

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS**

Departamento de Física

**EFEITOS TÉRMICOS NA CONVERSÃO ASCENDENTE DE  
FREQUÊNCIAS EM  $\text{Er}^{3+}$  E PROPAGAÇÃO DE PULSOS EM  
MEIOS NÃO LINEARES**

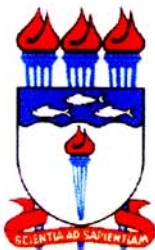
**Jonathas Matias de Oliveira**

Dissertação apresentada ao Departamento  
de Física da Universidade Federal de  
Alagoas como parte dos requisitos para  
obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador: Evandro José Tavares de  
Araujo Gouveia

**Maceió – AL – Brasil**

Agosto – 2002



## **PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

***“Efeitos Térmicos na Conversão Ascendente de Frequências em  $Er^{3+}$  e  
Propagação de Pulsos em Meios Não Lineares”***

*por*

***Jonathas Matias de Oliveira***

A Banca Examinadora composta pelos professores Evandro José Tavares de Araujo Gouveia (Orientador), do Departamento de Física da Universidade Federal de Alagoas, Walter Mendes de Azevedo, do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco e Eduardo Jorge da Silva Fonseca, do Departamento de Física da Universidade Federal de Alagoas, consideram o candidato aprovado com grau “A”.

Maceió, 12 de agosto de 2002

Prof. Evandro José Tavares de Araujo Gouveia

Prof. Walter Mendes de Azevedo

Prof. Eduardo Jorge da Silva Fonseca

***“O entendimento, para aqueles  
que o possuem, é fonte de vida”.***

Provérbios 16.22

*Aos meus pais, Benzeval e Cândida, às minhas  
filhas, Iza e Emily, à minha querida esposa,  
Valéria.*

## **AGRADECIMENTOS**

Desejo expressar minha eterna gratidão a Deus, que me ajudou a obter mais uma vitória em minha vida e por ser meu alicerce e refúgio em todos os momentos. À minha família, pelo conforto e incentivo nas horas mais difíceis e pela compreensão na ausência. Em especial aos meus pais, por toda dedicação e cuidado e por terem me mostrado o caminho em que eu deveria andar.

Meus sinceros agradecimentos a cada um dos professores e funcionários do Departamento de Física com os quais eu convivi durante esses anos, especialmente a professora Cristina Hellmeister pelo imenso carinho e incentivo no início da graduação.

Aos professores Evandro e Artur, pelo apoio no momento mais difícil da pós-graduação e orientação no decorrer do trabalho, além dos professores Marcos Vermelho e Tereza, pelas dicas no laboratório e na tese.

Aos professores Jandir Hickmann e Solange Cavalcanti, pela orientação na parte de propagação de pulsos em meios não lineares.

A cada um dos meus colegas, alunos do curso, pela convivência e partilha de alegrias e preocupações, em especial Arnos e Carlos.

À CAPES, pelo apoio financeiro durante parte do programa de mestrado.

## RESUMO

Neste trabalho, investigamos experimental e teoricamente o processo de conversão ascendente de frequências, a baixas temperaturas, em matrizes vítreas dopadas com íons terras raras. Uma fonte laser em  $1,54 \mu\text{m}$  foi utilizada para bombear uma amostra de vidro calcogeneto dopada com érbio ( $\text{Er}^{3+}$ ). O espectro de emissão à temperatura ambiente apresentou três linhas bem distintas:  $530 \text{ nm}$ ,  $555 \text{ nm}$  e  $670 \text{ nm}$ , correspondentes à transições provenientes dos níveis  ${}^2\text{H}_{11/2}$ ,  ${}^4\text{S}_{3/2}$  e  ${}^4\text{F}_{9/2}$  para o estado fundamental  ${}^4\text{I}_{15/2}$ , respectivamente. Um sistema criogênico foi utilizado para resfriar a amostra até  $4 \text{ K}$  e o espectro emitido pela mesma foi coletado em diversas temperaturas. Observamos um aumento relativo na intensidade da fluorescência verde do nível  ${}^4\text{S}_{3/2}$  e o desaparecimento da emissão da linha em  $530 \text{ nm}$  próximo de  $210 \text{ K}$ . Para todas as linhas emitidas, o processo de conversão ascendente de frequências pode ser descrito considerando-se absorção de três fótons do bombeamento, entretanto efeitos de saturação foram observados acima de  $10 \text{ mW}$  de potência incidente. Fizemos um tratamento teórico dos dados e uma simulação numérica, a qual mostrou que os comportamentos observados estão relacionados a processos que envolvem absorção sequencial de fótons e decaimentos não radiativos multifônons, ambos dependentes da temperatura e da energia de fônons do sistema.

Apresentamos, ainda, no terceiro capítulo dessa dissertação, um tratamento analítico de propagação de pulsos em meios não lineares. Utilizamos a análise variacional para prever o comportamento de um pulso óptico se propagando num meio não linear com energia próxima à ressonância de dois fótons, onde o aumento dos efeitos não lineares torna-se um fator limitante ao desenvolvimento de dispositivos ópticos. Uma possível solução para o problema é a propagação de um pulso com um perfil apropriado e uma varredura de fase dependente da intensidade, de modo que os efeitos não lineares sejam balanceados e o mesmo se propague como uma onda solitária.

## ABSTRACT

In this work, we have investigated experimentally and theoretically the process of frequency upconversion at low temperatures in rare earth doped vitreous samples. A sample of chalcogenide glass doped with erbium ions ( $\text{Er}^{3+}$ ) was pumped with a laser source at  $1.54 \mu\text{m}$ . We have observed, at room temperature, three different emission bands around  $530 \text{ nm}$ ,  $555 \text{ nm}$  and  $670 \text{ nm}$ , originating from the excited state erbium levels  ${}^2\text{H}_{11/2}$ ,  ${}^4\text{S}_{3/2}$  and  ${}^4\text{F}_{9/2}$  to the  ${}^4\text{I}_{15/2}$  ground-state, respectively. A cryogenic system cooled the sample down to  $4 \text{ K}$ , and we have recorded many spectra in this range of temperature. We have observed relative increase in the intensity of the green fluorescence, which comes from the level  ${}^4\text{S}_{3/2}$ , and also the vanishing emission of the  $530 \text{ nm}$  line around  $210 \text{ K}$ . For all emission lines, the frequency upconversion process has been accounted for with three photons absorbed from the pumping source, but saturation effects were observed above  $10 \text{ mW}$  of incident power. We have made a theoretical treatment of the experimental data and a numeric simulation, which has revealed that the observed behaviors are related to processes that involve step-wise photon absorption and phonon assisted nonradiative decay, both dependent on the temperature and phonon energy of the sample.

We also present, in the third chapter, an analytic treatment of pulse propagation in nonlinear media. We have used a variational approach to predict the behavior of an optical pulse propagating in the vicinity of a two-photon resonance, where the third order nonlinearities may be enhanced and limits optical devices development. A possible solution for the problem is the propagation of a pulse with suitable profile and frequency chirp resulting in a balancing of the nonlinear effects.

# ÍNDICE

<b>Capítulo 1. Conversão Ascendente de Frequências em Sólidos Dopados com Íons Terras Raras.....</b>	<b>01</b>
1.1 Introdução.....	01
1.2 Materiais Para Transmissão no Infravermelho.....	02
1.2.1 Óxidos.....	04
1.2.2 Haletos.....	04
1.2.3 Calcogenetos.....	05
1.3 Os Elementos Terras-Raras.....	07
1.4 Mecanismos de Conversão Ascendente de Frequência.....	09
1.5 Conclusão.....	16
1.6 Referências.....	17
<b>Capítulo 2. Conversão Ascendente de Frequências em Vidros Calcogenetos Dopados com Érbio.....</b>	<b>19</b>
2.1 Introdução.....	19
2.2 Montagem Experimental.....	21
2.3 Resultados e Discussões.....	23
2.4 Conclusão.....	40
2.5 Referências.....	43
<b>Capítulo 3. Propagação de Pulsos Ópticos em Meios Não Lineares.....</b>	<b>45</b>
3.1 Não Linearidades em Fibras.....	45
3.1.1 Geração de Terceiro Harmônico.....	47
3.1.2 Autofocalização.....	48
3.1.3 Soma e Diferença de Frequências.....	48
3.1.4 Absorção de Dois Fótons.....	50
3.1.5 Equação de Onda num Meio Não Linear Livre de Cargas.....	52
3.1.6 Automodulação de Fase.....	57
3.1.7 “Self-Steepening”.....	59



3.2 Método Variacional Aplicado a Meios Não Lineares e Não Conservativos.....	62
3.3 Propagação de Sólitons na Vizinhança de uma Ressonância de Dois Fótons....	66
3.4 Conclusão.....	71
3.5 Referências.....	73
<b>Capítulo 4. Conclusões e Perspectivas.....</b>	<b>75</b>
4.1 Referências.....	77

# **CAPÍTULO 1**

## **CONVERSÃO ASCENDENTE DE FREQUÊNCIAS EM SÓLIDOS DOPADOS COM ÍONS TERRAS RARAS**

### **1.1 Introdução**

A possibilidade de converter luz do infravermelho para a região visível abriu um novo leque de opções para as pesquisas em óptica não linear. Na verdade, esse processo, chamado de conversão ascendente de frequências, consiste basicamente em absorver fótons de baixa energia e emitir fótons de energia mais alta; o processo não viola o princípio de conservação de energia, visto que dois ou mais fótons de baixa energia são necessários para gerar um fóton com energia mais alta.

A partir daí, a corrida para entender e aplicar o processo só aumentou ao longo das últimas quatro décadas. Todas as pesquisas da área têm-se voltado para: descobrir, entender e propor mecanismos responsáveis pelo processo de conversão ascendente; desenvolver materiais mais adequados que aumentem a eficiência do processo e as diversas aplicações tecnológicas, que vão desde novas fontes lasers de estado sólido a visores noturnos de uso militar, passando por sensores de temperatura, dispositivos ópticos para transmissão e armazenamento de dados e displays coloridos.

## 1.2 Materiais Para Transmissão no Infravermelho

Os materiais transmissores no infravermelho começaram a ser estudados em meados do século XIX com o trabalho publicado por M. Melloni sobre os tipos de materiais transparentes à radiação emitida por corpos aquecidos [1]. A partir de 1920, processos de fabricação foram desenvolvidos e alguns materiais, como os cristais haletos, passaram a ser usados como janelas transmissoras de infravermelho em laboratórios de pesquisa e em uso militar [2]. A partir de então, outros materiais foram testados e utilizados, como os semicondutores germânio (Ge) e silício (Si). Os vidros calcogenetos começaram a ser utilizados por volta de 1960 e uma fibra óptica de  $\text{As}_2\text{S}_3$  para o infravermelho foi apresentada por Kapany e Simms em 1965, mas, devido às altas perdas de transmissão, em torno de 10000 dB/km, utilizou-se em transmissão de curta distância [3]. Essas perdas foram reduzidas, ano após ano, com o desenvolvimento e otimização das técnicas de fabricação dos materiais e das fibras, objetivando diminuir as impurezas adquiridas no processo de fabricação e a homogeneidade dos vidros.

Com isso, os materiais estudados com mais frequência têm sido os óxidos, os haletos e os calcogenetos, que se agrupam em formas cristalinas ou vítreas (tabela 1.1). Dentre os óxidos, a família de compostos formada por  $\text{GeO}_2$  têm sido estudada desde 1979 [4] pela possibilidade do desenvolvimento de fibras com perdas muito baixas, em torno de 0,2 dB/km. No entanto, esses materiais não apresentam as facilidades de fabricação e redução de impurezas no processo, apresentadas pelos vidros baseados em sílica ( $\text{SiO}_2$ ). Os cristais haletos, cloreto de prata ( $\text{AgCl}$ ), brometo de prata ( $\text{AgBr}$ ), cloreto de potássio ( $\text{KCl}$ ) têm sido os mais estudados, pois trazem vantagens sobre outros cristais em aplicações que demandam transmissão de alta potência com baixas perdas no infravermelho, como em transmissões de lasers de  $\text{CO}_2$  ( $10,6\mu\text{m}$ ) [5]. Os calcogenetos,

que possuem em seus compostos os elementos enxofre (S), selênio (Se) e telúrio (Te), da família dos calcogênios, são utilizados em fibras que têm perdas de transmissão em torno de 0,1 dB/km, baixas o bastante para sua utilização em transmissão de potência, principalmente de lasers de CO<sub>2</sub> e CO [6], além de possuir ampla região de transparência no infravermelho. A descoberta dos vidros fluoratos baseados em ZrF<sub>4</sub> [7] trouxe grande avanço ao desenvolvimento das fibras ópticas transmissoras de infravermelho, visto que a redução das perdas teve significativo avanço e esses vidros se tornaram candidatos promissores à transmissão de informações, por fibras ópticas, a longas distâncias.

Forma	Grupo	Material
Cristal	Óxidos	SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , BeO, CaO, MgO, etc.
	Haleto	LiF, CaF <sub>2</sub> , MgF <sub>2</sub> , NaCl, KCl, KBr, CsBr, AgCl, etc.
	Calcogenetos	ZnS, CdS, ZnTe, PbS, PbTe, etc.
Vidro	Óxidos	SiO <sub>2</sub> , GeO <sub>2</sub> , GeO <sub>2</sub> -Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , etc.
	Haleto	ZnCl <sub>2</sub> , BeF <sub>2</sub> , AlF <sub>3</sub> , família ZrF <sub>4</sub> , AlF <sub>3</sub> -PbF <sub>3</sub> , etc.
	Calcogenetos	As-S, Ge-S, As-Se, Ge-Se, Ge-As-Se, Ge-Sb-Se, Ge-Se-Te, etc.

**Tabela 1. 1** Classificação dos principais materiais transmissores de infravermelho.

### 1.2.1 Óxidos

Os compostos óxidos típicos que apresentam forma cristalina são  $\text{SiO}_2$  (quartzo),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (safira),  $\text{TiO}_2$  (rutilo) e  $\text{MgO}$ . A região de transparência desses cristais compreende uma ampla faixa de comprimentos de onda que se inicia no ultravioleta ( $0,2 \mu\text{m}$ ) indo até  $7 \mu\text{m}$ , lembrando que a região do infravermelho, comumente usada em transmissões ópticas, situa-se abaixo de  $4 \mu\text{m}$ . O composto  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é extremamente duro e termicamente estável;  $\text{TiO}_2$  é um cristal duro e sem cor, insolúvel em água;  $\text{MgO}$  é termicamente estável e insolúvel em água, mas após longa exposição à atmosfera, sua capacidade de transmissão fica reduzida pela formação de um filme esbranquiçado sobre sua superfície.

A forma amorfa da sílica é o vidro óxido mais comum. Sua região de transparência está entre  $0,15 \mu\text{m}$  e  $4,5 \mu\text{m}$ . No intuito de estender a região de transparência para comprimentos de onda maiores, utilizam-se metais pesados na composição dos óxidos, como os compostos baseados em  $\text{GeO}_2$  e  $\text{TeO}_2$ , cuja região de transparência ao infravermelho é elevada para comprimentos de onda acima dos  $5 \mu\text{m}$ . O índice de refração desses materiais varia de 1,45 ( $\text{SiO}_2$ ) até 2,0 (compostos de  $\text{TeO}_2$ ) e o ponto de fusão situa-se acima de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  [8].

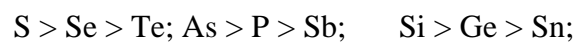
### 1.2.2 Haletos

Os cristais haletos têm ampla faixa de transparência, indo desde o ultravioleta até  $10 \mu\text{m}$ . Têm grande solubilidade em água, principalmente se comparados a outros materiais, tais como os óxidos. Os cristais haletos mais comuns são:  $\text{LiF}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{AgCl}$  e  $\text{CsBr}$ .

Os vidros haletos mais interessantes e estudados são os fluoretos. Há, no entanto, outros vidros haletos com boa faixa de transparência no infravermelho, mas que apresentam alguns problemas. Por exemplo o  $\text{BeF}_2$  é tóxico e higroscópico, ou o  $\text{ZnCl}_2$  que apresenta baixíssimos valores de perdas de transmissão mas é altamente higroscópico [9]. Os compostos baseados em  $\text{ZrF}_4$  têm sido largamente estudados para uso em fibras ópticas no infravermelho. Os vidros fluoretos baseados em  $\text{HfF}_4$  são conhecidos por sua não toxicidade e por não serem higroscópicos [10], além de possuir região de transparência na faixa de  $0,2 \mu\text{m}$  a  $5 \mu\text{m}$  e um índice de refração relativamente baixo de 1,27. Sistemas binários como  $\text{CaF}_2\text{-ZrF}_4$ ,  $\text{SrF}_2\text{-ZrF}_4$  e  $\text{PbF}_2\text{-ZrF}_4$  são chamados fluorozirconatos.

### 1.2.3 Calcogenetos

Os calcogenetos são compostos formados por elementos da família dos calcogênios, em especial enxofre (S), selênio (Se) e telúrio (Te). Compostos formados por combinações de As-S e Ge-S formam típicos vidros calcogenetos e possuem boa estabilidade vítrea. A tendência à formação de vidros calcogenetos aumenta, enquanto que a temperatura de fusão diminui, com o aumento dos números atômicos dos elementos que participam dos compostos vítreos, na seguinte ordem [11]:



A região de absorção no infravermelho se desloca para grandes comprimentos de onda à medida que o número atômico aumenta, de modo que, para transmitir a luz de lasers

como de  $\text{CO}_2$ , é necessário escolher elementos calcogenetos com grandes números atômicos na constituição do vidro.

Os vidros sulfetos, como As-S e Ge-S, não apresentam características tóxicas, comparados com outros calcogenetos como os selenetos e teluretos; além disso, possuem ponto de fusão um pouco acima de  $200\text{ }^\circ\text{C}$  para compostos baseados em As-S e acima de  $350\text{ }^\circ\text{C}$  para compostos baseados em Ge-S, além de um coeficiente de expansão térmica em torno de  $250 \times 10^{-7}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , o que garante boa estabilidade vítrea. A região de absorção no infravermelho é restrita a  $10\text{ }\mu\text{m}$  e o índice de refração é relativamente alto: 2,41 [12]. Os vidros selenetos, compostos por As-Se, Ge-Se, As-Ge-Se, La-Ga-Ge-Se e outros arranjos semelhantes, possuem boa estabilidade vítrea, embora tenham ponto de fusão mais baixo que os sulfetos, além de ampla região de transparência, o que os torna excelentes candidatos à transmissão de infravermelho de altas potências com baixas perdas [13], devendo-se tomar um cuidado especial com as fibras, utilizando-se algum sistema de resfriamento nas mesmas. Os vidros teluretos utilizam-se dos átomos de telúrio (Te), mais pesados que os átomos de selênio, para conferir ao vidro uma região de absorção mais ampla no infravermelho e conseqüente redução nas perdas de transmissão nessa faixa de comprimentos de onda [14]. Uma grande desvantagem nos compostos que incluem telúrio é o fato de que a formação vítrea torna-se bastante difícil por causa de tendência à cristalização.

O sulfeto de gálio ( $\text{Ga}_2\text{S}_3$ ) não é conhecido como um bom formador vítreo [11], mas se adicionado a outros componentes sulfetos ou óxidos, principalmente os que contêm terras-raras (série dos lantanídeos), pode formar vidros com muita facilidade [15, 16]. Os vidros formados por esses elementos são de coloração amarelo-pálida. Eles possuem uma região de transparência de  $0,5\text{ }\mu\text{m}$  a  $10\text{ }\mu\text{m}$  e um índice de refração em torno de 2,4. Em

especial, os vidros formados pelo composto  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$  possuem características que os tornam excelentes candidatos na construção de fibras ópticas: possuem altas temperaturas de cristalização, boa estabilidade térmica e baixas perdas de transmissão no infravermelho, em torno de 4 dB/m na região de 4  $\mu\text{m}$ . Além disso, a possibilidade de incorporação de terras-raras é extremamente alta devido à presença do lantânio na matriz vítrea. A seção de choque de emissão dos níveis terras-raras é aumentada mediante o alto índice de refração do vidro e a baixa energia de fônons ( $\sim 430 \text{ cm}^{-1}$ ), que proporciona baixas taxas de decaimento não radiativo, garantem transições radiativas com alta eficiência quântica numa grande faixa que vai do visível ao médio infravermelho [17].

### 1.3 Os Elementos Terras-Raras

Os elementos Terras-Raras são aqueles das séries dos Lantanídeos e dos Actinídeos, num total de 30 elementos químicos, localizados na penúltima e última linha da tabela periódica, respectivamente. É mais comum, entretanto, chamar-se de Terras-Raras apenas os Lantanídeos. Neste trabalho, o termo Terra Rara será utilizado com referência implícita aos Lantanídeos apenas. Esses elementos apresentam a mesma estrutura eletrônica nas camadas mais externas:  $5s^2 5p^6 6s^2$ . O número de elétrons que ocupam a camada interna 4f varia de 1 a 14 e está diretamente relacionado às características ópticas do elemento [18], sendo que o lantânio (La) não possui elétrons na camada 4f e o lutécio (Lu) possui 14 elétrons nessa camada, ambos em suas configurações neutras (figura 1.1).



Nome do elemento		Número atômico	Configuração eletrônica
Lantânio	(La)	57	Xe 5d 6s <sup>2</sup>
Céριο	(Ce)	58	Xe 4f 5d 6s <sup>2</sup>
Praseodímio	(Pr)	59	Xe 4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>
Neodímio	(Nd)	60	Xe 4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>
Promécio	(Pm)	61	Xe 4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>
Samário	(Sm)	62	Xe 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>
Európio	(Eu)	63	Xe 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>
Gadolínio	(Gd)	64	Xe 4f <sup>7</sup> 5d 6s <sup>2</sup>
Térbio	(Tb)	65	Xe 4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>
Disprósio	(Dy)	66	Xe 4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>
Hólmio	(Ho)	67	Xe 4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>
Érbio	(Er)	68	Xe 4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>
Túlio	(Tm)	69	Xe 4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>
Itérbio	(Yb)	70	Xe 4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>
Lutécio	(Lu)	71	Xe 4f <sup>14</sup> 5d 6s <sup>2</sup>

**Figura 1.1** Os Lantanídeos e suas configurações eletrônicas.

Xe é a distribuição eletrônica do Xenônio.

