega^2 d_{ijk}^2 L^2 \sin^2(\Delta k L / 2)}{n^3 (\Delta k L / 2)^2} \frac{P_{\omega}}{A} \quad (\text{V-10})$$

onde A é a área e P_{ω} é a potência do feixe fundamental. A máxima eficiência é obtida quando $\Delta k=0$ e a amplitude da onda do segundo harmônico cresce quadraticamente com o comprimento do cristal L .

Embora o processo de GSH requiera a participação da matéria, ela não absorve nem emite qualquer tipo de energia, ela meramente re-irradia uma fração na frequência do segundo harmônico. Num cristal real gerador de segundo harmônico, há um pequeno aquecimento, devido a pequenas absorções induzidas por impurezas ou imperfeições. Há também processos de perdas devido ao espalhamento de luz.

Um dos termos importantes da eq. V-10 é a diferença de fase Δk . Como vimos no capítulo anterior, os materiais apresentam dispersão, ou seja, temos diferentes índices de refração (ou velocidade de propagação de raio) para luz com frequência ω e 2ω . A diferença de fase entre as duas ondas impede a obtenção de uma GSH eficiente

Há um caso especial em que, mesmo com $\Delta k \neq 0$, pode haver GSH devido à interferência construtiva de duas ondas com frequência (2ω) geradas em duas posições diferentes z_1 e z_2 . A essa distância chamamos de “comprimento de coerência” [2]:

$$l_c = \frac{2\pi}{\Delta k} = \frac{2\pi}{k_{(2\omega)} - 2k_{(\omega)}} = \frac{\lambda}{2(n_{2\omega} - n_{\omega})} \quad (\text{V-11})$$

Materiais birrefringentes, como vimos no capítulo anterior, exibem índices de refração diferentes para direções diferentes. Devido à birrefringência e dispersão dos

cristais anisotrópicos, um feixe de luz na frequência fundamental e um outro na frequência do segundo harmônico, que são co-propagantes, podem ter a mesma velocidade de propagação, desde que tenham polarizações diferentes, ou seja, eles podem sentir o mesmo índice de refração ($n_{2\omega}=n_{\omega}$). Nesse caso, o segundo harmônico gerado em todos os pontos no cristal estará em fase com a onda do feixe fundamental, havendo uma GSH eficiente, havendo, portanto o “casamento de fase” para GSH (*phase matching*) com $\Delta k=0$.

A teoria descrita acima foi feita baseado num modelo de onda plana. Casos mais realísticos devem levar em conta um feixe com perfil transversal gaussiano e a depleção do feixe fundamental. Como os resultados fundamentais não diferem muito, limitamos a esse modelo mais simplificado.

V-3 Processo de casamento de fase

As direções em que ocorrem $n_{2\omega}=n_{\omega}$ podem ser determinadas pela interseção das superfícies de velocidade de raio para o feixe fundamental (ω) com a superfície de raios do feixe de segundo harmônico (2ω). Essas superfícies de raios podem ser obtidas a partir do conhecimento preciso dos elipsóides de índices de refração ou indicatriz do cristal.

Temos dois processos de casamento de fase que são designados por tipo I e tipo II. No casamento de fase tipo I as duas ondas do fundamental tem a mesma polarização, enquanto que o harmônico gerado tem polarização perpendicular ao da onda fundamental. Já no casamento de fase tipo II, as ondas do fundamental que se misturam tem polarizações ortogonais enquanto o harmônico gerado tem a polarização paralela a uma, ou à outra onda fundamental, dependendo do tipo de interação que ocorre [28].

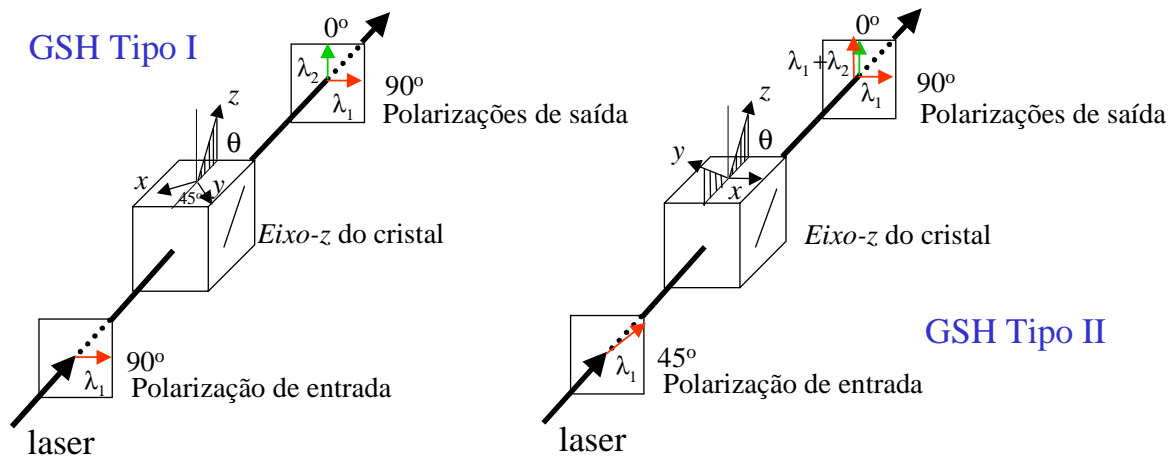


Figura V-1: Polarização de entrada e saída das ondas fundamentais (λ_1) e do segundo harmônico (λ_2) na GSH tipo I e II e orientações cristalográficas típicas para um cristal uniaxial da família do KDP.

Como já vimos, para um cristal uniaxial a superfície de velocidade de raio tem duas camadas; uma esfera, para a onda ordinária (polarização perpendicular ao eixo óptico) referente ao índice de refração n_o , e um elipsóide, para a onda extraordinária, referente ao índice $n_e(\theta)$, onde θ é o ângulo polar. As superfícies de velocidade de raios para o fundamental e para o segundo harmônico são mostradas na fig. V-2, ilustrando o casamento de fase para GSH em um cristal uniaxial positivo. Há dois conjuntos de direções ou *loci* de casamento de fase onde as superfícies se interceptam e $\Delta k=0$. O primeiro conjunto de direções tem a forma de um cone com ângulo de abertura $\theta_m(I)$ (tipo I) em torno do eixo óptico, onde $n_{o,2\omega} = n_{e,\omega}(\theta_m)$. O segundo conjunto de direções, também na forma de um cone, tem ângulo de abertura $\theta_m(II)$ (tipo II), que é obtido de $n_{o,2\omega} = 1/2(n_{e,\omega}(\theta_m) + n_{o,\omega})$. No caso de um cristal uniaxial negativo temos relações semelhantes. Pode-se observar que o ângulo de casamento de fase tipo II é sempre maior que para o tipo I.

No caso dos cristais uniaxiais, o *locus* de casamento de fase é um cone simétrico com relação ao eixo óptico com abertura constante θ_m . O *locus* independe do ângulo azimutal ϕ . No caso de um cristal uniaxial negativo como o KDP ($n_o > n_e$), as direções de casamento de fase $\theta_m(\text{I})$ podem ser obtidas de [33]:

$$\text{sen}^2 \theta_m(\text{I}) = \frac{(n_{o,\omega})^{-2} - (n_{o,2\omega})^{-2}}{(n_{e,2\omega})^{-2} - (n_{o,2\omega})^{-2}} \quad (\text{V-12})$$

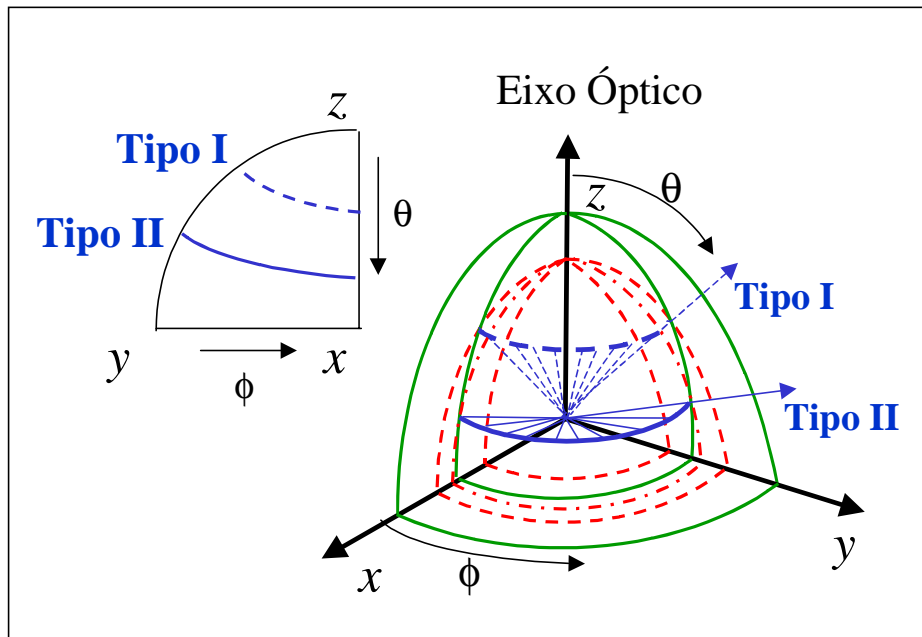


Figura V-2: As direções de casamento de fase para a GSH em um cristal uniaxial, obtidas pela interseção das superfícies de índices de refração da polarização ordinária e extraordinária para a onda fundamental (linha tracejada) e para o segundo harmônico (linha contínua). A direção de casamento de fase consiste num cone com ângulo polar de abertura θ_m . Temos também inserido uma projeção estereográfica (Rede de Wulff, Apêndice B) de um quadrante de *loci*. Observe que a superfície de índice para a onda de frequência 2ω é menor que a de ω devido à dispersão.

e para o casamento de fase tipo II, o ângulo de casamento pode ser obtido da relação:

$$\left[\frac{\cos^2 \theta_m(\text{II})}{(n_{o,2\omega})^2} + \frac{\text{sen}^2 \theta_m(\text{II})}{(n_{e,2\omega})^2} \right]^{1/2} = \frac{1}{2} \left\{ n_{o,\omega} + \left[\frac{\cos^2 \theta_m(\text{II})}{(n_{o,\omega})^2} + \frac{\text{sen}^2 \theta_m(\text{II})}{(n_{e,\omega})^2} \right]^{-1/2} \right\} \quad (\text{V-13})$$

Da mesma forma que para um cristal uniaxial, as direções de casamento de fase para um cristal biaxial podem ser obtidas da interseção das superfícies de velocidades de raios da onda fundamental e do segundo harmônico [32-35]. As superfícies de velocidades de raios devem levar em conta as polarizações adequadas de propagação dos feixes. Essas superfícies são obtidas num cristal biaxial a partir da indicatriz do cristal e são as duas soluções da eq. V-14. Uma vez que a velocidade de propagação é proporcional ao inverso do índice de refração temos:

$$\frac{\sin^2 \theta \cos^2 \phi}{n^{-2} - (n_x)^{-2}} + \frac{\sin^2 \theta \sin^2 \phi}{n^{-2} - (n_y)^{-2}} + \frac{\cos^2 \theta}{n^{-2} - (n_z)^{-2}} = 0 \quad (\text{V-14})$$

em que n_x , n_y , e n_z são os índices de refração principais para um determinado comprimento de onda. A solução algébrica para $\phi(\theta)$ não se apresenta de forma compacta e pode ser resolvida por via computacional. Hobden [33] estudou todos os tipos possíveis de casamento de fase e estabeleceu diferentes classes possíveis dependendo dos intervalos dos índices de refração principais, tanto para tipo I e tipo II.

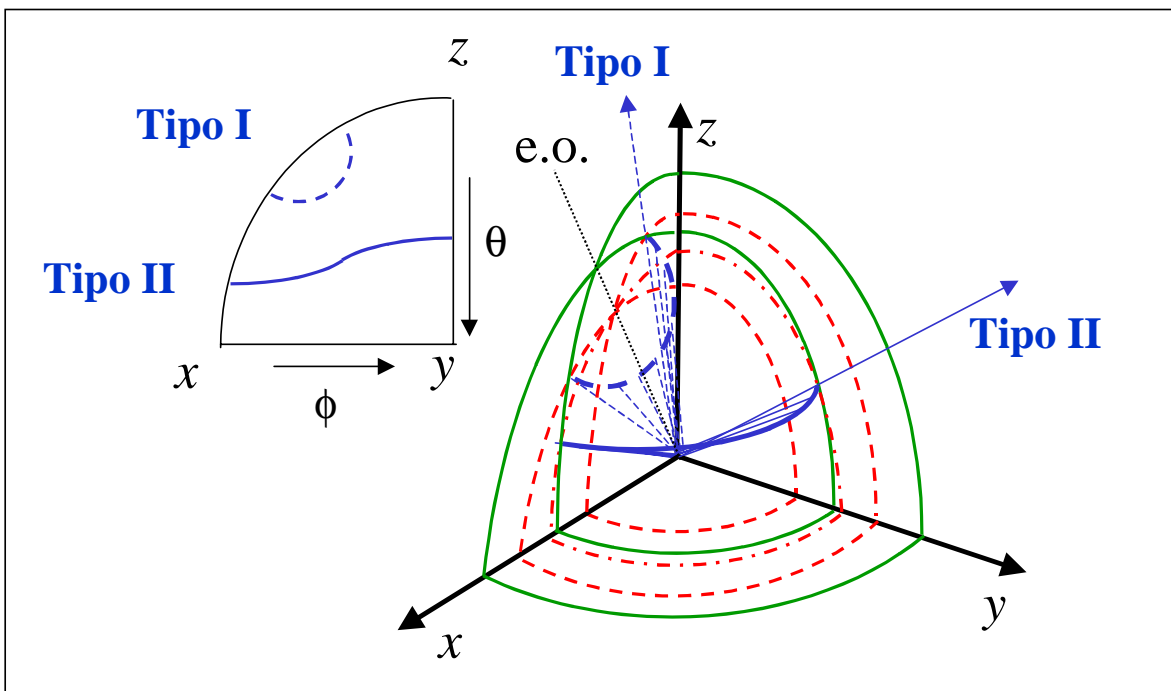


Figura V-3: Similar a fig. V-2, mas para um cristal biaxial com $n_2^z > n_1^z > n_2^y > n_1^y > n_2^x > n_1^x$ e $n_2^x > 1/2(n_1^x + n_1^y)$ e $n_2^y < 1/2(n_1^y + n_1^z)$ (Apêndice A). As linhas tracejadas e contínuas representam os índices de refração para a onda fundamental e para o segundo harmônico, respectivamente.

Antes de resolvermos a eq. V-14 adotaremos algumas notações para facilitar a resolução das equações devido ao grande número de variáveis que vão aparecer. Chamemos de $k_x = \text{sen}\theta \cos\phi$, $k_y = \text{sen}\theta \text{sen}\phi$, e $k_z = \cos\theta$ e ainda, $n_{x,\omega}$, $n_{y,\omega}$, $n_{z,\omega}$ e $n_{x,2\omega}$, $n_{y,2\omega}$, $n_{z,2\omega}$, como os índices de refração principais para a onda fundamental (ω), e para o segundo harmônico (2ω), respectivamente. Assim, para uma direção de incidência arbitrária, os índices de refração para a onda fundamental n_{ω} e para o harmônico $n_{2\omega}$, devem obedecer as seguintes equações [36]:

$$\frac{k_x^2}{(n_{\omega}^{-2} - n_{x,\omega}^{-2})} + \frac{k_y^2}{(n_{\omega}^{-2} - n_{y,\omega}^{-2})} + \frac{k_z^2}{(n_{\omega}^{-2} - n_{z,\omega}^{-2})} = 0 \quad (\text{V-15})$$

$$\frac{k_x^2}{(n_{2\omega}^{-2} - n_{x,2\omega}^{-2})} + \frac{k_y^2}{(n_{2\omega}^{-2} - n_{y,2\omega}^{-2})} + \frac{k_z^2}{(n_{2\omega}^{-2} - n_{z,2\omega}^{-2})} = 0 \quad (\text{V-16})$$

As eq. (V-15) e (V-16) podem ser convenientemente escritas na forma de equações de segundo grau:

$$x_1^2 + B_1 x_1 + C_1 = 0 \quad (\text{V-17})$$

$$x_2^2 + B_2 x_2 + C_2 = 0 \quad (\text{V-18})$$

considerando que:

$$x_1 = n_{\omega}^{-2}$$

$$x_2 = n_{2\omega}^{-2}$$

$$B_1 = [-k_x^2(b_1 + c_1) - k_y^2(a_1 + c_1) - k_z^2(a_1 + b_1)]$$

$$B_2 = [-k_x^2(b_2 + c_2) - k_y^2(a_2 + c_2) - k_z^2(a_2 + b_2)]$$

$$C_1 = [k_x^2 b_1 c_1 + k_y^2 a_1 c_1 + k_z^2 a_1 b_1]$$

$$C_2 = [k_x^2 b_2 c_2 + k_y^2 a_2 c_2 + k_z^2 a_2 b_2]$$

em que:

$$a_1 = n_{x,\omega}^{-2}, b_1 = n_{y,\omega}^{-2}, c_1 = n_{z,\omega}^{-2}$$

$$a_2 = n_{x,2\omega}^{-2}, b_2 = n_{y,2\omega}^{-2}, c_2 = n_{z,2\omega}^{-2}$$

As eq. V-17 e V-18 têm soluções dadas por:

$$n_{\omega,i} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{-B_1 \pm \sqrt{B_1^2 - 4C_1}}}$$

$$n_{2\omega,i} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{-B_2 \pm \sqrt{B_2^2 - 4C_2}}}$$
(V-19)

em que $i=1$ ou 2 equivale respectivamente aos sinais (+) e (-).

