

## 2

# Introdução à óptica não-linear e geração de segundo harmônico

### 2.1.

#### Introdução

O desenvolvimento de chaves ópticas, conversores de frequência, moduladores eletro-ópticos etc, é essencial para o processamento rápido de sinais ópticos e resposta eletro-óptica de alta velocidade. A fabricação de tais dispositivos requer materiais com não-linearidade de segunda ordem como os cristais de Potássio Titanil Fosfato (*Potassium Titanyl Phosphate* - KTP), que apresentam alguns inconvenientes tais como apreciável custo de produção, perdas na interconexão com fibras ópticas devido a diferenças de índice de refração e expansão térmica, e dificuldades de corte e de polimento.

A óptica não-linear trata de efeitos que ocorrem quando propriedades ópticas de um material dependem da intensidade ou outro efeito da luz propagando neste material. Depois da demonstração do primeiro laser em 1960, Peter Franken e colaboradores iniciaram seus trabalhos em óptica não-linear com a observação do segundo harmônico gerado em um cristal de quartzo (Franken, et al., 1961). Efeitos não-lineares só são observados a altas intensidades de luz ou longas distâncias de propagação, portanto, só foram observados depois do desenvolvimento do laser. Com o desenvolvimento de lasers semicondutores (diodo laser) de última geração, foi possível instalar-se redes de transmissão de dados por fibras ópticas de alta capacidade e longas distâncias. Componentes ópticos destas redes estão em crescente demanda. Para aumentar a eficiência destes componentes, reduzir os custos e permitir a integração aos sistemas atuais tem-se incentivado a pesquisa de novos materiais, por exemplo, a sílica fundida. Algumas vantagens da sílica fundida com relação a outros materiais cristalinos, como o niobato de lítio,  $\text{LiNbO}_3$ , são: o baixo custo, o baixo coeficiente de expansão térmica, a diminuição de perdas por reflexão devido ao ótimo casamento

do índice de refração com as fibras de telecomunicações, e a baixa constante dielétrica (Abe et al., 1996).

Geralmente, os materiais centro-simétricos (isotrópicos) não apresentam efeitos não-lineares de segunda ordem. Portanto, a sílica fundida, por ser um meio isotrópico, não exhibe efeitos não-lineares de segunda ordem como o efeito eletro-óptico, que é a base para a fabricação de chaves e moduladores ópticos. Em 1986, Österberg e Margulis (1986), observaram a geração eficiente de segundo harmônico injetando radiação de um laser Nd:YAG centrado em 1,06  $\mu\text{m}$  em fibras ópticas de sílica dopadas com germânio e fósforo. A partir desta demonstração, diversas investigações foram realizadas e começou-se a considerar a possibilidade da utilização de efeitos ópticos não-lineares de segunda ordem em sílica. Em 1991, observou-se em sílica volumétrica uma grande não-linearidade de segunda ordem induzida por polarização (*poling*) eletrotérmica (Myers, et al., 1991). Um campo elétrico intenso de  $\sim 10^8$  V/m foi aplicado na sílica a uma temperatura de aproximadamente 300°C e o valor da susceptibilidade óptica não-linear de segunda ordem induzida foi aproximadamente 1 pm/V. Com o descobrimento deste efeito, dispositivos tais como moduladores de fase de alta frequência a fibra (Long et al., 1996) foram demonstrados.

Neste capítulo, faz-se uma introdução à óptica não-linear e à geração de segundo harmônico. Na seção 2.2, introduz-se elementos da teoria da óptica linear e não-linear. Na seção 2.3, são tratados alguns efeitos não-lineares: a teoria da geração do segundo harmônico e o efeito eletro-óptico.

## **2.2. Introdução à óptica linear e não-linear**

A luz é uma onda eletromagnética formada por um campo elétrico  $\mathbf{E}$  e um campo magnético  $\mathbf{H}$ , ambos variando rapidamente no tempo. Os campos estão relacionados entre si através das equações de Maxwell da teoria eletromagnética, o que significa que uma onda óptica pode ser caracterizada definindo-se apenas seu campo elétrico.

A equação de onda deduzida das equações de Maxwell, que descreve a propagação do vetor de onda de um campo elétrico em um meio dielétrico sem magnetização macroscópica (meio sem dipólos magnéticos microscópicos),

eletricamente neutro e não condutor (não existem cargas livres ou densidade de corrente), é escrita no Sistema Internacional de Unidades (SI) como:

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} = -\frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} \quad (1)$$

onde  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$  é o campo elétrico,  $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$  é a polarização induzida,  $c = 2,99792458 \times 10^8$  m/s é a velocidade da luz no vácuo.

Para que a descrição esteja completa, é necessário conhecer a relação entre a polarização induzida  $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$  e o campo elétrico  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ . Quando um campo elétrico é aplicado a um meio dielétrico, uma separação de cargas superficiais é induzida, resultando em uma coleção de momentos de dipólo induzidos  $\boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}, t)$ , os quais, dependendo do campo aplicado, podem oscilar muito rapidamente. A polarização elétrica induzida é definida como a média de momento de dipólo por unidade de volume, e é igual a:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = N \langle \boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}, t) \rangle \quad (2)$$

onde  $N$  é o número de dipólos microscópicos por unidade de volume, e  $\langle \boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}, t) \rangle$  é a média sobre todos os dipólos no meio. Esta polarização pode ser expressa como a soma de um termo linear  $\mathbf{P}_L(\mathbf{r}, t)$  e um termo não-linear  $\mathbf{P}_{NL}(\mathbf{r}, t)$ :

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{P}_L(\mathbf{r}, t) + \mathbf{P}_{NL}(\mathbf{r}, t) \quad (3)$$

onde o subscrito  $L$  significa linear e o subscrito  $NL$  significa não-linear.