O estado de ionização trivalente é mais comum para esses átomos, onde são removidos dois elétrons da camada 6s e um elétron da camada 4f. Nos átomos de cério (Ce), gadolínio (Gd) e lutécio (Lu), que possuem um elétron na camada 5d, o estado

trivalente é alcançado retirando-se esse elétron da camada 5d ao invés de um elétron da camada 4f.

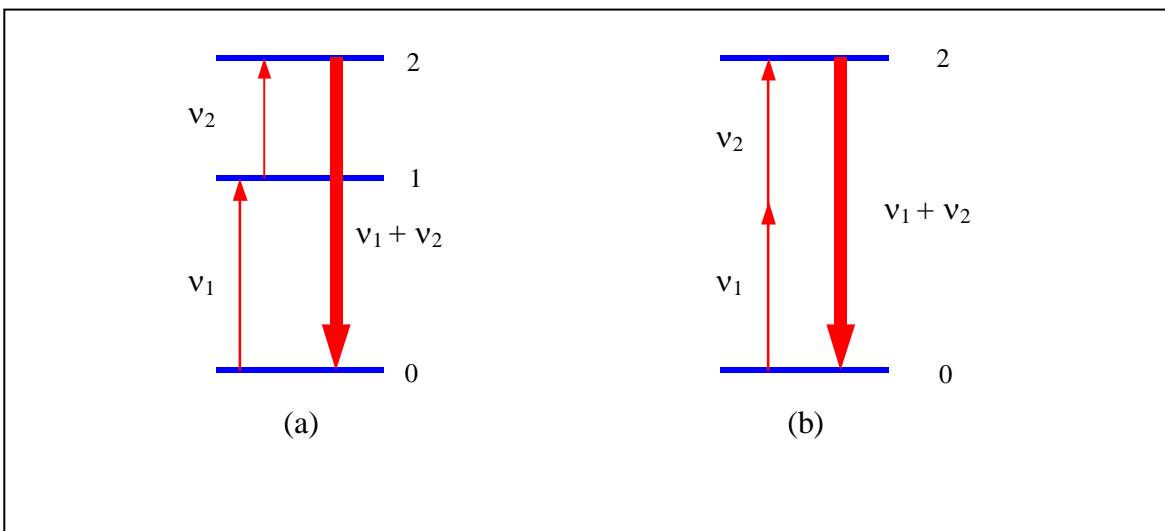
É importante ressaltar que as camadas 5s e 5p, mais externas à 4f, estão preenchidas e constituem uma espécie de escudo eletrostático para os elétrons da camada 4f contra as influências externas. Portanto, os processos de absorção e de emissão em terras-raras são mais dependentes das características do íon do que dos materiais.

#### **1.4 Mecanismos de Conversão Ascendente de Frequências**

Processos de excitação, que levam um sistema óptico a gerar luz com maior energia do que a utilizada no bombeamento do sistema, são chamados de processos de conversão ascendente de frequência (CAF). Os mecanismos de conversão ascendente produzem um aumento de população de um determinado estado excitado do meio óptico; a luz emitida desse estado tem comprimento de onda mais curto do que o do campo óptico que excitou o sistema. Com isso, radiação infravermelha pode ser convertida em luz visível, o que gera grande interesse na exploração dos diferentes mecanismos de conversão ascendente e na procura de materiais com o propósito de desenvolver e otimizar “lasers” que emitam no visível e dispositivos para detecção e apresentação de sinais e imagens infravermelhas. A partir de 1959, com a proposta feita por Bloembergen [19] de um contador quântico no infravermelho, diversos autores propuseram ou obtiveram fluorescência visível, a partir de excitação infravermelha, através de mecanismos como absorção simultânea de fótons, relaxação cruzada, absorção de estado excitado e transferência de energia, todos utilizando

íons terras-raras [20, 21]. O primeiro laser de conversão ascendente só foi apresentado em 1971 por Johnson e Guggenheim [22].

Para que haja conversão ascendente de energia há necessidade da absorção de dois ou mais fótons, simultaneamente ou de forma seqüencial. Esses fótons levarão o sistema do estado fundamental a um nível excitado, de onde será emitida a fluorescência visível; no entanto, para que a eficiência do processo seja aumentada, o sistema absorvedor deve apresentar um estado metaestável, entre o nível fundamental e o nível emissor, que atuará como um reservatório de energia acima do nível fundamental. Isso gera uma inversão de população, que é condição indispensável ao desenvolvimento de lasers de CAF.



**Figura 1.2** (a) Absorção seqüencial de fótons. (b) Absorção simultânea de fótons.

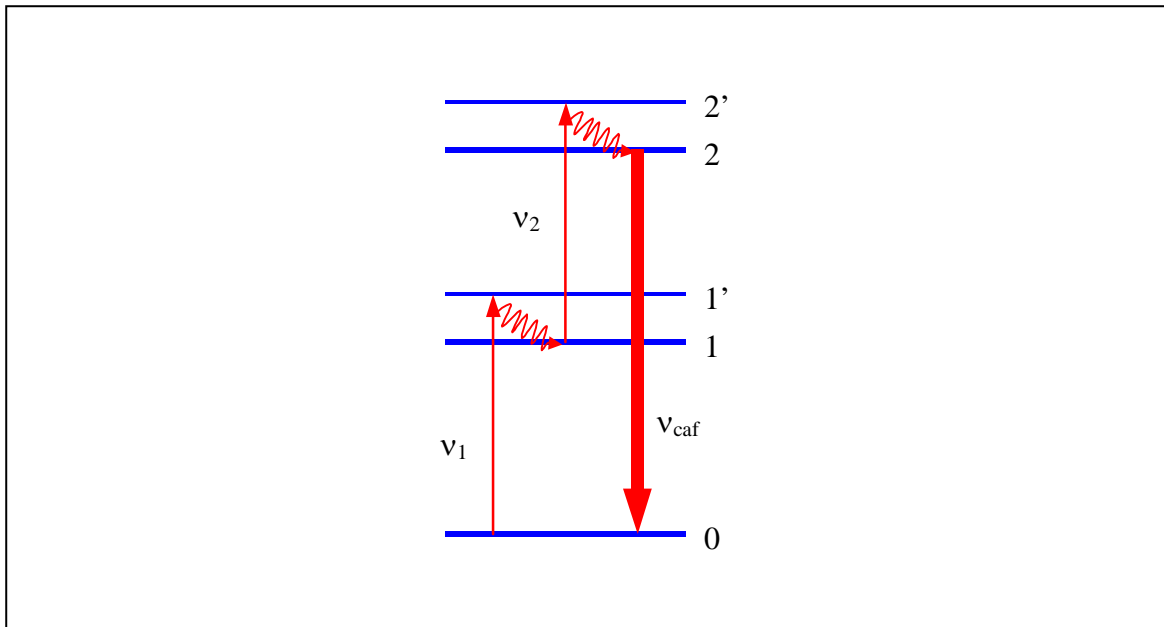
Na figura 1.2.(a) vemos uma ilustração do processo de conversão ascendente por absorção seqüencial de fótons. Um fóton de frequência  $\nu_1$ , vindo da fonte de bombeamento, excita o íon até o estado metaestável 1; um fóton com frequência  $\nu_2$ , por sua vez, promove o íon até o estado excitado 2, de onde partirá a emissão do sistema e o íon retornará ao estado fundamental através da transição  $2 \rightarrow 0$ . Há casos, no entanto, em

que o íon é elevado do estado fundamental 0 até o estado excitado 2 sem a necessidade do estado metaestável intermediário (figura 1.2.(b)). Neste processo, dois fótons são absorvidos simultaneamente; ao retornar ao estado fundamental, através da transição  $2 \rightarrow 0$ , o íon emite um fóton com energia maior que a energia dos fótons absorvidos no processo.

Os sólidos cristalinos dopados com íons terras-raras atendem bem às características necessárias para que haja CAF de maneira eficiente. As transições dentro da camada 4f são exclusivas dos terras-raras e apresentam linhas espectroscópicas extremamente finas, conseqüência da blindagem contra perturbações externas proporcionada pelas camadas mais distantes do núcleo (5s e 5p). Na verdade, a distribuição eletrônica dos terras-raras é da forma  $4f^N 5s^2 5p^6$  ou  $4f^{N-1} 5s^2 5p^6 5d$ , onde N pode variar de 1 a 14; no entanto, o estado de valência mais comum em sólidos é o trivalente, o qual trataremos neste trabalho. Íons como  $\text{Pr}^{3+}$  (praseodímio),  $\text{Nd}^{3+}$  (neodímio),  $\text{Ho}^{3+}$  (Hólmio),  $\text{Tm}^{3+}$  (Túlio) e  $\text{Er}^{3+}$  (érbio) são adequados a integrar processos de conversão ascendente de frequências porque possuem muitos estados intermediários metaestáveis cujas energias coincidem com os comprimentos de onda emitidos por várias fontes lasers comerciais e seus estados excitados têm tempos de vida grandes o suficiente, o que concorre para produzir intensas emissões em diversos comprimentos de onda de luz visível.

Na figura 1.3 temos um esquema hipotético, mais detalhado, dos níveis de energia de um íon terra rara envolvido num processo de CAF. A fonte de bombeamento tem frequência  $\nu_1$  ressonante com a transição  $0 \rightarrow 1'$ . A relaxação para o nível 1 é rápida e utiliza o processo de decaimento não radiativo multifonônico. O nível 1 é um estado metaestável e tem tempo de vida grande o suficiente para que um segundo fóton com frequência  $\nu_2$ , vindo de uma outra fonte de excitação, promova o íon para o estado excitado  $2'$ , o qual decai não radiativamente para o estado emissor 2. Embora o decaimento não

radiativo por fônons do estado 1 para o estado fundamental seja possível, isto é pouco provável visto que a separação entre esses níveis é muito grande comparado à energia dos fônons necessários à realização da transição.



**Figura 1.3** Absorção seqüencial de fótons num sistema de três níveis modificado.

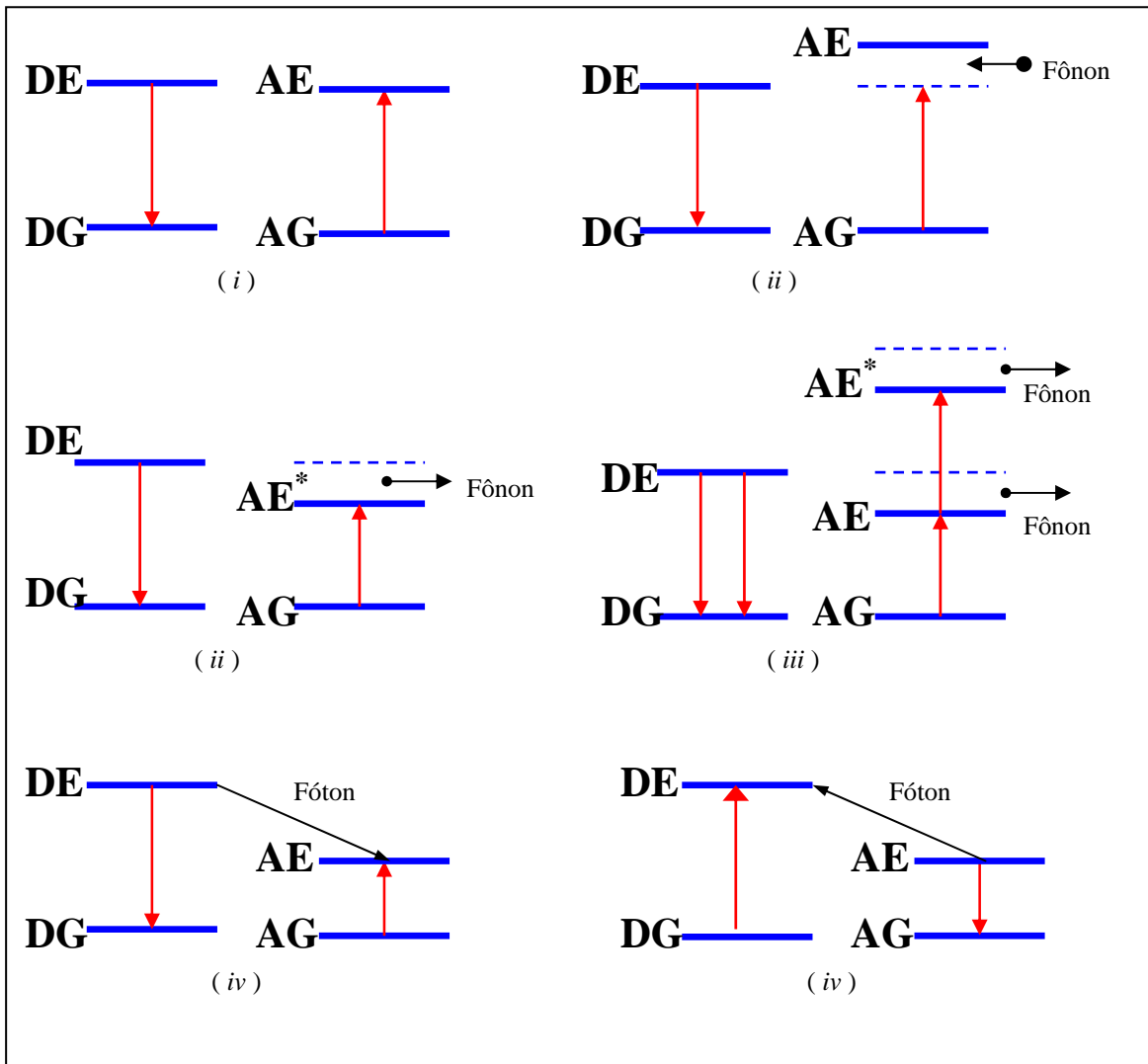
Voltemos à questão das transições ópticas nos íons terras-raras. Como mencionado anteriormente, o fato delas ocorrerem numa camada blindada eletrostaticamente do meio exterior faz com que suas linhas espectrais sejam extremamente estreitas em redes cristalinas. Essas linhas tão bem definidas foram observadas pela primeira vez no início do século passado [23] e chamaram atenção por serem, até então, formas características dos espectros de átomos ou moléculas livres. Isto pode sugerir que os íons terras-raras interagem fracamente com o campo cristalino e desta forma seus níveis de energia poderiam ser descritos, com boa aproximação, através de um modelo de íon isolado.

Existem, ainda, outros mecanismos, tais como sensibilização e inibição de fluorescência que estão associados a uma interação entre pares de íons terras-raras; em ambos os mecanismos temos um íon num estado excitado de energia e o outro no estado fundamental. Outros processos, envolvendo interações entre íons excitados, só puderam ser investigados após o surgimento de fontes lasers intensas e com bandas suficientemente estreitas que possibilitaram a criação de altas densidades de excitação. A partir daí, processos como conversão ascendente de frequências [24] e amplificação óptica [18] puderam ser realizados em materiais dopados com terras-raras, despertando grande interesse tecnológico, comprovado em aplicações como sensores ópticos [25], “displays” coloridos, lasers de conversão ascendente [26, 27], armazenamento óptico de dados, chaveamento óptico [28], diagnósticos biomédicos, etc. Além disso, tornou-se possível o desenvolvimento de um novo conjunto de materiais fosforescentes conversores do infravermelho para o visível [24], um aumento na sensibilidade dos contadores quânticos [29] e a criação de novos mecanismos de inibição [30,31].

Inicialmente, pensava-se que, tanto a emissão quanto a absorção de radiação por íons terras-raras, fosse um processo envolvendo um único íon. Mas, como já mencionamos, essa idéia foi sendo mudada ao longo dos anos com o surgimento de experimentos que mostraram que, em muitos casos, dois ou mais íons podiam contribuir para o processo de absorção ou emissão [32-34]. Uma importante classe de processos desse tipo é chamada de processos de transferência de energia; nesta situação, um íon excitado (doador) transfere sua energia para outro íon (aceitador). Uma situação menos comum é aquela em que dois íons se combinam para emitir ou absorver um fóton. A figura 1.4 ilustra alguns processos típicos:

- i) *Transferência ressonante de energia:* o íon doador decai de seu estado excitado DE para o estado fundamental DG enquanto o íon aceitador é estimulado de seu estado

fundamental AG até o estado excitado AE. Nesse processo a transição  $DE \rightarrow DG$  tem a mesma energia que a transição  $AG \rightarrow AE$ .



**Figura 1. 4** Diagrama de diversos processos de transferência de energia entre dois íons.

ii) *Transferência de energia assistida por fônons*: nesse caso a energia liberada pelo doador, na transição  $DE \rightarrow DG$ , não tem a mesma energia requerida pelo aceitador para fazer a transição  $AG \rightarrow AE$  e, para que a energia do processo seja conservada,

há a necessidade de utilizar os fônons da rede; seja para alcançar um estado AE de maior energia (absorção de fônons) - ineficiente em baixas temperaturas - seja para excitar o aceitador até um estado AE de energia mais baixa que o estado DE (emissão de fônons para a rede).

- iii) *Dupla transferência de energia*: duas transferências sucessivas do sistema doador excitam um íon aceitador até um estado  $AE^*$ ; a primeira transição  $DE \rightarrow DG$  do doador eleva o aceitador até o estado AE num processo ressonante ou assistido por fônons, enquanto a segunda transição do íon doador excita o aceitador, ressonantemente ou assistido por fônons, até o estado  $AE^*$ .
- iv) *Emissão e absorção por pares de íons*: aqui, dois íons atuam em conjunto para gerar a emissão ou absorção de um fóton. O íon doador faz uma transição  $DE \rightarrow DG$ , indo de um estado excitado para o estado fundamental, enquanto o íon aceitador é elevado de seu estado fundamental para um estado excitado,  $AG \rightarrow AE$ ; a diferença de energia entre as transições é compensada com a emissão de um fóton,  $DE \rightarrow AE$ . O processo inverso ao descrito acima é acompanhado da absorção de um fóton,  $AE \rightarrow DE$ .

Esses processos não são os únicos possíveis, mas representam uma grande amostra dos fenômenos comumente observados.



## **1.5 Conclusão**

Neste capítulo abordamos de maneira qualitativa os pontos mais importantes para o entendimento e motivação de parte dessa dissertação. Nosso objetivo ao falar das redes hospedeiras e dos dopantes utilizados em materiais que transmitem no infravermelho, dos principais mecanismos de conversão ascendente de energia e dos fatos e procedimentos que contribuíram, ao longo do último século, para o desenvolvimento e otimização dos dispositivos baseados em CAF, é preparar o leitor para o próximo capítulo, onde apresentaremos os resultados obtidos no processo de conversão ascendente de energia a baixas temperaturas numa amostra de vidro calcogeneto dopada com Érbio. O terceiro capítulo é dedicado ao estudo dos efeitos não lineares em fibras e a proposta de um método analítico para descrever a propagação de pulsos ópticos em meios não lineares.

