Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos

Maria Luiza Miguez

Rotação não linear da polarização elíptica:
novas propostas para o estudo de não
linearidades refrativas

São Carlos

2017

Maria Luiza Miguez

Rotação não linear da polarização elíptica:
novas propostas para o estudo de não
linearidades refrativas

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de doutora em Ciências.

Área de Concentração: Física Básica

Orientador: Prof. Dr. Lino Misoguti.

Versão corrigida

(Versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos

2017

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Miguez, Maria Luiza

Rotação não linear da polarização elíptica: novas propostas para o estudo de não linearidades refrativas / Maria Luiza Miguez; orientador Lino Misoguti - versão corrigida -- São Carlos, 2017.

180 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Física Básica) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2017.

1. Rotação não linear da polarização elíptica. 2. Não linearidade. 3. Varredura-Z. I. Misoguti, Lino, orient. II. Título.

AGRADECIMENTOS

Foi com o apoio do Prof. Dr. Lino Misoguti que meu período no Doutorado foi sem dúvida mais fácil pela sua presença constante. Após longas discussões, aqui está o sinal de meu maior agradecimento, a conclusão desse trabalho que não seria possível sem a sua orientação.

Outro apoio importante e sem dúvida imprescindível foi dos meus colegas de grupo Emerson, Tiago e Jorge. Não apenas pela convivência mas principalmente por todo conhecimento compartilhado.

Reconheço ainda o apoio dado pelo técnico de laboratório: André, que sem dúvida nenhuma deixa os dias de trabalhos muito mais leves e por se acostumar aos “spoilers” de filmes praticamente semanais. À Neusa que fez parecer mais suave o trabalho de colocar esta tese no padrão incansavelmente variável da biblioteca e ao Ricardo, do setor de pós-graduação, que sempre foi muito solícito em todo o meu doutorado.

Aos demais professores do grupo: Prof. Dr. Cleber Renado Mendonça, Prof. Dr. Sérgio Carlos Zilio, Prof. Dr. Luís Gustavo Marcassa e Prof. Dr. Leonardo de Boni e aos demais colegas do grupo: Jonathas, Ruben, Juliana, Gustavo, Chico, Oriana, Nathália, Franciele, Marlon, Marcão e Daniel meu sincero obrigada.

Também não posso esquecer dos professores que gentilmente aceitaram participar da banca avaliadora desse trabalho, e pelas valiosas sugestões: Prof. Dr. Paulo Clóvis Daianese Junior, Prof. Dr. Niklaus Ursus Wetter, Prof. Dr. Paulo Henrique Dias Ferreira e Prof. Dr. Tomaz Catunda.

Eu quero deixar um agradecimento para a minha mãe Silvana e meus irmãos João Pedro e Marcus Vinicius pela grande confiança deposita em mim.

Minhas palavras não seriam suficientes para agradecer todo o apoio dado pelo Fernando Wellysson, que muitas vezes mesmo estando longe é meu principal incentivador, além de exemplo. À Nina Maria só porque é linda mesmo!

Em todos esses quase 11 anos de estudo no IFSC/USP convivi com uma infinidade de pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para meu crescimento pessoal e

profissional. Em especial agradeço à todos os professores por fazerem parte de minha formação profissional, desde do começo da minha graduação.

Retribuo aqui o apoio financeiro dado pelas agências de fomento: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES). Gostaria de manifestar meu grande respeito as instituições de fomento à pesquisa pelos enormes esforços em fortalecer o desenvolvimento e a pesquisa no país, ainda mais neste momento em que fica claro o grande interesse em destruir a educação pública de qualidade no Brasil.

“A religião não pode monopolizar as qualidades humanas.”

Drauzio Varella

“Buquês são flores mortas,

Num lindo arranjo,

Arranjo lindo feito pra você...”

Criolo

“There is no finish line.”

Nike

RESUMO

MIGUEZ, M.L. *Rotação não linear da polarização elíptica: novas propostas para o estudo de não linearidades refrativas*. 2017. 180 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

Nesse doutorado desenvolvemos um método para aumentar a precisão e sensibilidade das medidas de rotação não linear da polarização elíptica, RNLPE, usando um polarizador girante como analisador e um amplificador *lock-in* de fase dupla. Medidas de RNLPE são úteis na determinação da magnitude e sinal do índice de refração não linear, n_2 . Por se tratar de uma nova metodologia, confrontamos nossos resultados com resultados obtidos por varredura- Z , um método bem estabelecido e amplamente utilizado na determinação de n_2 . Com essa finalidade realizamos medidas de RNLPE e de varredura- Z em amostras com não linearidade eletrônica não ressonante, na condição de feixe fracamente focalizado. Os resultados obtidos comprovaram a equivalência entre as duas técnicas em termos de sensibilidade, precisão e simplicidade. Propusemos ainda uma configuração na qual múltiplas amostras são medidas simultaneamente em uma única varredura, condição de feixe fortemente focalizado. Esse método autorreferenciado permite melhor comparação entre os materiais já que o sinal de uma referência e da amostra em estudo são obtidos simultaneamente, sob as mesmas condições experimentais, além de permitir uma investigação das não linearidades locais. Uma vez comprovado o potencial das medidas de RNLPE na condição de focalização forte passamos a estudar a contribuição de não linearidades não instantâneas pela medida de n_2 em função da duração do pulso. Variando a duração do pulso estudamos não linearidades em amostras líquidas que possuem além da contribuição de efeito instantâneo eletrônico, efeitos nucleares não instantâneos como os de origem reorientacional lento. Um modelo empírico da dependência da não linearidade em função da duração do pulso foi proposto para explicar os resultados obtidos, no qual foi possível diferenciar as não linearidades instantâneas das não instantâneas e atribuir à última um tempo de resposta.

Palavras-chave: Rotação não linear da polarização elíptica. Não linearidade. Varredura- Z .

ABSTRACT

MIGUEZ, M.L. *Nonlinear rotation of elliptical polarization: new proposals on the study of refractive non-linearities*. 2017. 180 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

In this work we have developed a method to increase accuracy and sensitivity of the nonlinear rotation of elliptical polarization measurements by NER using a rotating polarizer as an analyzer and a dual-phase *lock-in* amplifier. NER measurements are useful in determining the magnitude and signal of the nonlinear refractive index, n_2 , of different materials. Because this is a new methodology, we compared our results with those obtained by *Z*-scan, a well-established and widely used method in determining n_2 . For this purpose we performed NER and *Z*-scan measurements on samples with pure non-resonant electronic nonlinearity, at weakly focused beam condition. The results obtained have shown the equivalence between both techniques in terms of sensitivity, precision and simplicity. We also proposed a configuration in which multiple samples are measured simultaneously in a single scan, at strongly focused beam condition. This self-referenced method allows better comparison between the materials since the signal of a reference and the sample under study are obtained simultaneously, under the same experimental conditions, besides allowing measuring the local nonlinearities. Once we verified the potential of NER measurements in the tightly focused condition we proceeded to study the contribution of non-instantaneous nonlinearities by measuring n_2 as a function of the pulse duration. By varying the pulse duration we studied nonlinearities in liquid samples that have, besides the contribution of electronic instantaneous effect, contribution of non-instantaneous nuclear effects of slow orientational origin. An empirical model of the dependence of nonlinearity as a function of pulse duration was proposed to explain the results obtained, in which instantaneous nonlinearities and non-instantaneous nonlinearities could be discriminate and a response time to the latter could be assigned.

Keywords: Nonlinear ellipse rotation of the polarization. Nonlinear processes. *Z*-scan.

Lista de Figuras

Figura 1 -	(a) Geração de segundo harmônico (GSH). Processo de acoplamento em que dois campos de frequência ω são misturados de forma coerente para gerar um terceiro campo de frequência 2ω . (b) Diagrama de níveis de energia da geração de segundo harmônico.	32
Figura 2 -	(a) Geração de terceiro harmônico (GTH). Processo de acoplamento em que três campos de frequência ω são misturados de forma coerente para gerar um terceiro campo de frequência 3ω . (b) Diagrama de níveis de energia.	32
Figura 3 -	(a) Efeito Kerr. Mudança no índice de refração de um material em resposta à intensidade de um campo elétrico. (b) e (c) Diagramas de níveis de energia.	33
Figura 4 -	Na figura, em azul temos a polarização elíptica do feixe incidente. Em vermelho temos a polarização do feixe após passar pelo material não linear. O meio age sobre o feixe laser fazendo com que a polarização gire de um determinado ângulo θ	49
Figura 5 -	Na figura (a) temos a polarização elíptica do feixe incidente. Em (b) temos a polarização do feixe após passar pelo material não linear.	49
Figura 6 -	Na figura, temos dois sinais do tipo cosseno ao quadrado. O <i>lock-in</i> mede a diferença de fase entre duas funções desse tipo, geradas quando um feixe laser com polarização elíptica atravessa o polarizador girante.	58
Figura 7 -	Esquema experimental utilizado para realizar as medidas de RNLPE, em ambas as configurações: amostra fina e amostra grossa. A montagem é semelhante à usada em medidas de varredura- Z absorptiva (fenda aberta), exceto pela presença da lâmina de onda $\lambda/4$ usada para controlar a polarização elíptica do feixe laser incidente e do analisador girante.	60

Figura 8 - Gráfico típico das medidas de RNLPE em amostras não lineares. Obtido quando transladamos a amostra em torno da região focal. Iniciando em uma posição distante do foco $z \ll 0$, onde a intensidade do feixe incidente sobre a amostra é baixa e portanto o sinal não linear obtido é desprezível. Quando aproximamos a amostra do ponto focal, a intensidade do feixe incidente começa a gerar uma rotação não linear na polarização elíptica e o efeito não linear passa a ser visível, atingindo seu máximo no ponto focal ($z = 0$), e, finalmente, quando nos distanciamos novamente do ponto focal na direção oposta, $z \gg 0$, o valor obtido para a fase novamente é desprezível. 61

Figura 9 - No gráfico (a) temos os valores esperados da equação 83 para medidas de RNLPE para amostras de sílica em função da posição z da amostra, para diferentes valores de $L/(n_0 z_0)$, indo desde o regime de amostra fina ao regime de amostra grossa. Podemos observar que a partir de $L/(n_0 z_0) = 20$, o valor de $\langle \alpha(z) \rangle_{lock-in}$ passa a apresentar um plateau aproximadamente constante, característico de uma situação de saturação. Em (b) temos um gráfico da rotação máxima em função de $L/(n_0 z_0)$ para $z = 0$. Podemos observar que a condição de saturação é atingida para valores de $L/(n_0 z_0) > 20$. Ambos os gráficos foram obtidos considerando os seguintes parâmetros da fonte laser: $I = 600 \text{ GW/cm}^2$, $\varphi = 22,5^\circ$, $z_0 = 0,23 \text{ mm}$ e $\lambda = 775 \text{ nm}$; e ainda os seguintes valores para índice de refração linear e não linear para a sílica: $n_0 = 1,45$ e $n_2 = 2,5 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$, respectivamente. 65

Figura 10 - Esquema experimental utilizado para realizar medidas de varredura- Z refrativo. Para realizar medidas de varredura- Z absorptivo devemos substituir a fenda por uma lente, que colima todo o feixe laser sobre o fotodetector. 67

Figura 11 - A primeira parte da figura mostra montagens experimentais para a técnica de varredura- Z para uma amostra com $n_2 > 0$. Quando a amostra está posicionada antes da posição focal (figura superior) o feixe sofre uma expansão na posição da fenda. Quando está posicionada após a posição focal (figura central) o feixe é colimado. No gráfico (figura inferior) temos a transmitância normalizada $T(z)$ em função da posição da amostra z/z_0 , para ambos os casos $n > 0$, que corresponde as figuras antecedentes e $n < 0$, situação análoga. . . . 68

Figura 12 - No gráfico (a) temos os valores experimentais obtidos a partir da técnica de varredura- Z , para polarização do feixe de entrada $\varphi = 0^\circ$ (linear) e $\varphi = 40^\circ$ (próximo à circular) obtidas com a amostra de sílica. A linha contínua é o ajuste teórico para um sinal típico de varredura- Z refrativo dos pontos obtidos experimentalmente. Em (b) temos valores de ΔT_{pv} obtidos para diversos valores de φ (diversos valores de polarização de entrada). Novamente, a linha sólida indica o melhor ajuste aos pontos obtidos. 75

Figura 13 - (a) Medidas de $\langle \alpha \rangle_{lock-in}$ em função da posição z para a sílica usando diferentes valores de φ da lâmina $\lambda/4$. A linha sólida é a curva teórica que se ajusta aos pontos dada pela equação 106. (b) Valor máximo de $\langle \alpha \rangle_{lock-in}$ em função do ângulo φ da lâmina $\lambda/4$ 77

Figura 14 - (a) Sinal de varredura- Z , ΔT_{pv} , obtido para duas polarizações de entrada, linear ($\varphi = 0^\circ$) e próximo à polarização circular ($\varphi = 40^\circ$), para a amostra de BK7. A curva é o ajuste teórico característico de um sinal de varredura- Z refrativo que melhor se ajusta aos pontos experimentais. (b) Valores de ΔT_{pv} para diferentes valores de polarização de entrada, obtidos variando o ângulo φ da lâmina $\lambda/4$. Novamente a curva sólida indica o melhor ajuste aos pontos experimentais. 78

- Figura 15 - (a) Gráficos de $\langle\alpha\rangle_{lock-in}$ para diferentes estados de polarização do feixe de entrada, controlado pela ângulo φ da lâmina de onda $\lambda/4$, para a amostra de BK7, como função da posição da amostra z . A linha sólida é o ajuste teórico que melhor se ajusta aos pontos experimentais. (b) Valores máximos de $\langle\alpha\rangle_{lock-in}$ para diferentes valores de φ . Novamente, a curva é o ajuste teórico que se ajusta melhor aos pontos experimentais. 79
- Figura 16 - (a), (c) e (e) Valores de $\langle\alpha\rangle_{lock-in}$ em função de z , para um valor de $\varphi = 0^\circ$ (quase linear), $\varphi = 20^\circ$ e $\varphi = 40^\circ$ (quase circular). A curva sólida indica o melhor ajuste aos dados experimentais. (b), (d) e (f) Ruído em função da posição z obtido pela diferença entre o valor experimental e a curva teórica para as três diferentes polarizações de entrada. 81
- Figura 17 - Sinal de rotação $\langle\alpha\rangle_{lock-in}$ em *rad* das amostras de sílica com espessuras de $160\ \mu\text{m}$ (vermelho), $210\ \mu\text{m}$ (verde), $650\ \mu\text{m}$ (preto), $1,225\ \text{mm}$ (rosa) e $1860\ \text{mm}$ (azul) em função da posição z em mm da amostra com relação a posição do plano focal do feixe de excitação. As linhas contínuas são os ajustes teóricos feitos a partir da equação 109. 85
- Figura 18 - Sinais de rotação autorreferenciados $\langle\alpha\rangle_{lock-in}$, em radianos, medidos em função da posição z , em mm, para diversas amostras, conjunto de sílica com material em estudo sanduichados, em relação à posição do plano focal do feixe de excitação. Em cada um dos gráficos podemos observar dois *plateaus*, um relativo à sílica e outro ao material em estudo. A sílica corresponde ao *plateau* de altura menor, do qual extraímos as condições experimentais do laser, e por essa razão é chamado de material de referência. As linhas contínuas são o ajuste teórico feito a partir da soma de duas equações 109, uma para cada material. 87

Figura 19 - Sequência de funcionamento da técnica de amplificação CPA - <i>Chirped Pulsed Amplification</i>	93
Figura 20 - Esquema ilustrativo do funcionamento de um compressor temporal de pulso composto por um par de grades de difração.	93
Figura 21 - Os gráficos (a) e (b) apresentam o sinal de RNLPE medido como função da posição z da amostra para três diferentes valores de duração de pulso, sendo $T^a < T^v < T^p$, onde os índices a , v e p são respectivos das cores azul, vermelho e preto. Todas as medidas foram feitas em uma amostra de acetona contida em uma cubeta de sílica. Em (a), todos os sinais foram obtidos usando o mesmo valor de potência média do laser de excitação. Quando variamos a duração do pulso, a intensidade de pico do feixe laser se altera e consequentemente o sinal de RNLPE também sofre alteração. Enquanto a sílica das paredes da cubeta (referência) apresenta apenas não linearidade eletrônica não ressonante instantânea (I), o solvente apresenta também não linearidade não instantânea (NI), esses diferentes tipos de não linearidades respondem de forma distinta para uma determinada duração de pulso. Como resultado, a razão do sinal de RNLPE para sílica e para o solvente diminui à medida que aumenta a duração de pulso, isto pode ser observado claramente em (b) em que os sinais foram normalizados para o sinal da sílica. As linhas tracejadas representam os dados experimentais e as linhas contínuas são ajustes teóricos usando a equação 83.	94
Figura 22 - Valores para duração do pulso como função da leitura do parafuso micrométrico que compõe o compressor obtidos a partir de medidas de RNLPE na amostra de sílica. A linha cheia é o ajuste teórico parabólico usando a equação (111).	96

Figura 23 - Medidas da não linearidade em função da duração do pulso para amostras de B270 (parede de uma cubeta), acetona e uma lâmina de sílica. A sílica é usada como material de referência por ter apenas não linearidade do tipo eletrônica não ressonante, que independe da duração do pulso. Podemos observar que as medidas do B270 também independem da duração do pulso, resultado esperado já que vidros em geral devem apresentar apenas não linearidade do tipo eletrônica não ressonante instantânea nas condições experimentais de duração de pulso que estamos trabalhando. Os valores de não linearidade para a acetona aumentam com o valor da duração do pulso, indicando a contribuição de uma forte não linearidade não instantânea. 97

Figura 24 - Gráficos monolog para o índice de refração não linear, n_2 , em função da duração do pulso, para diferentes amostras de líquidos, obtidos a partir de medidas RNLPE. O método utilizado foi o mesmo utilizado na fig. 21, método autorreferenciado, no qual a sílica nas paredes das cubetas que contém os solventes é usada como referência. O valor da não linearidade da sílica é utilizado como referência, sendo $n_2 = 2,5 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$ para qualquer valor de duração de pulso. As retas que se ajustam aos dados experimentais mostram duas inclinações distintas, característico de um sistema com mais de um efeito não linear. 99

Figura 25 - No gráfico temos os pontos obtidos experimentalmente através da técnica de varredura- Z em função da duração do pulso para o índice de refração não linear efetivo nas condições de um feixe laser com polarização linear, em preto, e circular, em vermelho. As linhas, cheia e tracejada, são os ajustes teóricos calculados a partir da equação 115 e dos dados que se encontram na tabela 6. 105

Figura 26 - (a) Valores para as susceptibilidades não lineares determinados a partir do índice de refração não linear do CS₂. Os pontos experimentais foram obtidos pela técnica de varredura-Z com feixes polarizados linearmente, para obter $A_{\text{eff}} + \frac{B_{\text{eff}}}{2}$, e circularmente polarizado para obter A_{eff} . Os pontos experimentais para B_{eff} foram determinados indiretamente a partir dos pontos para $A_{\text{eff}} + \frac{B_{\text{eff}}}{2}$ e A_{eff} . As linhas, cheia e tracejada, são os ajustes teóricos calculados a partir da equação 115 e dos dados que se encontram na tabela 6. (b) Razão $n_{2,\text{eff}}^{\text{lin}}/n_{2,\text{eff}}^{\text{circ}} = \Delta T_{pv}^{\text{lin}}/\Delta T_{pv}^{\text{circ}}$. A linha contínua é o ajuste teórico calculado a partir da equação 115. 106

Figura 27 - No gráfico temos os pontos experimentais para B_{eff} obtidos a partir de medidas de RNLPE em uma amostra de CS₂. No gráfico ainda estão presentes as curvas para os coeficientes da susceptibilidade não linear. As linhas tracejadas foram determinadas com a equação 112, enquanto as linhas contínuas foram determinadas a partir do nosso modelo empírico. 107

Figura 28 - No gráfico os pontos são os valores experimentais para B_{eff} obtidos a partir de medidas com a técnica RNLPE para os oito solventes estudados. As linhas contínuas presentes no gráfico são curvas teóricas obtidas a partir da equação 120. 108

Figura 29 - Gráficos de medidas de RNLPE para todos os oito solventes estudados. Em cada um dos gráficos temos os dados experimentais para B_{eff} e o respectivo ajuste teórico feito a partir da equação 120, linha contínua preta no gráfico. Nos gráficos temos também os valores para A_{eff} em linhas tracejadas em azul e $A_{\text{eff}} + \frac{B_{\text{eff}}}{2}$ em linhas tracejadas vermelhas. 109

- Figura 30 - No gráfico temos as curvas para $n_{2,\text{eff}}$ de todos os oito solventes estudados, obtidas a partir do nosso modelo, eq. 116 e dos dados que se encontram na tabela 7, para os solventes da fig. 28. Os pontos contidos no gráfico são apenas para ajudar a distinguir os solventes, não são medidas experimentais. 110
- Figura 31 - Na figura temos os gráficos para a razão $n_{2,\text{eff}}^{\text{lin}}/n_{2,\text{eff}}^{\text{circ}}$ para todos os solventes obtidos com a técnica de varredura- Z variando a duração do pulso laser aplicado. As curvas são os ajustes teóricos baseados em nosso modelo empírico, $n_{2,\text{eff}}^{\text{lin}}/n_{2,\text{eff}}^{\text{circ}} = (A_{\text{eff}} + B_{\text{eff}}/2)/A_{\text{eff}}$ 112
- Figura 32 - Campo $\vec{E}_1$, no sistema de eixos xy , nas componentes $\vec{E}'_1$ e $\vec{E}'_2$ no sistema de eixos $x'y'$. O ângulo entre os sistemas foi escolhido convenientemente 45° 132
- Figura 33 - Na figura, temos dois sinais do tipo cosseno ao quadrado. O *lock-in* mede a diferença de fase entre duas funções desse tipo, geradas quando um feixe laser com polarização elíptica atravessa o polarizador girante. 139
- Figura 34 - No gráfico (a) temos os valores experimentais obtidos a partir da técnica de varredura- Z , para polarização do feixe de entrada $\varphi = 0^\circ$ (linear) obtidos com a amostra de CS_2 . A linha contínua é o fitting teórico para um sinal típico de varredura- Z refrativo dos pontos obtidos experimentalmente. Em (b) temos valores de ΔT_{pv} obtidos para diversos valores de φ (diversos valores de polarização de entrada). O sinal negativo para os valores de ΔT_{pv} decorrem da configuração pico-vale característica de processos térmicos. A linha sólida é o fitting teórico que melhor se ajusta aos pontos obtidos. . . 146
- Figura 35 - (a) Medidas de $\langle \alpha \rangle_{\text{lock-in}}$ em função da posição z para o CS_2 para uma polarização de entrada com a lâmina $\lambda/4$ fixada em $\varphi = 30^\circ$. A linha sólida é a curva teórica que melhor se ajusta aos pontos. (b) Valor máximo de $\langle \alpha \rangle_{\text{lock-in}}$ em função do ângulo φ da lâmina $\lambda/4$. 147

Figura 36 - Na figura temos os sinais típicos de varredura- Z para os processos térmico, em vermelho, e eletrônico não ressonante, em azul. Esses processos apresentam configuração pico-vale oposta. Medidas com a técnica de varredura- Z frequentemente sobrepõem esses dois processos. Neste caso, observa-se um sinal com configuração pico-vale idêntica ao sinal para o efeito térmico, uma vez que este é sempre maior que o efeito eletrônico não ressonante, porém com amplitude menor do que teríamos caso o material apresentasse apenas efeito térmico, sinal em verde. 148

Figura 37 - No gráfico temos os valores experimentais obtidos a partir da técnica de varredura- Z , para diferentes valores de polarização do feixe de entrada obtidos com a amostra de CS_2 . A linha contínua em azul é o fitting teórico que ajusta-se aos resultados experimentais. Em verde e vermelho temos a curva correspondente aos efeitos de de terceira ordem não ressonante e lente térmica, respectivamente. . . . 150

Lista de Tabelas

Tabela 1 -	Exemplos de fenômenos não lineares de segunda e terceira ordem. .	31
Tabela 2 -	Valores típicos de escalas de tempo e origens físicas dos efeitos não lineares.	55
Tabela 3 -	A tabela contém os valores de espessura, L , para as amostras de vidros ópticos utilizadas no experimento realizado na configuração de amostra fina. Estão na tabela ainda os valores obtidos a partir dos dados experimentais para o índice de refração não linear da sílica e do BK7 pelas técnicas de varredura- Z e RNLPE. O valor teórico de n_2 da sílica foi usado para caracterizar o laser pela técnica de varredura- Z justificando assim a ausência do seu valor na tabela. . .	74
Tabela 4 -	A tabela contém os valores de espessura, L , índices de refração linear, n_e , número de Abbe, ν_e , índice de refração não linear teórico calculado a partir equação 108, além do valor de índice de refração não linear obtido experimentalmente através do método de medidas RNLPE autorreferenciadas em amostras grossas, utilizando a equação 109. Os valores entre parênteses nas duas últimas colunas são a razão entre os valores de n_2 dos vidros e da sílica.	88
Tabela 5 -	A tabela contém os valores dos índices de refração linear, n_0 , além dos tempos de resposta rápida e lenta, característicos do índice de refração não linear n_2 do tipo não instantâneo.	100
Tabela 6 -	Na tabela constam os valores de índice de refração não linear, $n_{2,m}$ e o respectivo valor do coeficiente B obtido através das equações 118 e 119, além dos valores para os tempos de resposta de subida e de queda, $\tau_{r,m}$ e $\tau_{f,m}$, respectivamente, para cada um dos mecanismos não lineares de terceira ordem presentes no CS_2 . A tabela trás também a informação sobre qual o tipo de simetria é característico de cada mecanismo não linear.	105

Tabela 7 - Parâmetros não lineares de terceira ordem obtidos através dos ajuste
tóricos a partir do nosso modelo empírico para todos os solventes
estudados. Entre parênteses estão valores obtidos na literatura com
a finalidade de confrontar com nossos valores experimentais, na con-
dição de 110 fs e 800 nm (a); 16 ps e 1064 nm (b); 35 ps e 532 nm
(c); (d). Aqui, B está em $10^{-21} \text{ m}^2/\text{V}^2$ e n_2 está em $10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$ e
 τ_0 está em ps. 110

Lista de Abreviaturas

<i>A2F</i>	Absorção de dois fótons
<i>APO</i>	Amplificador paramétrico óptico
<i>CPA</i>	<i>Chirped Pulsed Amplification</i>
<i>CS₂</i>	Dissulfeto de carbono
<i>GSH</i>	Geração de segundo harmônico
<i>GTH</i>	Geração de terceiro harmônico
<i>I</i>	Instantâneo
<i>NER</i>	<i>Nonlinear ellipse rotation</i>
<i>NI</i>	Não instantâneo
<i>RNLPE</i>	Rotação não linear da polarização elíptica
<i>TTL</i>	<i>Transistor-Transistor Logic</i>

Lista de Símbolos

$\vec{E}$	e	$E(\omega)$	Campo elétrico do feixe laser
$\vec{P}$	e	$P(\omega)$	Polarização do feixe laser
ϵ_0			Constante dielétrica do material
$\chi^{(1)}$			Susceptibilidade linear
$\chi^{(2)}$			Susceptibilidade não linear de segunda ordem
$\chi^{(3)}$			Susceptibilidade não linear de terceira ordem
ω			Frequência do feixe laser
n			Índice de refração
I	e	I_0	Intensidade / intensidade de pico do feixe laser
z_0			Intervalo de Rayleigh
L	e	$L_{\text{(eff)}}$	Comprimento da amostra / comprimento efetivo da amostra
n_0			Índice de refração linear
n_2			Índice de refração não linear
$\chi^{(\text{eff})}$			Susceptibilidade efetiva
c			Velocidade da luz
$\chi_{ijkl}^{(3)}$			Componente do tensor susceptibilidade não linear de terceira ordem
P_i			Componente do vetor de polarização
$\vec{r}$			Vetor posição
$E^*(\omega)$			Correspondente complexa do campo elétrico
$\epsilon^{(\text{eff})}$			Constante dielétrica efetiva
k_m	e	k	Vetor de propagação médio / vetor de propagação
θ			Ângulo de rotação de uma onda plana
ψ			Grau de excentricidade da elipse de polarização
φ			Ângulo entre o plano de polarização do feixe incidente e o eixo lento da lâmina de onda usada para controlar seu estado de polarização
w_0			Cintura do feixe
α			Ângulo de rotação de um feixe gaussiano
λ			Comprimento de onda

T	Transmitância normalizada
$\Delta\Phi_0$	Mudança de fase induzida pela não linearidade
ΔT_{pv}	Diferença entre a transmissão normalizada no pico e no vale
Δz_{pv}	Distância entre o pico e o vale
n_e	Índice de refração linear para $\lambda = 546,1$ nm
ν_d	Número Abbe
T_p	Duração do pulso
Γ_R	Taxa de repetição de pulsos
β	Coefficiente de absorção não linear

SUMÁRIO

1	Introdução	29
1.1	Efeito Kerr	33
1.2	Proposta de tese	35
1.3	Estrutura do trabalho	36
2	Teoria - Rotação não linear da polarização elíptica	39
2.1	Efeito Kerr óptico	39
2.2	Tensor de susceptibilidade de terceira ordem	40
2.3	Rotação não linear da polarização elíptica	45
2.3.1	Descrição em componentes circularmente polarizadas	46
2.3.2	Determinação do coeficiente B	50
2.3.3	Determinação do ângulo de rotação	51
2.3.4	Regimes não lineares com diferentes tempos de resposta	53
3	Montagem experimental e metodologia	57
3.1	Montagem experimental	57
3.2	Regimes de focalização	62
3.3	Técnica de varredura- Z refrativa	66
4	Comprovação da técnica RNLPE	71
4.1	Sistema laser	71
4.2	Regime de focalização fraca	71
4.2.1	Técnica RNLPE $\times$ varredura- Z	72
4.2.2	Resultados na condição de focalização fraca	74
4.2.3	Ânalise do ruído	80
4.3	Regime de focalização forte	82
4.3.1	Resultados na condição de focalização forte	83
4.3.2	Medidas em amostras com diferentes espessuras	84
4.3.3	Medidas autorreferenciadas	85

5	Classificação das não linearidades pela resposta temporal	91
5.1	Medidas de RNLPE com pulsos de diferentes durações	91
5.2	Determinação da largura de pulso	92
5.3	Análise do vidro B270	97
5.4	Primeira análise para os solventes	98
5.5	Determinação dos coeficiente A e B	100
5.6	Medidas em solventes para determinação de A e B	103
5.6.1	Medidas para determinação de A e B na amostra de CS_2	104
5.6.2	Medidas para determinação de A e B nas amostras de solventes	108
6	Conclusão	115
	Referências	119
	Apêndices	129
	Apêndice A - Propriedades do tensor χ_{ijkl} em meios isotrópicos	131
	A.1 - Elementos nulos - índice repetindo 1 ou 3 vezes	131
	A.2 - Relação: $\chi_{1111} = \chi_{1122} + \chi_{1212} + \chi_{1221}$	131
	Apêndice B - Componentes do campo elétrico na base $\hat{\sigma}_{\pm}$	135
	Apêndice C - Funcionamento do <i>lock-in</i> de duas fases	139
	Apêndice D - Número de Abbe e equação empírica para n_2 . . .	143
	Apêndice E - Efeito lente térmica	145
	Apêndice F - Trabalhos desenvolvidos durante o doutorado . . .	151
	F.1 - Trabalhos em conferências internacionais	151
	F.2 - Artigos publicados	151

1 Introdução

Sempre que um campo elétrico externo é aplicado em um material, ele promove a indução ou reorientação dos momentos dipolares de átomos ou moléculas que compõem esse material, resultando em um momento de dipolo médio diferente de zero por unidade de volume, chamado de polarização do material. Se o campo elétrico aplicado $\vec{E}$ não é muito intenso, a polarização $\vec{P}$ é proporcional ao campo, ou seja,

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E}, \quad (1)$$

em que $\chi^{(1)}$ é a susceptibilidade linear, característica do material.