A relação entre  $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$  e  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$  pode ser aproximada como uma relação linear para baixas intensidades de fonte de luz. A resposta espacial local (Butcher e Cotter, 1990) da polarização elétrica para baixas intensidades de fonte de luz e na região de comprimento de onda entre  $0,4 \mu\text{m}$  e  $1,7 \mu\text{m}$ , ou seja, longe de frequências de ressonância do vidro, pode ser escrita como (SI):

$$\mathbf{P}_L(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_0 \boldsymbol{\chi}^{(1)} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \quad (4)$$

onde  $\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Nm}^2$  é a permissividade elétrica do espaço livre, e  $\boldsymbol{\chi}^{(1)}$  é o tensor susceptibilidade elétrica linear (ou resposta dielétrica linear). Em geral, a relação entre  $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$  e  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$  é uma entidade tensorial e pode ser escrita como:

$$P_{L,i} = \varepsilon_0 \sum_j \chi_{ij}^{(1)} E_j \quad (5)$$

onde o subscrito  $i$  significa a  $i$ -ésima coordenada cartesiana ( $i = x, y, z$ ), e a soma é realizada sobre  $j$  ( $j = X, Y, Z$ ), portanto o tensor  $\boldsymbol{\chi}^{(1)}$  tem 9 componentes. Em um meio isotrópico, há somente uma componente independente não zero, e a susceptibilidade elétrica ou resposta dielétrica é escrita como uma quantidade escalar  $\chi^{(1)}$ . A polarização linear é responsável por fenômenos ópticos tais como a refração e absorção da luz.

Para gerar efeitos não-lineares, necessita-se de luz de alta intensidade, como radiação de lasers. Quando a intensidade da luz é muito alta, passa a ser necessário levar-se em conta a polarização não-linear. A polarização não-linear pode ser expandida em séries de potências do campo aplicado (Boyd, 1992; Shen, 1984; Butcher e Cotter, 1990).

$$\mathbf{P}_{NL,i}(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_0 (\chi_{ijk}^{(2)} : \mathbf{E}_j(\mathbf{r}, t) \mathbf{E}_k(\mathbf{r}, t) + \chi_{ijkl}^{(3)} \mathbf{M}_j(\mathbf{r}, t) \mathbf{E}_k(\mathbf{r}, t) \mathbf{E}_l(\mathbf{r}, t) + \dots) \quad (6)$$

O primeiro termo da eq. (6) é responsável pelos efeitos ópticos não-lineares de segunda ordem, tais como a geração do segundo harmônico (*SHG*) (seção 2.3.1), a geração de soma de frequências, a geração de diferença de frequências e o efeito eletro-óptico linear (*LEO*) ou Efeito Pockels, (seção 2.3.2.1). O  $\chi^{(2)}$  está presente nos materiais não centro-simétricos. O segundo termo é responsável pelos efeitos ópticos não-lineares de terceira ordem que incluem a geração do terceiro harmônico, a mistura de frequências, o espalhamento Raman e Brillouin,

a auto-modulação de fase, a modulação de fase cruzada e o efeito eletro-óptico quadrático (*QEO*) ou Efeito Kerr (seção 2.3.2.2). O termo  $\chi^{(3)}$  existe em meios com ou sem simetria de inversão.

Processos não-lineares de ordem mais alta do que a terceira são menos eficientes, exceção feita aos casos em que uma ressonância do material é explorada, quando efeitos de alta ordem podem tornar-se evidentes.

O campo elétrico  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$  na eq. (6), é o campo total aplicado, o qual pode ser uma superposição de muitos campos de diferentes frequências. O  $\chi^{(s)}$  é a resposta dielétrica ou susceptibilidade elétrica de s-ésima ordem, e é um tensor de ordem  $s + 1$  ( $s$  é um inteiro positivo).

Substituindo as eq. (3) e eq. (4) na eq. (1), a equação de onda pode ser expressa da seguinte forma:

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \frac{\boldsymbol{\varepsilon}}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} = -\frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}_{NL}(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} \quad (7)$$

onde  $\boldsymbol{\varepsilon}$  é o tensor dielétrico linear:

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_0 (\delta_{ij} + \chi_{ij}^{(1)}) \quad (8)$$

e

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1(i = j) \\ 0(i \neq j) \end{cases} \quad (9)$$

Para a maioria das situações em óptica não-linear, o campo elétrico total pode ser considerado como uma superposição de ondas quase-monocromáticas. Este campo total pode ser expresso como:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \mathbf{E}'_{\mu}(\mathbf{r}, t) e^{i(\mathbf{k}_{\mu} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mu} t)} + c.c \quad (10)$$

onde  $\mathbf{k}_\mu$  é o vetor de propagação,  $\omega_\mu$  é a frequência angular, e  $\mathbf{E}'_\mu(\mathbf{r}, t)$  representa o vetor amplitude de cada campo elétrico presente na soma. O vetor amplitude do campo elétrico geralmente é complexo, pode ter uma dependência espaço-temporal e varia lentamente quando comparado com a variação do espaço e tempo da onda oscilante. A soma é sobre  $\mu$ , sendo  $\mu$  o número inteiro de ondas de frequência  $\omega_\mu$  e de vetores de onda  $\mathbf{k}_\mu$ . Quando a polarização não-linear representa uma pequena perturbação da polarização total, é possível escrever:

$$\mathbf{P}_{NL}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \mathbf{P}'_{NL,\mu}(\mathbf{r}, t) e^{-i\omega_{\mu} t} + c.c \quad (11)$$

onde  $\mathbf{P}'_{NL,\mu}$  é a amplitude complexa de cada vetor polarização, que varia de forma lenta no tempo comparada à parte da onda que oscila rapidamente.

Considerando a aproximação de variação lenta do envelope da amplitude do campo elétrico (*Slowly-Varying Envelope Approximation - SVEA*), a eq. (7), pode ser expressa como (Boyd, 1992):

$$\nabla^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \frac{\epsilon}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} = - \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}_{NL}(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} \quad (12)$$

Pela linearidade da equação de onda, cada componente da frequência (componente de Fourier) do campo total também satisfaz a eq. (12), com a componente correspondente da frequência da polarização não-linear no lado direito da eq. (12).

A equação de onda pode também ser representada no espaço de frequências como:

$$\nabla^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) + \frac{n_{\omega}^2 \omega^2}{\epsilon_0 c^2} \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = - \frac{\omega^2}{\epsilon_0 c^2} \mathbf{P}_{NL}(\mathbf{r}, \omega) \quad (13)$$

onde  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$  é a transformada de Fourier de  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ . É conveniente expressar-se a polarização não-linear em função da frequência para poder fazer uso das relações de simetria do tensor susceptibilidade e simplificar termos. (Boyd, 1992; Shen, 1984; Butcher e Cotter, 1990).