## 1.6 Referências

- [1] M. Melloni, *Ann. Chim.*, **53**, 5 (1833)
- [2] G. Hettner e G. Leisegang, *Optik*, **3**, 305 (1948)
- [3] N. S. Kapany e R. J. Simms, *Infrared Physics*, **5**, 69 (1965)
- [4] H. Takahashi e I. Sugimoto, *J. Lighthwave Technology*, **LT-2**,613 (1984)
- [5] S. Sakuragi, M. Saito, Y. Kubo, K. Imagawa, H. Kotani, T.Morikawa e J. Shimada, *Opt. Letters*, **6**, 629 (1981)
- [6] T. Katsuyama e H. Matsumura, *Appl. Phys. Letters*, **49**, 22 (1986)
- [7] M. Poulain, J. Lucas e P. Brun, *Mater. Res. Bull.*, **10**, 243 (1975)
- [8] I. W. Donald e P. W. McMillan, *J. Mater. Sci.*, **13**, 2301 (1978)
- [9] L. G. Van Uitert e S. H. Wemple, *Appl. Phys. Letters*, **33**, 57 (1978)
- [10] J. Schröder, *Angew. Chem. Inter. Edit.*, **3**, 376 (1964)
- [11] P. N. Kumta e S. H. Risbud, *J. Mat. Sci.*, **27**, 1135 (1994)
- [12] S. Shibata, Y. Terunuma e T. Manabe, *Japan. J. Appl. Phys.*, **19**, L603 (1980)
- [13] T. Katsuyama, K. Ishida, S. Satoh e H. Matsumura, *Appl. Phys. Letters*, **45**, 925 (1984)
- [14] T. Katsuyama e H. Matsumura, *Appl. Phys. Letters*, **49**, 22 (1986)
- [15] J. Flahaut, M. Guittard e A. M. Loireau-Lozac'h, *Glass Technology*, **24**, 49 (1983)
- [16] A. M. Loireau-Lozac'h, S. Barnier, M. Guittard, P. Besancon e J. Flahaut, *Ann. Chim.*, **9**, 127 (1974)
- [17] T. Schweizer, D. Brady e D. Hewak, *Optics Express*, **4**, 102 (1997)
- [18] P. Urquhart, *IEEE Proc.* **135**, 385 (1988)
- [19] N. Blombergen, *Physics Review Letters*, **2**, 84 (1959)
- [20] J. F. Porter, *Physics Review Letters*, **7**, 414 (1961)

- [21] F. Auzel, *Compt. Rend.*, **262**, 1016 (1966)
- [22] H. J. Guggenheim, L. F. Johnson, *Appl. Phys. Letters*, **19**, 44 (1971)
- [23] S. Hufner, *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*, Academic Press Inc. (1978)
- [24] F. E. Auzel, *IEEE Proc.* **61**, 758 (1973)
- [25] H. Berthou e C. K. Jörgensen, *Opt. Letters* **15**, 19 (1990)
- [26] W. Lenth e R. Macfarlane, *Optics & photonics News* **3**, 3 (1992)
- [27] W. Lenth e R. Macfarlane, *J. of Luminescence* **45**, 346 (1990)
- [28] E. M. Vogel, *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 719 (1989)
- [29] L. Esterowitz, J. Noonam, J. Bahler, *Appl. Phys. Letters*, **10**, 126 (1967)
- [30] N. A. Tolstoi, A. Abramov; *Opt. Spectroscopy*, **20**, 273 (1966)
- [31] N. A. Tolstoi, A. Abramov; *Opt. Spectroscopy*, **22**, 272 (1967)
- [32] R. K. Watts, *Optical Properties of Ions in Solids*, pg. 307, Plenum Press, New York (1975)
- [33] J. C. Wright, *Topics in Applied Physics*, pg. 239, Springer- Verlag, Berlim (1976)
- [34] R. Orbach, *Optical Properties of Ions in Solids*, pg. 355, Plenum Press, New York (1975)

## **CAPÍTULO 2**

# **CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA EM VIDROS CALCOGENETOS DOPADOS COM ÉRBIO**

### **2.1 Introdução**

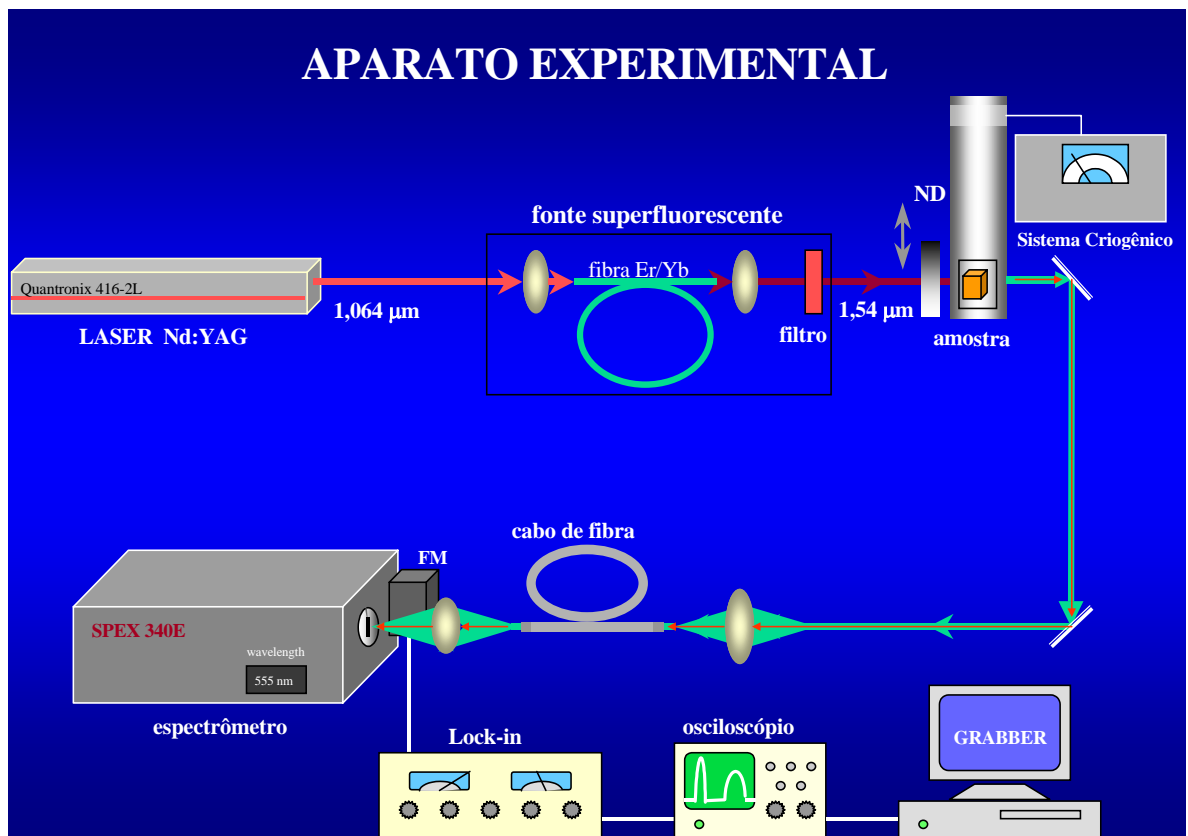
A conversão ascendente de frequências do infravermelho para o visível é um processo óptico de grande interesse principalmente por sua vasta aplicabilidade tecnológica. Diversos materiais ópticos têm sido estudados para que sua caracterização espectroscópica seja possível sob diversas situações: variações da potência incidente, variações de temperatura das amostras, diferentes frequências de excitação, etc. Dentre esses materiais ópticos, as matrizes vítreas dopadas com íons terras-raras têm despertado grande interesse prático [1-3], pois o material hospedeiro tem importantes propriedades que podem contribuir para o processo de conversão ascendente e que devem ser consideradas, tais como: a energia de fônons, o índice de refração linear, o coeficiente de absorção, as não linearidades do mesmo. Os íons terras-raras, utilizados como dopantes, têm sido exaustivamente estudados ao longo das últimas décadas e apresentam espectros de absorção e emissão bem definidos e com linhas espectrais muito estreitas [4].

Em especial, temos grande interesse em estudar os vidros calcogenetos, como matriz hospedeira, por apresentarem baixa energia de fônons, baixo acoplamento elétron-fônon, alto índice de refração, alta transparência na região de  $0.5 \mu\text{m}$  a  $10 \mu\text{m}$  e a possibilidade de incorporação de altas concentrações de dopantes terras-raras [5-7]. Dentre os íons utilizados como dopantes de matrizes vítreas, o érbio ( $\text{Er}^{3+}$ ) tem sido aplicado com grande sucesso em diversos dispositivos ópticos baseados na conversão ascendente de frequências [6, 8, 9]. O desenvolvimento dos amplificadores ópticos operando em  $1,54 \mu\text{m}$ , uma importante faixa de operação das telecomunicações, produziu mudanças revolucionárias no campo das comunicações [10]. O espaçamento quase regular dos níveis de energia do Érbio torna a conversão ascendente de energia bastante eficiente, principalmente fazendo-se uso de processos como transferência de energia e absorção de estado excitado.

Neste capítulo apresentaremos uma investigação experimental e teórica do processo de conversão ascendente de frequências do infravermelho para o visível numa amostra vítrea Ga:La:S:O dopada com Érbio. Excitando a amostra no comprimento de onda de  $1,54 \mu\text{m}$ , fizemos uma análise espectral na região do visível, para diferentes temperaturas da amostra, que foi resfriada da temperatura ambiente ( $\sim 300 \text{ K}$ ) até  $4 \text{ K}$ . Além da dependência da intensidade de fluorescência, com a temperatura, dos níveis emissores, investigamos a dependência da intensidade de emissão com a potência de bombeamento e a razão entre as intensidades de dois níveis emissores em função da temperatura.

## 2.2 Montagem Experimental

O arranjo experimental utilizado neste trabalho tem como fonte primária de bombeamento um laser de Nd:YAG (Quantronix – modelo 416-2L) operando em  $1,064 \mu\text{m}$  em regime cw que, por sua vez, excita uma fonte superfluorescente de comprimento de onda  $1,54 \mu\text{m}$  composta por uma fibra de sílica co-dopada com érbio e itérbio, conforme apresentado na figura 2.1. Um filtro, colocado na saída do sistema superfluorescente, evita que comprimentos de onda diferentes de  $1,54 \mu\text{m}$  atinja a amostra.



**Figura 2. 1** Montagem experimental utilizada na caracterização espectroscópica da amostra Ga:La:S:O –  $\text{Er}^{3+}$  a baixas temperaturas

A amostra foi resfriada no interior de um sistema criogênico composto por dois compressores (Heliplex – modelo HC-4) utilizando gás hélio à alta pressão. Para trabalhar eficientemente, o sistema refrigerador precisa estar em alto vácuo ( $\sim 1 \text{ Pa}$ ) e, para tanto,

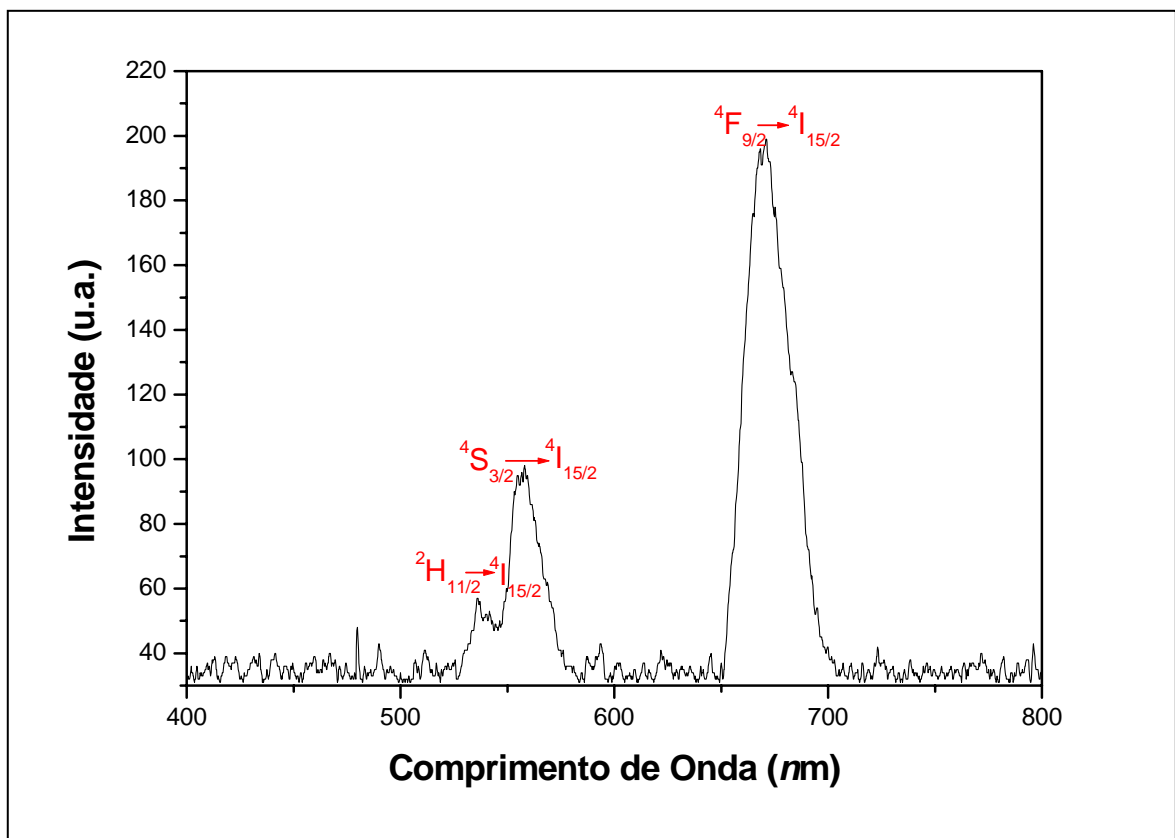
utiliza uma bomba difusora (Edwards – Modelo Diffstak MK2) e uma bomba mecânica (Edwards – Modelo E2M8). O controle e monitoramento da temperatura no interior do refrigerador (dedo frio) foram feitos por meio de um controlador digital (Lakeshore – Modelo 330). O sistema permitiu a variação da temperatura de 4 K até 300 K, com precisão de  $\pm 0,1$  K no intervalo 300 – 120 K e de  $\pm 2$  K para temperaturas abaixo de 120 K.

O sinal foi coletado por uma lente de distância focal 5 cm, que substituiu uma das janelas metálicas do “dedo frio”, e acoplado a um cabo de fibra que guiou-o até um espectrômetro de varredura (SPEX – modelo 340E), controlado por um “compudrive” CD2A. Após o espectrômetro, o sinal foi detectado por uma fotomultiplicadora S-20, amplificado num “Lock-in” (Stanford – modelo SR 530) e visualizado num osciloscópio digital (Tektronix – modelo 2210). A aquisição do sinal, a partir do osciloscópio, foi feita através de um microcomputador, com o “software” GRABBER da Tektronix.

A amostra analisada foi o vidro calcogeneto  $\text{Ga}_2\text{S}_3:\text{La}_2\text{O}_3$  dopada com íons de érbio, que foram adicionados à rede hospedeira na forma de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  numa concentração de 4000 ppm. A matriz vítrea que estamos utilizando tem em sua composição estrutural 70% de  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  e 30% de  $\text{La}_2\text{O}_3$ ; o óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) melhora a estabilidade térmica do material sem, no entanto, alterar a energia de fônons do mesmo [6].

## 2.3 Resultados e Discussões

A figura 2.2 mostra o espectro, na região do visível, da radiação coletada da amostra à temperatura ambiente, bombeada no comprimento de onda de 1,54  $\mu\text{m}$  e numa potência de 30 mW. Este espectro apresenta características similares ao de outros vidros [11]. Podemos observar três bandas de emissão bem distintas, centradas em 530, 555 e 670 nm. Os sinais das fluorescências verde e vermelha, obtidos por conversão ascendente de frequências na amostra, foram facilmente observados a olho nu para potências de bombeamento de apenas 4 mW. Essas bandas correspondem às transições dos estados excitados  $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$  e  $^4\text{F}_{9/2}$  para o estado fundamental  $^4\text{I}_{15/2}$ , respectivamente.



**Figura 2. 2** Espectro de emissão do vidro calcogeneto Ga:La:S:O, dopado com  $\text{Er}^{3+}$ , à temperatura de 292 K e bombeado em 1,54  $\mu\text{m}$  numa potência de 30 mW



O espectro de emissão na região visível foi investigado também para diferentes temperaturas da amostra. Ela foi excitada à temperatura ambiente numa potência de 30 mW, que foi mantida constante, enquanto era resfriada em intervalos de aproximadamente 20 K, onde fazíamos a análise espectral. Na figura 2.3 apresentamos os resultados, que mostram como as linhas de emissão centradas em 555 nm (verde) e 670 nm (vermelho) crescem enquanto a temperatura é decrescida, chegando a um valor máximo de intensidade de emissão para uma temperatura em torno de 160 K. Nesse ponto, as duas linhas espectrais apresentam praticamente a mesma intensidade.

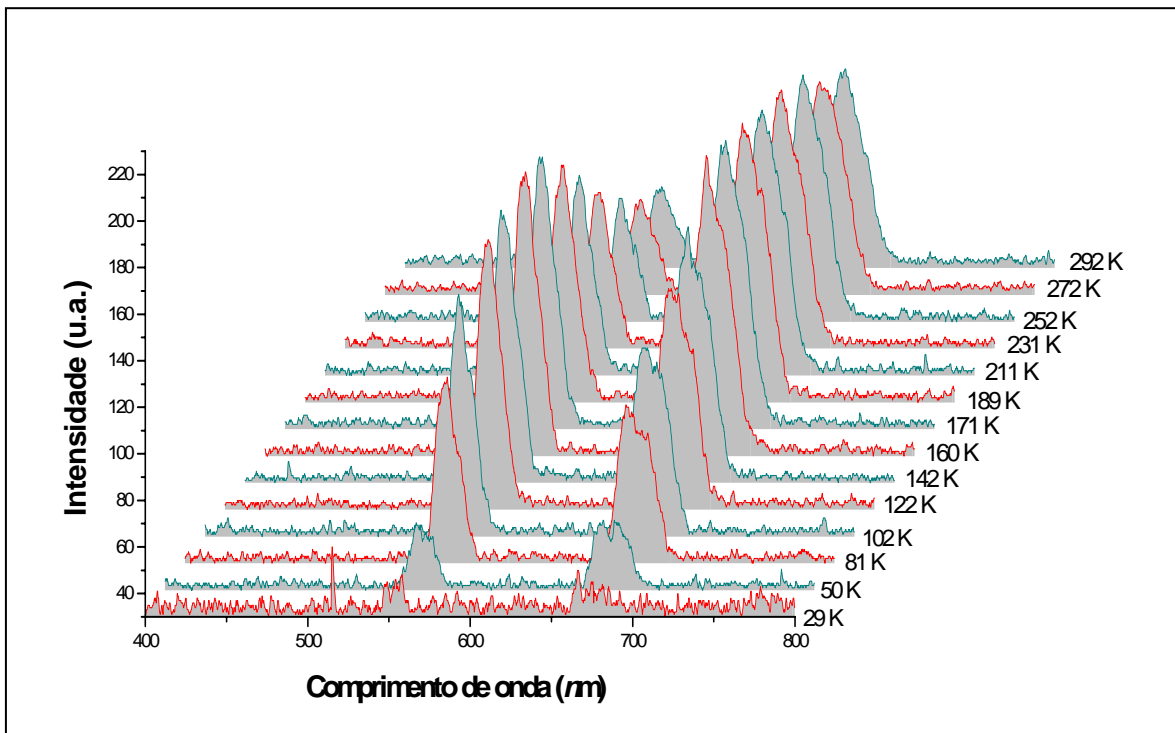
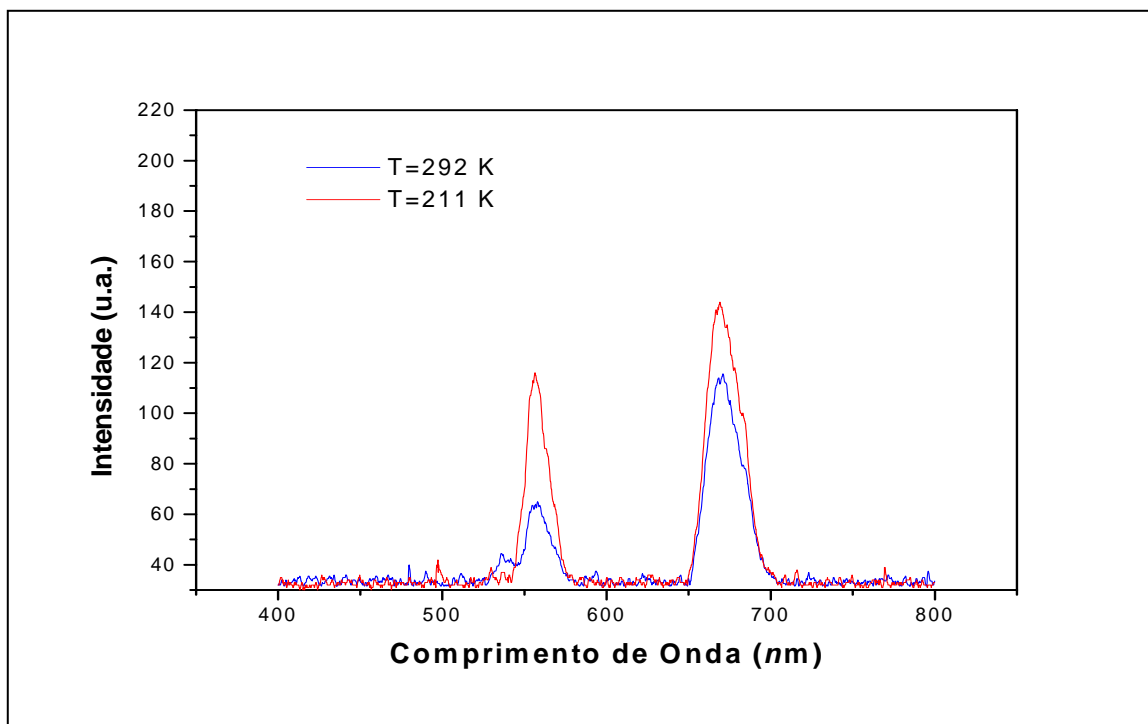


Figura 2. 3 Evolução com a temperatura dos espectros de fluorescência emitidos pela amostra

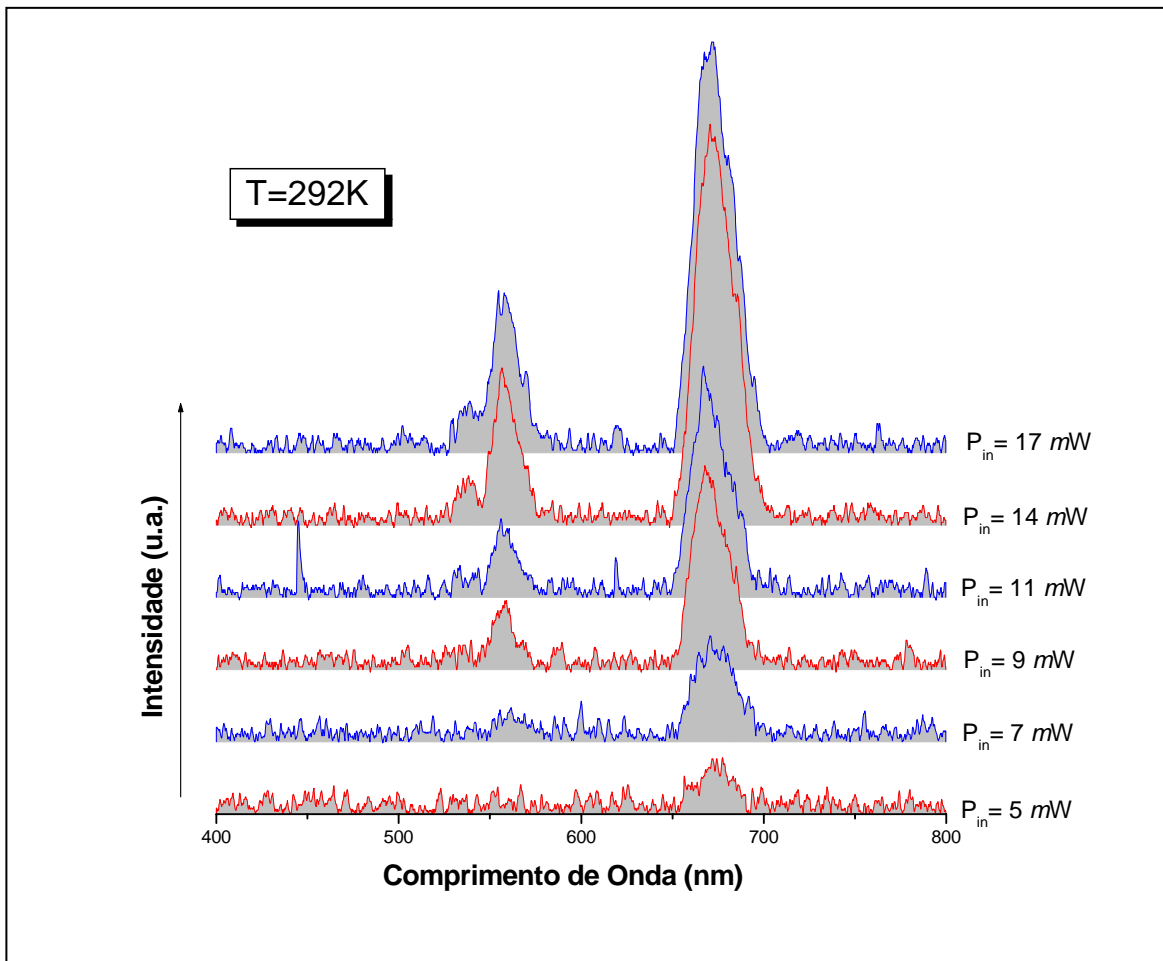
Ga:La:S:O - Er<sup>3+</sup> excitada em 1,54  $\mu\text{m}$  na potência de 30 mW.