Quando estamos trabalhando com campos elétricos de maior magnitude a relação linear anterior, 1, não é mais válida. Campos elétricos gerados pelos mais modernos lasers têm intensidades típicas da ordem de 10^6 a 10^{12} V/cm. Considerando que os elétrons ligados aos átomos ou moléculas experimentam campos maiores do que esses, com intensidades da ordem de 10^9 a 10^{10} V/cm, podemos assumir que os deslocamentos induzidos pelos campos externos nos elétrons ligados são pequenos, justificamos assim a representação da polarização P induzida por uma série de potências do campo E :

$$P = \varepsilon_0 (\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots), \quad (2)$$

em que $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ são respectivamente as susceptibilidades de segunda e de terceira ordem (óptica não linear perturbativa). (1, 2)

Ao longo da história da óptica pensava-se que todos os meios ópticos fossem lineares. Como consequências:

- as propriedades ópticas dos materiais, tais como o índice de refração e o coeficiente de absorção, são independentes da intensidade da luz;
- o princípio da superposição, um princípio central da óptica clássica, é aplicável;
- a frequência de luz não altera-se ao atravessar um meio;

- dois feixes de luz, localizados em uma mesma região do material, não têm efeito um sobre o outro.

A óptica não linear é um campo muito extenso, de grande importância tanto para pesquisas fundamentais quanto para aplicações tecnológicas, estendendo-se às áreas da física, química, biologia e engenharia. (3–9) Sua principal preocupação é compreender o comportamento da interação luz-matéria quando a resposta do material é uma função não linear do campo eletromagnético aplicado, dado em 2.

Com a invenção do laser, em 1960 por T. H. Maiman, (10) esse novo e fascinante campo de pesquisa chamado de óptica não linear foi introduzido para a comunidade científica, tanto no seu uso para ciência fundamental como em aplicações tecnológicas. Historicamente, a **Óptica não linear** se originou com o trabalho experimental de P. A. Franken, que, em 1961, notou que um sinal óptico fraco de comprimento de onda de 347,1 nm poderia ser gerado em um cristal de quartzo quando iluminado com um laser de rubi de alta potência de 694,2 nm. (11) Franken rapidamente supôs que esta nova fonte de luz era devido à mistura coerente de dois campos elétricos no quartzo de modo a produzir uma resposta de segundo harmônico na região do cristal. Logo após essa descoberta, N. Bloembergen e colaboradores, em 1962, formularam muitos dos fundamentos teóricos da óptica não linear, mostrando que as leis físicas básicas e os princípios da resposta não linear da matéria eram extensões simples da interação óptica linear. (12, 13) A obra de Bloembergen proporcionou uma ponte entre o mundo dos fenômenos não lineares e lineares, uma ponte que promoveu o crescimento a um ritmo tal que encontrou aplicações em quase todas as áreas da ciência e da engenharia em poucos anos.

Experimentos realizados após o desenvolvimento do laser demonstraram claramente que materiais ópticos de fato apresentam um comportamento não linear, como exemplificado pelas seguintes observações:

- o índice de refração e o coeficiente de absorção dependem da intensidade da luz;
- o princípio da superposição é violado em um meio óptico não linear;

- a frequência de luz é alterada à medida que atravessa um meio óptico não linear, ou seja, a luz pode mudar de vermelho para azul, por exemplo.

A princípio, acreditava-se que os diferentes efeitos ópticos eram características que dependiam somente das propriedades dos materiais. Mais recentemente observou-se que algumas dessas características podiam ser alteradas quando esses materiais eram submetidos a campos eletromagnéticos intensos.

O comportamento óptico não linear não é observado quando a luz viaja no espaço livre. A não linearidade reside no meio através do qual a luz viaja, sendo uma característica do próprio meio e não da própria luz. Propriedades ópticas não lineares são respostas não lineares no feixe de laser devido a mudanças nas propriedades ópticas do material (coeficiente de absorção não linear ou índice de refração não linear) quando o feixe tem intensidade suficientemente alta para causar tais modificações.

O rápido crescimento da comunidade da óptica não linear é em parte devido à necessidade tecnológica de novas fontes de luz coerentes e dispositivos optoeletrônicos no setor de telecomunicações. Além disso, o estudo da resposta não linear da matéria tem sido reconhecido há muito tempo como uma poderosa ferramenta de sondagem da natureza eletrônica e química de materiais.

Até hoje, uma das maiores aplicações em dispositivos ópticos não lineares envolve a sintonização de lasers de estado sólido pulsados utilizando dispositivos ópticos não lineares paramétricos incluindo a geração de harmônicos, bem como a oscilação paramétrica e a amplificação.

Tabela 1 – Exemplos de fenômenos não lineares de segunda e terceira ordem.

Segunda ordem: $\chi^{(2)}$	Terceira ordem: $\chi^{(3)}$
Soma e diferença de frequências	Absorção de dois fótons (A2F)
Geração de segundo harmônico (GSH)	Geração de terceiro harmônico (GTH)
Amplificador paramétrico óptico (APO)	Efeito Kerr $\rightarrow n = n(I)$
Retificação óptica	

Fonte: Elaborada pela autora.

Obviamente, uma variedade de combinações de campos ópticos podem ser produzidas

na maioria dos materiais, o que proporciona uma série de fenômenos não lineares. A tabela 1 apresenta uma lista com alguns efeitos de segunda e terceira ordem. (1, 14)

Como exemplo de uma interação óptica não linear, vamos considerar o processo de geração de harmônicos. (15) A geração de segundo harmônico está ilustrada esquematicamente na fig. 1.

Figura 1 – (a) Geração de segundo harmônico (GSH). Processo de acoplamento em que dois campos de frequência ω são misturados de forma coerente para gerar um terceiro campo de frequência 2ω . (b) Diagrama de níveis de energia da geração de segundo harmônico.

Fonte: Elaborada pela autora.

A geração de segundo harmônico pode ser visualizada considerando a troca de fótons entre os vários componentes de frequência do campo. Na fig. 1(b) dois fótons de frequência ω se combinam criando um fóton de frequência 2ω em um único processo. A linha contínua na figura representa o estado fundamental atômico, e as linhas tracejadas representam o que são conhecidos como *níveis virtuais*.

Em um processo de terceira ordem, tal como a geração de terceiro harmônico, temos algo semelhante ao descrito anteriormente, fig. 2, mas agora o processo envolve a combinação de três fótons de frequência ω para a criação de um fóton de frequência 3ω . (16)

Figura 2 – (a) Geração de terceiro harmônico (GTH). Processo de acoplamento em que três campos de frequência ω são misturados de forma coerente para gerar um terceiro campo de frequência 3ω . (b) Diagrama de níveis de energia.

Fonte: Elaborada pela autora.

1.1 Efeito Kerr

Os estudos desenvolvidos nesse doutorado focam-se nas não linearidades ópticas de terceira ordem, especificamente na refração não linear.

Da mesma forma que as componentes real e imaginária da susceptibilidade linear $\chi^{(1)}$ estão relacionadas aos processos de refração e absorção lineares, as partes real e imaginária da susceptibilidade não linear $\chi^{(3)}$ descrevem a refração não linear e a absorção não linear. (17)

O processo de $\chi^{(3)}$ que conduz a um índice de refração dependente da intensidade é conhecido como o efeito Kerr óptico. Atualmente existem muitas técnicas experimentais diferentes para observar esse efeito e determinar os valores associados ao índice de refração não linear, n_2 , e ao coeficiente de absorção não linear, β , além de uma variedade de dispositivos práticos que podem ser construídos a partir de materiais que apresentem essas características. (18–24)

O efeito Kerr está ilustrado esquematicamente na fig. 3. Em 3(b) e 3(c) temos ilustrados os dois possíveis diagramas de energia do processo óptico que origina o efeito Kerr. As linhas pontilhadas representam níveis virtuais de energia, enquanto a linha cheia representa o nível de energia fundamental.

Figura 3 – (a) Efeito Kerr. Mudança no índice de refração de um material em resposta à intensidade de um campo elétrico. (b) e (c) Diagramas de níveis de energia.

Fonte: Elaborada pela autora.

A susceptibilidade não linear $\chi^{(3)}$ está intimamente relacionada com as transições ópticas dos estados de energia do material, que podem ser associados com o movimento dos elétrons ligados aos átomos ou moléculas, vibrações moleculares ou rotações moleculares. Em um determinado material (gás, líquido ou sólido), uma ou mais destas contribuições podem estar presentes para o efeito Kerr óptico. Em geral, as várias contribuições diferem

entre si pelo tempo de resposta e magnitude. (22, 25–27)

As não linearidades associadas com as transições eletrônicas apresentam o tempo de resposta mais rápido. Experimentos mostram que esse tipo de não linearidade são mais rápidas do que a resolução temporal proporcionada pelos pulsos ópticos mais curtos disponíveis no momento (< 10 fs). Portanto, para fins práticos, a não linearidade associada ao movimento de elétrons ligados pode ser considerada como instantânea. No outro extremo, a não linearidade associada ao movimento rotacional das moléculas é relativamente lenta, com tempos de resposta no regime de picossegundo. Entre esses valores estão as não linearidades decorrentes das vibrações moleculares. (28–30)

Das diversas técnicas experimentais capazes de determinar o coeficiente de absorção não linear e o índice de refração não linear existem algumas relativamente simples, requerendo apenas um único feixe laser. A técnica mais comum se utiliza do sinal de transmissão normalizada, sendo conhecida por varredura- Z , de fenda aberta e de fenda fechada. (31–34)

A técnica de varredura- Z destaca-se devido à alta sensibilidade e simplicidade experimental para determinar tanto o sinal quanto a magnitude de n_2 e β com um único feixe laser. (31) Apesar de amplamente utilizadas, as variantes dessa técnica (fenda aberta e fechada) ainda apresentam dificuldades uma vez que o efeito lente tem uma forte dependência com o perfil do feixe laser e com a qualidade da superfície da amostra. Além disso, efeitos não lineares com diferentes origens contribuem para o sinal produzido por varredura- Z , impossibilitando a distinção do mecanismo físico que origina o efeito não linear. (35–37)

Neste projeto de doutoramento propomos, em linhas gerais, o estudo da refração não linear de terceira ordem em meios isotrópicos usando além da técnica tradicional de varredura- Z um novo método de determinação da rotação não linear da polarização elíptica. Cada uma dessas técnicas permite obter uma particularidade do efeito não linear e cujos resultados em conjunto permitem determinar com maior precisão a magnitude e a origem da não linearidade.

A rotação não linear da polarização elíptica, RNLPE, é a autoindução da rotação não

linear da polarização do feixe laser relativo a uma particular componente tensorial da susceptibilidade refrativa não linear de terceira ordem. Embora esse efeito já tenha sido estudado há algum tempo para escalas de tempo de pico e nanossegundos, ainda não é recorrente medidas em femtossegundos. (38–43)

Na área de caracterização de novos materiais com potencial para aplicação em fotônica, é muito importante saber não só a magnitude mas também a origem das não linearidades. (44) Por essa razão avanços em instrumentação e desenvolvimento de novos métodos nessa área são sempre bem vindos. Apesar dos recentes progressos, ainda existem grandes desafios a serem superados. Devido à alta complexidade dos processos não lineares, novas técnicas que exploram diferentes regimes de laser e modelos teóricos mais elaborados ainda se fazem necessários. (24, 29, 45–47) Por exemplo, diferentes mecanismos não lineares podem contribuir simultaneamente para o sinal não linear e a distinção desses mecanismos pode ser difícil de ser obtida. (30) Isto explica parcialmente porque diferentes valores de não linearidade são encontrados na literatura para um mesmo material; por exemplo, varredura- Z (31) e geração de terceiro harmônico resultam em diferentes índices de refração não lineares para solventes orgânicos. (48) Atualmente, mesmo o material mais usado como referência não linear, a sílica fundida, apresenta valores na literatura que podem diferir por um fator de três, para o mesmo comprimento de onda. (49)

Com a técnica RNLPE propomos ainda uma maneira de melhor compreender a origem das não linearidades, investigando além do sinal não linear também seu tempo de resposta típico.

1.2 Proposta de tese

O cerne da tese é o desenvolvimento de uma nova técnica experimental capaz de determinar não linearidades em materiais isotrópicos através de uma montagem simples e que apresenta maior precisão que as técnicas tradicionais atuais.

Nossa técnica baseia-se no fenômeno da rotação da polarização elíptica da luz por um material que apresenta características não lineares e na capacidade de determinar pequenos valores de rotação elíptica não linear com alta precisão por meio de um método

sensível à fase, empregando um amplificador *lock-in* de fase dupla. (50)

Nossa montagem experimental é semelhante à montagem da varredura- Z de fenda aberta, (24) na qual o feixe transmitido através da amostra é completamente detectado, este tipo de configuração é menos sensível à qualidade do modo transversal do feixe e à qualidade da superfície da amostra.

O trabalho ainda visa analisarmos a capacidade da técnica de explorar diferentes cenários experimentais, tais como trabalhar em regimes de focalização distintos: focalização fraca (configuração experimental na qual usamos lentes de foco longo para criar a condição de $z_0 \gg L$, ou seja, a espessura da amostra, L , é muito menor quando comparada com o comprimento Rayleigh, z_0 , do feixe laser de excitação) e forte (configuração experimental na qual usamos uma lente de foco curto para criar a condição de $z_0 \ll L$) e (51) diferentes tipos de não linearidades (análise dos tempos de resposta). (52)

1.3 Estrutura do trabalho

A tese está organizada em 6 capítulos: no presente capítulo fizemos uma breve introdução da área ressaltando os fatos históricos e o presente estado da arte.

No capítulo 2, apresentamos os fundamentos teóricos que sustentam a técnica experimental proposta. Descrevemos os conceitos de efeito Kerr e da susceptibilidade não linear de terceira ordem, além de explicitarmos o ângulo de rotação que a elipse de polarização sofre quando atravessa um material com propriedades não lineares e como as expressões se modificam dependendo na natureza do efeito.

O capítulo 3 trás a descrição da montagem experimental que realizamos em nosso laboratório evidenciando os regimes de focalização explorados durante o doutorado: focalização fraca (amostra fina) e focalização forte (amostra grossa). Neste capítulo também detalhamos a técnica de varredura- Z , técnica tradicional usada para confrontarmos nossos resultados experimentais.

Na sequência, após a descrição detalhada da técnica, no capítulo 4, apresentamos os resultados obtidos pela implementação das técnicas em ambos os regimes de focalização, que culminaram na elaboração de dois artigos publicados.

No capítulo 5 apresentamos resultados obtidos usando as técnicas RNLPE e varredura- Z com a finalidade de estudar quais processos estão produzindo a resposta não linear. Esses resultados constituem um terceiro artigo científico publicado.

No capítulo 6 apresentamos as conclusões gerais da tese de doutorado além das perspectivas para futuros trabalhos e possíveis aplicações da técnica.

2 Teoria - Rotação não linear da polarização elíptica

Neste capítulo descreveremos a propagação de um feixe de luz através de um material isotrópico cujo índice de refração depende da intensidade desse feixe.

2.1 Efeito Kerr óptico

Quando um feixe laser que tem intensidade suficientemente alta se propaga num material isotrópico, ele é capaz de provocar uma mudança no índice de refração do meio. Esse efeito é chamado de *Efeito Kerr óptico*.

Nessa situação, o índice de refração pode ser descrito pela equação a seguir, que relaciona n com a intensidade do feixe laser utilizado,

$$n = n_0 + n_2 I, \quad (3)$$

em que n_0 é o índice de refração linear do material e n_2 é denominado índice de refração não linear. (7, 53–55)

O meio óptico sob a presença desse feixe de luz intenso passa a um regime dito não linear, e a interação desse feixe com o meio pode ser descrita através da polarização não linear do meio induzida pela presença da luz.

Por simplicidade, vamos considerar o caso em que a luz é linearmente polarizada. A alta intensidade do campo elétrico da luz é que dará origem à polarização não linear. Considerando a propagação de um feixe com frequência ω , temos: (1, 9, 55)

$$P(\omega) = \epsilon_0 \chi^{(1)} E(\omega) + 3\epsilon_0 \chi^{(3)} |E(\omega)|^2 E(\omega) = \epsilon_0 \chi^{(\text{eff})} E(\omega), \quad (4)$$

em que introduzimos uma grandeza que chamamos de susceptibilidade efetiva, $\chi^{(\text{eff})}$, que se relaciona com os $\chi^{(1)}$ e $\chi^{(3)}$ da seguinte forma (55)

$$\chi^{(\text{eff})} = \chi^{(1)} + 3\chi^{(3)} |E(\omega)|^2. \quad (5)$$

A fim de se relacionar a susceptibilidade não linear $\chi^{(3)}$ e o índice de refração não

linear n_2 , notemos que (1)

$$n^2 = 1 + \chi^{(\text{eff})}. \quad (6)$$

Substituindo na equação anterior as expressões obtidas em 3 e 5, e considerando que a correção no índice de refração é muito pequena quando comparada com o valor para o índice de refração linear, n_0 , temos:

$$[n_0 + n_2 I]^2 \approx n_0^2 + 2n_2 n_0 I = 1 + \chi^{(1)} + 3\chi^{(3)} |E(\omega)|^2, \quad (7)$$

A intensidade I de um feixe luminoso é obtida através de uma equação que depende do valor médio do quadrado da amplitude do campo elétrico, ou seja

$$I = 2n_0 \epsilon_0 c |E(\omega)|^2, \quad (8)$$

em que ϵ_0 e c são a permissividade elétrica e a velocidade da luz no vácuo, respectivamente.

Substituindo a equação 8 na relação dada por 7, obtemos:

$$n_0^2 + 4n_2 n_0^2 \epsilon_0 c |E(\omega)|^2 = 1 + \chi^{(1)} + 3\chi^{(3)} |E(\omega)|^2. \quad (9)$$

Comparando os termos proporcionais as potências de $|E(\omega)|$, podemos obter as expressões para os índices de refração linear n_0 e não linear n_2 , relacionadas com as susceptibilidades linear, $\chi^{(1)}$, e não linear, $\chi^{(3)}$, da seguinte forma (9, 56)

$$n_0 = \sqrt{1 + \chi^{(1)}}, \quad (10)$$

$$n_2 = \frac{3\chi^{(3)}}{4n_0^2 \epsilon_0 c}. \quad (11)$$

2.2 Tensor de susceptibilidade de terceira ordem

Para entender como se dá a rotação não linear da polarização elíptica da luz, devemos inicialmente descrever fisicamente a natureza da susceptibilidade não linear de terceira

ordem. Vamos nos ater a meios isotrópicos, tais como vidros, líquidos e gases, uma vez que esses são os nossos objetos de estudo. (45, 57–62)

Numa descrição mais completa, a susceptibilidade não linear de terceira ordem pode ser representada por um tensor $\chi \rightarrow \chi_{ijkl}^{(3)}$ de *rank* quatro. Esse tensor relaciona polarização elétrica induzida no meio com o campo elétrico do feixe luminoso através da equação:

$$P_i^{(\text{NL})}(\omega_4) = 3\epsilon_0 \chi_{ijkl}(\omega_4 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) E_l(\omega_3) \quad (12)$$

em que i, j, k e l indicam as componentes espaciais x, y e z . Dessa forma, a quantidade de componentes do tensor é $3 \times 3 \times 3 \times 3 = 81$.

A quantidade de componentes distintas do tensor susceptibilidade é ditada pelo grau de simetria da estrutura que compõe o material. É possível mostrar (1) que o tensor susceptibilidade tem apenas três elementos distintos para um material isotrópico como os estudados neste trabalho.

Para investigar as propriedades do tensor susceptibilidade, vamos iniciar com o caso geral em que as frequências aplicadas são arbitrárias, i. e.

$$\chi_{ijkl} \equiv \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_4 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3). \quad (13)$$

Aqui iremos utilizar a seguinte convenção de índices

$$\begin{aligned} 1 &\rightarrow \hat{x}, \\ 2 &\rightarrow \hat{y}, \\ 3 &\rightarrow \hat{z}. \end{aligned} \quad (14)$$

Num material isotrópico, a escolha dos eixos coordenados não é primordial para descrever as propriedades do mesmo, já que são as mesmas quaisquer que sejam os eixos escolhidos. Logo, é fácil ver que a susceptibilidade possui as seguintes propriedades de simetria: (1)

$$\begin{aligned}
\chi_{1111} &= \chi_{2222} = \chi_{3333} \\
\chi_{1122} &= \chi_{1133} = \chi_{2211} = \chi_{2233} = \chi_{3311} = \chi_{3322} \\
\chi_{1212} &= \chi_{1313} = \chi_{2121} = \chi_{2323} = \chi_{3131} = \chi_{3232} \\
\chi_{1221} &= \chi_{1331} = \chi_{2112} = \chi_{2332} = \chi_{3113} = \chi_{3223}.
\end{aligned} \tag{15}$$

Os 21 elementos listados anteriormente são os únicos não nulos. Note que, em todos esses elementos os índices cartesianos (1, 2 ou 3) aparecem aos pares. Caso um índice apareça um número ímpar de vezes, em um material isotrópico, esse elemento correspondente será nulo.

Todos os 21 elementos nos quais os índices aparecem um número par de vezes são, em princípio, não nulos. Note que esses elementos se reduzem a apenas 4 devido à equivalência dos eixos de coordenadas utilizados para descrever os materiais isotrópicos.

Ainda é possível relacionar esses quatro tipos de elementos não nulos:

$$\chi_{1111} = \chi_{1122} + \chi_{1212} + \chi_{1221}, \tag{16}$$

cuja demonstração encontra-se no apêndice 6.

Os resultados anteriores, expressos nas equações 15 e 16 podem ser escritos na forma compacta a seguir:

$$\chi_{ijkl} = \chi_{1122}\delta_{ij}\delta_{kl} + \chi_{1212}\delta_{ik}\delta_{jl} + \chi_{1221}\delta_{il}\delta_{jk}. \tag{17}$$

Ou seja, agora há apenas 3 componentes independentes do tensor χ_{ijkl} , que originalmente tinha 81 elementos.

Especificamente para o caso do efeito Kerr óptico, estudado nesse doutorado, a relação entre $P(\omega = \omega + \omega - \omega)$ e o tensor $\chi_{ijkl}(\omega = \omega + \omega - \omega)$ é dada por

$$\begin{aligned}
P_1(\omega) = & \chi_{1111}E_1(\omega)E_1(\omega)E_1(-\omega) + \chi_{1122}E_1(\omega)E_2(\omega)E_2(-\omega) \\
& + \chi_{1212}E_2(\omega)E_1(\omega)E_2(-\omega) + \chi_{1221}E_2(\omega)E_2(\omega)E_1(-\omega) \\
& + \chi_{1133}E_1(\omega)E_3(\omega)E_3(-\omega) + \chi_{1313}E_3(\omega)E_1(\omega)E_3(-\omega) \\
& + \chi_{1331}E_3(\omega)E_3(\omega)E_1(-\omega).
\end{aligned} \tag{18}$$

Nessas condições de escolhas de frequência, o segundo e terceiro termos da equação 18 podem ter os campos permutados sem alteração do valor de $P_1(\omega)$. Protanto é necessário que $\chi_{1122} = \chi_{1212}$. Dessa forma, a equação 17 para χ_{ijkl} pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
\chi_{ijkl}(\omega = \omega + \omega - \omega) = & \chi_{1122}(\omega = \omega + \omega - \omega)(\delta_{ij}\delta_{kl} + \delta_{ik}\delta_{jl}) \\
& + \chi_{1221}(\omega = \omega + \omega - \omega)(\delta_{il}\delta_{jk}).
\end{aligned} \tag{19}$$

Podemos notar que no efeito Kerr óptico a susceptibilidade não linear de terceira ordem tem apenas dois elementos independentes.