Quando o campo elétrico total é expandido em termos de suas componentes de Fourier, a polarização não-linear consistirá de vários termos oscilando em várias combinações de frequências. Por exemplo, se o campo total consiste de duas ondas oscilando nas frequências  $\omega_1$  e  $\omega_2$ , a polarização não-linear de segunda ordem terá componentes que oscilam nas frequências  $2\omega_1, 2\omega_2, \omega_1 + \omega_2, \omega_1 - \omega_2$ , e termos *dc* em frequência zero. Da mesma forma, quando há três campos oscilando nas frequências  $\omega_1, \omega_2$  e  $\omega_3$ , a polarização não-linear de terceira ordem oscilará em  $3\omega_1, 3\omega_2, 3\omega_3, \omega_1 + \omega_2 + \omega_3, \omega_1 + \omega_2 - \omega_3$ , etc.

É comum expressar-se as componentes de Fourier da polarização não-linear em termos do fator de degenerescência  $D$ , o qual é igual ao número de permutações diferentes das frequências dos campos aplicados (Boyd, 1992; Shen, 1984; Butcher e Cotter, 1990). Por exemplo, considere-se uma polarização não-linear de segunda ordem oscilando em  $\omega_3$  devido à presença de campos oscilando nas frequências  $\omega_1$  e  $\omega_2$ , com  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ . A  $i$ -ésima componente cartesiana da amplitude da polarização complexa pode ser escrita como:

$$P_i^{(2)}(\omega_3) = \frac{1}{2} \varepsilon_0 D^{(2)} \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) \quad (14)$$

onde  $D^{(2)} = 2$  para campos distinguíveis e  $D^{(2)} = 1$  para campos não distinguíveis, e  $\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2)$  é a susceptibilidade de segunda ordem (ou a transformada de Fourier complexa de segunda ordem da resposta dielétrica).

A eq. (14) permite a possibilidade de que as frequências  $\omega_1$  e  $\omega_2$  sejam iguais, ou iguais em magnitude e opostas em sinal. O fator de degenerescência determina se os campos são ou não fisicamente distinguíveis. Por exemplo, dois campos com mesma frequência serão fisicamente distinguíveis caso se propaguem em direções diferentes. Também a parte negativa da frequência do campo real é considerada distinguível da parte positiva da frequência, ou seja, os campos têm

diferentes frequências. Para frequências negativas, é importante notar que  $\mathbf{E}_{-\omega} = \mathbf{E}_{\omega}^*$ , porque o campo que varia rapidamente é uma quantidade matemática real. Assim, se  $\omega_1 = \omega$  e  $\omega_2 = -\omega$ , a polarização de segunda ordem da eq. (14) pode ser expressa como:

$$P_i^{(2)}(0) = \varepsilon \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)}(0; \omega, -\omega) E_j(\omega) E_k^*(\omega) \quad (15)$$

Esta polarização dá origem ao fenômeno conhecido como retificação óptica, onde uma intensa onda óptica cria uma polarização dc em um meio não-linear. Esta notação é facilmente levada para ordens mais elevadas, por exemplo, quando três frequências,  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  e  $\omega_3$  estão presentes, a polarização de terceira ordem em  $\omega_4 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$  é:

$$P_i^{(3)}(\omega_4) = \frac{1}{2} \varepsilon_0 D^{(3)} \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) E_l(\omega_3) \quad (16)$$

onde o fator de degenerescência  $D$  neste caso é:  $D^{(3)} = 1$  quando todos os campos são não-distinguíveis,  $D^{(3)} = 3$  quando dois campos são não-distinguíveis,  $D^{(3)} = 6$  quando todos os campos são distinguíveis.

Conforme foi dito acima, relações de simetria do tensor susceptibilidade facilitam a simplificação de termos. A primeira simetria a considerar na eq. (14) e na eq. (16) é devida à invariância da susceptibilidade não-linear quando a ordem do produto das amplitudes do campo é trocada. Assim, a troca na ordem do produto  $E_j(\omega_1) E_k(\omega_2)$  pelo produto  $E_k(\omega_2) E_j(\omega_1)$  não afeta nem o valor nem o sinal da  $i$ -ésima componente da polarização não-linear. A susceptibilidade não-linear reflete esta simetria. Nesta troca, ambas frequências e ambos subscritos das coordenadas cartesianas são trocados simultaneamente. Assim, esta propriedade da susceptibilidade não-linear, conhecida como *simetria de permutação intrínseca*, simetria pela qual a polarização não-linear pode ser escrita



compactamente em termos do fator de degenerescência, pode ser expressa no caso da susceptibilidade não-linear da terceira ordem como:

$$\chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = \chi_{ikjl}^{(3)}(-\omega_4; \omega_2, \omega_1, \omega_3) = \chi_{ilkj}^{(3)}(-\omega_4; \omega_3, \omega_2, \omega_1) = \text{etc} \quad (17)$$

ou seja, se qualquer dos subscritos  $\{jkl\}$  são permutados, a susceptibilidade não mudará sempre que o correspondente conjunto de subscritos  $\{1,2,3\}$  também for permutado. Isso é válido mesmo que qualquer das freqüências seja negativa. Porém, não é válido para o par de subscritos  $(i,4)$ . A mesma relação é válida para a segunda ordem da susceptibilidade não-linear e pode ser generalizada para qualquer ordem.

A *simetria de Kleinman* é a simetria considerada quando a dispersão das susceptibilidades é desprezível sobre a faixa de freqüências de interesse. Assim, além de estar longe da ressonância do material, esta simetria requer a não existência de ressonância entre as freqüências consideradas. As freqüências são indistinguíveis, portanto, a susceptibilidade não-linear é independente da freqüência. Os índices podem ser permutados sem permutar as freqüências e a susceptibilidade não varia a ordem das coordenadas cartesianas. Em particular, o tensor para a geração do segundo harmônico é independente da freqüência e seus elementos satisfazem as seguintes relações:

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{ikj}^{(2)} = \chi_{jik}^{(2)} = \chi_{jki}^{(2)} = \chi_{kij}^{(2)} = \chi_{kji}^{(2)} \quad (18)$$

A susceptibilidade não-linear reflete, também, a simetria estrutural do material. Isso é importante porque reduz, em muitos casos, o número de componentes independentes e diferentes de zero do tensor que são necessários para descrever o sistema. Uma consequência disto é que, para todos os materiais que têm um centro de simetria de inversão, todos os elementos de todos os tensores susceptibilidade de ordem par são identicamente iguais a zero. Por esta razão, os processos não-lineares de ordem par nestes materiais não são possíveis.

