



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA CAMPUS CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
CURSO DE GRADUAÇÃO LICENCIATURA EM FÍSICA**

CHAYENNY EDNA DA SILVA RODRIGUES

**UMA BREVE ABORDAGEM SOBRE
LIMITADORES ÓPTICOS**

**CAMPINA GRANDE – PB
2014**

CHAYENNY EDNA DA SILVA RODRIGUES

UMA BREVE ABORDAGEM SOBRE LIMITADORES ÓPTICOS

Monografia apresentada ao Curso de Graduação Licenciatura em Física da Universidade Estadual da Paraíba, em convênio com Escola de Serviço Público do Estado da Paraíba, em cumprimento à exigência para obtenção do grau de Licenciado em Física.

Orientadora: Prof^ª Dr^ª Tâmara Pereira Ribeiro de Oliveira Lima e Silva

CAMPINA GRANDE – PB
2014

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano da dissertação.

R696b Rodrigues, Chayenny Edna da Silva.

Uma breve abordagem sobre limitadores ópticos [manuscrito] /
Chayenny Edna da Silva Rodrigues. - 2014.
38 p. : il. color.

Digitado.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Física) -
Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia,
2014.

"Orientação: Profa. Dra. Tâmara Pereira R. de Oliveira L. e
Silva, Departamento de Física".

1. Óptica não-linear. 2. Limitador óptico. 3. Comportamento
óptico. I. Título.

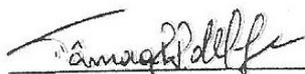
21. ed. CDD 535

CHAYENNY EDNA DA SILVA RODRIGUES

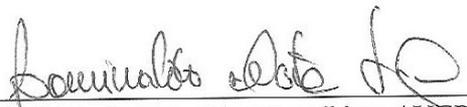
**UMA BREVE ABORDAGEM SOBRE LIMITADORES
ÓPTICOS**

Monografia apresentada ao Curso de Especialização em Física da Universidade da Universidade Estadual da Paraíba, em convênio com Escola de Serviço Público do Estado da Paraíba, em cumprimento à exigência para obtenção do grau de Licenciado em Física.

Aprovada em 19/02/2014.



Prof^a Dr^a Tâmara Pereira Ribeiro de Oliveira Lima e Silva / UEPB
Orientadora



Prof. Dr. Lourivaldo Mota Lima / UEPB
Examinador



Prof Dr Danievertton Moretti / UFCG
Examinadora

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e à força da natureza, ao Ar que respiramos, à Terra que nos mantém firme, ao Sol pela renovação de cada amanhecer.

Agradeço, a minha mãe, Ivone, o meu bem mais precioso, o meu amor incondicional, ela que tem uma vibração de outro planeta, a você que é chave perfeita para o meu sucesso, te dedico essa conquista! Agradeço ao meu pai, Flavio, todo amor e dedicação, agradeço até pelos seus stresses (rsrsrs), os quais também só me fizeram amadurecer como ser humano e entender que as diferenças fazem parte da vida.. Agradeço à minha irmã, Cryslaine, que com sua luz irradia numa dimensão extraordinária todos os meus dias, me trazendo segurança, alegria, amor, companheirismo e amizade. Agradeço à todos da minha família que, de uma forma ou de outra, incentivaram-me na constante busca pelo conhecimento. Não poderia deixar de agradecer ao ‘Terno’ que é grande parte da minha fonte de conquista nesta longa trajetória de vida, permanecendo sempre presente na partilha de minhas conquistas e frustrações.

Agradeço a minha orientadora pela paciência e pelo compartilhamento de conhecimentos que ela me proporcionou durante a produção desta monografia, acreditando sempre nas coisas que eu lhe apresentava, indicando sugestões que contribuíram de forma significativa e pela receptividade quando a procurei para que me orientasse.

Agradeço também aos meus amigos que sempre desejaram o meu bem. É com vocês que compartilho angústias, alegrias, felicidades e tantas outras coisas que uma amizade faz. Obrigada pelo intermitente apoio.

Por fim, porém não menos importante, agradeço a todos os professores do curso de Licenciatura em Física da UEPB, que contribuíram muito para a minha formação.

A todos, meu muito obrigado!

RESUMO

Quando usamos luz de alta intensidade em materiais, estes podem apresentar fenômenos ópticos não-lineares, e esta resposta é alcançada com o uso do laser. Assim, lasers de alta potência são usados para explorar as propriedades ópticas não-lineares de materiais dos quais podemos medir o coeficiente de absorção não-linear, α_2 , que se relaciona à susceptibilidade não-linear de terceira ordem, $\chi^{(3)}$. Neste trabalho é apresentada uma revisão bibliográfica sobre o efeito de limitação óptica observado em materiais quando na presença de lasers pulsados, destacando-se o exemplo de um vidro de metal pesado contendo óxido de bismuto (composição (mol%): 25,0 Bi₂O₃ – 37,5 ZnO – 37,5 B₂O₃, apresentado na literatura como potencial candidato à limitador óptico devido à influência da absorção de dois fótons no seu comportamento óptico não-linear.

PALAVRAS-CHAVE: Óptica não-linear. Limitador óptico. Absorção de dois fótons.

ABSTRACT

When we use high intensity light on materials, they may present nonlinear optical response, which is achieved with the use of laser. Thus, high power lasers are used to explore the nonlinear optical properties of materials from which we can measure the nonlinear absorption coefficient, α_2 , that is related to the nonlinear third-order susceptibility, $\chi^{(3)}$. In this study we present a literature review about the effect of optical limiting observed on materials in the presence of pulsed lasers. It is shown the example of a heavy metal oxide glass containing bismuth oxide (composition (mol%)): 25,0 Bi₂O₃ – 37,5 ZnO – 37,5 B₂O₃, presented in the literature as a potential candidate for optical limiting due to the influence of two-photon absorption to its nonlinear optical behavior.

KEYWORDS: Nonlinear optics. Optical limiting. Two-photon absorption.

SUMÁRIO

• INTRODUÇÃO	7
COMO FUNCIONA O LIMITADOR ÓPTICO	8
MATERIAIS ESPECIAIS PARA LIMITAÇÃO ÓPTICA	12
• A PROPAGAÇÃO DA LUZ EM MATERIAIS	15
A POLARIZAÇÃO NÃO-LINEAR	16
MEDINDO O COEFICIENTE DE ABSORÇÃO	19
ABSORÇÃO DE DOIS FÓTONS	23
ABSORÇÃO POR PORTADORES LIVRES	27
VIDRO COM ÓXIDO DE BISMUTO: UM LIMITADOR EFICIENTE	28
• CONCLUSÕES	33
• REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	34

INTRODUÇÃO

Em 1960 Theodore H. Maiman inventou o “*Laser*” [Milonni, 1988], que proporcionou o desenvolvimento e aparecimento de novas pesquisas dentro da Física. A palavra “*laser*” é um acrônimo de sua característica mais significativa: *Light amplification by stimulated emission of radiation*, ou amplificação de luz pela emissão estimulada de radiação, cujo princípio físico foi descoberto por Albert Einstein em 1916 [Dionisio, 2005]. Sucintamente, o laser funciona da seguinte maneira (figura 1): uma fonte de radiação com energia suficiente (lâmpada de flash, por exemplo) excita os átomos de um material até que haja inversão de população [Muzart, 1984] como visto na figura 1(a). Em certo momento, o número de átomos (n_2) no estado excitado chamado metaestável torna-se maior que a quantidade de átomos (n_1) no estado fundamental, isto é, $n_1 > n_2$. Assim, ocorre o decaimento dos átomos do estado metaestável para o nível fundamental; processo em que cada átomo, ao decair, emite dois fótons, um devido ao próprio decaimento e outro reemitido devido à absorção da radiação incidente no material. Os fótons reemitidos possuem o mesmo comprimento de onda (λ) daqueles da fonte de excitação. A partir daí, surge um efeito em cascata, no qual fótons reemitidos se juntam àqueles da fonte e excitam outros átomos e o fenômeno recomeça e se amplifica até surgir um feixe coerente, o laser.

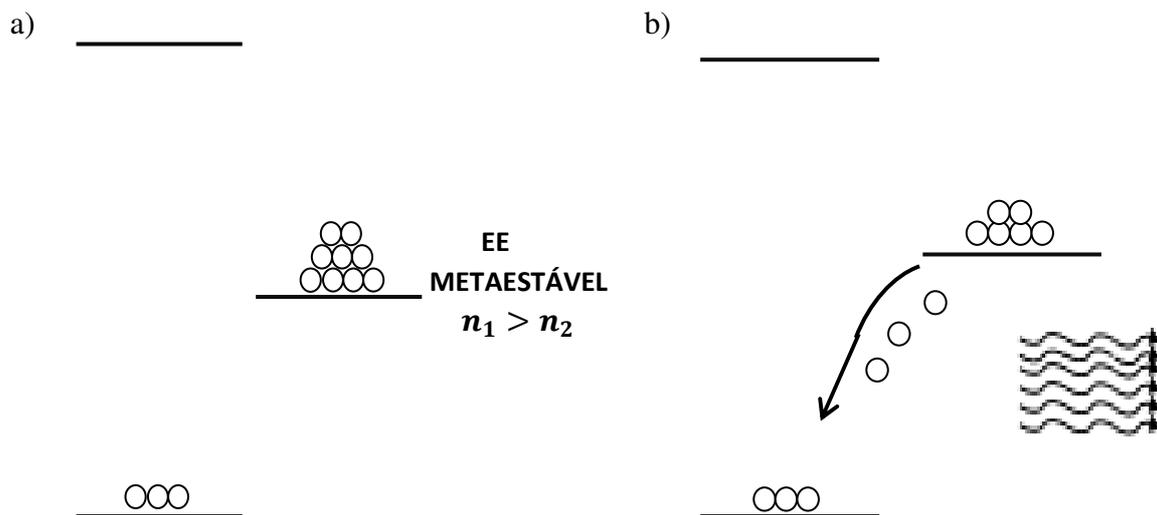


Figura 1: Inversão de população, onde EF indica o estado fundamental e EE o estado metaestável (a); e o decaimento dos átomos a partir do EE, onde cada um reemite dois fótons fazendo surgir o feixe coerente (b).

