



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO
TOCANTINS (IFTO) – CAMPUS PALMAS
CURSO DE LICENCIATURA EM FÍSICA**

THAYLON LIRA NUNES

**POSSIBILIDADES PARA A UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA DE VARREDURA-Z NA
PERCEPÇÃO DE NÃO LINEARIDADES DOS MATERIAIS: UMA ANÁLISE DA
ÓPTICA NÃO LINEAR**

**Palmas – TO
2023**

THAYLON LIRA NUNES

**POSSIBILIDADES PARA A UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA DE VARREDURA-Z NA
PERCEPÇÃO DE NÃO LINEARIDADES DOS MATERIAIS: UMA ANÁLISE DA
ÓPTICA NÃO LINEAR**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
como requisito parcial para obtenção do Título de
Graduado do Curso Superior de Licenciatura em
Física do Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia do Tocantins – Campus Palmas.

Orientador: Prof. Dr. Paulo dos Santos Batista.

**Palmas – TO
2023**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Bibliotecas do Instituto Federal do Tocantins

N972p Nunes, Thaylon Lira
Possibilidades para utilização da técnica de varredura-z na
percepção de não linearidade dos materiais : Uma análise da óptica
não linear / Thaylon Lira Nunes. – Palmas, TO, 2023.
37 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Física) –
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Tocantins,
Campus Palmas, Palmas, TO, 2023.

Orientador: Dr. Paulo Dos Santos Batista

1. Óptica não linear. 2. Varredura-z. 3. Aplicações de óptica não
linear e varredura-z na tecnologia moderna. I. Batista, Paulo Dos
Santos. II. Título.

CDD 530

A reprodução total ou parcial, de qualquer forma ou por qualquer meio, deste documento é autorizada para fins
de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Elaborado pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica do IFTO com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a).

23/06/2023, 16:10

SEI/IFTO - 2015390 - Anexo



Ministério da Educação
Secretaria de Educação Profissional e Tecnológica
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Tocantins
Campus Palmas

FOLHA DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Possibilidades para a utilização da técnica z-scan na percepção de não linearidade dos materiais: uma análise da óptica não-linear

AUTOR: THAYLON LIRA NUNES

ORIENTADOR(A): PROF. DR. PAULO DOS SANTOS BATISTA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Tocantins, Campus Palmas, como parte das exigências para a conclusão do curso de Licenciatura em Física.

Aprovado em 21/06/2023.

Prof. Dr. Paulo dos Santos Batista
IFTO - Orientador

Prof. Dr. Lino Misoguti
IFSC - USP - Membro

Prof. Me. Ademar Paulo Junior
IFTO - Membro



Documento assinado eletronicamente por **Paulo dos Santos Batista, Coordenador**, em 22/06/2023, às 11:18, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Ademar Paulo Junior, Servidor**, em 22/06/2023, às 12:46, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Lino Misoguti, Usuário Externo**, em 22/06/2023, às 13:48, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.iftto.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2015390** e o código CRC **0F72E0D2**.

Quadra 310 Sul, Lo 5, s/n, esquina com a Avenida NS 10 - Plano Diretor Sul — CEP 77.021-090
Palmas/TO — (63) 3236-4000
portal.iftto.edu.br — reitoria@iftto.edu.br

Dedico este trabalho às minhas mentoras Fátima Lira e Denise Lima, fontes de admiração e profundo conhecimento em escrita textual.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Dr. Paulo Batista, pela excelente orientação, à professora Dra. Denise Lima pelo apoio contínuo, amizade e pelos conselhos recebidos. Ao professor Me. Romero por ter me indicado ao professor Paulo, e por fim, meus amados pai e mãe, Flávio e Fátima, por toda a ajuda durante a graduação.

RESUMO

O estudo de óptica não linear vem sendo desenvolvido durante as últimas décadas em uma velocidade considerável. A pesquisa em espectroscopia permitiu que a técnica de varredura-z, fosse desenvolvida para percepção de materiais desconhecidos e já conhecidos a respeito de suas propriedades não lineares. O presente estudo dedicou-se a analisar as possibilidades que essa técnica, também chamada de assinatura z-scan, fosse aplicada em cristais e vidros e suas várias aplicações na tecnologia. A transmitância e absorbância são as duas propriedades não lineares que permitem identificar o índice de refração não linear e o coeficiente de absorção respectivamente, do material selecionado para o estudo.

Palavras-chave: Óptica não linear, Varredura-z, Transmitância, Absorbância.

ABSTRACT

The study of nonlinear optics has been developed during the last decades at a considerable speed. Research in spectroscopy allowed the z-scan technique to be developed for the perception of unknown and already known materials regarding their non-linear properties. The present study was dedicated to analyzing the possibilities that this technique, also called z-scan signature, could be applied in crystals and glasses and its various applications in technology. Transmittance and absorbance are the two nonlinear properties that allow identifying the nonlinear refractive index and the absorption coefficient, respectively, of the material selected for the study.

Keywords: Nonlinear optics, Z-scan, Transmittance, Absorbance.

SUMÁRIO

1. Introdução.....	9
2. Origem da óptica não linear.....	11
2.1 Óptica linear vs óptica não linear.....	12
3. Metodologia.....	13
4. Conceitos de óptica não linear.....	14
4.1 A susceptibilidade óptica não linear.....	14
4.2 Cálculo de Schrödinger na susceptibilidade não linear.....	16
4.3 Não linearidades de terceira ordem.....	18
4.4 Efeito Kerr óptico e a auto modulação de fase.....	19
6. A técnica de varredura-z.....	20
6.1 Refração e absorção não linear.....	21
7. Materiais cristalinos e a aplicação da varredura-z.....	24
7.1 Rubi ($Al_2O_3:Cr^{+3}$).....	24
7.2 Aluminato de gadolínio dopado com cromo ($GdAlO_3:Cr^{+3}$).....	25
7.3 Nanocristais de CdS.....	26
8. Matrizes vítreas.....	28
8.1 Vidro a base de fosfato (PANK).....	29
8.2 Vidro fluoroindato dopado com cromo Cr^{+3}.....	31
8.2.1 Espectro de absorção.....	32
8.2.2 Espectro de emissão.....	33
9. Considerações finais.....	34
Referências.....	36

1. Introdução

Desde Aristóteles, a produção dos trabalhos científicos em óptica era limitada aos conceitos de óptica geométrica segundo Zilio (2017). Com o avanço da física moderna, a óptica física começou a ganhar forma entre o final do século XIX e até a metade do século XX.

Quando a óptica não linear obteve seus estudos pioneiros, as pesquisas dentro da ciência dos materiais avançaram em um nível que o uso de *lasers* foi fundamental para estudar as propriedades microscópicas das estruturas dos materiais. A técnica de varredura-z, quando desenvolvida por volta dos anos 80, possibilitou que novos materiais fossem estudados em características ópticas, lineares e não lineares.

Mendonça (1996, p. 37), diz que:

Num experimento de varredura-z, o que se mede é a potência transmitida através de uma abertura de raio r_a , quando um feixe gaussiano focalizado atravessa uma amostra que se move ao longo do eixo de propagação. Para a eliminação de efeitos lineares, a potência transmitida para a amostra numa dada posição z , é dividida pela potência transmitida quando a amostra está distante do foco, onde os efeitos não-lineares não estão presentes. Tal quantidade é denominada transmitância normalizada $T(z)=P(z)/P(z_\infty)$.

Dessa forma, esta pesquisa irá investigar qual é o papel do uso da varredura-z, na percepção de materiais cristalinos e vítreos.

Quando o *laser* foi inventado na década de 60, muitos materiais eram considerados até então, passivos em relação à luz. Isso os tornava indiferentes para trabalhar em meios ópticos lineares, de forma que quando descoberto o bombeamento óptico (fornecimento de energia vinda da luz do *laser*), as técnicas para alteração de frequências começaram a ser pesquisadas. O uso dessa prática possibilitou que os pesquisadores percebessem um comportamento diferente da luz no material, quando ela entrasse em contato com o devido meio, segundo Mendonça (1996).

A observação desses fenômenos não lineares, de acordo com Mendonça (1996, p. 2) “[...] foi vista primeiramente como um problema para a transmissão de feixes de altas potências através de materiais”. Alguns desses problemas, como o escurecimento do material ou até mesmo um dano na superfície do dele, poderiam acontecer quando a propagação da luz fosse interrompida de imediato.

Atualmente, os estudos em fenômenos não lineares são usados para desenvolvimento de novas tecnologias de informação, comunicação, biotecnologia, engenharias, química, entre outras coisas, já que esses fenômenos da luz são geralmente não lineares.