Existe outra notação usada na segunda ordem da óptica não-linear quando a simetria de Kleinman é válida (Butcher e Cotter, 1990). Frequentemente, a susceptibilidade elétrica é representada pelo tensor  $\mathbf{d}$ :

$$d_{ijk} = \frac{1}{2} \chi_{ijk}^{(2)} \quad (19)$$

A simetria da permutação intrínseca é usada para contrair os dois últimos subscritos e escrever  $d_{il}$  no lugar de  $d_{ijk}$ , onde a relação entre  $l$  e  $jk$  está explicada na Tabela 1.

Tabela 1 - A simetria da permutação intrínseca é usada para contrair os dois últimos subscritos e escrever  $d_{il}$  no lugar de  $d_{ijk}$ .

l	1	2	3	4	5	6
jk	xx	yy	zz	zy = yz	zx = xz	xy = yx

Esta notação possibilita a expressão do  $\mathbf{d}$  como uma matriz de  $3 \times 6$  ao invés de uma matriz  $3 \times 3 \times 3$ .

Como mencionamos no início desta seção desta tese (2.2. Introdução à óptica linear e não-linear), na ausência de luz de alta intensidade, o termo não-linear da polarização é igual a zero,  $\mathbf{P}_{NL}(\mathbf{r}, \omega) = 0$  (regime linear), e a eq. (12) se transforma em uma equação diferencial homogênea. Se o meio é isotrópico, as soluções mais simples que se podem considerar são ondas planas de campo elétrico. Neste meio, a susceptibilidade elétrica é uma quantidade escalar que, em geral, é uma função complexa da frequência:

$$\chi_{\omega}^{(1)} = \chi_{\omega R}^{(1)} + \chi_{\omega I}^{(1)} \quad (20)$$

onde  $\chi_{\omega}^{(1)}$  é a transformada de Fourier de  $\chi_t^{(1)}$ ,  $\chi_{\omega R}^{(1)}$  é a parte real da susceptibilidade elétrica e  $\chi_{\omega I}^{(1)}$  é a parte imaginária. A parte real está relacionada com o índice de refração através da seguinte equação:

$$n_{\omega}^2 = \chi_{\omega R}^{(1)} + 1 \quad (21)$$

e a parte imaginária está relacionada com o coeficiente de absorção,  $\alpha_{\omega}$ , através da expressão:

$$\alpha_{\omega} = \frac{\omega \chi_{\omega I}^{(1)}}{n_{\omega} c} \quad (22)$$

A permissividade dielétrica  $\epsilon_{\omega}$  é também complexa e tem a seguinte forma:

$$\epsilon_{\omega} = \epsilon_0 \left( n_{\omega} + i \frac{\alpha_{\omega}}{4\pi} \right)^2 \quad (23)$$

A solução de onda plana para a equação de onda homogênea em termos do tempo tem a seguinte forma:

$$\mathbf{E}(z, t) = \mathbf{e} E_0 e^{-\frac{\alpha z}{2}} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{z} - \omega t)} + \text{c.c} \quad (24)$$

onde  $E_0$  é a amplitude da onda em  $z = 0$ , e  $\mathbf{k}$  é o vetor de onda o qual obedece a seguinte relação de dispersão:

$$k(\omega) = \frac{n_{\omega} \omega}{c} \quad (25)$$

Em um meio isotrópico, o campo elétrico é perpendicular ao vetor de onda, e a velocidade de fase da onda é independente da direção de propagação. A velocidade de fase com que a onda se propaga é:

$$v_f = \frac{c}{n_\omega} \quad (26)$$

Como os detectores não conseguem responder à variação rápida da frequência óptica, a grandeza medida experimentalmente é a média no tempo do fluxo do campo, sendo a média sobre vários ciclos ópticos. A quantidade de interesse é a intensidade óptica, que esta relacionada à amplitude do campo por:

$$I(z, t) = \frac{1}{2} \epsilon_o n_\omega c |E(z, t)|^2 \quad (27)$$

Em um feixe de laser cw de seção transversal finita, a potência óptica está relacionada com a intensidade pela eq. (28):

$$P_{ot} = \int_A I dA \quad (28)$$

onde a integral é sobre a área do feixe. Para um feixe Gaussiano TEM<sub>00</sub>, a relação no raio menor do feixe é:

$$P_{ot} = \left( \frac{\pi w_o^2}{2} \right) I_o \quad (29)$$

onde  $I_o$  é a amplitude máxima do feixe Gaussiano e  $w_o$  é o raio mínimo do feixe.

Em um meio anisotrópico, geralmente, o vetor campo elétrico não é perpendicular ao vetor de onda (direção de propagação), mas o vetor deslocamento,  $\mathbf{D}$ , definido como

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \epsilon_o \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) \quad (30)$$

é ortogonal ao vetor de propagação  $\mathbf{k}$ .

Pode se mostrar que a constante dielétrica linear é um tensor simétrico,  $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$  (Born e Wolf, 1975). Pelas leis da álgebra linear, pode ser encontrado um sistema coordenado ortogonal no qual este tensor seja diagonal,  $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ii}\delta_{ij}$ . Os eixos deste sistema são chamados de eixos principais, e os correspondentes elementos da diagonal do tensor dielétrico são chamados de constantes dielétricas principais do meio e são designadas como:  $\varepsilon_{XX}$ ,  $\varepsilon_{YY}$  e  $\varepsilon_{ZZ}$ . Similarmente, os índices de refração principais são:

$$n_{ii} = \sqrt{\frac{\varepsilon_{ii}}{\varepsilon_0}} \quad (31)$$

A velocidade de fase para uma onda polarizada ao longo do  $i$ -ésimo eixo principal é

$$v_{fi} = \frac{c}{n_{ii}} \quad (32)$$

Se os elementos do tensor dielétrico são complexos, os índices de refração principais estão relacionados à parte real da eq. (31). A parte imaginária está relacionada com os coeficientes de absorção  $\alpha_{ii}$ , análogos à quantidade escalar da eq. (22). Em geral  $n_X \neq n_Y \neq n_Z$ , este tipo de meio é chamado biaxial. Quando dois dos índices principais são iguais, por exemplo,  $n_X = n_Y \neq n_Z$ , o meio é chamado uniaxial; neste caso, há um só eixo de simetria, o qual é chamado eixo óptico (eixo  $z$ ). Quando a luz se propaga neste eixo, sua velocidade de fase é independente da polarização. Os meios uniaxiais são chamados de birrefringentes, exibindo dupla refração (Born e Wolf, 1975). Designando  $n_X = n_Y = n^o$  como índice de refração ordinário, e  $n_Z = n^e$  como índice de refração extraordinário, a birrefringência do meio é  $\Delta n = n^e - n^o$ . Muitos cristais transparentes úteis na óptica não-linear têm uma birrefringência muito pequena,  $|\Delta n| \ll 1$ . Neste tipo de materiais, os campos elétrico,  $\mathbf{E}(\mathbf{r},t)$ , e deslocamento,  $\mathbf{D}(\mathbf{r},t)$ , são

aproximadamente paralelos e podem ser tratados desta forma para a maioria das situações práticas.