Ainda temos, no caso do efeito Kerr, a polarização não linear dada em termos da susceptibilidade não linear:

$$P_i(\omega) = 3\epsilon_0 \sum_{jkl} \chi_{ijkl}(\omega = \omega + \omega - \omega) E_j(\omega) E_k(\omega) E_l^*(\omega) \tag{20}$$

em que utilizamos a relação de que para uma onda plana do tipo $\tilde{E}(\vec{r}, \omega) = E(\vec{r})e^{-i\omega t}$, temos $E(-\omega) = E^*(\omega)$. Podemos ainda substituir a equação 19 para obter:

$$P_i = 3\epsilon_0 \sum_{jkl} [\chi_{1122}(\delta_{ij}\delta_{kl} + \delta_{ik}\delta_{jl}) + \chi_{1221}(\delta_{il}\delta_{jk})] E_j E_k E_l^* \tag{21}$$

$$\Rightarrow P_i = 3\epsilon_0 \chi_{1122} E_i \left[\sum_{kl} \delta_{kl} E_k E_l^* + \sum_{jl} \delta_{jl} E_j E_l^* \right] + 3\epsilon_0 \chi_{1221} E_i^* \sum_{jk} \delta_{jk} E_j E_k. \tag{22}$$

Sabendo que:

$$\sum_{mn} \delta_{mn} E_m E_n^* = \vec{E} \cdot \vec{E}^*, \quad (23)$$

e

$$\sum_{mn} \delta_{mn} E_m E_n = \vec{E} \cdot \vec{E}, \quad (24)$$

a componente i do vetor polarização pode ser escrita como

$$P_i = 6\epsilon_0 \chi_{1122} (\vec{E} \cdot \vec{E}^*) E_i + 3\epsilon_0 \chi_{1221} (\vec{E} \cdot \vec{E}) E_i^*. \quad (25)$$

Neste caso, podemos escrever o vetor polarização em termos do campo elétrico e das duas componentes independentes do tensor susceptibilidade não linear como:

$$\vec{P} = 6\epsilon_0 \chi_{1122} (\vec{E} \cdot \vec{E}^*) \vec{E} + 3\epsilon_0 \chi_{1221} (\vec{E} \cdot \vec{E}) \vec{E}^*. \quad (26)$$

Neste ponto podemos introduzir os seguintes coeficientes A e B , (1, 40) que são dados em função dos elementos independentes não nulos de $\chi_{ijkl}^{(3)}$:

$$A = 6\chi_{1122} \quad \text{ou} \quad A = 3\chi_{1122} + 3\chi_{1212}, \quad (27)$$

e

$$B = 6\chi_{1221}. \quad (28)$$

Podemos reescrever a equação da polarização não linear dada pela equação 26, agora utilizando os coeficientes A e B :

$$\vec{P} = \epsilon_0 A (\vec{E} \cdot \vec{E}^*) \vec{E} + \frac{1}{2} \epsilon_0 B (\vec{E} \cdot \vec{E}) \vec{E}^*. \quad (29)$$

A partir da comparação dessa expressão para a polarização não linear com a expressão 4 podemos obter uma expressão para a susceptibilidade não linear dada por:

$$\chi^{(3)} = \frac{A}{3} + \frac{B}{6}. \quad (30)$$

Os coeficientes A e B são importantes do ponto de vista físico porque através da razão entre eles é possível determinar qual a natureza do processo físico que dá origem à não linearidade. (1) Por exemplo:

$$\begin{aligned} B/A = 6 &\rightarrow \text{orientação molecular,} \\ B/A = 1 &\rightarrow \text{efeito eletrônico não ressonante,} \\ B/A = 0 &\rightarrow \text{eletrostricção.} \end{aligned} \quad (31)$$

A origem física dos coeficientes A e B pode ser entendida em termos dos diagramas de nível de energia mostrados na fig. 3. O processo dado na fig. 3(b) que envolve uma transição de dois fótons para o nível virtual contribui em geral para os coeficientes A e B , enquanto o processo dado na fig. 3(c) que envolve transições de apenas um fóton para o nível virtual contribui apenas para o coeficiente A .

Sendo assim, diferentes técnicas experimentais, sob diferentes condições do laser, acesam distintamente esses dois coeficientes. Na técnica de varredura- Z , por exemplo, o sinal obtido com o feixe laser linearmente ou circularmente polarizado depende dos coeficientes A e B , ou somente do coeficiente A , respectivamente. Na técnica de rotação da polarização elíptica o sinal obtido depende somente do coeficiente B .

2.3 Rotação não linear da polarização elíptica

Vamos considerar um feixe laser que propaga-se através de um material cuja polarização não linear é descrita pela equação 29, (40) e que para fins de continuidade reescrevo a seguir:

$$\vec{P} = \epsilon_0 A (\vec{E} \cdot \vec{E}^*) \vec{E} + \frac{1}{2} \epsilon_0 B (\vec{E} \cdot \vec{E}) \vec{E}^*. \quad (29)$$

O que queremos mostrar é que apenas a luz linearmente ou circularmente polarizada

é transmitida através desse meio com o estado de polarização inalterado. Para um feixe com polarização elíptica, quando se propaga através de um material que apresenta essas propriedades não lineares, a orientação da elipse gira em função da distância percorrida dentro do material.

2.3.1 Descrição em componentes circularmente polarizadas

Vamos considerar o campo elétrico de um feixe com polarização arbitrária propagando-se na direção positiva de z , que pode ser descrito com a seguinte expressão:

$$\vec{E} = E_+ \hat{\sigma}_+ + E_- \hat{\sigma}_-, \quad (32)$$

sendo assim uma combinação de componentes circularmente polarizada à esquerda e circularmente polarizada à direita, respectivamente. Os versores $\hat{\sigma}_+$ e $\hat{\sigma}_-$ são definidos como função das componentes $\hat{x}$ e $\hat{y}$ através da equação

$$\hat{\sigma}_\pm = \frac{\hat{x} \pm i\hat{y}}{\sqrt{2}}. \quad (33)$$

Desta maneira, temos as seguintes identidades:

$$\hat{\sigma}_\pm^* = \hat{\sigma}_\mp, \quad \hat{\sigma}_\pm \cdot \hat{\sigma}_\pm = 0, \quad \hat{\sigma}_\pm \cdot \hat{\sigma}_\mp = 1. \quad (34)$$

Podemos reescrever, usando as identidades anteriores, a expressão (29) para a polarização não linear da seguinte forma:

$$\vec{P} = \epsilon_0 A(|E_+|^2 + |E_-|^2) \vec{E} + \epsilon_0 B(E_+ E_-) \vec{E}^* = P_+ \hat{\sigma}_+ + P_- \hat{\sigma}_-. \quad (35)$$

De forma que encontraremos expressões para esses coeficientes em termos das componentes E_+ e E_- :

$$\begin{aligned} P_+ &= \epsilon_0 A(|E_+|^2 + |E_-|^2) E_+ + \epsilon_0 B(E_+ E_-) E_-^* \\ &= \epsilon_0 A(|E_+|^2 + |E_-|^2) E_+ + \epsilon_0 B|E_-|^2 E_+ \\ &= \epsilon_0 A|E_+|^2 E_+ + \epsilon_0 (A + B)|E_-|^2 E_+ \end{aligned} \quad (36)$$

e

$$P_- = \epsilon_0 A |E_-|^2 E_- + \epsilon_0 (A + B) |E_+|^2 E_- . \quad (37)$$

Podemos ainda representar a polarização não linear em um formato compacto, onde introduzimos a susceptibilidade não linear efetiva, $\chi_{\pm}^{\text{NL}}$:

$$P_{\pm} = \epsilon_0 \chi_{\pm}^{\text{NL}} E_{\pm} , \quad (38)$$

sendo

$$\chi_{\pm}^{\text{NL}} = A |E_{\pm}|^2 + (A + B) |E_{\mp}|^2 . \quad (39)$$

As expressões 32 e 35 podem ser introduzidas na equação de onda (55)

$$\nabla^2 \vec{E}(z, t) = \frac{\epsilon^{(1)}}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(z, t)}{\partial t^2} + \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} , \quad (40)$$

que deve ser satisfeita pelo campo elétrico $\vec{E}(z, t)$.

Partindo dessa equação de onda e introduzindo a definição dada na equação 38, podemos escrever a relação que deve ser satisfeita pelas componentes $E_{\pm}$:

$$\nabla^2 E_{\pm}(z, t) = \frac{\epsilon_{\pm}^{(\text{eff})}}{c^2} \frac{\partial^2 E_{\pm}(z, t)}{\partial t^2} , \quad (41)$$

em que a constante dielétrica efetiva para as duas polarizações é dada por:

$$\epsilon_{\pm}^{(\text{eff})} = \epsilon^{(1)} + \chi_{\pm}^{\text{NL}} . \quad (42)$$

Essa equação de onda possui solução em forma de onda plana propagante, com velocidade de fase $c/n_{\pm}$, onde $n_{\pm} = \sqrt{\epsilon_{\pm}^{(\text{eff})}}$. Sendo $n_0^2 = \epsilon^{(1)}$, temos que

$$n_{\pm}^2 = n_0^2 + \chi_{\pm}^{\text{NL}} = n_0^2 \left(1 + \frac{1}{n_0^2} [A |E_{\pm}|^2 + (A + B) |E_{\mp}|^2] \right) . \quad (43)$$

Usando a condição de que o valor para a correção para $n_{\pm}$ é pequeno comparado ao

valor de n_0 , podemos reescrever a expressão anterior de forma mais simplificada (40, 63)

$$n_{\pm} \simeq n_0 + \frac{1}{2n_0} [A|E_{\pm}|^2 + (A+B)|E_{\mp}|^2]. \quad (44)$$

Observe que as componentes com polarizações distintas apresentam valores distintos para índice de refração e conseqüentemente para velocidade de fase. Uma vez que as componentes circulares à esquerda e à direita propagam-se com diferentes velocidades de fase, a elipse da polarização da luz gira conforme o feixe propaga-se através do meio não linear. (1, 64)

Para determinar qual o valor do ângulo de rotação da elipse, devemos expressar a amplitude do campo elétrico da seguinte forma: (63)

$$\begin{aligned} \vec{E}(z) &= E_+(z)\hat{\sigma}_+ + E_-(z)\hat{\sigma}_- \\ &= A_+e^{in_+\omega z/c}\hat{\sigma}_+ + A_-e^{in_-\omega z/c}\hat{\sigma}_- \\ &= (A_+e^{i(1/2)\Delta n\omega z/c}\hat{\sigma}_+ + A_-e^{-i(1/2)\Delta n\omega z/c}\hat{\sigma}_-)e^{i(1/2)(n_++n_-)\omega z/c}, \end{aligned} \quad (45)$$

em que Δn é dado pela seguinte expressão:

$$\Delta n = n_+ - n_- = \frac{B}{2n_0} (|E_-|^2 - |E_+|^2). \quad (46)$$

Podemos introduzir o vetor de propagação médio k_m e o ângulo de rotação θ , respectivamente, definidos da seguinte maneira:

$$k_m = \frac{1}{2}(n_- + n_+)\frac{\omega}{c}, \quad (47)$$

e

$$\theta = \frac{1}{2}\Delta n\frac{\omega}{c}z. \quad (48)$$

Utilizando as definições de k_m e θ , a expressão 45 pode ser reescrita de forma simplificada como:

$$\vec{E}(z) = (A_+ \hat{\sigma}_+ e^{i\theta} + A_- \hat{\sigma}_- e^{-i\theta}) e^{ik_m z}. \quad (49)$$

Esta equação descreve uma onda cuja polarização elíptica é a mesma que a da onda incidente, mas o eixo da elipse sofreu uma rotação por um ângulo θ , fig. 4.

Figura 4 – Na figura, em azul temos a polarização elíptica do feixe incidente. Em vermelho temos a polarização do feixe após passar pelo material não linear. O meio age sobre o feixe laser fazendo com que a polarização gire de um determinado ângulo θ .

Fonte: Elaborada pela autora.

Esta conclusão pode ser demonstrada considerando um segundo sistema de coordenadas $x'y'$, rotacionado de um ângulo θ do sistema de coordenadas convencional xy , situação que pode ser compreendida com a fig. 5:

Figura 5 – Na figura (a) temos a polarização elíptica do feixe incidente. Em (b) temos a polarização do feixe após passar pelo material não linear.

Fonte: Elaborada pela autora.

É possível escrever os vetores unitários $\hat{x}'$ e $\hat{y}'$ no sistema de coordenadas xy através da transformação:

$$\begin{aligned}\hat{x}' &= \hat{x} \cos \theta - \hat{y} \sin \theta \\ \hat{y}' &= \hat{x} \sin \theta + \hat{y} \cos \theta.\end{aligned}\tag{50}$$

Podemos demonstrar que a rotação do vetor de polarização circular $\hat{\sigma}$ de um ângulo θ no plano xy é equivalente ao mesmo vetor no plano $x'y'$, veja:

$$\begin{aligned}\hat{\sigma}_+ e^{i\theta} &= \left(\frac{\hat{x} + i\hat{y}}{\sqrt{2}} \right) e^{i\theta} = \frac{\hat{x}e^{i\theta} + i\hat{y}e^{i\theta}}{\sqrt{2}} \\ &= \frac{\hat{x} \cos \theta - \hat{y} \sin \theta + i(\hat{x} \sin \theta + \hat{y} \cos \theta)}{\sqrt{2}} \\ &= \frac{\hat{x}' + i\hat{y}'}{\sqrt{2}}.\end{aligned}\tag{51}$$

O mesmo resultado é válido para o vetor $\hat{\sigma}_-$ e ambas as relações podem ser escritas de forma condensada como:

$$\hat{\sigma}_\pm e^{\pm i\theta} = \frac{\hat{x}' \pm i\hat{y}'}{\sqrt{2}} = \hat{\sigma}'_\pm.\tag{52}$$

Substituindo a eq. 52 na equação 49, teremos exatamente o mesmo formato do campo incidente mas para o plano $x'y'$:

$$\vec{E}(z) = (A_+ \hat{\sigma}'_+ + A_- \hat{\sigma}'_-) e^{ik_m z}.\tag{53}$$

2.3.2 Determinação do coeficiente B

Através de medidas do ângulo de rotação θ , teremos um método para a determinação do coeficiente não linear B .

Como já havíamos mencionado, existem dois casos particulares, nos quais não é possível determinar o ângulo de rotação não linear da polarização da luz. Primeiramente, quando utiliza-se luz incidente circularmente polarizada. Nessa situação a rotação é máxima porém não é possível determinar a rotação do eixo principal da elipse. Matematicamente, apenas uma das componentes $\hat{\sigma}_\pm$ está presente no feixe incidente. Para estes casos a equação 44 se reduz a:

$$n = n_0 + \frac{1}{2n_0} A |E|^2. \quad (54)$$

Podemos definir $\delta n_{circular}$, uma correção não linear para o valor do índice de refração, como

$$\delta n_{circular} = \frac{1}{2n_0} A |E|^2, \quad (55)$$

que depende apenas do coeficiente A .

No segundo caso, para uma polarização do feixe incidente linear, não há mudança na polarização quando o feixe atravessa o meio não linear, caso em que $|E|^2 = 2|E_+|^2 = 2|E_-|^2$. Para esta polarização, a equação (44) é dada por:

$$n = n_0 + \frac{1}{4n_0} [A|E|^2 + (A+B)|E|^2] = n_0 + \frac{1}{2n_0} \left(A + \frac{1}{2}B \right) |E|^2, \quad (56)$$

sendo a correção do índice de refração dada por:

$$\delta n_{linear} = \frac{1}{2n_0} \left(A + \frac{1}{2}B \right) |E|^2, \quad (57)$$

situação que a correção depende dos coeficientes A e B .

Uma maneira de determinar a origem do mecanismo físico que gera a não linearidade é olhando para a razão $\delta n_{linear}/\delta n_{circular}$. Comparando com os valores dados na expressão (31), podemos concluir que:

$$\frac{\delta n_{linear}}{\delta n_{circular}} = 1 + \frac{B}{2A} = \begin{cases} 4 & \rightarrow \text{orientação molecular.} \\ \frac{3}{2} & \rightarrow \text{efeito eletrônico não ressonante.} \\ 1 & \rightarrow \text{eletroestricção.} \end{cases} \quad (58)$$

2.3.3 Determinação do ângulo de rotação

Vamos voltar para a equação do ângulo de rotação não linear da polarização elíptica θ , dada pela equação 48, na qual substituiremos a expressão para Δn , dada por 46:

$$\theta = \frac{1}{4} \frac{B}{n_0} (|E_-|^2 - |E_+|^2) \frac{\omega}{c} z. \quad (59)$$

As amplitudes de cada componente circular $E_{\pm}$ relacionam-se com a amplitude do campo elétrico E e com o grau de excentricidade ψ da elipse de polarização através da equação (43)

$$|E_{\pm}|^2 = \frac{(1 \mp \psi)^2}{2(1 + \psi^2)} |E|^2, \quad (60)$$

$$\psi = \tan \varphi. \quad (61)$$

Aqui, φ é o ângulo entre o plano de polarização do feixe laser incidente e o eixo da lâmina de onda $\lambda/4$, usada para controlar o estado de polarização do feixe laser incidente. Portanto,

$$\theta = \frac{\omega}{c} \frac{B}{2n_0} \left(\frac{\psi}{1 + \psi^2} \right) |E|^2 z. \quad (62)$$

Consideremos o caso em que um feixe laser atravessa uma amostra de espessura $z = L$, o ângulo de rotação sofrido, considerando a expressão para a intensidade que a relaciona com a amplitude do campo elétrico dada em 8, teremos:

$$\theta = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\psi}{1 + \psi^2} \right) \left[\frac{B}{4n_0^2 \epsilon_0 c} \right] LI. \quad (63)$$

Devemos observar que essa relação foi obtida usando ondas planas, contudo, todas as medidas experimentais são realizadas com feixes laser que apresentam um gradiente no perfil de intensidade. Considerando um feixe laser com perfil transversal gaussiano, em que a intensidade com função da distância r ao eixo é dada por $I(r) = I_0 \exp(-r^2/2w_0^2)$ e w_0 é a cintura do feixe, a intensidade do feixe não é mais a mesma nas direções transversais x e y . Neste caso, o que é obtido é uma média sobre o valor de θ . Uma análise detalhada (38, 65) permite mostrar que ao utilizar feixes gaussianos, para valores de rotação θ suficientemente pequenos ($\theta < 20^\circ \approx 0,35$ rad), os valores de rotação podem ser obtidos

usando a equação 63, para ondas planas, se fizermos a substituição ($I(z = 0) = I/2$), i.e. basta dividir a intensidade de pico do feixe gaussiano por 2. Portanto, o ângulo de rotação α para um feixe laser de perfil transversal gaussiano é dado por:

$$\alpha = \frac{\theta}{2} = \frac{\omega}{2c} \left(\frac{\psi}{1 + \psi^2} \right) \left[\frac{B}{4n_0^2 \epsilon_0 c} \right] LI. \quad (64)$$

A rotação não linear da polarização elíptica depende apenas do coeficiente B da não linearidade refrativa. Essa dependência única ajuda a determinar a origem do sinal de rotação da polarização e, portanto, a obtenção precisa dessa rotação é muito importante para o estudo de processos não lineares. (66)

Através desse método, é possível também determinar o sinal da não linearidade. De acordo com a teoria, um feixe polarizado elipticamente à direita tende a girar para a direita em materiais com não linearidade positiva e para a esquerda em materiais com não linearidade negativa. Para um feixe com polarização elíptica para a esquerda o efeito é contrário.

2.3.4 Regimes não lineares com diferentes tempos de resposta

A expressão 64 foi derivada de uma situação mais geral considerando a incidência de um feixe com polarização elíptica em um material que apresenta não linearidade isotrópica. Essa expressão foi obtida como função do coeficiente $B = 6\chi_{1221}$.

Experimentalmente, na maior parte das vezes estamos interessados em determinar qual o valor do índice de refração não linear n_2 , cuja expressão dada na equação 11 relaciona seu valor com $\chi^{(3)}$. Para explicitar a dependência do ângulo de rotação α com n_2 devemos considerar separadamente processos não lineares com diferentes regimes de tempo de resposta: processos instantâneos e não instantâneos.

Tipos diferentes de não linearidades apresentam uma razão distinta entre os coeficientes, A/B . Em especial estamos interessados em dois tipos diferentes de não linearidades: do tipo eletrônica não ressonante e do tipo orientacional molecular. (22, 36, 56, 67)

Anteriormente obtivemos uma expressão para $\chi^{(3)}$ e sua relação com o índice de refração não linear n_2 , que estão reescritas a seguir:

$$\chi^{(3)} = \frac{A}{3} + \frac{B}{6} \quad (65)$$

$$n_2 = \frac{3\chi^{(3)}}{4n_0^2\epsilon_0 c}. \quad (66)$$

- Não linearidade do tipo eletrônica não ressonante:

$$\frac{B}{A} = 1 \longrightarrow \chi^{(3)} = \frac{B}{2} \quad (67)$$

$$n_2 = \frac{3B}{8n_0^2\epsilon_0 c} \longrightarrow \frac{B}{4n_0^2\epsilon_0 c} = \frac{2}{3}n_2 \quad (68)$$

- Não linearidade do tipo orientacional molecular:

$$\frac{B}{A} = 6 \longrightarrow \chi^{(3)} = \frac{2}{9}B \quad (69)$$

$$n_2 = \frac{B}{6n_0^2\epsilon_0 c} \longrightarrow \frac{B}{4n_0^2\epsilon_0 c} = \frac{3}{2}n_2 \quad (70)$$

Esses dois tipos de não linearidades diferem por apresentarem diferentes tempos de resposta. No caso da não linearidade do tipo eletrônica não ressonante chamamos de não linearidade *instantânea* (I), e, no caso de não linearidade do tipo reorientacional molecular chamamos de não linearidade *não instantânea* (NI). Os tempos de resposta típicos desses e de outros mecanismos não lineares podem ser encontrados na tabela 2.

O conceito de rápido ou lento de uma não linearidade é definido em comparação com a duração do pulso que estamos utilizando para medir tal não linearidade. Quando o tempo característico associado à não linearidade é comparável ou menor que o tempo de duração do pulso de prova, este efeito é dito rápido, caso contrário é dito lento. Por exemplo, em um experimento que utiliza um laser com pulsos de dezenas de femtossegundos, as não linearidades do tipo eletrônica não ressonante são efeitos rápidos enquanto não

Tabela 2 – Valores típicos de escalas de tempo e origens físicas dos efeitos não lineares.

Mecanismo	Tempo de Resposta (s)
Eletrônica não ressonante	10^{-15}
Orientacional molecular	10^{-12}
Electrostricção	10^{-9}
Efeito térmico	10^{-3}

Fonte: Elaborada pela autora.

linearidades de origem térmica são efeitos lentos.

3 Montagem experimental e metodologia

Neste capítulo descreveremos a montagem experimental da técnica desenvolvida durante esse projeto de doutorado. A técnica utiliza-se de medidas de rotação da polarização elíptica da luz para determinar o índice de refração não linear, n_2 , em materiais isotrópicos. Chamaremos de técnica RNLPE - *Rotação não linear da polarização elíptica*.

Vamos ainda descrever seu funcionamento para ambos os regimes de focalização possíveis: focalização fraca quando $L \ll z_0$ (amostra fina) e focalização forte quando $L \gg z_0$ (amostra grossa).

3.1 Montagem experimental

Para explorar as relações estabelecidas anteriormente, propomos uma técnica relativamente simples e precisa para a determinação do ângulo de rotação não linear da polarização elíptica.

Medidas para determinar a rotação não linear da polarização elíptica já foram feitas anteriormente a partir do uso de um componente analisador (divisor de feixes polarizador) que separa as componentes ortogonais de polarização de um feixe com polarização elíptica. Analisando a mudança de intensidade das componentes com polarizações ortogonais distintas é possível determinar qual a mudança no estado de polarização do feixe quando o mesmo atravessa uma amostra com características não lineares. (38, 68–71) No entanto, esse método, é bastante impreciso para pequenas mudanças do estado de polarização do feixe laser.

Nosso trabalho visa justamente propor uma técnica com a qual possamos ter uma maneira mais precisa de medir pequenas mudanças de fase usando um amplificador *lock-in* de fase dupla e um polarizador girante como componente analisadora.

A medida baseia-se em verificar a direção do eixo principal de uma polarização elíptica usando um analisador girante. Em um osciloscópio observamos uma função tipo cosseno ao quadrado (lei de Malus), onde um máximo de transmissão corresponde à posição em que o eixo do analisador está na mesma direção do eixo maior da elipse, já um mínimo na transmissão corresponde à posição em que o eixo do analisador está na direção do

eixo menor da elipse. Portanto, um polarizador girante, usado como elemento analisador, produz uma sinal de transmissão com formato cossenoidal como indicado na fig. 6.

Figura 6 – Na figura, temos dois sinais do tipo cossenoidais. O *lock-in* mede a diferença de fase entre duas funções desse tipo, geradas quando um feixe laser com polarização elíptica atravessa o polarizador girante.

Fonte: Elaborada pela autora.

Quando um feixe laser com polarização elíptica atravessa um meio que apresenta efeito não linear, como vimos anteriormente, a elipse sofre uma rotação, a direção do eixo maior da elipse muda devido ao efeito óptico não linear. Dessa forma, a transmitância medida é ainda uma função cossenoidal, porém fora de fase com relação àquela que não sofre efeito não linear.

Com um amplificador *lock-in* de fase dupla medimos a diferença de fase entre o sinal de transmitância sem e com o efeito não linear induzido pelo meio, fig. 6, através dos sinais de saída em “fase” X e em “quadratura” Y . (72, 73)

Essa capacidade que o amplificador *lock-in* de fase dupla apresenta de ter dois sinais de saída, é que torna viável a técnica que estamos propondo, uma vez que, além desses valores de saída, ainda podemos obter os valores da amplitude do sinal R , e da fase, θ , entre o sinal de entrada e o sinal de referência, dados a seguir:

$$R = \sqrt{X^2 + Y^2} \quad (71)$$

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{Y}{X} \right). \quad (72)$$

Experimentalmente, usamos o sinal de transmitância com a amostra longe do foco,

onde o efeito não linear é desprezível, como o sinal de referência. A diferença de fase é medida entre esse sinal e o sinal de transmitância próximo à região focal, onde os efeitos lineares se manifestam.

Como detalhado, os valores obtidos para α pela técnica RNLPE são medidos utilizando um analisador girante ligado a um amplificador *lock-in* de fase dupla. Sendo assim, o ângulo dado pelo *lock-in* é o dobro do ângulo real, (72) devido à lei Malus, ou seja,

$$\alpha = \frac{\alpha_{lock-in}}{2}. \quad (73)$$

Uma outra consideração que devemos fazer é que as medidas experimentais são realizadas com lasers pulsados, e por isso, é necessário considerar uma média temporal da rotação elíptica. Lembrando que o perfil temporal do feixe é do tipo Gaussiano e considerando que as não linearidades em estudo apresentam tempos de resposta rápido, quando comparados com a taxa de repetição dos lasers que utilizaremos, temos:

$$\langle \alpha \rangle_{lock-in} = \frac{\alpha_{lock-in}}{\sqrt{2}}. \quad (74)$$

Como dito anteriormente, um amplificador *lock-in* de fase dupla pode ser usado para fazer medidas precisas de mudança de fase com o auxílio de um polarizador girante (componente analisadora).

Resumindo, o *lock-in* é capaz de detectar pequenas variações de fase entre um sinal de referência e o sinal medido. Esse equipamento mede o sinal em fase X e o sinal em quadratura Y . Através de uma expressão simples é possível relacionar essas grandezas com o sinal de fase $\langle \alpha \rangle_{lock-in}$,

$$\langle \alpha \rangle_{lock-in} = \tan^{-1} \left(\frac{Y}{X} \right). \quad (75)$$

A montagem experimental para obter as medidas de RNLPE é muito semelhante à usada na técnica de varredura- Z absorptivo (fenda aberta), fig. 7. A mudança da polarização pode ser medida em função da posição z da amostra em relação à posição focal. (74, 75)

Figura 7 – Esquema experimental utilizado para realizar as medidas de RNLPE, em ambas as configurações: amostra fina e amostra grossa. A montagem é semelhante à usada em medidas de varredura- Z absorptiva (fenda aberta), exceto pela presença da lâmina de onda $\lambda/4$ usada para controlar a polarização elíptica do feixe laser incidente e do analisador girante.