Assim, analisaremos como a técnica de varredura-z pode ajudar a perceber não linearidades nos materiais os cristalinos, nanocristalino e matrizes vítreas. A pesquisa no campo da óptica vem revolucionando o estudo de materiais e desenvolvimento de novas tecnologias a partir dos conhecimentos da óptica física. Muitas pesquisas que são desenvolvidas em laboratórios de materiais, visam a aplicação de técnicas com *lasers*, para então assim, fabricar novos eletrônicos com os já descobertos.

Por que estudar a utilização dessa técnica? Por ser muito promissora, uma vez que quando tratamos de polarização, o campo elétrico será alterado. Dentro do que está sendo estudado, segundo Shen (2002), quando o campo elétrico é suficientemente fraco, a polarização se comporta de forma linear, porém quando se intensifica ao ser exposta a um material específico, a polarização passa a se comportar de forma não linear.

Uma destas técnicas utilizadas, é a varredura-z. Técnica esta que, de acordo com [2] é um método para medir a mudança de fase do campo elétrico da luz.

Dessa forma, o desenvolvimento de novos materiais irá depender de como a luz irá se comportar em novos meios não lineares, que para Griffiths (2011), muitos efeitos não lineares da luz podem ocorrer de formas variadas mesmo que não estejam em um meio típico.

Compreender como a óptica não linear influencia na percepção das propriedades dos novos materiais é o objetivo central do trabalho e para isso, fizemos um estudo sobre a propriedade de polarização a partir da óptica não linear empregando a técnica de varredura-z em cristalinos e matrizes vítreas e propondo a aplicabilidade dela, nos mais variados tipos de tecnologias.

De que forma a técnica de varredura-z possibilita o desenvolvimento de novos materiais tais como semicondutores, cristais, polímeros e vidros?

Técnica desenvolvida pela equipe de Sheik-Bahae (1989), tem como objetivo determinar o índice de refração não linear, incluindo magnitude e sinal.

Os trabalhos em óptica não linear promovem a evolução tecnológica. Quanto mais pesquisas realizadas na área de mecânica quântica, maior será o alcance humano num futuro sustentável, de acordo com Zilio (2017).

Nessa perspectiva, a importância para a produção científica estritamente na área de pesquisa do tema proposto, remete ao fato de que o conhecimento científico, segundo Silva e Menezes (2005) está inteiramente ligado ao método escolhido para a realização da pesquisa.

Para dar consistência ao trabalho, a pesquisa se baseou nos principais trabalhos e artigos desenvolvidos nos últimos anos a respeito do tema. As principais obras trabalhadas nesta pesquisa, se deu a partir de documentos como livros, dissertações de mestrado, tese de doutorado e artigos científicos.

Na referência [7], a teoria da óptica não linear será descrita de forma minuciosa, destacando os principais pontos, definições, descrições e relações com cada obra pesquisada. A parte mais determinante deste livro é a demonstração da importância do conhecimento teórico em relação aos fenômenos não lineares.

Nas demais referências [2], [8] e [9], o foco principal é o uso da varredura-z, que quando dissecado, nos possibilita o alcance dos objetivos específicos e consequentemente o atingimento do objetivo geral.

Na junção das obras de mestrado e doutorado, a técnica apresentada permite solucionar o problema apresentado na pesquisa.

2. Origem da óptica não linear e suas contribuições para a ciência dos materiais

Descoberta em 1960, a óptica não linear foi um marco no estudo dos materiais, uma vez que observamos as modificações das propriedades ópticas em um certo material. Para Boyd (2008, p. 1, **tradução nossa**) “Fenômenos ópticos não lineares são “não lineares” no sentido de que eles ocorrem quando a resposta de um sistema material a um campo óptico aplicado depende de maneira não linear da força do campo óptico”.

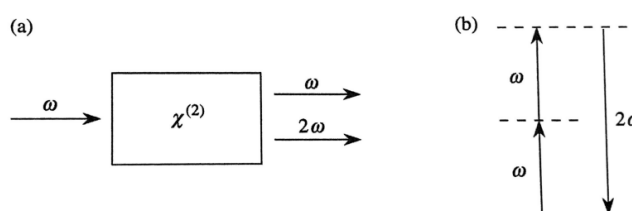
De acordo com Piovesan (2009) a compreensão dos efeitos ópticos não lineares em novos materiais possibilitou um mar de possibilidades para ampliar fenômenos como dobra de frequência, amplificação, parâmetros de oscilação e

mistura de ondas na superposição de mais de uma onda (fase) aumentando assim a intensidade da radiação.

A primeira observação do segundo harmônico deu-se a 6.942 Å (Angstrom) através do cristal de quartzo a 3.471 Å. A ideia proposta por Franken, era a utilização das ondas eletromagnéticas, já que a geração de ondas ópticas seguia o mesmo princípio e poderia ser observado, disse Shen (2002).

A geração de segundo harmônico consiste quando alcançamos a frequência duas vezes maior que a primeira, num processo nomeado de geração de radiação de segunda frequência. Neste processo, a susceptibilidade de ordem dois deve ser diferente de zero para que haja a conversão de primeiro para segundo harmônico. Matematicamente, podemos utilizar o eletromagnetismo para calcular o campo elétrico e a polarização de segunda ordem seguindo o princípio básico de polarização, sendo que utilizaremos de um cristal como meio de propagação. A aplicabilidade desse processo é vista quando utilizamos uma radiação *laser* com comprimento de onda de 0,53 µm e convertemos para uma localizada no meio do espectro visível. A figura abaixo, mostra um processo simples de geração de segundo harmônico.

Figura 2.1 - Geração de segundo harmônico - Esquema teórico



Fonte: BOYD, R. W. (2020, p. 5, 4 ed.)

2.1 Óptica linear vs óptica não linear

A principal diferença entre a óptica linear e não linear se encontra no fenômeno de refração e absorção presente em meios não lineares, que faz com que o campo elétrico reaja de forma não linear com a presença da amostra no campo óptico. De acordo com Boyd (2008) as propriedades ópticas de cada material irá reagir de alguma forma quando um laser é emitido no material. Isso significa que somente um laser pode ser usado para identificar essas propriedades. Quando

tratamos de óptica linear, estamos interessados em fenômenos generalizados envolvendo luz. Tais desses efeitos ópticos são observados quando utilizamos luz visível para medir propriedades como difração, refração e dispersão em meios eletro ópticos. A propósito, a óptica não linear se propõe a estudar efeitos espectroscópicos em caráter não linear, sendo assim uma área útil quando queremos descobrir particularidades de materiais.

3. Metodologia

A partir daqui, seguiremos os passos que iremos trabalhar na presente pesquisa. Este trabalho se propõe em investigar o uso da varredura-z, na percepção dos mais variados tipos de materiais, tendo uma abordagem quantitativa, uma vez que analisaremos a bibliografia a ponto de desenvolver um trabalho de natureza teórica.

Realizaremos uma pesquisa de cunho bibliográfica e terá uma proposta exploratória, pois o estudo da óptica não linear é pouco explorado. Gil (2002) define a pesquisa bibliográfica e exploratória como um documento desenvolvido a partir de materiais antes escritos para uma nova descoberta ou ampliação do conhecimento já existente em determinada área. O objetivo dessas duas estratégias, é aumentar a familiaridade entre o pesquisador e o tema proposto, de modo que, quanto maior for o interesse, conhecimento pré-existente e vontade do pesquisador, melhor e maior será o trabalho desenvolvido.

Através disso, iremos explorar como percebemos os novos materiais a partir da revisão da bibliografia adotada. Dessa forma, utilizaremos a óptica não linear para atingirmos os objetivos propostos.

Visando dissecar o trabalho de dissertação de Mendonça [2], iremos explorar como foi a prática da óptica não linear com a aplicação da técnica de varredura-z, descoberta e desenvolvida pela equipe de pesquisa no qual Sérgio Zílio participou na década de 80. Descrevemos a teoria da óptica não linear, o processo e as principais diferenças entre a parte linear e não linear entre os fenômenos ópticos.

4. Conceitos de óptica não linear

4.1 A susceptibilidade óptica não linear

Segundo (BOYD, 2008, p. 1, **tradução nossa**)

A óptica não linear é o estudo de fenômenos que ocorrem como consequência da modificação das propriedades ópticas de um sistema material pela presença de luz. Normalmente, apenas a luz do laser é suficientemente intensa para modificar as propriedades ópticas de um sistema material.

Definida por Boyd (2008), as interações ópticas não lineares podem ser descritas em termos de uma polarização não linear, apenas para um sistema de material sem perdas e sem dispersão.

Estas interações podem ser aplicadas em diferentes tipos de materiais, sendo estudado o comportamento das ondas ópticas não lineares.