Existem dois tipos básicos de lasers: o pulsado e o de emissão contínua. A diferença entre eles é que o primeiro fornece uma certa energia em um tempo muito pequeno, com uma potência extremamente alta; e o segundo emite sua energia aos poucos, de forma contínua, com uma intensidade muito menor. Dentro desses tipos básicos de lasers, existem outros mais específicos, mas todos eles possuem um elemento crucial: um material capaz de amplificar a radiação. Este material é chamado de meio de ganho, porque a radiação “ganha energia” ao passar por ele, ou seja, é amplificada.

Nesta seção será discutido como os lasers de alta potência são usados para explorar as propriedades ópticas não-lineares de materiais, os quais podem se destacar nas aplicações fotônicas a depender de seus parâmetros (como composição, forma, processo de fabricação, etc.). Em seguida fazemos um apanhado geral dos materiais especiais para limitação óptica. Dando continuidade, na seção seguinte discutimos a propagação da luz em matérias levando em conta efeitos ópticos não-lineares, para tanto esta seção esta subdivida em cinco tópicos - a polarização não-linear, medindo o coeficiente de absorção, absorção de dois fótons, absorção por portadores livres e vidro com óxido de Bismuto: um limitador eficiente. Por fim, damos uma conclusão geral do trabalho o qual objetivamos analisar a literatura referente à absorção de dois fótons em vidros de metais pesados em uma amostra contendo óxido de bismuto utilizando um laser Nd:YAG, operando no regime de pico e nanossegundos no comprimento de onda de 532 nm, com a finalidade de relacionar a absorção não-linear ao seu comportamento como limitador óptico.

COMO FUNCIONA O LIMITADOR ÓPTICO

Um dos diversos campos de pesquisa que a invenção do laser proporcionou foi a óptica não-linear, em meados da década de 60. Mais especificamente, seu nascimento se deu através do experimento de geração de segundo harmônico [Franken, 1961]. Com a utilização de lasers em materiais, observou-se que as altas intensidades luminosas podem alterar suas propriedades ópticas como, por exemplo, sua refração e absorção. Portanto, a óptica não-linear trata do estudo da interação da luz com a matéria no regime em que as propriedades ópticas desta são modificadas pela intensidade da luz. Tal modificação faz uso da expansão da polarização em potências do campo elétrico, e que

pode agir como uma fonte de novos campos ópticos que podem alterar as características do meio.

Os efeitos da óptica não-linear têm relação com a fotônica [Prasad, 1991], uma ciência multidisciplinar que, devido ao seu potencial de aplicação em áreas de tecnologia da informação e processamento de imagens, tem atraído intensa atenção de cientistas e engenheiros. A fotônica consiste em desenvolver a tecnologia na qual fótons são utilizados para coletar, armazenar, transmitir e processar informação [Prasad, 1991]. Atualmente, muitos efeitos ópticos não-lineares já são conhecidos, sendo estes basicamente efeitos refrativos [Vera, 2009], absorcivos [Correa 2009], de conversão de frequência [Patel, 2009], entre outros [Correa, 2009]. Estes podem ser utilizados no desenvolvimento de diversos tipos de dispositivos fotônicos, dentre os quais destacamos os de limitação óptica.

Limitadores ópticos são materiais que apresentam uma alta transmitância, a qual diminui à medida que a intensidade da radiação incidente aumenta até saturar [Shirk, 2000]. Eles são, em geral, potencialmente úteis para proteger sensores ópticos (incluindo o olho humano) da intensidade do laser, por exemplo. Atualmente, os dispositivos optoeletrônicos são aliados a sistemas que funcionam usando lasers; entretanto as altas energias associadas a estes últimos, principalmente em regimes pulsados, oferecem risco tanto para o olho humano como para fotodetectores, quando expostos a esse tipo de radiação. Lasers pulsados com perfil temporal da ordem de nanossegundo [Shirk 2000] aumentam significativamente tal risco, pois um sistema deste tipo pode produzir pulsos com centenas de GW/cm^2 de intensidade. Com isso, o desenvolvimento de dispositivos capazes de fornecer proteção a sensores e olhos humanos vem se tornando um campo importante de pesquisa. Dentre os materiais empregados em limitadores ópticos podemos destacar materiais orgânicos e organometálicos, que incluem ftatocianinas e metaloflalcianinas [Mendonça, 2000], corantes [Justus, 1993], nanotubos de carbono [Sun, 1998] e partículas de tinta preta em suspensão [Mansour, 1992].

Os limitadores ópticos dependem de materiais que possuam absorção não-linear. A figura 2 representa a sua configuração típica onde o elemento limitador é colocado entre um par de lentes, no plano focal da primeira lente, onde as altas intensidades do campo elétrico incidente ativam a resposta não linear do material, que absorve bastante

a radiação incidente e, conseqüentemente, diminui a transmitância do feixe transmitido [Shirk, 2000].

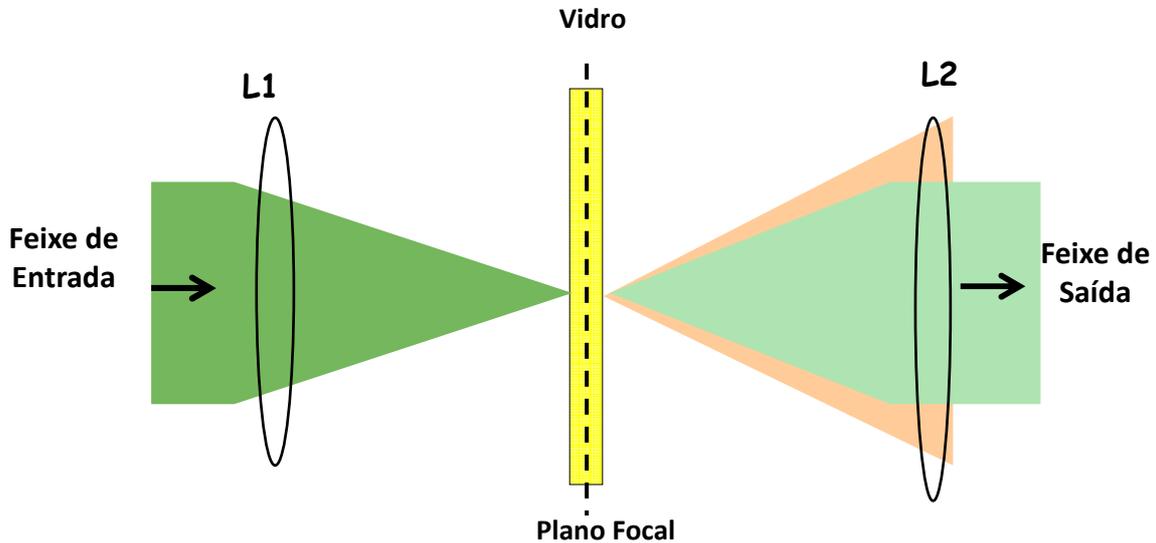


Figura 2 - Configuração típica do limitador. O elemento não-linear é colocado no plano focal de um sistema óptico para fornecer a resposta não-linear.

O efeito não-linear do material limitador faz com que a intensidade de saída permaneça sempre abaixo de um certo valor limite, não importando o quanto se aumente a intensidade incidente. Nos limitadores ideais a energia de saída (E_s) aumenta linearmente com o aumento da energia de entrada (E_e) até aquela atingir um determinado valor máximo, linha preta pontilhada na figura 3. Nesta figura, a linha verde representa o comportamento de saturação da intensidade transmitida de radiação de um limitador óptico ideal. O comportamento aproximado de um limitador real é representado pela linha azul. Limitadores reais não possuem um valor bem definido para limitação de energia transmitida, que é o valor da energia incidente (E_{lim}) para qual o dispositivo começa a funcionar. A linha vermelha representa a transmitância do dispositivo no regime linear, onde E_{lim} ainda não foi atingida.

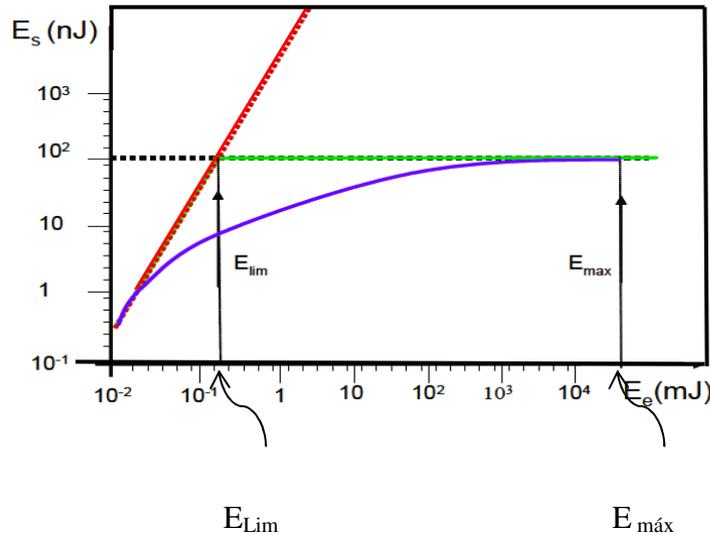


Figura 3 – Energia de saída em função da energia de entrada em limitadores ópticos. A linha verde refere-se a um limitador óptico ideal, a linha azul representa um limitador real e a linha preta pontilhada representa o valor de saturação da energia de saída. A linha vermelha representa o comportamento linear do sistema, isto é, quando sobre o mesmo incide luz laser a baixas intensidades.

Uma das maneiras de avaliarmos a eficiência de um limitador óptico é através de sua figura de mérito (FM). De acordo com a figura 3, o limitador funciona no intervalo $E \leq E_{\max}$, uma vez que E_{\max} representa a energia de entrada para o qual o limitador real passa a limitar a energia de saída. Assim, podemos obter a figura de mérito do limitador conhecendo a razão $\frac{E_{\max}}{E_{\lim}}$ [Newton, 2005], onde E_{\lim} é o ponto a partir do qual o sinal da energia transmitida continuaria seguindo o regime linear caso não houvesse limitação.