Fonte: Elaborada pela autora.

A fig. 7 representa um esquema da montagem experimental. Igualmente ao que ocorre com as medidas na técnica de varredura- Z , a realização das medidas de rotação não linear da polarização elíptica (RNLPE) são feitas transladando a amostra ao longo da direção z de propagação do feixe incidente, de forma que a intensidade do feixe laser não permaneça constante durante a medida.

Quando transladamos a amostra, iniciando em uma posição distante do foco $z \ll 0$, região na qual a intensidade do feixe incidente sobre a amostra é baixa e portanto o sinal não linear obtido pode ser desprezado, observamos uma medida de fase nula, não havendo assim uma mudança na polarização do feixe incidente com relação ao sinal de referência. Quando aproximamos a amostra do ponto focal, a intensidade do feixe incidente começa a gerar uma rotação não linear na polarização elíptica e o efeito não linear passa a ser visível, e não mais desprezível, atingindo seu valor máximo no ponto focal ($z = 0$), e, finalmente, quando nos distanciamos novamente do ponto focal na direção oposta, $z \gg 0$, o valor obtido para a fase novamente pode ser desprezado. Um gráfico relativo a essa medida experimental pode ser visto na fig. 8.

Como estamos interessados na rotação não linear média da polarização elíptica ao longo do modo transversal do feixe gaussiano, usamos uma lente para coletar todo o feixe transmitido no fotodetector, podemos ver a presença dessa lente na montagem na fig. 7, similar à montagem de varredura- Z absorptivo. Isso imprime à nossa técnica menor sensibilidade a possíveis inomogeneidades presentes nas amostras quando comparada à

Figura 8 – Gráfico típico das medidas de RNLPE em amostras não lineares. Obtido quando transladamos a amostra em torno da região focal. Iniciando em uma posição distante do foco $z \ll 0$, onde a intensidade do feixe incidente sobre a amostra é baixa e portanto o sinal não linear obtido é desprezível. Quando aproximamos a amostra do ponto focal, a intensidade do feixe incidente começa a gerar uma rotação não linear na polarização elíptica e o efeito não linear passa a ser visível, atingindo seu máximo no ponto focal ($z = 0$), e, finalmente, quando nos distanciamos novamente do ponto focal na direção oposta, $z \gg 0$, o valor obtido para a fase novamente é desprezível.

Fonte: Elaborada pela autora.

técnica tradicional de varredura- Z refrativa.

O ponto alto da técnica baseia-se na possibilidade de medir diferenças de fase com alta precisão usando um *lock-in* de fase dupla.

A lâmina $\lambda/4$, acromática de banda larga, é responsável por controlar o estado de polarização do feixe incidente, uma vez que os lasers comerciais, como aquele utilizado em nossa montagem, usualmente produzem feixes com polarização linear.

Na montagem experimental podemos observar ainda a presença de duas lentes, a primeira é utilizada para focalizar o feixe sobre a amostra não linear e a segunda (montagem na configuração de fenda aberta) para coletar todo o feixe laser sobre o fotodetector. Funcionando como componente analisador usamos um polarizador girante ligado a um motor que mantém o giro constante na frequência de ≈ 40 Hz. Usamos ainda um amplificador *lock-in* de fase dupla.

A sincronização entre o *lock-in* e o analisador é feita através de um sinal TTL gerado por uma pá de chopper, que contém duas janelas, fixadas no analisador, portanto giram com a mesma frequência. Para que a sincronização seja eficiente, a frequência de rotação do analisador (≈ 40 Hz) deve ser sempre menor que a taxa de repetição do laser. A cada ciclo de rotação do analisador temos vários pulsos do laser, o analisador produz uma envoltória cosseínoidal no trem de pulsos. O sinal da envoltória produz a diferença

de fase que medimos com o *lock-in* de fase dupla. Tipicamente, o analisador gira a uma frequência de ≈ 40 Hz, limitada pelos sistemas mecânico e elétrico que compõem o sistema de rotação e produzem o giro, e os sistemas lasers utilizados geram pulsos em uma taxa de repetição bem acima desse valor, 1 kHz.

Resumindo, a expressão que relaciona a medida experimental de $\langle \alpha \rangle_{lock-in}$, com a frequência angular ω da luz do laser, a velocidade da luz no vácuo c , a elipticidade do feixe ψ , sendo $\psi = \tan \varphi$ (φ é o ângulo entre o plano de polarização do feixe de laser incidente e o eixo rápido da lâmina de onda $\lambda/4$), o coeficiente B composto por um elemento do tensor de quarta ordem, índice de refração linear n_0 , permissividade do vácuo ϵ_0 , comprimento da amostra L e a intensidade do laser I é:

$$\langle \alpha \rangle_{lock-in} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\omega}{c} \left(\frac{\psi}{1 + \psi^2} \right) \left[\frac{B}{4n_0^2 \epsilon_0 c} \right] LI. \quad (76)$$

Levando em conta a seguinte relação trigonométrica:

$$\frac{\tan x}{1 + \tan^2 x} = \frac{\sin 2x}{2}. \quad (77)$$

Podemos substituir na equação 76 a igualdade $\psi = \tan \varphi$, já que φ é uma quantidade experimental:

$$\langle \alpha \rangle_{lock-in} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\omega}{c} \left(\frac{\sin 2\varphi}{2} \right) \left[\frac{B}{4n_0^2 \epsilon_0 c} \right] LI. \quad (78)$$

Aqui, φ é o ângulo da lâmina de onda $\lambda/4$, usada para controlar o estado de polarização do feixe laser incidente. Essa última expressão é bastante útil uma vez que está escrita em termos de constantes e quantidades experimentais, sendo o coeficiente B proporcional ao índice de refração não linear, n_2 .

3.2 Regimes de focalização

Uma vez que descrevemos o funcionamento experimental da técnica para obter as medidas de RNLPE, devemos detalhar os diferentes regimes experimentais de focalização, obtidos pelo uso de lentes com diferentes comprimentos focais para focalizar o feixe laser

incidente sobre a amostra.

A rotação observada é proporcional à intensidade do laser em cada posição z dentro da amostra. Uma vez que a intensidade é inversamente proporcional ao quadrado da cintura do feixe, teremos:

$$I(z) \propto \frac{1}{w(z)^2}. \quad (79)$$

E, como a cintura do feixe $w(z)$ depende de z através da equação

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2}, \quad (80)$$

temos:

$$I(z) = \frac{I_0}{\left[1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2\right]}, \quad (81)$$

sendo I_0 o valor da intensidade de pico na posição focal $z = 0$. O ângulo de rotação irá depender de z de acordo com:

$$\langle \alpha(z) \rangle_{lock-in} = \frac{\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\omega}{c} \left(\frac{\sin 2\varphi}{2}\right) \left[\frac{B}{4n_0^2 \epsilon_0 c}\right] L I_0}{\left[1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2\right]}, \quad (82)$$

Essa expressão nos dá uma curva Lorentziana como aquela obtida nos processos típicos de absorção.

Considerando-se que as medidas de RNLPE são muito semelhantes àsquelas de absorção de dois fótons (A2F) utilizando a técnica de varredura- Z com fenda aberta, propomos uma equação para as medidas de RNLPE na condição de focalização forte (amostra grossa) semelhante à equação usada para o método de varredura- Z para A2F em amostras grossas. (33, 76–79) O ângulo de rotação da elipse em função da posição da amostra será:

$$\langle \alpha(z) \rangle_{lock-in} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\omega}{c} \left(\frac{\sin 2\varphi}{2} \right) \left[\frac{B}{4n_0^2 \epsilon_0 c} \right] (n_0 z_0) I_0 \left[\tan^{-1} \left(\frac{z_b}{z_0} \right) - \tan^{-1} \left(\frac{z_a}{z_0} \right) \right], \quad (83)$$

dado que $z_b = z + L/(2n_0)$ e $z_a = z - L/(2n_0)$. Podemos notar que, neste caso, a espessura efetiva da amostra é o comprimento Rayleigh ($L \rightarrow n_0 z_0$), produto entre o índice de refração linear do material e o intervalo de Rayleigh. O valor absoluto do termo entre colchetes na equação aumenta em função da espessura da amostra L até atingir um valor de saturação para $L \gg n_0 z_0$. Isto leva ao surgimento de um *plateau* na curva para RNLPE como função de z .

Resumindo, obtemos as equações para o sinal que descreve a rotação não linear da polarização elíptica em função da posição z da amostra em duas regiões de interesse, sendo:

$$\langle \alpha(z) \rangle_{lock-in} = \frac{\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\omega}{c} \left(\frac{\sin 2\varphi}{2} \right) \left[\frac{B}{4n_0^2 \epsilon_0 c} \right] L I_0}{\left[1 + \left(\frac{z}{z_0} \right)^2 \right]}, \quad (82)$$

para amostras finas, e:

$$\langle \alpha(z) \rangle_{lock-in} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\omega}{c} \left(\frac{\sin 2\varphi}{2} \right) \left[\frac{B}{4n_0^2 \epsilon_0 c} \right] (n_0 z_0) I_0 \left[\tan^{-1} \left(\frac{z_b}{z_0} \right) - \tan^{-1} \left(\frac{z_a}{z_0} \right) \right], \quad (83)$$

para amostras grossas. Efetivamente, a equação 83 também é válida para amostras finas. A fig. 9(a) mostra o comportamento da equação 83 para amostras de diferentes espessuras. No limite de amostra fina ($L \ll n_0 z_0$), a equação 83 se reduz à equação 82.

Para amostras muito espessas ($L \gg n_0 z_0$), o valor de saturação (*plateau*) $\langle \alpha(z = 0) \rangle_{lock-in}^G$ comparado ao valor de $\langle \alpha(z = 0) \rangle_{lock-in}^F$ no regime de amostras finas, obtidos considerando $z = 0$, é dado pela razão 84. A fig. 9(b) mostra que a situação de saturação é atingida para valores de $L/(n_0 z_0) > 20$.

$$\frac{\langle \alpha(z=0) \rangle_{lock-in}^G}{\langle \alpha(z=0) \rangle_{lock-in}^F} = \frac{\pi (n_0 z_0)}{L} \quad (84)$$

Figura 9 – No gráfico (a) temos os valores esperados da equação 83 para medidas de RNLPE para amostras de sílica em função da posição z da amostra, para diferentes valores de $L/(n_0 z_0)$, indo desde o regime de amostra fina ao regime de amostra grossa. Podemos observar que a partir de $L/(n_0 z_0) = 20$, o valor de $\langle \alpha(z) \rangle_{lock-in}$ passa a apresentar um plateau aproximadamente constante, característico de uma situação de saturação. Em (b) temos um gráfico da rotação máxima em função de $L/(n_0 z_0)$ para $z = 0$. Podemos observar que a condição de saturação é atingida para valores de $L/(n_0 z_0) > 20$. Ambos os gráficos foram obtidos considerando os seguintes parâmetros da fonte laser: $I = 600 \text{ GW/cm}^2$, $\varphi = 22,5^\circ$, $z_0 = 0,23 \text{ mm}$ e $\lambda = 775 \text{ nm}$; e ainda os seguintes valores para índice de refração linear e não linear para a sílica: $n_0 = 1,45$ e $n_2 = 2,5 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$, respectivamente.

Fonte: Elaborada pela autora.

Podemos também comprovar matematicamente que a equação 83 recai em 82 quando aplicamos limites adequados, ou seja, para $L/(n_0 z_0) \ll 1$. Considerando a seguinte igualdade que vem da definição para derivada:

$$\tan^{-1} \left(x + \frac{\delta x}{2} \right) - \tan^{-1} \left(x - \frac{\delta x}{2} \right) \approx \frac{d}{dx} (\tan^{-1} x) \delta x = \frac{\delta x}{1 + x^2} \quad (85)$$

podemos determinar que

$$\tan^{-1} \left(\frac{z}{z_0} + \frac{L}{2n_0 z_0} \right) - \tan^{-1} \left(\frac{z}{z_0} - \frac{L}{2n_0 z_0} \right) = \frac{1}{1 + (z/z_0)^2} \frac{L}{n_0 z_0} \quad (86)$$

concluindo que a equação 83 tem capacidade de descrever qualquer regime de focalização.

Devemos ressaltar que a configuração de amostra grossa permite obter valores para as não linearidades mais localmente, quando comparada com a configuração de amostra fina, e, conseqüentemente, proporciona uma melhor resolução espacial. Sendo possível medir

simultaneamente mais de um material, e.g. uma referência e outra amostra desconhecida, permitindo obter a magnitude da não linearidade por comparação direta com a amostra de referência. Portanto, é possível realizar medidas autorreferenciadas, sendo essa a maior vantagem dessa nova configuração.

3.3 Técnica de varredura- Z refrativa

Para caracterizar o funcionamento da técnica RNLPE vamos utilizar medidas do índice de refração não linear obtidas com a técnica de varredura- Z . Essa última é uma técnica amplamente utilizada para caracterização de materiais não lineares isotrópicos, principalmente quando estamos trabalhando no regime de focalização fraca (amostra fina).

Como visto anteriormente, quando um material exibe efeito Kerr óptico, seu índice de refração varia com o perfil de intensidade do feixe laser no plano transversal de propagação, de acordo com a equação a seguir:

$$n[I(r)] = n_0 + n_2 I(r), \quad (87)$$

em que n_0 e n_2 representam os índices de refração linear e não linear do material, respectivamente.

A dependência do índice de refração com a intensidade é responsável pela auto-focalização do feixe laser, para um feixe com perfil transversal de intensidade não uniforme. Para um feixe de perfil gaussiano, por exemplo, um material com $n_2 > 0$, induz uma lente positiva (auto-focalização do feixe) e para $n_2 < 0$ o material induz uma lente negativa (auto-defocalização do feixe). (56, 80)

A técnica de varredura- Z foi desenvolvida em 1989 por Sheik-Bahae para a determinação do sinal e da magnitude do índice de refração não linear a partir das distorções espaciais do feixe de excitação. Ela destaca-se entre as técnicas de medida devido à simplicidade e sensibilidade na determinação de não linearidades refrativas e absorptivas. (31, 32, 81)

O aparato experimental necessário para a técnica de varredura- Z é mostrado na fig. 10. Essa técnica baseia-se na medida da potência transmitida através de uma fenda,

quando um feixe de perfil transversal gaussiano é focalizado em uma amostra que move-se ao longo do eixo de propagação do feixe laser, z .

Figura 10 – Esquema experimental utilizado para realizar medidas de varredura- Z refrativo. Para realizar medidas de varredura- Z absorptivo devemos substituir a fenda por uma lente, que colima todo o feixe laser sobre o fotodetector.

Fonte: Elaborada pela autora.

Para eliminar efeitos lineares, a potência transmitida pela amostra numa dada posição z é dividida pela potência transmitida quando a amostra está distante do foco, z_∞ , situação na qual os efeitos não lineares são desprezíveis. Tal quantidade é denominada transmitância normalizada $T(z) = P(z)/P(z_\infty)$. Portanto, o resultado observado é uma curva da transmitância normalizada como função da posição z da amostra.

Considerando um meio do tipo Kerr, com índice de refração não linear $n_2 > 0$, ocorre a indução de uma lente convergente e acarreta numa auto-focalização do feixe. Suponha que inicialmente a amostra está distante do foco $z \ll 0$. Nesta posição, a intensidade do feixe é baixa e o efeito não linear é desprezado, portanto, $T(z) = 1$. Movendo a amostra em direção ao foco, o aumento da intensidade aumenta o efeito de auto-focalização, e, portanto, o efeito de lente induzida começa a se tornar importante. Uma lente convergente colocada antes do plano focal, $z < 0$, tende a aumentar a divergência do feixe e a transmitância na abertura é reduzida, como mostra a fig. 11. No foco, $z = 0$, a lente fina não provoca mudança na abertura do feixe. Já com a amostra no lado positivo do foco, $z > 0$, o efeito da lente induzida colima o feixe e faz com que a transmitância na abertura aumente, fig. 11. Para finalizar, quando a amostra estiver muito distante do foco, $z \gg 0$, a transmitância retorna ao valor original $T(z) = 1$, com efeito não linear desprezível.

Um mínimo de transmitância pré-focal (vale) seguido por um máximo de transmitância pós-focal (pico), como na fig. 11, é conhecida como assinatura- Z de uma não linearidade refrativa positiva. Não linearidades negativas, $n_2 < 0$, induzem lentes divergentes e o

Figura 11 – A primeira parte da figura mostra montagens experimentais para a técnica de varredura- Z para uma amostra com $n_2 > 0$. Quando a amostra está posicionada antes da posição focal (figura superior) o feixe sofre uma expansão na posição da fenda. Quando está posicionada após a posição focal (figura central) o feixe é colimado. No gráfico (figura inferior) temos a transmitância normalizada $T(z)$ em função da posição da amostra z/z_0 , para ambos os casos $n > 0$, que corresponde as figuras antecedentes e $n < 0$, situação análoga.

Fonte: Elaborada pela autora.

comportamento induzido no feixe pela lente divergente é contrário ao da lente convergente, ou seja, uma configuração pico-vale invertida, fig. 11.

Na fig. 11 ainda podemos ver um gráfico no qual está desenhada a curva de transmitância característica da técnica de varredura- Z , dada pela equação a seguir:

$$T(z, \langle \Delta \Phi_0 \rangle) = 1 + \frac{4 \langle \Delta \Phi_0 \rangle x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)}, \quad (88)$$

em que $x = z/z_0$.

O sinal do índice de refração não linear do material pode então ser determinado apenas analisando o comportamento da curva de transmitância. Sua magnitude também pode ser determinada a partir de uma análise quantitativa da mesma curva de transmitância,

(82, 83) conforme discutimos a seguir.

Do sinal de transmitância podemos extrair duas quantidades importantes: a diferença entre a transmissão normalizada no pico e no vale, ΔT_{pv} , e a distância entre o pico e o vale, Δz_{pv} .

Com o valor de Δz_{pv} podemos determinar o parâmetro de Rayleigh do feixe de laser utilizado, no regime de amostra fina ($z_0 \gg L$), temos:

$$\Delta z_{pv} = 1,7z_0. \quad (89)$$

No caso do uso de uma pequena fenda e considerando apenas a existência de não linearidades puramente refrativas, podemos utilizar a grandeza ΔT_{pv} para determinar n_2 , a partir das seguintes relações:

$$\Delta T_{pv} = 0,406 \langle \Delta \Phi_0 \rangle, \quad (90)$$

em que $\Delta \Phi_0$ está relacionado com a mudança de fase induzida pela não linearidade n_2 da amostra. Para um feixe laser de perfil temporal gaussiano, temos:

$$\langle \Delta \Phi_0 \rangle = \frac{kn_2 I_0 L_{\text{eff}}}{\sqrt{2}}. \quad (91)$$

Aqui, $L_{\text{eff}} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha$ representa o comprimento efetivo da amostra, que relaciona-se com sua espessura L através do coeficiente de absorção linear do meio, α . A irradiância do feixe na posição focal é dada por,

$$I_0 = \frac{4\sqrt{\ln 2}}{\pi^{3/2}} \frac{P}{w_0^2}, \quad (92)$$

sendo P o valor da potência de pico do laser e o valor $2w_0$ é chamado de cintura do feixe.

Essas relações para a técnica de varredura-Z, são válidas no regime de amostras finas, onde $z_0 \gg L_{\text{eff}}$. Ainda devemos ressaltar que as relações obtidas nesta seção são para um feixe incidente com polarização linear.

4 Comprovação da técnica RNLPE

Nos capítulos anteriores propusemos um método para obter o valor da rotação não linear da polarização elíptica e a partir dele obter o valor do índice de refração não linear, n_2 , de materiais isotrópicos.

Em primeiro lugar, apresentaremos uma comparação entre medidas com a técnica RNLPE e com a técnica de varredura- Z , ambas no regime de focalização fraca, de forma que possamos comprovar a veracidade dos nossos resultados.

Para demonstrar o método de RNLPE na condição de focalização forte, realizamos experimentos explorando situações distintas. Primeiramente realizamos um experimento para comprovar a transição da condição de amostra fina para a condição de amostra grossa. Em seguida, medimos diversos vidros ópticos, agora sim realizando medidas autorreferenciadas, com a finalidade de determinar o índice de refração não linear desses vidros.

4.1 Sistema laser

As medidas que serão apresentadas neste capítulo foram obtidas com um sistema laser composto por um laser de bombeio Ti:Safira amplificado (CPA 2001, Clark MXR), capaz de gerar pulsos laser com comprimento de onda de 775 nm, duração de pulso de 150 fs com uma taxa de repetição de 1 kHz.

4.2 Regime de focalização fraca

O regime de focalização fraca apresenta como principais vantagens a facilidade de obter essa condição experimental quanto a escolha da espessura L da amostra e da distância focal para obtenção de um determinado z_0 , além de dispensar que o índice de refração linear, n_0 , do material em estudo seja conhecido previamente. Essas características são responsáveis por imprimir importância a esse regime de focalização.

Para comprovar o funcionamento da técnica RNLPE, vamos comparar seus resultados experimentais com aqueles obtidos com a técnica de varredura- Z .

4.2.1 Técnica RNLPE $\times$ varredura-Z

Primeiramente, vamos relacionar os resultados da técnica RNLPE com as expressões da técnica de varredura-Z. Como vimos no capítulo anterior, na técnica de varredura-Z o sinal de ΔT_{pv} é proporcional a δn , onde $\delta n = n_2 I$,

$$\Delta T_{pv} \propto \langle \Delta \Phi_0 \rangle \propto \delta n. \quad (93)$$

Especificamente, temos que:

$$\langle \Delta \Phi_0 \rangle = \frac{\omega}{c} \frac{\delta n L}{\sqrt{2}}, \quad (94)$$

em que explicitamos a relação para o vetor de onda $k = \omega/c$ e, considerando o regime de trabalho no qual o meio não apresenta absorção linear ($\alpha L \rightarrow 0$),

$$L_{\text{eff}} = \frac{1 - e^{-\alpha L}}{\alpha} \longrightarrow L_{\text{eff}} = L. \quad (95)$$

Substituindo na equação 94 a expressão obtida para δn_{linear} dada pela equação 57, teremos:

$$\langle \Delta \Phi_0 \rangle = \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{\omega}{n_0 c} \left(A + \frac{1}{2} B \right) |E|^2 L. \quad (96)$$

Nossos primeiros resultados experimentais são obtidos com amostras de vidros ópticos, cujo efeito não linear é apenas de origem eletrônica não ressonante. Consideremos esse caso em particular, teremos que os coeficientes A e B são iguais, $B = A$, relação dada em 31:

$$\langle \Delta \Phi_0 \rangle = \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{\omega}{c} \left[\frac{B}{4n_0^2 \epsilon_0 c} \right] L I = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\omega}{c} n_2 L I, \quad (97)$$

aqui já substituímos que $I = 2n_0 \epsilon_0 c |E|^2$ e $\frac{B}{4n_0^2 \epsilon_0 c} = \frac{2}{3} n_2$ para processos eletrônicos não ressonantes. Na relação para a técnica de varredura-Z, a intensidade é apenas a intensidade de pico, $I = I_0$,

$$\langle \Delta \Phi_0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\omega}{c} n_2 L I_0. \quad (98)$$

Para relacionar essa quantidade com a técnica RNLPE vamos partir da expressão 76 para a medida de ângulo de rotação:

$$\langle \alpha \rangle_{lock-in} = \frac{2}{3\sqrt{2}} \frac{\omega}{c} \left(\frac{\psi}{1 + \psi^2} \right) n_2 L I(z), \quad (99)$$

aqui já levamos em consideração a natureza do tipo eletrônica não ressonante da não linearidade do material.

Para a técnica de varredura- Z , estamos considerando o valor máximo para $\langle \Delta \Phi_0 \rangle$, que é equivalente ao valor máximo para ΔT_{pv} , que é obtido usando um feixe incidente com polarização linear. Já para a técnica RNLPE, o valor máximo da rotação, $\langle \alpha_{max} \rangle_{lock-in}$, é obtido para $\psi = 1$, ou seja, para um feixe incidente com polarização circular. Neste caso temos ainda que $I = I_0$:

$$\langle \alpha_{max} \rangle_{lock-in} = \frac{1}{3\sqrt{2}} \frac{\omega}{c} n_2 L I_0. \quad (100)$$

Relacionando as expressões 98 e 100, teremos:

$$\langle \alpha_{max} \rangle_{lock-in} = \frac{1}{3} \langle \Delta \Phi_0 \rangle. \quad (101)$$

Substituindo a igualdade $\Delta T_{pv} = 0,406 \langle \Delta \Phi_0 \rangle$, (32) para obtermos uma relação com apenas valores que podem ser obtidos diretamente através dos experimentos, teremos finalmente uma equação que relaciona o valor de ΔT_{pv} para um feixe de excitação linearmente polarizado com o valor obtido para $\langle \alpha_{max} \rangle_{lock-in}$ quando o feixe de excitação é circularmente polarizado:

$$\Delta T_{pv} = 1,218 \langle \alpha_{max} \rangle_{lock-in}. \quad (102)$$

4.2.2 Resultados na condição de focalização fraca

Propusemos um método para obter o valor da rotação não linear da polarização elíptica no regime de focalização fraca, e relacionamos os resultados obtidos por essa técnica com resultados da técnica de varredura- Z , uma vez que essa última é uma técnica já bem estabelecida.

Para verificar o método que estamos propondo realizamos medidas de varredura- Z e RNLPE para duas amostras de vidros ópticos, uma lâmina de sílica com espessura de 1,22 mm e uma lâmina de BK7 com espessura de 0,93 mm. Esses materiais, quando submetidos a um laser com pulsos no regime de femtossegundos apresentam apenas não linearidade do tipo eletrônica não ressonante. (49, 84–86)

Tabela 3 – A tabela contém os valores de espessura, L , para as amostras de vidros ópticos utilizadas no experimento realizado na configuração de amostra fina. Estão na tabela ainda os valores obtidos a partir dos dados experimentais para o índice de refração não linear da sílica e do BK7 pelas técnicas de varredura- Z e RNLPE. O valor teórico de n_2 da sílica foi usado para caracterizar o laser pela técnica de varredura- Z justificando assim a ausência do seu valor na tabela.

Materiais	Espessura (mm)	$n_2^{\text{var-Z}} \left(\times 10^{-20} \frac{\text{m}^2}{\text{W}} \right)$	$n_2^{\text{RNLPE}} \left(\times 10^{-20} \frac{\text{m}^2}{\text{W}} \right)$
Sílica	1,22	-	2,3
BK7	0,93	3,4	3,2

Fonte: Elaborada pela autora.

Uma lente com distância focal $f = 12$ cm (condição de amostra fina) é utilizada para focalizar o feixe sobre a amostra não linear e uma segunda lente (montagem com configuração de fenda aberta) para coletar todo o feixe laser sobre o fotodetector.

Como dito anteriormente, usamos pulsos laser com duração de 150 fs, taxa de repetição de 1 kHz e com comprimento de onda de 775 nm. As medidas de varredura- Z na amostra de sílica, servirão não apenas para confrontar a veracidade das medidas de RNLPE, mas também para caracterizar o feixe laser, já que é um material amplamente usado para calibração.

Usando pulsos lasers de fs foi possível medir o sinal ΔT_{pv} normalizado em função da

distância z da posição focal para diferentes estados de polarização do feixe de entrada. Variando o ângulo φ de uma lâmina de onda $\lambda/4$ é possível controlar a excentricidade do feixe de entrada. A lâmina $\lambda/4$ foi posicionada antes da lente que colima o feixe laser sobre a amostra.

Figura 12 – No gráfico (a) temos os valores experimentais obtidos a partir da técnica de varredura- Z , para polarização do feixe de entrada $\varphi = 0^\circ$ (linear) e $\varphi = 40^\circ$ (próximo à circular) obtidas com a amostra de sílica. A linha contínua é o ajuste teórico para um sinal típico de varredura- Z refrativo dos pontos obtidos experimentalmente. Em (b) temos valores de ΔT_{pv} obtidos para diversos valores de φ (diversos valores de polarização de entrada). Novamente, a linha sólida indica o melhor ajuste aos pontos obtidos.