Para começarmos, descreveremos como as equações de Maxwell podem ser aplicadas nas situações não lineares, uma vez que assim como na onda eletromagnética linear, a base eletromagnética serve para as ondas eletromagnéticas não lineares.

Primeiramente, as equações de Maxwell para o vetor polarização podem aparecer na forma:

$$\begin{aligned}\nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{1}{c} \frac{d\mathbf{B}}{dt} \\ \nabla \times \mathbf{B} &= \mu_0 \frac{1}{c} (\mathbf{j}dc + \epsilon_0 \frac{d(\mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P})}{dt}) \\ \nabla \cdot (\mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}) &= 0 \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0\end{aligned}\tag{4.1.1}$$

No geral, o vetor $\mathbf{P}$ é uma função variável no tempo do campo elétrico $\mathbf{E}$ que descreve completamente a resposta do meio ao campo e é muitas vezes conhecida como uma equação construtiva.

A polarização $\mathbf{P}$ é uma função não linear complicada quando se trata de variação em $\mathbf{E}$, mas podemos ter uma simples função linearizando a função $\mathbf{P}$ em $\mathbf{r}$ e t . A função $\mathbf{P}$, fica então:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} X^{(1)}(\mathbf{r}-\mathbf{r}', t-t') \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}', t') d\mathbf{r}' dt' \quad (4.1.2)$$

Onde, $X^{(1)}$ é a susceptibilidade linear (um fator que torna possível a polarização elétrica). Se estamos trabalhando com ondas monocromáticas planas, podemos utilizar equações de ondas eletromagnéticas para desenvolver cálculos. Dessa forma, temos que:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \simeq \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t) \quad (4.1.3)$$

Aplicando a transformada de Fourier em (4.1.2), nos dá:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{P}(\mathbf{k}, \omega) = X^{(1)}(\mathbf{k}, \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) \quad (4.1.4)$$

Assim, a equação (4.1.4) ao ser aplicada em (4.1.2) pode ser escrita na forma:

$$X^{(1)}(\mathbf{k}, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} X^{(1)}(\mathbf{r}, t) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + i\omega t) d\mathbf{r} dt \quad (4.1.5)$$

$X^{(1)}$ e a constante dielétrica linear $e(\mathbf{k}, \omega)$ (que é uma constante de materiais dielétricos) é:

$$e(\mathbf{k}, \omega) = 1 + 4\pi X^{(1)}(\mathbf{k}, \omega) \quad (4.1.6)$$

Assim, quando tomamos um caso não linear em que $\mathbf{E}$ é suficientemente fraco, podemos expandir a polarização $\mathbf{P}$ em uma série, no qual ficará uma relação entre a polarização e a susceptibilidade linear em n ordens. Portanto:

$$\mathbf{P}(\mathbf{k}, \omega) = \mathbf{P}^{(1)}(\mathbf{k}, \omega) + \mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{k}, \omega) + \mathbf{P}^{(3)}(\mathbf{k}, \omega) + \dots \quad (4.1.7)$$

Sendo:

$$\mathbf{P}^{(1)}(\mathbf{k}, \omega) = X^{(1)}(\mathbf{k}, \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega),$$

$$\mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{k}, \omega) = X^{(2)}(\mathbf{k}_i + \mathbf{k}_j, \omega_1 + \omega_2) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{k}_i, \omega_i) \mathbf{E}(\mathbf{k}_j, \omega_j),$$

$$\mathbf{P}^{(3)}(\mathbf{k}, \omega) = X^{(3)}(\mathbf{k}_i + \mathbf{k}_j + \mathbf{k}_k, \omega_1 + \omega_2 + \omega_3) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{k}_i, \omega_i) \mathbf{E}(\mathbf{k}_j, \omega_j) \mathbf{E}(\mathbf{k}_k, \omega_k),$$

Com:

$$X^{(n)}(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 + \dots + \mathbf{k}_n, \omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + \dots + \omega_n) = \int_{-\infty}^{+\infty} X^{(n)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1, t - t_1; \dots \mathbf{r} - \mathbf{r}_n, t - t_n) e^{-i[\mathbf{k}_1 \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_1 + \dots + \mathbf{r} - \mathbf{r}_n)] + i[\omega_1(t - t_1 + \dots + t - t_n)]} d\mathbf{r}_1 dt_1 \dots d\mathbf{r}_n dt_n \quad (4.1.8)$$

Portanto, a susceptibilidade linear e não linear de um material, irá caracterizar as propriedades ópticas no material. A partir de uma análise

microscópica do material, podemos definir e calcular tais propriedades com precisão e analisar os efeitos não lineares do composto ou nanotecnologia estudado. Fisicamente, utilizamos a mecânica quântica para fazer um estudo mais aprofundado. Cada um deles possui suas particularidades e o objetivo é descobrir como a luz irá se comportar no meio no qual será exposta. Shen (2002, p. 5, **tradução nossa**) diz que “modelos simples são, no entanto, frequentemente usados para ilustrar a origem da não linearidade óptica e algumas características de $X^{(n)}$ ”. Um bom exemplo, é o oscilador harmônico para um elétron livre.

4.2 Cálculo de Schrödinger na susceptibilidade não linear

Nesta seção, mostraremos as relações entre a mecânica quântica e a susceptibilidade não linear. Utilizando [7] e por meio da função de onda já vista, iremos abordar o formalismo para previsões de não ressonância em resposta da atividade atômica e molecular.

A densidade de matriz pode ser utilizada, porém os cálculos seriam mais complicados. Dessa forma, podemos utilizar a função de onda para encontrarmos relações matemáticas para tal.

Inicialmente, tomamos a equação de Schrödinger dependente do tempo, e aplicamos nela uma função $\psi(x, t)$.

Se:

$$\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \lambda \widehat{V}(t) \quad (4.2.1)$$

Assim:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \widehat{H}_0 \psi \quad (4.2.2)$$

Sendo $\psi(r, t) = \psi(r, t) + \lambda \psi^{(1)}(r, t) + \lambda^2 \psi^{(2)}(r, t) + \dots$ a função de onda no formato de série em λ . Para que a solução seja verdadeira para qualquer valor de λ , precisamos assegurar que $\psi^{(N)}$ faça parte da solução, no qual para qualquer ordem N encontremos um potencial V . Logo aplicamos a equação (4.2.1) em λ^N , para satisfazer a igualdade.

Ou seja:

$$i\hbar \frac{\partial \psi^{(0)}}{\partial t} = \widehat{H}_0 \psi^{(0)} \quad (4.2.3)$$

$$i\hbar \frac{\partial \psi^{(N)}}{\partial t} = \widehat{H}_0 \psi^{(N)} + \widehat{V}(t) \psi^{(N-1)} \quad N = 1, 2, 3, 4... \quad (4.2.4)$$

Quando resolvemos a equação (4.2.2), assumimos que o átomo está no estado fundamental g , sendo representado por:

$$\psi^{(0)}(r, t) = u_g(r) e^{-iE_g t/\hbar} \quad (4.2.5)$$

Quando tomamos uma função com N ordens, aplicamos na equação (4.2.3). Esta função deverá valer para todo o intervalo da série. Vamos assumir então que:

$$\psi^{(N)}(r, t) = \sum_l a_l^{(N)}(t) u_l(r) e^{-i\omega t} \quad (4.2.6)$$

Sendo $a_l^{(N)}$ a amplitude de probabilidade para N ordens, termos um estado de energia l no tempo t .

Aplicando (4.2.4) na equação (4.2.2), nos dá:

$$i\hbar \sum_l \dot{a}_l^{(N)} u_l(r) e^{-i\omega t} = \sum_l a_l^{(N-1)} \widehat{V} u_l(r) e^{-i\omega t} \quad (4.2.7)$$

O ponto acima do a ($\dot{a}$), é uma notação para derivada. Seguindo a mesma lógica, a expressão (4.2.6) representa a amplitude de probabilidade para $N - 1$. Para a próxima parte, de acordo com [7], multiplicamos ambos os lados por u_m^* e depois, integramos a expressão em todo o espaço. Isso nos dá:

$$\sum_l \dot{a}_l^{(N)} u_l(r) e^{-i\omega t} = \frac{1}{i\hbar} \sum_l a_l^{(N-1)} \widehat{V} u_l(r) e^{-i\omega t} (u_m^*) \quad (4.2.8)$$

$$\dot{a}_l^{(N)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_l a_l^{(N-1)}(t) V_{ml}(t) e^{-i\omega_{ml} t} \quad (4.2.9)$$

Com:

$$V_{ml} = \langle u_m | \widehat{V} | u_l \rangle = \int u_m^* \widehat{V} u_l d^3r \quad (4.2.10)$$

A partir daí, tomamos as probabilidades de amplitude para qualquer valor de N . Podemos ainda aplicar uma função campo elétrico, nos dando assim:

$$a_m^{(N)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_l \int_{-\infty}^t a_l^{(N-1)} V_{ml}(t') e^{-i\omega t} dt' \quad (4.2.11)$$

e

$$E(t) = \sum_p E(\omega_p) e^{-i\omega t} \quad (4.2.12)$$

Assim, através das equações (4.2.8) e (4.2.10), podemos recolocar em (4.2.9), assim chegando em nossa equação final. Substituindo V_{ml} por $-\sum_p E(\omega_p) e^{-i\omega t} \int u_m^* \bar{\mu} u_l d^3r$ sendo $\bar{\mu}_{ml} = \int u_m^* \bar{\mu} d^3r$. Essa equação irá nos dar, avaliando as integrais, as ordens de probabilidade de amplitude.