É fácil observar que $n_{\omega,2} > n_{\omega,1}$ e que $n_{2\omega,2} > n_{2\omega,1}$. Então para os casamentos de fase tipo I e tipo II temos respectivamente, $n_{\omega,2} = n_{2\omega,1}$ e $n_{2\omega,1} = 1/2(n_{\omega,1} + n_{\omega,2})$ assim para o casamento de fase tipo I temos [36]:

$$\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{-B_1 - \sqrt{B_1^2 - 4C_1}}} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{-B_2 + \sqrt{B_2^2 - 4C_2}}}$$
(V-20)

e para o tipo II:

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{-B_1 + \sqrt{B_1^2 - 4C_1}}} + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{-B_1 - \sqrt{B_1^2 - 4C_1}}} \right) = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{-B_2 + \sqrt{B_2^2 - 4C_2}}}$$
(V-21)

As duas igualdades acima podem ser resolvidas numericamente para determinar as direções θ e ϕ de casamento de fase para GSH. Nas determinações dos *loci* de GSH são fornecidos os índices de refração para os comprimentos de onda do feixe fundamental (ω) e para o feixe do segundo harmônico (2ω).

O ajuste teórico mencionado acima consiste no que chamamos de “casamento de fase crítico” ou “casamento de fase angular”. Nestes casos, como vimos, o casamento de fase ocorre apenas para um determinado ângulo exato. Numa teoria simplificada, a mudança de fase Δk é linearmente proporcional ao pequeno ângulo de desvio da condição de casamento de fase [33]. Esse fato traz na prática (num dispositivo real, por exemplo) uma série de restrições. Por exemplo, à medida que a divergência do feixe aumenta o casamento de fase não ocorre mais. Isso não permite muitas vezes que um feixe seja focalizado suficientemente bem para que a intensidade atinja um valor bom para conversão eficiente de harmônico. Esse problema pode ser superado em parte pelo que é conhecido como “casamento de fase não-crítico”. Se o índice de refração for ajustado para que $\theta_m=90^\circ$, pela variação da temperatura ou da composição do cristal, a dependência de Δk com relação ao desalinhamento passa a ser quadrático, ou seja, o ângulo de divergência do feixe de entrada pode ser muito maior (~10 vezes maior que o do casamento de fase crítico), permitindo um acoplamento mais efetivo entre a onda e o cristal [33].

V-4 Simetria cristalina e não-linearidade efetiva.

A existência da direção onde há casamento de fase não é condição suficiente para que o processo de GSH seja eficiente. Além do casamento de fase, a simetria cristalina tem importância fundamental. Ela determina os coeficientes não-lineares efetivos de segunda ordem, d_{eff} . No caso dos cristais uniaxiais isto já foi bastante estudado e já está muito bem estabelecido [2]. No caso dos cristais biaxiais, os coeficientes d tornam-se mais complexos e difíceis de serem tratados com exatidão [37- 39].

O campo eletromagnético das duas ondas fundamentais ($E_{x,y,z}$) relacionam-se com a polarização ($P_{x,y,z}$) não-linear (2ω) induzida através do tensor “plano” de polarizabilidade de segunda ordem (d_{il}) da seguinte forma [2,37,38]:

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ 2E_yE_z \\ 2E_xE_z \\ 2E_xE_y \end{pmatrix} \quad (\text{V-22})$$

na qual, dependendo da simetria cristalina, alguns elementos d são nulos ou iguais. E ainda, $i=1$ corresponde a x , $i=2$ a y e $i=3$ a z ; e $l=1$ corresponde a xx , $l=2$ a yy , $l=3$ a zz , $l=4$ a $yz=zy$, $l=5$ a $xz=zx$ e $l=6$ a $xy=yx$.

Para os cristais biaxiais, os componentes do vetor polarização unitário \mathbf{p} (chamados de cossenos diretores) tem uma forma mais complexa que no caso uniaxial [2, 37, 38], e é dada por:

$$\begin{aligned} p_x^l &= \cos\theta \cos\phi \cos\delta - \sin\phi \sin\delta \\ p_y^l &= \cos\theta \sin\phi \cos\delta - \cos\phi \sin\delta \\ p_z^l &= -\sin\theta \cos\delta \end{aligned} \quad (\text{V-23})$$

e

$$\begin{aligned} p_x^r &= -\cos\theta \cos\phi \sin\delta - \sin\phi \cos\delta \\ p_y^r &= -\cos\theta \sin\phi \sin\delta + \cos\phi \cos\delta \\ p_z^r &= \sin\theta \sin\delta \end{aligned} \quad (\text{V-24})$$

Em que l e r referem-se à interação de ondas com velocidades de propagação lenta e rápida, respectivamente. O ângulo δ entre o vetor \mathbf{E} e \mathbf{D} , pode ser determinado por [2]:

$$\cot g(\delta) = \frac{\cot g^2(V_z) \text{sen}^2 \theta + \text{sen}^2 \phi - \cos^2 \theta \cos^2 \phi}{\cos \theta \text{sen} 2\phi} \quad (\text{V-25})$$

Assim, a eficiência de conversão pode ser representada pela não-linearidade efetiva d_{eff} , na qual estão resumidas todas as operações de soma ao longo da direção de polarização das ondas interagentes.

$$d_{eff} = \sum_i p_i \sum_j \sum_k d_{ijk} p_j p_k \quad (\text{V-26})$$

Cada simetria ou grupo espacial de um cristal biaxial levará a uma expressão complexa e diferente. Alguns estudos feitos, levando em conta a simetria de Kleinman, levaram à determinação dos coeficientes de acoplamento para um cristal ortorrômbico negativo como sendo [37]:

$$d_{eff}^{(I)} = d_{36} [\text{sen} 2\theta \cos 2\phi \cos \delta (3 \text{sen}^2 \delta - 1) - \text{sen} \theta \text{sen} 2\phi \text{sen} \delta (3 \cos^2 \theta \cos^2 \delta + 3 \cos^2 \delta - 1)] \quad (\text{V-27})$$

para a GSH tipo I:

$$d_{eff}^{(II)} = d_{36} [\text{sen} 2\theta \cos 2\phi \text{sen} \delta (3 \cos^2 \delta - 1) + \text{sen} \theta \text{sen} 2\phi \cos \delta (3 \cos^2 \theta \text{sen}^2 \delta + 3 \cos^2 \delta - 1)] \quad (\text{V-28})$$

para a GSH tipo II, e que o ângulo δ pode ser obtido da equação V-25. Quando $\delta=0$, se recupera o caso uniaxial do KDP considerando como eixo óptico x , ou seja, correspondente à simetria 42m.

Para a simetria monoclinica do grupo espacial $P2_1$ a equação analítica exata que determina a interação de três ondas com os coeficientes d_{ijk} é bastante complicada. Porém

podemos resolver numericamente a equação (V-26) para a GSH tipo I e II usando os procedimentos sugeridos na referência [38] ou na referência [5].

V-5. GSH na l-alanina

A l-alanina é um cristal biaxial negativo com $2V_x \approx 50^\circ$ e $n_y \approx n_z$. Portanto, quando comparado com um cristal uniaxial negativo como o KDP, o eixo x da l-alanina corresponde ao eixo polar (z) do KDP. Utilizando a fórmula de Sellmeier da l-alanina, podemos determinar os valores dos índices de refração para ω e 2ω para o caso de GSH do laser de Nd:YAG, como mostra a tab. V-2.

Tabela V-2: Valores esperado para os índices de refração para o fundamental ω e para o segundo harmônico 2ω (2), a $T=20^\circ\text{C}$ (erro $\pm 0,0001$).

	ω ($\lambda=1064$ nm)	2ω ($\lambda=532$ nm)
n_x	1,5049	1,5205
n_y	1,5464	1,5631
n_z	1,5554	1,5725

Esses valores de índices de refração permitem enquadrar a l-alanina na classe 9 de Hobden [33], em que:

$$n_z^2 > n_y^2 > n_y^1 > n_x^2 > n_x^1 \quad (\text{V-29})$$

e simultaneamente:

$$n_x^2 < \frac{1}{2}(n_x^1 + n_y^1) \quad (\text{V-30})$$

Este tipo inicial de análise é útil para termos por antecedência as direções aproximadas em que vão ocorrer casamentos de fase e conseqüentemente GSH.

Nas experiências de GSH no cristal de l-alanina utilizamos um pequeno laser pulsado de Nd:YAG com taxa de repetição de 3 Hz, duração do pulso de 10 ns e potência média de 1,5 mW. Determinamos os *loci* de casamento de fase para 2ω e comparamos com os *loci* computados a partir dos índices de refração. Para estas medidas utilizamos um pequeno cristal esférico (diâmetro= $\pm 0,5$ cm) fixo numa montagem com dois graus de liberdade (ϕ e θ). A esfericidade mantém o comprimento do cristal constante para qualquer orientação. O cristal foi mergulhado num óleo de imersão com $n=1,495$ para minimizar a perda e o desvio do feixe de laser de Nd:YAG na superfície do cristal.

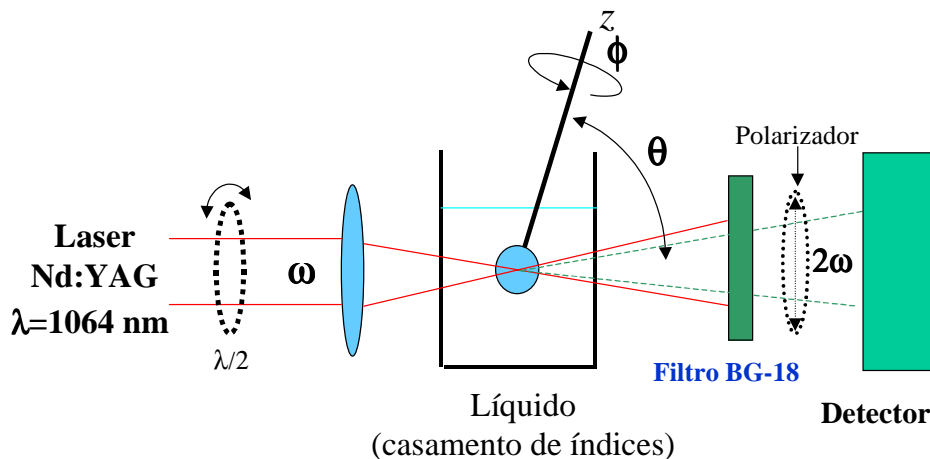


Figura V-4: Sistema experimental de medir os *loci* de GSH nos cristais orgânicos. O sistema permite a movimentação θ e ϕ da amostra lapidada esfericamente. A lâmina de onda ($\lambda/2$) permite rodar a polarização do feixe de entrada para a maximização da GSH. O filtro BG-18 permite a passagem de $\lambda=532 \text{ nm}$, mas absorve quase 100% de $\lambda=1064 \text{ nm}$ e o polarizador de saída permite determinar o tipo de casamento de fase (tipo I ou II).

Para o caso da classe 9 de casamento de fase de Hobden [33](Apêndice A), os *loci* são dois círculos distorcidos ao redor do eixo x . Podemos então fazer um ajuste aproximado dos *loci* por uma curva fenomenológica do tipo [5]:

$$\theta'(\phi') = A_0 + B_0 \cos^2(\phi') \quad (\text{V-31})$$

em que θ' e ϕ' são ângulos polares e azimutais referentes ao eixo x , ou seja, diferentes a θ e ϕ , que se referem a z . Nessa notação ϕ' é zero no plano xz e A_0 é o valor de θ' no plano xy . O valores de A_0 e B_0 obtidos para a l-alanina estão na tab. V-3.

A projeção estereográfica no plano perpendicular a x dos *loci* tipo I e tipo II obtidos experimentalmente são mostrados na fig. V-3.

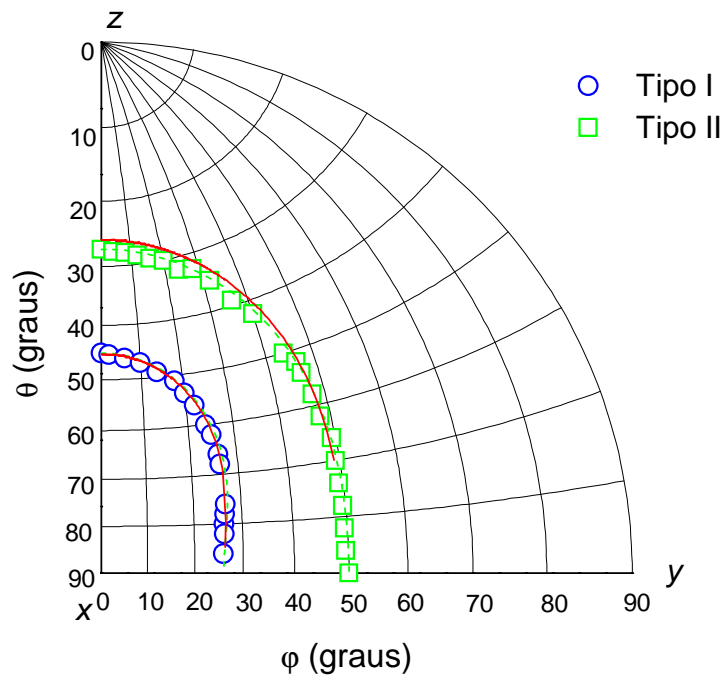


Figura V-5: *Loci* de casamento de fase tipo I e tipo II para a l-alanina obtidos experimentalmente (projeção estereográfica na rede de Wulff perpendicular a x). As linhas tracejadas representam os *loci* do ajuste teórico fenomenológico proposto no texto (eq. V-31), e as linhas cheias representam os *loci* obtidos da interseção das superfícies de índice de refração, eqs V-20 e V-21.

Tabela V-3: Parâmetros para o ajuste fenomenológico de casamento de fase para a l-alanina.

	A_0	B_0
2 ω Tipo I	26,0	19,0
2 ω Tipo II	50,0	12,8

As curvas quase circulares, na projeção estereográfica, indicam o caráter quase uniaxial da l-alanina. Os *loci* de casamento de fase existem simetricamente nos oitos octantes do sistema de coordenadas xyz , dado que o cristal é ortorrômbico. Os resultados experimentais e teóricos concordam com a previsão do casamento de fase da classe 9 de Hobden.

Medimos a intensidade relativa de GSH ao longo dos *loci* tipo I e tipo II usando o laser Nd:YAG Antares *mode-locked*, operando com potência média máxima de 2W. O resultado experimental pode ser visto na fig. V-6. Usando as eq. V-27 e V-28 ajustamos os resultados experimentais.

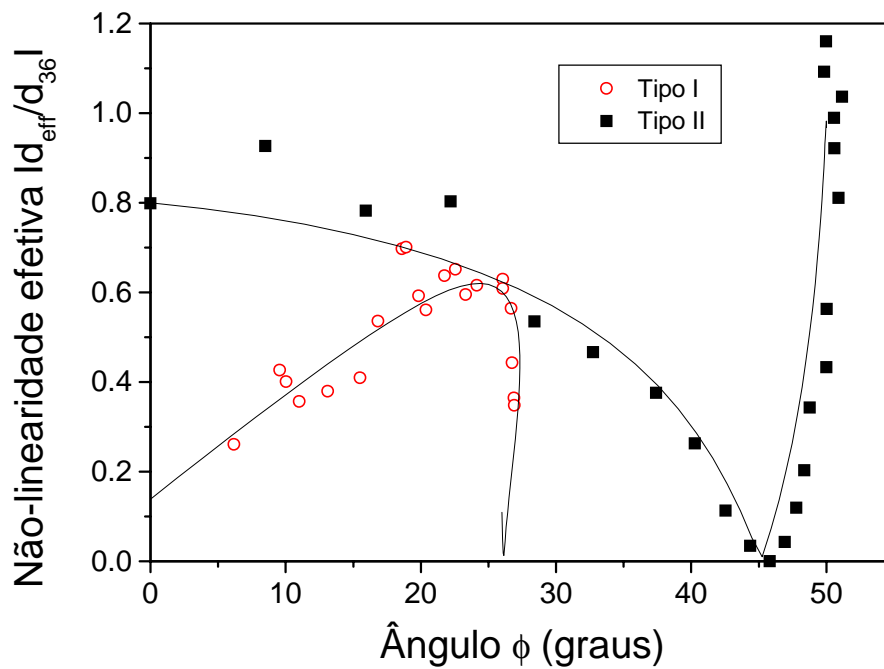


Figura V-6: Coeficiente não-linear ao longo do *loci* tipo I e II para a l-alanina na conversão de 1064 para 532 nm.

O valor absoluto da eficiência de GSH foi determinado utilizando-se um cristal de l-alanina de 0,5 cm, propriamente cortado nos ângulos de casamento de fase tipo II de máxima conversão ($\theta_{\text{max}}=90^\circ$ e $\phi_{\text{max}}=50,4^\circ$, ou $\theta'_{\text{max}}=50,4^\circ$ e $\phi'_{\text{max}}=90^\circ$). Comparamos a eficiência com um cristal de KDP comercial de 1 cm de comprimento, também cortado na direção de máxima eficiência de GSH tipo II. O resultado experimental obtido pode ser visto na fig. V-7 .