**Figura 2.4** Espectros de fluorescência emitidos pela amostra de vidro calcogeneto dopado com Érbio excitada em  $1,54 \mu\text{m}$  com  $30 \text{ mW}$  nas temperaturas de  $292 \text{ K}$  e  $211 \text{ K}$ .

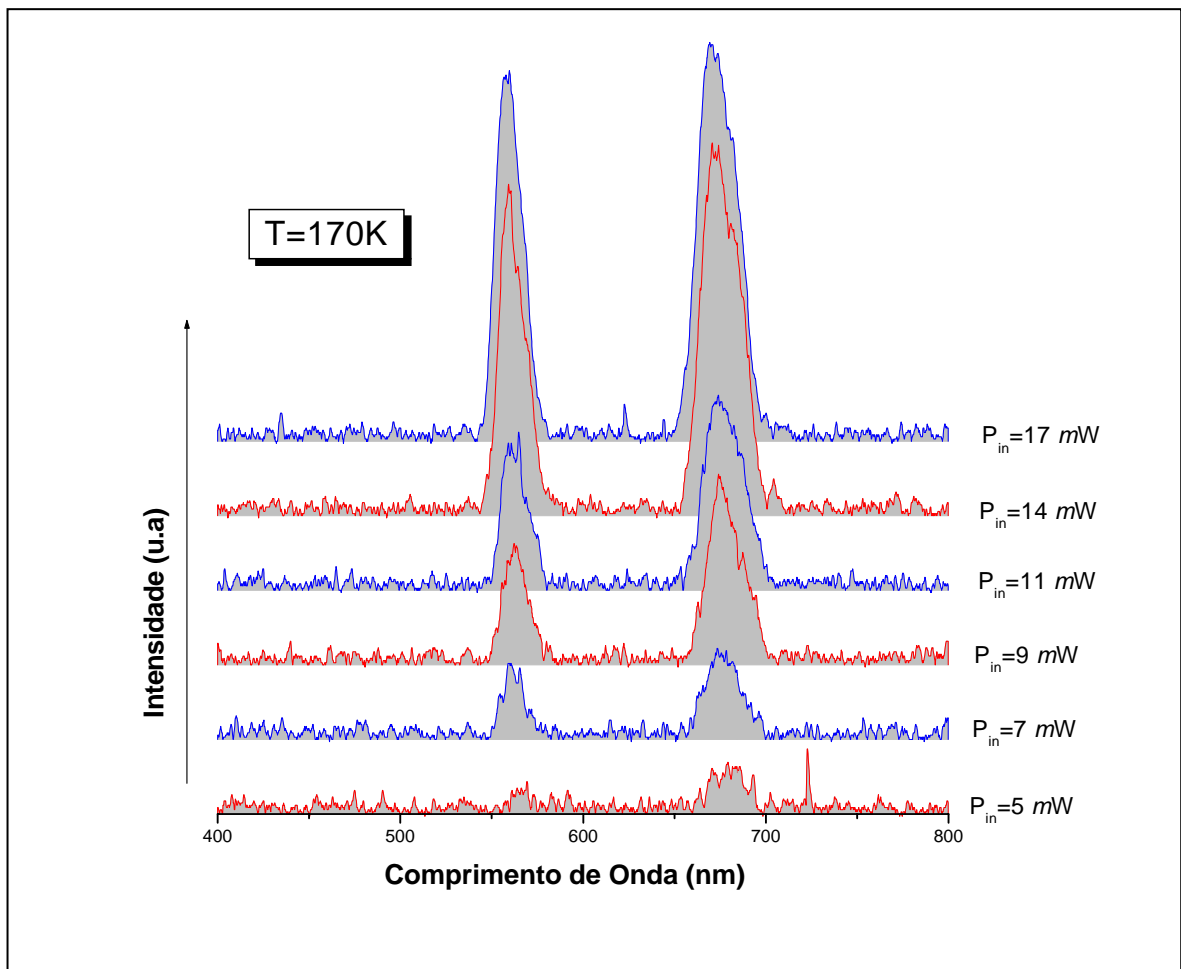
Fato interessante ocorre com a emissão em  $530 \text{ nm}$  (figura 2.4), cuja intensidade vai sendo reduzida junto com a temperatura até que, em torno de  $210 \text{ K}$ , desaparece completamente, o que indica uma importante participação de fônons no processo [12, 13], como analisaremos mais adiante.

A dependência da intensidade da fluorescência, com a potência de bombeamento, também foi investigada e os resultados são apresentados nas figuras 2.5 a 2.8 nas temperaturas de  $292 \text{ K}$  e  $170 \text{ K}$ .

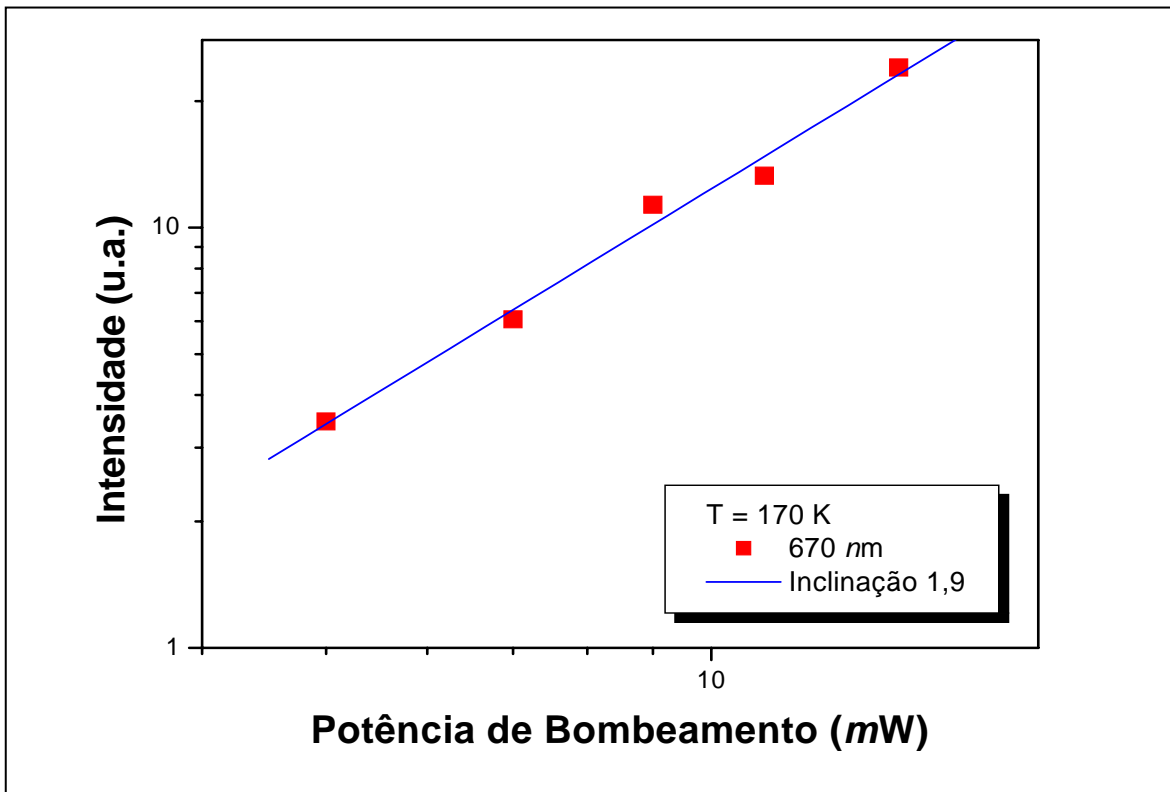


**Figura 2. 5** Evolução dos espectros de emissão da amostra Ga:La:S:O – Er<sup>3+</sup> à temperatura 292 K com a variação da potência de excitação.

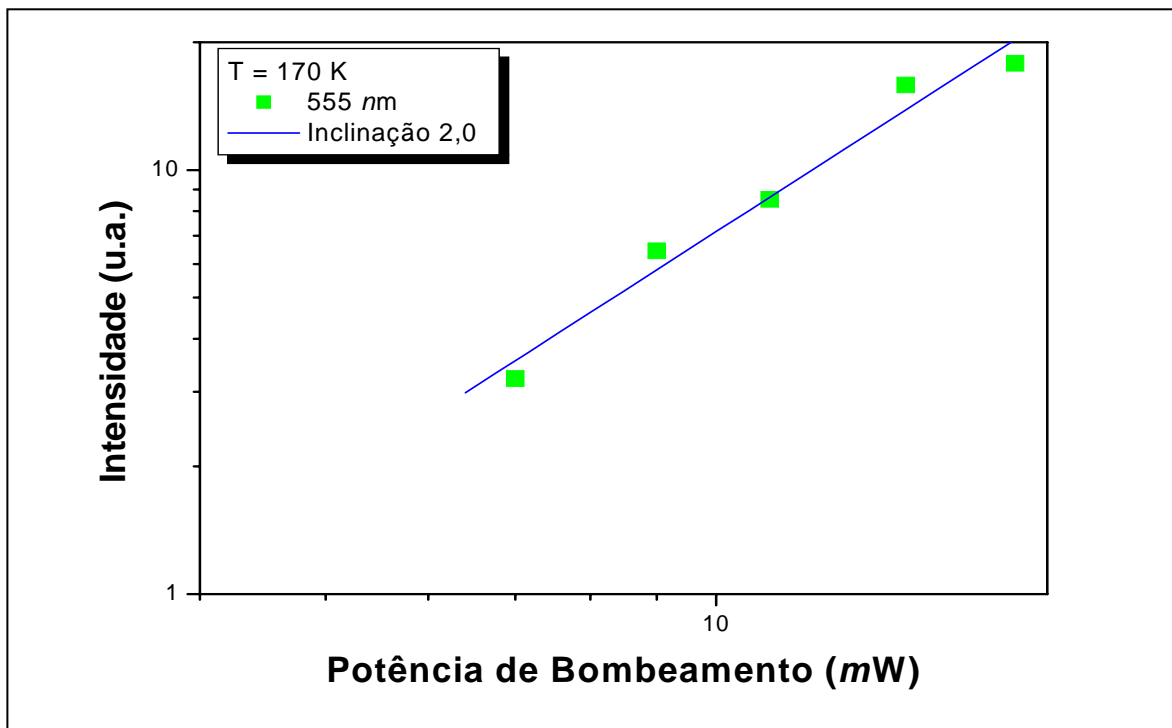
A dependência quadrática encontrada nestes experimentos também foi observada para temperaturas mais baixas (a 77 K - não mostrado pois o sinal é fraco) e não está em contradição com o mecanismo previsto para o sistema, a ser descrito mais adiante, que considera a participação de três fótons no processo de conversão ascendente de frequências. O que ocasiona um fator menor do que o esperado é o fato de utilizarmos potências de bombeamento altas o suficiente para gerar um regime de saturação na amostra, como mostrado nos experimentos da referência [11].



**Figura 2. 6** Evolução dos espectros de emissão da amostra Ga:La:S:O – Er<sup>3+</sup> à temperatura 170 K com a variação da potência de excitação.



**Figura 2. 7** Log-log da Intensidade de emissão da linha 670 nm em função da potência de bombeamento na amostra.

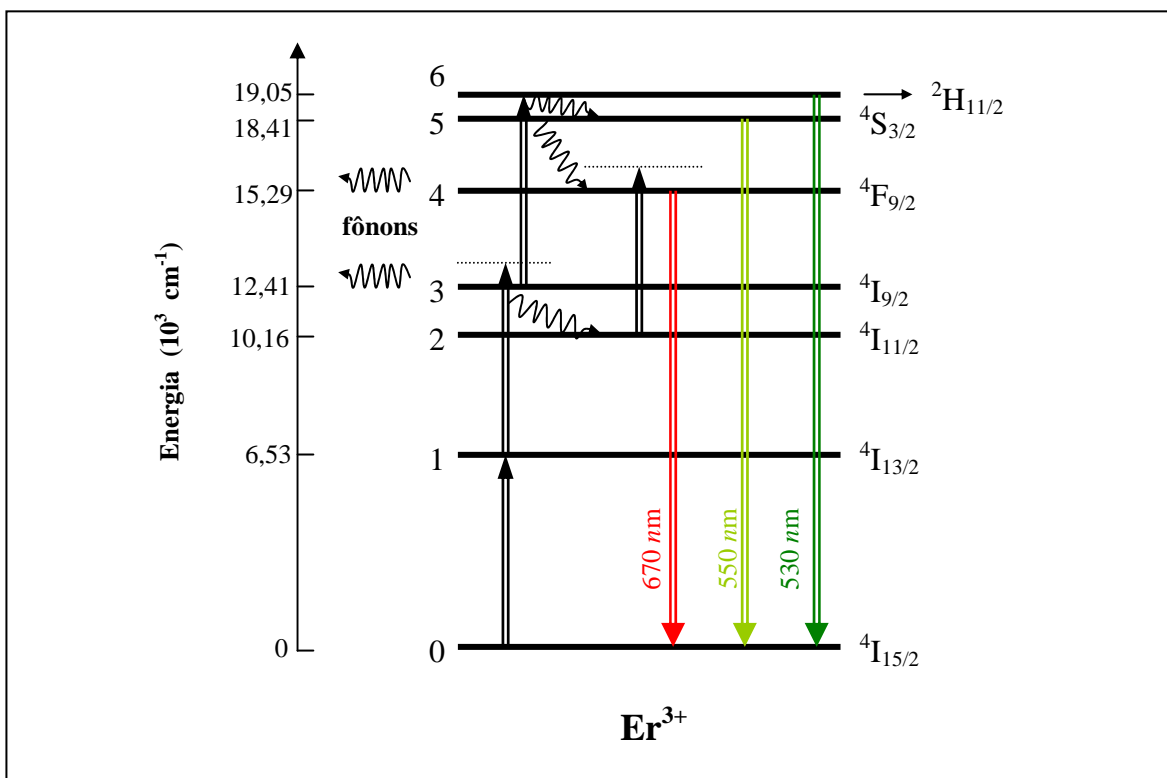


**Figura 2. 8** Log-log da Intensidade de emissão da linha 555 nm em função da potência de bombeamento na amostra.

O mecanismo de excitação do sistema de níveis energéticos que propomos está na figura 2.9. Vê-se que, inicialmente, um fóton vindo da fonte de bombeamento (1,54  $\mu\text{m}$ ) é absorvido por um íon de Érbio; visto que o fóton possui energia correspondente à separação dos níveis  ${}^4\text{I}_{15/2}$  e  ${}^4\text{I}_{13/2}$  o íon é promovido do nível fundamental 0 ( ${}^4\text{I}_{15/2}$ ) ao nível 1 ( ${}^4\text{I}_{13/2}$ ). O tempo de vida do nível  ${}^4\text{I}_{13/2}$ , em torno de 2,3 ms [14], é alto o suficiente para que um grande número de íons seja elevado até esse estado, reduzindo, em muito, a possibilidade de despopulação desse nível através de decaimentos não radiativos. A partir daí, os íons absorvem radiação vinda da fonte laser e são promovidos ao nível excitado 3 ( ${}^4\text{I}_{9/2}$ ); desta vez o processo de absorção de estado excitado é assistido por fônons, visto que a energia absorvida é maior que a energia de separação desses dois níveis e faz-se necessária à participação da rede, a qual recebe fônons, para que a energia do processo se conserve. Nesse ponto, o tempo de vida do nível  ${}^4\text{I}_{9/2}$  tem papel importante na continuidade do processo, visto que alguns íons vão relaxar não radiativamente para o nível 2 ( ${}^4\text{I}_{11/2}$ ) e os demais serão novamente promovidos, por absorção ressonante de estado excitado, para o nível superior 6 ( ${}^2\text{H}_{11/2}$ ). Na seqüência, haverá uma transição radiativa para o estado fundamental, gerando a linha de emissão em 530 nm, e um decaimento não radiativo para o nível 5 ( ${}^4\text{S}_{3/2}$ ); a transição radiativa desse último para o estado fundamental é observada na linha de emissão em torno de 555 nm.

Os íons que, durante o processo, chegaram até o nível 2 ( ${}^4\text{I}_{11/2}$ ) serão promovidos para o estado 4 ( ${}^4\text{F}_{9/2}$ ) por meio da energia absorvida da fonte superfluorescente de bombeamento; nesse caso também teremos a participação de fônons, doados à rede, para a conservação da energia do processo. Esse nível é populado também por meio dos decaimentos não radiativos do nível 5 ( ${}^4\text{S}_{3/2}$ ). A transição radiativa para o estado fundamental, a partir do  ${}^4\text{F}_{9/2}$ , corresponde à linha espectral observada em 670 nm.

É importante salientar que a pequena separação entre os níveis  $^4S_{3/2}$  e  $^2H_{11/2}$ , em torno de  $700\text{ cm}^{-1}$ , permite a re-excitação térmica do nível  $^2H_{11/2}$  e por conseguinte a emissão radiativa desse nível (530 nm) permanece estável. No entanto, como comentamos anteriormente, com a redução da temperatura do sistema esse processo é severamente afetado visto que o sistema não terá energia vibracional para manter aquele nível populado. A transição radiativa  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  torna-se um processo cada vez menos eficiente de modo que, abaixo de 210 K, a população do nível  $^2H_{11/2}$  apenas decai não radiativamente para o nível  $^4S_{3/2}$ .



**Figura 2. 9** Diagrama simplificado dos níveis de energia do íon Érbio, indicando o provável mecanismo de excitação.

A dependência com a temperatura das emissões em comprimentos de onda visíveis foi investigada e, para tanto, um modelo para a cinética do sistema foi proposto através das equações de taxa dos níveis de energia mostrados na figura 2.9:

$$\frac{dn_1}{dt} = \sigma_{01} \Phi n_0 - \sigma_{13} \Phi n_1 - n_1 \tau_1^{-1} \quad (2.1)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = W_{32} n_3 - \sigma_{24} \Phi n_2 - n_2 \tau_2^{-1} \quad (2.2)$$

$$\frac{dn_3}{dt} = \sigma_{13} \Phi n_1 - \sigma_{36} \Phi n_3 - n_3 \tau_3^{-1} \quad (2.3)$$

$$\frac{dn_4}{dt} = \sigma_{24} \Phi n_2 + W_{54} n_5 - n_4 \tau_4^{-1} \quad (2.4)$$

$$\frac{dn_5}{dt} = W_{65} n_6 - n_5 \tau_5^{-1} \quad (2.5)$$

$$\frac{dn_6}{dt} = \sigma_{36} \Phi n_3 - n_6 \tau_6^{-1} \quad (2.6)$$

onde  $\sigma_{ij}$  é a seção de choque de absorção, dependente da temperatura, entre os níveis  $i$  e  $j$ ,  $W_{ij}$  é probabilidade de decaimento não radiativo, também dependente da temperatura, entre os níveis  $i$  e  $j$ ,  $\tau_i$  representa o tempo de vida do nível  $i$ ,  $\Phi$  é o fluxo de potência incidente na amostra e  $n_i$  é a população do nível  $i$ .



A seção de choque de absorção leva em consideração o processo de excitação assistido por fônons e é escrita, respectivamente para os casos Stokes (emissão de fônons) e anti-Stokes (absorção de fônons), como [15]:

$$\sigma_{ij}(T) = \sigma_{ij}^0 [1 - \text{Exp}(-\hbar\omega_F / k_B T)]^{-p} \quad (2.7)$$

$$\sigma_{ij}(T) = \sigma_{ij}^0 [\text{Exp}(\hbar\omega_F / k_B T) - 1]^{-p} \quad (2.8)$$

onde  $\sigma_{ij}^0$  é a seção de choque na ressonância entre os estados  $i$  e  $j$ ,  $\hbar\omega_F$  é a energia do fônon,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura absoluta. O expoente  $p$  está associado ao número de fônons envolvidos no processo de absorção.