O processo de limitação pode ser analisado de uma outra forma, através da curva de transmitância em função da energia de entrada (T versus E_e). Observa-se, no comportamento do material que apresenta limitação óptica, um decréscimo do valor da transmitância com o aumento da energia da luz incidente. Isso se deve ao fato de que a energia de saída de um limitador atinge um valor máximo fixo, não importando o quanto aumentamos a energia de entrada. Assim, como a transmitância é definida por $T = \frac{I_{\text{saída}}}{I_{\text{entrada}}}$ (onde $I_{\text{saída}}$ é a intensidade do feixe transmitido e I_{entrada} , a intensidade de

feixe incidente), ela tende a um valor mínimo ao aumentarmos a intensidade de entrada, como visto na figura 4.

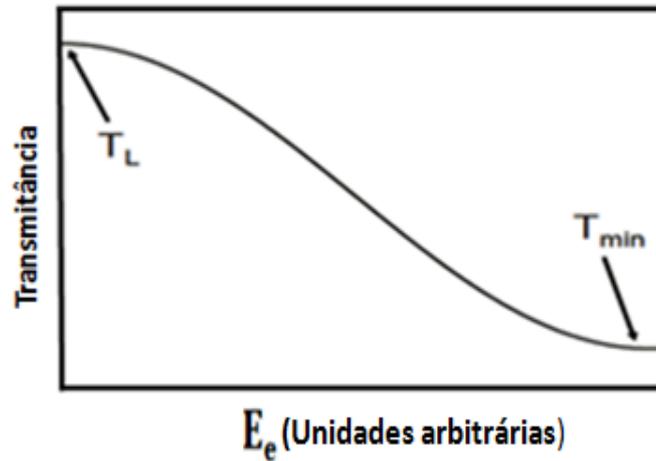


Figura 4 – Curva transmitância (T) versus energia de entrada (E_e) de um dispositivo de limitação óptica [Neto, 2005].

Já a figura de merito é definida como [Hagan, 1993]:

$$FM = \frac{T_L}{T_{min}} \quad , \quad (1)$$

onde T_L é a transmitância no regime linear (baixas intensidades) e T_{min} é o menor valor de transmitância obtido para o limitador no regime de altas intensidades, quando a absorção do material se comporta de forma não-linear, como mostrado também na figura 4.

MATERIAIS ESPECIAIS PARA LIMITAÇÃO ÓPTICA

Tem-se, nesta seção, um apanhado geral sobre os principais materiais limitadores juntamente com seus mecanismos de limitação.

Um dos primeiros materiais a ser testado como limitador óptico foi o dissulfeto de carbono (CS₂) [Soileau, 1983]. Sua limitação foi testada para pulsos laser com largura temporal de 30 a 300 ps, para dois comprimentos de onda, 532 e 1064 nm. Entre as vantagens apresentadas por este material se destacam: sua alta transmitância linear,

uma vez que este é transparente na região do visível, e seu valor de E_{lim} é bem definido. Mas esse material começa a limitar a transmitância para altos valores de energia, o que compromete sua aplicabilidade na proteção de grande parte de sensores e de olhos humanos.

O primeiro limitador óptico desenvolvido foi baseado em refração térmica [Leite, 1967]. A não-linearidade térmica ocorre quando a luz é absorvida pelo meio e a dissipa em forma de calor, provocando a expansão no material, o que modifica o seu índice de refração. Comumente, os materiais limitadores são corantes absorvedores dissolvidos em um solvente com alto valor de índice de refração não-linear, sendo bons condutores térmicos [Newton, 2005]. Esses materiais possuem uma larga banda espectral de absorção na região do visível que torna seu uso vantajoso. Entretanto é inviável sua utilização para limitação de pulsos ultracurtos por apresentar um tempo de resposta superior a alguns nanossegundo.

A efusão de chá chinês (chá fervido em álcool etílico) é outro exemplo de material térmico usado para limitação de um feixe contínuo [Tian, 1993].

Uma possível aplicação em dispositivos de limitação óptica que vem chamando a atenção são os nanomateriais, dentre os quais podemos destacar: nanopartículas e nanotubos de carbono [Mansour, 1992], [Sun, 1999], nanopartículas metálicas [West, 2003], semicondutores [Jia, 2004], fulerenos [Tutt, 1992] entre outros. Estes podem estar tanto em suspensão em líquido ou dissolvido em solventes específicos, como envolvidos no volume de matrizes vítreas ou poliméricas. A forma como os nanocompósitos se encontram no meio que os contém determina seus mecanismos de limitação óptica [Sun, 1999].

Exemplos de mecanismos de limitação apresentado por nanomateriais são o espalhamento não-linear por partículas em suspensão e a absorção reversa.

Como destaque do primeiro caso temos a suspensão de carbono black (SCB) [Newton 205]. Este apresenta um espectro de absorção de banda larga e transmissão linear em regime de baixas fluências incidentes, além de um tempo de reposta de subnanossegundos [Vincent, 2002]. O principal mecanismo de limitação presente na SCB é o espalhamento não-linear dependente da fluência do pulso [Mansour, 1992]. Ainda que a origem física deste espalhamento não esteja ainda bem compreendida,

alguns dos seus mecanismos básicos já foram esclarecidos. É sugerido que o espalhamento seja devido a dois mecanismos que ocorrem em escalas de tempo diferentes [Durand, 1998], [Durand, 1999]. Primeiro, as partículas de carbono black aquecidas pela absorção da luz incidente sofrem ionização por quebra óptica, em escala de picossegundos, dando origem à formação de microplasma que espalha a luz. Segundo, o calor gerado pela formação do microplasma é transferido para as moléculas de solvente da vizinhança, em um intervalo de tempo de nanossegundos, provocando evaporação e conseqüentemente formação de microbolhas de cavitação. A viscosidade do solvente desempenha papel importante para o bom funcionamento de limitadores ópticos baseados em SCB.

A utilização da absorção saturada reversa (ASR) como mecanismos para limitação é uma classe que desperta interesse além dos materiais até aqui apresentados. Esse feito ocorre quando a seção de choque de absorção do estado excitado é maior do que a do estado fundamental, de modo que há um aumento na absorção efetiva do material quando populamos o estado excitado. Os materiais em que se observa este efeito, geralmente, são moléculas macrocíclicas, tal como ftalocianinas [Wang, 2001] e porfirinas [Calvete, 2004], fulerenos [Tutt, 1992], bem como outros tipos de moléculas orgânicas [Sun, 2001] e [Sun, 2003].

Também podemos obter limitação óptica utilizando os chamados cristais fotônicos [Lin, 1998]. Estes apresentam uma modulação espacial periódica de índice de refração, como também intervalos de energia nos quais a propagação da luz é proibida (“band gap”). Usando vidros de nanocanais (uma rede ordenada de buracos ou canais da ordem de 200 nm em uma matriz vítrea) podemos produzir cristais fotônicos. Entretanto, para que seja possível a utilização de cristais fotônicos como limitadores ópticos, os nanocanais são preenchidos com algum material não-linear cujo índice de refração inicialmente case com o do vidro. Assim, quando o feixe laser incidente é de baixa intensidade, os “gaps” das bandas desaparecem, por não existir nenhuma modulação do índice de refração, fazendo com que a transmissão do cristal seja alta [Newton 2005]. No entanto, a luz suficientemente intensa, ao incidir sobre a estrutura, modifica o índice de refração do material (ativando a não-linearidade deste) e os “gaps” passam a ser perceptíveis, o que reduz bastante a transmitância do mesmo como ilustrado na figura 5, e faz surgir o efeito de limitação.

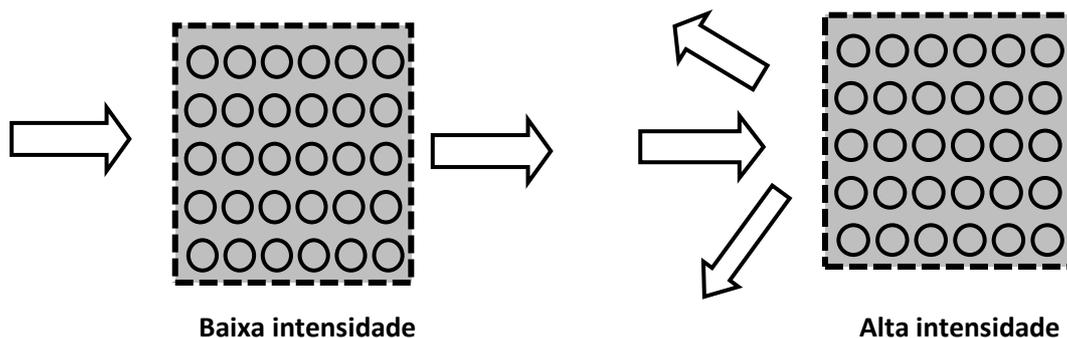


Figura 5 - Limitador óptico com cristais fotônicos.

No dispositivo desenvolvido por Lin [Lin, 1998], ao preencher os buracos do cristal fotônico com corante nigrosin, conseguiu-se uma $FM = 130$ para pulsos com largura temporal da ordem de milissegundos. Quando o material não-linear utilizado para preencher os buracos é um absorvedor saturável reverso tal como o ftalocianina de chumbo, temos uma limitação para pulsos da ordem de nanossegundos.

Utilizar materiais limitadores em conjunto é uma maneira de aumentar a eficiência dos dispositivos de limitação óptica; estes materiais são conhecidos como limitadores híbridos. Um dispositivo assim é obtido colocando-se partículas sólidas transparentes em um fluido com uma grande não-linearidade refrativa, cujo índice de refração a baixas intensidades coincide com o do sólido em suspensão [Neto, 2005]. Assim, ao aumentarmos a intensidade do feixe incidente, o efeito não-linear do fluido provoca uma perda no casamento de índices fazendo com que o meio se torne altamente espalhador. Tal efeito, associado ao efeito refrativo do fluido, aumenta a eficiência do limitador. Um dispositivo desse tipo foi desenvolvido, por exemplo, ao misturar fibras de vidro à solução de nigrosin e CS_2 [Justus, 1994], como também ao misturar nanopartículas de carbono para incrementar a limitação de absorvedores de dois fótons [Izard, 2004].