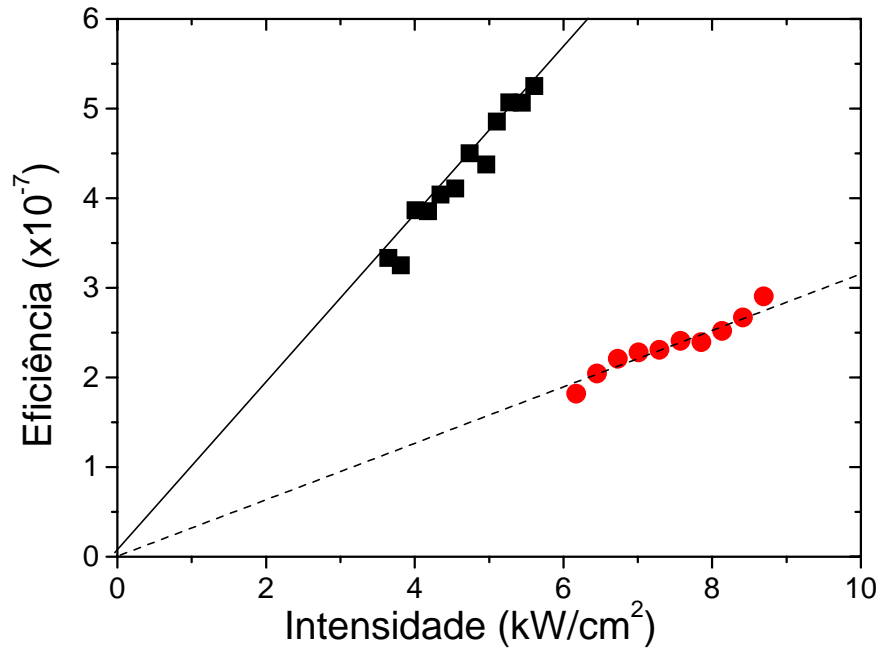


Figura V-7: Eficiência de conversão como função da intensidade do feixe incidente para o KDP (quadrado) e para a l-alanina (círculos) no casamento de fase tipo II. A espessura das amostras foi normalizada para 5 mm.

A partir desse resultado fomos capazes de estimar que a eficiência de conversão da l-alanina é por volta de um terço a um correspondente cristal de KDP.

V-6. GSH na l-treonina

Semelhante à l-alanina, a l-treonina é um cristal biaxial negativo ($2V_x \approx 35^\circ$) com $n_z \approx n_y$, assim devendo apresentar um caráter quase uniaxial. Pela fórmula de Sellmeier para os índices de refração para ω e 2ω são mostrados na tabela V-4.

Tabela V-4: Valores esperados para os índices de refração para o fundamental ω e para o segundo harmônico 2ω , a $T=21^\circ\text{C}$, para a l-treonina (erro $\pm 0,0001$).

	ω ($\lambda=1064$ nm)	2ω ($\lambda=532$ nm)
n_x	1,5120	1,5249
n_y	1,5788	1,5972
n_z	1,5860	1,6052

A l-treonina também pertence à classe 9 de Hobden [33], pois os seus índices de refração obedecem as eq. V-29 e V-30.

Para determinarmos as direções de GSH, utilizamos um laser pulsado de Nd:YAG *Q-switched* e *mode-locked* com taxa de repetição de 100 Hz, duração do pulso de 100 ps e potência média de 500 mW. Este tipo de laser é mais adequado para GSH, devido a maior intensidade da luz. Para estas medidas de *loci*, novamente utilizamos um cristal esférico (diâmetro= $\pm 0,5$ cm) fixo na montagem com os dois graus de liberdade ϕ e θ . O cristal também foi mergulhado num líquido com índice de refração $n=1,495$, para minimizar a perda e o desvio do feixe na interface do cristal.

Ajustamos a curva do *loci* de GSH obtido experimentalmente com o laser de Nd:YAG com base na eq. V-31. Os *loci* de casamento de fase tipo I e II foram também calculados com base nos índices de refração da l-treonina. A projeção estereográfica no

plano perpendicular a x dos *loci* tipo I e tipo II obtidos experimentalmente e obtidos pelos índices de refração são mostrados na fig. V-8.

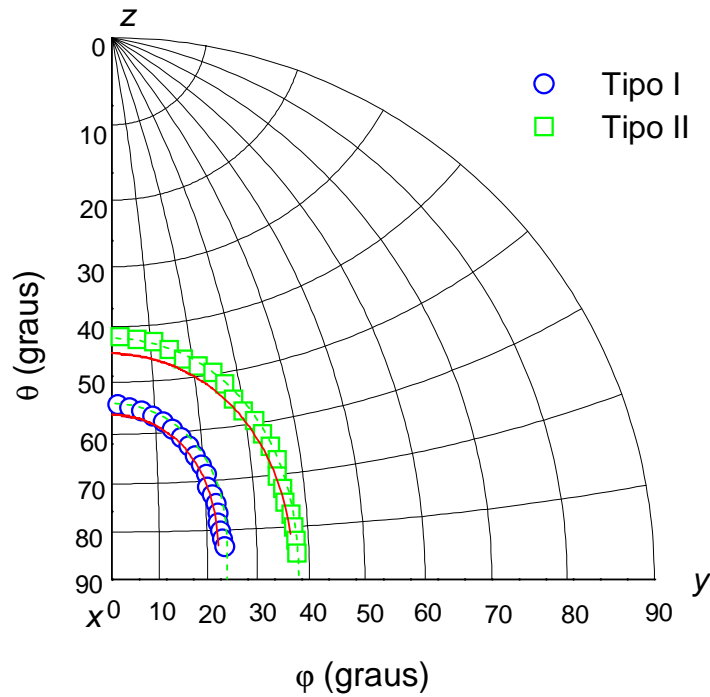


Figura V-8: *Loci* de casamento de fase tipo I e tipo II para a l-treonina obtidos experimentalmente (projeção estereográfica na rede de Wulff perpendicular a x). As linhas tracejadas representam os ajustes fenomenológicos da eq. V-31 e as linhas cheias representam as interseções das superfícies de índices de acordo com as eqs. V-20 e V-21 propostas no texto.

Tabela V-5: Parâmetros para o ajuste fenomenológico de casamento de fase para a l-treonina.

	A_0	B_0
2ω Tipo I	24,0	12,0
2ω Tipo II	38,0	10,0

Neste caso, os *loci* previsto pelos índices de refração também concordaram muito bem com os resultados experimentais.

Da mesma forma que para a l-alanina, medimos o coeficiente não-linear de segunda ordem ao longo dos *loci* para geração de segundo harmônico. Devido à mesma simetria ortorrômbica, a forma da curva para a l-treonina é semelhante a l-alanina, como mostra a fig. V-7.

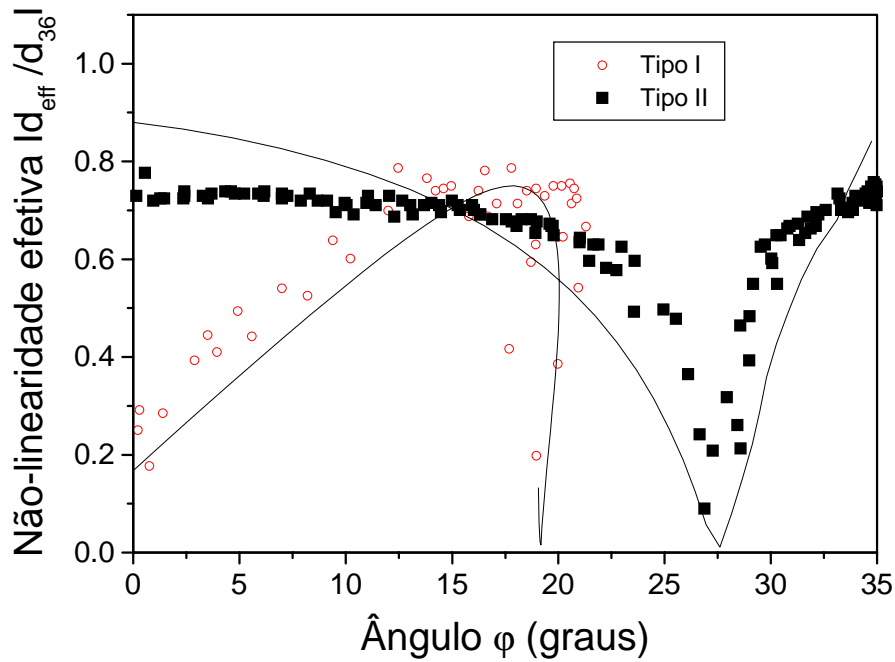


Figura V-9: Coeficientes de não-linearidade efetiva de segunda ordem ao longo dos *loci* de casamento de fase tipo I e II, obtidas experimentalmente (pontos) e ajuste teórico proposto (linha), para dobramento de frequência de 1064 a 532 nm para a l-treonina.

Os ajustes teóricos usados na l-alanina não concordaram muito bem com ao da l-treonina. Provavelmente δ não deve ser uma constante, e talvez levando isso em conta, o ajuste teórico concordará melhor com os resultados experimentais.

Determinada a direção de máxima eficiência de geração de segundo harmônico para 1064 μm como sendo $\theta_{\text{max}}=90^\circ$ e $\phi_{\text{max}}=38^\circ$ ($\theta'_{\text{max}}=38^\circ$ e $\phi'_{\text{max}}=90^\circ$), preparamos um cristal

cortado nestas direções para medida de eficiência absoluta de GSH. Obtivemos que, dentro dos erros experimentais, a l-treonina tem a mesma eficiência que a KDP.

V-7. GSH na l-lisina

Diferindo da l-alanina e da l-treonina, a l-lisina é um cristal biaxial negativo ($2V_x \approx 78^\circ$) com n_z bem diferente de n_y . Cristalograficamente eles pertencem a grupos diferente, já que a l-lisina é monoclinica. Pela fórmula de Sellmeier para os índices de refração para ω e 2ω são mostrados na tabela V-6.

Tabela V-6: Valores esperado para os índices de refração para o fundamental ω e para o segundo harmônico 2ω , a T=21 °C, para a l-lisina (erro $\pm 0,0001$).

	ω ($\lambda=1064$ nm)	2ω ($\lambda=532$ nm)
n_x	1,4882	1,5042
n_y	1,5105	1,5248
n_z	1,5208	1,5385

A l-lisina pertence à classe 10 de Hobden, pois os seus índices de refração obedecem as eq. (V-29) e simultaneamente a:

$$n_x^2 > \frac{1}{2}(n_x^1 + n_y^1); n_x^2 < \frac{1}{2}(n_x^1 + n_z^1) \quad (\text{V-32})$$

Para determinarmos as direções de GSH, utilizamos um laser pulsado de Nd:YAG Q-switched e mode-locked com taxa de repetição de 50 Hz, duração do pulso de 100 ps e potência média de ± 500 mW. Para estas medidas de loci, novamente utilizamos um cristal esférico (diâmetro= $\pm 1,0$ cm) fixo na montagem com os dois graus de liberdade θ e ϕ , que

foi mergulhado num líquido com índice de refração $n=1,495$, para minimizar a perda e o desvio do feixe.

Os *loci* de casamento de fase tipo I e II foram também calculados com base nos índices de refrações da l-lisina. A projeção estereográfica no plano perpendicular a x dos *loci* tipo I e tipo II obtidos experimentalmente e obtidos pelos índices de refração são mostrados na fig. V-10.

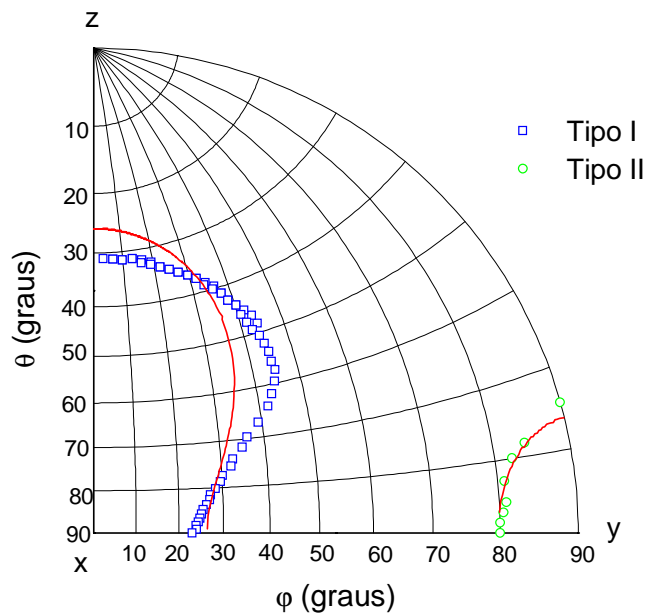


Figura V-10: *Loci* de casamento de fase tipo I e tipo II para a l-lisina obtidos experimentalmente (projeção estereográfica na rede de Wulff perpendicular a x). A linha cheia representa o ajuste teórico obtido da interseção das superfícies de índices de refração para as ondas rápida e lenta, eqs V-20 e V-21.

Neste caso, os *loci* previstos pelos índices de refração para a GSH tipo I não concordam muito bem com o resultado experimental. Atribuímos essa discordância ao fato dos *loci* teóricos não levarem em conta que o vetor deslocamento elétrico \mathbf{D} não é paralelo

a **E**. No caso de *loci* mais complexos, como os da l-lisina, essa discordância fica mais evidente. Para a l-alanina e a l-treonina, devido à simplicidade dos tipos de *loci* não foi observado nenhuma discordância significativa.

Da mesma forma que para a l-alanina e a l-treonina medimos o coeficiente não-linear de segunda ordem ao longo dos *loci* para geração de segundo harmônico. Devido à simetria monoclínica e aos índices de refração da l-lisina, a forma da curva de *loci* é bem diferente daquela obtida para a l-alanina e da l-treonina, como mostra a fig. V-11. Neste caso os *loci* existem simetricamente nos oito octantes da projeção, mas as eficiências têm apenas simetria de espelho no plano *xy*, ou seja, o período de perfil de GSH se repete num ciclo de 180° e não num de 90° como na l-alanina e na l-treonina.

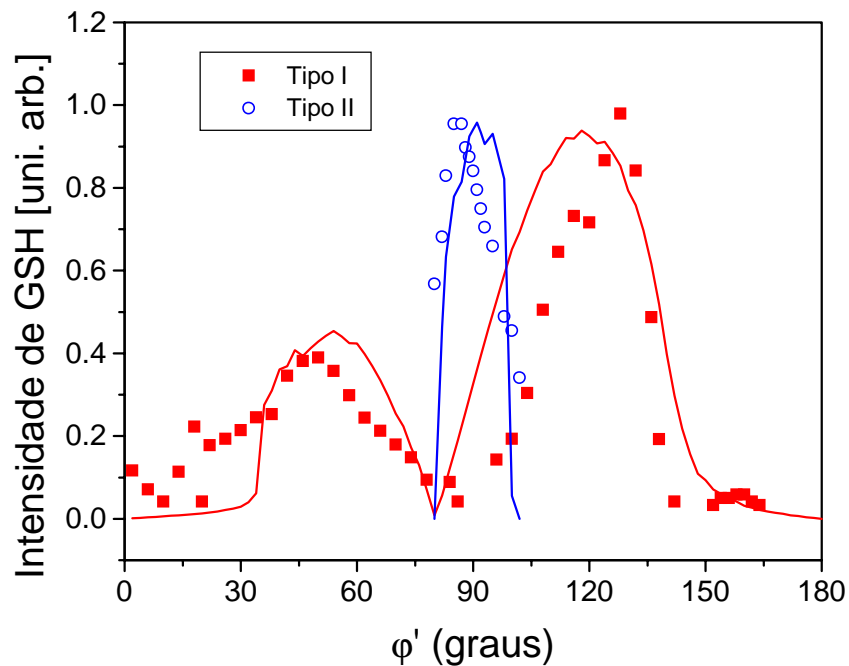


Figura V-11: Eficiência de GSH ao longo dos *loci* de casamento de fase tipo I e II, obtidas para dobramento de frequência de 1064 a 532 nm para a l-lisina. A linha cheia representa o ajuste

teórico proposto na ref. 5. O ângulo azimutal ϕ' é com relação à base perpendicular a x não a z (convencional) e ϕ' é zero no plano xy e cresce no sentido horário.

A direção de máxima eficiência de geração de segundo harmônico para 1064 nm é aproximadamente $\theta_{\max}=\pm 131^\circ$ e $\phi_{\max}=\pm 42^\circ$ (ou $\theta'_{\max}=\pm 56^\circ$ e $\phi'_{\max}=\pm 128^\circ$). Os primeiros resultados experimentais de medida da eficiência nas direções de máxima GSH indicaram que a l-lisina é quatro vezes mais eficiente que o KDP. Assim que mais cristais forem obtidos, essas medidas deverão ser repetidas com mais cuidado.

Capítulo VI

VI - Propriedades ópticas não-lineares de terceira-ordem

VI-1 Introdução

Apesar dos fenômenos não-lineares de terceira-ordem serem poucos evidentes nos materiais não centro-simétricos ou anisotrópicos, pois os coeficientes de terceira-ordem ($\chi^{(3)}$) são menores que os coeficientes de segunda-ordem ($\chi^{(2)}$), recentemente surgiu um interesse em estudar-los após ser demonstrado que eles podem ter origem de um efeito cascata de segunda-ordem. Essa não linearidade de terceira-ordem efetiva pode ser muito grande e ter aplicação prática em dispositivos. Os cristais orgânicos aqui estudados são materiais não centro-simétricos, portanto classificam-se nessa classe de materiais ainda poucos estudados quanto aos coeficientes de terceira-ordem puro ou de origem de efeito cascata de segunda-ordem.

Neste trabalho propomos medir a não-linearidade de terceira-ordem pura dos cristais de l-alanina, l-treonina e l-lisina. Nessa fase inicial de determinação dessas propriedades ainda nunca medidas nesses cristais, o enfoque central foi o desenvolvimento de técnicas suficientemente sensíveis e confiáveis para determinação da magnitude e da anisotropia dessa não-linearidade. Trabalhos futuros seguirão no estudo mais aprofundado dessa importante propriedade óptica tensorial anisotrópica e no estudo do efeito cascata de segunda-ordem. O interesse em determinar a não-linearidade de terceira ordem desse

cristais veio, em parte, como consequência de já estarmos trabalhando na caracterização dessas propriedades em diferentes materiais isotrópicos [13]. Particularmente utilizamos a técnica conhecida como varredura-Z [40, 41] utilizando um laser pulsado para medir refração não-linear pura.