O tempo de vida dos níveis  $i$  envolvidos considera a possibilidade de transições radiativas e não radiativas para os níveis  $j$  com energia mais baixa que o nível considerado, ou seja,

$$\tau_i = \frac{1}{\sum_j A_{ij} + W_{ij}(T)} \quad (2.9)$$

A probabilidade de transição não radiativa  $W_{ij}(T)$  está associada a processos de relaxação multifônons e é escrita como:

$$W_{ij}(T) = W_{ij}(0) [1 - \text{Exp}(-\hbar\omega_F / k_B T)]^{-p} \quad (2.10)$$

onde  $W_{ij}(0)$  é a probabilidade de transição no zero absoluto e  $p$  é o número de fônons necessário para conectar os estados  $i$  e  $j$ .

Utilizamos os dados existentes na literatura [8, 14] para fazer uma simulação numérica e compararmos o modelo teórico com nossos experimentos, além de verificar o diagrama proposto na figura 2.9. Observando a separação entre os níveis, verificamos que a energia absorvida pelo íon Érbio na transição  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  ( $1 \rightarrow 3$ ) é  $\sim 650 \text{ cm}^{-1}$  maior que a separação existente entre eles e, com isso, pelo menos 2 fônons são emitidos à rede para que a energia seja conservada, uma vez que a energia máxima de fônon permitida para o material em questão é  $\sim 430 \text{ cm}^{-1}$  [16]. Na transição  ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$  ( $2 \rightarrow 4$ ) a diferença entre a energia absorvida no processo e a separação entre esses níveis é  $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ , o que torna necessário a emissão de, pelo menos, 3 fônons para a rede.

Resolvendo-se o conjunto de equações (2.1) – (2.6) para o estado estacionário do sistema, ou seja,  $dn/dt = 0$ , encontra-se:

$$n_6 = \frac{\sigma_{36} \Phi n_3}{\tau_6^{-1}} \quad (2.11)$$

$$n_5 = \frac{W_{65} n_6}{\tau_5^{-1}} \quad (2.12)$$

$$n_4 = \frac{\sigma_{24} \Phi n_2 + W_{54} n_5}{\tau_4^{-1}} \quad (2.13)$$

$$n_3 = \frac{\sigma_{13} \Phi n_1}{\sigma_{36} \Phi + \tau_3^{-1}} \quad (2.14)$$

$$n_2 = \frac{W_{32} n_3}{\sigma_{24} \Phi + \tau_2^{-1}} \quad (2.15)$$

$$n_1 = \frac{\sigma_{10} \Phi n_0}{\sigma_{13} \Phi + \tau_1^{-1}} \quad (2.16)$$

A partir daí podemos combinar as equações de modo a escrever expressões para os níveis emissores de radiação visível, a saber, os níveis  $n_4$  (vermelho),  $n_5$  e  $n_6$  (verde):

$$n_6 = \frac{n_0 \sigma_{36} \sigma_{13} \sigma_{10} \Phi^3}{\tau_6^{-1} (\sigma_{36} \Phi + \tau_3^{-1}) (\sigma_{13} \Phi + \tau_1^{-1})} \quad (2.17)$$

$$n_5 = \left( \frac{W_{65}}{\tau_5^{-1}} \right) \frac{n_0 \sigma_{36} \sigma_{13} \sigma_{10} \Phi^3}{\tau_6^{-1} (\sigma_{36} \Phi + \tau_3^{-1}) (\sigma_{13} \Phi + \tau_1^{-1})} \quad (2.18)$$

$$n_4 = \frac{\left[ \frac{\sigma_{24} W_{32}}{(\sigma_{24} \Phi + \tau_2^{-1})} + \frac{\sigma_{36} W_{54}}{\tau_5^{-1}} \right] n_0 \sigma_{13} \sigma_{10} \Phi^3}{\tau_4^{-1} (\sigma_{36} \Phi + \tau_3^{-1}) (\sigma_{13} \Phi + \tau_1^{-1})} \quad (2.19)$$

Apesar de conhecermos a expressão que controla a emissão de fluorescência do nível  $n_6$ , não fizemos um tratamento numérico desse nível específico, pois como já comentamos anteriormente, a emissão desse nível está intimamente ligada à emissão do nível  ${}^4S_{3/2}$  ( $n_5$ ) devido à sua proximidade e ao fato de que, quando a temperatura cai, a emissão em 530 nm é drasticamente reduzida em detrimento da emissão em 555 nm,

justamente pela ausência do processo de re-excitação térmica. Em vista disso, fizemos uma simulação numérica da intensidade de emissão dos níveis  $n_5 + n_6$  e  $n_4$ , verde e vermelho, respectivamente, em função da variação de temperatura da amostra, utilizando as expressões:

$$I_{\text{verde}} = h(\nu_{50} A_{50} n_5 + \nu_{60} A_{60} n_6) \quad (2.20)$$

$$I_{\text{vermelho}} = h \nu_{40} A_{40} n_4 \quad (2.21)$$

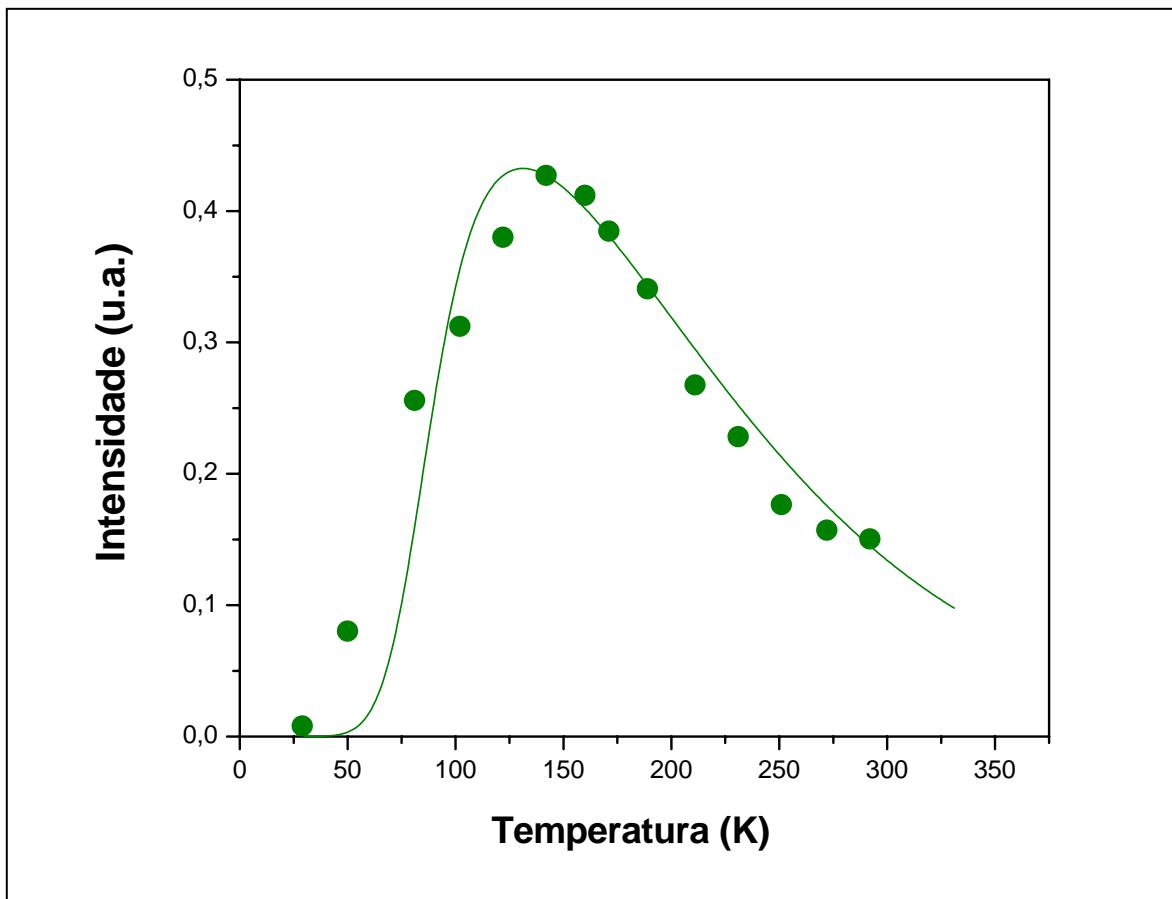
onde  $A_{i0}$  e  $\nu_{i0}$  representam a taxa de transição radiativa e a frequência de transição do nível  $i$  para o estado fundamental, respectivamente e  $h$  é a constante de Planck.

Os parâmetros de ajuste foram: a energia de fônons de cada processo, as taxas de transição radiativa e não radiativa dos níveis  $n_5$  e  $n_6$  (por não estarem disponíveis na literatura), os valores para seção de choque na ressonância entre os estados considerados e o fluxo de energia incidente. Esses dois últimos utilizados como fator de normalização em nosso ajuste teórico. A simulação numérica e os ajustes foram implementados nos softwares Mathematica e Origin, os valores utilizados são apresentados na tabela 2.1.

$\sigma_{ij}^0$ ( $m^2$ )	$\tau_i$ (ms)	$W_{ij}^0$ ( $s^{-1}$ )	Energia de fônons para a seção de choque ( $cm^{-1}$ )	Energia de fônons para as transições não radiativas ( $cm^{-1}$ )
$\sigma_{01} = 1,0 \times 10^{-25}$ $\sigma_{36} = 0,3 \times 10^{-25}$	$\tau_1 = 2,3$ $\tau_2 = 1,2$ $\tau_3 = 0,6$ $\tau_4 = 0,1$ $\tau_5 = 1,1$	$W_{21}^0 = 159$ $W_{32}^0 = 861$ $W_{43}^0 = 3000$ $W_{54}^0 = 550$	1→3: 326 2→4: 352	430

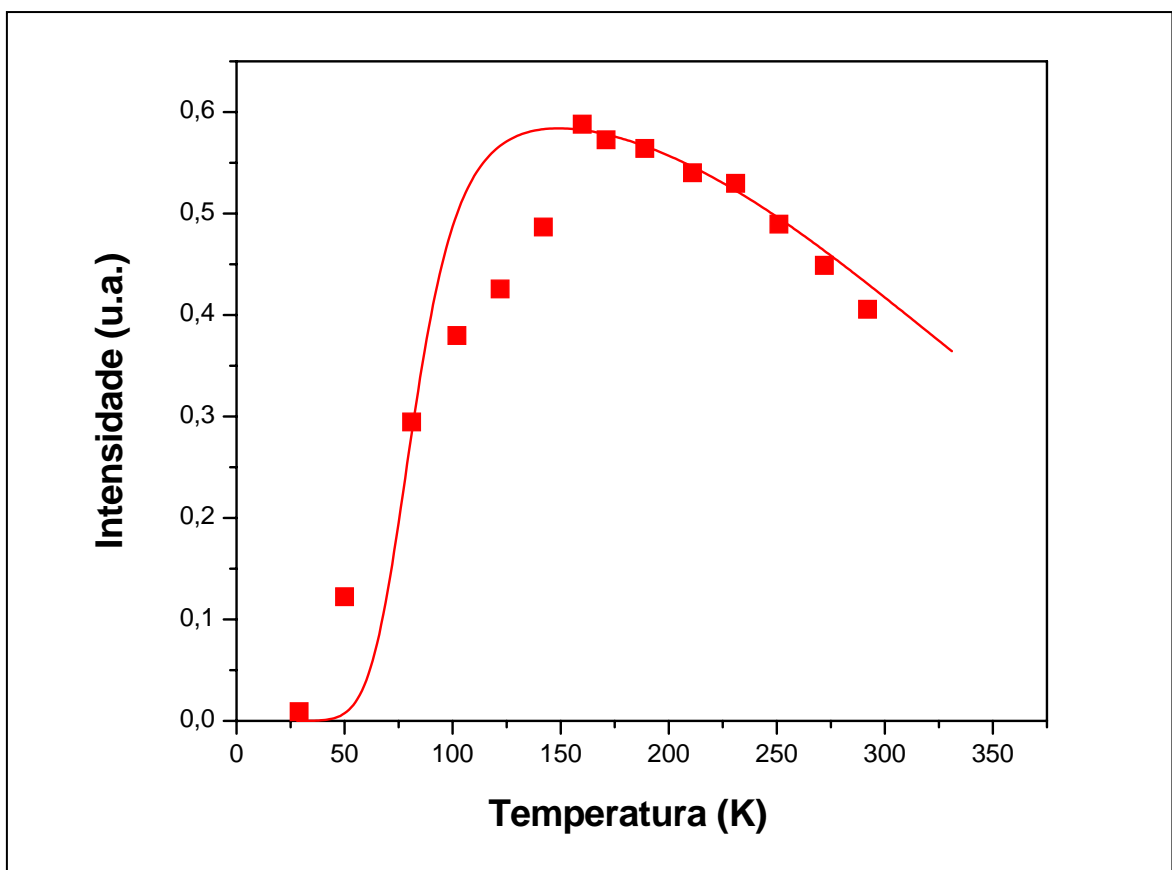
**Tabela 2.1** Valores utilizados na simulação numérica. Os grifos em vermelho são resultantes do ajuste às curvas experimentais e os demais foram obtidos na literatura.

Para a emissão de radiação verde temos o ajuste apresentado na figura 2.10. Os pontos cheios representam nossas medidas experimentais e são as intensidades integradas das linhas de emissão em 530 nm e 555 nm. O comportamento desses pontos mostra como a intensidade de emissão aumenta consideravelmente com a diminuição da temperatura, chegando a um valor máximo de emissão em torno de 140 K; depois disso, a intensidade vai decrescendo até chegar num valor praticamente nulo quando a temperatura chega aos 30 K.



**Figura 2. 20** Dependência com a temperatura da emissão de fluorescência verde para a amostra Ga:La:S:O – Er<sup>3+</sup> excitada em 1,54 μm a 30 mW. Os pontos cheios representam as medidas experimentais e a linha contínua é o ajuste teórico.

A linha contínua representa nosso ajuste teórico. Pode-se observar que essa curva concorda razoavelmente bem com os pontos experimentais, validando, assim, nosso modelo. Os pontos experimentais desviam-se da curva teórica, à baixa temperatura, pois os erros experimentais são bem maiores nessa faixa de temperatura, onde a operação do sistema criogênico foi mais crítica. Para esse ajuste teórico a energia de fônon foi utilizada em três importantes variáveis do nosso sistema: a seção de choque de absorção que conecta os estados  $n_1$  e  $n_3$  e na probabilidade de transição não radiativa dos níveis  $n_3$  e  $n_5$ . Para os termos de transição não radiativa pudemos utilizar o valor máximo para a energia de fônons da rede hospedeira considerada (GLSO),  $\sim 430 \text{ cm}^{-1}$ ; no entanto, para a seção de choque  $\sigma_{13}$  a energia de fônons que torna o processo possível foi encontrada como sendo  $\sim 330 \text{ cm}^{-1}$ , portanto, menor que a energia máxima permitida pela rede.



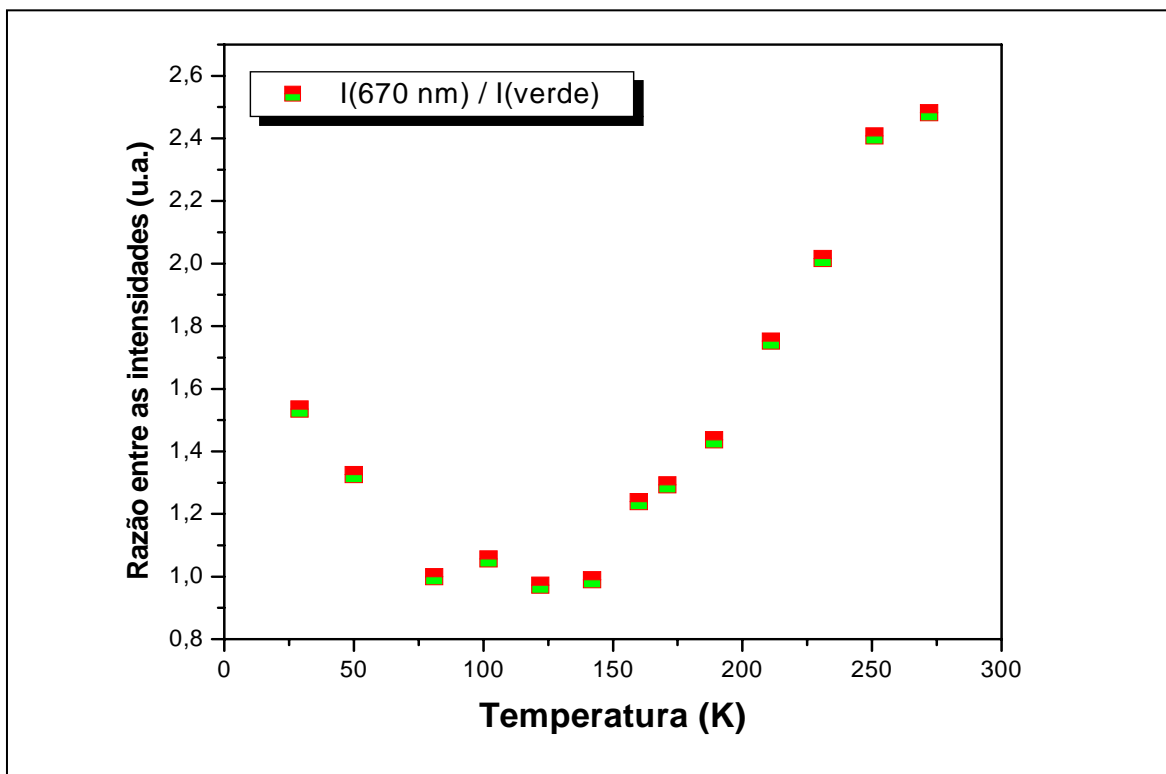
**Figura 2. 31** Dependência com a temperatura da emissão de fluorescência vermelha (670 nm) para a amostra Ga:La:S:O – Er<sup>3+</sup> excitada em 1,54  $\mu\text{m}$  a 30 mW. Os pontos cheios representam as medidas experimentais e a linha contínua é o ajuste teórico.

Na figura 2.11 vemos um gráfico para a emissão no vermelho com a variação da temperatura absoluta da amostra. Os pontos representam a intensidade integrada em torno da linha de 670 nm e a linha contínua representa um ajuste teórico a esses pontos experimentais. Pode-se notar que esse ajuste tem boa concordância com a curva experimental, principalmente na região de temperatura acima de 150 K; abaixo desse patamar alguns pontos apresentam uma característica incompatível com o perfil suave apresentado pelos demais pontos experimentais, o que nos leva a crer que uma margem maior de erro experimental deve ser creditada aos pontos na região entre 110 K e 150 K. Mais uma vez, utilizamos como parâmetro principal em nosso ajuste a energia de fônons em cada processo que conduz à emissão do nível  $n_4$ , a saber: a seção de choque de absorção entre os estados  $n_1$  e  $n_3$ ,  $n_2$  e  $n_4$  e a probabilidade de decaimento não radiativo dos níveis  $n_3$  e  $n_5$ . Em concordância com o ajuste realizado para a emissão de luz verde utilizamos os mesmos valores das energias de fônons tanto para a seção de choque,  $\sim 330 \text{ cm}^{-1}$ , quanto para as taxas de decaimento não radiativo,  $\sim 430 \text{ cm}^{-1}$ .

O fato de termos obtido valores mais baixos que a energia máxima de fônons permitido pela rede é perfeitamente aceitável, visto que estamos considerando um modo de fônon efetivo, com energia menor que o valor máximo de corte  $\sim 430 \text{ cm}^{-1}$  [16]. Além disso, resultados experimentais têm mostrado que no processo de excitação Stokes a melhor descrição do sistema é dada por energias de fônons mais baixas que o valor máximo permitido pela rede [17].

Podemos observar na figura 2.12 a relação entre as intensidades integradas das linhas de emissão em 670 nm e o verde, variando com a temperatura absoluta na amostra. Pode-se notar que na região entre 75 K e 150 K as emissões dessas linhas têm praticamente a mesma intensidade. Em temperaturas fora desse intervalo, a emissão no vermelho torna-se superior à do verde. A emissão mais intensa do vermelho sobre o verde, nesse intervalo,

torna evidente que a relaxação não radiativa do nível  ${}^4S_{3/2}$  para o nível  ${}^4F_{9/2}$  (através de  $W_{54}$ ), como também do nível  ${}^4I_{9/2}$  para o nível  ${}^4I_{11/2}$  (através de  $W_{32}$ ), têm papel primordial no processo de conversão ascendente de frequências para a emissão no vermelho, como pode ser verificado na equação (2.19).



**Figura 2. 12** Dependência relativa entre as intensidades de fluorescência das linhas 670 nm e verde em função da temperatura na amostra.



## 2.4 Conclusão

Apresentamos, neste capítulo, uma discussão teórica e experimental do processo de conversão ascendente de frequências do infravermelho para o visível de uma amostra vítrea Ga:La:S:O dopada com íons de Érbio. A amostra foi excitada em  $1,54 \mu\text{m}$  e seu espectro de frequências foi estudado em função da temperatura absoluta do sistema. O espectro observado na região do visível apresentou claramente três linhas bem definidas de emissão em torno de  $530 \text{ nm}$ ,  $555 \text{ nm}$  e  $670 \text{ nm}$ . Essas emissões foram analisadas, à potência de bombeamento constante, para temperaturas de  $4 \text{ K}$  até  $300 \text{ K}$ .

Um estudo da dependência da intensidade de fluorescência com a potência de excitação da amostra, à temperatura constante, também foi realizado e mostrou que, apesar do processo de conversão ascendente envolver três fótons, o sistema apresenta uma característica de saturação para potências de incidência acima de  $6 \text{ mW}$ . Isso é consistente com o modelo teórico, pois a potência de bombeamento aparece nos denominadores das eqs. (2.17)-(2.19). Esses resultados foram apresentados em duas temperaturas da amostra:  $292 \text{ K}$  e  $170 \text{ K}$ .