4.3 Não linearidades de terceira ordem

Considerando a polarização de terceira ordem, vamos definir alguns conceitos fundamentais sobre os processos não lineares de terceira ordem, muito importantes para nosso estudo.

Com o auxílio da referência [7], vamos considerar a seguinte expressão:

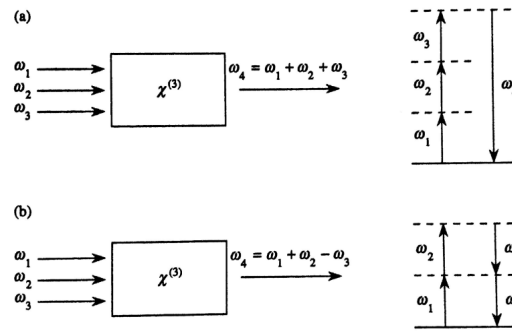
$$P^{(3)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(3)} E(t)^3 \quad (4.3.1)$$

No caso particular, a expressão (4.3.1) poderia ser expressa em termos de um único campo elétrico no tempo, que seria dado por $E(t) = \epsilon \cos \omega t$. Porém, no caso geral, tomamos uma série, expandindo a expressão para todos os campos existentes, resultando na equação (4.2.12). Se considerarmos a série de campos elétricos de terceira ordem, podemos aplicar a equação (4.3.1) na equação (4.2.12), resultando na série em termos de polarização não linear:

$$P^{(3)}(t) = \sum_p P(\omega_p) e^{-i\omega t} \quad (4.3.1)$$

A figura 4.3.1 mostra algumas possibilidades de susceptibilidades não linear de terceira ordem.

Figura 4.3.1 - Alguns processos de terceira ordem



Fonte: BOYD, R. W. (2020, p. 13, 4 ed.)

4.4 Efeito Kerr óptico e a auto modulação de fase

Similar ao Efeito Kerr eletro óptico, o Efeito Kerr óptico não linear é um tipo fenômeno auto-induzido no qual a velocidade da fase da onda depende somente da intensidade da onda, tendo como consequência a auto modulação de fase. Dessa forma, uma onda viajando em um meio não linear de terceira ordem sofre modulação em sua fase, sendo diretamente proporcional a sua potência P e assim, a luz consegue interagir com outra luz, similar à uma indutância de campos elétricos. Em termos matemáticos, o Efeito Kerr pode ser definido como:

$$n_2 = \frac{3}{4} \frac{\chi^{(3)}}{n^2 \epsilon_0 c} \quad (4.4.1)$$

Considerando que o índice de refração total é uma função linear, a auto modulação será dependente dessa totalidade. Logo, quando o feixe sofre diferença de fase a uma potência P numa secção reta transversal e viajando a uma distância L em um meio, é:

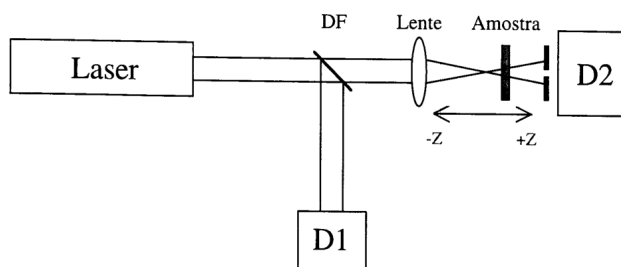
$$\Delta\phi = 2\pi n_2 \frac{L}{A\lambda_0} P \quad (4.4.2)$$

Sendo A a área de secção reta transversal.

6. A técnica de varredura-z

A figura 6.1 mostra como organizar o experimento de varredura-z.

Figura 6.1 - Arranjo experimental da técnica de varredura-z



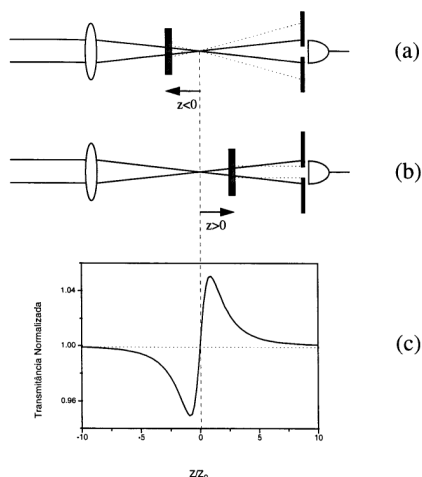
Fonte: MENDONÇA, C. R. (1996, p. 37)

DF - Divisor de Feixe; D1 e D2 - Detectores.

Quando consideramos um meio tipo Kerr, com $n_2 > 0$ e inicialmente no ponto $(-z)$, a intensidade do feixe é baixa, tendo como consequência refração não linear pequena suficiente para a desconsiderarmos. Se movermos a amostra para perto de uma lente convergente, observamos um efeito importante quando $n_2 > 0$ em $(-z)$, modulando a fase do feixe, tendendo a aumentar por definição a difração da luz do laser e consequentemente a transmitância na abertura é reduzida, como mostra a figura 6.1(a). Após mover a amostra para a posição $(+z)$, há novamente uma modulação na fase aumentando a transmitância como vemos na figura 6.1(b) e para finalizar, levamos a amostra para um ponto distante da distância focal da lente, normalizando a transmitância e a linearizando como na figura 6.1(c). Esse processo é conhecido como assinatura z-scan.

O papel da lente convergente é formar o campo óptico na posição onde os feixes se encontram e assim formar uma região onde a energia é mais intensa. Sem essa lente objetiva, a varredura-z não poderia ser realizada. Mendonça (1996, p. 40) descreve que “no campo distante a transmitância do diafragma é uma medida direta da redistribuição de intensidade induzida pela não linearidade”. Aliás, essa redistribuição é causada pela automodulação induzida de fase nas proximidades do campo óptico.

Figura 6.2 - Efeito lente de varredura-z para $n_2 > 0$



Fonte: MENDONÇA, C. R. (1996, p. 39)

A função dos detectores é diferente para cada um. Enquanto D1 mede somente as flutuações do *laser*, D2 mede efeitos lineares, não lineares e as flutuações do *laser*. Dessa forma, a razão entre o detector dois pelo detector um, elimina todas as flutuações.

Ao utilizarmos a técnica de varredura-z, estamos interessados em medir as mudanças de fase do campo elétrico. Em campos distantes, a transmitância do diafragma pode ser medida através de uma nova distribuição da intensidade não linear induzida, causada pela indutância do campo elétrico próximo ao foco. Assim, segundo Mendonça (1996), a vantagem de utilizar essa técnica está na possibilidade de trabalhar com amostras em pontos fixos, particularidade intrínseca do método. O problema está nas irregularidades de cada amostra, pois quando as deformidades são significativas, há uma alteração nos perfis gaussianos tornando ineficaz a interpretação de tais medidas.

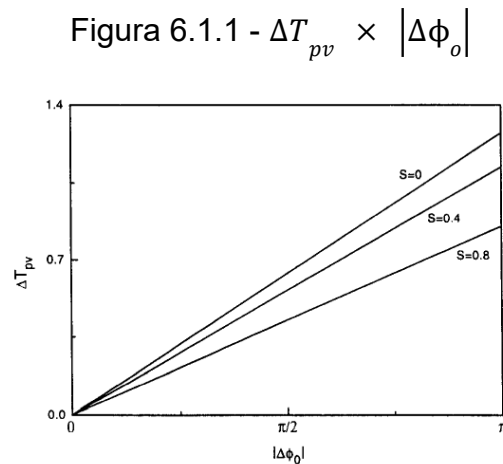
De forma quantitativa, podemos determinar dois tipos clássicos fenômenos ópticos já conhecidos, de caráter não linearizado. A refração e a absorção não linear podem ser medidas experimentalmente a partir da varredura-z.