Fonte: Elaborada pela autora.

No gráfico da fig. 12(a) plotamos o sinal de varredura- Z refrativo para dois valores de polarização de entrada: $\varphi = 0^\circ$ (linear) e $\varphi = 40^\circ$ (polarização quase circular) ($\varphi = 45^\circ \rightarrow$ polarização circular). Para caracterizar o feixe laser usamos a curva para polarização linear. O valor de $n_2 = 2,5 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$ que corresponde a $B = 3,74 \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$ para a sílica para não linearidade eletrônica não ressonante obtido na literatura. (49, 84, 85)

Podemos relacionar o valor de $\Delta T_{pv} = 0,10$ encontrado pelo ajuste da curva aos pontos experimentais, com o valor da intensidade do laser através da expressão:

$$I_0 = \frac{\sqrt{2}\Delta T_{pv}c}{0,406\omega n_2 L} \quad (103)$$

obtida utilizando as equações 90 e 98. Na expressão c é a velocidade da luz no vácuo, ω é a frequência angular do feixe laser e L é o comprimento da amostra. Utilizando os valores

dados anteriormente para todos esses parâmetros obtivemos um valor de $I_0 \approx 1,47 \times 10^{11}$ W/cm². Obtivemos os valores de z_0 , comprimento de Rayleigh, e w_0 , cintura do feixe, a partir do valor de $\Delta z_{pv} = 0,09$ cm, e utilizando as equações 89 e a equação para w_0 dada a seguir:

$$w_0 = \sqrt{\frac{z_0 \lambda}{\pi}}, \quad (104)$$

em que λ é o comprimento de onda do feixe laser. Usando esses valores obtemos $z_0 = 0,05$ cm e $w_0 \approx 11$ μ m, caracterizando assim completamente o laser utilizado.

No gráfico da fig. 12(b), plotamos o valor de ΔT_{pv} em função da polarização de entrada para diversos valores de φ . Sabendo que:

$$\frac{\delta n_{linear}}{\delta n_{circular}} \propto \frac{\Delta T_{pv}(\varphi = 0^\circ)}{\Delta T_{pv}(\varphi = 45^\circ)} \quad (105)$$

o valor obtido para essa razão é de 1,42. Esse valor é aproximadamente 3/2 característico de não linearidade eletrônica, comprovando então que no regime de fs a sílica apresenta apenas esse tipo de não linearidade, conforme esperávamos.

Com o laser operando nas mesmas condições anteriores, realizamos medidas de RNLPE em função da excentricidade do feixe de entrada, gráfico da fig. 13(a).

Usando a equação

$$\langle \alpha(z) \rangle_{lock-in} = \frac{\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\omega}{c} \left(\frac{\sin 2\varphi}{2} \right) \left(\frac{2}{3} n_2 \right) L I_0}{\left[1 + \left(\frac{z}{z_0} \right)^2 \right]}, \quad (106)$$

obtida usando as equações 82 e 68 para ajustar os pontos obtidos, observa-se que o comportamento dos dados experimentais coincide com a curva esperada. É possível confirmar os valores que caracterizam o feixe de entrada I_0 , z_0 e w_0 , a partir da técnica RNLPE e comparar com os valores obtidos com a técnica de varredura-Z, utilizando a amostra de sílica. A equação a seguir, dada pela equação 100, relaciona o valor de I_0 com a frequência angular ω do feixe laser, o valor de n_2 da amostra, o comprimento L da amostra, a velocidade da luz c e os valores de fase medidos pelo lock-in $\langle \alpha_{max} \rangle_{lock-in}$:

$$I_0 = \frac{3\sqrt{2}\langle\alpha_{max}\rangle_{lock-in}c}{\omega n_2 L}. \quad (107)$$

Obtivemos um valor de $I_0 \approx 1.37 \times 10^{11}$ W/cm². Considerando os valores estipulados de erro, o valor concorda com aquele obtido usando as medidas de varredura-Z.

Figura 13 – (a) Medidas de $\langle\alpha\rangle_{lock-in}$ em função da posição z para a sílica usando diferentes valores de φ da lâmina $\lambda/4$. A linha sólida é a curva teórica que se ajusta aos pontos dada pela equação 106. (b) Valor máximo de $\langle\alpha\rangle_{lock-in}$ em função do ângulo φ da lâmina $\lambda/4$.

Fonte: Elaborada pela autora.

Fizemos medidas para diferentes estados de polarização do feixe de entrada, gráfico da fig. 13(a). Para cada valor de φ obtivemos um valor diferente para a mudança de fase máxima $\langle\alpha\rangle_{lock-in}$. A rotação máxima da polarização de entrada ocorre na posição de intensidade máxima, (quando a amostra encontra-se na posição focal) $z = 0$. No gráfico da fig. 13(b) plotamos os valores máximos de $\langle\alpha\rangle_{lock-in}$ em função da excentricidade φ do feixe incidente.

No intervalo de $\varphi = 0^\circ$ a $\varphi = 90^\circ$, o feixe de entrada apresenta polarização elíptica à direita, no intervalo entre $\varphi = 90^\circ$ a $\varphi = 180^\circ$ a polarização de entrada é elíptica à esquerda. Essa configuração corresponde a valores positivos de $\langle\alpha\rangle_{lock-in}$ no primeiro intervalo e valores negativos de $\langle\alpha\rangle_{lock-in}$ no segundo, quando estamos realizando medidas em amostras com não linearidade positiva, que é o caso da sílica.

A partir do gráfico da fig. 13(b) obtivemos o valor máximo de α , que corresponde a $\varphi = 45^\circ$ (polarização circular à direita) ou 135° (polarização circular à esquerda) onde $\langle\alpha_{max}\rangle_{lock-in} = 0,08$ rad, esse valor corresponde a uma rotação não linear de $\approx 2^\circ$ da

polarização elíptica.

Usando o valor para a intensidade do laser determinado pela técnica de varredura-Z e a equação 106 com $\varphi = 45^\circ$, é possível obter $n_2 = 2,3 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$, valor ligeiramente menor do que aquele dado para a sílica.

A segunda forma de confirmar a veracidade da nossa técnica é relacionar o valor de $\langle \alpha_{max} \rangle_{lock-in}$ com o valor de ΔT_{pv} diretamente através da equação 102. Considerando que o valor de $\Delta T_{pv} = 0,11$ para uma polarização linear, a equação 102 indica um valor de $\langle \alpha_{max} \rangle_{lock-in} = 0,09 \text{ rad}$, ligeiramente maior que o valor de $0,08 \text{ rad}$ obtido diretamente das medidas de RNLPE.

Realizamos as mesmas medidas anteriores com uma lâmina de vidro BK7, nas mesmas condições experimentais para o laser usado para a sílica.

Figura 14 – (a) Sinal de varredura-Z, ΔT_{pv} , obtido para duas polarizações de entrada, linear ($\varphi = 0^\circ$) e próximo à polarização circular ($\varphi = 40^\circ$), para a amostra de BK7. A curva é o ajuste teórico característico de um sinal de varredura-Z refrativo que melhor se ajusta aos pontos experimentais. (b) Valores de ΔT_{pv} para diferentes valores de polarização de entrada, obtidos variando o ângulo φ da lâmina $\lambda/4$. Novamente a curva sólida indica o melhor ajuste aos pontos experimentais.

Fonte: Elaborada pela autora.

Para a polarização linear temos $\Delta T_{pv} = 0,11$, usando o valor da intensidade do laser determinado pela amostra de sílica e a equação 103 podemos calcular o valor de $n_2 = 3,4 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$ ($B = 5,5 \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$, esse valor foi obtido usando a equação 68, (23, 65, 87) que relaciona o valor de B e n_2 para uma amostra, considerando que para o BK7 nas condições experimentais temos $n_0 = 1,51$), esse valor é cerca de 1,36 vezes superior ao da sílica.

Assim como para a amostra de sílica, observou-se que a razão entre ΔT_{pv} obtido para uma polarização linear e circular é $\approx 3/2$, indicando que a não linearidade é do tipo eletrônica. Para ambas as amostras, no regime de intensidade trabalhado, não foi possível observar sinais significativos de absorção não linear.

Figura 15 – (a) Gráficos de $\langle \alpha \rangle_{lock-in}$ para diferentes estados de polarização do feixe de entrada, controlado pela ângulo φ da lâmina de onda $\lambda/4$, para a amostra de BK7, como função da posição da amostra z . A linha sólida é o ajuste teórico que melhor se ajusta aos pontos experimentais. (b) Valores máximos de $\langle \alpha \rangle_{lock-in}$ para diferentes valores de φ . Novamente, a curva é o ajuste teórico que se ajusta melhor aos pontos experimentais.

Fonte: Elaborada pela autora.

Para o BK7, a rotação máxima também foi observada para $\varphi = 45^\circ$ (circular à direita) (ou 135° , circular à esquerda), onde $\langle \alpha_{max} \rangle_{lock-in} = 0,08$ rad. Utilizando a equação 102, para o valor de $\Delta T_{pv} = 0,11$ obtido experimentalmente, temos que o valor esperado era $\langle \alpha_{max} \rangle_{lock-in} = 0,09$ rad, esse valor está próximo da medida obtida diretamente com o método RNLPE.

Podemos calcular o valor de n_2 para o BK7 usando a expressão 107. Usando o valor obtido para a intensidade determinado pela amostra de sílica com a medida de varredura- Z , temos que $n_2 = 3,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$. A razão entre o valor de n_2 para o BK7 e para a sílica é 1,29. Esse valor é um pouco menor do que o valor encontrado pela técnica de varredura- Z .

Para ambas as amostras as não linearidades obtidas com a técnica de varredura- Z são um pouco maiores do que as obtidas pela técnica RNLPE. Acreditamos que é devido ao fato que o feixe laser utilizado não apresenta um perfil de intensidade transversal

gaussiano, e as expressões anteriormente deduzidas consideram esse tipo de configuração.

Para melhorar a qualidade do modo transversal do feixe laser utilizamos uma pequena abertura (*pinhole*), na posição focal de um telescópio. Essa configuração produz um modo espacial do tipo Gauss-Bessel, que pode aumentar a amplitude do sinal de varredura- Z refrativo.

Na técnica RNLPE, utilizamos o filtro espacial apenas para manter as mesmas configurações de intensidade, porém como a medida é feita na configuração de fenda aberta (uma lente colima todo o feixe transmitido pela amostra sobre o fotodetector), o perfil transversal não altera os valores obtidos.

4.2.3 Análise do ruído

Para finalizar vamos estudar o ruído típico das medidas RNLPE. Nos gráficos anteriores atribuímos um valor de 8% para o erro no sinal de RNLPE obtido para qualquer ângulo da lâmina de onda $\lambda/4$. A atribuição desse valor de erro não evidencia que o sinal de RNLPE tem ruído baixo para um determinado valor de excentricidade do feixe incidente.

Nas medidas de RNLPE usamos um *lock-in* de dupla fase e um polarizador girante. Há uma relação entre a excentricidade do feixe de entrada, a amplitude das medidas de RNLPE e o ruído. Analisando as situações extremas, para uma polarização próxima à linear, o feixe laser apresenta uma boa modulação pelo polarizador girante porém a magnitude da rotação da polarização é muito pequena, portanto o sinal é da ordem do ruído associado à medida. Por outro lado, para uma polarização de entrada quase circular, o sinal de RNLPE esperado é o maior, mas o feixe laser é pouco modulado ao passar pelo analisador girante, e o sinal é muito ruidoso. Desta forma, um bom sinal-ruído é obtido para uma polarização elíptica do feixe de entrada perto de $\psi = 0,414$ (lâmina de $\lambda/4$ fixado em $\varphi = 22,5^\circ$). Podemos observar esse comportamento nos gráficos da fig. 16.

No gráfico da fig. 16(c), para $\varphi = 20^\circ$ ($\psi = 0,364$), obtemos o sinal de RNLPE com a razão sinal-ruído muito boa. No gráfico da fig. 16(d) podemos observar uma amplitude máxima para o ruído de $\approx 0,008$ rad o que equivale a uma distorção de fase de cerca de

Figura 16 – (a), (c) e (e) Valores de $\langle \alpha \rangle_{\text{lock-in}}$ em função de z , para um valor de $\varphi = 0^\circ$ (quase linear), $\varphi = 20^\circ$ e $\varphi = 40^\circ$ (quase circular). A curva sólida indica o melhor ajuste aos dados experimentais. (b), (d) e (f) Ruído em função da posição z obtido pela diferença entre o valor experimental e a curva teórica para as três diferentes polarizações de entrada.

Fonte: Elaborada pela autora.

$\lambda/800$. Esse valor é menor em comparação com os 8% usados em todos os dados para diferentes polarizações de entrada.

Isso indica que a técnica RNLPE têm potencialidade para melhorar a determinação da magnitude da não linearidade de materiais. Em especial, quando um material não linear padrão é usado como referência, ao invés de medidas absolutas, principalmente para uma

polarização de entrada fixa em $\psi = \pm 0,414$, posição da lâmina de onda $\lambda/4$ com melhor sinal-ruído.

Entretanto, além do ruído atribuído aos dados experimentais discutido anteriormente, outras fontes de erro devem ser consideradas. A principal fonte de erro está associada à dificuldade de determinar a potência do laser, uma vez que os medidores de potência funcionam por meio de medidas de temperatura usualmente muito sensíveis. Portanto, principalmente devido a essa fonte de erro, atribuímos uma incerteza entre 5% a 20% do valor da medida.

A incerteza na medida de potência é igualmente problemática para a técnica de varredura-Z. Portanto, apesar da técnica de RNLPE apresentar uma maior precisão comparada à técnica de varredura-Z, a exatidão nas medidas é semelhante.

4.3 Regime de focalização forte

Uma das vantagens dessa condição de focalização é a possibilidade de realizarmos medidas autorreferenciadas, ou seja, medidas nas quais a não linearidade de uma amostra pode ser comparada diretamente com a de uma amostra padrão. Essa configuração diminui consideravelmente o erro associado as medidas experimentais, uma vez que amostra e referência estão submetidas as as mesmas condições experimentais.

A montagem experimental utilizada para a realização das medidas de RNLPE na configuração de focalização forte difere daquela usada para realização de medidas de RNLPE em amostras finas apenas pela distância focal da lente imediatamente anterior à amostra, que no regime de amostra grossa possui uma distância focal menor, e, conseqüentemente, gera um valor menor de z_0 quando comparado àquele obtido na configuração de amostra fina.

Na condição de focalização forte, a rotação não linear da polarização elíptica ocorre apenas na região do intervalo Rayleigh. Portanto, é possível detectar não linearidades locais e conseqüentemente distinguir interfaces entre dois materiais. Dessa forma dois ou mais materiais sanduichados podem ser distinguidos quando medidos simultaneamente.

O ponto alto das medidas autorreferenciadas usando a técnica de focalização forte

baseia-se na possibilidade de medir mais de um material em uma única varredura, de maneira que um material de referência pode ser medido juntamente com um material desconhecido (objeto de estudo), ambos submetidos às mesmas condições do laser. A razão entre os ângulos de rotação $\langle \alpha \rangle_{lock-in}$ em cada um dos materiais é proporcional à razão entre o produto dos índices de refração não linear e linear, $n_0 n_2$, dos mesmos.

4.3.1 Resultados na condição de focalização forte

Para demonstrar o método de RNLPE na condição de focalização forte, realizamos experimentos em condições distintas. Primeiramente, testamos a transição da condição de amostra fina para a condição de amostra grossa. Realizamos medidas de RNLPE em diversas amostras de um mesmo material, com diferentes espessuras.

Em seguida, medimos diversos vidros ópticos, agora sim realizando medidas autor-referenciadas. A amostra propriamente dita é composta por um vidro óptico colocado lado a lado com uma amostra de sílica. Seleccionamos um grande número de vidros da empresa Schott usados para produzir componentes ópticos tais como BK7, K10, LLF1, SK11, LLF6, F2, F14 e SF6. A escolha da sílica como material de referência foi feita por vários motivos, principalmente por ela ser amplamente estudada e diversos trabalhos na literatura trazerem valores de n_2 , medidos usando diversas técnicas e com diferentes configurações laser para comprimento de onda e duração de pulso, portanto, é um ótimo material de referência.

Uma previsão dos índices de refração não linear, n_2 , pode ser calculada através do modelo empírico, (17, 88–90) que utiliza o índice de refração linear, n_e (para $\lambda = 546,1$ nm), e o seu número de Abbe, ν_e , de acordo com a seguinte equação:

$$n_2 (m^2/W) = \frac{2,85 \times 10^{-18} (n_e - 1) (n_e^2 + 2)^2}{n_e \nu_e \left[1,517 + \frac{(n_e^2 + 2) (n_e + 1)}{6n_e} \nu_e \right]^{1/2}}. \quad (108)$$

Essa equação nos leva a um valor aproximado de n_2 que pode ser usado para encontrar uma tendência sobre as não linearidades a partir de parâmetros ópticos lineares dos vidros.

4.3.2 Medidas em amostras com diferentes espessuras

A configuração experimental para as medidas de RNLPE no regime de amostra grossa está mostrada na fig. 7. Usamos pulsos laser com duração de 150 fs e taxa de repetição de 1 kHz, gerados por um sistema amplificado Ti:Safira (CPA 2001, Clark MXR) com comprimento de onda de 775 nm. A fim de trabalhar com a maior razão sinal-ruído, todas as medidas foram realizadas usando o feixe de excitação com elipticidade fixa, obtida com a lâmina de onda $\lambda/4$ ajustada em $\varphi = 22,5^\circ$. (50) Embora o sinal de RNLPE não seja máximo nesta condição, é a situação que permite a melhor análise e comparação das não linearidades.

Nosso primeiro objetivo através de um experimento foi o de buscar a verificação do modelo proposto para as medidas no regime de amostra grossa e a transição entre os regimes de amostra grossa e fina, para tal usamos uma lente com distância focal $f = 8$ cm para focalizar o feixe laser sobre as amostras. O valor da distância focal foi escolhido de forma que entre as nossas amostras houvesse amostras no regime de focalização forte e no regime de focalização fraca. A intensidade do feixe de excitação no ponto focal é de aproximadamente $I_0 \sim 600 \text{ GW/cm}^2$, valor escolhido de forma que estejamos fora de qualquer regime de absorção. Como amostras utilizamos 5 lâminas de sílica com diferentes espessuras. A sílica quando submetida a um laser com pulsos no regime de femtossegundos apresenta não linearidade do tipo eletrônica não ressonante.

No gráfico da fig. 17 estão as medidas experimentais de RNLPE para as amostras de sílica de espessuras de 160 μm (vermelho), 210 μm (verde), 650 μm (preto), 1,225 mm (rosa) e 1860 mm (azul) em função da posição z em mm da amostra com relação a posição do plano focal do feixe de excitação. A equação

$$\langle \alpha(z) \rangle_{lock-in} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\omega}{c} \left(\frac{\sin 2\varphi}{2} \right) \left(\frac{2}{3} n_2 \right) (n_0 z_0) I_0 \left[\tan^{-1} \left(\frac{z_b}{z_0} \right) - \tan^{-1} \left(\frac{z_a}{z_0} \right) \right], \quad (109)$$

obtida a partir das equações 83 e 68, ajusta-se a qualquer um desses conjuntos de pontos, independentemente da espessura da amostra.

O valor para qualquer amostra, como esperado, é de $n_2 = (2,5 \pm 0,5) \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$. Sendo assim, o valor para o coeficiente B é de $(3,7 \pm 0,7) \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}^2$, obtido utilizando a equação 68. Esses valores estão próximos àqueles encontrados na literatura (49) considerando que os erros inerentes a essas medidas, originados a partir da incerteza no valor das medidas de intensidade de pico, I_0 , que está relacionado com grandezas como a cintura do feixe, w_0 , largura do pulso, etc.

Figura 17 – Sinal de rotação $\langle \alpha \rangle_{\text{lock-in}}$ em rad das amostras de sílica com espessuras de 160 μm (vermelho), 210 μm (verde), 650 μm (preto), 1,225 mm (rosa) e 1860 mm (azul) em função da posição z em mm da amostra com relação a posição do plano focal do feixe de excitação. As linhas contínuas são os ajustes teóricos feitos a partir da equação 109.

Fonte: Elaborada pela autora.

A partir do valor de I_0 podemos calcular ainda o intervalo de Rayleigh, $z_0 = 0,23 \text{ mm}$, e consequentemente o valor de w_0 na posição focal, $w_0 \sim 7,5 \mu\text{m}$.

Podemos observar que nos resultados da fig. 17, a situação de saturação do sinal de RNLPE não foi alcançada, caracterizada pela presença de um *plateau*, mesmo para a amostra de maior espessura, $L = 1,860 \text{ mm}$ sendo $L/(n_0 z_0) \sim 5,6$, valor muito inferior àquele de $L/(n_0 z_0) = 20$, estimado a partir da fig. 12(b) como sendo o limite inferior da situação de saturação.

Com esses resultados demonstramos que a equação 83 é válida tanto no regime de amostra grossa quanto no regime de amostras finas.

4.3.3 Medidas autorreferenciadas

Para as medidas autorreferenciadas substituímos a lente de $f = 8 \text{ cm}$ por outra com uma distância focal mais curta, $f = 3 \text{ cm}$. Nessa nova configuração, temos um valor

menor para z_0 e conseqüentemente nos aproximamos do regime de saturação. A montagem experimental é idêntica à anterior, mostrada na fig. 7, entretanto a amostra agora é composta por uma amostra de sílica, que será usada como material de referência para determinação das configurações experimentais, colocada ao lado de vidros ópticos supostamente desconhecidos, os quais serão estudados através de medidas autorreferenciadas de RNLPE na configuração de focalização forte. Esses materiais, assim como a sílica quando submetidos a um laser com pulsos no regime de femtossegundos apresentam não linearidade do tipo eletrônica não ressonante.

Usaremos uma lâmina de sílica de espessura $L = 1,225$ mm, os vidros ópticos tem cada um espessura em torno de $L = 1$ mm. A tabela 4 contém os valores de espessuras e outras propriedades ópticas lineares desses vidros. Para ajustar os pontos experimentais usaremos a equação 109 para cada uma das amostras. Levando em conta a posição do plano focal, que agora é na posição entre as amostras, devemos corrigir os valores de z_a e z_b , os quais devem ser deslocados com relação à nova posição do centro da amostra (sílica + vidro óptico).

Nas regiões em que o intervalo Rayleigh, z_0 , está completamente contido no interior de uma das amostras em particular, o sinal de RNLPE será apenas referente a esse material. Nas regiões próximas da interface entre as duas amostras ($z = 0$), ambos os materiais contribuem para o sinal de RNLPE, assim como nas interfaces opostas, nas quais o sinal também leva em conta a existência do ar. Dadas essas considerações, é possível fazer um ajuste teórico aos pontos experimentais.

Usando o ajuste teórico da amostra de sílica, uma vez que conhecemos os valores dos índices de refração linear, n_0 , e não linear, n_2 , da mesma, podemos determinar as condições operacionais do laser além dos parâmetros físicos do feixe laser, ou seja, valores de intensidade de pico, $I_0 \approx 400$ GW/cm², intervalo Rayleigh, $z_0 = 0,03$ mm e o valor aproximado para a cintura do feixe, $w_0 \sim 2,7$ μ m.

Nos gráficos da fig. 18 podemos notar que o sinal de RNLPE para a sílica apresenta um *plateau* fixado no mesmo valor em todos os conjuntos de medidas, $\sim 0,02$ rad, já o sinal das demais amostras apresentam um *plateau* sempre mais elevado que o da sílica.

Figura 18 – Os gráficos apresentados acima são os sinais de rotação autorreferenciados $\langle \alpha \rangle_{lock-in}$, em radianos, medidos em função da posição z , em mm, para diversas amostras, conjunto de sílica com material em estudo sanduichados, em relação à posição do plano focal do feixe de excitação. Em cada um dos gráficos podemos observar dois *plateaus*, um relativo à sílica e outro ao material em estudo. A sílica corresponde ao *plateau* de altura menor, do qual extraímos as condições experimentais do laser, e por essa razão é chamado de material de referência. As linhas contínuas são o ajuste teórico feito a partir da soma de duas equações 109, uma para cada material. Em todos os gráficos o valor de $\langle \alpha \rangle_{lock-in}$ para a amostra de sílica é o mesmo $\sim 0,02$ rad.

Fonte: Elaborada pela autora.

Em todas as medidas é possível ver claramente os *plateaus*, o que indica que o valor de z_0 usado foi suficientemente curto em comparação com a espessura das amostras. Os valores de L de cada uma das amostras pode ser encontrado na tabela 4, considerando os valores de índice de refração temos um valor aproximado de $L/(n_0 z_0) \approx 23$, que de acordo com a estimativa do gráfico da fig. 12(b) caracteriza a situação de saturação.

O valor de n_2 do material desconhecido é obtido através do ajuste teórico para esse material. Uma vez que caracterizamos todo o sistema através da sílica, a obtenção desse valor é através da razão direta entre as amplitudes dos *plateaus*. Esses valores podem ser encontrados na tabela 4, que contém ainda os valores de n_2 calculados a partir da equação 108, ambos os valores são próximos entre si e também estão próximos de valores que encontramos na literatura, obtidos através de outras maneiras que não essas. (16, 23)

Os valores para as propriedades ópticas lineares para os vidros ópticos selecionados foram obtidos a partir do catálogo de vidros Schott (85) e estão dispostos na tabela 4.

Tabela 4 – A tabela contém os valores de espessura, L , índices de refração linear, n_e , número de Abbe, ν_e , índice de refração não linear teórico calculado a partir equação 108, além do valor de índice de refração não linear obtido experimentalmente através do método de medidas RNLPE autorreferenciadas em amostras grossas, utilizando a equação 109. Os valores entre parênteses nas duas últimas colunas são a razão entre os valores de n_2 dos vidros e da sílica.

Materiais	L(mm)	n_e	ν_e	$n_2^{\text{teó}} \left(\times 10^{-20} \frac{\text{m}^2}{\text{W}} \right)$	$n_2^{\text{exp}} \left(\times 10^{-20} \frac{\text{m}^2}{\text{W}} \right)$
Sílica	1,225	1,4602	67,7	2,53	$2,5 \pm 0,5$
BK7	0,925	1.5187	63,9	3,20(1,3)	$3,8 \pm 0,8(1,5 \pm 0,3)$
K10	1,155	1,5035	56,1	3,74(1,5)	$4,0 \pm 0,8(1,6 \pm 0,3)$
LLF1	1,165	1,5510	45,5	5,75(2,3)	$4,3 \pm 0,9(1,7 \pm 0,3)$
SK11	1,155	1,5661	60,5	3,90(1,5)	$5 \pm 1(2,1 \pm 0,4)$
LLF6	1,155	1.5343	48,5	5,02(2,0)	$6 \pm 1(2,3 \pm 0,5)$
F2	1,165	1,6241	36,1	9,56(3,8)	$9 \pm 2(3,4 \pm 0,7)$
F14	1,165	1,6051	38,0	8,51(3,4)	$10 \pm 2(4,0 \pm 0,8)$
SF6	0,925	1,8127	25,2	23,6(9,3)	$23 \pm 5(9 \pm 2)$

Fonte: Elaborada pela autora.

Mesmo usando uma configuração simples e valores de intensidade do laser moderados, a técnica se mostra capaz de obter razão sinal-ruído razoável. Neste momento, dispomos

de técnicas para caracterização de materiais no regime de amostra grossa e no regime de amostra fina. Nossas técnicas destacam-se pela capacidade de obter medidas de alta sensibilidade quando comparadas a técnicas como o método de deflexão do feixe, (29) proposto recentemente.

Em termos gerais, a não linearidade de uma amostra desconhecida pode ser facilmente determinada em relação a uma referência, comparando diretamente o nível dos dois *plateaus* que claramente podem ser observados no caso de amostras grossas. Os erros nas não linearidades são bastante elevados, em torno de $\sim 20\%$ devido à incerteza na determinação da intensidade de pico do laser, como já discutido anteriormente.