## 2.3. Efeitos não-lineares

### 2.3.1. Geração de segundo harmônico (SHG)

Uma simples descrição da geração do segundo harmônico é mostrada na figura 1:

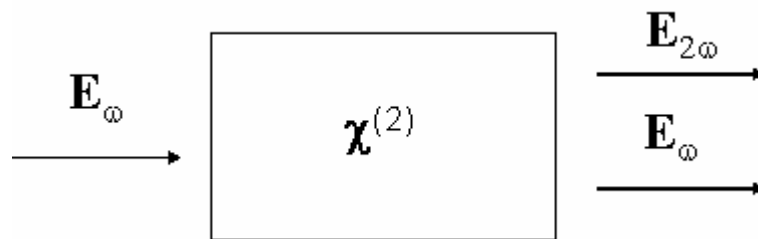


Figura 1 - Feixe fundamental entrando em um material não-linear. Na saída do material são obtidos um feixe fundamental e seu segundo harmônico.

Um campo elétrico  $\mathbf{E}_\omega$  na frequência fundamental  $\omega$ , que se propaga com uma velocidade de fase  $v_{f\omega} = \frac{c}{n_\omega}$ , incide sobre um material não-linear e não centro-simétrico, que tem uma susceptibilidade não-linear de segunda ordem  $\chi^{(2)}$ . O campo fundamental induz uma resposta de polarização não-linear  $\mathbf{P}^{(2)}$  na frequência  $2\omega$  no material. Os dipólos polarizados irradiam em uma frequência  $2\omega$ , que gera um campo elétrico  $\mathbf{E}_{2\omega}$  que se propaga com velocidade de fase  $v_{f2\omega} = \frac{c}{n_{2\omega}}$ . Se ambas as ondas se propagam com velocidade de fase igual, ou seja,  $n_\omega = n_{2\omega}$ , ao longo do comprimento do material, a potencia flui da onda fundamental à onda do segundo harmônico (SH), ocorrendo casamento de fase entre as ondas fundamental e SH. No entanto, devido à dispersão, as ondas não se

propagam, geralmente, com velocidade de fase igual, e após se propagar uma distância conhecida como comprimento de coerência,  $L_C$ , as ondas estarão fora de fase. Sendo assim, as ondas SH geradas pela onda fundamental em diferentes posições dentro do material não-linear, não se adicionam continuamente em fase. Eventualmente, a interferência destrutiva das ondas SH causa um decrescimento no segundo harmônico gerado. Quando a ondas fundamental e SH se propagam através do material não-linear na condição de não-casamento de fase, a potência do SHG oscila ao longo do comprimento do material não-linear.

Para descrever a conversão da potência da onda fundamental à de SH, pode se iniciar considerando a propagação de um campo elétrico total na forma da eq. (10) em um material não-linear, onde a soma é composta de duas ondas planas monocromáticas em frequências  $\omega$  e  $2\omega$  respectivamente, que se propagam na direção  $z$ . A onda associada à polarização não-linear total, neste meio, tem a forma da eq. (11), onde as duas ondas de polarização que compõem a soma têm frequências  $\omega$  e  $2\omega$  respectivamente.

Nesta tese, a conversão da onda plana fundamental (1064 nm) em uma onda harmônica de segunda ordem (532 nm) foi estudada em um meio dielétrico (sílica) no qual uma susceptibilidade não-linear de segunda ordem é induzida. Este meio pode ser considerado como um meio homogêneo, isotrópico, e não-absorvente. Além do mais, os coeficientes de absorção do material estudado no comprimento de onda de 1064 nm e em 532 nm são muito baixos, de forma que a atenuação do meio é desprezível. A duração do pulso fundamental é grande o suficiente, 200 ns, o pulso de mode locked é 100 ps para que as respostas linear e não-linear do meio possam ser consideradas como instantâneas.

Nestas condições descritas acima, na aproximação de variação lenta do envelope da amplitude do campo elétrico (*Slowly-Varying Envelope Approximation - SVEA*) (Boyd, 1992), na qual é possível considerar que a magnitude e a fase da amplitude de onda variam lentamente no espaço e no tempo sobre um comprimento de onda e um período respectivamente, pode se fazer a seguinte aproximação:

$$\nabla^2 E_\omega(z, t) \approx \left( ik_\omega \frac{\partial E'_\omega}{\partial z} - \frac{1}{2} k_\omega^2 E'_\omega \right) e^{i(\omega t + k_\omega z)} + c.c \quad (33)$$

As segundas derivadas temporais das ondas  $E_\omega(z, t)$  e  $P_{NL,\omega}^{(2)}(z, t)$  respectivamente são:

$$\frac{\partial^2 E_\omega(z, t)}{\partial t^2} = -\frac{1}{2} \omega^2 E'_\omega e^{i(\omega t + k_\omega z)} \quad (34)$$

$$\frac{\partial^2 P_{NL,\omega}^{(2)}(z, t)}{\partial t^2} = -\frac{1}{2} \omega^2 P'_{NL,\omega} \quad (35)$$

Substituindo as eq. (33), eq. (34) e eq. (35) na eq. de onda (12), tem-se a seguinte relação aproximada que pode ser generalizada para o caso de uma onda de frequência dobrada:

$$\frac{\partial E'_\omega}{\partial z} = -i \frac{\omega^2 \mu_0}{2k_\omega} P'_{NL,\omega} e^{-ik_\omega z} \quad (36)$$

onde  $\mu_0 = \frac{1}{\epsilon_0 c^2}$  é a permeabilidade no vácuo. O campo elétrico na frequência  $\omega$  é conduzido pela polarização não-linear  $P'_{NL,\omega}$ .