Alguns materiais que apresentam não-linearidades de terceira ordem elevadas podem induzir autofocalização ou auto-defocalização, o que pode tanto destruir o material quanto interromper a propagação da luz. A observação de que luz intensa poderia provocar alterações no material que atuam na própria propagação da luz, foi vista primeiramente como um problema para a transmissão de feixes de altas potências através de materiais. Atualmente, fenômenos de óptica não-linear vêm sendo estudados devido ao interesse de usá-los em sistemas de comunicação, processamento de informação e chaveamento óptico; como por exemplo, um equivalente óptico para o transistor semiconductor. Não-linearidades de terceira ordem $\chi^{(3)}$ em meios transparentes resultam em uma mudança opticamente induzida no índice de refração que pode ser explorada para a construção de chaves ópticas. Diversos esquemas foram sugeridos para tais dispositivos, muitos deles baseados em não-linearidades de terceira ordem. Mais recentemente, foram propostos transistores ópticos baseados no efeito cascata não-linear através de geração de segundo harmônico [10-12].

Para a investigação de fenômenos ópticos não-lineares de terceira ordem existem diversas técnicas experimentais. A técnica de varredura-Z, introduzida por Sheik-Bahae *et al.* [40], destacou-se das demais devido a sua alta sensibilidade e a sua simplicidade experimental na determinação do sinal e magnitude de não-linearidades refrativas

V-2 Efeito Kerr óptico

Nesta seção apresentaremos com mais detalhes apenas alguns fenômenos relacionados a susceptibilidade de terceira-ordem, já que estes fenômenos estão diretamente relacionados aos índices de refração e absorções não-lineares de materiais, bem como à técnica que usamos para determiná-los (varredura-Z)[42]. Vamos supor apenas um campo de frequência ω incidente ($\omega_1=\omega_2=\omega_3=\omega$).

Para simplificar o entendimento da técnica de varredura-Z vamos considerar um material isotrópico. A não-linearidade de terceira ordem da eq. V-1 é dada por:

$$\mathbf{P}_{NL}^{(3)} = \tilde{\chi}^{(3)} \mathbf{E}^3 \quad (\text{VI-1})$$

Este tipo de material é chamado meio Kerr. Ele responde a campos ópticos com geração de terceiro harmônico e soma ou diferença de frequências, quando temos mais do que uma frequência envolvida.

TabelaVI-1: Algumas aplicações dos efeitos não-lineares de terceira ordem $\chi^{(3)}$:

Termo de Suscetibilidade	Efeito	Aplicação
$3\omega=\omega+\omega+\omega$	Triplicação de Frequência	Geração de Terceiro Harmônico, Espectroscopia
$\omega=\omega+0+0$	Efeito Kerr DC	Atrasador de Fase Variável, Investigação de Materiais
$\omega_a=\omega_a+\omega_b-\omega_b$	Efeito Kerr AC, Efeito Kerr Óptico, Espalhamento Raman e Brillouin	Chaves Rápidas, Experiência Resolvidas no Tempo.
$\omega=\omega+\omega-\omega$	Auto-Focalização, Mistura Degenerada de Quatro Ondas	Biestabilidade e Limitação Óptica, Conjugação de Fase, Holografia em Tempo Real

De acordo com a eq. VI-1, a resposta de um meio não-linear de terceira-ordem a um campo óptico monocromático $E(t) = \text{Re}\{E(\omega) e^{i\omega t}\}$ é uma polarização não-linear $P_{\text{NL}}^{(3)}(t)$ contendo uma componente na frequência ω e outra na frequência 3ω :

$$\mathbf{P}_{\text{NL}}(\omega) = \frac{3}{4} \tilde{\chi}^{(3)} |E(\omega)|^2 \mathbf{E}(\omega) \quad (\text{VI-2})$$

A componente de polarização na frequência ω na eq. VI-2, corresponde a um pequeno incremento na suscetibilidade $\Delta\chi$ na frequência ω dada por:

$$\epsilon_0 \Delta\chi = \frac{P_{\text{NL}}}{E(\omega)} = \frac{3}{4} \chi^{(3)} |E(\omega)|^2 = \frac{3}{2} \frac{\chi^{(3)}}{n \epsilon_0 c} I \quad (\text{VI-3})$$

onde $I = \frac{|E(\omega)|^2}{2} n \epsilon_0 c$ é a intensidade do feixe inicial.

Como $n^2 = 1 + \chi$, isto equivale a um incremento no índice de refração

$$\Delta n = \frac{\partial n}{\partial \chi} \Delta\chi = \frac{\Delta\chi}{2n} \text{ tal que:}$$

$$\Delta n = \frac{3}{4} \frac{\chi^{(3)}}{n^2 \epsilon_0^2 c} I = n_2 I \quad (\text{VI-4})$$

Assim a mudança no índice de refração é proporcional à intensidade óptica. O índice de refração total é, portanto, uma função linear da intensidade de acordo com:

$$n(I) = n + n_2 I \quad (\text{VI-5})$$

em que:

$$n_2 = \frac{3}{4} \frac{\tilde{\chi}^{(3)}}{n^2 \epsilon_0^2 c} \quad (\text{VI-6})$$

Este efeito é conhecido como efeito Kerr óptico devido a sua similaridade com o efeito Kerr eletro-óptico (onde Δn é proporcional ao quadrado do campo elétrico aplicado).

O efeito Kerr óptico é um efeito auto-induzido no qual a velocidade de fase da onda depende da própria intensidade da onda. A ordem de magnitude do coeficiente n_2 (em cm^2/KW) é de 10^{-16} a 10^{-14} em vidros, 10^{-17} a 10^{-7} em vidros dopados com terras raras ou semicondutores, 10^{-10} a 10^{-8} em materiais orgânicos e 10^{-10} a 10^{-2} em semicondutores. Ele é sensível ao comprimento de onda e depende da polarização.

VI-3 Auto modulação de fase

Como resultado do efeito Kerr óptico, uma onda viajando num meio não-linear de terceira ordem sofre uma auto-modulação de fase. A diferença de fase adquirida por um feixe de potência P e secção reta A , viajando uma distância L em um meio, é

$$\phi = \frac{2\pi n(I)L}{\lambda_0} = 2\pi\left(n + n_2 \frac{P}{A}\right) \frac{L}{\lambda_0}, \text{ então ele é alterado por}$$

$$\Delta\phi = 2\pi n_2 \frac{L}{\lambda_0 A} P \quad (\text{VI-7})$$

que é proporcional à potência P . A auto modulação é usada em aplicações onde luz controla luz. Para maximizar o efeito, L deve ser grande e A pequeno. Estas condições podem ser conseguidas em guias de onda ópticos, por exemplo.

VI-4 Auto focalização

Outro efeito interessante associado à auto-modulação de fase é a auto-focalização. Se um feixe intenso é transmitido através de um fino pedaço de material não-linear que

exibe efeito Kerr óptico, como ilustrado na fig.VI-1, o índice de refração muda de acordo com o padrão de intensidade do plano transversal à propagação.

Como já visto, o efeito Kerr é caracterizado por um índice de refração dependente da intensidade:

$$n = n_0 + n_2 I \quad (\text{VI-8})$$

na qual n_0 e n_2 são, respectivamente, os índices linear e não-linear de refração do meio. Esta dependência do índice de refração com a intensidade é responsável pela autofocalização do feixe, quando este possui um perfil transversal não uniforme de intensidade. Ao se propagar na direção z , por exemplo, um feixe com um dado perfil transversal (x,y) de intensidade, produz uma variação transversal correspondente no índice de refração. Um feixe com perfil transversal gaussiano tem sua maior intensidade no centro, então, a máxima mudança no índice de refração será também no centro. A mudança do índice de refração no meio induz para a onda um deslocamento de fase não uniforme, causando assim uma curvatura na frente de onda. O meio pode comportar como uma lente de distância focal dependente da potência. Então este fenômeno pode ser imaginado como uma lente induzida no material, que provoca a focalização do feixe.

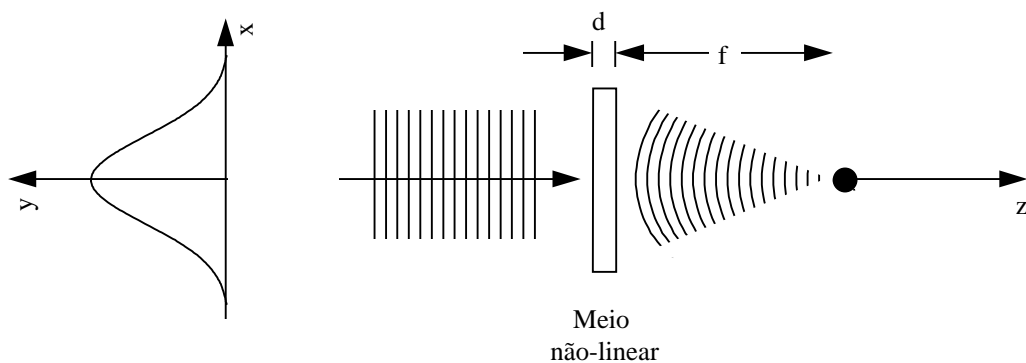


Figura VI-1: Um meio não-linear de terceira ordem age como uma lente cujo foco depende da intensidade.

Para um feixe com perfil gaussiano um meio com $n_2 > 0$, induz uma lente positiva, o que acarreta uma auto-focalização do feixe. Para um material com $n_2 < 0$, ocorre à auto-defocalização. Contudo, um feixe de seção reta finita também pode difratar. Somente quando o efeito de auto-focalização for maior do que o de difração o feixe auto-focalizará. Assim, a difração do feixe tende a compensar a auto-focalização, sendo possível que para campos suficientemente intensos, os dois efeitos se compensem e a onda se propague no meio sem se espalhar. Este fenômeno é denominado auto-aprisionamento (*self-trapping*) [31].

VI-5 Técnica de varredura-Z

VI-5-1 Introdução

Várias técnicas têm sido usadas para a medida do índice de refração não-linear [42]. Entre elas temos: interferometria não-linear, mistura de quatro ondas degeneradas (DFWM-*Degenerate Four-Wave Mixing*), mistura de duas ondas quase degeneradas, rotação elíptica e medidas de distorção do feixe, OKG (*Optical Kerr Gate*) e técnica de absorção transiente. Os três primeiros métodos denominados interferometria não-linear e mistura de ondas, são técnicas potencialmente sensíveis, mas requerem um aparato experimental complexo. Por outro lado, medidas de distorção de feixe são relativamente insensíveis e requerem uma análise detalhada da propagação da onda.

Em 1989 Sheik-Bahae *et al.* [40] desenvolveram um método para determinar o sinal e a magnitude do índice de refração não-linear. Esta técnica, denominada de

varredura-Z (*Z-scan*), está baseada em princípios de distorção espacial do feixe e oferece tanto sensibilidade quanto simplicidade experimental. Uma de suas principais características é permitir que se determine o índice de refração não-linear através de uma relação simples entre a variação da transmitância observada e a distorção de fase induzida, sem a necessidade de ajustes teóricos detalhados.

Logo após o desenvolvimento da técnica básica de varredura-Z, houve uma série de proposições de variações experimentais da técnica baseados no mesmos princípios teórico e experimentais originais, com o objetivo de obter maior sensibilidade e capacitação da técnica para discriminação da origem dos processos não-lineares. Foram propostas técnicas utilizando laser CW para estudar absorvedores saturáveis lentos [43], técnica de varredura-Z eclipsante para obter maior sensibilidade [44], técnica de varredura-Z com dois feixes para determinar a origem e o tempo de resposta dos efeitos não-lineares [45-49].

No experimento de varredura-Z original, do qual chamamos de varredura-Z normal, o que se mede é a potência transmitida através de uma abertura de raio r_a , na região de campo distante, quando um feixe gaussiano focalizado atravessa uma amostra que se move ao longo do seu eixo de propagação z . Na técnica de varredura-Z eclipsante, a abertura é substituída por um disco de tal forma que se mede a potência transmitida na aréola do feixe gaussiano. A variação de intensidade relativa na região externa do feixe gaussiano após a propagação num meio não-linear é muito maior que na região interna. Esse fato permite uma maior sensibilidade da técnica de varredura-Z eclipsante, tipicamente ele é 10 vezes mais sensível que a técnica de varredura-Z normal [44].

Uma das limitações intrínseca da técnica de varredura-Z original é não permitir a determinação direta do tempo de resposta da não-linearidade responsável pelo sinal não-

linear. O tempo de resposta é a principal informação para saber a origem do processo não-linear. Dentre as técnicas de varredura-Z que utilizam o tempo de resposta da não-linearidade para determinar sua origem, as mais importantes usam dois feixes laser, um pulsado de alta intensidade que provoca o efeito não-linear e outro CW que vê a mudança de fase induzido na amostra [49]. Efeitos com tempo de resposta muito lento são geralmente de origem térmica (tipicamente alguns ms). Mudanças de fase rápidas devem-se a efeitos de origem eletrônica, oriundo de processos com diferentes tempos de respostas característicos como veremos mais adiante.

Medidas de não-linearidades de terceira ordem em cristais orgânicos e inorgânicos anisotrópicos ainda foram poucos estudados. Há apenas alguns trabalhos em cristais de KTP e BBO usando o efeito cascata de terceira ordem e alguns trabalhos que medem $\chi^{(3)}$ puro em KTP, KDP e LAP [50]. Sendo, portanto uma áreas nova e importantes a ser explorada. Para o caso de $\chi^{(3)}$ puro em materiais transparente é necessário técnicas muito sensíveis devido ao sua pequena magnitude.

VI-5-2 Fundamentos da técnica

Nesta seção descreveremos em detalhes o principio básico da técnica de varredura-Z normal, do qual, pode ser estendido para as outra variações da técnica. O esquema experimental da técnica de varredura-Z é mostrado na fig.VI-2. Usando um feixe de laser gaussiano com foco estreito, mede-se a transmitância de um meio não-linear, através de

uma abertura finita colocada no campo distante como função da posição z da amostra, medida com relação ao plano focal ($z=0$).

Consideremos um meio tipo Kerr, com índice de refração não-linear $n_2 > 0$, que inicialmente está distante do foco ($-z$). Nesta posição a intensidade do feixe é baixa e ocorre uma refração não-linear desprezível e então $T(z) = 1$. Movendo a amostra em direção ao foco, o aumento da intensidade provoca um aumento no efeito de auto-modulação de fase, e assim o efeito de lente induzida na amostra torna-se importante. Uma lente convergente ($n_2 > 0$) colocada antes do plano focal ($-z$), tende a aumentar a divergência do feixe e a transmitância na abertura é reduzida, como mostra a fig. VI-2(b). Com a amostra no lado positivo ($+z$) do foco, o efeito da lente induzida colima o feixe e faz com que a transmitância na abertura aumente como se vê na fig. VI-2(d). Quando a amostra encontra-se muito próxima ao foco ($z = 0$) é como se colocássemos uma lente fina no foco, o que resulta numa mudança mínima no padrão observado no campo distante, fig. VI-2(c). E quando a amostra é levada muito distante do foco e a transmitância retorna ao valor original $T(z)=1$, fig. VI-2(a) e (e).

Um mínimo de transmitância pré-focal (vale), seguida por um máximo de transmitância pós-focal (pico) mostrado na fig.V-4(f), é conhecida como assinatura-Z de uma não-linearidade refrativa positiva. Não-linearidades negativas ($n_2 < 0$) induzem lentes divergentes e o comportamento é completamente análogo ao anterior, fornecendo uma configuração pico-vale invertida. Este fato é um dos grandes méritos da técnica de varredura-Z, pois o sinal da não-linearidade é imediatamente encontrado a partir do resultado. Veremos posteriormente que a magnitude da não-linearidade também pode ser encontrada de maneira bastante simples.

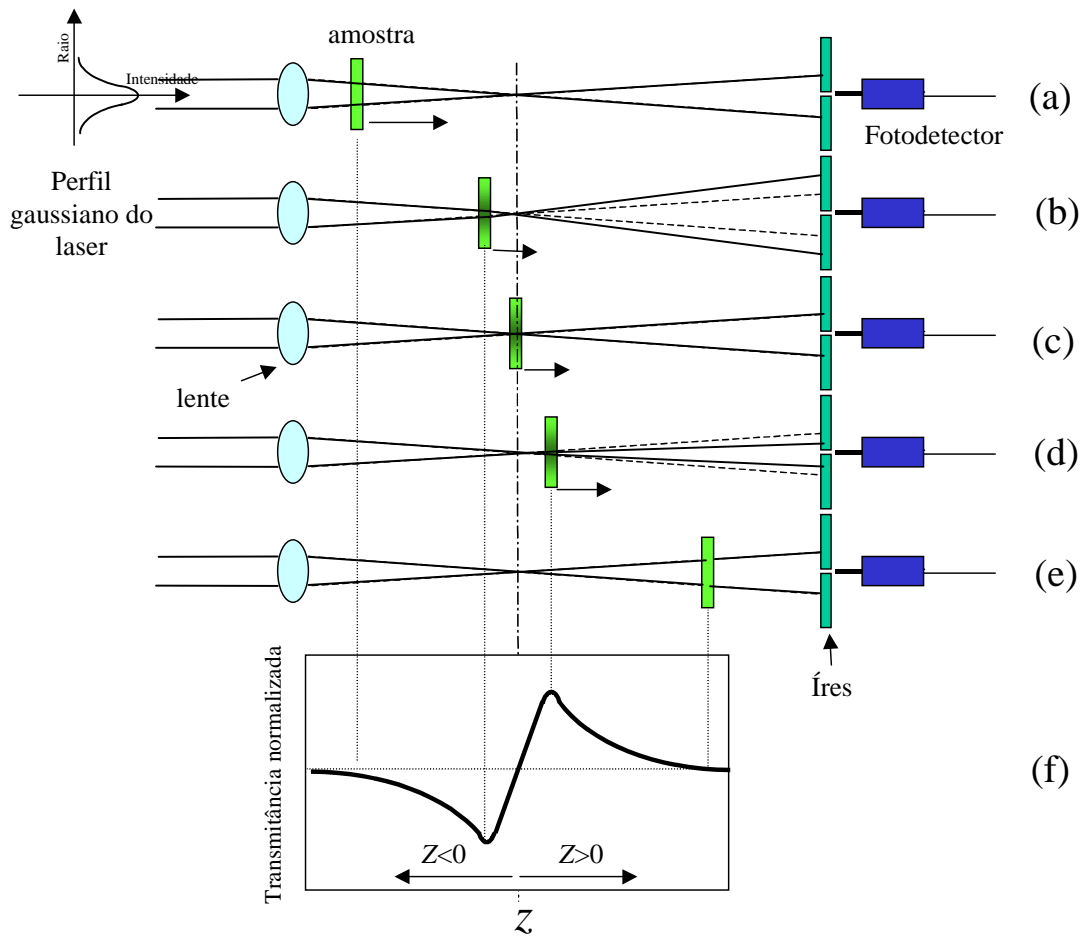


Figura VI-2: Efeito lente na técnica de varredura-Z normal para o caso $n_2 > 0$. Quando a amostra está antes do foco o feixe aparece mais expandido na posição do diafragma (b). Quando está após o foco, o feixe tende a ser colimado (d). Assim a transmitância normalizada $T(z)$ em função da posição da amostra ao longo do eixo z fornece ao que chamamos de assinatura-Z característica (f).