Mantendo-se fixa a potência de incidência na amostra e variando sua temperatura observamos que a emissão no vermelho, em torno de  $670 \text{ nm}$ , reduzia-se, relativamente à intensidade verde, com a diminuição da temperatura; em contrapartida, a emissão de luz verde, em torno de  $555 \text{ nm}$ , cresce rapidamente com a redução da temperatura. Essas duas linhas de emissão têm intensidades equiparadas para temperaturas entre  $75\text{-}150 \text{ K}$ . A emissão dessas linhas torna-se desprezível para temperaturas abaixo de  $30 \text{ K}$ . A fluorescência da linha em torno de  $530 \text{ nm}$  também foi observada e verificamos que sua intensidade cai rapidamente e não é mais detectada abaixo de  $210 \text{ K}$ .

Propusemos um modelo teórico que caracteriza o processo de conversão ascendente de energia do sistema. Nele, assumimos que processos de absorção de estado excitado populavam os níveis  $^4I_{9/2}$ ,  $^4F_{9/2}$  e  $^2H_{11/2}$ ; os processos de decaimento não radiativos populavam os estados intermediários. As fluorescências observadas em torno de 530 nm, 555 nm e 670 nm, são transições para o estado fundamental dos níveis  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$  e  $^4F_{9/2}$ , respectivamente. A proximidade entre os níveis  $^2H_{11/2}$  e  $^4S_{3/2}$  (~700 nm) explica o acoplamento térmico entre os dois estados, que leva ao desaparecimento da emissão em 530 nm para temperaturas abaixo de 210 K, onde a re-excitação do nível  $^2H_{11/2}$  não é mais possível.

Uma simulação numérica utilizando equações de taxa para descrever a cinética do sistema foi realizada e o modelo teórico mostrou resultados muito satisfatórios. Conseguimos ajustar uma curva teórica aos valores experimentais da intensidade de conversão ascendente de frequências em função da temperatura e, com isso, encontramos valores para a energia de fônons presentes no processo:  $\sim 430 \text{ cm}^{-1}$  para os fônons participantes nos processos de relaxação não radiativa e  $\sim 330 \text{ cm}^{-1}$  para os fônons que participam dos processos de absorção Stokes de estado excitado.

Por último, a razão entre as intensidades de fluorescência no vermelho e no verde, como função da temperatura, foi investigada e observamos que os dois níveis emissores estão fortemente acoplados por meio de processos de relaxação multifonônica, o que favorece o aumento abrupto da intensidade de emissão da linha em 670 nm (vermelho), em relação ao verde, com o aumento da temperatura, principalmente acima de 150 K. Estes efeitos sugerem que o material pode ser considerado como candidato potencial para aplicação em dispositivos ópticos baseados na conversão ascendente de frequências [18-22].



## 2.5 Referências

- [1] T. Catunda, L. Nunes e A. Flores, *Physical Review B*, **10**, 6065 (1996)
- [2] D. C. Yeh, W. Sibley e I. Aggarwal, *J. Appl. Physics*, **69** (3), 1648 (1991)
- [3] E. Menezes-Pacheco, Cid de Araújo e Y. Messadeq, *J. Non-crystalline Solides*, **226**, 265 (1998)
- [4] S. Hufner, *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*, Academic Press Inc. (1978)
- [5] P. N. Kumta e S. H. Risbud, *J. Mater. Sci.*, **27**, 1135 (1994)
- [6] T. Schweizer, D. Brady e D. Hewak, *Optics Express*, **4**, 102 (1997)
- [7] Y. Ohishi, A. Mori, T. Kanamori, S. Sudo e K. Fujiura, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 13 (1994)
- [8] C. C. Yeh, M. Hempstead, D. Hewak e D. Payne, *IEEE Phot. Tech. Letters*, **9**, 1104 (1997)
- [9] R. J. Mears, L. Reekie, I. Jauncey e D. N. Payne, *Electronics Letters*, **19**, 1028 (1987)
- [10] E. Desurvire, *Optics & Photonics News*, **January**, 6 (1991)
- [11] H. T. Amorim, M. T. de Araújo, E. A. Gouveia, A. S. Gouveia, J. A. Medeiros Neto e A. S. Sombra, *J. Luminescence*, **78**, 271 (1998)
- [12] G. S. Maciel, Cid de Araújo, Y. Messaddeq e M. Aegerter, *Physical Review B*, **10**, 6335 (1997)
- [13] E. A. Gouveia, M. T. de Araújo, A. S. Gouveia-Neto, *Brazilian Journal of Physics*, **31**, 89 (2001)
- [14] C. C. Yeh, M. Hempstead, D. Hewak, B. Samson e D. Payne, *J. Non-crystalline Solids*, **208**, 56 (1996)
- [15] F. Auzel, *Physical Review B*, **13**, 2809 (1976)

- [16] D. Hewak, R. Deol, J. Wang, G. Wylangowski, J. A. Medeiros Neto, B. Samson, R. Laming, W. Broklesby, D. Payne, A. Jha, M. Poulain, S. Otero, S. Surinack e M. Baro, *Elect. Lett.*, **33**, 414 (1997)
- [17] F. Auzel e Y. Chen, *J. Luminescence*, **66**, 224 (1996)
- [18] P. Urquhart, *IEEE Proc.* **135**, 385 (1998)
- [19] H. Berthou e C. K. Jørgensen, *Opt. Letters* **15**, 19 (1990)
- [20] W. Lenth e R. Macfarlane, *Optics & photonics News* **3**, 3 (1992)
- [21] W. Lenth e R. Macfarlane, *J. Of Luminescence* **45**, 346 (1990)
- [22] E. M. Vogel, *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 719 (1989)

## CAPÍTULO 3

# PROPAGAÇÃO DE PULSOS ÓPTICOS EM MEIOS NÃO LINEARES

### 3.1 Não Linearidades em Fibras

Sob a ação de campos eletromagnéticos suficientemente intensos, as propriedades ópticas de um meio dielétrico são modificadas de maneira não linear. Tais efeitos, no entanto, só puderam ser observados após a invenção do laser no início da década de 60. Os fenômenos ópticos são não lineares quando a resposta do material a um campo óptico aplicado depende não linearmente da intensidade do campo.

Para descrever mais precisamente os efeitos não lineares, consideremos o modo pelo qual a polarização induzida  $\mathbf{P}$ , dos dipolos elétricos de um meio material, depende da intensidade do campo elétrico  $\mathbf{E}$ . A resposta não linear é descrita pela relação [1]

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \{ \chi^{(1)} \cdot \mathbf{E} + \chi^{(2)} : \mathbf{E}\mathbf{E} + \chi^{(3)} : \mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E} + \dots \} \quad (3.1)$$

Onde a quantidade  $\chi^{(i)}$  ( $i = 1, 2, 3, \dots$ ) é um tensor de ordem  $i+1$  e é conhecida como a susceptibilidade de  $i$ -ésima ordem.

A susceptibilidade linear  $\chi^{(1)}$  é a contribuição dominante em  $P$ , associada ao índice de refração linear  $n_o$  e ao coeficiente de atenuação  $\alpha$ . A susceptibilidade não linear de segunda ordem  $\chi^{(2)}$ , responsável por efeitos como geração de segundo harmônico e soma de frequências, só ocorre em meios não centro-simétricos, que não apresentam simetria de inversão. Como a sílica é uma molécula simétrica, as fibras ópticas, geralmente, não apresentam os efeitos associados a  $\chi^{(2)}$  [2]. As interações não lineares de terceira ordem, descritas por  $\chi^{(3)}$ , ocorrem tanto para meio centro-simétrico quanto para meio não centro-simétrico e são responsáveis por fenômenos como a geração de terceiro harmônico, refração não linear, absorção de dois fótons e mistura de quatro ondas.

A maioria dos efeitos não lineares em fibras ópticas, como a automodulação de fase (AMF), a autofocalização e a modulação de fase cruzada (MFC), são originados da refração não linear [3], dependente da intensidade do campo:

$$n(\omega, |E|^2) = n_0(\omega) + n_2 |E|^2 \quad (3.2)$$

Onde  $n_0(\omega)$  é o índice de refração linear e  $n_2$  é o índice de refração não linear (ou índice Kerr), associado à susceptibilidade  $\chi^{(3)}$  através de

$$n_2 = \frac{3}{8n} \chi^{(3)} \quad (3.3)$$

Iremos, agora, descrever brevemente como a susceptibilidade não linear de terceira ordem contribui com a polarização não linear

$$P^{(3)} = \varepsilon_0 \chi^{(3)} E^3 \quad (3.4)$$

Onde, por simplicidade, passaremos a tratar  $P$  e  $E$  como quantidades escalares.

### 3.1.1 Geração de Terceiro Harmônico

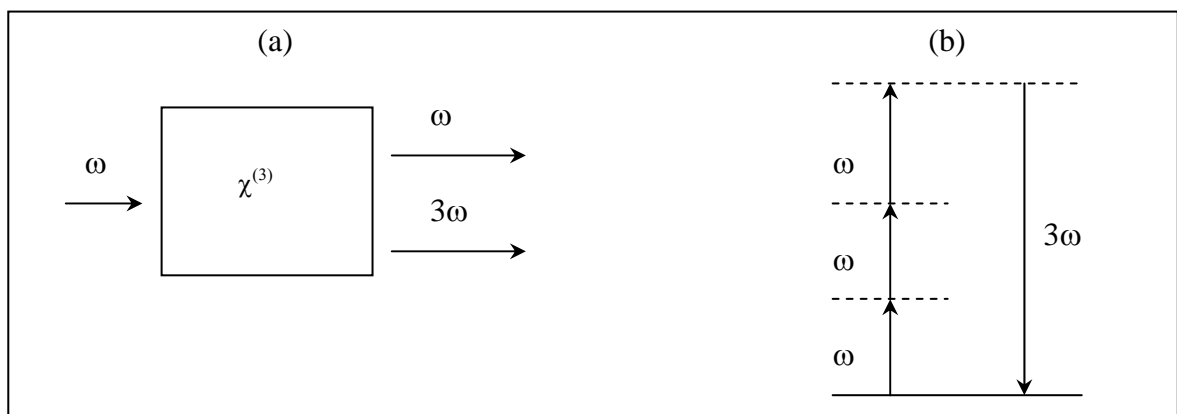
Consideremos um campo aplicado oscilante

$$E = E_0 \cos \omega t \quad (3.5)$$

A polarização não linear  $P^{(3)}$  será escrita por [4]

$$P^{(3)} = \frac{1}{4} \epsilon_0 \chi^{(3)} E_0^3 \cos 3\omega t + \frac{3}{4} \epsilon_0 \chi^{(3)} E_0^3 \cos \omega t \quad (3.6)$$

O primeiro termo da equação acima descreve a resposta do meio numa frequência de  $3\omega$ . Este termo está claramente associado a um processo de geração de terceiro harmônico (figura 3.1), onde três fótons de frequência  $\omega$  são aniquilados e um fóton de frequência  $3\omega$  é gerado em cada evento.



**Figura 3.1** Geração de terceiro harmônico.

(a) Esquema de interação. (b) Descrição de níveis virtuais de energia.



### 3.1.2 Autofocalização

O segundo termo da equação (3.6) está associado a uma contribuição não linear para a polarização na frequência  $\omega$  do campo incidente; ou seja, é uma contribuição não linear para o índice de refração, como descrito anteriormente.

Como resultado da dependência do índice de refração com a intensidade do campo temos o efeito de autofocalização, que ocorre quando um feixe com distribuição transversal não uniforme de intensidade se propaga num meio de índice de refração não linear  $n_2$  positivo. Nestas condições o material se comporta como uma lente convergente, focalizando o feixe sobre ele mesmo.

### 3.1.3 Soma e Diferença de Frequências

Vamos examinar a polarização não linear  $P^{(3)}$  induzida por um campo descrito por

$$E = E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + E_3 e^{-i\omega_3 t} + c.c. \quad (3.7)$$

A polarização  $P^{(3)}$  depende de  $E^3$  e terá expressões contendo termos com as seguintes frequências:

$\omega_1, \omega_2, \omega_3, 3\omega_1, 3\omega_2, 3\omega_3, (\omega_1 + \omega_2 + \omega_3), (\omega_1 + \omega_2 - \omega_3), (\omega_1 - \omega_2 + \omega_3), (\omega_2 + \omega_3 - \omega_1), (2\omega_1 \pm \omega_2), (2\omega_1 \pm \omega_3), (2\omega_2 \pm \omega_1), (2\omega_2 \pm \omega_3), (2\omega_3 \pm \omega_1), (2\omega_3 \pm \omega_2).$

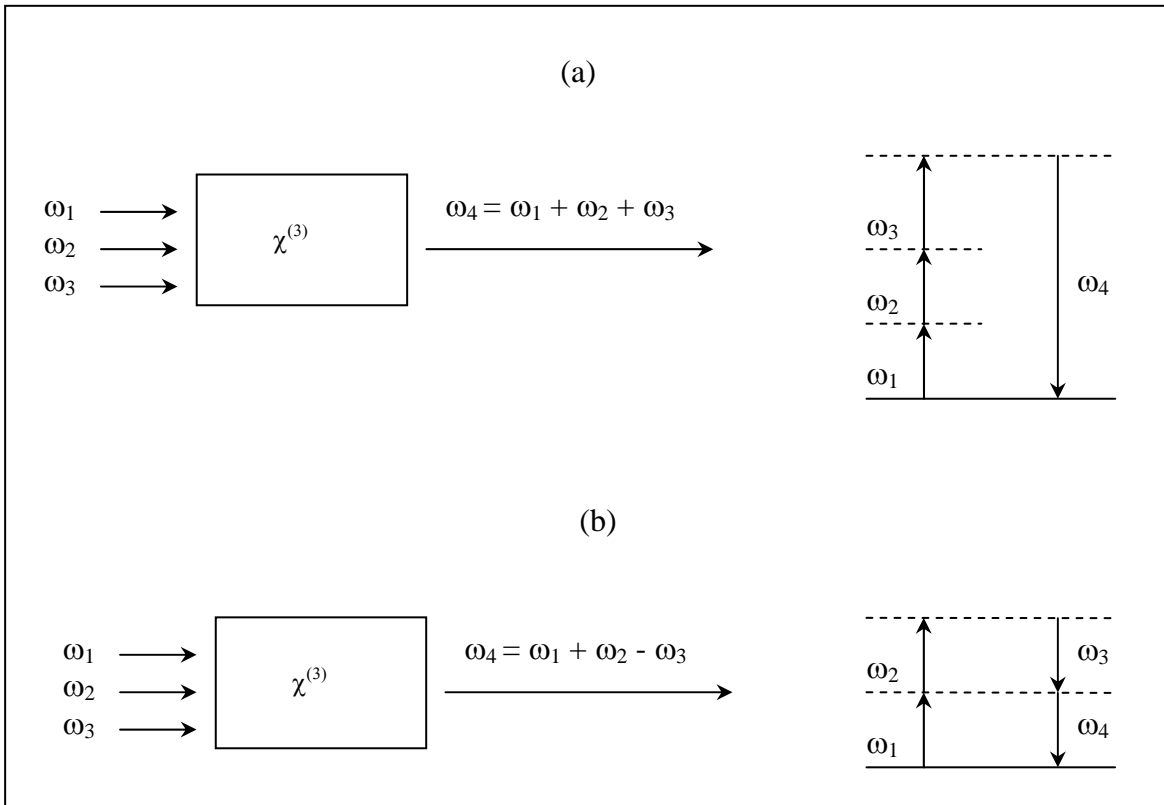
De maneira geral, a polarização não linear de terceira ordem pode ser escrita como [4]:

$$P^{(3)} = \sum_n P(\omega_n) e^{-i\omega_n t} \quad (3.8)$$

Onde os termos  $P(\omega_n)$  são combinações das amplitudes  $E_1, E_2, E_3$  e os argumentos  $\omega_n$  são os termos de frequência descritos acima.

Nestas expressões temos exemplos de geração de terceiro harmônico em cada uma das frequências  $\omega_n$  além de soma e diferença de frequências. Entre as aplicações que envolvem a geração de soma de frequências podemos produzir radiação na região espectral ultravioleta escolhendo apropriadamente as frequências das ondas de entrada. Semelhantemente, pode-se produzir radiação no infravermelho sintonizável através do processo de geração de diferença de frequências.

Aparentemente, soma e diferença de frequências parecem processos similares; no entanto, uma descrição em termos de diagramas de energia (figura 3.2) mostra a diferença entre os dois processos. Note, por exemplo, que o princípio de conservação de energia requer que para cada fóton criado na frequência  $\omega_4 = \omega_1 + \omega_2 - \omega_3$ , dois fótons de frequências  $\omega_1$  e  $\omega_2$  sejam destruídos e um fóton de frequência  $\omega_3$  seja criado.



**Figura 3.2** Dois dos possíveis processos de mistura de três ondas de frequências  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  e  $\omega_3$  interagindo num meio caracterizado por  $\chi^{(3)}$ . (a) Soma de frequências. (b) Diferença de frequências.

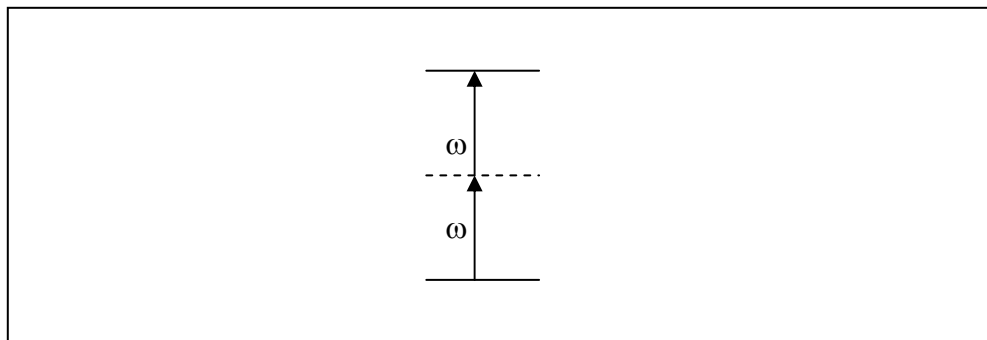
### 3.1.4 Absorção de Dois Fótons

Todos os processos descritos até agora têm como característica comum o fato de que os estados inicial e final do sistema são iguais; nesta situação, a população é removida de seu estado inicial só por um breve intervalo de tempo, em que reside em níveis virtuais, retornando rapidamente ao seu nível original. Tais processos são conhecidos como paramétricos.

Existem situações, no entanto, em que a população é transferida de um nível real para outro; são os chamados processos não paramétricos. Os dois processos têm, ainda,

outras diferenças. Por exemplo, os paramétricos podem sempre ser descritos por uma susceptibilidade real, enquanto que os não paramétricos são descritos por uma susceptibilidade complexa. Uma outra diferença é que a energia dos fótons é sempre conservada nas transições paramétricas, enquanto que nas não paramétricas a energia pode ser transferida ou retirada do meio material.

Como exemplo de um processo não paramétrico temos a absorção de dois fótons (TPA), ilustrada na figura 3.2. Nesta transição, um átomo sai de seu estado fundamental para um estado excitado pela absorção simultânea de dois fótons. Inicialmente observada por Kaiser e Garrett [5], a absorção de dois fótons é uma ferramenta espectroscópica muito útil para determinar a posição de níveis de energia que não são ligados ao estado fundamental por transição de um fóton.



**Figura 3.2** Processo de absorção de dois fótons (TPA).

### 3.1.5 Equação de Onda num Meio Não Linear Livre de Cargas

Para entendermos os fenômenos lineares e não lineares que ocorrem na propagação de pulsos de luz em guias de ondas ópticos, como as fibras ópticas, é necessário considerar a teoria da propagação de ondas eletromagnéticas em meios dispersivos não lineares. A propagação de campos eletromagnéticos com frequências ópticas em fibras é governada pelas equações de Maxwell. No sistema internacional de unidades, estas equações são [6,7]:

$$\nabla \times \mathbf{E} = - \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (3.9)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (3.10)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad (3.11)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (3.12)$$

Onde  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{H}$  são os vetores campo elétrico e magnético, respectivamente, enquanto  $\mathbf{D}$  é o vetor deslocamento elétrico e  $\mathbf{B}$  a densidade de fluxo magnético. O vetor deslocamento elétrico e a densidade de fluxo magnético relacionam-se aos correspondentes vetores campo elétrico e magnético através das relações constitutivas dadas por [6,7]:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (3.13)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (3.14)$$

Onde  $\mathbf{P}$  representa a polarização elétrica do meio e  $\mathbf{M}$  sua magnetização. As constantes  $\varepsilon_0$  e  $\mu_0$  são a permissividade elétrica e a permeabilidade magnética do vácuo,

respectivamente. Para o nosso propósito vamos considerar meios dielétricos não magnéticos e sem cargas livres, de modo que  $\mathbf{M} = 0$ ,  $\mathbf{J} = 0$  e  $\rho = 0$ .

Aplicando o rotacional em ambos os lados da equação (3.9) podemos reescrevê-la da seguinte forma:

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = - \frac{\partial}{\partial t} [\nabla \times \mathbf{B}] \quad (3.15)$$

Vamos considerar as suposições feitas anteriormente e substituir as relações constitutivas na equação (3.10):

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \mu_0 \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} \quad (3.16)$$

Substituindo a equação (3.16) em (3.15) podemos reescrevê-la como:

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} + \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2} \quad (3.17)$$

Lembrando que, para tanto, utilizamos a identidade vetorial [6]  $\nabla \times \nabla \times = \nabla(\nabla \cdot) + \nabla^2$  e a consideração já feita da não existência de cargas livres, onde  $c = (\mu_0 \varepsilon_0)^{-1/2}$  é a velocidade da luz no vácuo.

A polarização elétrica, que representa a resposta do meio a este campo, é dada pela equação (3.1), onde as suscetibilidades de ordem par, para o caso de meios isotrópicos como as fibras, são nulas [2]. Portanto, pode-se assumir que os efeitos não lineares de mais baixa ordem em fibras são devidos à susceptibilidade de terceira ordem  $\chi^{(3)}$ , esses efeitos

estão relacionados na dependência do índice de refração com a intensidade do campo elétrico.