6.1 Refração e absorção não linear

Em termos de índice n_2 (m^2/W) e utilizando a equação do campo elétrico variável no tempo, a mudança de fase do feixe irá ocorrer quando a espessura da

amostra for suficientemente pequena para que tanto a difração quanto a refração não linear possam ser desprezadas. Em regimes de SVEA (*Slowly Varying Envelope Approximation*), sendo este um processo no qual podemos manipular equações de ondas não lineares de segunda ordem de baixa fase e amplitude, o padrão do feixe do campo elétrico se dá através de decomposição Gaussiana de modo que ao decompor o campo elétrico complexo, podemos determinar o valor de n_2 com uma precisão de $\pm 2\%$ [2].

É necessário que a distância da amostra seja muito maior que a posição inicial do campo. Com essa condição sendo satisfeita, podemos controlar a sensibilidade, pois em parâmetros de transmitância de abertura, o feixe poderá ser reduzido. Assim, se a abertura é muito grande ou se não há abertura alguma, o feixe irá desaparecer. Graficamente, podemos apresentar a diferença de transmitância normalizada em relação à variação da mudança de fase por:



Fonte: MENDONÇA, C. R. (1996, p. 46)

Através desse gráfico, podemos perceber que a transmitância normalizada é linear, porém, quando há absorções não lineares significativas, essa linearidade não ocorre.

Alguns materiais suportam refrações e absorções não lineares, uma vez que a absorção leva à medida da refração de tal material. Transições de fótons estão ligadas no cálculo do coeficiente de absorção não linear.

Em [11] utilizou-se dois fótons para demonstrar a absorção em semicondutores no intervalo de energias $E_g < 2\hbar\omega < 2E_g$, sendo E_g a energia de

banda do material e ω a frequência óptica do *laser*. Em terceira ordem, a susceptibilidade não linear é uma quantidade complexa e expressa por:

$$\chi^{(3)} = \chi_R^{(3)} + \chi_I^{(3)} \quad (6.1)$$

Onde a parte real está relacionada à refração não linear $\chi_R^{(3)}$ e a parte imaginária à absorção não linear $\chi_I^{(3)}$. O cálculo desse coeficiente pode ser feito através da soma de feixes gaussianos, quando relacionamos a parte imaginária com a parte real. Quando feito isso, irá causar uma alteração na intensidade do feixe e uma mudança de fase. Logo, encontramos o campo elétrico na saída da amostra. De acordo com [2], o resultado é:

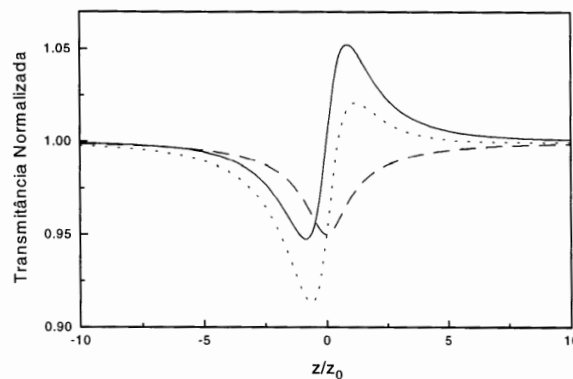
$$f_m = \frac{[i\Delta\phi_o(z,t)]^m}{m!} \prod_{n=0}^m (1 + i(2n-1)\frac{\beta}{2k\gamma}) \quad (6.2)$$

O termo $\frac{\beta}{2k\gamma}$ significa a conexão entre o suporte refrativo e absorsoivo desses materiais. Tais cooperações são resultado da abertura da amostra, por que sem elas, não poderia haver absorções não lineares.

Mendonça (1996) conclui então que os dois efeitos de medidas da varredura-z são, os efeitos refrativos e absorsoivos. Sem abertura S, o efeito seria apenas sensível à absorção com mínimo de $z = 0$ e com abertura, o efeito seria sensível à refração não linear.

Para normalizar a curva de transmitância e obter o coeficiente n_2 , admitimos a divisão entre $S = 1$ e $S < 1$, resultando na curva de varredura-z já conhecida como a assinatura z-scan, como mostra a figura 6.1.2.

Figura 6.1.2 - Simulação para varredura-z admitindo absorção não linear



Fonte: MENDONÇA, C. R. (1996, p. 52)

7. Materiais cristalinos e a aplicação da varredura-z

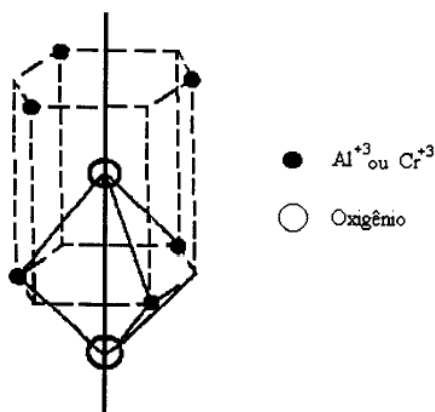
Muitos materiais cristalinos possuem suas propriedades ópticas em sua estrutura. Particularidades próprias de suas peculiaridades que Fox (2013, p. 17, **tradução nossa**) define como “interbanda de energia”, referindo-se às respectivas bandas de absorção de cada material sólido, no qual Mendonça (1996) propõe a demonstrar experimentalmente as aplicações da varredura-z resolvidas em frequência.

Para começarmos, iremos apresentar as características dos cristalinos selecionados em termos de espectroscopia e configuração de diagrama. [2] utilizou cristais com cromo, como o rubi e o aluminato de de gadolínio.

7.1 Rubi ($AL_2O_3:Cr^{+3}$)

O rubi possui uma pequena parcela íons de alumínio Al^{+3} substituída por cromo Cr^{+3} . Essa troca de íons metálicos faz com que a espectroscopia do cristal seja mais propícia ao azul quando bombeados com o laser vermelho. A rede cristalina do rubi é do tipo uniaxial hexagonal com célula unitária, como mostra a figura 7.1.1.

Figura 7.1.1 - Rede cristalina do rubi ($AL_2O_3:Cr^{+3}$)



Fonte: MENDONÇA, C. R. (1996, p. 72)

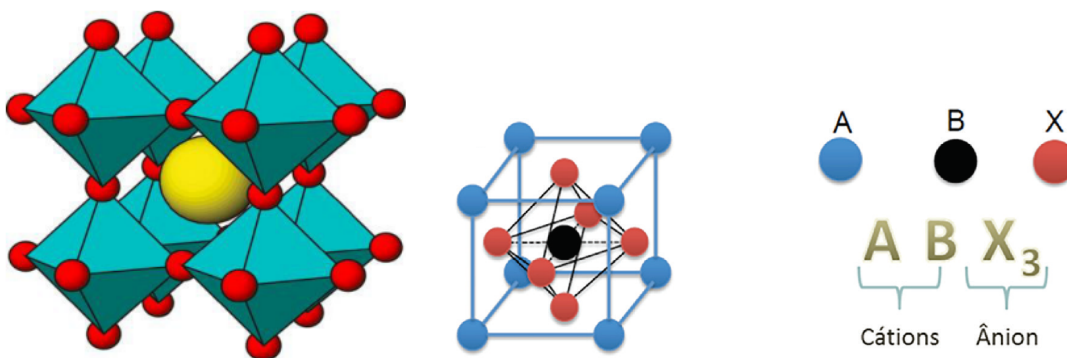
No qual o eixo óptico passa no centro do hexágono. Assim como o alumínio, o íon do cromo Cr^{+3} tem as mesmas configurações eletrônicas com valência no nível de

energia 3d. De acordo com [2], a parte experimental de varredura-z com o rubi mostrou que a variação de fase foi de $\frac{\lambda}{10^4}$, resultado este que prova a possibilidade de fazer uma medição com variação de fase menor que $60\mu rad$. Isso indica que é possível fazer medições com comprimentos de ordem 5. Uma pesquisa recente realizada por [13] mostra que ao utilizar a técnica de varredura-z, altas variações de fase podem prejudicar os possíveis valores para o índice de refração não linear, quando se verificam casos sensíveis à absorção, informação essa que está de acordo com o que já havia sido testado por [14]. Referente ao espectro de absorção do rubi, suas bandas encontram-se entre [2] ${}^4T_1$ e ${}^4T_2$ sendo numericamente iguais a 400 nm e 555 nm respectivamente. Isso nos indica a região do espectro visível.

7.2 Aluminato de gadolínio dopado com cromo ($GdAlO_3:Cr^{+3}$)

Cristal que possui rede cristalina do tipo perovskita (figura 9.2.1), que são cubos compostos por dois cátions (A e B) e um ânion (X_3), chamado de cubos ABX_3 .