A expressão para a polarização não-linear de segunda ordem na frequência  $\omega$  em termos do produto tensorial pode ser expressa como (Butcher e Cotter, 1990).

$$P'_{NL,\omega} = \epsilon_0 K(-\omega; \omega_1, \omega_2) \chi^{(2)}(-\omega; \omega_1, \omega_2) E'_{\omega_1} E'_{\omega_2} \quad (37)$$

onde o fator  $K(-\omega; \omega_1, \omega_2)$  é um fator numérico que é definido, em forma geral, como  $K(-\omega_\sigma; \omega_1, \dots, \omega_s) = 2^{l+m-s} D$ , onde  $D$  é o número de permutações de frequência diferentes,  $s$  é a ordem da não-linearidade,  $m$  é o número de campos  $dc$



presentes, e  $l = 1$  para  $\omega_\sigma \neq 0$  e  $l = 0$  para  $\omega_\sigma = 0$ . Substituindo a eq. (37) na eq. (36) tem-se:

$$\frac{\partial E'_\omega}{\partial z} = -i \frac{\omega^2 \mu_0}{2k_\omega} \epsilon_0 K(-\omega; \omega_1, \omega_2) \chi^{(2)}(-\omega; \omega_1, \omega_2) E'_{\omega_1} E'_{\omega_2} e^{-ik_\omega z} \quad (38)$$

onde a eq. (38) descreve a geração do campo elétrico na frequência  $\omega$  devido à interação de ondas planas infinitas em frequência  $\omega_1$  e  $\omega_2$  em um material não-linear com uma susceptibilidade  $\chi^{(2)}(-\omega; \omega_1, \omega_2)$ .

Da mesma forma, pode ser estabelecido o sistema de equações acopladas para as ondas com frequências  $2\omega$  e  $\omega$ , respectivamente, como:

$$\frac{\partial E'_{2\omega}(z)}{\partial z} = -i \frac{(2\omega)^2}{2k_{2\omega} c^2} \frac{1}{2} \chi^{(2)}(2\omega; \omega, \omega) E'_\omega E'_\omega e^{i\Delta k z} \quad (39)$$

$$\frac{\partial E'_\omega(z)}{\partial z} = -i \frac{\omega^2}{2k_\omega c^2} \chi^{(2)}(-\omega; -\omega, 2\omega) E'_\omega{}^* E'_{2\omega} e^{-i\Delta k z} \quad (40)$$

onde  $K(-2\omega; \omega, \omega) = \frac{1}{2}$  para geração de segundo harmônico, e  $K(-\omega; -\omega, 2\omega) = 1$  para a geração de diferença de frequências ( $\omega = 2\omega - \omega$ ). Embora os termos da frequência do tensor susceptibilidade elétrica pareçam ser diferentes, a simetria da permutação total (Boyd, 1992.) implica que  $\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) = \chi^{(2)}(-\omega; -\omega, 2\omega)$ .

Nas eq. (39) e eq. (40),  $\Delta k$  representa o casamento de fase entre a onda de frequência  $\omega$  e a onda de frequência  $2\omega$ . Seu valor é:

$$\Delta k = 2k_\omega - k_{2\omega} = 4\pi(n_{2\omega} - n_\omega) \quad (41)$$

Na seção 2.2, foi visto que o coeficiente tensorial não-linear de segunda ordem é expresso como  $\mathbf{d} = \frac{1}{2} \chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$ . Para uma certa simetria do material e polarização do campo elétrico, a relação entre a polarização não-linear

e o campo elétrico é caracterizada por uma quantidade escalar, chamado de coeficiente não-linear efetivo  $d_{ef}$  (discutido na seção 4.1). As eq. (39) e eq. (40) podem ser escritas como:

$$\frac{\partial E'_{2\omega}(z)}{\partial z} = -i \frac{\omega}{n_{2\omega}c} d_{ef} E_{\omega}'^2 e^{i\Delta kz} \quad (42)$$

$$\frac{\partial E'_{\omega}(z)}{\partial z} = -i \frac{\omega}{n_{\omega}c} d_{ef} E_{\omega}'^* E'_{2\omega} e^{-i\Delta kz} \quad (43)$$

onde  $n_{\omega} = \frac{k_{\omega}c}{\omega}$  e  $n_{2\omega} = \frac{k_{2\omega}c}{2\omega}$ . Este sistema de equações diferenciais acopladas permite determinar a intensidade da onda de segundo harmônico produzida dentro do material. Para resolver o sistema, a susceptibilidade não-linear de segunda ordem é considerada homogênea ao longo do eixo  $z$ . Da mesma forma, é considerado que os índices de refração  $n_{2\omega}$  e  $n_{\omega}$  são independentes de  $z$ .

Considerando que todas as ondas se propagam de forma colinear ao longo do eixo  $z$ , as intensidades das ondas de bombeio são especificadas na entrada do meio não-linear em  $z=0$ , e as intensidades de saída de todas as ondas são determinadas no final do meio não-linear em  $z=L$ . Apesar de parte da energia do feixe de bombeio (fundamental) ser transferida para o segundo harmônico, a depleção da potência do feixe de bombeio pode ser considerada, em uma primeira ordem de aproximação, como insignificante. Esta aproximação é válida porque a eficiência de conversão não-linear é fraca no processo de conversão de frequência e a potência de bombeio é aproximadamente constante,  $E'_{\omega}(z) = E'_{\omega}(z=0)$ , portanto  $\frac{\partial E'_{\omega}}{\partial z} = 0$ . Conseqüentemente, apenas a eq. (43) necessita ser integrada para conseguir-se uma expressão para o crescimento do campo do segundo harmônico como uma função do comprimento no material não-linear:

$$E'_{2\omega}(z) = i \frac{\omega}{n_{2\omega}c} E_{\omega}'^2(0) \int_0^z d_{ef} e^{i\Delta kz} dz \quad (44)$$

Para  $z = 0$ , ainda não há geração de segundo harmônico, portanto,  $E'_{2\omega}(z=0) = 0$ . Para outros valores de  $z$ , temos que:

$$E'_{2\omega}(z) = i \frac{\omega}{n_{2\omega}c} E_{\omega}^2(0) d_{\text{ef}} z \text{sinc}^2\left(\frac{\Delta kz}{2}\right) \quad (45)$$

onde

$$\text{sinc}^2\left(\frac{\Delta kz}{2}\right) = \frac{\sin^2\left(\frac{\Delta kz}{2}\right)}{\frac{\Delta kz}{2}} \quad (46)$$

Pode se observar nas eq. (45) e eq. (46) que o campo óptico do segundo harmônico gerado depende de  $\Delta k$ , o casamento de fase entre a onda de frequência  $\omega$  e a onda de frequência  $2\omega$  (eq. (45)). Para  $\Delta k \neq 0$ , a eficiência dos processos é severamente reduzida. É esperada, então, a conversão periódica do campo fundamental no campo do segundo harmônico como uma função da distância  $L$  quando o termo casamento de fase,  $\Delta k = 2k_{\omega} - k_{2\omega}$ , é diferente de zero. Os máximos periódicos, nesta função, estão separados pelo comprimento de coerência,  $L_C$ , definido como:

$$L_C = \frac{\pi}{\Delta k} = \frac{\lambda}{4(n_{2\omega} - n_{\omega})} \quad (47)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe de bombeio (fundamental). O comprimento de coerência é o comprimento no qual a radiação de frequência  $2\omega$  é gerada.