5 Classificação das não linearidades pela resposta temporal

A resposta não linear de um líquido, diferentemente do que ocorre em uma amostra de vidro, origina-se devido à presença de mais de um processo não linear.

Neste capítulo, investigamos a magnitude e o tempo de resposta dos processos não lineares que compõem a resposta não linear de diversos solventes através do estudo de medidas de RNLPE e de medidas de varredura- Z em função da duração do pulso.

5.1 Medidas de RNLPE com pulsos de diferentes durações

Uma das possibilidades de aplicação da técnica RNLPE é a sua capacidade de além de obter a magnitude da refração não linear, determinar o tempo de resposta característico dessas não linearidades de terceira ordem. Para realizar esses estudos usaremos amostras de solventes submetidas a medidas de RNLPE, na configuração de amostra grossa, autorreferenciadas, em função da duração do pulso no intervalo de aproximadamente 50 fs a 1,5 ps.

Os efeitos não lineares refrativos de terceira ordem, n_2 , em solventes apresentam dependência com a duração do pulso, que pode ser atribuída à presença simultânea de contribuições não instantâneas (NI) e contribuições instantâneas (I) do tipo eletrônica não ressonante. (28, 30, 74, 91) Para estudá-los, técnicas resolvidas no tempo, como a técnica de *pump-probe*, (61) são as mais apropriadas, sendo possível acompanhar a evolução temporal da resposta não linear e separar cada uma das contribuições.

Os principais mecanismos físicos de resposta não instantânea, em grau de magnitude decrescente, são: reorientação difusiva, libração e variação da polarizabilidade molecular induzida por colisão intermolecular, cada um com seu tempo de resposta característico. (30, 92) Devido ao alto grau de complexidade desses estudos é evidente a falta de dados experimentais para a maioria dos solventes, exceto para o CS_2 , solvente extensivamente estudado, (67, 93) uma vez que apresenta uma forte resposta não linear não instantânea resultando em uma clara dependência com a largura de pulso. (30, 92)

A maioria dos estudos sobre n_2 é realizado em regimes de tempo fixo, usando diferentes sistemas de laser que operam em regimes de femtossegundo (fs), (22, 93) picossegundo (ps) (48, 93) ou nanossegundo (ns). (93) Entretanto, o valor de n_2 , altera-se em função da duração do pulso. A fim de ter a interpretação correta da interação não linear com um laser pulsado é crucial saber como a resposta do material depende da largura de pulso, especialmente para pulsos ultracurtos, já que pequenas variações na duração de pulso podem causar modificações consideráveis na resposta não linear.

Técnicas de feixe único, tais como a técnica RNLPE, não são adequadas, em princípio, para medir os tempos de resposta de sinais dinâmicos. Tradicionalmente, essas técnicas, trabalham na condição de duração de pulso fixo, portanto, tornam-se inadequadas para o estudo de dinâmicas temporais. Sendo assim, geralmente são empregadas técnicas que utilizam dois feixes. No entanto, a configuração de feixe único é mais simples e permite uma maior precisão para determinar a magnitude de n_2 . Neste caso, nossa abordagem é mudar a duração do pulso para extrair informações sobre a dinâmica de interação.

As amostras estudadas são solventes líquidos contidos em cubetas de sílica. As paredes da cubeta são usadas como amostra de referência, do seu sinal obteremos os valores experimentais para a caracterização do feixe laser: valores de intensidade, duração do pulso, z_0 , etc. Para os solventes aqui medidos, o sinal RNLPE cresce à medida que a largura do pulso aumenta devido à contribuição da não linearidade NI.

5.2 Determinação da largura de pulso

As medidas experimentais que queremos realizar dependem da utilização de um mecanismo capaz de variar a duração do pulso de excitação. Para isso vamos incorporar um compressor de pulso de grades de difração ao sistema experimental. Uma mudança na largura do pulso não altera a energia do mesmo, portanto a potência do feixe de laser incidente é a mesma independente da largura do pulso, já o valor da intensidade do feixe sofre alteração.

A fonte laser que usamos para realizar as medidas de RNLPE em solventes é obtida por um oscilador laser Ti:safira em conjunto com um sistema amplificador baseado na

tecnologia CPA - *Chirped Pulse Amplification*, Dragon: KM - Labs. A conveniência de trabalhar com esse sistema quando precisamos variar a duração do pulso é que seu último estágio é composto por um compressor temporal. Na fig. 19 temos um esquema da sequência de funcionamento da técnica de amplificação CPA.

Figura 19 – Sequência de funcionamento da técnica de amplificação CPA - *Chirped Pulsed Amplification*.
Fonte: Elaborada pela autora.

Existem várias maneiras de construir compressores de pulso. A maneira mais prática quando consideramos o valor de “chirp” a ser induzido é através de um par de grades de difração idênticas colocadas em paralelo. Essa configuração, que pode ser vista na fig. 20, introduz o que chamamos de dispersão de atraso de grupo negativa. (71, 91, 94, 95)

Figura 20 – Esquema ilustrativo do funcionamento de um compressor temporal de pulso composto por um par de grades de difração.

Fonte: Elaborada pela autora.

Em dispositivos com dispersão negativa, as diferentes componentes de frequência do pacote de ondas percorrem um caminho óptico diferente. Uma dependência não linear do caminho óptico com a frequência componente do pulso irá produzir uma variação no chirp, enquanto uma dependência linear irá apenas produzir um deslocamento espacial do pulso. (96–98)

Para que não ocorra dispersão espacial do feixe, o sistema é composto por um espelho usado para retroreflexão, recombinao as frequências em um único feixe.

Experimentalmente, contamos com um parafuso micrométrico ligado a uma das grades de difração, sua movimentação nos permite controlar a largura de pulso em um bom intervalo de tempo. As grades de difração tem uma densidade de ranhuras de 1200 fendas/mm, com o parafuso podemos variar linearmente o espaçamento entre as grades em 15 mm, o que permite que trabalhemos em um intervalo de comprimento temporal do pulso de aproximadamente 50 fs a 1,5 ps.

Para caracterizar o compressor usamos medidas de RNLPE da amostra de sílica. A sílica apresenta não linearidade eletrônica não ressonante e seu sinal de RNLPE é inversamente proporcional à largura de pulso desde que a energia de pulso seja mantida constante.

Figura 21 – Os gráficos (a) e (b) apresentam o sinal de RNLPE medido como função da posição z da amostra para três diferentes valores de duração de pulso, sendo $T^a < T^v < T^p$, onde os índices a , v e p são respectivos das cores azul, vermelho e preto. Todas as medidas foram feitas em uma amostra de acetona contida em uma cubeta de sílica. Em (a), todos os sinais foram obtidos usando o mesmo valor de potência média do laser de excitação. Quando variamos a duração do pulso, a intensidade de pico do feixe laser se altera e consequentemente o sinal de RNLPE também sofre alteração. Enquanto a sílica das paredes da cubeta (referência) apresenta apenas não linearidade eletrônica não ressonante instantânea (I), o solvente apresenta também não linearidade não instantânea (NI), esses diferentes tipos de não linearidades respondem de forma distinta para uma determinada duração de pulso. Como resultado, a razão do sinal de RNLPE para sílica e para o solvente diminui à medida que aumenta a duração de pulso, isto pode ser observado claramente em (b) em que os sinais foram normalizados para o sinal da sílica. As linhas tracejadas representam os dados experimentais e as linhas contínuas são ajustes teóricos usando a equação 83.

Fonte: Elaborada pela autora.

Por motivos de exemplificação, as medidas foram feitas, no regime de focalização forte, em uma amostra de acetona contida em uma cubeta de sílica. Na montagem experimental usamos a lâmina de onda $\lambda/4$, na posição $\varphi = 22,5^\circ$, que implica em uma razão sinal-

ruído maior. Nos gráficos 21(a) e 21(b) podemos observar sinais de RNLPE medidos como função da posição z da amostra para três diferentes valores de duração de pulso, sendo $T^a < T^v < T^p$, onde os índices a , v e p são respectivos das cores azul, vermelho e preto, portanto a duração do pulso usado para obter o sinal azul é a menor (60 fs) enquanto a duração do pulso do sinal preto é a maior (700 fs).

Através da fig. 21, podemos ter uma idéia clara da maneira que os valores experimentais de duração de pulso são obtidos.

No gráfico 21(a) podemos ver três sinais de RNLPE distintos, todos obtidos para uma cubeta de sílica contendo acetona. Todos os sinais foram obtidos usando o mesmo valor de potência média do laser de excitação, diferindo entre si apenas pela duração do pulso aplicado. Podemos observar que conforme aumentamos a duração do pulso o valor medido para $\langle \alpha \rangle_{lock-in}$ de ambos os materiais diminui, porém de forma diferente, observando que a razão entre os sinais da sílica e da acetona não se mantém.

Quando variamos a duração do pulso, a intensidade de pico do feixe laser e consequentemente o sinal de RNLPE sofrem alterações. A dependência da intensidade I_0 com a duração do pulso T_p é dada pela seguinte equação:

$$I_0 = 4 \ln(2) \frac{P}{T_p \Gamma_R \pi w_0^2} \quad (110)$$

onde P é a potência média do laser, T_p é a duração do pulso, Γ_R é a taxa de repetição de pulsos e w_0 é o tamanho da cintura do feixe.

No gráfico 21(b) o valor de $\langle \alpha \rangle_{lock-in}$ está normalizado para a amostra de sílica, ficando assim mais evidente que para durações de pulso maiores, os valores $\langle \alpha \rangle_{lock-in}$ para a acetona aumentam mais que os da sílica. A razão do sinal de RNLPE para sílica e para o solvente diminui à medida que aumenta a duração do pulso.

Na realização dos experimentos usamos um sistema laser comercial, cujo comprimento de onda do feixe laser é $\lambda = 800$ nm e a taxa de repetição é 1 kHz. A duração do pulso foi controlada alterando a distância entre as grades que compõem o compressor, usando um parafuso micrométrico. A potência é mantida constante durante todas as medidas. Usamos uma lente de distância focal $f = 3$ mm para focalizar o feixe laser sobre a amostra.

Nessas condições temos um valor de $z_0 = 0,03$ mm e valor aproximado de $w_0 \sim 2,7$ μm .

A partir de dados como os mostrados na fig. 21(a) e utilizando a equação 83 para o sinal da sílica, cujo valor de não linearidade se mantém constante e igual a $n_2 = 2,5 \times 10^{-20}$ m^2/W (49) para qualquer valor de duração de pulso, podemos obter o valor da intensidade de pico e a partir dele a duração de pulso.

No gráfico da fig. 22 temos os valores obtidos para duração do pulso quando movimentamos o parafuso micrométrico, podemos observar que existe uma posição em que temos um mínimo para duração de pulso, sendo essa a condição máxima de compressão. A linha cheia é o ajuste teórico usando uma curva parabólica dada pela equação 111.

Figura 22 – Valores para duração do pulso como função da leitura do parafuso micrométrico que compõe o compressor obtidos a partir de medidas de RNLPE na amostra de sílica. A linha cheia é o ajuste teórico parabólico usando a equação (111).

Fonte: Elaborada pela autora.

A equação a seguir descreve o comportamento do compressor, relacionando a duração do pulso, T_p , em ps, com a posição x do micrômetro, em mm:

$$T_p = 25,9 + 41,4\sqrt{(x - 15,0)^2 + 1,0}. \quad (111)$$

O sinal de RNLPE na sílica nos dá uma calibração de largura de pulso robusta. Feita a caracterização do compressor, a fonte de excitação está completamente caracterizada.

5.3 Análise do vidro B270

O vidro B270 é um vidro comercial transparente de alta transmissão, com valor de índice de refração linear de 1,53. (85) A finalidade de realizar medidas de RNLPE variando a duração do pulso em uma amostra de vidro B270 é comprovar que não linearidades instantâneas, único tipo de não linearidade presente em amostras de vidro, são invariantes para qualquer duração de pulso dentro do intervalo de interesse experimental.

Utilizamos a mesma metodologia descrita anteriormente para determinar o comportamento não linear em uma amostra composta por uma cubeta de B270 contendo acetona colocada ao lado de uma lâmina de sílica. Os resultados experimentais podem ser vistos na fig. 23.

Figura 23 – Medidas da não linearidade em função da duração do pulso para amostras de B270 (parede de uma cubeta), acetona e uma lâmina de sílica. A sílica é usada como material de referência por ter apenas não linearidade do tipo eletrônica não ressonante, que independe da duração do pulso. Podemos observar que as medidas do B270 também independem da duração do pulso, resultado esperado já que vidros em geral devem apresentar apenas não linearidade do tipo eletrônica não ressonante instantânea nas condições experimentais de duração de pulso que estamos trabalhando. Os valores de não linearidade para a acetona aumentam com o valor da duração do pulso, indicando a contribuição de uma forte não linearidade não instantânea.

Fonte: Elaborada pela autora.

Considerando o valor da não linearidade da sílica constante independentemente da duração do pulso, obtemos para a amostra de B270 valores da não linearidade também constantes. Esse resultado era esperado, uma vez que vidros ópticos nas circunstâncias experimentais de duração de pulso apresenta apenas não linearidade eletrônica não resso-

nante, que no intervalo estudado permanece inalterada. Para a acetona os valores da não linearidade aumentam com o valor da duração do pulso, indicando a existência de uma contribuição para a não linearidade de resposta não instantânea.

O resultado da fig. 23 nos deixa confiantes para usar a sílica como material de referência, considerando que o valor de n_2 é constante e igual a $2,5 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$.

5.4 Primeira análise para os solventes

Realizamos também medidas em diversos solventes, procedendo da mesma maneira que descrevemos anteriormente. Os valores de n_2 obtidos em função da duração do pulso, podem ser observados nos gráficos 24. Utilizamos sempre o método autorreferenciado, no qual a sílica das paredes da cubeta que contém os solventes orgânicos é usada como referência.

Para as medidas de RNLPE, utilizamos um feixe de excitação bem focalizado de modo que os valores para a intensidade de pico são altos o suficiente para gerar efeitos de terceira ordem, porém sempre buscando a situação em que os processos de absorção de dois fótons são desprezíveis ($I_0 < 60 \text{ GW}/\text{cm}^2$).

Os resultados são apresentados em gráficos monolog para que possamos observar claramente mais de um efeito não linear NI, caracterizado pela sua respectiva inclinação, cujo acesso a cada um desses efeitos difere pelo seu tempo de resposta característico. Nos materiais estudados podemos notar claramente a presença de dois regimes com tempo de resposta distintos, os quais denominamos *Resposta Rápida* e *Resposta Lenta*.

Os tempos de resposta obtidos podem ser encontrados na tabela 5, na qual para a acetona e para o CS_2 apresentamos ainda valores entre parênteses, que correspondem a valores obtidos na literatura utilizando outras técnicas experimentais. (30, 85, 86, 92, 93, 99, 100)

O coeficiente B que caracteriza as não linearidades apresenta dependência exponencial $e^{-\tau/\tau_0}$, com o tempo de duração do pulso, onde τ_0 representa o tempo característico do mecanismo que dá origem à não linearidade e τ representa o tempo da duração do pulso aplicado. Esses tempos característicos podem ser obtidos traçando no gráfico monolog

Figura 24 – Gráficos monolog para o índice de refração não linear, n_2 , em função da duração do pulso, para diferentes amostras de líquidos, obtidos a partir de medidas RNLPE. O método utilizado foi o mesmo utilizado na fig. 21, método autorreferenciado, no qual a sílica nas paredes das cubetas que contém os solventes é usada como referência. O valor da não linearidade da sílica é utilizado como referência, sendo $n_2 = 2,5 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$ para qualquer valor de duração de pulso. As retas que se ajustam aos dados experimentais mostram duas inclinações distintas, característico de um sistema com mais de um efeito não linear.

Fonte: Elaborada pela autora.

retas para cada uma das regiões onde os efeitos são mais evidentes. Para pulsos com curta duração, os mecanismos com menor tempo de resposta dominam, enquanto para tempo

de duração mais longa os mecanismos com maior tempo de resposta são os dominantes. Isso dá origem a uma reta mais inclinada para τ pequeno e menos inclinada para τ grande.

Tabela 5 – A tabela contém os valores dos índices de refração linear, n_0 , além dos tempos de resposta rápida e lenta, característicos do índice de refração não linear n_2 do tipo não instantâneo.

Materiais	n_0	Resposta Rápida (fs)	Resposta Lenta (fs)
Sílica	1,4533	-	-
B270	1,5188	-	-
Acetona	1,3547	247 (240)	1049 (1140)
CS ₂	1,6060	150 (140)	1500 (1610)
Clorofórmio	1,4382	288	1064
Etanol	1,3573	1065	2668
Metanol	1,3232	1021	2508

Fonte: Elaborada pela autora.

5.5 Determinação dos coeficiente A e B

Sabendo que n_2 têm uma dependência com os coeficientes A e B , uma abordagem mais técnica para o estudos das não linearidades é através da determinação desses coeficientes. Propomos uma abordagem capaz de determinar o valor desses coeficientes através de medidas de RNLPE em conjunto com medidas de ΔT_{pv} obtidas pela técnica de varredura- Z refrativa, ambas em função da duração do pulso aplicado.

Nessa abordagem, nós propomos um modelo empírico onde a não linearidade cresce exponencialmente com a duração do pulso, de forma que possamos separar as contribuições instantâneas (I) daquelas não instantâneas (NI). Essas são as principais contribuições para a origem do índice de refração não linear nos solventes: aqui chamamos de não linearidade I os processos isotrópicos rápidos devido a átomos ligados enquanto as não linearidades NI se originam em processos nucleares reorientacionais lentos. (30, 92) É possível descrever a mudança no índice de refração para um feixe único como: (30)

$$\Delta n(t) = n_{2,\text{el}} I(t) + \int_{-\infty}^{\infty} R(t-t') I(t') dt' \quad (112)$$

onde $n_{2,\text{el}}$ é a não linearidade de origem eletrônica não ressonante, $I(t)$ é a intensidade do

feixe incidente e $R(t)$ é a componente não instantânea da resposta não linear de terceira ordem.

Como mencionado, solventes orgânicos como o CS_2 geralmente apresentam três contribuições nucleares NI conhecidas como reorientação difusiva, libração e colisão. Os dois primeiros são dependentes da polarização, enquanto o termo de colisão é isotrópico assim como a não linearidade eletrônica não ressonante. (30) Dessa forma, a contribuição nuclear é a soma dessas três contribuições:

$$R(t) = \sum_m n_{2,m} r_m(t) \quad (113)$$

onde $n_{2,m}$ é a magnitude do m -ésimo mecanismo e $r_m(t)$ é a respectiva função resposta temporal. Se um laser pulsado for empregado para medir o índice de refração não linear, a média temporal da mudança do índice de refração pode ser escrita como:

$$\langle \Delta n(t) \rangle = \frac{\int \Delta n(t) I(t) dt}{\int I(t) dt} \quad (114)$$

onde a integral é realizada durante a duração do pulso. Usando a equação 112 podemos escrever a não linearidade efetiva como:

$$n_{2,\text{eff}} = n_{2,\text{el}} + \frac{\int I(t) \int R(t-t') I(t') dt' dt}{\int I^2(t) dt}. \quad (115)$$

Partindo dessa equação e de parâmetros conhecidos da resposta não linear de terceira ordem de um material em particular (r_m , $n_{2,m}$ e respectivos tempos de resposta) é possível calcular a dependência de $n_{2,\text{eff}}$ com a largura do pulso. Entretanto, exceto para o CS_2 , a magnitude e o tempo de resposta dos efeitos não lineares da maioria dos solventes são, em geral, raramente encontrados na literatura, tornando difícil calcular $n_{2,\text{eff}}$ em um intervalo de larguras de pulso. Para contornar esta falta de dados, propomos um modelo empírico explicitando a dependência da largura do pulso para qualquer solvente que tenha contribuições não lineares do tipo isotrópica rápida, $n_{2,\text{fast}}$, e contribuições não lineares do tipo reorientacional lenta, $n_{2,\text{slow}}$. Por simplicidade, consideramos que as não linearidades rápidas e lentas estão associadas respectivamente a processos isotrópicos (eletrônico não

ressonantes + colisão) e reorientacionais (libração + difusivo), respectivamente. Este modelo pressupõe que:

$$n_{2,\text{eff}} = n_{2,\text{fast}} + n_{2,\text{slow}} \left[1 - \exp \left(\frac{-\tau}{\tau_0} \right) \right] \quad (116)$$

sendo τ a largura do pulso e τ_0 o tempo de resposta característico da não linearidade do solvente.

Neste ponto devemos relembrar a relação entre o índice de refração não linear e os coeficientes, A e B , dadas anteriormente pelas equações 65 e 66. Para um feixe com polarização linear, n_2 é dado por:

$$n_2 = \frac{3\chi^{(3)}}{4n_0^2\epsilon_0 c} = \frac{3}{4n_0^2\epsilon_0 c} \left(\frac{A}{3} + \frac{B}{6} \right) = \frac{1}{4n_0^2\epsilon_0 c} \left(A + \frac{B}{2} \right) \quad (117)$$

em que ϵ_0 é a permissividade do vácuo, c é a velocidade da luz e n_0 é o índice de refração linear. Dependendo da origem da não linearidade temos: $A = B$ para uma não linearidade isotrópica (fast) e, $B = 6A$ para não linearidade não instântanea ou de origem reorientacional (slow). Portanto, usando um subíndice específico para distinguir a origem da não linearidade, temos $A_{\text{fast}} = B_{\text{fast}}$ e $B_{\text{slow}} = 6A_{\text{slow}}$ e, conseqüentemente, para o índice de refração não linear:

$$n_{2,\text{fast}} = \frac{3}{8} \frac{B_{\text{fast}}}{n_0^2\epsilon_0 c} = \frac{3}{8} \frac{A_{\text{fast}}}{n_0^2\epsilon_0 c}, \quad (118)$$

para uma não linearidade isotrópica, e

$$n_{2,\text{slow}} = \frac{1}{6} \frac{B_{\text{slow}}}{n_0^2\epsilon_0 c} = \frac{A_{\text{slow}}}{n_0^2\epsilon_0 c}, \quad (119)$$

para uma não linearidade reorientacional.

Analogamente à equação 116, é possível expressar as quantidades, B_{eff} e A_{eff} , com os termos *fast* e *slow* apropriados. Por exemplo, através das medidas do RNLPE apenas o coeficiente B_{eff} é determinado, e relacionando as equações 116, 118 e 119, temos:

$$B_{\text{eff}} = B_{\text{fast}} + B_{\text{slow}} \left[1 - \exp \left(\frac{-\tau}{\tau_0} \right) \right]. \quad (120)$$

Para o coeficiente A_{eff} , temos,

$$A_{\text{eff}} = A_{\text{fast}} + A_{\text{slow}} \left[1 - \exp \left(\frac{-\tau}{\tau_0} \right) \right] = B_{\text{fast}} + \frac{B_{\text{slow}}}{6} \left[1 - \exp \left(\frac{-\tau}{\tau_0} \right) \right]. \quad (121)$$

Portanto, é possível obter qualquer curva com este modelo, incluindo a quantidade $A_{\text{eff}} + \frac{B_{\text{eff}}}{2}$ relacionada a $n_{2,\text{eff}}$ para um feixe com polarização linear, dada pela equação 117, assim como a curva para A_{eff} que pode ser obtida a partir de medidas de $n_{2,\text{eff}}$ usando um feixe polarizado circularmente. Uma vez que a técnica RNLPE apresenta impedimentos para determinação de sinal de rotação não linear nessas duas polarizações específicas, usaremos a técnica de varredura- Z para tais medidas experimentais. Com essas medidas, podemos determinar a razão $\Delta n^{\text{lin}}/\Delta n^{\text{circ}}$ que pode ser usada para determinar a origem da não linearidade. Lembrando que para não linearidades isotrópica, a razão deve se aproximar de $3/2$, enquanto que para não linearidades de origem reorientacional a razão deve ser próxima de 4.

A comprovação do modelo empírico pode ser atestada através de medidas de RNLPE em CS_2 e comparando esses resultados com curvas $n_{2,\text{eff}}$ calculadas a partir da equação 115 e dos parâmetros encontrados na tabela 6. (92)

5.6 Medidas em solventes para determinação de A e B

Para determinar os coeficiente A e B realizaremos medidas com as técnicas RNLPE e varredura- Z refrativa. As medidas de RNLPE serão realizadas na configuração de amostra grossa pelo método autorreferenciado. Neste caso o ângulo de rotação da elipse em função da posição da amostra é:

$$\langle \alpha(z) \rangle_{\text{lock-in}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\omega}{c} \left(\frac{\sin 2\varphi}{2} \right) \left[\frac{B}{4n_0^2 \epsilon_0 c} \right] (n_0 z_0) I_0 \left[\tan^{-1} \left(\frac{z_b}{z_0} \right) - \tan^{-1} \left(\frac{z_a}{z_0} \right) \right] \quad (122)$$

As medidas foram todas realizadas com $\varphi = 22,5^\circ$ para melhor razão sinal-ruído. Aqui, B é B_{eff} , uma vez que, dependendo da largura do pulso, diferentes mecanismos não lineares contribuem para o sinal de RNLPE, $\langle \alpha(z) \rangle_{\text{lock-in}}$. Já com a técnica de varredura- Z as medidas são realizadas na configuração experimental de amostra fina.

Para varredura- Z o laser é focalizado na amostra com uma lente de comprimento focal $f = 150$ mm gerando $z_0 \approx 1,6$ mm, enquanto que para a técnica RNLPE usamos uma distância focal de $f = 30$ mm e $z_0 \approx 0,05$ mm.

Para comprovar a veracidade desse modelo proposto, caracterizamos diversos solventes: CS_2 , tolueno, clorofórmio, acetona, etanol, metanol, DMSO (dimetilsulfóxido) e água. Esses solventes fornecem uma ampla seleção de respostas temporais e de valores de magnitude das não linearidades isotrópicas e reorientacionais. Medimos o sinal de RNLPE e de varredura- Z em função da largura do pulso para todas essas amostras. As medidas de RNLPE fornecem valores para B enquanto a transmitância normalizada da varredura- Z fornece ΔT_{pv} . Em particular, o CS_2 foi escolhido para calibração devido aos seus parâmetros não lineares bem conhecidos que permitem um cálculo completo da não linearidade esperada em função da largura do pulso. (92)

5.6.1 Medidas para determinação de A e B na amostra de CS_2

Primeiramente realizamos medidas com a técnica de varredura- Z variando a duração do pulso de excitação tanto para o feixe polarizado circularmente quanto para o feixe polarizado linearmente. Esses resultados podem ser observados no gráfico da fig. 25, em vermelho temos os resultados para polarização circular e em preto os resultados para polarização linear, os pontos são os dados experimentais, enquanto as linhas contínua e tracejada obtidas foram determinadas numericamente usando a equação 115 e os parâmetros ópticos do CS_2 apresentados na tabela 6. (92) Nesta tabela, $\tau_{r,m}$ e $\tau_{f,m}$ são os tempos de subida e queda, respectivamente, para um determinado mecanismo m . A curva para $n_{2,\text{eff}}$ para a polarização circular pode ser calculada considerando as propriedades de simetria *iso* (isotrópica) e *re* (reorientacional) da função resposta, isto é $\Delta n_{\text{circ}} = \Delta n^{\text{iso}}/1,5 = \Delta n^{\text{re}}/4$.

As medidas foram realizadas na condição de baixa intensidade do laser como forma

Figura 25 – No gráfico temos os pontos obtidos experimentalmente através da técnica de varredura- Z em função da duração do pulso para o índice de refração não linear efetivo nas condições de um feixe laser com polarização linear, em preto, e circular, em vermelho. As linhas, cheia e tracejada, são os ajustes teóricos calculados a partir da equação 115 e dos dados que se encontram na tabela 6.

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 6 – Na tabela constam os valores de índice de refração não linear, $n_{2,m}$ e o respectivo valor do coeficiente B obtido através das equações 118 e 119, além dos valores para os tempos de resposta de subida e de queda, $\tau_{r,m}$ e $\tau_{f,m}$, respectivamente, para cada um dos mecanismos não lineares de terceira ordem presentes no CS_2 . A tabela trás também a informação sobre qual o tipo de simetria é característico de cada mecanismo não linear.