A PROPAGAÇÃO DA LUZ EM MATERIAIS

Apenas um feixe laser suficientemente intenso irá modificar as propriedades ópticas de um material. Essa intensidade é obtida com o uso do laser de alta potência.

Nesta seção, será discutida a propagação da luz em meios materiais levando-se em conta efeitos ópticos não-lineares.

A POLARIZAÇÃO NÃO-LINEAR

As não-linearidades ópticas estão associadas à polarização (\vec{P}) do material, representada por uma expansão em série de potências do campo elétrico (\vec{E}) aplicado:

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E}(\vec{r}, t) + \epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E}^2(\vec{r}, t) + \epsilon_0 \chi^{(3)} \vec{E}^3(\vec{r}, t) + \dots \quad (2)$$

onde $\chi^{(1)}$ é a susceptibilidade linear ou de primeira ordem (associado à resposta linear do meio), $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ são as susceptibilidades não-lineares (de segunda e de terceira ordem, respectivamente) que variam não-linearmente com o campo e passam a ter significado quando se trabalha com laser de alta potência.

Os fenômenos ópticos não-lineares ocorrem quando a resposta de um meio material submetido a um campo eletromagnético depende não-linearmente da intensidade do campo. Uma parte significativa desses fenômenos é explicada por modelos semi-clássicos, os quais descrevem a propagação da luz pela teoria eletrodinâmica clássica e o comportamento da matéria pela teoria quântica.

Pode-se entender a interação entre a luz e a matéria com base nas equações de Maxwell (teoria eletromagnética da luz) para um campo eletromagnético que é escrito da seguinte forma [Griffiths, 1999]:

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho_f}{\epsilon}, \quad (3.1)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0, \quad (3.2)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (3.3)$$

$$\nabla \times \vec{B} = \mu \vec{J}_f + \mu \frac{\partial(\epsilon \vec{E})}{\partial t}, \quad (3.4)$$

onde μ é a permeabilidade magnética do meio, ρ_f e \vec{J}_f são, respectivamente, as densidades de carga livre e corrente livre, e \mathcal{E} é a permissividade elétrica do meio.

O deslocamento elétrico de um meio é definida por $\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon \vec{E}$, levando em conta a polarização de um meio não-linear (equação 2) podemos reescrevê-la na forma:

$$\vec{D} = \varepsilon_L \vec{E} + \vec{P}_{NL} \quad (4)$$

onde $\varepsilon_L = \varepsilon_0(1 + \chi^{(1)})$ é definida como a permissividade linear e \vec{P}_{NL} como a polarização não-linear.

Podemos demonstrar que, partindo das equações de Maxwell, a propagação dos campos elétrico e magnético que compõem a luz é escrita como soluções de uma equação de onda, cuja forma depende das propriedades do meio. Tomando o rotacional da equação 3.3 obtemos,

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E} = - \frac{\partial}{\partial t} (\vec{\nabla} \times \vec{B}) \quad (5.1)$$

$$\vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial}{\partial t} (\vec{\nabla} \times \vec{B}) , \quad (5.2)$$

$$\nabla^2 \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2} , \quad (5.3)$$

$$\nabla^2 \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial^2 (\varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P})}{\partial t^2} , \quad (5.4)$$

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} . \quad (5.5)$$

Substituindo a equação (2) na equação (5.5), chegamos à equação de propagação da onda em um meio não-linear:

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{n_0^2}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}_{NL}}{\partial t^2} \quad (6)$$

sendo $n_0 = \sqrt{1 + \chi^{(1)}}$ é o índice de refração linear do meio e a velocidade da luz, c , é definida como $c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}}$.

Assim, por meio da equação (6), percebemos que a polarização é importante na descrição dos fenômenos ópticos não-lineares visto que \vec{P}_{NL} , variando no tempo, funciona como fonte de novos componentes do campo eletromagnético. Por esta razão é que expressamos a polarização $\vec{P}(t)$ em termos da intensidade de campo elétrico aplicado $\vec{E}(t)$, como temos na equação (2).

De acordo com a referência [Boyd, 2003], o campo elétrico pode ser escrito como:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \sum_n \vec{A}(\omega_n) e^{i(\vec{k}_n \cdot \vec{r} - \omega_n t)} \quad (7)$$

onde $A(\omega_n)$ é a amplitude do campo que varia lentamente, onde \vec{K}_n e ω_n são o vetor de onda e a frequência n , respectivamente.

Na equação (7) a soma é feita sobre todas as frequências n , tanto positivas quanto negativas. Analogamente, a polarização pode ser escrita como:

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \sum_n \vec{P}(\omega_n) e^{-i\omega_n t} \quad (8)$$

Os fenômenos ópticos não lineares podem se manifestar através de processos paramétricos e não paramétricos. Processos paramétricos são aqueles em que as interações entre luz e matéria estão associados a susceptibilidades reais e a energia dos fótons é conservada. Como exemplo, temos a geração do segundo harmônico (figura 6). Os processos não paramétricos estão associados a susceptibilidades complexas e parte da energia que incide no material pode ser transferida para ele. Como exemplo temos a absorção de dois fótons (TPA) [Neto, 2005], discutida no tópico seguinte.

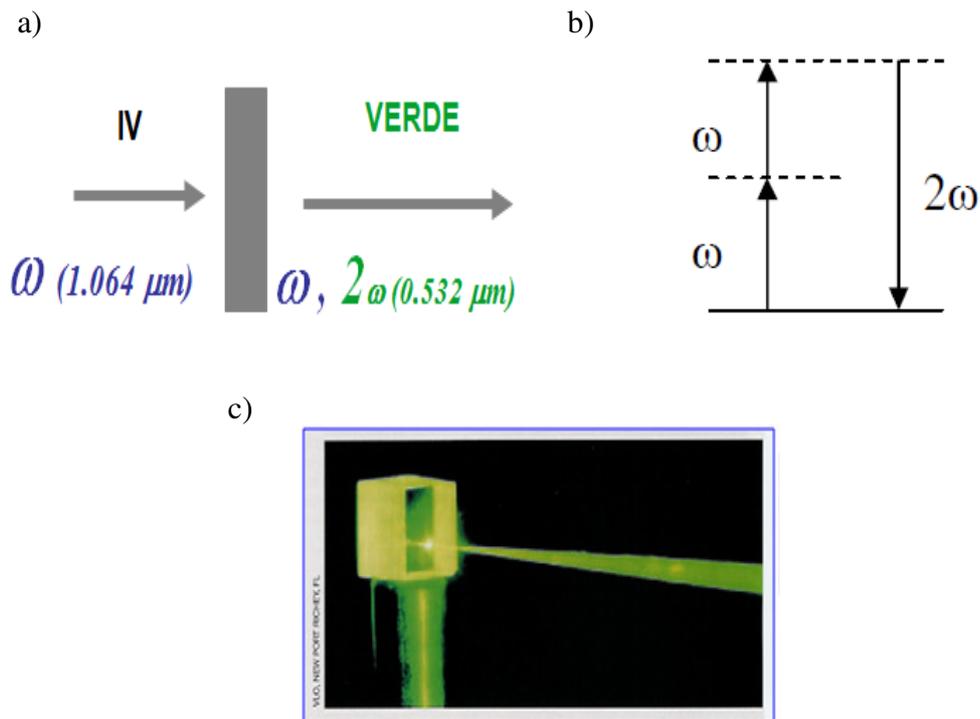


Figura 6 – Geração do segundo harmônico (a), GSH, correspondendo ao feixe no comprimento de onda no verde, onde o feixe incidente no material está na frequência do infravermelho (IV); esquema de níveis da interação entre a luz e o material no fenômeno de GSH (b); cristal de beta-borato de bário (c), exemplo de material não-linear gerador de segundo harmônico.

MEDINDO O COEFICIENTE DE ABSORÇÃO

Campos ópticos podem interagir com sistemas moleculares de duas formas: através de processos paramétricos ou não-paramétricos [Boyd 2003], como já comentado anteriormente. A absorção de dois fótons (TPA), relacionada à limitação óptica, objeto de análise deste trabalho, é exemplo de processo não-paramétrico, no qual o meio troca energia com a radiação incidente através de absorção e emissão de fótons, envolvendo a transferência de população a partir de um nível efetivo para outro.

Na absorção, parte da energia radiante incidente em um material é transferida para excitar as moléculas de estado de menor energia para estados de energia mais alta. Portanto, a absorção não-linear refere-se à mudança na transmitância de um material como função da intensidade do feixe incidente, a intensidades suficientemente altas.

A luz exibe um comportamento linear a baixas intensidades, e a polarização induzida em um meio devido ao campo elétrico aplicado depende linearmente do campo, sendo descrita por:

$$\vec{P} = E_o \chi^{(1)} \vec{E} \quad (9)$$

sendo $\chi^{(1)}$ a susceptibilidade elétrica relacionada a ϵ_L definida na equação (4).