Já na técnica de varredura-Z eclipsante a abertura é substituída por um disco que cobre quase a totalidade da região central do feixe gaussiano ($\sim 99\%$), ele só deixa passar a aréola mais externa do feixe. Uma lente é usada após o disco para coletar a potência transmitida num fotodetector. Como é intuitivo imaginar, o comportamento da assinatura da varredura-Z, para n_2 de mesmo sinal, será invertido ao da assinatura da varredura-Z normal.

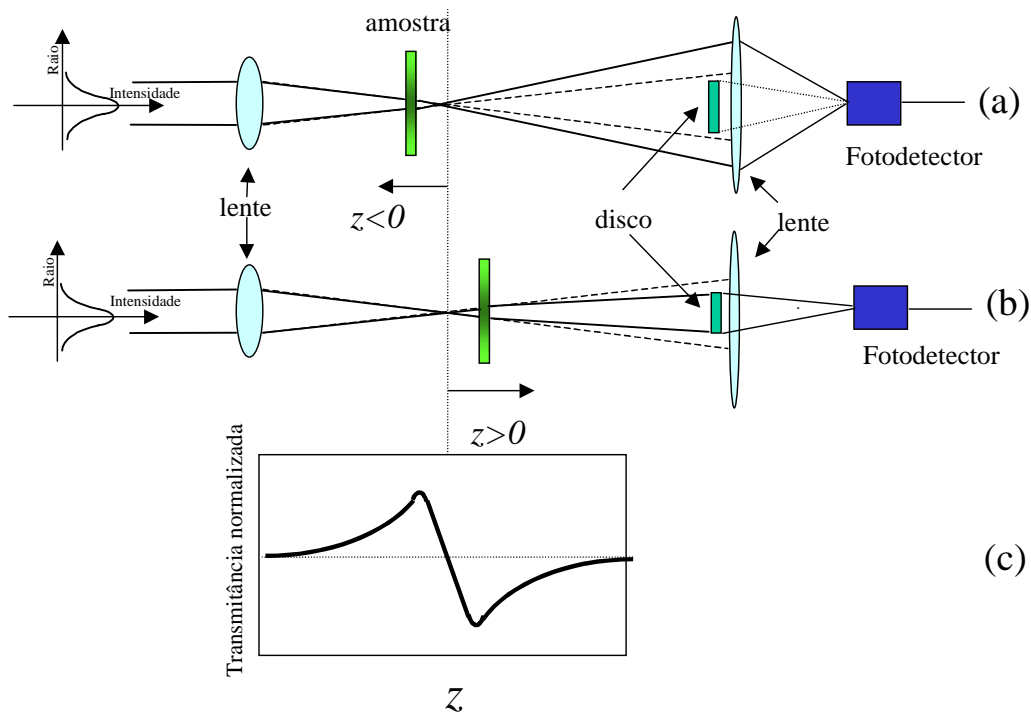


Figura V-3: Efeito lente na técnica de varredura-Z eclipsante para o caso $n_2 > 0$. Quando a amostra está antes do foco o feixe aparece mais expandido na posição do obstáculo (disco)(a). Quando está após o foco, o feixe tende a ser colimado (b). Assim a transmitância normalizada $T(z)$ em função da posição da amostra ao longo do eixo z é invertida ao da técnica de varredura-Z normal (c).

Para melhorar a razão sinal-ruído, eventualmente é usado um segundo braço de feixe focalizado idêntica ao apresentado acima, com abertura (ou disco, no caso de varredura-Z eclipsante), mas sem amostra, para eliminação da flutuação do modo e da intensidade do laser durante a realização da medida. Durante toda a medida, simultaneamente, o fotodetector no braço em que se desloca a amostra mede os efeitos lineares, não-lineares e as flutuações do laser (D_1), e o outro fotodetector no outro braço sem a amostra mede apenas as flutuações do laser (D_2). Assim a divisão D_2/D_1 procura eliminar as flutuações do laser.

No fenômeno anteriormente descrito, devemos alertar que consideramos somente não-linearidades refrativas, assumindo que não-linearidades absorptivas não estão presentes.

A sensibilidade da técnica à refração não-linear deve-se inteiramente à abertura (ou disco, na varredura-Z eclipsante) e sua remoção elimina o efeito. Contudo, com a remoção da abertura (ou disco), a técnica de varredura-Z ainda será sensível à absorção não-linear. Desta forma, o coeficiente da absorção não-linear pode ser extraído em um experimento sem a abertura. Pode-se então, num experimento de varredura-Z, determinar separadamente a absorção e a refração não-linear.

A técnica de varredura-Z é um método simples para medirmos mudanças de fase do campo elétrico da luz. No campo distante, a transmitância do diafragma é uma medida direta da redistribuição de intensidade induzida pela não-linearidade. Porém, tal redistribuição é devida à mudança de fase induzida no campo próximo, ou seja, na amostra que está próxima ao foco. Assim, podemos concluir que há uma limitação à sensibilidade intrínseca à técnica de varredura-Z em relação a outras técnicas onde a amostra permanece fixa, pois todas as amostras possuem não-homogeneidades em seu volume e irregularidades nas suas superfícies que mudam a fase da frente de onda de maneira independente da intensidade à medida que a amostra desloca-se (efeitos lineares). Se tais efeitos são pequenos podemos desprezá-los das medidas; porém se são grandes, podem alterar o perfil gaussiano de feixe dentro da amostra e a interpretação da medida torna-se inviável.

Nas próximas seções desenvolveremos uma análise quantitativa que permite determinar o valor de n_2 a partir das medidas experimentais.

VI-5-3 Refração não-linear

Nesta seção discutimos os aspectos teóricos usados na análise dos resultados obtidos em uma medida de varredura-Z. Examinaremos não-linearidades cúbicas onde o índice de refração n é expresso em termos do índice não-linear n_2 (m^2/W). Um feixe gaussiano no modo TEM_{00} deslocando-se na direção $+z$, incidindo na amostra numa posição z , pode ser escrito como:

$$E(z, r, t) = E_0(t) \frac{\omega_0}{\omega(z)} \exp \left[\frac{-r^2}{\omega^2(z)} - \frac{ikr^2}{2R(z)} \right] e^{-i\phi(z,t)} \quad (\text{VI-9})$$

na qual

$$\omega^2(z) = \omega_0^2 \left(1 + z^2 / z_0^2 \right) \quad (\text{VI-10})$$

é o raio do feixe

$$R(z) = z \left(1 + z_0^2 / z^2 \right) \quad (\text{VI-11})$$

é o raio de curvatura da frente de onda; ω_0 é conhecido como raio mínimo do feixe, $z_0 = k\omega_0^2 / 2$ é o parâmetro de Rayleigh do feixe, $k = 2\pi/\lambda$ e $E_0(t)$ representa o campo elétrico no foco. O termo $e^{-i\phi(z,t)}$ contém todas as variações de fase radialmente uniformes. A intensidade do feixe gaussiano é dada por:

$$I(z, r) = \frac{1}{2} n_0 \epsilon_0 c |E(z, r)|^2 = \frac{\omega_0^2}{\omega^2(z)} I_0 \exp \left[\frac{-2r^2}{\omega^2(z)} \right] \quad (\text{VI-12})$$

na qual I_0 é a intensidade no foco ($z = r = 0$).

Se a espessura da amostra é suficientemente pequena de modo que, mudanças no diâmetro do feixe dentro da amostra devido à difração ou refração não-linear possam ser desprezadas, o meio é considerado fino, ou seja, $L < z_0$. Estas suposições simplificam o problema de modo que a amplitude e a fase do campo elétrico como função de z' , são governadas no regime de SVEA (*Slowly Varying Envelope Aproximation*)[46] por:

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha(I)I \quad (\text{VI-13})$$

$$\frac{d\Delta\phi}{dz'} = \Delta n(I)k \quad (\text{VI-14})$$

na qual z' é a coordenada de propagação dentro da amostra e $\alpha(I)$ inclui os termos de absorção linear e não-linear. No caso de não-linearidades cúbicas, desprezando termos de absorção, esse sistema pode ser resolvido e fornece a seguinte mudança de fase $\Delta\phi$ na saída da amostra:

$$\Delta\phi(z, r, t) = \Delta\phi_0(z, t) \exp\left[\frac{-2r^2}{\omega^2(z)}\right] \quad (\text{VI-15})$$

com

$$\Delta\phi_0(z, t) = \frac{\Delta\Phi_0(t)}{1 + z^2/z_0^2} \quad (\text{VI-16})$$

e

$$\Delta\Phi_0(t) = kn_2 I_0(t) L_{\text{eff}} \quad (\text{VI-17})$$

em que $L_{\text{eff}} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha$, α representa a absorção linear do meio e $I_0(t)$ é a irradiância no foco ($z = r = 0$). O campo no plano de saída da amostra E_s , que contém a distorção de fase não-linear pode ser escrito como:

$$E_s(z, r, t) = E(z, r, t) e^{-\alpha L/2} e^{i\Delta\phi(z, r, t)} \quad (\text{VI-18})$$

Para obtermos o padrão do feixe no campo distante no plano da abertura, utilizamos o método de decomposição gaussiana, no qual decomposmos o campo elétrico complexo no plano de saída da amostra como uma soma de feixes gaussianos, através de uma expansão em série de Taylor da fase não-linear:

$$e^{\Delta\phi(z,r,t)} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\phi_0(z,t)]^m}{m!} \exp\left[\frac{-2mr^2}{\omega^2(z)}\right] \quad (\text{VI-19})$$

Podemos assim, encontrar o campo no plano da abertura E_a , fazendo a propagação de cada feixe gaussiano isoladamente através da Lei ABCD [51] e reconstruindo o campo na abertura através da recombinação dos campos isolados. Assim o campo na abertura vale:

$$E_a(r,t) = E(z,r=0,t)e^{-\alpha L/2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\phi_0(z,t)]^m}{m!} \frac{\omega_{m0}}{\omega_m} \exp\left[\frac{-r^2}{\omega_m^2} - \frac{ikr^2}{2R_m} + i\theta_m\right] \quad (\text{VI-20})$$

no qual d é a distância da amostra até a abertura e

$$\omega_m^2 = \omega_{m0}^2 \left[g^2 + \frac{d^2}{d_m^2} \right] \quad (\text{VI-21})$$

$$R_m = d \left[1 - \frac{g}{g^2 + d^2/d_m^2} \right] \quad (\text{VI-22})$$

$$\theta_m = \tan^{-1} \left[\frac{d/d_m}{g} \right] \quad (\text{VI-23})$$

$$g = 1 + \frac{d}{R(z)} \quad (\text{VI-24})$$

$$\omega_{m0}^2 = \frac{\omega^2(z)}{2m+1} \quad (\text{VI-25})$$

$$d_m = \frac{k\omega_{m0}^2}{2} \quad (\text{VI-26})$$

A transmitância normalizada $T(z)$ pode ser obtida através de:

$$T(z) = \frac{\int_0^{ra} |E_a(\Delta\phi_0, z, r, t)|^2 r dr}{S \int_0^{\infty} |E_a(0, z, r, t)|^2 r dr} \quad (\text{VI-27})$$

em que r_a é o raio de abertura, $S=1-\exp[-2r^2/\omega_0^2]$ é a transmitância linear da abertura e ω_a representa o raio do feixe na abertura no regime linear.

Para um dado $\Delta\Phi_0$, a magnitude e forma de $T(z)$ não dependem do comprimento de onda ou geometria desde que a condição, de que o plano da abertura esteja no campo distante ($d \gg z_0$), seja satisfeita. O tamanho da abertura S é um parâmetro importante. Aumentos nesta abertura diminuem a sensibilidade devido à redução das variações em $T(z)$. Esta diminuição da sensibilidade é mais marcante no pico, onde ocorre o estreitamento do feixe. O efeito desaparece para uma abertura muito grande ou na ausência de abertura onde $S = 1$ e $T(z) = 1$ para todo z e $\Delta\Phi_0$, se nenhuma absorção não-linear existe.

Para valores pequenos de $|\Delta\Phi_0|$, o pico e o vale ocorrem na mesma distância em relação ao foco e para não-linearidades cúbicas vale $\cong 0.86z_0$. Desta forma, denominando a distância entre o pico e o vale de Δz_{p-v} temos:

$$\Delta z_{p-v} = 1.7z_0 \quad (\text{VI-28})$$

Uma grandeza facilmente medida num experimento de varredura-Z é ΔT_{p-v} , que é definido como a diferença entre a transmitância normalizada no pico e no vale. A variação desta quantidade em função de $|\Delta\Phi_0|$ para várias aberturas S , exibe uma relação linear do tipo:

$$\Delta T_{p-v} = 0.406(1-S)^{0.25}|\Delta\Phi_0| \quad \text{para } |\Delta\Phi_0| \leq \pi \quad (\text{VI-29})$$

e que experimentalmente trabalha-se com $S \cong 0$, ou seja:

$$\Delta T_{p-v} = 0,406|\Delta\Phi_0| \quad (\text{VI-30})$$

esta forma, usando a eq.(VI-17) com $I_0=2P/\pi\omega_0^2$ podemos encontrar o valor de n_2 com uma precisão de $\pm 3\%$, sem a necessidade de efetuar ajustes teóricos detalhados. Além disso, pode-se notar que tal técnica possui alta sensibilidade, pois se o sistema

experimental for capaz de resolver mudanças de 1% na transmitância, variações de fase correspondentes a menos de $\lambda/250$ podem ser medidas [40, 41].

Fazendo as mesmas considerações teóricas acima, pode-se obter uma equação empírica semelhante a eq. IV-29 para a varredura-Z eclipsante [44]:

$$\Delta T_{p-v} = 0.68(1-S)^{-0.44} |\Delta \Phi_0| \quad \text{para } |\Delta \Phi_0| \leq 0,2 \quad (\text{VI-31})$$

No caso de varredura-Z eclipsante, o aumento da sensibilidade com relação a varredura-Z normal, pode ser fisicamente entendido pelo fato de que para um mesmo S onde a mudança da potência transmitida é a mesma, mas oposta, a mudança da fração da luz transmitida é muito diferente entre os dois casos. O valor de Δz_{p-v} , neste caso, é determinado empiricamente pela comparação com a varredura-Z normal e encontra-se entre $0,9z_0$ e $1,7z_0$.

Os resultados anteriores foram obtidos para o caso de estado estacionário, mas estes resultados podem ser facilmente estendidos para incluir efeitos transientes induzidos por radiação laser pulsada. Isto é feito usando a mudança de índice de refração média no tempo $\langle \Delta n_0(t) \rangle$. Assumindo que o tempo de resposta da não linearidade é instantâneo frente a duração do pulso do laser, é obtido para um pulso com perfil temporal gaussiano $\langle \Delta n_0(t) \rangle = \Delta n_0 / \sqrt{2}$.

Nesse caso de laser com pulsos com perfil temporal gaussiano a eq. VI-17 torna-se:

$$\Delta \Phi = \frac{kn_2 I_0 L_{\text{eff}}}{\sqrt{2}} \quad (\text{VI-32})$$

de onde, considerando S=0, pode-se determinar facilmente n_2 para a varredura-Z normal a partir de ΔT_{p-v} .

$$n_2 = \frac{\Delta\Phi\sqrt{2}}{kI_0L_{\text{eff}}} \cong \frac{\Delta T_{p-v}\sqrt{2}}{2\pi(0,406)I_0L_{\text{eff}}} \quad (\text{VI-33})$$

Esse mesmo tratamento pode ser utilizado para a varredura-Z eclipsante para a determinação de n_2 e levam a seguinte relação:

$$n_2 = \frac{\Delta\Phi\sqrt{2}}{kI_0L_{\text{eff}}} \cong \frac{\Delta T_{p-v}\sqrt{2}}{2\pi \cdot 0,68 \cdot (1-S)^{-0,44} I_0L_{\text{eff}}} \quad (\text{VI-34})$$

VI-5-4 Origem física da refração não-linear

O grande mérito da técnica de varredura-Z está na sua simplicidade experimental. Ela permite medir facilmente e rapidamente distorção de fase, ou não-linearidades, muito pequenas. No entanto uma das controvérsias que tem na sua medida é que ela não permite distinguir o processo físico que deu origem a distorção de fase. O índice de refração não-linear é oriundo de uma série de processos físicos diferentes, cada qual com tempo de resposta característicos:

$$n_2 = n_2(\text{eletrônico}) + n_2(\text{vibracional}) + n_2(\text{eletroestricção}) + n_2(\text{térmico}) \quad (\text{VI-35})$$

Fisicamente os processos são separados de acordo com o tempo de resposta da não-linearidade. O tempo de resposta de processos eletrônicos e vibracionais são tipicamente 10^{-15} e 10^{-13} s, respectivamente, e tem origem de frequência de transições ópticas envolvendo elétrons ligados e vibrações da rede. Há também efeitos eletrônicos lentos

oriundos de população eletrônicas. O tempo de resposta da eletrostricção é tipicamente igual ao tempo necessário para uma deformação acústica deslocar ao longo do diâmetro do feixe óptico incidente, ou seja, $\sim 10^{-8}$ s. A difusão térmica é mais longa (\sim ms) e depende das propriedades térmicas do material. Quando se deseja medir o tempo de resposta dos efeitos, experimentalmente utiliza-se lasers com pulsos com duração igual ou inferior ao fenômeno que está se medindo e detectores apropriados.