Deveremos trabalhar com a equação (3.17) no domínio das frequências, onde levaremos em conta as considerações acima. Para isto definimos a transformada de Fourier do envelope do campo elétrico como:

$$\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, \omega - \omega_0) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \exp[i(\omega - \omega_0)t] dt \quad (3.18)$$

Onde  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$  é o envelope do campo elétrico e  $\omega_0$  é a frequência central do espectro do pulso, referida como frequência portadora.

Utilizando essa transformada de Fourier e englobando os coeficientes dos dois últimos termos da equação (3.17) em uma constante dielétrica  $\varepsilon(\omega)$ , obtemos:

$$\nabla^2 \tilde{\mathbf{E}} + \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\omega) \tilde{\mathbf{E}} = 0 \quad (3.19)$$

onde  $\tilde{\mathbf{E}}$  é a transformada de Fourier do envelope do campo elétrico e

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi^{(1)}(\omega) + \varepsilon_{NL} \quad (3.20)$$

Com  $\varepsilon_{NL}$  representando a contribuição não linear da constante dielétrica.

Para resolver a equação (3.19) utilizamos o método de separação de variáveis de Fourier e consideramos a luz propagando-se num guia de onda na direção  $z$ ; assumiremos uma solução da forma [3]:

$$\tilde{E}(\mathbf{r}, \omega - \omega_0) = \hat{\mathbf{n}}F(x, y) \tilde{u}(z, \omega - \omega_0) \exp(i\beta_0 z) \quad (3.21)$$

onde  $\tilde{u}(z, \omega - \omega_0)$  é a transformada de Fourier da amplitude complexa do envelope do campo elétrico que se propaga na direção  $z$ ,  $F(x, y)$  é a distribuição do campo nas direções transversais  $x$  e  $y$ ,  $\beta_0$  é a constante de propagação associada à frequência portadora  $\omega_0$  e  $\hat{\mathbf{n}}$  é um vetor unitário na direção de polarização da luz.

Substituindo a equação (3.21) na equação (3.19) e separando o laplaciano nas coordenadas cartesianas transversais  $x, y$  e longitudinal  $z$ , obtemos o seguinte par de equações:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 F}{\partial y^2} + \left[ \varepsilon(\omega) \frac{\omega^2}{c^2} - \bar{\beta}^2 \right] F = 0 \quad (3.22)$$

$$2i\beta_0 \frac{\partial \tilde{u}}{\partial z} + (\bar{\beta}^2 - \beta_0^2) \tilde{u} = 0 \quad (3.23)$$

A equação (3.22) está relacionada com o formato do guia de onda e sua solução determina o valor da constante de separação  $\bar{\beta}$ . Para o caso das fibras ópticas, que são guias de ondas com formato cilíndrico, a função de distribuição do campo,  $F(x, y)$ , para o modo fundamental pode ser aproximada por uma gaussiana[3].

Na obtenção da equação (3.23) leva-se em conta a aproximação do envelope variando lentamente, desta forma desprezamos a derivada espacial de segunda ordem do envelope  $\tilde{u}(z, \omega - \omega_0)$  em comparação com a derivada de primeira ordem. É conveniente



expandir a constante de propagação do modo fundamental  $\beta(\omega)$  em uma série de Taylor em torno da frequência portadora  $\omega_0$ :

$$\beta(\omega) = \beta_0 + (\omega - \omega_0)\beta_1 + \frac{1}{2}(\omega - \omega_0)^2\beta_2 \dots \quad (3.24)$$

onde  $\beta_n = \left[ \frac{d^n \beta}{d\omega^n} \right]_{\omega=\omega_0}$ ,  $\beta_1$  é o inverso da velocidade de grupo do pulso,  $\beta_2$  é o parâmetro

de dispersão responsável pelo aumento da duração do pulso e assim por diante.

Manipulando estas equações e aplicando a transformada de Fourier, obtemos a equação de propagação básica de pulsos ópticos em guias de ondas, como segue:

$$\frac{\partial u}{\partial z} + \beta_1 \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{i}{2} \beta_2 \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + \frac{1}{6} \beta_3 \frac{\partial^3 u}{\partial t^3} + \frac{\alpha}{2} u = i\gamma |u|^2 u \quad (3.25)$$

onde  $\gamma = \frac{n_2 \omega_0}{cA_{eff}}$  é o coeficiente de não linearidade.

Os efeitos da dispersão e da não linearidade na evolução temporal e espectral de pulsos ópticos em fibras são extensivamente estudados usando uma variação da equação (3.25) denominada *Equação Não Linear de Schrödinger* (ENLS), que surge desconsiderando-se os termos de perdas e de dispersão de terceira ordem, dada por:

$$\frac{\partial u}{\partial z} = -\frac{i}{2} \beta_2 \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + i\gamma |u|^2 u \quad (3.26)$$

Esta equação pode ser escrita num referencial que se move com a velocidade de grupo do pulso através da transformação  $T = t - z/v_g = t - z\beta_1$ .

### 3.1.6 Automodulação de Fase

Como já foi dito na introdução deste capítulo, a automodulação de fase (AMF) é um efeito associado à dependência do índice de refração com a intensidade em meios ópticos não lineares. Sob este efeito, um pulso óptico experimenta uma modulação não linear de frequência.

A fim de entendermos com maior clareza a ação da AMF sobre um pulso propagando-se numa fibra, vamos resolver a equação não linear de Schrödinger (ENLS), considerando apenas os efeitos da não linearidade  $\gamma$ .

$$\frac{\partial u}{\partial z} = i\gamma |u|^2 u \quad (3.27)$$

A solução da equação (3.27) é facilmente encontrada como:

$$u(z, T) = u(0, T) \exp[i\phi_{NL}(z, T)] \quad (3.28)$$

onde  $u(0, T)$  é a amplitude do pulso na entrada da fibra e  $\phi_{NL}(z, T)$  é a fase não linear. Esta equação mostra que o perfil do pulso não se altera, mas uma modulação na fase não linear é imposta durante a sua propagação e pode ser quantificada da seguinte forma:

$$\phi_{NL}(z, T) = n_2 k_0 z |u(0, T)|^2 \quad (3.29)$$

Onde  $k_0 = 2\pi/\lambda$  é o número de onda e  $|u(0, T)|^2$  é a intensidade do pulso na entrada da fibra.

Um alargamento espectral é induzido pela automodulação de fase como consequência da dependência temporal da fase não linear  $\phi_{NL}$ . A variação espectral ao longo do pulso, associada com esta modulação de fase, é dada pela expressão:

$$\delta\omega(T) = -\frac{\partial\phi_{NL}}{\partial T} = -n_2 k_0 z \frac{\partial |u(0,T)|^2}{\partial T} \quad (3.30)$$

A varredura de frequências imposta pela AMF aumenta com a distância de propagação, ou seja, novas componentes de frequência são criadas enquanto o pulso se propaga pela fibra.

A figura 3.4 mostra a variação temporal da fase não linear  $\phi_{NL}$  e da varredura de frequências  $\delta\omega$  para o caso de um pulso com perfil secante hiperbólica [8]. Note que, na figura 3.4 (a), temos um gráfico da intensidade ao longo do pulso, no entanto, a fase não linear é diretamente proporcional à intensidade  $|u(0,T)|^2$ , logo, sua variação temporal é idêntica a da intensidade do pulso. A varredura de frequências  $\delta\omega$  gera frequências menores que a frequência central  $\omega_0$  na frente do pulso, enquanto que, na parte de trás do pulso, são geradas frequências maiores do que a frequência central. Na figura 3.4 (c) temos um espectro de frequências característico da automodulação de fase, simétrico em relação à frequência de bombeamento e formando uma estrutura de máximos e mínimos. Pode-se afirmar que, como temos uma mesma varredura de frequências para dois valores de  $T$  distintos, esses dois pontos correspondem, qualitativamente, a duas ondas com mesma frequência mas com fases diferentes, que podem interferir construtiva ou destrutivamente, formando, assim, o espectro observado na AMF.

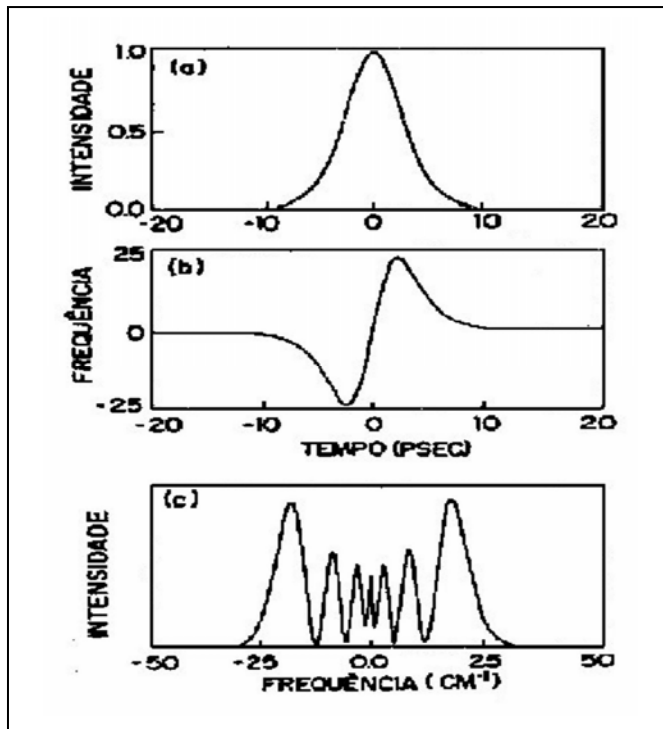


Figura 3.4

- (a) Perfil do pulso ao longo da propagação.
- (b) Varredura de frequências gerada.
- (c) Espectro de frequências característico da AMF.

### 3.1.7 “Self-Steepening”

Um outro efeito que está associado à dependência do índice de refração de um pulso óptico intenso com a intensidade é o “self-steepening”. De maneira geral, o pico do pulso viaja a uma velocidade diferente das demais partes do mesmo; além disso, tal efeito leva a uma assimetria no espectro de frequências criado pela automodulação de fase (cap. 6 da ref. [9]).

Para estudar este efeito precisamos tratar com uma forma modificada da equação não linear de Schrödinger, adequada para pulsos ultracurtos, que inclui efeitos não lineares de ordens mais altas e despreza os efeitos dispersivos:

$$\frac{\partial u}{\partial \xi} + s \frac{\partial}{\partial \tau} (|u|^2 u) = i|u|^2 u \quad (3.31)$$

Onde  $u(\xi, \tau)$  é o envelope normalizado do pulso,  $\xi$  é a posição normalizada na fibra definida como  $\xi = z/L_{\text{NL}}$  e  $s = 2/\omega_0 T_0$  é o parâmetro de self-steepening.  $T_0$  é a largura inicial do pulso e  $L_{\text{NL}}$  é um fator de escala, chamado comprimento não linear, a partir do qual o efeito não linear torna-se importante para a evolução do pulso na fibra.

Podemos escrever o envelope do pulso em termos da amplitude e da fase como

$$u(\xi, \tau) = \sqrt{I} \exp(i\phi) \quad (3.32)$$

Substituído na equação (3.31) e separando as partes real e imaginária, temos:

$$\frac{\partial I}{\partial \xi} + 3sI \frac{\partial I}{\partial \tau} = 0 \quad (3.33)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial \xi} + sI \frac{\partial \phi}{\partial \tau} = I \quad (3.34)$$

A solução geral da equação (3.33) é [3]:

$$I(\xi, \tau) = f(\tau - 3sI\xi) \quad (3.35)$$

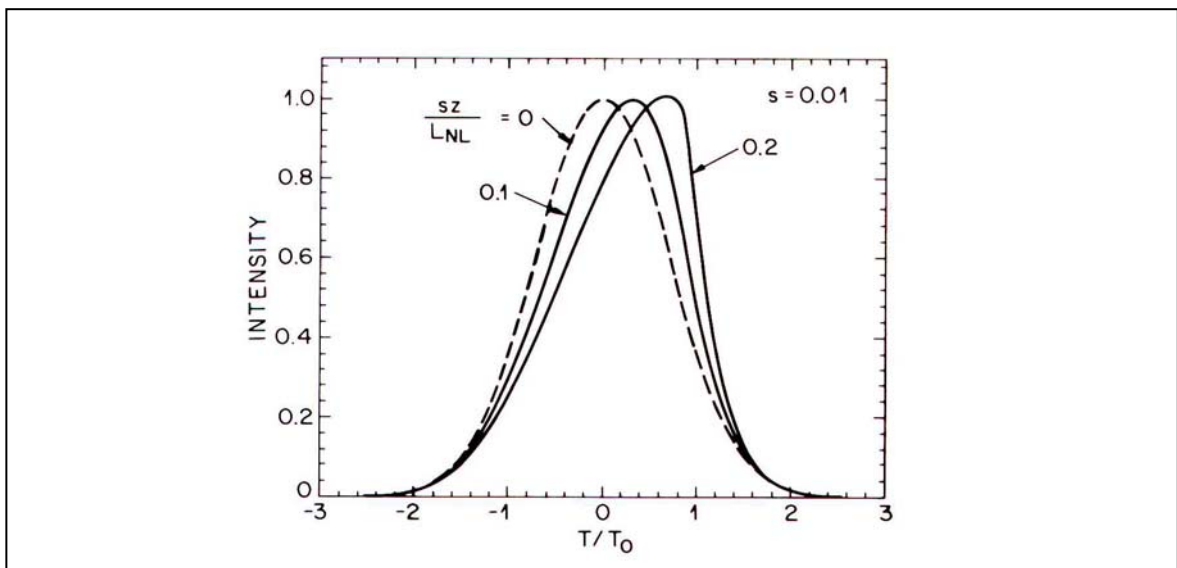
onde a condição inicial  $I(0, \tau) = f(\tau)$  descreve o perfil inicial do pulso. Como exemplo, vamos considerar o caso de um pulso Gaussiano dado, em  $\xi = 0$  por

$$f(\tau) = \exp(-\tau^2) \quad (3.36)$$

Após uma distância  $\xi$  o perfil do pulso pode ser obtido através de

$$I(\xi, \tau) = \exp[-(\tau - 3sI\xi)^2] \quad (3.37)$$

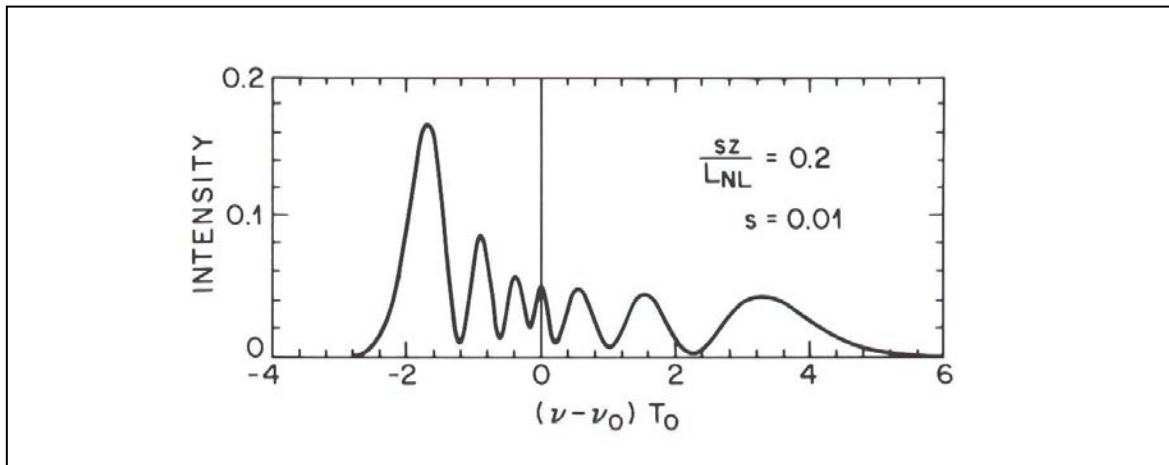
A figura 3.5 mostra o perfil do pulso, calculado em dois diferentes pontos ao longo da propagação. À medida que o pulso se propaga na fibra o pico se torna assimétrico em relação a sua base gerando um “dobramento” que também pode ser explicado pelo fato de que a velocidade de grupo depende da intensidade, de modo que o pico viaja mais lentamente que a base do pulso.



**Figura 3.5** “Self-steepening” de um pulso Gaussiano. Curva tracejada mostra o perfil do pulso de entrada, em  $\xi = 0$ . As demais curvas mostram o perfil em  $\xi = 0,1$  e  $\xi = 0,2$  com  $s = 0,01$ .

Extraída da referência [3]

Resolvendo a equação (3.34) encontramos  $\phi(\xi, \tau)$ . O espectro obtido da transformada de Fourier de  $u(\xi, \tau)$  é mostrado na figura 3.6. A assimetria espectral é claramente observada, além de um maior alargamento junto às frequências deslocadas para o azul.



**Figura 3.6** Espectro de um pulso Gaussiano a uma distância  $\xi = 0.2$   
 Extraída da referência [3]

### 3.2 Método Variacional Aplicado a Meios Não Lineares e Não Conservativos

A análise variacional nos habilita com um formalismo capaz de estabelecer equações fundamentais para descrever qualitativa e quantitativamente o comportamento dinâmico de um sistema específico. Este método tem ganhado um grande impulso em vários ramos científicos que vai desde o estudo de polímeros [10] até o condensado de Bose-Einstein [11]. Além disso, com o advento do laser, a óptica não linear tem se tornado

um campo particularmente interessante, tanto por seu contexto teórico quanto por suas conseqüências tecnológicas, em particular para os sistemas de guias de ondas tais como as fibras ópticas. Também nestes casos, o método variacional tem sido amplamente aplicado para obter soluções aproximadas para os problemas relacionados à propagação de pulsos e feixes em meios onde a equação não linear de Schrödinger (ENLS) pode ser utilizada.

Um exemplo de problema a ser tratado é a propagação não linear na vizinhança de uma absorção de dois fótons. Sabe-se que as não linearidades de terceira ordem devem aumentar consideravelmente quando próximo desta ressonância [12], o que é um fator limitante às aplicações de semicondutores [13] e chaveamento totalmente óptico [14].

Inicialmente, vamos escrever o Lagrangeano do sistema como a soma de dois termos, uma parte conservativa  $L_C$  e uma não conservativa  $L_{NC}$ :

$$L(u, u^*, \xi, \tau, u_\xi, u_\tau, u_\xi^*, u_\tau^*) = L_C + L_{NC} \quad (3.38)$$

onde  $u(\xi, \tau)$  representa a amplitude do campo óptico, que é uma função lentamente variante do tempo  $\tau$  e da distância de propagação  $\xi$ . Nosso problema é encontrar o extremo da função  $u(\xi, \tau)$  que torna a integral do Lagrangeano estacionária, como expresso pelo princípio de Hamilton [15],

$$\delta \left[ \iint L \, d\xi \, d\tau \right] = \delta \left[ \iint (L_C + L_{NC}) \, d\xi \, d\tau \right] = 0 \quad (3.39)$$

As equações de Euler-Lagrange, que descrevem a dinâmica do sistema são dadas por:



$$\frac{\delta L}{\delta u_i} = \frac{\partial}{\partial \xi} \frac{\partial L_C}{\partial \left( \frac{\partial u_i}{\partial \xi} \right)} + \frac{\partial}{\partial \tau} \frac{\partial L_C}{\partial \left( \frac{\partial u_i}{\partial \tau} \right)} - \frac{\partial L_C}{\partial u_i} = Q_i \quad (3.40)$$

com

$$Q_i = \frac{\partial L_{NC}}{\partial u_i} - \frac{\partial}{\partial \xi} \frac{\partial L_{NC}}{\partial \left( \frac{\partial u_i}{\partial \xi} \right)} - \frac{\partial}{\partial \tau} \frac{\partial L_{NC}}{\partial \left( \frac{\partial u_i}{\partial \tau} \right)} \quad (3.41)$$

onde o índice  $i$  varia de 1 a 2 com  $u_1 = u$  e  $u_2 = u^*$ .

As soluções aproximadas das equações de Euler-Lagrange para os sistemas não conservativos tratados aqui podem ser obtidas usando-se o método de Kantorovitch [16], uma generalização do método de Rayleigh-Ritz [17], que expressa a função extremo da integral variacional como

$$u(\xi, \tau) = f [b_1(\xi), b_2(\xi), \dots, b_N(\xi), \tau] \quad (3.42)$$

Onde  $f$  é uma função escolhida baseando-se num conhecimento prévio do comportamento do sistema e os  $b_i$  são  $N$  parâmetros desconhecidos a serem determinados. Nosso problema continua sendo encontrar o extremo da integral:

$$I = \iint L \left\{ \begin{array}{l} \xi, \tau, f [b_1(\xi), b_2(\xi), \dots, b_N(\xi), \tau], \\ f^* [b_1(\xi), b_2(\xi), \dots, b_N(\xi), \tau], u_\xi, u_\tau, u_\xi^*, u_\tau^* \end{array} \right\} d\xi d\tau \quad (3.43)$$

o qual depende das variáveis independentes  $\xi$  e  $\tau$  e das variáveis dependentes  $u(\xi, \tau)$  e  $u^*(\xi, \tau)$ , que por sua vez dependem das variáveis dependentes  $b_i$  através da função  $f$ .