Mecanismos	$n_{2,m}$	$\tau_{r,m}$ (fs)	$\tau_{f,m}$ (fs)	B	Simetria
	$(10^{-21} \text{m}^2/\text{W})$			$(10^{-21} \text{m}^2/\text{V}^2)$	
Eletrônico	1,5	Inst.	Inst.	2,79	iso
Colisão	1,0	150	140	1,86	iso
Libração	7,6		450	31,4	re
Difusivo	18	150	1610	75,3	re

Fonte: Elaborada pela autora.

de evitar a presença de absorção não linear ($I_0 < 10 \text{ GW}/\text{cm}^2$).

Para uma polarização linear, as medidas de varredura- Z fornecem a quantidade $A_{\text{eff}} + \frac{B_{\text{eff}}}{2}$, dado pela equação 57, enquanto que para uma polarização circular os dados experimentais são proporcionais ao coeficiente A_{eff} dada pela equação 55, e a partir dessas medidas podemos calcular a razão entre essas duas quantidades e a curva para B_{eff} . Essas quantidades estão representadas na fig. 26(a). Os erros experimentais foram estimados a partir de flutuações em várias medidas independentes.

Para pulsos curtos, $n_{2,\text{eff}}^{\text{lin}}/n_{2,\text{eff}}^{\text{circ}} = \Delta T_{pv}^{\text{lin}}/\Delta T_{pv}^{\text{circ}} \approx 1,5$ e para pulsos longos $n_{2,\text{eff}}^{\text{lin}}/n_{2,\text{eff}}^{\text{circ}} = \Delta T_{pv}^{\text{lin}}/\Delta T_{pv}^{\text{circ}} \approx 3,5$. Para pulsos longos o valor encontrado é diferente do valor esperado 4, isso decorre da significativa contribuição isotrópica para o índice de refração não linear efetivo, $n_{2,\text{eff}}$.

Figura 26 – (a) Valores para as susceptibilidades não lineares determinados a partir do índice de refração não linear do CS_2 . Os pontos experimentais foram obtidos pela técnica de varredura-Z com feixes polarizados linearmente, para obter $A_{\text{eff}} + \frac{B_{\text{eff}}}{2}$, e circularmente polarizado para obter A_{eff} . Os pontos experimentais para B_{eff} foram determinados indiretamente a partir dos pontos para $A_{\text{eff}} + \frac{B_{\text{eff}}}{2}$ e A_{eff} . As linhas, cheia e tracejada, são os ajustes teóricos calculados a partir da equação 115 e dos dados que se encontram na tabela 6. (b) Razão $n_{2,\text{eff}}^{\text{lin}}/n_{2,\text{eff}}^{\text{circ}} = \Delta T_{pv}^{\text{lin}}/\Delta T_{pv}^{\text{circ}}$. A linha contínua é o ajuste teórico calculado a partir da equação 115.

Fonte: Elaborada pela autora.

Um outro resultado que devemos ressaltar é que as curvas $A_{\text{eff}} + \frac{B_{\text{eff}}}{2}$ e B_{eff} , mostradas na fig. 26(a) se cruzam em um determinado valor de largura de pulso, cerca de 100 fs. Neste ponto, a proporção de ΔT_{pv} para polarização linear e circular é exatamente 2, como se vê na 26(b).

Realizamos também medidas de RNLPE na amostra de CS_2 , fig. 27. Nesse caso, obtemos experimentalmente os valores de B_{eff} e, usando nosso modelo empírico, a equação 120, obtivemos os respectivos B_{fast} , B_{slow} e τ_0 , onde B_{fast} é a soma das contribuições isotrópicas (eletrônica + colisão) e B_{slow} é a soma das contribuições reorientacionais (libração + difusiva) listadas na tabela 6.

Através do ajuste do modelo empírico dado pela equação 120 aos nossos dados foi

Figura 27 – No gráfico temos os pontos experimentais para B_{eff} obtidos a partir de medidas de RNLPE em uma amostra de CS_2 . No gráfico ainda estão presentes as curvas para os coeficientes da susceptibilidade não linear. As linhas tracejadas foram determinadas com a equação 112, enquanto as linhas contínuas foram determinadas a partir do nosso modelo empírico.

Fonte: Elaborada pela autora.

possível obter os valores de $B_{\text{fast}} = 4,5 \times 10^{-21} \text{ m}^2/\text{V}^2$, $B_{\text{slow}} = 110 \times 10^{-21} \text{ m}^2/\text{V}^2$ e $\tau_0 = 1,3 \text{ ps}$.

O tempo de resposta obtido com nosso modelo corresponde aos valores ponderados dos mecanismos difusivo e de libração. Considerando esta hipótese para o CS_2 , esperamos um tempo de resposta ponderado de cerca de 1,27 ps usando os dados da tabela 6, ou seja,

$$\tau_0 = \frac{n_{2,\text{lib}} \times \tau_{r,\text{lib}} + n_{2,\text{dif}} \times \tau_{r,\text{dif}}}{n_{2,\text{lib}} + n_{2,\text{dif}}} = \frac{7,6 \times 0,45 + 18 \times 1,61}{7,6 + 18} = 1,27 \text{ ps} \quad (123)$$

em que os subíndices *lib* e *dif* se referem aos mecanismos de libração e difusão, respectivamente. Usando as conversões entre os coeficientes A e B , dadas pelas equações 118 e 119, podemos traçar as curvas para A_{eff} e $A_{\text{eff}} + \frac{B_{\text{eff}}}{2}$.

Os gráficos das figs. 26 e 27, mostram as medidas com as técnicas de varedura-Z e RNLPE, podemos verificar que existe uma boa concordância entre elas. Mesmo com a simplicidade do nosso modelo e a presença de apenas um tempo de resposta característico, os dados experimentais e as curvas teóricas se ajustam significativamente, como na fig.

27. É possível observar incompatibilidades em certas regiões de largura de pulso, porém, não tão severas para diminuir o potencial do modelo. Outra vantagem do nosso modelo empírico é sua capacidade de prever a partir da curva de B_{eff} a curva para A_{eff} .

5.6.2 Medidas para determinação de A e B nas amostras de solventes

Uma vez que comprovamos o funcionamento do nosso modelo empírico para uma amostra de CS_2 , podemos estender nosso estudo a outros solventes. Realizamos medidas de RNLPE para obter os valores de B_{eff} em função da duração do pulso. A partir de B_{eff} obtivemos as curvas para A_{eff} e $A_{\text{eff}} + \frac{B_{\text{eff}}}{2}$. Esses resultados podem ser observados nos gráficos da figs. 28 e 29.

Figura 28 – No gráfico os pontos são os valores experimentais para B_{eff} obtidos a partir de medidas com a técnica RNLPE para os oito solventes estudados. As linhas contínuas presentes no gráfico são curvas teóricas obtidas a partir da equação 120.

Fonte: Elaborada pela autora.

É possível calcular, com nosso modelo, a refração não linear efetiva $n_{2,\text{eff}}$ esperada para todos os solventes usando a equação 116 e os correspondentes valores para $n_{2,\text{fast}}$ e $n_{2,\text{slow}}$, calculados a partir de B pelas equações de conversão correspondentes 118 e 119. O valores para o índice de refração não linear em função da duração de pulso para esses solventes pode ser encontrado na fig. 30. A partir das curvas experimentais para B_{eff} ,

Figura 29 – Gráficos de medidas de RNLPE para todos os oito solventes estudados. Em cada um dos gráficos temos os dados experimentais para B_{eff} e o respectivo ajuste teórico feito a partir da equação 120, linha contínua preta no gráfico. Nos gráficos temos também os valores para A_{eff} em linhas tracejadas em azul e $A_{\text{eff}} + \frac{B_{\text{eff}}}{2}$ em linhas tracejadas vermelhas.

Fonte: Elaborada pela autora.

é possível traçar as curvas para A_{eff} usando a equação 120 e também $A_{\text{eff}} + \frac{B_{\text{eff}}}{2}$, como mostrado na fig. 29.

Os parâmetros não lineares obtidos através do nosso modelo estão disponíveis na tabela 7. Exceto para o CS_2 , para o qual as não linearidades rápidas (isotrópicas) e lentas (reorientacionais) combinam muito bem com as encontradas na literatura, os demais solventes têm poucos dados experimentais disponíveis, particularmente no caso de pulsos longos, o que dificulta a comparação. A tabela 7 contém alguns dos dados encontrados na literatura, obtidos com pulsos de duração de 16 ps (48) e 35 ps (99) para um comprimento de onda de 1064 nm e 532 nm, respectivamente, e para 110 fs e 800 nm. (101)

Devemos ressaltar que, para o nosso modelo, a não linearidade esperada para um pulso

Figura 30 – No gráfico temos as curvas para $n_{2,\text{eff}}$ de todos os oito solventes estudados, obtidas a partir do nosso modelo, eq. 116 e dos dados que se encontram na tabela 7, para os solventes da fig. 28. Os pontos contidos no gráfico são apenas para ajudar a distinguir os solventes, não são medidas experimentais.

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 7 – Parâmetros não lineares de terceira ordem obtidos através dos ajuste téóricos a partir do nosso modelo empírico para todos os solventes estudados. Entre parênteses estão valores obtidos na literatura com a finalidade de confrontar com nossos valores experimentais, na condição de 110 fs e 800 nm (a); 16 ps e 1064 nm (b); 35 ps e 532 nm (c); (d). Aqui, B está em $10^{-21} \text{ m}^2/\text{V}^2$ e n_2 está em $10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$ e τ_0 está em ps.

Solventes	n_0	B_{fast}	$n_{2,\text{fast}}$	B_{slow}	$n_{2,\text{slow}}$	$n_{2,\text{total}}$	$n_{2,\text{total}}$	τ_0
CS ₂	1,63	4,5	23,9(25 ^d)	110	260(256 ^d)	284	310 ^b	1,3
Tolueno	1,49	1,8	11,5(14,0 ^a)	16	45,2	57	281 ^d	2,5
DMSO	1,47	1,4	9,15	1,8	5,23	14	93 ^b ,108 ^c	3,0
Cloroformio	1,44	0,8	5,45(9,37 ^a)	3,0	9,1	15	28 ^b	1,4
Acetona	1,35	0,73	5,66(9,34 ^a)	2,8	9,6	15	38 ^b ,33 ^c	0,8
Metanol	1,32	0,57	4,62	0,4	1,44	6,1	18 ^b	1,5
Etanol	1,36	0,58	4,43(10,9 ^a)	0,3	1,02	5,5	18 ^b	1,5
Água	1,33	0,42	3,35	0,3	1,06	4,4	14 ^b	4,0

Fonte: Elaborada pela autora.

longo corresponde à soma dos valores *fast* e *slow*. Por exemplo, o valor esperado para pulsos longos no caso do CS₂ é de $310 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$.

Na literatura, por exemplo em (101), encontramos resultados para n_2 obtidos através da medidas de varredura- Z com uma fonte laser com duração de pulso de 110 fs e compri-

mento de onda de 800 nm. De acordo do nosso modelo, para pulsos curtos estão presentes nos solventes não apenas não linearidade de origem eletrônica não ressonante, mas também contribuições não lineares de origem reorientacional lenta. Esse resultado não é previsto por (101), que atribui o valor de n_2 exclusivamente à não linearidade eletrônica não ressonante. O valor de n_2 para uma duração de pulso de 110 fs deve ser ligeiramente maior do que o obtido com nosso modelo. Para pulsos mais longos, nossos dados são em geral um pouco menores que os encontrados na literatura. (48, 87) Considerando a incerteza típica na determinação da refração não linear entre diferentes técnicas, tipos de laser, comprimento de onda, etc., essas discrepâncias são aceitáveis. Em (101), Krishna et al. também apresentaram medidas com pulsos longos de 30 ps para comprimentos de onda de 532 nm, e os valores encontrados também mostram discrepâncias significativas com nossos dados e com outros da literatura. (48, 99) Em (101), as medidas foram realizadas na presença de absorção não linear.

Novamente, uma característica interessante vista nos gráficos da fig. 29 é que para alguns solventes a curva $A_{\text{eff}} + \frac{B_{\text{eff}}}{2}$ pode cruzar a curva para B_{eff} em uma determinada largura de pulso. Como visto anteriormente, para CS_2 isso acontece em ≈ 100 fs. Já para o tolueno o cruzamento ocorre em ≈ 400 fs, para o clorofórmio em ≈ 1 ps e para a acetona em ≈ 350 fs. Nesses pontos de cruzamento, para esses determinados valores de largura de pulso, a razão entre $\Delta T_{pv}^{\text{lin}}$ para uma polarização linear e $\Delta T_{pv}^{\text{circ}}$ para uma polarização circular é exatamente 2. Em outras palavras, o valor de $\Delta T_{pv}^{\text{circ}}$ para um feixe com polarização circular é metade do valor de $\Delta T_{pv}^{\text{lin}}$ para um feixe com polarização linear. Para os outros 4 solventes, não foi possível observar esses pontos de cruzamento no intervalo de duração de pulso estudado, conseqüentemente, as curvas para $A_{\text{eff}} + \frac{B_{\text{eff}}}{2}$ estarão sempre acima das curvas de B_{eff} .

O último teste do nosso modelo é a análise da razão entre $n_{2,\text{eff}}$ para polarizações lineares e circulares, que podem ser facilmente obtidas com medidas de varredura-Z. Para testar a autoconsistência do nosso modelo, calculamos a razão:

$$\frac{1}{A_{\text{eff}}} \left(A_{\text{eff}} + \frac{B_{\text{eff}}}{2} \right) = \frac{n_{2,\text{eff}}^{\text{lin}}}{n_{2,\text{eff}}^{\text{circ}}}. \quad (124)$$

Figura 31 – Na figura temos os gráficos para a razão $n_{2,eff}^{lin}/n_{2,eff}^{circ}$ para todos os solventes obtidos com a técnica de varredura-Z variando a duração do pulso laser aplicado. As curvas são os ajustes teóricos baseados em nosso modelo empírico, $n_{2,eff}^{lin}/n_{2,eff}^{circ} = (A_{eff} + B_{eff}/2)/A_{eff}$.
 Fonte: Elaborada pela autora.

A fig. 31 mostra que as proporções experimentais obtidas com a técnica de varredura-Z são muito semelhantes às determinadas pelo nosso modelo, indicando que ambas as curvas de A_{eff} e $A_{eff} + \frac{B_{eff}}{2}$ estão corretas. Também podemos organizar estes 8 solventes em dois grupos, um em que essa razão é maior do que 2 e outro não. No primeiro grupo, temos CS_2 , tolueno, clorofórmio e acetona, e no segundo grupo, etanol, metanol, DMSO e água. Basicamente, quando essas duas curvas não se cruzam, isso significa que a contribuição da não linearidade reorientacional é menor em comparação com a não linearidade isotrópica.

Em resumo, medimos o sinal RNLPE para oito solventes diferentes em função da duração do pulso. Descobrimos que todos os solventes apresentam não linearidades reorientacionais (lentas), além da não linearidade do tipo isotrópica (rápida). Propusemos um modelo empírico capaz de explicar a dependência da largura do pulso e também discriminar entre as não linearidades isotrópicas e reorientacionais. Além disso, foi possível

encontrar tempos de resposta característicos dos solventes. Devemos ressaltar aqui que o modelo proposto, por motivos de simplicidade, indica a ocorrência de apenas um tempo de resposta característico que é a média ponderada dos tempos de resposta de cada processo individualmente, como calculamos na eq. 123 para o CS_2 . Esses resultados são importantes do ponto de vista da caracterização do material, uma vez que a literatura não possui dados de não linearidade relacionados à dependência com a largura do pulso.

6 Conclusão

A proposta central desse doutorado foi desenvolver uma nova metodologia para a determinação da magnitude e sinal do índice de refração não linear, n_2 , de materiais de interesse em fotônica através de medidas de RNLPE. O diferencial da nossa montagem é a utilização de um polarizador girante como componente analizador em conjunto com um amplificador *lock-in* de fase dupla. Trata-se de uma técnica que utiliza um único feixe com simplicidade e precisão similares à técnica de varredura- Z , muito utilizada para medida de n_2 . Em nossa nova abordagem realizamos medidas de fase em oposição às medidas de intensidade realizadas por técnicas tradicionais de medidas de RNLPE bem como outros métodos de medida de n_2 , tornando nossa técnica bastante inovadora. Nosso método pode ser explorado em qualquer configuração experimental de focalização: focalização fraca (amostra fina), $L \ll z_0$, mesma configuração usual em medidas de varredura- Z , e focalização forte (amostra grossa), $L \gg z_0$.

Utilizamos a configuração de focalização fraca para estabelecer as principais equações teóricas da medida de RNLPE e compararmos com as da técnica de varredura- Z . Caracterizamos amostras de vidros ópticos (sílica e BK7), na qual tínhamos a presença de apenas não linearidades eletrônicas instantâneas, e relacionamos com medidas de ΔT_{pv} obtidos pela técnica de varredura- Z . A partir da concordância das medidas com as respectivas equações teóricas fundamentais concluímos que nosso método é válido.

A seguir foi também possível estender a nossa técnica para o regime de focalização forte em que a principal vantagem é a capacidade de se obter valores para as não linearidades localmente, ou seja, possibilita medir mais de um material em uma única varredura com a capacidade de distinção completa das amostras. Inicialmente, através de medidas de RNLPE em lâminas de sílica com diferentes espessuras, comprovamos que a equação que propomos para descrever medidas na configuração de focalização forte é equivalente à equação que descreve medidas de focalização fraca.

A seguir, caracterizamos diferentes amostras de vidros ópticos comerciais em comparação com a sílica, que foi utilizada como referência. Uma amostra desconhecida foi

sanduichada juntamente com uma amostra de referência. Uma vez que a amostra de referência e a amostra de estudo estão submetidas às mesmas condições experimentais, podemos rapidamente obter a não linearidade do material de interesse por comparação direta entre os sinais. Os resultados obtidos foram similares aos da literatura indicando a viabilidade do método proposto.

Como medidas comparativas precisas podem ser obtidas rapidamente com a medida de RNLPE na condição de focalização forte, propomos estudar meios com a presença de mais de um tipo de não linearidade. Por exemplo, meios que possuam uma não linearidade instantânea associada a uma ou outras não instantâneas. Esse é o caso de muitos líquidos (solventes) que apresentam uma não linearidade eletrônica instantânea associada a uma reorientacional forte de origem nuclear, por exemplo. Essa contribuição não instantânea implica que o líquido possui uma não linearidade efetiva que depende da duração do pulso de excitação. Usando a condição de amostra grossa, um líquido dentro de uma cubeta de sílica permite que o sinal de RNLPE da parede da cubeta seja usada como referência para a determinação precisa da não linearidade efetiva do líquido. Essa configuração é muito interessante pois enquanto o valor de n_2 da sílica não apresenta dependência com a duração do pulso, o n_2 dos líquidos podem depender. Nossa proposta foi medir a não linearidade efetiva dos líquidos em função da duração do pulso. Propusemos um modelo empírico para determinar o tempo de resposta característico dos processos reorientacionais lentos, no qual a não linearidade cresce exponencialmente com a duração do pulso, e com o qual podemos separar as contribuições “quase” instantâneas (*fast*) das não instantâneas (*slow*). Uma vez obtido os valores de B_{fast} e B_{slow} através de medidas de RNLPE podemos obter as quantidades A_{fast} , A_{slow} , $n_{2,\text{fast}}$ e $n_{2,\text{slow}}$. A capacidade de separação dos termos relacionados a efeitos rápidos de termos de origem reorientacional lentos é uma habilidade que distingue nossa técnica de técnicas tradicionais. O solvente CS_2 foi usado para calibração, uma vez que seus parâmetros ópticos são bem conhecidos. Diferentes solventes foram estudados pelo método proposto e os respectivos parâmetros espectroscópicos não lineares foram obtidos em concordância com os valores encontrados na literatura.

Até o presente momento, nosso trabalho foi analisar o comportamento da técnica de RNLPE quando trabalhamos com diferentes regimes de focalização e duração do pulso aplicado, sempre nos certificando que estávamos fora de regimes experimentais com absorção de dois fótons. Trabalhos futuros buscam considerar esses diferentes regimes experimentais além de investigar o comportamento dos resultados de RNLPE em função da dispersão espectral aplicada.

Referências

- 1 BOYD, R. W. **Nonlinear optics**. 3rd. ed. Burlington: Academic Press, 2008.
- 2 BYER, N. L. Nonlinear optical phenomena and materials. **Annual Review of Materials Science**, v. 4, n. 1, p. 147–190, Aug. 1974. doi:10.1146/annurev.ms.04.080174.001051.
- 3 GARMIRE, E. Nonlinear optics in daily life. **Optics Express**, v. 21, n. 25, p. 30532–30544, Dec. 2013. doi: 10.1364/OE.21.030532.
- 4 MIRAGLIOTTA, J. A. Analytical and device-related applications of nonlinear optics. **Applied Research**, v. 16, n. 4, p. 348–357, 1995. doi: 10.1.1.32.1731.
- 5 HANSON, K. M.; BARDEEN, C. J. Application of nonlinear optical microscopy for imaging skin. **Photochemistry and Photobiology**, v. 85, n. 1, p. 33–44, Jan. 2009. doi: 10.1111/j.1751-1097.2008.00508.x.
- 6 MIN, W. et al. Coherent nonlinear optical imaging: beyond fluorescence microscopy. **Annual Review of Physical Chemistry**, n. 62, p. 507–530, Aug. 2011. doi: 10.1146/annurev.physchem.012809.103512.
- 7 NIE, W. Optical nonlinearity: phenomena, applications, and materials. **Advanced Materials**, v. 5, n. 7-8, p. 520–545, July 1993. doi: 10.1002/adma.19930050704.
- 8 EL-DIASTY, F.; EL-HENNAWI, H. A.; SOLIMAN, M. A. Interferometric estimation of nonlinearity in GRIN optical fiber. **International Journal of Optoelectronic Engineering**, v. 5, n. 1, p. 11–15, 2005. doi: 10.5923/j.ijoe.20150501.02.
- 9 FAINMAN, Y.; MA, J.; LEE, S. H. Non-linear optical materials and applications. **Materials Science Reports**, v. 9, n. 2–3, p. 53–139, Jan. 1993. doi: 10.1016/0920-2307(93)90008-3.
- 10 MAIMAN, T. H. Stimulated optical radiation in ruby. **Nature**, v. 187, n. 4736, p. 493–494, Aug. 1960. doi: 10.1038/187493a0.
- 11 FRANKEN, P. A. et al. Generation of optical harmonics. **Physical Review Letters**, v. 7, p. 118–119, Aug. 1961. doi: 10.1103/PhysRevLett.7.118.
- 12 BLOEMBERGEN, N. Nonlinear optics - past, present, and future. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, v. 20, n. 6, p. 556–558, June 1984. doi: 10.1109/JQE.1984.1072449.
- 13 ARMSTRONG, J. A. et al. Interactions between light waves in a nonlinear dielectric. **Physical Review**, v. 127, n. 6, p. 1918–1939, Sept. 1962. doi: 10.1103/PhysRev.127.1918.
- 14 FOX, M. **Quantum optics: an introduction**. Oxford: Oxford University Press, 2006.

- 15 FRANCÉS, J.; TERVO, J.; MÁRQUEZ, A. Tensorial split-field finite-difference time-domain approach for second- and third-order nonlinear materials. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 30, n. 6, p. 1711–1719, June 2013. doi: 10.1364/JOSAB.30.001711.
- 16 BARBANO, E. C.; ZÍLIO, S. C.; MISOGUTI, L. Influence of self-focusing of ultrashort laser pulses on optical third-harmonic generation at interfaces. **Optics Letters**, v. 38, n. 23, p. 5165–5168, Dec. 2013. doi: 10.1364/OL.38.005165.
- 17 CHRISTODOULIDES, D. N. et al. Nonlinear refraction and absorption: mechanisms and magnitudes. **Advances in Optics and Photonics**, v. 2, n. 1, p. 60–200, Mar. 2010. doi: 10.1364/AOP.2.000060.
- 18 BLOK, V. R.; KROCHIK, G. M. Polarization four-wave mixing technique for measuring ultrashort pulses. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 7, n. 11, p. 2192–2203, Nov. 1990. doi: 10.1364/JOSAB.7.002192.
- 19 TÖPFER, T. et al. Tailoring the nonlinear refractive index of fluoride-phosphate glasses for laser applications. **Applied Physics B**, v. 71, n. 2, p. 203–206, Aug. 2000. doi: 10.1007/s003400000240.
- 20 CHOI, J. H. et al. Dopant and concentration dependence of linear and nonlinear refractive index and dispersion for new (Mg, Ba)F₂ based fluorophosphates glass. **Proceeding of the SPIE**, v. 4970, p. 82–88, June 2003. doi: 10.1117/12.479168.
- 21 MOUSTAFA, E. Accurate determination of nonlinear refractive index for some binary glass systems. **American Journal of Applied Sciences**, v. 8, n. 1, p. 33–38, 2011. doi: 10.3844/ajassp.2011.33.38.
- 22 YAN, X.-Q. et al. Third-order nonlinear susceptibility tensor elements of CS₂ at femtosecond time scale. **Optics Express**, v. 19, n. 6, p. 5559–5564, Mar. 2011. doi: 10.1364/OE.19.005559.
- 23 ADAIR, R.; CHASE, L. L.; PAYNE, S. A. Nonlinear refractive-index measurements of glasses using three-wave frequency mixing. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 4, n. 6, p. 875–881, June 1987. doi: 10.1364/JOSAB.4.000875.
- 24 FERDINANDUS, M. R. et al. Dual-arm Z-scan technique to extract dilute solute nonlinearities from solution measurements. **Optical Materials Express**, v. 2, n. 12, p. 1776–1790, Dec. 2012. doi: 10.1364/OME.2.001776.
- 25 HOMOELLE, D. et al. Pulse contrast enhancement of high-energy pulses by use of a gas-filled hollow waveguide. **Optics Letters**, v. 27, n. 18, p. 1646–1648, Sept. 2002. doi: 10.1364/OL.27.001646.
- 26 ZAKHAROVA, I. B. et al. Nonlinear optical properties of fullerene-porphyrin complexes. **Journal of Optical Technology**, v. 77, n. 1, p. 1–5, Jan. 2010. doi: 10.1364/JOT.77.000001.
- 27 DONNELLY, C.; TAN, D. T. H. Ultra-large nonlinear parameter in graphene-silicon waveguide structures. **Optics Express**, v. 22, n. 19, p. 22820–22830, Sept. 2014. doi: 10.1364/OE.22.022820.