Na medida que se deseja resolver temporalmente a não-linearidade para determinar sua origem, várias extensões da técnicas surgiram. Por exemplo, usando laser CW, para o caso de absorvedores saturáveis lentos com alta não-linearidade como alguns cristais dopados (cristais de rubi e alexandrita, por exemplo), pode-se determinar o tempo de resposta de n_2 pelo acompanhamento da evolução da auto-modulação. Como o efeito tem origem de mudança lenta da população de um nível atômico (ou molecular), não é difícil acompanhar a evolução desse processo. O mesmo é válido para efeitos térmicos lentos, onde o mais importante é a energia média do laser para produzir o efeito. Nestes casos são utilizados detectores não muito rápidos (>200 ns de resolução) e técnicas de amplificadores sensível a fase e moduladores mecânicos (*choppers*) para chaveamento da luz [42, 43].

Mas, quando se trata de medidas de efeitos não-lineares rápidos (quase instantâneos), de origem orientacional rápida ou de distorção da nuvem eletrônica, temos que utilizar laser de pulsos curtos de alta intensidade. Nestes casos, normalmente são utilizados integradores de sinal com janela temporal de leitura ajustável (*boxcar averager*) e detectores não muito rápido. A origem eletrônica da não-linearidade rápida é confiada à duração do pulso curto do laser. Mas muitas vezes, numa amostra não-linear podem ocorrer efeitos não-lineares mais lentos que a duração do pulso de excitação. Neste caso o

sinal medido pode corresponder a uma mistura de processo não-lineares rápidos e lentos, uma vez que a técnica tradicional de varredura-Z não permite fazer distinção quanto à origem do processo. O que se mede é apenas uma distorção de fase efetiva.

O uso de dois feixes laser (excitação e prova), um pulsado de alta intensidade que induz o efeito não-linear e outro CW que “lê” o tempo de resposta e o sinal da não-linearidade, pode se determinar os tempos de respostas das não-linearidades rápidas e lentas. O tempo de resposta do detector deve ser da ordem da não-linearidade medida ou da duração do pulso utilizado. Neste caso a aquisição do sinal é feita usando-se um osciloscópio de memória rápido. Em princípio essa técnica é ideal para a determinação do sinal, da magnitude e do tempo de resposta da não-linearidade, mas ela não é prática sob o ponto de vista experimental e nem é tão sensível para medida de não-linearidades muito pequenas. Por exemplo, uma das dificuldades consiste na sobreposição longitudinal e transversal exata de dois feixes co-propagantes.

VI-5-5 Técnica de varredura-Z oscilante

Neste trabalho medimos pela primeira vez a não-linearidade de terceira ordem em cristais orgânicos de l-alanina, l-treonina e l-lisina. Como as não-linearidades de terceira-ordem podem ter várias origens com diferentes tempos de respostas como descrito acima, para sua discriminação desenvolvemos um método alternativo de varredura-Z que utiliza apenas um feixe e que permite resolução temporal do sinal, e assim saber se a não-linearidade é eletrônica rápida ou acumulativa [13]. O uso de um feixe preserva a simplicidade original da técnica de varredura-Z.

Utilizamos um laser de Nd:YAG *Q-switched* e *mode-locked* que produz um trem de pulsos com aproximadamente 15 pulsos, *mode-locked* com duração de 100ps cada, no comprimento de onda $\lambda=1064$ nm (envoltória ou envelope de 200 ns) cada qual separado de 13 ns. Esse mesmo trem de pulsos pode ser dobrado em frequência gerando pulsos com $\lambda=532$ nm e com duração de 70 ps cada. A resolução temporal pode ser obtida pelo acompanhamento da evolução da resposta da não-linearidade do material durante a propagação de cada pulso *mode-locked* do envelope *Q-switch*.

A análise temporal do trem de pulsos (fig. VI-4) é feito através da utilização de um detectores rápidos com resolução de 1 ns, que permite medir individualmente cada um dos pulsos *mode-locked*. Desta forma, utilizando a técnica de varredura-Z com *boxcar* para cada um dos pulsos, podemos acompanhar a contribuição que cada pulso induz e sente ao passar pela amostra. Isso permite mapear a evolução do sinal não-linear num período de 200 ns.

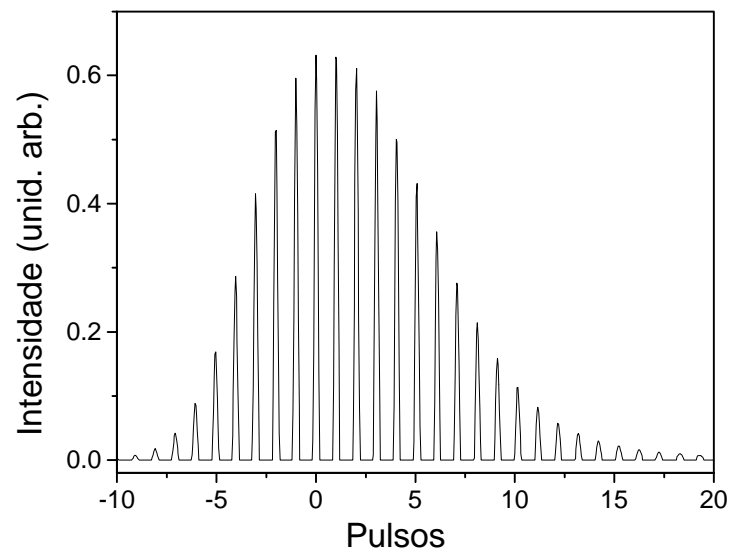


Figura VI-4: Trem de pulsos de um laser *Q-switched* e *mode-locked*. Dentro da envoltória *Q-switch* de ~200 ns há aproximadamente 15 pulsos intenso *mode-locked* com duração de 70 ps cada separados por 13 ns. A

largura observada do pulso é limitada pela resolução do detector (1 ns). O pulso (0) corresponde ao pulso central mais intenso.

Naturalmente a realização de uma varredura-Z para cada um dos pulsos é muito lenta, pois são muitos pulsos dentro do envelope *Q-switch*. Com um osciloscópio de memória pode-se obter ΔT_{p-v} (ou n_2) simultaneamente para todos os pulsos fazendo a aquisição do trem de pulso, com a amostra parada nas posições de pico e do vale da assinatura-Z. Pela subtração das intensidades pulso a pulso dos sinais adquiridos no pico e no vale, e posterior normalização com o sinal adquirido com a amostra em uma posição distante ($T(z)=1$), obtemos a variação da transmitância pico-vale (ΔT_{p-v}) para todos os pulsos *mode-locked* simultaneamente.

Esse método que é muito prático para obter o comportamento temporal, o sinal e a magnitude de ΔT_{p-v} relativamente grandes. Sendo que este permite medir facilmente não-linearidades da ordem $3,0 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$, como ao do CS_2 [40] na configuração de varredura-Z normal. Mas à medida que a não-linearidade fica menor a relação sinal-ruído fica prejudicada.

O uso de varredura-Z eclipsante por sua vez melhora significativamente a resolução, porém ainda não suficientemente para determinação de cristais orgânicos com boa razão sinal/ruído. Para melhorar sensivelmente a relação sinal/ruído das medidas de varredura-Z implementamos uma nova maneira de obter a assinatura-Z para o caso de não-linearidades muito pequenas.

Uma vez entendido o princípio básico de funcionamento da técnica de varredura-Z não é difícil de considerar dois métodos distintos de melhorar a relação sinal/ruído, na determinação de n_2 , pela média de várias medidas. A maneira convencional consiste em

obter a média do sinal de transmitância pela abertura (ou pela aréola, no caso de varredura-Z eclipsante) com a amostra parada numa determinada posição z . Ponto a ponto da assinatura-Z é feita média do sinal buscando minimizar os ruídos provenientes da flutuação da intensidade do laser [53]. São apenas flutuações que ocorrem durante o tempo de aquisição do sinal para um determinado ponto. O outro método é obter a média de várias assinaturas-Z seqüenciais feitas sob as mesmas condições experimentais com a amostra sempre em movimento. Neste último caso, a suavização de ruído de flutuação do laser ocorre num tempo mais longo, melhorando sensivelmente a razão sinal/ruído da assinatura-Z.

O método experimental que propomos é muito simples. Para a aquisição de várias assinaturas-Z e a realização de médias sobre elas, fizemos a amostra não-linear oscilar continuamente na região ao redor da posição onde o feixe de laser é focalizado. Sincronizando-se o período de oscilação da amostra com o período de aquisição do sinal na abertura no osciloscópio de memória, podemos tirar várias médias da transmitância instantânea. O *boxcar* é utilizado apenas como uma janela temporal para detecção de um dos pulsos selecionados, sem fazer média no sinal do pulso. Quem efetivamente faz a média do sinal é o osciloscópio de memória. A oscilação da amostra na direção z é feita com um motor de passo e um mecanismo do tipo “virabrequim”. A frequência típica de oscilação da amostra que trabalhamos é de 1 Hz.

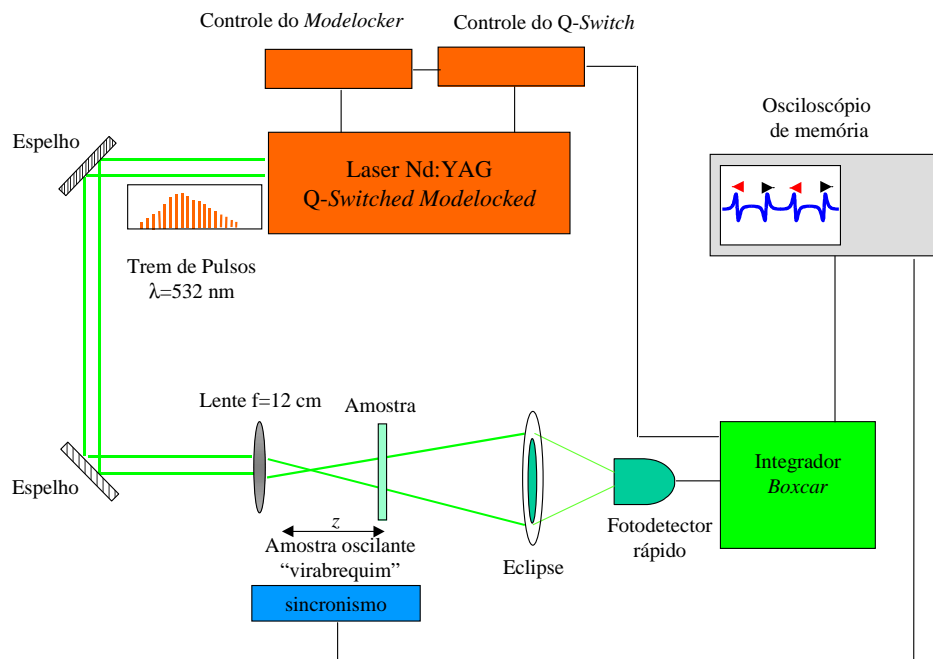


Figura VI-5: Esquema do sistema experimental utilizado com a amostra oscilante. Temos o laser de Nd:YAG Q-switched e mode-locked e a lente que focaliza o feixe numa região onde a amostra fica oscilando. A variação da transmitância na abertura (ou no disco no caso de varredura-Z eclipsante) na região de campo distante é sentido pelo detector rápido. Um boxcar é utilizado para discriminar um único pulso mode-locked. O osciloscópio de memória, que é sincronizado com a oscilação da amostra, captura e faz as médias da variação da transmitância.

O comportamento temporal da resposta não-linear pode ser determinada pela obtenção da assinatura-Z para cada um dos pulsos dentro do envelope.

VI-4.6 Calibração das medidas

Para a calibração do sistema experimental usamos amostras de vidro BK7 que tem uma não-linearidade relativamente baixa. Esse material pode ser utilizado como referência,

pois seus índices de refração não-linear é bem conhecido na literatura e tem valor próximo do que é esperado para os cristais orgânicos.

O vidro BK7 utilizado tem uma espessura de 1,4 mm. Utilizamos o laser Q-switched e mode-locked operando em $\lambda=532$ nm e taxa de repetição de 100 Hz como fonte excitadora. Com uma potência média de 5,8 mW e na forma varredura-Z eclipsante oscilante, obtivemos sinal de ΔT_{p-v} . A lente utilizada no aparato experimental da técnica de varredura-Z para focalizar o feixe de luz foi de BK7 com $f=12$ cm.

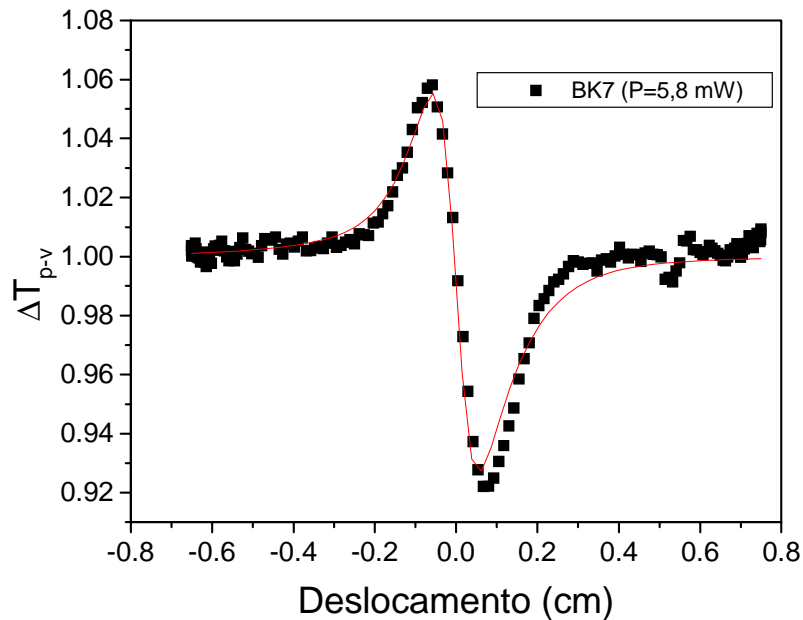


Figura VI-6: Assinatura-Z obtida para o vidro BK7 utilizando a técnica de varredura-Z oscilante eclipsante. O número de médias de assinatura-Z realizado pelo osciloscópio é de até 256, mas tipicamente realizamos 100 médias num tempo total de ± 5 minutos de aquisição.

Pela fig. VI-6 é possível observar uma boa razão sinal/ruído da assinatura-Z. Essa qualidade de sinal é quase impossível de ser obtida para o BK7 quando se utiliza a técnica

tradicional de varredura-Z eclipsante, comprovando uma melhor sensibilidade desse método oscilante. Medidas feitas no CS₂, que é um dos materiais não-lineares mais utilizados para calibração, mostraram que a flutuação do sinal caiu de 5% para 0,5%, tipicamente, nessa nova técnica experimental.

Pelo gráfico obtidos no vidro de $\Delta T_{p-v} = 0,14$, $S \approx 0,97$ e sabendo que $z_o = 0,16$ cm, $\omega_o = 16 \mu\text{m}$ e com $P = 5,8$ mW, podemos determinar como $n_2 = 3,1 \times 10^{-16}$ cm²/W. O valor esperado para o BK7 era de $n_2 = 4,38 \times 10^{-16}$ cm²/W [44, 52]. Esse desvio pode ser facilmente entendido pela incerteza da determinação da intensidade de pico do pulso do laser a partir da potência média, da cintura do feixe e da aproximação que dentro da envoltória *Q-switch* têm 15 pulsos *mode-locked* intensos com mesma intensidade, ou seja, o perfil da envoltória é desprezado. Portanto, uma maneira um tanto impreciso para determinação da intensidade de pico dos pulsos. Além disso, experimentalmente é difícil determinar precisamente o valor de S (abertura), principalmente no caso eclipsante onde a maior parte do feixe é bloqueado.

Assim, para a medida da não-linearidade dos cristais orgânicos usamos a resposta obtida no vidro para determinação da intensidade de pico do pulso do laser. A precisão da medida fica sujeito apenas à razão sinal/ruído da assinatura-Z, que é adequada, e ao valor de n_2 aceito para o BK7 ($4,38 \times 10^{-16}$ cm²/W).

VI-5-7 Medida da refração não-linear na l-alanina, l-treonina e l-lisina.

Uma vez demonstrado a confiabilidade no que diz respeito à razão sinal/ruído do sistema experimental passamos a caracterizar os cristais orgânicos. As medidas da refração não-linear foram feitas nos cristais de l-alanina, l-treonina e l-lisina visando a observação da anisotropia da não-linearidade [50, 54]. Como são constantes muito pequenas a técnica experimental utilizada foi a de varredura-Z eclipsante oscilante.

Inicialmente calibramos os parâmetros experimentais importantes para determinação de n_2 utilizando a resposta não-linear e um vidro BK-7 com 1,4 mm de espessura. Basicamente usamos o BK-7 para determinar a intensidade de pico como função da potência média do laser. Sob as mesmas condições experimentais utilizadas no BK-7 processamos as medidas nos cristais orgânicos. Obtivemos assim uma medida de não-linearidade relativa ao do BK-7.