O material apresenta uma resposta óptica expressa pela polarização \vec{P} e sua susceptibilidade linear varia no tempo e no espaço. Alternativamente, podemos obter a resposta óptica de um meio sujeito à ação de um campo elétrico que oscila com uma frequência ω , representada pelo índice de refração complexo dado por [Griffiths, 1999]:

$$n_c^2(\omega) = \frac{\epsilon}{\epsilon_o}(\omega) = 1 + \chi^{(1)}(\omega) \quad (10)$$

A partir dessa resposta linear do meio, fenômenos como absorção e refração são explicados. O índice de refração e a constante dielétrica são quantidades complexas; assim, podemos escrever o índice de refração como composto por uma parte real e uma parte imaginária [Sutherland, 1996]:

$$n_c = n_o + iK = \frac{c}{\omega}(k' + ik'') \quad (11)$$

onde n_o representa o índice de refração linear (e k' e k'' as partes real e imaginária do vetor de onda k), e K o coeficiente de extinção que se relaciona com o coeficiente de absorção (α) por [Sutherland, 1996]:

$$\alpha = 2K \frac{\omega}{c} \quad (12)$$

O índice de refração é independente da intensidade do campo elétrico no meio óptico linear (baixa intensidade de luz) [Correa, 2009]. Podemos, ainda, representá-lo como uma função da susceptibilidade complexa $\chi = \chi' - i\chi''$ [Sheik-Bahae, 2000]:

$$n_c = \sqrt{1 + \chi} = \sqrt{1 + \chi' - i\chi''} \quad (13)$$

A passagem dos fenômenos lineares para os não-lineares ocorre pelo aumento da intensidade do campo elétrico por meio de laser de alta potência. Na verdade, os efeitos

não-lineares se apresentam para qualquer intensidade de feixe, porém eles só são consideráveis e perceptíveis quando o campo é fortemente intenso [Coutinho, 2012]. A resposta da polarização do material é descrito agora por uma expansão em série de potências [Boyd, 2003], como já dito na equação (2). Podemos reescrever esta equação como:

$$\vec{P} = \chi_{eff} \vec{E} \quad (14)$$

Note que ela é análoga à equação (9), exceto pelo fato que χ_{eff} ser, agora, dependente da intensidade do campo aplicado. E, ao trocarmos $\chi^{(1)}$ por χ_{eff} na equação (10), vemos que o índice de refração n é dependente da amplitude do campo elétrico, e conseqüentemente, da intensidade aplicada.

Podemos escrever, a partir de uma expansão binomial, o índice de refração apresentado na equação (11), quando $K = \frac{c}{2\omega} \alpha$, como [Sheik-Bahae, 2000]:

$$n_c = n_o + \Delta n + i \frac{c}{2\omega} (\alpha_o + \Delta \alpha) , \quad (15)$$

onde n_o e α_o são o índice de refração linear e o coeficiente de absorção linear e Δn e $\Delta \alpha$ são, respectivamente, as variações do índice de refração e do coeficiente de absorção devido aos fenômenos ópticos não-lineares de terceira ordem, com:

$$\Delta n = n_2 I = \frac{3}{4c\epsilon_0 n_o^2} R_e \chi^{(3)} I , \quad (16.1)$$

$$\Delta \alpha = \alpha_2 I = \frac{3\omega}{2c^2 \epsilon_0 n_o^2} I_m \chi^{(3)} I , \quad (16.2)$$

sendo n_2 o índice de refração não-linear e α_2 o coeficiente de absorção não-linear e $R_e \chi^{(3)}$ e $I_m \chi^{(3)}$ são as partes real e imaginária da susceptibilidade de terceira ordem (para se chegar às equações (16.1) e (16.2), as equações (13) e (15) foram igualadas e manipuladas algebricamente).

Segundo a referência [Sheik-Bahae (1990)], tanto o coeficiente de absorção linear quanto o não-linear dependem da fração de população em cada estado eletrônico. Assim, podemos descrever a variação da intensidade do feixe de excitação conforme

este atravessa uma amostra de caminho óptico L . Para tanto, é necessário duas considerações: primeiro, uma onda se propagando em um meio ao longo do eixo z , cujo o campo elétrico é representado por $\vec{E}(\vec{z}) = \vec{E}_0 \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{z})$; segundo, uma parcela da radiação eletromagnética que incide no meio material é refletida, outra é transmitida e outra é absorvida pelas moléculas do material. Com isso, a parcela da energia absorvida excitará o material de maneira que os elétrons ou íons (população) passam para níveis de maior energia. Assim, nos validando nos limites da lei de Beer, ou seja, o coeficiente de absorção α depende linearmente da potência, tem-se que a variação da intensidade óptica no material é dada por [Poivesan, 2009]:

$$\frac{dI}{dz} = - \left\langle \frac{P}{V} \right\rangle \quad (17)$$

onde z é a coordenada de propagação do feixe dentro do material, e $\left\langle \frac{P}{V} \right\rangle$ é a potência média absorvida por unidade de volume, dada por

$$\left\langle \frac{P}{V} \right\rangle = \vec{E}(t) \cdot \frac{\partial \vec{P}(t)}{\partial t} \quad , \quad (18)$$

sendo

$$\vec{E}(t) = \text{Re} [\vec{E}_0 \exp(i\omega t)] \quad (19)$$

e

$$\vec{P}(t) = \text{Re} [\varepsilon_0 \chi \vec{E}_0 \exp(i\omega t)] \quad , \quad (20)$$

onde χ é a susceptibilidade complexa.

Ao substituir as equações (19) e (20) na equação (18), podemos concluir que a energia absorvida pelos dipolos do meio depende da parte imaginária da susceptibilidade χ'' :

$$\left\langle \frac{P}{V} \right\rangle = \frac{\omega \varepsilon_0}{2} \chi'' |\vec{E}_0|^2 \quad (21)$$

Finalmente, quando substituimos $|\vec{E}_0|^2 = \frac{2}{c n \varepsilon_0} I$, com $n_0 = \frac{k' c}{\omega}$ (conceito da equação (11), e usamos $\alpha = \frac{\chi''}{K} \left(\frac{\omega}{c}\right)^2$ (onde a parte imaginária da susceptibilidade χ''

associa-se ao coeficiente de extinção da equação (12) por $K = \frac{\chi''}{k'} \left(\frac{\omega}{c} \right)$ na equação (21), chegamos a:

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I . \quad (22)$$

Todos os materiais podem ser excitados por processos multifônicos quando expostos à luz de alta intensidade [Gomes, 2009]. Entretanto, a redistribuição de população induzida no material pela alta intensidade dos campos elétricos pode levar a fenômenos como a geração de portadores livres em sólidos [Said, 1992]. Assim sendo, serão destacados nos próximos tópicos dois mecanismos associados à absorção não-linear: a absorção de dois fótons (TPA) e a absorção por portadores livres.

ABSORÇÃO DE DOIS FÓTONS

A luz, ao passar por uma molécula, pode vir a formar um estado intermediário virtual que persiste por um período de tempo bastante curto (da ordem de alguns femtossegundos). Caso um segundo fóton chegue ao estado virtual antes do decaimento do primeiro deste estado, significa dizer que ocorreu a absorção de dois fótons (TPA) [Valadão, 2011], [Piovesan, 2009]. Portanto, a ideia fundamental da absorção de dois fótons (TPA) é a transição do estado fundamental de um sistema até um estado de nível excitado através da absorção simultânea de dois fótons, que devem permanecer no estado virtual por um tempo de vida virtual curto [Sheik-Bahae, 2000], e a soma das energias dos dois fótons absorvidos deve ser igual à diferença de energia entre os níveis envolvidos na transição [Correa, 2009].

A TPA é um fenômeno de baixa probabilidade que necessita, portanto, de luz de alta intensidade para que seja observado, sendo um processo dependente da intensidade instantânea do laser incidente (relacionada à sua potência de pico). Com o desenvolvimento de lasers pulsados capazes de gerar altas intensidades de pico, aumentou o número de aplicações baseadas em processos não-lineares.

No processo de TPA, dois fótons são absorvidos simultaneamente possibilitando a transição entre níveis de energia, como ilustram os diagramas da figura 7.

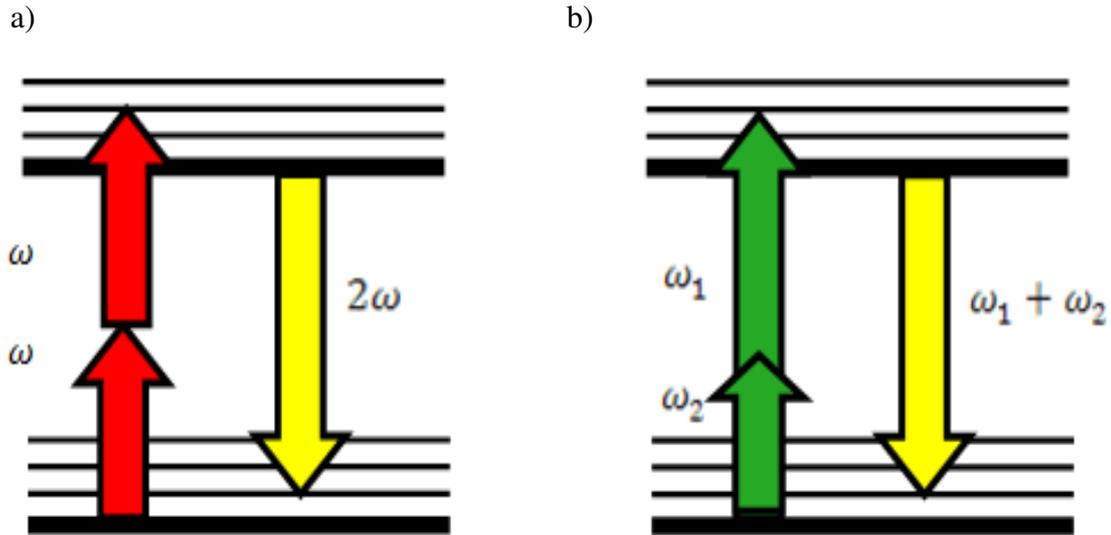


Figura 7 – Absorção simultânea de dois fótons no processo degenerado (a) e não degenerado (b), com $\omega_1 \neq \omega_2$.

O estado excitado pode ser atingido pela absorção simultânea de dois fótons através do processo TPA degenerado ou não degenerado. O primeiro (figura 7a) é quando cada um dos dois fótons tem metade da energia necessária para a transição, enquanto que no segundo, esses fótons não têm a mesma energia (figura 7b). O caso degenerado apresenta uma simplicidade prática sendo mais usado na maioria das aplicações [Gomes, 2009].

Como supracitado, é necessário luz de alta intensidade para que o processo de TPA seja observado; assim, nesse processo o coeficiente de absorção da amostra passa a ser descrito através de um termo adicional de absorção, ou seja, além do coeficiente de absorção linear, α_0 , surge o coeficiente de absorção de dois fótons conhecido como β . Logo:

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \beta I \quad , \quad (23)$$

onde α_0 é o coeficiente de absorção linear da amostra, β é o coeficiente de absorção de dois fótons e I a intensidade da luz incidente.