A intensidade do segundo harmônico pode ser obtida facilmente porque é proporcional ao quadrado do campo óptico:

$$I_{2\omega}(z, t) = \frac{1}{2} \epsilon_0 n_{2\omega} c |E'_{2\omega}(z, t)|^2 \quad (48)$$

Substituindo a eq. (45) na eq. (48) tem-se :

$$I_{2\omega}(z, t) = \frac{2\omega^2}{n_{\omega}^2 n_{2\omega} \epsilon_0 c^3} I_{\omega}^2(0) d_{\text{ef}} z^2 \sin c^2 \left( \frac{\Delta k z}{2} \right) \quad (49)$$

### 2.3.2. Efeito eletro- óptico

O efeito eletro-óptico (Butcher e Cotter; 1990) é um efeito que inclui mudanças no índice de refração, na absorção (eletro-absorção) e na dispersão, pela aplicação de um campo elétrico a um material através do qual a luz se propaga.

Se o índice de refração varia linearmente com a amplitude do campo aplicado, o efeito é conhecido como o efeito eletro-óptico linear ou efeito Pockels. Este é um efeito óptico de segunda ordem, pois envolve uma mudança no índice de refração proporcional ao campo elétrico dc ( $\mathbf{E}_{\text{dc}}$ ), provocada pela susceptibilidade não-linear de segunda ordem,  $\chi^{(2)}$ .

Em materiais centro-simétricos (tais como líquidos e vidros), a mudança de ordem mais baixa no índice de refração depende de forma quadrática da intensidade do campo elétrico aplicado, dc ( $\mathbf{E}_{\text{dc}}$ ), devido ao termo da susceptibilidade não-linear de terceira ordem  $\chi^{(3)}$ . Este efeito é conhecido como efeito eletro-óptico Kerr ou efeito eletro-óptico quadrático.

A magnitude do efeito eletro-óptico é calculada usando os coeficientes eletro-ópticos (seção 2.3.2.1) que relacionam as mudanças no índice de refração com a amplitude do campo elétrico aplicado. Os coeficientes eletro-ópticos são os elementos de um tensor de ordem três, o qual relaciona o campo aplicado, a polarização da luz, e as direções de propagação referidas aos eixos cristalinos, às mudanças nos índices de refração.

O efeito eletro-óptico é imprescindível para a modulação da luz e para a comutação de sinais ópticos, amplamente empregadas em sistemas de comunicação óptica. Esse efeito pode ser utilizado para fabricar componentes

ópticos, por exemplo, moduladores, conversores de frequência e chaves ópticas. (Fokine et al., 2002).

### 2.3.2.1. Efeito Pockels

O efeito Pockels (Boyd, 1992; Liu, 1999.) pode ser descrito em termos de uma polarização não-linear de segunda ordem como:

$$P_{\omega,i} = 2 \sum_{jk} \chi_{ijk}^2 (\omega = \omega + 0) E_j(\omega) E_k(0) \quad (50)$$

Como este efeito é gerado por uma susceptibilidade não-linear de segunda ordem, só ocorre em materiais não centro-simétricos.

Apesar do efeito Pockels poder ser descrito da forma representada na eq. (52), o formalismo teórico desenvolvido para dar conta deste efeito é usualmente descrito pelo tensor  $r$ , e é descrito a seguir.

Fazendo uso da eq. (30) que relaciona o vetor deslocamento  $\mathbf{D}$  com os vetores campo elétrico total  $\mathbf{E}$  aplicado e polarização total  $\mathbf{P}$  e, em virtude da eq. (5), em um meio linear a relação entre o campo deslocamento ( $\mathbf{D}$ ) e o campo elétrico ( $\mathbf{E}$ ) é:

$$D_i = \sum_j \varepsilon_{ij} E_j \quad (51)$$

Os elementos  $\varepsilon_{ij}$  do tensor dielétrico  $\boldsymbol{\varepsilon}$  e os índices de refração  $n_{ij}$  estão relacionados como:

$$n_{ij}^2 = \varepsilon_{ij} = 1 + \chi_{ij}^{(2)}(-\omega, \omega) \quad (52)$$

e a relação entre a variação do inverso do tensor dielétrico  $\boldsymbol{\varepsilon}$  e o campo elétrico  $d_c$ ,  $\mathbf{E}_{dc}$  aplicado é:

$$\Delta \left( \frac{1}{\varepsilon_{ij}} \right) \equiv r_{ijk} E_k \quad (53)$$

onde  $r_{ijk}$  é o coeficiente eletro-óptico e  $E_k$  é o campo elétrico aplicado. Como o tensor dielétrico  $\varepsilon$  é adimensional, o tensor  $\mathbf{r}$  tem a unidade inversa do campo elétrico, sendo, então, m/V no SI. Substituindo a eq. (52) na eq. (53), obtém-se a seguinte relação:

$$\Delta \left( \frac{1}{n_{ij}^2} \right) \equiv r_{ijk} E_k \quad (54)$$

e para pequenas mudanças do índice de refração ( $\Delta n \ll n$ ) tem-se:

$$\Delta n_{ij} = -\frac{1}{2} n_{ij}^3 r_{ijk} E_k \quad (55)$$

Para determinar a relação entre o coeficiente eletro-óptico e a susceptibilidade elétrica não-linear de segunda ordem, é preciso encontrar a relação entre a mudança no índice de refração e a polarização não-linear de segunda ordem. Para um material com não-linearidade de segunda ordem, a polarização não-linear de segunda ordem é:

$$\mathbf{P}_\omega^{(2)} = 2\varepsilon_0 \chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0) \mathbf{E}_{dc} \mathbf{E}_\omega \quad (56)$$

onde  $\mathbf{E}_{dc}$ , é o campo elétrico *dc* aplicado. A eq. (56) pode ser interpretada como:

$$\mathbf{P}_\omega^{(2)} = \varepsilon_0 \chi_{ef}^{(1)} \mathbf{E}_\omega \quad (57)$$

onde  $\chi_{ef}^{(1)} = 2\chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0) \mathbf{E}_{dc}$ , é a susceptibilidade linear efetiva. Neste caso,  $\chi_{ef}^{(1)}$  passa a ser proporcional ao campo elétrico *dc*,  $\mathbf{E}_{dc}$ . Observa-se que, como o efeito Pockels é gerado por uma susceptibilidade não-linear de segunda ordem,

não ocorre em materiais centro-simétricos ( $\chi^{(2)} = 0$ ). Substituindo as eq. (51) e eq. (56) na eq. (30), tem-se:

$$\mathbf{D}_\omega = \varepsilon_o(\boldsymbol{\varepsilon} + 2\boldsymbol{\chi}^{(2)}(-\omega; \omega, 0)\mathbf{E}_{dc})\mathbf{E}_\omega \quad (58)$$