Figura 7.2.1 - Rede perovskita



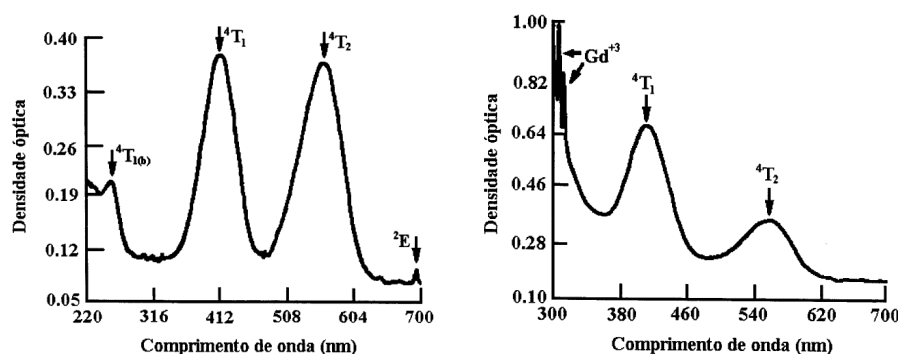
Fonte: SILVA, A. R. Q. (2016. p. 16)

Fonte: SciELO-Brasil, 2020.

Semelhante ao comportamento espectroscópico do rubi, o aluminato de gadolínio possui uma substituição pelo íon de cromo Cr^{+3} , entretanto, o íon substituído é o Gd^{+3} . Uma pequena diferença desse cristal para o rubi, é que o aluminato, possui ${}^4T_1$ e ${}^4T_2$ entre 415 nm e 560 nm respectivamente [2].

Podemos comparar a densidade óptica em relação ao comprimento de onda dos dois cristais através da figura 7.2.2.

Figura 7.2.2 - Espectro de absorção do $Al_2O_3:Cr^{+3}$ x $GdAlO_3:Cr^{+3}$



Fonte: MENDONÇA, C. R. (1996, p. 75)

Ambos os gráficos nos dizem algo muito interessante em relação aos comportamentos espectroscópicos dos materiais. O primeiro ponto é a densidade óptica, sendo que o rubi é menos denso que o aluminato de gadolínio. Apesar dos comprimentos de onda serem próximos, ele tem um papel importante que diferencia os dois. A absorbância do aluminato é maior que a do rubi devido sua diferença de banda ser maior. O segundo ponto importante é acerca da transmitância do $Al_2O_3:Cr^{+3}$ ser maior que do $GdAlO_3:Cr^{+3}$ devido sua diferença de banda ser menor.

Quando aplicada a varredura-z para o aluminato de gadolínio, percebemos que, [14] foi possível realizar as medidas com sensibilidade $\frac{\lambda}{10^4}$, assim como o rubi. O uso da transformada de Hankel e decomposição gaussiana mostrou que os resultados são concisos com testes realizados com o $GdAlO_3:Cr^{+3}$ no estudo de não linearidades ópticas em absorvedores saturáveis, pesquisado por Oliveira (1995).

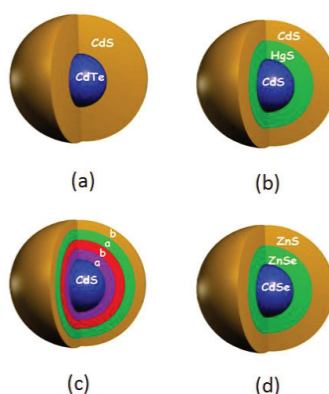
7.3 Nanocristais de CdS

Através da análise dos dados experimentais percebidos pela referência [9], os nanocristais de CdS (calcogenetos de cádmio) podem ser utilizados para a produção/desenvolvimento de materiais para se trabalhar com *laser*. Tais cristais possuem valores próximos de absorção não linear dos que já foram analisados na

presente pesquisa. Com 510 nm de banda de absorção, esses nanocristais possuem picos no caminho para o espectro do infravermelho, porém se encontram na faixa de radiação ultravioleta assim como o rubi e o aluminato de gadolínio.

Silva *et al* (2010) diz que os nanocristais de cádmio “semicondutores nanocristalinos do tipo caroço/casca são formados por uma combinação de dois semicondutores distintos, em que um deles constitui o caroço (*core*), que é recoberto por uma camada externa contendo outro tipo de semicondutor (*shell*)”. Analisando a figura 7.3.1, podemos verificar algumas divisões desse material.

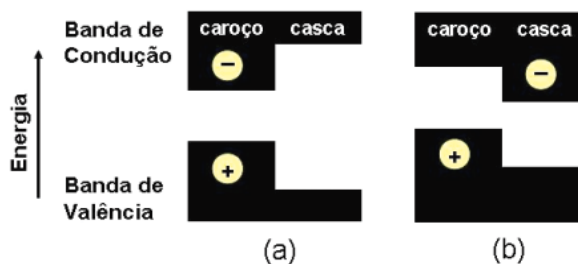
Figura 7.3.1 - . “Esquema das estruturas do tipo caroço/casca de CdTe/CdS (a), poço quântico de pontos quânticos de CdS/HgS/CdS (b), duplas estruturas de pontos quânticos poços quânticos de CdS/HgS/CdS/HgS/CdS (c) em que “a” representa HgS e “b” representa CdS, e estruturas caroço/casca/casca de CdSe/ZnSe/ZnS (d)” [16]



Fonte: Silva *et al* (2010, p. 1936)

Podemos dividir esses nanocristais em tipo I e tipo II referente à banda de energia, conforme mostra a figura 10.3.2 a seguir.

Figura 7.3.2 - Bandas de energia dos nanocristais de CdS - Tipo I (a) e Tipo II (b)



Fonte: Silva *et al* (2010, p. 1936)

Conforme visto na figura 7.3.2, as bandas de condução e valência podem deduzir alguns pontos interessantes a respeito da transmitância desses tipos de nanocristais.

No caso I, na casca, encontra-se a maior *band gap* e no caroço, a menor *band gap*. Isso indica que de acordo com [16], esse material apresenta rendimentos quânticos elevados, favorecendo o processo de transmitância, que conforme [2], os efeitos de superfície do material podem diminuir a qualidade dos experimentos com varredura-z. Entretanto, como esse nanocristal possui excelente estabilidade e luminescência, [16] descreve que a casca do semiconductor *CdS*, consegue diminuir os efeitos reacionais que poderiam aplacar possíveis danos graças à superfície do cristal.

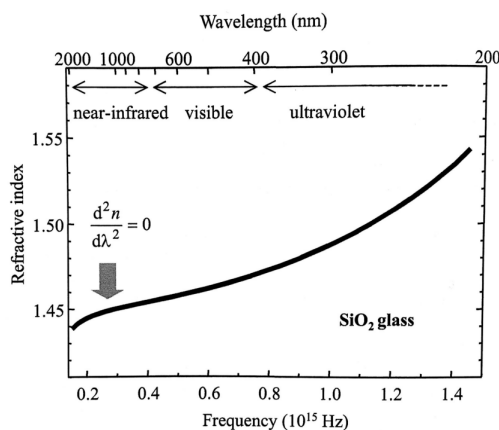
No caso II, uma descoberta ainda mais interessante feita por Reiss *et al* (2002) e Kim *et al* (2003) é que ao aumentar a espessura da casca, as propriedades ópticas dos nanocristais são aumentadas entre 60% e 85% que no caso I. Dessa forma, as possíveis aplicações da técnica z-scan nesse tipo de cristal poderia ser trabalhada para o desenvolvimento de novas tecnologias quânticas, pois segundo Silva *et al* (2010, p. 1937), “estruturas do tipo caroço/casca apresentam elevados valores de rendimentos quânticos de fluorescência e alta estabilidade oxidativa, sendo, portanto, bastante estudados para fins biomédicos”.

8. Matrizes vítreas

Conceituado por Zarzycki (1991) e Fox (2013), matrizes vítreas são estruturas não periódicas sólidas. Apesar de os vidros parecerem cristais, sua rede é não cristalina, pois não apresenta semelhança com cristais verdadeiros como diamante que possui configuração *bcc*, como apresentado na referência [18]. Fox (2013) apresenta algumas propriedades ópticas interessantes a respeito dos vidros. Como são feitos de silício SiO_2 , possuem inúmeras aplicações dentro das fibras ópticas e banda larga, graças suas transições trans eletrônicas de suas moléculas que caminham do ultravioleta para o infravermelho, numa diferença de banda entre 200 nm a 2000 nm.

A figura 8.1 mostra a relação entre o índice de refração do vidro em relação à frequência. Isso nos indica o comportamento da *band gap* do SiO_2 .