Como não dispúnhamos de muitas amostras de boa qualidade e com todas as orientações, medimos a refração não-linear efetiva em apenas alguns eixos dos cristais. Preparamos um cristal de l-treonina com corte perpendicular a x , assim tivemos acesso aos eixos y e z . O cristal de l-alanina foi cortado perpendicular a z , e os eixos acessíveis foram x e y . Já para a l-lisina, como ainda não dispomos de muitos cristais e não tínhamos uma amostra bem orientada, limitamos a medir sua não-linearidade efetiva num cristal cortado perpendicular a y sem destacar nenhum dos eixos, só para termos uma idéia da ordem de grandeza do mesmo.

Para a medida dessas não-linearidades em cristais orgânicos, a principal dificuldade foi obter um bom polimento das amostras. Como o polimento foi feito manualmente em amostras pequenas, sua qualidade final não foi suficiente para eliminar todos os efeitos lineares na medida da varredura-Z. Um pequeno defeito no polimento gera um sinal linear

muito grande, mascarando o sinal não-linear. Todavia, com uma alta intensidade do laser e utilizando a técnica de varredura-Z oscilante foi possível obter resultados consistentes.

A fig. VI-7 abaixo mostra o resultado de uma das medidas na l-treonina. Como pode ser observado há um ruído linear significativo ($\pm 5\%$), e uma pequena assimetria do sinal. Esse ruído advém do espalhamento de luz que ocorre na superfície do cristal, e a assimetria é devido algum desalinhamento do anel (abertura). Como é sabido a varredura-Z eclipsante é muito sensível a pequenos desalinhamentos do anel [44].

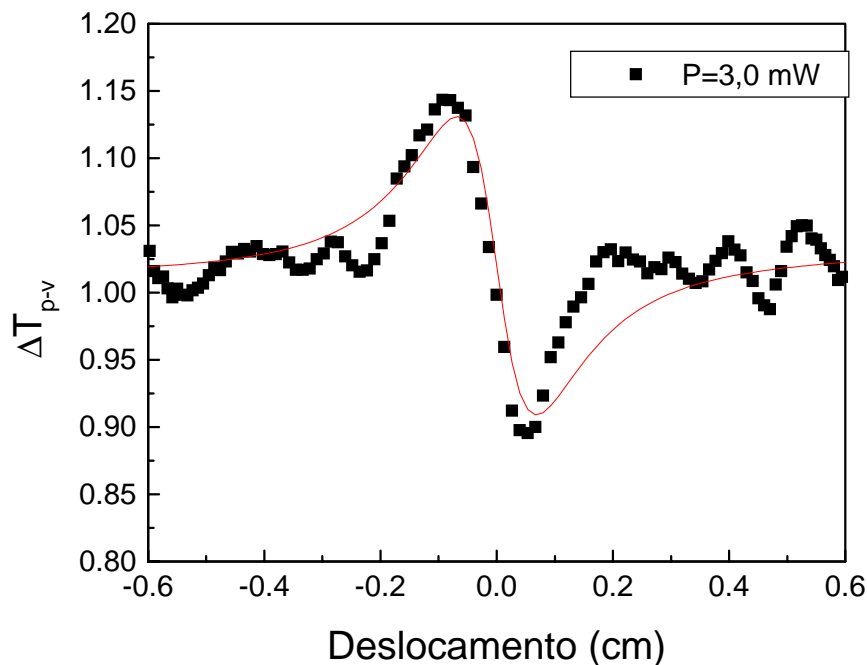


Figura VI-7: Assinatura-Z obtido para a l-treonina utilizando a técnica de varredura-Z oscilante eclipsante. Os pontos são os dados experimentais e a curva contínua é o melhor ajuste teórico obtido com $\Delta T_{p-v}=0,24$ e $z_0=0,16$ ($\Delta z_0=0,9z_0$). A propagação do feixe foi no eixo x com a polarização da luz no eixo y .

Para a l-alanina também observamos um ruído linear, mas um pouco menor, que também prejudica um pouco a obtenção de uma assinatura-Z ótima. Mas a alta intensidade do feixe de excitação pôde ser usada para compensar o ruído linear.

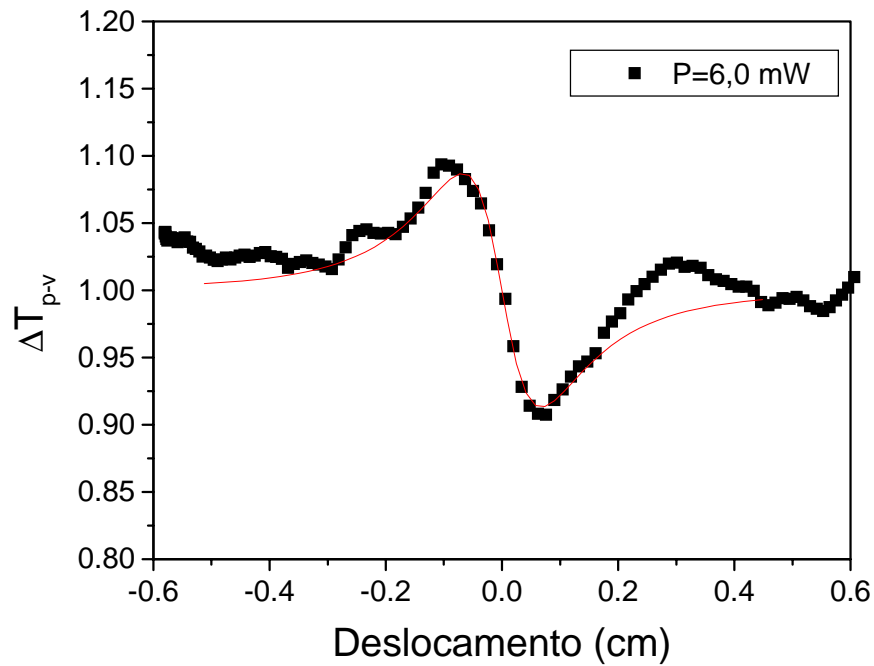


Figura VI-8: Assinatura-Z obtido para a l-alanina utilizando a técnica de varredura-Z oscilante eclipsante. Os pontos são os dados experimentais e a curva contínua é o melhor ajuste teórico obtido com $\Delta T_{p-v}=0,19$ e $z_0=0,16$ ($\Delta z_0=0,9z_0$). A propagação do feixe foi no eixo y com a polarização da luz no eixo x .

Já na l-lisina apenas realizamos a medida de varredura-Z oscilante em uma única amostra para verificarmos a ordem da magnitude da refração não-linear. Os sinais obtidos foram muito parecidos aos obtidos na l-alanina e l-treonina. A fig. VI-9 mostra uma das medidas realizada.

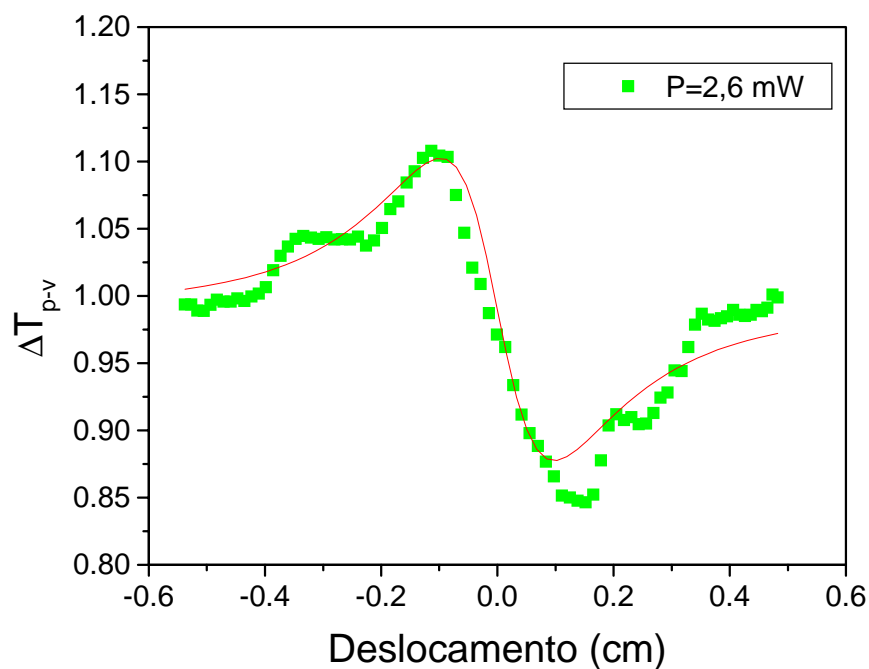


Figura VI-9: Assinatura-Z obtido para a l-lisina utilizando a técnica de varredura-Z oscilante eclipsante. Os pontos são os dados experimentais e a curva contínua é o melhor ajuste teórico obtido com $\Delta T_{p-v}=0,23$ e $z_0=0,16$ ($\Delta z_0=0,95z_0$). A propagação do feixe foi no eixo y .

A tabela VI-1 mostra os resultados obtidos para a não-linearidade refrativa dos três cristais orgânicos aqui caracterizados. Os resultados foram obtidas a partir da média de várias medidas experimentais realizadas em diferentes eixos dos cristais.

Tabela VI-1: Resultado experimentais das não-linearidades de terceira ordem nos cristais orgânicos em diferentes eixos.

l-treonina	l-alanina	l-lisina
(eixo y) $n_2=(7\pm 2)\times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$	(eixo x) $n_2=(6\pm 2)\times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$	(eixo x, z) $n_2=(7\pm 2)\times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$
(eixo z) $n_2=(12\pm 2)\times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$	(eixo y) $n_2=(8\pm 2)\times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$	

Estes foram os primeiros resultados experimentais de medidas de índices de refração não-lineares feitas em cristais de l-alanina, l-treonina e l-lisina. Os resultados experimentais mostram claramente a anisotropia da não-linearidade como já era esperado para os cristais não-centrosimétricos. Mas futuramente deverão serem feitas mais medidas com vários cristais cortados adequadamente para que se determinem os principais tensores $\chi^{(3)}$ responsáveis pela refração não-linear, dada a simetria cristalográfica de cada amostra.

Nosso objetivo principal nessa fase inicial de pesquisa foi conseguir obter técnicas experimentais suficientemente precisas para determinação de não-linearidades refrativas puras muito pequenas, como são os casos dos cristais orgânicos transparentes. Os resultados obtidos em vidros, com polimento adequado, mostraram a alta sensibilidade e o baixo ruído da técnica aqui proposta, portanto acreditamos que haverá plenas condições que nos trabalhos futuros resultados interessantes possam ser obtidos.

Capítulo VII

VII- Conclusões

Nesta tese apresentamos os principais resultados obtidos na caracterização das propriedades ópticas lineares e não-lineares de cristais de l-alanina, de l-treonina e de l-lisina. Esses cristais pertencem a uma nova classe de materiais que ainda foram poucos estudados sob o ponto de vista de óptica não-linear. O fato desses cristais apresentarem geração de segundo harmônico (GSH) em certas direções de propagação de um pulso de laser intenso, mesmo na sua forma bruta de crescimento, despertou o interesse de sua completa caracterização óptica. Uma vez determinadas as propriedades ópticas relevantes que influenciam no processo de GSH, pudemos avaliar as reais possibilidades de seu uso em possíveis dispositivos ópticos.

Determinamos os espectros de absorção dos três cristais orgânicos, que indicam a região de transparência dos cristais como sendo no intervalo de 250 nm até 1500 nm, com pequenos picos de absorção na região do infravermelho. O alcance dessa transparência viabiliza a GSH a partir do laser de Nd:YAG (1064 nm \rightarrow 532 nm), por exemplo.

A anisotropia desses cristais proporciona diferentes índices de refração para diferentes direções de propagação e de polarização da luz, e essa característica permite que o processo de casamento de fase ocorra, e a GSH se torne eficiente. Portanto, medimos os três índices de refração como função do comprimento de onda nesses cristais biaxiais. Para isto, utilizamos uma técnica tradicional de medida, o de desvio mínimo, num aparelho comercial. No entanto, esse aparelho não podia medir índices de refração na região do infravermelho e nem em muitos comprimentos de ondas diferentes. Pelo uso de outras

fontes de luz monocromáticas, e posterior calibração do aparelho a partir de uma amostra de vidro óptico BK-7, estendemos a região de medida de índices de refração, mantendo uma boa precisão. Para verificarmos a precisão das medidas dos índices de refração, implementamos uma técnica de medida de transmissão oscilante, que permite determinar precisamente a grandeza da birrefringência numa ampla região espectral. O comportamento da birrefringência auxilia no ajuste teórico da curva de índice de refração como função do comprimento de onda. Combinando as duas técnicas pudemos determinar os índices de refração com quatro casas decimais, num bom intervalo de comprimento de onda.

Também estimamos a ordem de grandeza do limiar de dano por radiação, para $\lambda=532$ nm, e verificamos que esses cristais orgânicos são muito resistentes, viabilizando quanto a esse aspecto, seu uso em dispositivos de altas intensidade de radiação. Seu limiar de dano foi muito maior que a do vidro BK-7.

A seguir estudamos a propriedade não-linear de GSH tipo I e tipo II. Determinamos experimentalmente as direções de casamento de fase (*loci*) que confrontamos com as obtidas a partir dos índices de refração. Nesse aspecto verificamos uma boa concordância dos resultados nos cristais de l-alanina e l-treonina devido à simplicidade da curva de *loci*. Já para a l-lisina, a concordância não foi muito boa, apesar do comportamento global ser razoável. Atribuímos essa discordância ao fato do modelo teórico simplificado que é usado para determinar os *loci* a partir dos índices de refração. A comparação entre os *loci* obtidos experimentalmente e pela intersecção das superfícies de velocidade de raios é um teste de verificação da precisão dos índices de refração medidos e do ajuste teórico de Sellmeier.

E finalmente, também estudamos as propriedades não-lineares de terceira-ordem desses cristais. Medimos o índice de refração não-linear, n_2 , utilizando a técnica de

varredura-Z. Esta técnica, que utiliza do fenômeno de auto-modulação de fase causada por n_2 , é amplamente difundida para caracterização de materiais, devido a sua sensibilidade e simplicidade experimental. Neste trabalho propomos uma extensão da técnica de varredura-Z (varredura-Z oscilante) tal que pudesse ter sensibilidade suficiente para determinação da anisotropia da refração não-lineares muito pequenas. Verificamos a anisotropia no cristal de l-alanina e na l-treonina, sendo que a magnitude da não-linearidade é próxima da que foi observada em alguns cristais orgânicos como o LAP (l-arginina fosfatada). Para finalizar as medidas na l-lisina devemos crescer mais cristais, provavelmente a não-linearidade dela será da mesma ordem de magnitude.

Como continuidade desse trabalho deveremos investir inicialmente na obtenção de mais cristais de l-treonina e l-lisina que mostraram ser materiais promissores para conversão de frequência. Numa próxima etapa cresceremos também outros cristais de aminoácidos, já que é uma família grande de materiais ainda não estudados. Paralelamente temos pesquisado a possibilidade do crescimento de cristais mistos, com dois aminoácidos diferentes, e dessa forma melhorar a performance não-linear. Esta última parte de crescimento esta sendo iniciado com a colaboração com o Instituto de Química de São Paulo.

Deveremos investir no entendimento completo da anisotropia da não-linearidade de terceira-ordem, uma vez que demonstramos a sensibilidade da técnica de varredura-Z oscilante, para esse tipo de medida. Cada simetria cristalina deve apresentar um tipo de tensor de susceptibilidade não-linear, dos quais alguns dos elementos não-nulos podem ser determinados conforme a excitação induzida.