A parte imaginária da susceptibilidade de terceira ordem é relacionada à absorção de dois fótons e portanto, ao termo de terceira ordem da polarização induzida

no meio. A relação entre o coeficiente de absorção de dois fótons β e a parte imaginária é dada pela seguinte equação [Bhawalkar, 1997]:

$$Im(\chi^3) = \frac{2n_0^2 \varepsilon_0 c^2}{3\omega} \beta \quad (24)$$

Substituindo a equação (23) em (22), tem-se:

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha_0 I - \beta I^2 \quad , \quad (25)$$

que representa a variação da intensidade da luz através do material.

Quando a propagação da luz ocorre fora do espectro de absorção linear da amostra, isto é, quando a absorção linear é desprezível, a equação (25) torna-se:

$$\frac{dI}{dz} = -\beta I^2 \quad . \quad (26)$$

Portanto, vemos que a taxa com que a intensidade varia, em um processo de absorção de dois fótons, é proporcional à intensidade da luz incidente ao quadrado.

Para ilustrar a diferença entre TPA e a absorção de um fóton, tomemos como exemplo a referência [Gomes, 2009]. Este trabalho mostra dois feixes lasers focalizados em uma amostra (ilustrados na figura 8), via absorção de um fóton e absorção de dois fótons (confinamento espacial). No processo por um fóton (Laser 1), há absorção da luz ao longo de todo caminho óptico, razão pela qual toda amostra apresenta fluorescência. No processo por dois fótons, acontece o contrário: a absorção de luz ocorre apenas em regiões de alta intensidade, a excitação fica localizada na região próxima do foco, motivo pelo qual apenas uma região é excitada (no plano focal) e vemos fluorescência neste ponto.

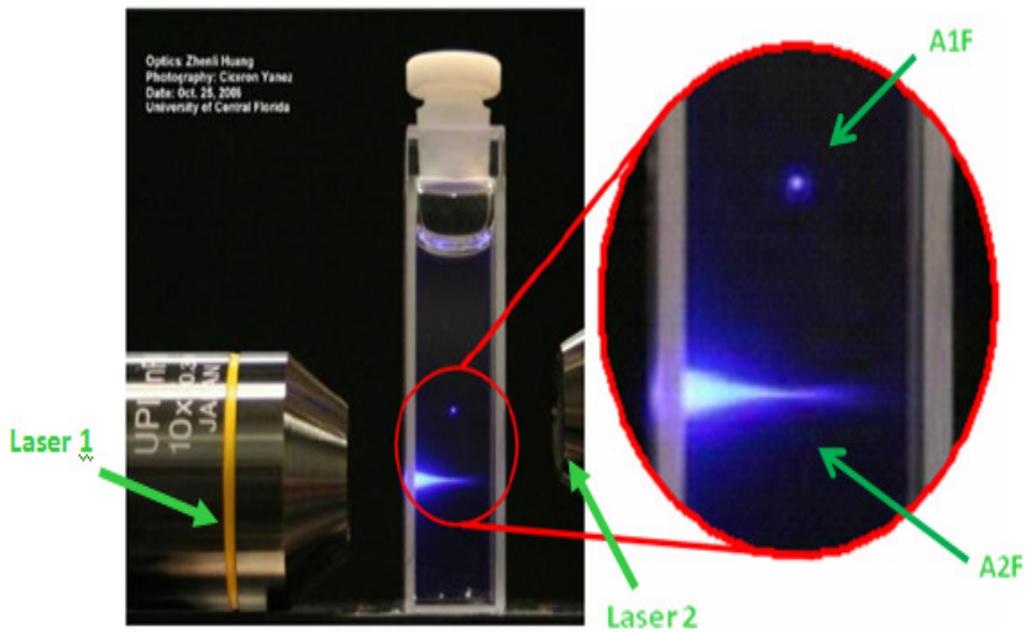


Figura 8 – Imagem retirada da referência [Gomes, 2009]. Fluorescência obtida por excitação via absorção de um (A1F) e dois fótons (A2F). Observa-se emissão localizada no caso de absorção de dois fótons, em virtude deste processo ocorrer apenas na região próxima do foco, devido à alta intensidade de luz.

É oportuno comentar a simultaneidade da absorção de dois fótons, uma vez que o conceito do mesmo pode se tornar ambíguo, dentro da escala de tempo, pois sempre que falamos no processo de absorção de dois fótons se diz ocorrer via absorção simultânea de dois fótons. Mas de quão simultâneo deve ser esta absorção multifotônica?

A simultaneidade está atrelada à probabilidade do estado absorvedor real de mais baixa energia contribuir para a formação do estado intermediário virtual previsto pelo Princípio da Incerteza de Heisenberg, em que o tempo de transição mínimo, Δt , numa transição entre nível virtual e o nível real mais próximo, associa-se à variação de energia ΔE entre estes níveis por:

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} = \frac{h}{4\pi} \quad , \quad (27)$$

em que \hbar é a constante de Planck h dividida por 2π . Para que ocorra a absorção de dois fótons, é necessário que o material absorva estes fótons dentro do intervalo temporal, que obtemos isolando Δt , dado por:

$$\Delta t \geq \frac{h}{4\pi\Delta E} \quad . \quad (28)$$

ABSORÇÃO POR PORTADORES LIVRES

De acordo com a referência [Tutt, 1993], os elétrons podem ser promovidos para diferentes níveis de energia mais elevados da banda de condução, absorvendo fótons adicionais, seja por um único fóton ou absorção de dois fótons. Este fenômeno refere-se à absorção por portadores livres. No caso específico da absorção de dois fótons, o processo de absorção de portadores livres ocorre quando os elétrons são transferidos para níveis acima do topo da banda de condução (esse comportamento representa um processo de absorção de estado excitado). Este processo é um fenômeno não-linear acumulativo, uma vez que depende da influência que a intensidade do pulso incidente no material tem na distribuição de portadores na banda de condução.

A irradiância, ou seja, a intensidade do feixe luminoso varia no material de acordo com a equação (22), $\frac{dI}{dz} = -\alpha(I)I$; entretanto, ela não inclui a absorção de portador livre, que pode ser incorporada da seguinte forma :

$$\frac{dI}{dz} = -(\alpha + \sigma N)I \quad , \quad (29)$$

onde, σ é a seção de choque de absorção de portadores livres e N a densidade de pares elétron-buraco (o buraco é o espaço ou lacuna deixado pelo elétron quando ocorre a transição deste último para um estado excitado). A absorção de portadores livres aparece como um processo de absorção não-linear pois N depende da intensidade incidente no material ($N = N(I)$).

A densidade de portadores livres varia temporalmente; assim, quando o tempo de relaxação ou decaimento dos portadores (τ_p) é maior que a duração do pulso

do laser incidente (τ_l), isto é $\tau_p > \tau_l$, podemos escreve-lá da seguinte forma [Said, 1992]:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{\beta I^2}{2\hbar\omega} \quad (30)$$

Mas, caso a duração do pulso do laser incidente seja maior que o tempo de relaxação dos portadores ($\tau_p < \tau_l$) a densidade de portadores livres passa a ser escrita como:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{\beta I^2}{2\hbar\omega} - \frac{N(I)}{\tau_p} \quad (31)$$

Em ambos os caso, N depende da intensidade do laser incidente e, neste trabalho de conclusão de curso será dado destaque, na seção seguinte, apenas à análise da equação (30).

VIDRO COM ÓXIDO DE BISMUTO: UM LIMIADOR EFICIENTE

Nesta seção, trazemos como exemplo/aplicação o comportamento óptico de vidro à base de óxidos de metais pesados (VOMP), através da exposição do experimento realizado como na referência [Oliveira, 2006a].

Nos vidros óxidos, existem duas classes principais com aplicações distintas: vidros à base de sílica (SiO_2) e vidros à base de óxidos de metais pesados (VOMP) tais como, Sb, Bi, Pb, W, Ga et. [de Bregadiolli, 2012]. Os vidros à base de óxidos de metais pesados, contendo chumbo e bismuto, particularmente, chamam a atenção devido ao seu potencial para aplicações fotônicas [de Araújo, 2005].

Os óxidos formadores de vidros são classificados de acordo com seu arranjo vítreo: um de seus componentes é o formador de rede (“network former”) e outros componentes atuam como modificadores desta rede (“network modifiers”), resultando uma modificação nas propriedades do conjunto dependendo de sua concentração. Por exemplo, o SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , e P_2O_5 são óxidos conhecidos por serem bons formadores de rede [Yamane, 2004]; os óxidos alcalinos e alcalinos-terrosos, quando

incorporados na estrutura vítrea, desorganizam a continuidade da rede, sendo classificado como modificadores de rede [Sampaio, 2001].

O experimento da referência [Oliveira, 2006a] estudou a não-linearidade de terceira ordem, por meio do processo de absorção de dois fótons, no comprimento de onda de 532 nm, em um vidro no qual o óxido de bismuto (Bi_2O_3) atua como componente modificador de rede. A amostra estudada foi classificada como BZH2 e sua concentração é (em mol%) 25,0 Bi_2O_3 – 37,5 ZnO – 37,5 B_2O_3 e foi fabricada pela técnica de “melt-quenching” [Yamane, 2000].

No experimento, o vidro BZH2 foi posicionado no plano focal de uma lente (com $f = 6 \text{ cm}$) e o segundo harmônico de um laser de Nd:YAG (operando no modo “Q-Switched” [Svelto, 1998] e taxa de repetição, ou frequência, de 5Hz), com pulsos de duração de 7ns, serviu de fonte de excitação da amostra.

O espectro de absorbância do vidro BZH2, mostrado na figura 9, indica que a absorção linear do mesmo, em 532 nm, é praticamente nula, e sua energia de gap (E_g) foi medida em torno de 3,31 eV ($1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$). Assim sendo, a energia de dois fótons no comprimento de onda estudado ($\hbar\omega = 2,34 \text{ eV}$ para cada fóton) é suficiente para se excitar a amostra e transpor sua E_g ; isto é, o vidro BZH2 foi classificado como forte candidato a limitador óptico na região do visível, pois provavelmente apresentaria uma absorção não-linear muito alta, influenciada ainda por portadores livres no regime de nanossegundos [Prelewitz, 1994]. Para confirmar as expectativas acima, variou-se a intensidade incidente do feixe laser, na amostra, de 0,0 até $0,5 \frac{\text{GW}}{\text{cm}^2}$; e a intensidade transmitida foi analisada através da equação [Oliveira, 2010]:

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha_0 I(z) - \beta I^2(z) - \sigma_{ESA} N I(z) \quad , \quad (32)$$

onde o termo $\sigma_{ESA} N I(z)$ representa a absorção não-linear devido aos portadores livres, com N sendo a densidade de portadores (dependente da intensidade) e β é o coeficiente de absorção de dois fótons puro.