Por analogia com a eq. (51), pode-se assumir, na eq. (58), uma pequena perturbação ao tensor  $\boldsymbol{\varepsilon}$ , expressando esta perturbação como uma mudança neste tensor, segundo a eq. (52) uma pequena mudança  $\Delta n_{ij}$  no índice de refração  $n$ , pode ser expressa como:

$$(n_{ij} + \Delta n_{ij})^2 = \varepsilon_{ij} + 2\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega; \omega, 0)E_k \quad (59)$$

onde  $E_k$  representa a componente do campo elétrico de baixa frequência, aplicada na direção  $k$ , e considera-se a soma sobre os índices  $ijk$ . Expandindo o lado esquerdo da eq. (59) para a primeira ordem em  $\Delta n_{ij}$ , a eq. obtida é:

$$\Delta n_{ij} = \left( \frac{\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega; \omega, 0)E_k}{n_{ij}} \right) \quad (60)$$

A variação do campo elétrico dc permite que o índice de refração do meio também seja alterado, e conseqüentemente, o caminho óptico da luz que o atravessa. Comparando a eq. (59) com a eq. (57), pode-se reescrever o coeficiente eletro-óptico como:

$$r_{ijk} = \frac{2\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega; \omega)}{n_{ij}^4} \quad (61)$$

Uma das aplicações mais importantes deste efeito é a modulação eletro-óptica de fase e de amplitude. (Long et al. 1994, 1996).

### 2.3.2.2. Efeito Kerr

Os materiais centro-simétricos têm uma susceptibilidade de segunda ordem nula, o que impede a geração de segundo harmônico através do  $\chi^{(2)}$  (Butcher e Cotter; 1990). A sílica amorfa, material barato, abundante na natureza e principal constituinte das fibras ópticas, possui na sua estrutura uma simetria macroscópica de inversão. Portanto, vidros, guias de onda planares e fibras ópticas baseadas em sílica (material centro-simétrico) não geram segundo harmônico (Agrawal, 1989). No entanto, com a aplicação de um campo óptico na presença de um campo elétrico constante  $\mathbf{E}_{dc}$ , este efeito de segunda ordem pode ser induzido através de um efeito de terceira ordem (Butcher e Cotter, 1990; Garcia, 2000). Sob estas condições, o campo total aplicado no material é:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2}(\mathbf{E}'_{\omega}e^{(-i\omega t)} + \mathbf{E}'^*_{\omega}e^{(i\omega t)} + 2\mathbf{E}_{dc}) \quad (62)$$

A polarização total associada aos materiais centro-simétricos é:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \epsilon_0(\chi^{(1)}\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \chi^{(3)}\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \dots) \quad (63)$$

O termo para geração de segundo harmônico não aparece aqui porque  $\chi^{(2)} = 0$ . No entanto, se o material, de alguma forma, tivesse uma susceptibilidade de segunda ordem efetiva,  $\chi^{(2)}_{ef}$ , seria possível gerar segundo harmônico. Ocorre que, em vidros e fibras ópticas, existe uma susceptibilidade de segunda ordem efetiva que está relacionada com o segundo termo da eq. (63). A polarização não-linear de segunda ordem pode ser escrita como:

$$\mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2}(\mathbf{P}_{2\omega}e^{(-i2\omega t)} + \mathbf{P}^*_{2\omega}e^{i2\omega t}) = \chi^{(3)}\mathbf{E}^3(\mathbf{r}, t) \quad (64)$$

Substituindo a eq. (62) na eq. (64), desenvolvendo o cubo do campo elétrico total e agrupando termos temporais, pode-se obter a partir da eq. (62) a relação:



$$\mathbf{P}_{2\omega} e^{-i2\omega t} = \frac{3}{2} \epsilon_0 \chi^{(3)} (\mathbf{E}_\omega e^{-i\omega t})^2 \mathbf{E}_{dc} \quad (65)$$

Considerando a direção do campo elétrico constante, tem-se que o valor da amplitude da polarização não-linear de segunda ordem é:

$$\mathbf{P}_{2\omega} = \frac{3}{2} \epsilon_0 \chi^{(3)} \mathbf{E}_{dc} \mathbf{E}_\omega^2 \quad (66)$$

assim,

$$\chi_{ef}^{(2)} = \frac{3}{2} \chi^{(3)} \mathbf{E}_{dc} \quad (67)$$

A quebra de simetria em materiais centro-simétricos tais como o vidro está relacionada à presença de um campo elétrico dc constante, seja ele criado por uma polarização eletrotérmica ou aplicado externamente (Kashyap et al., 1994), e a geração do segundo harmônico atribui-se à susceptibilidade de segunda ordem efetiva, permitindo a exploração do efeito Kerr nesses materiais. O termo  $(\chi^{(3)} \mathbf{E}_{dc} \mathbf{E}_{dc}) \mathbf{E}_\omega$  pode ser interpretado como  $\chi_{ef}^{(2)} \mathbf{E}_\omega$ , gerando uma variação do índice de refração proporcional ao quadrado do campo elétrico aplicado, sendo uma de suas principais aplicações a modulação eletro-óptica de fase ultrarápida.

Como se pode notar, a susceptibilidade de segunda ordem é de grande importância na aplicabilidade de diferentes materiais em componentes ópticos passivos e ativos. As componentes do tensor  $\chi^{(2)}$  estão relacionadas com os eixos de simetria e com os campos elétricos aplicados sobre o meio. Como descrito na eq. (19), a definição de  $\chi^{(2)}$  envolve o tensor  $\mathbf{d}$ , cujas componentes são os coeficientes eletro-ópticos do material.