VII - Referências Bibliográficas

- [1] *Organic material for nonlinear optical devices*; W. Blau, Phys. Technol. **18**, 250-258 (1987)
- [2] V. G. Dimitriev, G. G. Gurzadyan, and D. N. Nikogosyan; *Handbook of Nonlinear Optical Crystals*, Series in Optical Sciences, Vol. 64, (Springer Berlin, 1997)
- [3] *Applications requirements for nonlinear-optical devices and the status of organic material*; G. T. Boyd, J. Opt. Soc. Am. B **6**, 685-692 (1989)
- [4] V. Degiorgio and C. Flytzanis; *Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi" CXXVI Course "Nonlinear Optical Materials: Principles and Applications"*, (IOS Press Ohmsh 1995)
- [5] *Deuterated l-arginine phosphate - a new efficient nonlinear crystal*; D. Eimerl, S. Velsko, L. Davis, F. Wang, G. Loicomo, and G. Kennedy, IEEE J. of Quantum Elect. **25**, 179-193 (1989)
- [6] Donald Voet and Judith G. Voet, *Biochemistry, second edition*, (John Wiley & Sons, inc, 1994)
- [7] Dissertação de Mestrado: "*Crescimento de cristais orgânicos e avaliação de suas qualidades para aplicação em óptica não-linear*", Liana Bueno Oliveira Amorim de Moraes, IFSC-USP (Set.-1998)
- [8] Dissertação de Mestrado: "*Crescimento e caracterização óptica de cristais de l-treonina e l-lisina*" José Joatan Rodrigues Júnior, IFSC-USP (Mar. - 1999)
- [9] Dissertação de Mestrado: "*Crescimento, processamento e caracterização de monocristais de l-alanina*" Antônio Themoteo Varela, UFC (Fev.- 1995)
- [10] *Self-focusing and self-defocusing by cascade second-order effects in KTP*; R. DeSalvo, D. J. Hagan, M. Sheik-Bahae, G. Stegeman, E. W. Van Stryland, and H. Vanhergeele, Opt. Lett. **17**, 28-30 (1992)

- [11] *Analytical approach to all-optical modulation by cascading*; A. Kobayakov, U. Peshel, R. Muschall, G. Assanto, V. P. Tochigin, and F. Lederer, *Opt. Lett.* **20**, 1686-1688 (1995)
- [12] *Phase-controlled transistor action by cascading of second-order nonlinearities in KTP*; D. J. Hagan, Z. Wang, G. Stegeman, M. Sheik-Bahae, G. Assanto, and E. W. Van Stryland, *Opt. Lett.* **19**, 1305-1307 (1994)
- [13] *Characterization of dynamic optical nonlinearities with pulse train*; L. Misoguti, C. R. Mendonça, and S. C. Zilio, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1531-1533 (1999)
- [14] *LAP Single crystal growth free of microorganisms by accurately controlled solvent evaporation technique*; J. F. Carvalho, A. C. Hernandez, F. D. Nunes, L. B. O. A. de Moraes, L. Misoguti, S. C. Zilio, *J. Cryst. Growth* **173**, 485-491 (1997)
- [15] Max Born & Emil Wolf: *Principles of optics*, 6^a edition (Pergamon Press, 1980).
- [16] Ernest E. Wahlston: *Cristalografia óptica*, (Ao livro Técnico, 1969)
- [17] R. Guenther; *Modern optics*, (John Wiley & Sons, 1990)
- [18] Grant R. Fowles: *Introduction to modern optics*, second edition (Dover Publication, inc, New York, 1975)
- [19] Amnon Yariv: *Optical electronics 4^e* (SaundersCollege-Publishing, 1991)
- [20] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; Editor in Chief David R. Lide 73 Edition CRC Press. Inc (1992-1993)
- [21] *Optical Properties of l-alanine organic crystals*; L. Misoguti, A. T. Varela, F. D. Nunes, V. S. Bagnato, F. E. A. Melo, J. Mendes Filho, S. C. Zilio, *Opt. Mat.* **6**, 147-152 (1996)
- [22] *The crystal structure of l-Alanine*; H. J. Simpsom, Jr. and R. E. Marsh, *Acta Cryst.* **20**, 550-555 (1966)

- [23] *The crystal structure of l-threonine*; D. P. Shoemaker, J. Donohue, V. Schomaker, and R. B. Corey, J. Am. Chem. Soc. **72**, 2328-2349 (1950)
- [24] *L-threonine (Threo- α -amino- β -hydroxy-n-butyric-acid)*; R. L. Clark and J. Krc Jr. Anal. Chem. **24**, 1378-1379 (1952)
- [25] *Unit cell and space group of some amino acids*; R. Srinivasan, Act. Cryst. **9**, 1039-1040 (1956)
- [26] *Extremely high damage threshold of a new nonlinear crystal L-arginine phosphatate and its deuterium compound*; A. Yokotani, T. Sasaki, K. Yoshida, and S. Nakai, Appl. Phys. Lett. **55**, 2692- 2695 (1989)
- [27] *Measuring CFP dye laser damage thresholds on UV doubling crystals*; L. Armstrong, S. E. Neister, and R. Adhav, Laser Focus **12**, 49-53 (1982)
- [28] W. Koechner; *Solid-State Laser Engineering*, Springer Series in Optical Sciences, Vol 1 (Springer Berlin, 1996)
- [29] *Generation of optical harmonics*; P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters and G. Weinreich. Phys. Rev. Lett. **7**,118-120 (1961)
- [30] Amnon Yariv and Pochi Yeh: *Optical wave in crystals, propagation and Control of laser radiation* (John Wiley & Sons, 1984)
- [31] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics* (John Wiley & Sons Inc. 1984)
- [32] Amnon Yariv: *Quantum Eletronics 2^e* (John Wiley & Sons, 1975)
- [33] *Phase-matched second-harmonic generation in biaxial crystals*; M. V. Hobden, J. Appl. Phys. **38**, 4365-4372 (1967)
- [34] *The effects of phase matching method and of uniaxial crystal symetry on the polar distribution of second-order non-linear optical polarization*; J. E. Midwinter and J. Warner, Brit. J. Appl. Phys. **16**, 1135-1142 (1965)

- [35] *Calculation and classification of the direction loci for collinear type I, II and III phase-matching of three-wave nonlinear optical parametric interaction in uniaxial and biaxial acentric crystals*; J. P. Fève, B. Boulange and G. Marnier, Opt. Commun. **99**, 284-302 (1993)
- [36] *Calculations of optimum phase match parameters for the biaxial crystal KTiOPO₄*, J. Appl. Phys. **55**, 65-68 (1984)
- [37] *New phase-matchable nonlinear optical crystal of the formate family*; H. Ito, H. Naito, and H. Inaba, IEEE J. Quantum Electron. QE-10, 247-252 (1974)
- [38] *Effective nonlinearity coefficients for three-wave interactions in biaxial crystal of mm2 point group symmetry*; V. G. Dimitriev, and D. N. Nikosyan, Opt. Commun. **95**, 173-182 (1993)
- [39] *Simplified characterization of uniaxial and biaxial nonlinear optical crystals: a plea for standardization of nomenclature and conventions*; D. A. Roberts, IEEE J. Quantum Electron. **28**, 2057-2074 (1992)
- [40] *Sensitive measurements of optical nonlinearities using a single beam*; M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. Wei, D. J. Hagan, and E. W. Van Stryland, IEEE J. Quantum Electron. **26**, 760-885 (1990)
- [41] *Single-Beam Z-Scan: measurement techniques and analysis*; P. B. Chapple, J. Staromlynska, J. A. Hermann, T. J. McKay, and R. G. Mcduff, J. Nonlinear Opt. Phys. And Mat. **6**, 251-293 (1997)
- [42] Dissertação de Mestrado: “*Desenvolvimento e aplicação da técnica de varredura-Z resolvida em frequência*” Cleber Renato Mendonça, IFSC-USP (ago.-1996)
- [43] *Z-scan measurements with Fourier analysis in ion-doped solids*; C. R. Mendonça, L. Misoguti, and S. C. Zilio, Appl. Phys. Lett. **71**, 2094-2095 (1997)
- [44] *Eclipsing Z-Scan measurements of $\lambda/10^4$ wave-front distortion*; T. Xia, D. J. Hagan, M. Sheik-Bahae, and E. W. Van Stryland, Opt. Lett. **19**, 317-319 (1994)

- [45] *Dual-beam time-resolved Z-scan in liquids to study heating due to linear and nonlinear light absorption*; V. P. Kozich, A. Marcano, F. E. Hernandez, and J. A. Castillo, *Appl. Spec.* **48**, 1506-1512 (1994)
- [46] *Measurements of nondegenerated optical nonlinearity using a two-color single beam method*; H. Ma, A. S. L. Gomes, and C. B. de Araujo, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2666-2668 (1991)
- [47] *Thermal lensing resulting from one- and two-photon absorption studied with a two-color time-resolved Z-scan*; J. Castillo, V. P. Kozich, and A. Marcano O, *Opt. Lett.* **19**, 171-173 (1994)
- [48] *Two-color near-filed eclipsing Z-scan technique for the determination of nonlinear refraction*, A. Marcano; A. D. Sena, and F. E. Fernández, *J. Opt. Soc. Am. B* **14**, 3363-3367 (1997)
- [49] *Characterization of dynamic optical nonlinearities by continuous wave time-resolved Z-scan*; D. A Caplan, G. S. Kanter, and P. Kumar, *Opt. Lett.* **21**, 1342-1344 (1996)
- [50] *Nonlinear refractive index of optical crystals*; R. Adair, L. L. Chase, and S. A. Payne, *Phys. Rev. B.* **39**, 3337-3350 (1989)
- [51] *ABCD matrix analysis of propagation of gaussian beams through Kerr media*; V. Magni, G. Cerulo, and S. De Silvestri, *Opt. Commun.* **96**, 348-355 (1993)
- [52] *The nonlinear refractive index of glass*; J. T. Fournier, and E. Sinitzer, *J. Quantum Electron.* **QE-10**, 473-475 (1974)
- [53] *Rapid programmable 300 ps optical delay scanner and signal-averaging system for ultrafast measurements*, D. C. Edenstein, R. B. Romney, and M. Schumann, *Ver. Sci. Instrum.* **62**, 579-583 (1991)
- [54] *Z-scan measurements of the anisotropy of nonlinear refraction and absorption in crystals*; R. DeSalvo, M. Sheik-Bahae, A. A. Said, D. J. Hagan and E. W. Van Stryland *Opt. Lett.* **18**, 194-196 (1993)

Apêndice A

Classificação de Hobden dos tipos de casamento de fase para cristais biaxiais

Hobden [33] estudou as várias possibilidades de casamento de fase para geração de segundo harmônico (GSH) em cristais biaxiais. Baseado nos índices de refração, ele estabeleceu um diagrama esquemático de classes de direções de GSH na rede de Wulff (Apêndice B). Esse diagrama esquemático ajuda na visão antecipada das direções em que devem ocorrer a GSH, sem a necessidade de cálculos complexos.

De acordo com a magnitude e o comportamento dos índices de refração para a onda fundamental e para o segundo harmônico nos três eixos dielétricos principais, Hobden classificou o processo de GSH em 14 classes. Essas classes distinguem-se uma das outras pelos tipos de disposições das curvas de *loci*, segundo a fig. A-1, e obedecem as seguintes condições de índices de refração:

$$\left. \begin{array}{l}
 1 - n_2^x < 1/2(n_1^x + n_1^y); n_2^y < 1/2(n_1^y + n_1^z) \\
 2 - n_2^x > 1/2(n_1^x + n_1^y); n_2^y < 1/2(n_1^y + n_1^z) \\
 3 - n_2^x < 1/2(n_1^x + n_1^y); n_2^y > 1/2(n_1^y + n_1^z) \\
 4 - n_2^x > 1/2(n_1^x + n_1^y); n_2^y > 1/2(n_1^y + n_1^z) \\
 5 - n_2^x > 1/2(n_1^x + n_1^z)
 \end{array} \right\} n_2^z > n_1^z > n_2^y > n_1^y > n_2^x > n_1^x$$

$$\left. \begin{array}{l}
 6 - n_2^x < 1/2(n_1^x + n_1^z); n_2^y < 1/2(n_1^y + n_1^z) \\
 7 - n_2^x < 1/2(n_1^x + n_1^z); n_2^y > 1/2(n_1^y + n_1^z) \\
 8 - n_2^x > 1/2(n_1^x + n_1^z); n_2^y > 1/2(n_1^y + n_1^z)
 \end{array} \right\} n_2^z > n_1^z > n_2^y > n_2^x > n_1^y > n_1^x$$

$$\begin{array}{l}
 9 - n_2^x < 1/2(n_1^x + n_1^y) \\
 10 - n_2^x > 1/2(n_1^x + n_1^y); n_2^x < 1/2(n_1^x + n_1^z) \\
 11 - n_2^x < 1/2(n_1^x + n_1^z)
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} 9 \\ 10 \\ 11 \end{array}} \right\} n_2^z > n_2^y > n_1^z > n_1^y > n_2^x > n_1^x$$

$$\begin{array}{l}
 12 - n_2^x < 1/2(n_1^x + n_1^z) \\
 13 - n_2^x > 1/2(n_1^x + n_1^z)
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} 12 \\ 13 \end{array}} \right\} n_2^z > n_2^y > n_1^z > n_2^x > n_1^y > n_1^x$$

$$14 - \left. \vphantom{14} \right\} n_2^z > n_2^y > n_2^x > n_1^z > n_1^y > n_1^x$$

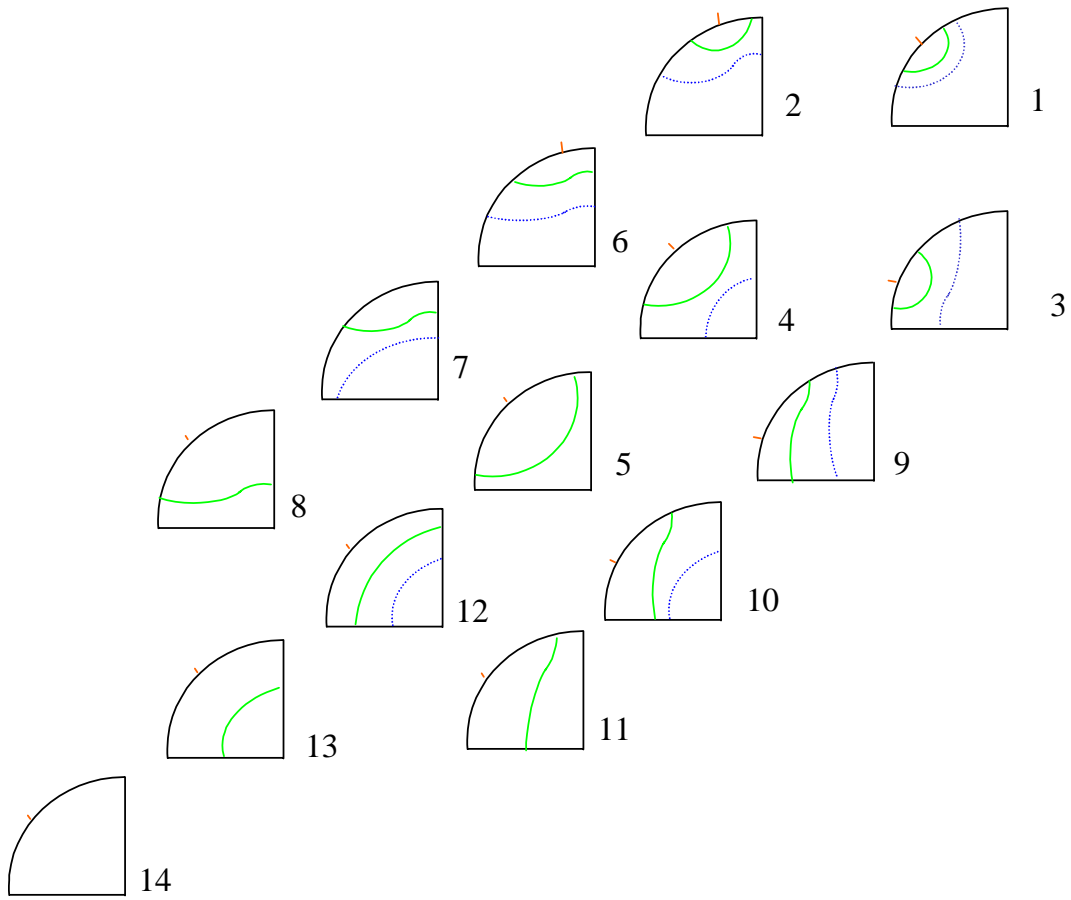


Figura A-1: Diagrama esquemático na rede de Wulff das 14 possíveis classes de *loci* com casamento de fase em cristais biaxiais. As linhas contínuas em verde referem-se a GSH tipo I e as linhas tracejadas em azul a GSH tipo II.

Apêndice B

Projeção estereográfica de Wulff

Existem várias projeções que podem ser utilizadas para representar um objeto tridimensional num plano. Uma das mais usadas para representar direções no espaço é a rede de Wulff. Ela é muito utilizada em cristalografia de raio-x e em mapas geográficos do globo terrestre.

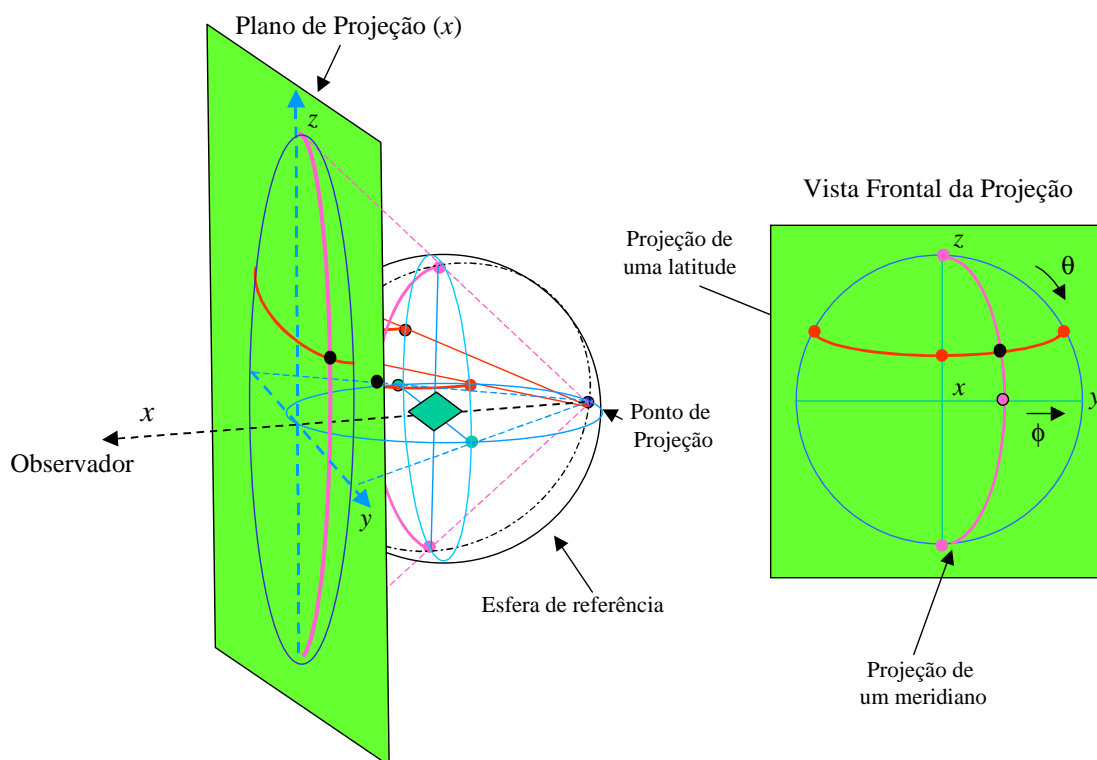


Figura B-1: Diagrama esquemático da representação em um plano de uma direção no espaço tridimensional na projeção na rede de Wulff perpendicular a x . O ponto de projeção encontra-se diametralmente oposto ao plano de projeção. Temos também uma vista frontal do resultado de uma projeção de um meridiano e de uma latitude na rede de Wulff.

A projeção de Wulff relaciona-se com as direções reais (θ e ϕ da coordenada polar, por exemplo) no espaço conforme indica a fig. B-1. Essas projeções podem ser feitas perpendiculares aos eixos x , y ou a z , conforme conveniência, sempre seguindo o mesmo esquema da figura B-1.