Figura 11.1 - Índice de refração do vidro próximo ao infravermelho



Fonte: FOX (2013, p. 46)

O gráfico indica que a derivada de segunda ordem do índice de refração do vidro em relação ao comprimento de onda é zero, o que pode indicar uma certa linearidade.

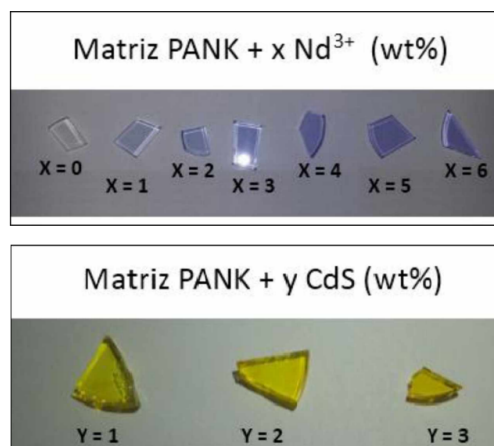
Para concluir este tópico e passar para o estudo das amostras, Souza (2017, p. 75) conclui que “[...] o fato de as matrizes vítreas terem uma grande aceitação de dopante, matrizes incorporadas com diferentes tipos de dopantes tornaram-se um dos principais alvos de pesquisa na área da ótica não linear”.

8.1 Vidro a base de fosfato (PANK)

Na pesquisa de Souza (2017), os vidro fosfatos foram utilizados como amostras, sendo eles conhecidos pela elevada capacidade de receber íons dopantes sem alterar sua forma (amorfo). Por isso são considerados como uma matriz vítrea.

A matriz vítrea à base de fosfato conhecida como PANK ($P_2O_5 + Al_2O_3 + Na_2O + K_2O$) foi adotada nos experimentos e teve os íons dopantes de neodímio e calcogenetos de cádmio adicionados a sua fórmula. A figura 8.1.1 mostra as amostras utilizadas no experimento. Os vidros azuis são os dopados com íons de Nd^{+3} e os amarelos são os dopados com íons de CdS .

Figura 8.1.1 - Amostras utilizadas no experimento de dopagem no vidro fosfato



Fonte: SOUZA (2017, p. 76-77)

Podemos verificar pela imagem que a concentração de íons pode intensificar a coloração do material. Os resultados encontrados pela referência [9] também concluíram que o aumento da concentração de íons influenciou nas propriedades ópticas das amostras.

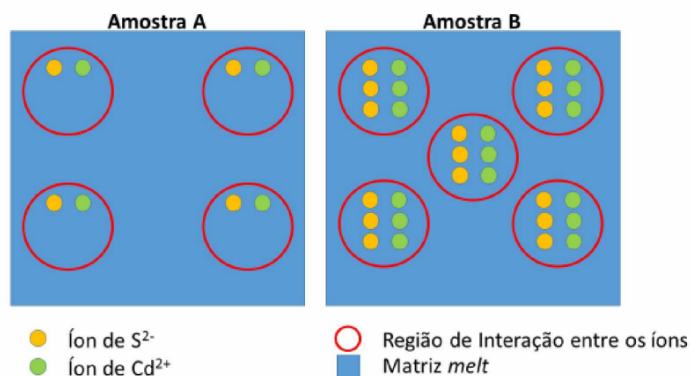
Ao utilizar o método de fusão para misturar os íons na matriz em pó da amostra, foi verificado que formou-se um *melt* ("composição vítrea no formato líquido devido à alta temperatura ambiente" [9]). De acordo com Souza (2017, p. 77), o processo para se obter a matriz dopada através dessa etapa é resultado do *melt*.

O *melt* resultante é entornado sobre uma placa metálica com uma temperatura muito menor que a temperatura do mesmo, promovendo assim um rápido resfriamento do material. O processo de resfriamento rápido é chamado de quenching, que é utilizado para impedir a cristalização do meio, formando assim um material vítreo.

Após esse processo, a matriz é pulverizada e é adicionado os íons dopantes desejados.

Como mencionado anteriormente, a concentração desses agentes dopantes irá mudar as propriedades ópticas das amostras, logo, o resultado final irá depender de como o procedimento foi bem realizado. A conclusão do experimento pode ser verificada através da figura 8.1.2.

Figura 8.1.2 - Concentração de íons e o resultado das amostras finais



Fonte: SOUZA (2017, p. 79)

Esse é um resultado bem interessante, pois vemos que, segundo Souza (2017), o aumento de íons irá aumentar o *band gap* das amostras, que consequentemente, terá aumento do sinal óptico, que por sua vez, pode ser verificado através da técnica de varredura-z a sua respectiva absorção óptica.

8.2 Vidro fluoroindato dopado com cromo Cr^{+3}

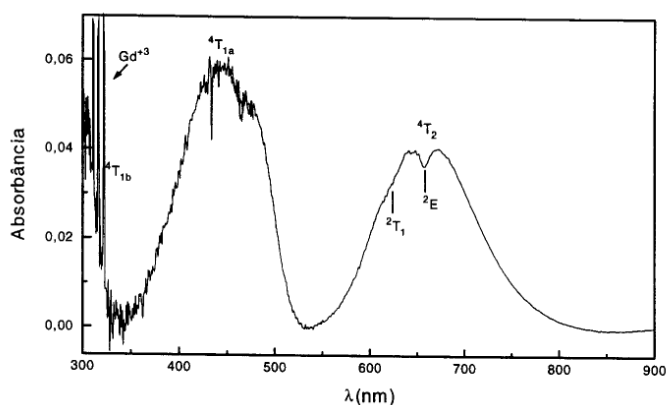
Este tipo de matriz vítrea possui grande interesse por parte da comunidade científica devido suas grandes aplicações no desenvolvimento de *lasers* sintonizáveis na frequência do infravermelho. As propriedades ópticas não lineares destes vidros são interpretadas a partir da emissão do íon dopante Cr^{+3} em determinada matriz. Mendonça (1996) utilizou o diagrama de Tanabe Sugano distinguindo três casos específicos. Considerando a excitação se aproximando do nível $^4T_2$, o campo fraco está abaixo do segundo nível de energia ^2E , no qual uma importante aplicabilidade está na banda larga do espectro de emissão.

O aumento de um nível menos excitado para um mais excitado, consiste, pela referência [2], três mecanismos a considerar: i) excitação não radiativa; ii) emissão radiativa; iii) relaxação não radiativa ao estado fundamental. Podemos analisar essas situações através da figura 8.2.1, que mostra como esses mecanismos descrevem a absorbância do vidro fluoroindato dopado com cromo.

8.2.1 Espectro de absorção

Através da imagem 11.2.1, observamos três principais bandas de absorção entre 280 nm, 440 nm e 660 nm, correspondentes aos mecanismos mencionados no parágrafo anterior. Há também duas concavidades proporcionais às anti-ressonâncias de Fano [19], que de acordo com o artigo original, a ressonância de Fano são ditas como interferências assimétricas que causam picos e vales medidos por uma medida que define o grau de curvatura da curva assimétrica. Logo, a anti-ressonância de Fano é o fator que impede que essas curvas assimétricas aconteçam.

Figura 8.2.1 - Espectro de absorção na região do espectro visível para o vidro florindato dopado com cromo



Fonte: MENDONÇA, C. R. (1996, p. 90)

As respectivas transições referentes ao gráfico da figura 11.2.1 são apresentadas na tabela 8.2.1.

Tabela 8.2.1 - Níveis de energia do íon de cromo Cr^{+3} para as transições do estado fundamental

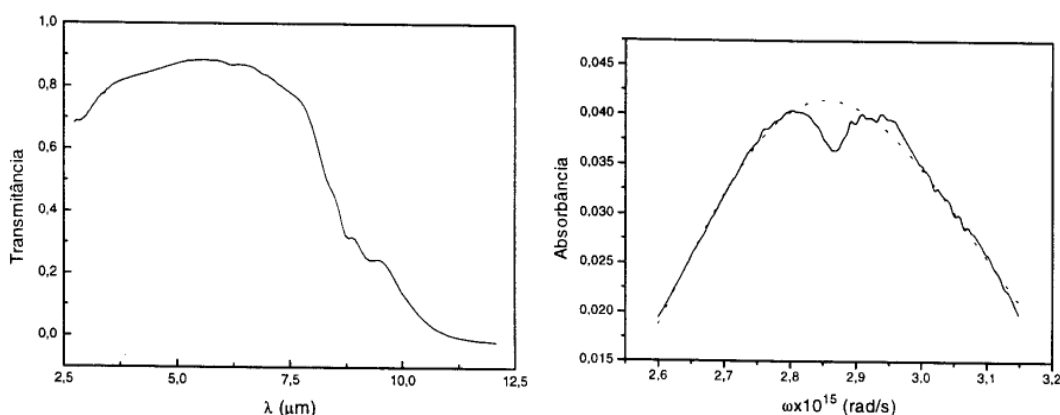
Nível	Energia	Valor observado
$^4A_2$	$-12Dq$	0
^2E	$-12Dq+9B+3C-50B^2/10Dq$	657.3nm
$^4T_2$	$-12Dq$	—
$^2T_1$	$-12Dq+9B+3C-24B^2/10Dq$	620.3nm
$^4T_{1a}$	$7.5B+3Dq-0.5(225B^2+100Dq^2-180DqB)^{1/2}$	444nm

Fonte: MENDONÇA, C. R. (1996, p. 91)

[2] interpretou esses resultados de acordo com o diagrama de Tanabe e Sugano, no qual os níveis de energia do vidro fluoroindato ao ser dopado com cromo, se encontra no espectro de absorção da região visível. Dessa forma, Mendonça conclui que, no geral, os vidros formam matrizes de campos fracos e que sua estrutura é aberta, diferentemente do que ocorre com a periodicidade dos cristalinos.