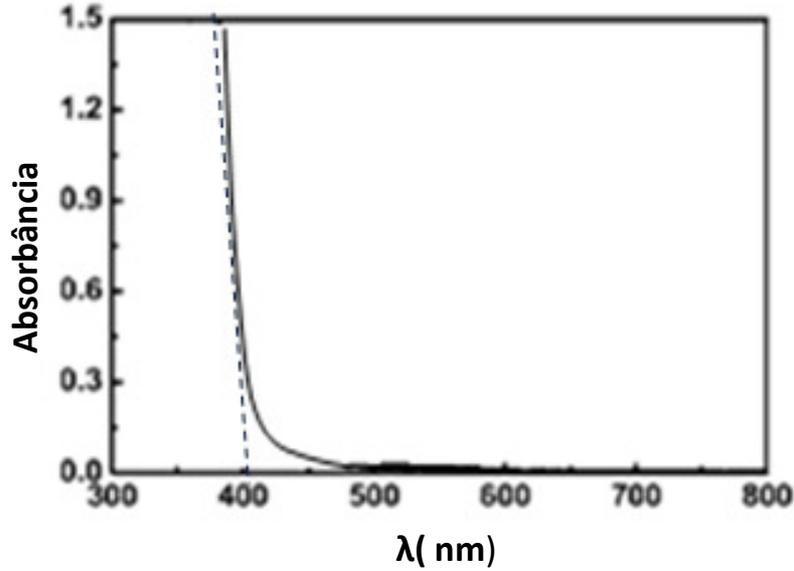


Figura 9 - Espectro de absorção do Vidro BZH2[Oliveira, 2006b]. A linha tracejada representa onde E_g é medido (E_g é aquela cujo comprimento de onda se localiza onde a transmitância é nula).

Observemos, que β e σ_{ESA} (seção de choque de absorção) são parâmetros independentes. Por outro lado, excitando a amostra no mesmo comportamento de onda ($\lambda = 532 \text{ nm}$), mas com o laser Nd:YAG operando no regime de picossegundos (com pulsos de duração de 80 ps), a não-linearidade óptica de BZH2 se deve à absorção de dois fótons pura, pois não há contribuições de portadores livres para a absorção não-linear. Sendo assim, o valor de β mostrado em [Oliveira, 2006b], como sendo $\beta = 5,50 \text{ cm/GW}$ para BZH2 foi medido no regime de picossegundos [Falcão-Filho, 2004], e usado na equação (32) no regime de nanossegundos, a fim e se determinar σ_{ESA} como sendo $6,7 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$.

Dessa forma, no regime de nanossegundos, um coeficiente de absorção não-linear é definido por:

$$\alpha_2^{eff}(I) = \beta + \gamma I \quad , \quad (33)$$

onde $\gamma \propto \beta \sigma_{ESA} \tau$, onde τ é a duração do pulso do laser; e a intensidade transmitida pela amostra é dada por:

$$\frac{dI(z)}{dz} = -[\beta I(z) + \gamma I^2(z)]I(z) \quad (34)$$

A figura 10 mostra o resultado obtido para BZH2 no comprimento de onda de 532 nm no regime de nanossegundos, onde a curva sólida representa o ajuste teórico obtido usando a equação (34). E o fenômeno de absorção de dois fótons será mais intenso quanto maior a concentração de óxido de bismuto no vidro, que funciona como modificador da rede, pois é ele o responsável por ativar a não-linearidade do material na presença de altas intensidades incidentes do laser.

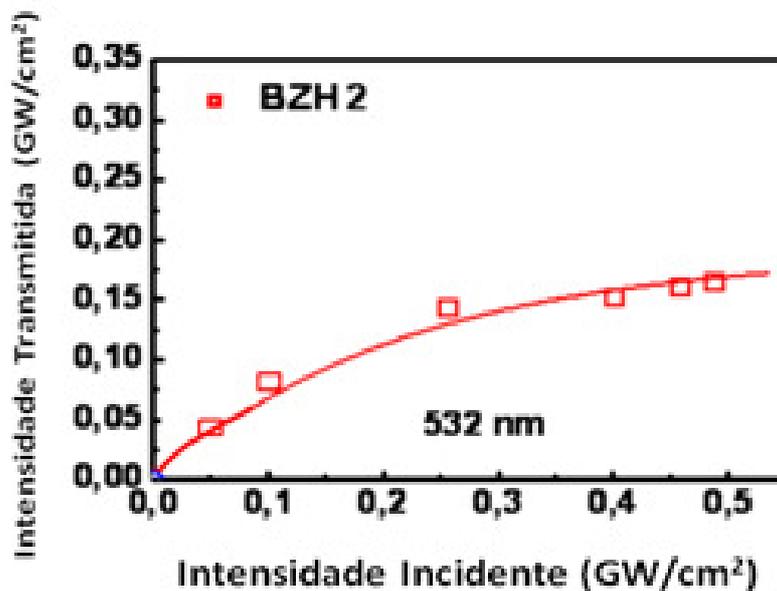


Figura 10: Resposta do vidro de óxido de metal pesado BZH2 à excitação em 532 nm, no regime de nanossegundos [Oliveira, 2006b].

O potencial da amostra BZH2, no comprimento de onda 532 nm, em termos de limitação óptica foi classificado, portanto, como bastante promissor. A figura 10 deixa clara a existência de um valor de saturação, como mostra a figura 11. A figura de mérito (FM) (comentada na seção MATERIAIS ESPECIAIS PARA LIMITAÇÃO ÓPTICA) foi medida para avaliar o desempenho da amostra. Foi encontrado o valor $FM = 10$, o que é aceitável para que se tenha um limitador óptico eficiente.

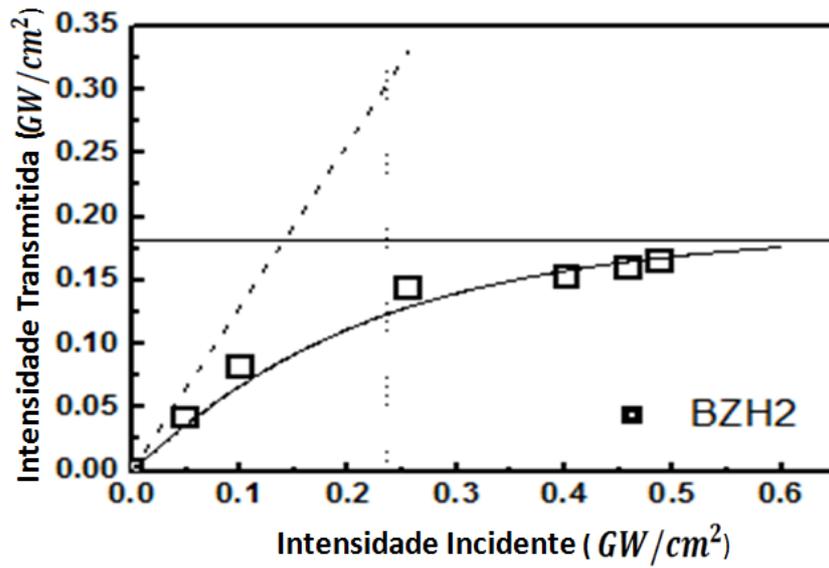


Figura 11 – Comportamento de um limitador óptico observado na amostra BZH2 em 532 nm, no regime de picossegundos. A linha tracejada representa a transmitância linear, caso limite quando a intensidade incidente é baixa [Oliveira, 2006b].

CONCLUSÕES

Neste trabalho foi feita uma revisão bibliográfica sobre limitadores ópticos e os mecanismos de absorção não-linear que podem influenciar no seu comportamento. Analisamos a literatura referente à absorção de dois fótons em vidros de metais pesados em uma amostra contendo óxido de bismuto utilizando um laser Nd: YAG, operando no regime de pico e nanossegundos, no comprimento de onda de 532 nm, com a finalidade de relacionar a absorção não-linear ao seu comportamento como limitador óptico. No regime de excitação com pulsos de nanossegundos, a absorção não-linear é dominada pelos processos de absorção de dois fótons e geração de portadores livres. Os valores de β e σ_{ESA} dependem da concentração de óxido de bismuto (modificador de rede) na matriz vítrea. A amostra com 25% of Bi_2O_3 apresenta potencial como limitador óptico passivo no regime de nanossegundo.

Como perspectiva de trabalho, pretendo dar continuidade ao estudo da propagação da luz em materiais no mestrado acadêmico, visando abordar este e/ou outros efeitos ópticos em novos materiais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[Boyd, 2003] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, 2ª Edição (2003).

[Calvete, 2004] M. Calvete, G. Y. Yang, M. Hanack, *Porphyrins and phthalocyanines as materials for optical limiting*, Synth. Met. 141, 231-243 (2004).

[Correa 2009] D. S. Correa. *Absorção de multi-fótons em polímeros e resinas poliméricas: espectropia não linear e microfabricação*, Tese de Doutorado (São Carlos – São Paulo, Fevereiro – 2009).

[Coutinho, 2012] W. S. Coutinho, *Caracterização Óptica de Cristais de L-Treonina Irrradiados*, Tese de Mestrado (São Cristovão – SE, Fevereiro – 2012).

[de Araújo, 2005] C. B. de Araújo, E. L. Falcão-Filho, A. Humeau, D. Guichaoua, G. Boudebs, and L. R. P. Kassab, Appl. Phys. Lett. 87, 221904 (2005).

[Deparis, 2005] O. Deparis, F.P. Mezzapesa, C. Corbari, P.G. Kazansky, K. Sakaguchi, *Origin and enhancement of the second-order non-linear optical susceptibility induced in bismuth borate glasses by thermal poling*, Journal of Non-Crystalline Solids 351 2166-2177 (2005).