Devido ao prévio conhecimento do comportamento do sistema podemos ter uma idéia da dependência da variável  $\tau$ , e portanto podemos realizar a variação da integral  $I$  assumindo  $\xi$  como a única variável independente,

$$\sum_{i=1}^N \iint \left( \frac{d}{d\xi} \frac{\partial L_C}{\partial f_\xi} - \frac{\partial L_C}{\partial f} + Q_u(f) \right) \frac{\partial f}{\partial b_i} \delta b_i d\xi d\tau = 0 \quad (3.44)$$

O problema pode, agora, ser reescrito em termos da variável  $\xi$  e dos parâmetros  $b_i$ ,

$$\sum_{i=1}^N \iint \left( \frac{d}{d\xi} \frac{\partial L_{KC}}{\partial (b_i)_\xi} - \frac{\partial L_{KC}}{\partial b_i} + Q_K \right) \delta b_i d\xi d\tau = 0 \quad (3.45)$$

Onde o índice K distingue o Lagrangeano após a substituição dos parâmetros  $b_i$ .

As equações de Euler-Lagrange podem finalmente ser obtidas identificando os termos conservativo e não-conservativo:

$$\frac{d}{d\xi} \frac{\partial \langle L_{KC} \rangle}{\partial (b_i)_\xi} - \frac{\partial \langle L_{KC} \rangle}{\partial b_i} = \int Q_K \frac{\partial u}{\partial b_i} d\tau \quad (3.46)$$

Onde definimos

$$\langle L_{KC} \rangle = \int L_{KC} d\tau \quad (3.47)$$

Resolvendo o conjunto de equações (3.46) encontramos uma solução aproximada do extremo que minimiza a integral variacional (3.43).

### 3.3 Propagação de Sólitons na Vizinhança de uma Ressonância de Dois Fótons

A propagação de pulsos e feixes sob a ação da absorção de dois fótons (TPA) tem atraído muita atenção por causa do potencial da TPA como fator limitante em dispositivos de chaveamento totalmente ópticos baseados em altas não linearidades[12, 18]. Os estudos de propagação de pulsos nesta situação indicam o aparecimento de assimetria no espectro de frequências e “self-steepening” do pulso transmitido como conseqüências da dispersão de frequências, do índice de refração não linear  $n_2(\omega)$  e do coeficiente de TPA  $\kappa(\omega)$ [19, 20]. Muitos experimentos, investigando a existência de sólitons espaciais na vizinhança de uma ressonância de dois fótons, em sistemas AlGaAs têm sido propostos [21, 22].

Para descrever apropriadamente a propagação de pulsos na presença de uma TPA tem-se trabalhado com uma equação não linear de Schrödinger estendida (ENLSE), que inclui termos representando os efeitos de “self-steepening” e absorção não linear. Esta é uma típica situação onde um tratamento variacional, adequado à propagação em meios dissipativos e que mostra a existência de ondas solitárias como resultado da superposição de vários efeitos, é muito útil devido à carência de soluções exatas para o problema [23].

Vamos, inicialmente, escrever a equação de onda estendida como

$$i \frac{\partial u}{\partial \xi} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 u}{\partial \tau^2} + |u|^2 u - i\alpha |u|^2 \frac{\partial u}{\partial \tau} = -i\kappa |u|^2 u \quad (3.48)$$

onde  $u$ ,  $\xi$  e  $\tau$  são, respectivamente, as variáveis normalizadas representando a amplitude do campo elétrico, a direção de propagação e a coordenada transversal (espaço ou tempo).

As constantes

$$\alpha \propto \frac{\partial \text{Re}[\chi^{(3)}]}{\partial \omega} \quad \text{e} \quad \kappa \propto \text{Im} \chi^{(3)} \quad (3.49)$$

são o parâmetro de self-steepening e o coeficiente de TPA, ambos normalizados; eles são definidos como

$$\alpha = \frac{s\omega_0}{n_2 k} \quad \text{e} \quad \kappa = \frac{\beta}{2n_2 k} \quad (3.50)$$

com  $s = 2 n_2/c$ , onde  $\omega_0$  e  $k$  são a frequência óptica angular e o vetor de onda no espaço livre, enquanto  $\beta$  e  $n_2$  são os coeficientes de absorção e refração dependentes da intensidade. A parte conservativa do lagrangeano associado a ENLSE é escrita como:

$$L_C = \frac{1}{2} i \left( u \frac{\partial u^*}{\partial \xi} - u^* \frac{\partial u}{\partial \xi} \right) + \frac{1}{2} \left| \frac{\partial u}{\partial \tau} \right|^2 - \frac{1}{2} |u|^4 - \frac{1}{2} i \alpha |u|^2 u \frac{\partial u^*}{\partial \tau} \quad (3.51)$$

e a parte não conservativa é dada por

$$Q = -i \kappa |u|^2 u, \quad (3.52)$$

lembrando que as equações (3.40) e (3.41), quando aplicadas às expressões (3.51) e (3.52) do lagrangeano, levam à equação estendida de Schrödinger (ENLSE).

Para tratar com o efeito de “self-steepening” devemos escolher um “ansatz” apropriado; o mesmo pode ser um pulso com perfil secante hiperbólica:

$$u(\xi, \tau) = \rho \exp[-i\phi(\xi, \tau)] \quad \text{e} \quad \rho(\xi, \tau) = A(\xi) \operatorname{sech}\left(\frac{\tau}{\omega(\xi)}\right) \quad (3.53)$$

com uma variação temporal da fase dada por [24]

$$\frac{\partial \phi}{\partial \tau} = a_0 + a_2 \rho^2 \quad (3.54)$$

onde  $a_0$  e  $a_2$  são constantes.

Substituindo (3.53) e (3.54) nas equações (3.51) e (3.52) do lagrangeano e resolvendo o conjunto de equações (3.46) para cada um dos parâmetros  $A(\xi)$ ,  $\omega(\xi)$  e  $\phi(\xi)$  nós obtemos as seguintes equações de Euler-Lagrange:

$$2 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} - \frac{1}{3\omega^2} - \frac{2}{3} \mu A^2 + a_0^2 - \frac{8}{15} \eta A^4 = 0 \quad (3.55)$$

$$2 \frac{\partial \phi}{\partial \xi} - \frac{1}{3\omega^2} - \frac{4}{3} \mu A^2 + a_0^2 - \frac{8}{5} \eta A^4 = 0 \quad (3.56)$$

$$\frac{\partial}{\partial \xi} (2\omega A^2) = -\frac{8}{3} \kappa \omega A^4 \quad (3.57)$$

com

$$\mu = 1 + a_0(\alpha - 2a_2) \quad \text{e} \quad \eta = a_2(\alpha - a_2) \quad (3.58)$$

Neste ponto o problema ainda não está resolvido, mas já podemos ter uma idéia da evolução do pulso; a equação (3.57) expressa claramente que a taxa em que a energia está sendo dissipada é proporcional a  $A^4$ , como esperado para um processo de absorção de dois fótons.

Resolvendo o conjunto de equações acima nós obtemos como soluções

$$A(\xi) = \left\{ \Gamma(0) + \frac{8}{3}\kappa\xi - \frac{8\eta}{5\mu} \ln \left[ \frac{A^2(\xi)}{\frac{8}{5}\eta A^2(\xi) - \mu} \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (3.59)$$

$$\omega(\xi) = \frac{\omega(0)}{A(\xi)\sqrt{\mu - \frac{8}{5}\eta A^2(\xi)}} \quad (3.60)$$

$$\phi(\xi) = \phi(0) + \frac{a_0^2}{2}\xi - \frac{\mu}{2} \int A^2(\xi) d\xi - \frac{8\eta}{15} \int A^4(\xi) d\xi \quad (3.61)$$

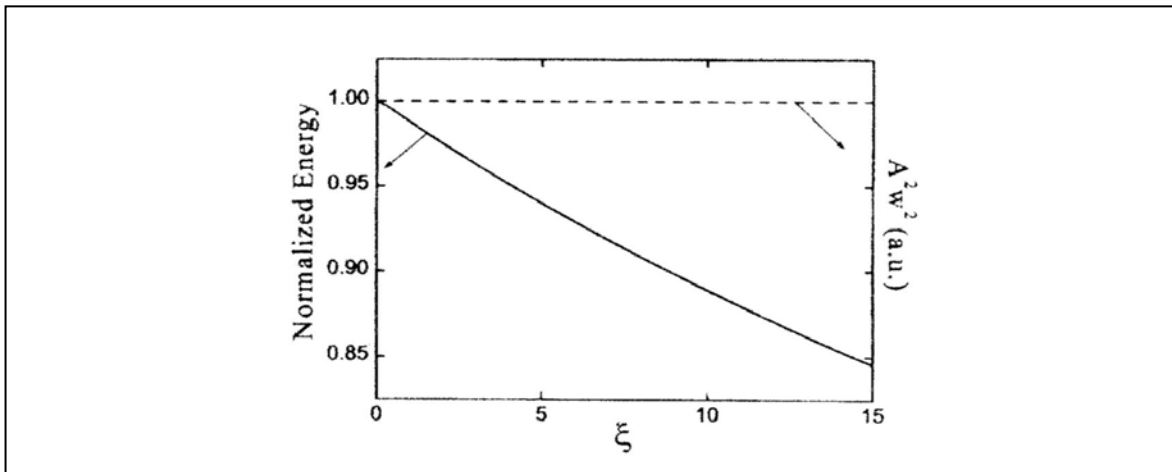
onde  $\Gamma(0)$ ,  $\omega(0)$  e  $\phi(0)$  são constantes relacionadas com  $A(\xi = 0)$ . No caso particular em que  $a_2 = \alpha$  ( $\eta = 0$ ), encontramos uma solução para uma onda viajante, onde o comportamento dos parâmetros dessa onda é facilmente obtido e dado pelas seguintes expressões:

$$A(\xi) = \frac{A(0)}{\sqrt{1 + \frac{8}{3}\kappa A_0^2 \xi}} \quad (3.62)$$

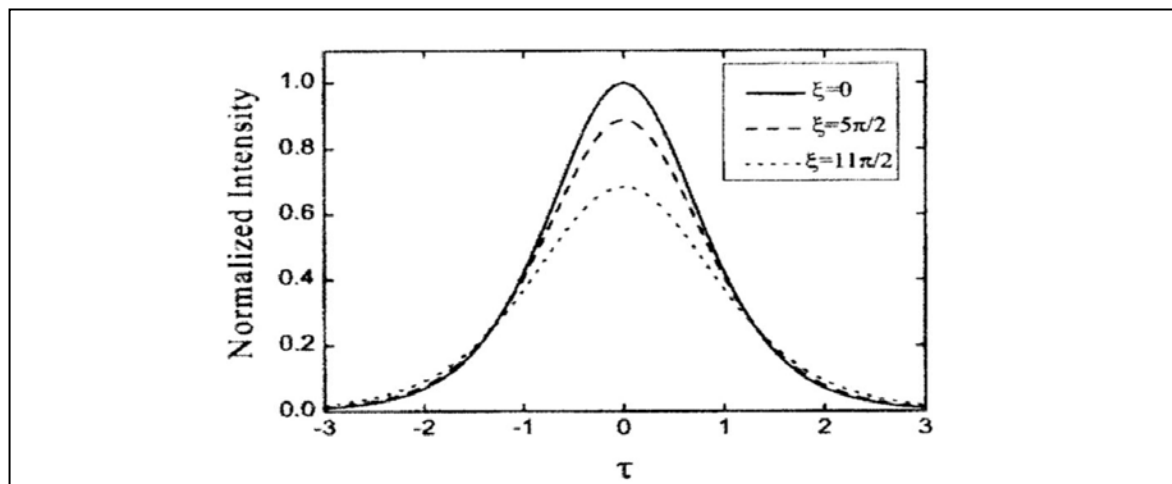
$$\omega(\xi) = \omega(0)\sqrt{1 + \frac{8}{3}\kappa A_0^2 \xi} \quad (3.63)$$

$$\phi(\xi) = \phi(0) - \frac{1}{2}a_0^2\xi + \frac{3\mu}{16\kappa} \ln\left(1 + \frac{8}{3}\kappa A_0^2 \xi\right) \quad (3.64)$$

É possível notar que o produto da energia vezes a largura  $\omega^2 A^2$  é constante, isto é, a amplitude e a largura variam de modo a manter o perfil do pulso inalterado, uma clara assinatura de um sóliton. Na presença da TPA a onda viajante evolui suavemente através do meio, atenuada e alargada pelo processo de absorção não linear.



**Figura 3.7** Energia do pulso e o produto de energia e largura como funções da distância de propagação normalizada. Extraída da referência [26].



**Figura 3.8** Perfis de intensidade do pulso para diferentes valores da distância de propagação normalizada.

Extraída da referência [26]

A figura 3.7 ilustra a evolução da energia do pulso, junto com a quantidade  $\omega^2 A^2$ , quando ele se propaga num meio onde  $\kappa = 0,03$  e  $\alpha = 2$ , que são valores apropriados com as condições reportadas em resultados experimentais [25]. A figura 3.8 mostra o perfil de intensidade do pulso para diferentes distâncias de propagação, ilustrando a remodelagem e o alargamento da onda sóliton [26]. Nós vemos que, escolhendo adequadamente uma varredura inicial do pulso (em  $\xi = 0$ ), através dos parâmetros  $a_0$  e  $a_2$ , pode-se balancear o processo de “self-steepening” forçando os pontos mais lentos, situados na parte menos intensa do pulso, a seguir os pontos mais rápidos situados próximo do pico, onde a intensidade é maior, resultando na formação do sóliton.

### 3.4 Conclusão

Utilizamos uma aproximação variacional, indicada no caso de propagação não linear e não conservativa, para mostrar a existência de uma onda solitária com uma varredura dependente da intensidade em uma situação onde o efeito de “self-steepening” torna-se importante. Nós mostramos que, escolhendo uma varredura de fase adequada, para um pulso com perfil secante hiperbólica, haverá um balanceamento entre os efeitos de automodulação de fase, dispersão da velocidade de grupo e “self-steepening”, resultando numa solução de onda sóliton que evolui suavemente através do meio, sendo atenuada e alargada pelo processo de absorção não linear. Fisicamente, pode ser entendido que uma varredura inicial imposta no pulso através do parâmetro  $a_2$  determina que durante a propagação o pulso pode balancear o parâmetro de “self-steepening” associado ao material.



Na ausência da TPA a energia é conservada e a onda viaja através do meio exibindo o mesmo perfil de secante hiperbólica. O efeito da TPA é remodelar e alargar essa onda solitária [26].

### 3.5 Referências

- [1] N. Bloembergen, *Nonlinear Optics*, Benjamin, Massachussets, 1977.
- [2] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, Jonh Wiley & Sons Inc., New York, 1984.
- [3] G. P. Agrawal, *Nonlinear Fiber Optics*, Academic Press Inc., San Diego, 1989.
- [4] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Academic Press Inc., San Diego, 1992.
- [5] W. Kaiser e C. Garrett, *Phys. Ver. Letters*, 7, 229, (1961)
- [6] J. D. Jackson, *Classical Eletrodynamics*, 3<sup>th</sup> ed., Jonh Wiley & Sons Inc., New York, 1999.
- [7] A. Yariv, *Optical Electronics*, 4<sup>th</sup> ed., Saunders Colleg Publishing, New York, 1991.
- [8] D. Grischkowsky and A. C. Balant, *Appl. Phys. Lett.* **41**, 1 (1982).
- [9] R. Alfano, *The Supercontinuum Laser Source*, Springer-Verlag, New York, 1989.
- [10] B. Jonsson, S. Peterson, B. Soderberg, *Phys. Ver. Letters* **71**, 376 (1993)
- [11] V. Pérez-Garcia, H. Michinel, J. Cirac, M. Lewenstein, P. Zoller, *Phys. Ver. Letters* **77**, 5320 (1996)
- [12] A. Villeneuve, C.C. Young, P. Wingley, G. Stegeman, J. Aitchison, C. Ironside, *Appl. Phys. Letters* **62**, 147 (1992)
- [13] M. Sheik-Mahae, D. J. Hagan e E. Van Stryland, *Phys. Rev. Letters* **65**, 96 (1990)
- [14] J. S. Aitchison, M. K. Oliver, E. Kapon, E. Colas e P. Smith, *Appl. Phys. Letters* **56**, 1305 (1990)
- [15] C. Fox, *An Introduction to the Calculus of Variations*, Dover, New York, 1987
- [16] L. V. Kantorovich e G. P. Akilov, *Functional Analysis in Normed Spaces*, Pergamon Press, New York, 1964

- [17] L. B. Rall, *Nonlinear Functional Analysis and Applications*, Academic Press, New York, 1971
- [18] M. Takatsuji, *Phys. Rev. A* **4**, 808 (1971)
- [19] C.C. Young, A. Villeneuve, G. Stegeman, *Appl. Phys. Letters* **63**, 1304 (1993)
- [20] A S. Rodrigues, M. Santagiustina, E. Wright, *Phys. Rev. A* **52**, 3231 (1995)
- [21] J. Aitchison, K. Al-Hemyari, C. Ironside, R. Grant, W. Sibbet, *Electr. Letters* **28**, 1879 (1992)
- [22] J. Kang, G. Stegeman, J. Aitchison, N. Akhmediev, *Phys. Rev. Letters* **76**, 3699 (1996)
- [23] S. Cháves Cerda, S. Cavalcanti, J. Hickmann, *Eur. Phys. J. D* **1**, 313 (1998)
- [24] J. R. de Oliveira, M. A. Moura, J. M. Hickmann e A. S. Gomes, *J. Opt. Soc. Am. B* **9**, 2025 (1992)
- [25] J. Aitchison, Y. Siberberg, A. Weiner, D. Leaird, M. Oliver, J. Jackel, E. Vogel, P. Smith, *J. Opt. Soc. Am. B* **8**, 1290 (1991)
- [26] J. M. Oliveira, S. Cavalcanti, S. Cerda e J. Hickmann, *Phys. Letters A* **247**, 294 (1998)

## CAPÍTULO 4

### CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Apresentamos neste trabalho os resultados obtidos no estudo do processo de conversão ascendente de frequências em amostras vítreas dopadas com íons de terras raras. Em particular, investigamos a conversão ascendente em baixas temperaturas, numa amostra de vidro calcogeneto dopada com íons de érbio ( $\text{Er}^{3+}$ ). O espectro de emissão a temperatura ambiente é característico do  $\text{Er}^{3+}$  [1], com linhas bem distintas em 530 nm, 555 nm e 670 nm, provenientes da transição entre os níveis  ${}^2\text{H}_{11/2}$ ,  ${}^4\text{S}_{3/2}$  e  ${}^4\text{F}_{9/2}$  para o estado fundamental  ${}^4\text{I}_{15/2}$ , respectivamente. Ao baixarmos a temperatura da amostra verificamos que houve um aumento significativo na intensidade de fluorescência emitida pelo nível  ${}^4\text{S}_{3/2}$ , em relação à emissão do nível  ${}^4\text{F}_{9/2}$ . Isto se deve ao fato de que, com a diminuição da temperatura, os decaimentos não radiativos do nível  ${}^4\text{S}_{3/2}$  para  ${}^4\text{F}_{9/2}$ , que aumentam a emissão de fluorescência no vermelho, são drasticamente reduzidos. A fluorescência do nível  ${}^2\text{H}_{11/2}$  cessa à temperatura de 210 K; uma vez que esse nível é termicamente acoplado ao nível  ${}^4\text{S}_{3/2}$  [2], por estarem muito próximos, isso indica que a principal população do nível  ${}^2\text{H}_{11/2}$  se deve a uma distribuição térmica de Boltzmann através do nível  ${}^4\text{S}_{3/2}$ . Uma simulação numérica mostrou que o mecanismo responsável pela conversão ascendente de frequência em nossa amostra é a absorção sequencial de três

fótons da fonte de bombeamento, seguida de relaxações não radiativas entre os níveis excitados do érbio. Além disso, encontramos para a energia média de fônons do sistema algo em torno de  $370 \text{ cm}^{-1}$ .

Apresentamos, também, os resultados obtidos no estudo da propagação de pulsos ópticos em meios não lineares. Utilizamos o método de análise variacional para prever o comportamento de um pulso se propagando próximo à ressonância de dois fótons. Verificamos que, se escolhermos apropriadamente o perfil e a varredura de fase imposta ao pulso poderemos balancear os efeitos de dispersão e de “self-steepening” e o pulso se propagará como um sóliton, evoluindo suavemente através do meio, sendo, no entanto, atenuado e alargado pelo processo de absorção não linear [3-5].

Como perspectiva de futuros trabalhos, vemos a possibilidade de implementar a caracterização da conversão ascendente de frequências, a baixas temperaturas, em amostras de calcogeneto dopadas com érbio e bombeadas em  $1,06 \mu\text{m}$ , bem como a utilização de amostras com concentrações mais altas de dopante, onde esperamos ver uma maior eficiência de CAF no visível, principalmente em torno do vermelho, além de estimarmos a participação do mecanismo de transferência de energia no processo. A propagação de pulsos junto à ressonância de dois fótons pode ainda ser investigada se utilizarmos um outro “ansatz” que permita a visualização do efeito de “self-steepening” sobre o pulso propagante; o mesmo pode ser uma solução do tipo gaussiana onde os parâmetros que devem ser minimizados pelo Princípio de Hamilton podem continuar sendo a fase, a largura e a amplitude do pulso.

## 4.1 Referências

- [1] H. T. Amorim, *Conversão Ascendente de Freqüências em Amostras Vítreas Dopadas com Praseodímio e Érbio*, Tese de Mestrado, UFAL, (1998)
- [2] P. V. dos Santos, *Termometria Óptica por Conversão Ascendente de Freqüência em Vidros Dopados com Íons Terras Raras*, Tese de Mestrado, UFAL, 1999
- [3] J. M. de Oliveira, S. Cavalcanti, S. Cerda e J. Hickmann, *Phys. Letters A*, **247**, 294 (1998)
- [4] J. M. de Oliveira, Solange B. Cavalcanti e J. Miguel Hickmann, *Nonlinear Guided Waves & Their Applications '98*, Victoria-Canada, **NWE3-1 (68)**
- [5] J. M. de Oliveira, Solange B. Cavalcanti e J. Miguel Hickmann, *Nonlinear Optics '98*, Kawai-Hawai, **MC31 (116)**