Análises mais detalhadas feitas através da anti-ressonância de Fano para esse vidro, mostrou que essa matriz vítrea está dentro do espectro infravermelho. [2] utilizou do coeficiente de absorção total para encontrar os parâmetros de fônons emitidos na transição com energia média de $\hbar\omega_f$. Essa é a energia que [7] classifica como energia de estado. A figura 8.2.2 mostra a transmitância e absorbância respectivamente, do vidro fluoroindato ao ser dopado com cromo.

Figura 8.2.2 - Espectro de transmissão e absorção - vidro fluoroindato dopado com Cr^{+3}

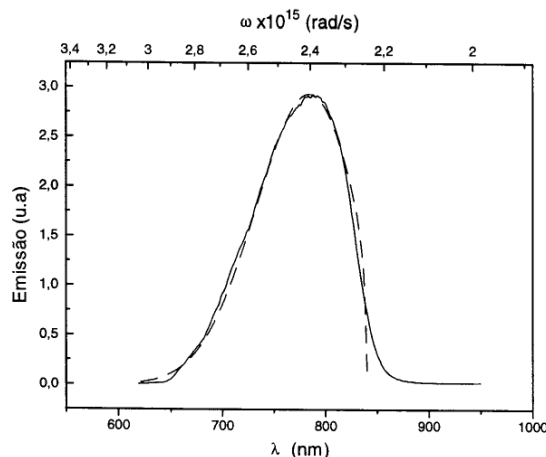


Fonte: MENDONÇA, C. R. (1996, p. 93)

8.2.2 Espectro de emissão

Para concluir a análise, um aspecto importante deste tipo de matriz vítrea é a excitação após a amostra ser atingida por um *laser* de argônio. [2] utilizou um feixe monocromador e sua excitação foi realizada a 488 nm, na banda mais intensa de absorção (conferir a tabela 11.2.1). Pôde observar que a emissão seguia a caminho do espectro infravermelho entre 650 nm a 850 nm. Confira a figura 8.2.2.1

Figura 8.2.2.1 - Espectro de emissão do vidro fluoroindato dopado com cromo



Fonte: MENDONÇA, C. R. (1996, p. 96)

Por fim, ao aplicar a varredura-z resolvida em frequência na amostra deste não cristalino, pode-se verificar suas não linearidades.

A fluorescência do vidro desapareceu 80% em um declínio exponencial quando a emissão do *laser* foi concluída. É uma característica das matrizes vítreas ao utilizar a dopagem com íons de Cr^{+3} . Esse tempo de relaxação da fluorescência foi encontrado após a conclusão da varredura-z. Dados indicados pela referência [2] mostram que todas as medidas feitas em cada assinatura z-scan, estavam de acordo com o experimento original feito na primeira medida.

Portanto, concluiu Mendonça (1996, p. 103) que “a técnica de varredura-z resolvida em frequência que introduzimos, possibilita a execução de medidas com alta sensibilidade em meios com tempo de resposta lentos”.

9. Considerações finais

A técnica de varredura-z permite então, um entendimento do funcionamento das bandas de energia de redes cristalinas e matrizes vítreas. A aplicação dessa varredura-z, fornece dados para compreensão da mudança de fase, desde cristais conhecidos a cristais desconhecidos, de vidros dopados com íons dos mais variados tipos. Pode ser aplicada em várias áreas da tecnologia como foi dito e discutido em tópicos e é uma forte candidata para desenvolvimento dos mais variados tipos de tecnologias quânticas.

Mendonça (1996) finaliza suas conclusões pontuando as possibilidades do uso da técnica em aspectos lineares e não lineares. Afinal, a varredura-z percebe emissões e absorções da luz nos materiais. No nosso estudo, nos limitamos aos cristalinos e vidros, mas existem muitos trabalhos que aplicam esta técnica em compostos orgânicos e organometálicos, fluidos complexos, nanopartículas de plasma, e entre vários outros materiais.

Por fim, é interessante pontuar uma consideração de Souza (2017, p. 109), no qual ele menciona a “caracterização de materiais em ótica não linear tem ganhado cada vez mais espaço nas pesquisas em física e isso se deve ao potencial tecnológico das descobertas realizadas nessa área”.

Referências

- [1] ZILIO, S. C.. **Óptica Moderna: fundamentos e aplicações**. São Paulo: Usp, 2017
- [2] MENDONÇA, C. R.. **Desenvolvimento e Aplicação da Técnica de Varredura - Z resolvida em Frequência**. 1996. 117 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Ifsc, Usp, São Carlos - SP, 1996.
- [3] SHEN, Y. R.. 2002. **The Principles of Nonlinear Optics**, first edition.
- [4] GRIFFITHS, D. J.. **Eletrodinâmica**. 3. ed. São Paulo: Pearson, 2011. Tradução de Heloisa Coimbra de Souza, Revisão de Antonio Manoel Mansanares.
- [5] M. Sheik-Bahae, A. A. Said and E. W. Van Stryland, Opt. Lett. **14**, 995 (1989).
- [6] SILVA, E. L. da. MENEZES, E. M. **Metodologia da pesquisa e elaboração de dissertação**. 4. ed. rev. atual. Florianópolis: UFSC, 2005.
- [7] BOYD, R. W.. 2008. **Nonlinear optics**, third edition.
- [8] PIOVESAN, E.. **Propriedades ópticas não lineares de compostos orgânicos e organometálicos**. 2009. 137 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Ifsc, Usp, São Carlos - SP, 2009.
- [9] SOUZA, J. M. de. **A utilização da técnica de Z-Scan para o estudo do vidro fosfato PANK dopado com íons Nd³⁺ e nanocristais de CdS**. 2017. 121 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Ufu, Uberlândia - MG, 2017.
- [10] GIL, A. C.. **Como Elaborar Projetos de Pesquisa**. 4. ed. São Paulo: Atlas, 2002.
- [11] E. W. Van Stryland, M. A. Woodall, H. Vanherzeele, and M. J. Soileau, "Energy band-gap dependence of two-photon absorption," Opt. Lett., vol. 10, pp. 490-492, 1985.
- [12] FOX, M.. **Optical Properties of Solids**. 2. ed. Sheffield: Oxford, 2013.

- [13] CRISPIM, M.. **IC-scan**: uma nova técnica para medir o índice de refração não linear de meios espalhadores. 2022. 127 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Física, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Cabo de Santo Agostinho - Pe, 2022.
- [14] Kim, S.; Fisher, B.; Eisler, H. J.; Bawendi, M.; J. Am. Chem. Soc. **2003**, 125, 11466.
- [15] OLIVEIRA, L. C.. **Aplicação da técnica z-scan ao estudo de não linearidades ópticas em absorvedores saturáveis**. Tese (Doutorado). IFSC, USP, São Carlos - SP, 1995.
- [16] SILVA, F. O.; VIOL, L. C. S.; FERREIRA, D. L.; ALVES, J. L. A.; SCHIAVON, M. A.. O ESTADO DA ARTE DA SÍNTESE DE SEMICONDUTORES NANOCRISTALINOS COLOIDAIIS. **Quim. Nova**, São João Del-Rei - MG, v. 33, n. 9, p. 1933-1939, abr. 2010.
- [17] ZARZYCKI, J. **Glasses and the vitreous state**. Cambridge University Press, 1991.
- [18] EISBERG,R.; RESNICK,R. **Física Quântica**: Átomos, Moléculas, Sólidos Partículas. 9. ed. Rio de. Janeiro: Editora Campus,1994.
- [19] U. Fano, "Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts", Phys. Rev., vol. 124, no 6, p. 1866, 1961.