[Durand, 1998] O. Durand, V. Grolier-Mazza, R. Frey, Picosecond-resolution study of nonlinear scattering in carbon black suspensions in water and ethanol, Opt. Lett. 23, 1471-1473 (1998)

[Durand, 1999] O. Durand, V. Grolier-Mazza, R. Frey, Temporal and angular analysis of nonlinear scattering in carbon black suspensions in water and ethanol, J. Opt. Soc. Am. B16, 1431-1438 (1999).

[Dionisio, 2005] P. H. Dionisio. Albert Einstein e a Física Quântica. Cad. Bras. Ens. Fís., v. 22, n. 2: p. 147-164, ago. 2005.

[Franken, 1961] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters and G. Weireich, *Phys. Rev. Lett.* 7, 118 (1961).

[Gómez, 2008] L. A. Gómez, F. E. dos Santos, A. S. Gomes, C. B. de Araujo, L. R. Kassab, *Near-infrared third-order nonlinearity of PbOGeO(2) films containing Cu and Cu(2)O nanoparticles*. Applied Physics Letters, v.92, n.14, (2008).

- [Griffiths, 1999] D. J. Griffiths, *Introduction to Electrodynamics*, 3ª Edição (1999).
- [Hagan, 1993] D. J. Hagan, T. Xia, A.A. Said, T. H. Wei, E. W. Van Stryland, *High dynamic range passive optical limiters*, Int. J. Nonlinear Opt. Phys. 2, 483-501 (1993).
- [Izard, 2004] N. Izard, C. Ménard, D. Riehl, E. Doris, C. Mioskowski, E. Anglaret, *Combination of carbon nanotubes and two-photon absorbers for broadband optical limiting*, Chem. Phys. Lett. 391, 124-128 (2004).
- [Jia, 2004] W. Jia, E. P. Douglas, F. Guo, W. Sun, *Optical limiting of semiconductor nanoparticles for nanosecond laser pulses*, Appl. Phys. Lett. 85, 6326-6328 (2004)
- [Justus, 1993] B. L. Justus, A. L. Huston, A. J. Campillo, Appl. Phys. Lett. 63, 1483 (1993).
- [Justus, 1994] B. L. Justus, A. J. Campillo, A. L. Huston, *Thermal-defocusing/scattering optical limiter*, Opt. Lett. 19, 673-675 (1994).
- [Leite, 1967] R. C. C. Leite, S. P. S. Porto, T. C. Damen, *The thermal lens effect as a power-limiting device*, Appl. Phys. Lett. 10, 100-101 (1967).
- [Lin, 1998] H-B Lin, R. J. Tonucci, A. J. Campillo, *Two-dimensional photonic bandgap optical limiter in the visible*, Opt. Lett. 23, 94-96 (1998)
- [Mansour, 1992] K. Mansour, M. J. Soileau, E. W. Van Stryland, J. Opt. Soc. Am. B 9, 1100 (1992).
- [Mendonça, 2000] C. R. Mendonça, *Dinâmica de Não Linearidade Ópticas em Macromoléculas e Oligômeros*, Tese de doutorado - IFSC/USP (2000).
- [Milonni, 1988] P. W. Milonni; J. H. Eberly, *Lasers*. New York: John Wiley (1988).
- [Muzart, 1984] J. R. L. Muzart. *Laser ou Aller*. Cad. Cat. Ens. Fis., Florianópolis, 1(1): 18-25, (1984).
- [Nalin, 2012] M. Nalin, B. A. Bregadiolli, E. R. Souza, F. A. Sigoli, J. M. A. Caiut, M. A. S. Alencar, A. V. Benedetti. *Preparação de Vidros e vitrocerâmicas de óxidos de metais pesados contendo prata: propriedades ópticas, estruturais e eletroquímicas*. Química Nova, São Paulo, Vol. 35, No. 4, 755-761 (2012).

- [Neto, 2005] N. M. Barbosa Neto, *Estudo e desenvolvimento de limitadores ópticos*, Tese de Doutorado (São Carlos – São Paulo, Abril – 2005).
- [Oliveira, 2006a] T. P. R. de Oliveira, *Absorção de dois fótons em vitro-cerâmica e vidros de metais pesados*, Tese de Mestrado (Recife – Pernambuco, Maio – 2006).
- [Oliveira, 2006b] T. R. Oliveira, L. S. Menezes, E. L. Falção-Filho, A. S. L. Gomes, C. B. de Arujo, K. Sakaguchi, F. P. Mezzapesa, I. C. S. Carvalho, P. G. Kazansky, *Optical limiting behavoir of bismuth oxide-based glass in the visible range*, Applied Physics Letters 89, 211912 (2006).
- [Oliveira, 2010] T. P. R. de Oliveira, *Não-linearidades de terceira ordem de nanocolóides, filmes finos e vidros fotônicos*, Tese de Doutorado (Recife – Pernambuco, Setembro – 2010).
- [Patel, 2009] N. B. Patel, *Dispositivos Óptico Não-lineares usando materiais cúbicos não centrosimétricos para conversão de frequência.*, Narayanbhai Bhikhabhai Patel Polytechnic (NBP-2009).
- [Prasad 1991] P. N. Prasad, D. J. Willians. *Introduction to nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*. New York: Wiley-Interscience (1991).
- [Prelewitz, 1994] D. F. Prelewitz and T. G. Brown, J. Opt. Soc. Am. B 11, 304 (1994).
- [Poivesan, 2009] E. Poivesan, *Propriedades ópticas não lineares de compostos orgânicos e organometálicos*, Tese de Mestrado (São Carlos – SP, Outubro – 2009).
- [Said, 1992] A. A. Said, M. Sheik-Bahae, D. Hagan, T. H. Wei, J. Wang, J. Young, E. W. Van Stryland, Journal of Optical Society of America B 9, 405 (1992).
- [Sampaio, 2001] J. A. Sampaio, *Preparação e caracterização de vidros aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica dopados com Nd_2O_3 e Er_2O_3* , Tese de Doutorado (São Carlos – São Paulo, Outubro de 2001).
- [Sheik-Bahae, 1990] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. Wei, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, IEEE Journal of Quantum Electronics 26, 760 (1990).
- [Sheik-Bahae, 2000] M. Sheik-Bahae e M. P. Hasselbeck, *OSA Handbook of Optics*, Vol. IV, chapter 17, (2000).

- [Shirk, 2000] J. S. Shirk, *Protecting the war fighter's vision in a laser-rich, battlefield environment*. Optics & Photonics News, April, 19-23 (2000).
- [Soileau, 1983] M. J. Soileau, W. E. Williams, E. W. Van Stryland, *Optical Power limiter with picosecond response time*, IEEE J. Quantum Electron. QE-19, 731-734 (1983).
- [Sun, 1998] X. Sun, R. Q. Yu, G. Q. Xu, T.S.A. Hor, W. Ji, Appl. Phys. Lett. 73, 3632 (1998).
- [Sun, 1999] X. Sun, R. Q. Yu, G. Q. Xu, T. S. A. Hor, W. Ji, *Broadband optical limiting with multiwalled carbon nanobutes*, Appl. Phys. Lett. 73, 3632-3634 (1999).
- [Sun, 2001] Z. Sun, M. Tong, H. Zeng, L. Ding, Z. Wang, Z. Xu, J. Dai, G. Bian, *Optical limiting in a unymmetrical dithiolene metal complex (Me₄N)₂ [Zn (dmit) (Sph)₂]*, Chem. Phys. Lett. 342, 323-327 (2001).
- [Sun, 2003] W. Sun, Z-X Wu, Q-Z Yang, L-Z Wu, C-H Tung, Reverse saturable absorption of platinum ter/bipyridyl polyphenylacetylide complexes, Appl. Phys. Lett. 82, 850-852 (2003).
- [Sutherland, 1996] R. L. Sutherland, *Handbook of Nonlinear Optics* (New York, 1996).
- [Svelto, 1998] O. Svelto, *Principles of Lasers*, 4^a Edição, Plenum Press (1998).
- [Tian, 1993] J. G. Tian, C. Zhang, G. Zhang, J. Li, *Position dispersion and optical limiting resulting from thermally induced nonlinearities in chinese tea liquid*, Appl. Opt. 32, 6628-6632 (1993).
- [Tutt, 1992] L. W. Tutt, A. Kost, *Optical limiting performance of C₆₀ and C₇₀ solutions*, Nature 356, 225-226 (1992).
- [Tutt, 1993] L. W. Tutt e Thomas F. Boggess, Program Quantum Electronics 17, 299 (1993).
- [Valadão, 2011] D. R. B. Valadão, *Estudo de propriedades não lineares de compósitos com nanotubos de carbono*, Tese de Mestrado (Alagoas – Maceió, Fevereiro 2011).
- [Valle, 2013] P. S. Valle; M. Montesso; M. Nalin, *Influência dos precursores de prata no crescimento de nanopartículas metálicas em vidros óxidos de metais pesados*.

Quimica Nova, São Paulo, Vol. 36, No. 7, 967-971 (2013).

[Vera, 2009] J. J. L. Vera. *Propagação Não Linear de Pulsos em Estruturas 1D com Band Gap Fotônico*, Dissertação de Mestrado (Campinas – São Paulo, Outubro - 2009).

[Vicente, 2002] D. Vincent, S. Petit, S. L. Ching. *Optical limiting studies in a carbon-black suspension for subnanosecond and subpicosecond laser pulses*, Appl. Opt. 41, 2944-2946 (2002).

[Wag, 2001] P. wang, S. Zhang, P. Wu, C. Ye, H. Liu, F. Xi, *Optical limiting properties of optically active phthalocyanine derivatives*, Chem. Phys. Lett. 340, 261-266 (2001)

[West, 2003] R. West, Y. Wang, T. Goodson III, *Nonlinear absorption properties in novel gold nanostructured topologies*, J. Phys. Chem B 107, 3419-3426 (2003).

[Yamane, 2000] M. Yamane e Y. Asahara, *Glasses for Photonics*, Cambridge University Press (2000).