- 28 HUANG, T.-H. et al. The transient optical Kerr effect of simple liquids studied with an ultrashort laser with variable pulsewidth. **IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics**, v. 2, n. 3, p. 756–768, Sept. 1996. doi: 10.1109/2944.571777.
- 29 FERDINANDUS, M. R. et al. Beam deflection measurement of time and polarization resolved ultrafast nonlinear refraction. **Optics Letters**, v. 38, n. 18, p. 3518–3521, Sept. 2013. doi:10.1364/OL.38.003518.
- 30 REICHERT, M. et al. Temporal, spectral, and polarization dependence of the nonlinear optical response of carbon disulfide. **Optica**, v. 1, n. 6, p. 436–445, Dec. 2014. doi:10.1364/OPTICA.1.000436.
- 31 SHEIK-BAHAE, M. et al. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, v. 26, n. 4, p. 760–769, Apr. 1990. doi: 10.1109/3.53394.
- 32 SHEIK-BAHAE, M.; SAID, A. A.; STRYLAND, E. W. V. High-sensitivity, single-beam n_2 measurements. **Optics Letters**, v. 14, n. 17, p. 955–957, Sept. 1989. doi: 10.1364/OL.14.000955.
- 33 ZANG, W.-P. et al. Accurate determination of nonlinear refraction and nonlinear absorption by a single Z-scan method. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 21, n. 2, p. 349–356, Feb. 2004. doi: 10.1364/JOSAB.21.000349.
- 34 JAYABALAN, J.; SINGH, A.; OAK, S. M. Single-shot measurement of nonlinear absorption and nonlinear refraction. **Applied Optics**, v. 45, n. 16, p. 3852–3858, June 2006. doi: 10.1364/AO.45.003852.
- 35 GNOLI, A.; RAZZARI, L.; RIGHINI, M. Z-scan measurements using high repetition rate lasers: how to manage thermal effects. **Optics Express**, v. 13, n. 20, p. 7976–7981, Oct. 2005. doi: 10.1364/OPEX.13.007976.
- 36 SANTOS, C. E. A. **Caracterização da não linearidade térmica de líquidos iônicos com a técnica de varreura-Z**. 2009. 66 f. Tese (Doutorado) — Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2009.
- 37 BARBANO, E. C. **Técnica de varredura-Z com pulsos de femtossegundo e geração de terceiro harmônico**. 2012. 95 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) — Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
- 38 LEFKIR, M.; RIVOIRE, G. Influence of transverse effects on measurement of third-order nonlinear susceptibility by self-induced polarization state changes. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 14, n. 11, p. 2856–2864, Nov. 1997. doi: 10.1364/JOSAB.14.002856.
- 39 OWYOUNG, A. Ellipse rotation studies in laser host materials. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, v. 9, n. 11, p. 1064–1069, Nov. 1973. doi: 10.1109/JQE.1973.1077417.
- 40 LIU, Z.-B. et al. Nonlinear ellipse rotation modified Z-scan measurements of third-order nonlinear susceptibility tensor. **Optics Express**, v. 15, n. 20, p. 13351–13359, Oct. 2007. doi: 10.1364/OE.15.013351.

- 41 _____. Discriminating thermal effect in nonlinear-ellipse-rotation-modified Z-scan measurements. **Optics Letters**, v. 36, n. 11, p. 2086–2088, June 2011. doi: 10.1364/OL.36.002086.
- 42 KOKHKHAROV, A. et al. Self-induced polarization rotation of laser beam in fullerene (C₇₀) solutions. **Optics Communications**, v. 285, n. 12, p. 2947–2951, June 2012. doi: 10.1016/j.optcom.2012.02.046.
- 43 MINKOVSKI, N. et al. Nonlinear polarization rotation and orthogonal polarization generation experienced in a single-beam configuration. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 21, n. 9, p. 1659–1664, Sept. 2004. doi: 10.1364/JOSAB.21.001659.
- 44 VOGEL, E. M. Glasses as nonlinear photonic materials. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 72, n. 5, p. 719–724, May 1989. doi: 10.1111/j.1151-2916.1989.tb06207.x.
- 45 YAN, X.-Q. et al. Polarization characteristics of nonlinear refraction and nonlinear scattering in several solvents. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 29, n. 10, p. 2721–2728, Oct. 2012. doi: 10.1364/JOSAB.29.002721.
- 46 NIKOLAKAKOS, I. P. et al. Broadband characterization of the nonlinear optical properties of common reference materials. **IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics**, v. 10, n. 5, p. 1164–1170, Sept. 2004. doi: 10.1109/JSTQE.2004.836007.
- 47 BOUDEBS, G. et al. Nonlinear characterization of materials using the D4 σ method inside a Z-scan 4f-system. **Optics Letters**, v. 38, n. 13, p. 2206–2208, July 2013. doi: 10.1364/OL.38.002206.
- 48 RAU, I. et al. Comparison of Z-scan and THG derived nonlinear index of refraction in selected organic solvents. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 25, n. 10, p. 1738–1747, Oct. 2008. doi: 10.1364/JOSAB.25.001738.
- 49 MILAM, D. Review and assessment of measured values of the nonlinear refractive-index coefficient of fused silica. **Applied Optics**, v. 37, n. 3, p. 546–550, Jan. 1998. doi: 10.1364/AO.37.000546.
- 50 MIGUEZ, M. L. et al. Accurate measurement of nonlinear ellipse rotation using a phase-sensitive method. **Optics Express**, v. 22, n. 21, p. 25530–25538, Oct. 2014. doi: 10.1364/OE.22.025530.
- 51 _____. Nonlinear ellipse rotation measurements in optical thick samples. **Applied Physics B**, v. 120, n. 4, p. 653–658, Sept. 2015. doi: 10.1007/s00340-015-6178-x.
- 52 _____. Measurement of third-order nonlinearities in selected solvents as a function of the pulse width. **Optics Express**, v. 25, n. 4, p. 3553–3565, Feb. 2017. doi: 10.1364/OE.25.003553.
- 53 VAZIRI, M. R. R. Z-scan theory for nonlocal nonlinear media with simultaneous nonlinear refraction and nonlinear absorption. **Applied Optics**, v. 52, n. 20, p. 4843–4848, July 2013. doi: 10.1364/AO.52.004843.

- 54 KUZYSK, M. G.; SINGER, K. D.; STEGEMAN, G. I. Theory of molecular nonlinear optics. **Advances in Optics and Photonics**, v. 5, n. 1, p. 4–82, Mar. 2013. doi: 10.1364/AOP.5.000004.
- 55 SHEIK-BAHAE, M.; HASSELBECK, M. P. **Third order optical nonlinearities**. 2000. Disponível em: <<http://www.phys.unm.edu/msbahae/publications/OSA-Handbook%20of%20Optics-IV-Ch17.pdf>>. Acesso em: 18 ago. 2017.
- 56 SANTOS, F. E. P. **Óptica não linear em vidros especiais e filmes com nanoestruturas**. 2009. Tese (Doutorado) — Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2009.
- 57 BÖRZSÖNYI, A. et al. Measurement of pressure dependent nonlinear refractive index of inert gases. **Optics Express**, v. 18, n. 25, p. 25847–25854, Dec. 2010. doi: 10.1364/OE.18.025847.
- 58 XU, S. et al. Simple method of measuring laser peak intensity inside femtosecond laser filament in air. **Optics Express**, v. 20, n. 1, p. 299–307, Jan. 2012. doi: 10.1364/OE.20.000299.
- 59 WANG, D. et al. Characteristics of nonlinear optical absorption and refraction for KDP and DKDP crystals. **Optical Materials Express**, v. 7, n. 2, p. 533–541, Feb. 2017. doi: 10.1364/OME.7.000533.
- 60 KHURGIN, J. B.; SUN, G. Plasmonic enhancement of the third order nonlinear optical phenomena: figures of merit. **Optics Express**, v. 21, n. 22, p. 27460–27480, Nov. 2013. doi: 10.1364/OE.21.027460.
- 61 POŁOK, K.; GADOMSKI, W.; RATAJSKA-GADOMSKA, B. Femtosecond optical Kerr effect setup with signal “live view” for measurements in the solid, liquid, and gas phases. **Review of Scientific Instruments**, v. 86, n. 10, p. 103109, Oct. 2015. doi: 10.1063/1.4932531.
- 62 BURGIN, J.; GUILLON, C.; LANGOT, P. Femtosecond investigation of the non-instantaneous third-order nonlinear susceptibility in liquids and glasses. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 21, p. 211916, Nov. 2005. doi: 10.1063/1.2136413.
- 63 GU, B. et al. Nonlinear polarization evolution of hybridly polarized vector beams through isotropic Kerr nonlinearities. **Optics Express**, v. 24, n. 22, p. 25867–25875, Oct. 2016. doi: 10.1364/OE.24.025867.
- 64 MAKER, P. D.; TERHUNE, R. W. Study of optical effects due to an induced polarization third order in the electric field strength. **Physical Review**, v. 137, n. 3A, p. A801–A818, Feb. 1965. doi: 10.1103/PhysRev.137.A801.
- 65 HUGHES, S.; BURZLER, J. M. Theory of Z-scan measurements using Gaussian-Bessel beams. **Physical Review A**, v. 56, n. 2, p. R1103–R1106, Aug. 1997. doi: 10.1103/PhysRevA.56.R1103.
- 66 YAN, X.-Q. et al. Polarization dependence of Z-scan measurement: theory and experiment. **Optics Express**, v. 17, n. 8, p. 6398–6406, Apr. 2009. doi: 10.1364/OE.17.006397.

- 67 MCMORROW, D.; LOTSHAW, W. T.; KENNEY-WALLACE, G. A. Femtosecond optical Kerr studies on the origin of the nonlinear responses in simple liquids. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, v. 24, n. 2, p. 443–454, Feb. 1988. doi: 10.1109/3.144.
- 68 HSU, R.; SHEN, Y. R. Effects of self-induced ellipse rotation and self-focusing in a Q-switched laser cavity. **Applied Optics**, v. 21, n. 14, p. 2608–2615, July 1982. doi: 10.1364/AO.21.002608.
- 69 TANEMURA, T.; KIKUCHI, K. Observation of elliptical polarization rotation in a long twisted fiber. **Optics Letters**, v. 31, n. 7, p. 882–884, Apr. 2006. doi: 10.1364/OL.31.000882.
- 70 LIU, H. J. et al. Highly efficient pulse cleaner via nonlinear ellipse rotation in liquid CS₂ for ultrashort pulses. **Optics Letters**, v. 38, n. 11, p. 1838–1840, June 2013. doi: 10.1364/OL.38.001838.
- 71 MARHIC, M. et al. Accurate modeling of fiber opas with nonlinear ellipse rotation terms in the split-step fourier method. In: **Optical amplifiers and their applications/coherent optical technologies and applications**, 2006. Disponível em: <https://www.osapublishing.org/DirectPDFAccess/520E045C-0DEC-DDCC-C85FB0E0179EB962_111561/COTA-2006-JWB35.pdf?da=1&id=111561&uri=COTA-2006-JWB35&seq=0&mobile=no>. Acesso em: 18 ago. 2017.
- 72 GUEDES, I. et al. Heterodyne Z-scan measurements of slow absorbers. **Journal of Applied Physics**, v. 101, n. 6, p. 063112–4, Mar. 2007. doi: 10.1063/1.2713936.
- 73 MACIAS-BOBADILLA, G. et al. Dual-phase lock-in amplifier based on FPGA for low-frequencies experiments. **Sensors**, v. 16, n. 3, p. 379, Mar. 2006. doi: 10.3390/s16030379.
- 74 GU, B.; WANG, H.-T.; JI, W. Z-scan technique for investigation of the noninstantaneous optical Kerr nonlinearity. **Optics Letters**, v. 34, n. 18, p. 2769–2771, Sept. 2009. doi: 10.1364/OL.34.002769.
- 75 SHARMA, D. et al. Intensity dependent nonlinear absorption in direct and indirect band gap crystals under nano and picosecond Z-scan. **Optics and Photonics Journal**, v. 2, n. 2, p. 98–104, June 2012. doi: 10.4236/opj.2012.22013.
- 76 CHAPPLE, P. B. et al. Single-beam Z-Scan: measurement techniques and analysis. **Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials**, v. 6, n. 3, p. 251–293, Sept. 1997. doi: 10.1142/S0218863597000204.
- 77 TIAN, J.-g. et al. Analysis of beam propagation in thick nonlinear media. **Applied Optics**, v. 34, n. 21, p. 4331–4336, July 1995. doi: 10.1364/AO.34.004331.
- 78 LARA, E. R. et al. Influence of the photoinduced focal length of a thin nonlinear material in the Z-scan technique. **Optics Express**, v. 15, n. 5, p. 2517–29, Mar. 2007. doi:10.1364/OE.15.002517.
- 79 HERMANN, J. A. Nonlinear optical absorption in thick media. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 14, n. 4, p. 814–823, Apr. 1997. doi: 10.1364/JOSAB.14.000814.

- 80 GÓMEZ, S. L. **Determinação e caracterização de propriedades ópticas não-lineares de cristais líquidos liotrópicos utilizando a técnica de varredura-Z**. 2000. Tese (Doutorado) — Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.
- 81 IRIMPAN, L. et al. Linear and nonlinear optical characteristics of ZnO-SiO₂ nanocomposites. **Applied Optics**, v. 47, n. 24, p. 4345–51, Aug. 2008. doi: 10.1007/s00340-016-6534-5.
- 82 GU, B. et al. Theory of Gaussian beam Z-scan with simultaneous third- and fifth-order nonlinear refraction based on a Gaussian decomposition method. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 22, n. 12, p. 2651–2659, Dec. 2005. doi: 10.1364/JOSAB.22.002651.
- 83 SHEIK-BAHAE, M.; WANG, J.; STRYLAND, E. W. V. Nondegenerate optical Kerr effect in semiconductors. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, v. 30, n. 2, p. 249–255, Feb. 1994. doi: 10.1109/3.283767.
- 84 ANDERSEN, T. V. **Applications of nonlinear optics and optical fibers**. 2006. 114 f. Ph. D. Thesis (Physics) — Department of Physics and Astronomy & NKT Academy, Department of Chemistry, University of Aarhus, Denmark, 2006.
- 85 SCHOTT OPTICAL GLASS INC. **Optical glass catalogue**. 2016. Disponível em: <http://www.schott.com/d/advanced_optics/c36214d9-13c4-468c-bf40-8d438b89f532/1.5/schott-optical-glass-pocket-catalog-february-2016-row.pdf>. Acesso em: 17 ago. 2017.
- 86 PYE, L. D.; FRÉCHETTE, V. D.; KREIDL, N. J. **Borate glasses: structure, properties, applications**. Berlin: Springer, 1978.
- 87 O'SHEA, P. et al. Highly simplified device for ultrashort-pulse measurement. **Optics Letters**, v. 26, n. 12, p. 932–934, June 2001. doi: 10.1364/OL.26.000932.
- 88 HAZARIKA, S.; RAI, S. Characteristics of Nd³⁺ ions in sol-gel derived silicate glass in presence of Al(NO₃)₃ and the 4F_{3/2} → 4I_{11/2} transition. **Optical Materials**, v. 30, n. 3, p. 462–467, Nov. 2007. doi: 10.1016/j.optmat.2007.01.001.
- 89 BOLING, N.; GLASS, A.; OWYOUNG, A. Empirical relationships for predicting non-linear refractive-index changes in optical solids. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, v. 14, n. 8, p. 601–608, Aug. 1978. doi: 10.1109/JQE.1978.1069847.
- 90 NALDA, R. de et al. Limits to the determination of the nonlinear refractive index by the Z-scan method. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 19, n. 2, p. 289–296, Feb. 2002. doi: 10.1364/JOSAB.19.000289.
- 91 LANGOT, P.; MONTANT, S.; FREYSZ, E. Measurement of non-instantaneous contribution to the $\chi^{(3)}$ in different liquids using femtosecond chirped pulses. **Optics Communications**, v. 176, n. 4, p. 459–472, Apr. 2000. doi: 10.1016/S0030-4018(00)00503-4.
- 92 REICHERT, M. et al. Temporal, spectral, and polarization dependence of the nonlinear optical response of carbon disulfide: erratum. **Optica**, v. 3, n. 6, p. 657–658, June 2016. doi: 10.1364/OPTICA.3.000657.

- 93 GANEEV, R. et al. Nonlinear refraction in CS₂. **Applied Physics B**, v. 78, n. 3, p. 433–438, 2004. doi: 10.1007/s00340-003-1389-y.
- 94 KALASHNIKOV, M. P. et al. Characterization of a nonlinear filter for the front-end of a high contrast double-CPA Ti:sapphire laser. **Optics Express**, v. 12, n. 21, p. 5088–5097, Oct. 2004. doi: 10.1364/OPEX.12.005088.
- 95 SIQUEIRA, J. P. **Geração de harmônicos de pulsos laser de femtossegundo pela técnica de conversão de frequência em capilares preenchidos com gases nobres**. 2012. 255 p. Tese (Doutorado em Ciências) — Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
- 96 FORK, R. L.; MARTINEZ, O. E.; GORDON, J. P. Negative dispersion using pairs of prisms. **Optics Letters**, v. 9, n. 5, p. 150–152, May 1984. doi: 10.1364/OL.9.000150.
- 97 MARTINEZ, O. E. Grating and prism compressors in the case of finite beam size. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 3, n. 7, p. 929–934, July 1986. doi: 10.1364/JOSAB.3.000929.
- 98 BRORSON, S. D.; HAUS, H. A. Diffraction gratings and geometrical optics. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 5, n. 2, p. 247–248, Feb. 1988. doi: 10.1364/JOSAB.5.000247.
- 99 ILIOPOULOS, K. et al. Ultrafast third order nonlinearities of organic solvents. **Optics Express**, v. 23, n. 19, p. 24171–24176, Sept. 2015. doi: 10.1364/OE.23.024171.
- 100 MAKER, P. D.; TERHUNE, R. W.; SAVAGE, C. M. Intensity-dependent changes in the refractive index of liquids. **Physical Review Letters**, v. 16, n. 18, p. 832–832, May 1966. doi: 10.1103/PhysRevLett.16.832.
- 101 KRISHNA, M. B. M.; RAO, D. N. Influence of solvent contribution on nonlinearities of near infra-red absorbing croconate and squaraine dyes with ultrafast laser excitation. **Journal of Applied Physics**, v. 114, n. 13, p. 133103, Oct. 2013. doi: 10.1063/1.4823817.
- 102 MEADE, M. L. **Lock-in amplifiers: principles and applications**. New York: Inspec/Iee, 1983. (IEE electrical measurement series).
- 103 SULTANOVA, N.; KASAROVA, S.; NIKOLOVB, I. Dispersion properties of optical polymers. **Acta Physica Polonica A**, v. 116, n. 4, p. 585–587, Oct. 2009. doi: 10.12693/APhysPolA.116.585.
- 104 SANTOS, C. C. **Propriedades ópticas dos vidros Er³⁺:PbPO₄**. 2010. 96 f. Tese (Doutorado) — Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.
- 105 AGNOL, F. F. D. **Aplicação de técnica de varredura-Z para a determinação de parâmetros térmicos**. 1998. Tese (Doutorado em Ciências) — Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1998.
- 106 FALCÃO, E. A. et al. A utilização da técnica de lente térmica para a análise das propriedades térmicas de materiais transparentes. **Cerâmica**, v. 55, p. 337–340, 2009. doi: 10.1590/S0366-69132009000300015.

107 TURCHIELLO, R. F.; GÓMEZ, S. L. Efeito de lente térmica: uma demonstração de baixo custo para laboratórios de ensino sobre a capacidade da luz em modificar o índice de refração de um meio. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 38, n. 3, p. e3501, June 2016. doi: 10.1590/1806-9126-RBEF-2016-0060.

108 ANDRADE, A. A. de C. **Aplicações das técnicas de lente térmica e Z-scan ao estudo de sólidos dopados**. 2002. 177 p. Tese (Doutorado em Ciências) — Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

Apêndices

Apêndice A - Propriedades do tensor χ_{ijkl} em meios isotrópicos

Neste apêndice serão demonstradas algumas propriedades do tensor susceptibilidade não linear de terceira ordem χ_{ijkl} que foram apresentadas no texto.

A.1 - Elementos nulos - índice repetindo 1 ou 3 vezes

Caso um índice apareça um número ímpar de vezes, em um material isotrópico, esse elemento correspondente é nulo.

Para verificar isso considere o seguinte caso:

no qual temos a resposta na direção $\hat{x}$ devido a um campo aplicado na direção $\hat{y}$.

Não há motivo para que, em materiais isotrópicos, a resposta seja na direção $\hat{x}$ e não na direção $-\hat{x}$. Esse resultado é devido ao fato de que uma transformação de inversão no eixo x não deve alterar as propriedades do espaço: como o valor do campo resposta deve ser o mesmo devido às propriedades do espaço e deve inverter o valor devido à transformação de inversão, o campo resposta deve ser nulo, portanto, a componente χ_{1222} deve ser nula. O mesmo deve ocorrer para os demais coeficientes nas quais um ou mais coeficientes apareçam um número ímpar de vezes. (1)

A.2 - Relação: $\chi_{1111} = \chi_{1122} + \chi_{1212} + \chi_{1221}$

A derivação dessa relação pode ser realizada exigindo que o valor da polarização não linear seja o mesmo quando calculado em dois sistemas de coordenadas diferentes, por exemplo, quando um é o resultado da rotação do outro em torno de um eixo fixo. (1)

No caso em que só há campo na direção $\hat{x}$, teremos:

$$P_1 = A\chi_{1111}E_1E_1E_1 \quad (125)$$

onde A é uma constante.

Se o sistema de eixos xyz gira de um ângulo de 45° em torno de z teremos como resultado a fig. 32.

Figura 32 – Campo $\vec{E}_1$, no sistema de eixos xy , nas componentes $\vec{E}'_1$ e $\vec{E}'_2$ no sistema de eixos $x'y'$. O ângulo entre os sistemas foi escolhido convenientemente 45° .

Fonte: Elaborada pela autora.

As novas componentes do campo elétrico são dadas pelas relações a seguir:

$$E'_1 = E_1 \cos 45^\circ = E_1 \frac{\sqrt{2}}{2} \quad (126)$$

$$E'_2 = -E_1 \sin 45^\circ = -E_1 \frac{\sqrt{2}}{2} \quad (127)$$

$$E'_3 = E_3 = 0 \quad (128)$$

Note que a polarização na direção $\hat{x}$ pode ser escrita como:

$$P_1 = P'_1 \cos 45^\circ - P'_2 \sin 45^\circ. \quad (129)$$

Usando a relação $P_i = A\chi_{ijkl}E_jE_kE_l$, explicitando apenas os elementos não-nulos, temos:

$$\begin{aligned} P_1 = & A(\chi_{1111}E'_1E'_1E'_1 + \chi_{1221}E'_2E'_2E'_1 + \chi_{1122}E'_1E'_2E'_2 + \chi_{1212}E'_2E'_1E'_2) \cos 45^\circ \\ & - A(\chi_{2222}E'_2E'_2E'_2 + \chi_{2112}E'_1E'_1E'_2 + \chi_{2211}E'_2E'_1E'_1 + \chi_{2121}E'_1E'_2E'_1) \sin 45^\circ \end{aligned} \quad (130)$$

Substituindo na equação 130 as equações 126 e 127, teremos:

$$P_1 = \frac{A}{4}(\chi_{1111} + \chi_{1221} + \chi_{1122} + \chi_{1212} + \chi_{2222} + \chi_{2112} + \chi_{2211} + \chi_{2121})E_1E_1E_1 \quad (131)$$

Podemos ainda substituir as relações de igualdades $\chi_{1111} = \chi_{2222}$, $\chi_{1221} = \chi_{2112}$, $\chi_{1122} = \chi_{2211}$ e $\chi_{1212} = \chi_{2121}$, válidas em materiais isotrópicos, obtendo assim:

$$P_1 = \frac{A}{2}(\chi_{1111} + \chi_{1221} + \chi_{1122} + \chi_{1212})E_1E_1E_1 \quad (132)$$

Igualando essa equação com a equação de partida $P_1 = A\chi_{1111}E_1E_1E_1$, facilmente podemos obter o resultado, onde:

$$\begin{aligned} \chi_{1111} &= \frac{1}{2}(\chi_{1111} + \chi_{1221} + \chi_{1122} + \chi_{1212}) \\ \Rightarrow \frac{\chi_{1111}}{2} &= \frac{1}{2}(\chi_{1221} + \chi_{1122} + \chi_{1212}) \\ \Rightarrow \chi_{1111} &= \chi_{1221} + \chi_{1122} + \chi_{1212} \end{aligned} \quad (133)$$

Ou seja, agora há apenas 3 componentes independentes do tensor χ_{ijkl} que tem 81 elementos.

Apêndice B - Componentes do campo elétrico na base

$\hat{\sigma}_{\pm}$

Os vetores de polarização circular à direita ($\hat{\sigma}_+$) e à esquerda ($\hat{\sigma}_-$) são dados por

$$\hat{\sigma}_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} + i\hat{y}), \quad \text{e} \quad \hat{\sigma}_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} - i\hat{y}). \quad (134)$$

Um campo elétrico de polarização elíptica se propagando no eixo z pode ser descrito por suas componentes no plano xy como

$$E_x = a \cos \Phi, \quad (135)$$

$$E_y = b \cos(\Phi + \delta). \quad (136)$$

Aqui, a e b são as amplitudes de oscilação do campo nos eixos x e y , respectivamente.

Para verificar isso basta observar que

$$\begin{aligned} \frac{E_y}{b} &= \cos(\Phi + \delta) = \cos \Phi \cos \delta - \sin \Phi \sin \delta \\ &= \left(\frac{E_x}{a} \right) \cos \delta - \sqrt{1 - \left(\frac{E_x}{a} \right)^2} \sin \delta \end{aligned} \quad (137)$$

Reorganizando os termos:

$$\left(\frac{E_y}{b} \right) - \left(\frac{E_x}{a} \right) \cos \delta = -\sqrt{1 - \left(\frac{E_x}{a} \right)^2} \sin \delta \quad (138)$$

Elevando ambos os lados ao quadrado, teremos:

$$\left(\frac{E_y}{b} \right)^2 + \left(\frac{E_x}{a} \right)^2 \cos^2 \delta - 2 \left(\frac{E_y}{b} \right) \left(\frac{E_x}{a} \right) \cos \delta = \left[1 - \left(\frac{E_x}{a} \right)^2 \right] \sin^2 \delta \quad (139)$$

O que nos leva a:

$$\left(\frac{E_x}{a}\right)^2 + \left(\frac{E_y}{b}\right)^2 - 2\left(\frac{E_x}{a}\right)\left(\frac{E_y}{b}\right)\cos\delta = \sin^2\delta, \quad (140)$$

que é a equação de uma elipse.

Um campo elétrico qualquer $\vec{E}$ pode ser escrito em termos das suas componentes utilizando os vetores de polarização circular. Para verificar isso basta lembrar que os vetores unitário $\hat{x}$ e $\hat{y}$ podem ser escritos como:

$$\hat{x} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\sigma}_+ + \hat{\sigma}_-), \quad \text{e} \quad \hat{y} = -\frac{i}{\sqrt{2}}(\hat{\sigma}_+ - \hat{\sigma}_-). \quad (141)$$

Ou seja, o campo $\vec{E}$ pode ser escrito como:

$$\begin{aligned} \vec{E} &= E_x\hat{x} + E_y\hat{y} \\ &= E_x\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\sigma}_+ + \hat{\sigma}_-) - E_y\frac{i}{\sqrt{2}}(\hat{\sigma}_+ - \hat{\sigma}_-) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(E_x - iE_y)\hat{\sigma}_+ + \frac{1}{\sqrt{2}}(E_x + iE_y)\hat{\sigma}_- \\ &= A_+\hat{\sigma}_+ + A_-\hat{\sigma}_-. \end{aligned} \quad (142)$$

Onde

$$A_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(E_x - iE_y), \quad \text{e} \quad A_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(E_x + iE_y), \quad (143)$$

são as novas amplitudes do campo na base de polarização circular.

Para entender o que ocorre quando um feixe com polarização linear atravessa uma lâmina de quarto de onda, considere que um campo $\vec{E}_0$ incida sobre a mesma.

Supondo que o eixo lento da lâmina coincida com o eixo x e o eixo rápido com o eixo y , as componentes do campo elétrico $\vec{E}'$, obtido após a luz atravessá-la, podem ser escritas como

$$\begin{aligned} E'_x &= E_{x0}e^{in_L\omega z/c} = E_{x0}e^{i\Delta\omega z/c}e^{in_R\omega z/c} = E'_{x0}e^{in_R\omega z/c}, \\ E'_y &= E_{y0}e^{in_R\omega z/c} = E'_{y0}e^{in_R\omega z/c}. \end{aligned} \quad (144)$$

Onde

$$E'_{x0} = E_{x0}e^{i\Delta\omega z/c}, \quad E'_{y0} = E_{y0}, \quad (145)$$

e, definimos

$$\Delta = n_L - n_R \quad (146)$$

onde

$$n_L \rightarrow \text{índice de refração no eixo lento}, \quad (147)$$

$$n_R \rightarrow \text{índice de refração no eixo rápido}. \quad (148)$$

Observe que a diferença de fase entre as componentes E'_x e E'_y é dada por

$$\delta = \frac{\Delta\omega z}{c} = \frac{\pi}{2}, \quad (149)$$

onde o fator $\pi/2$ aparece porque o campo atravessou uma lâmina de quarto de onda.

Supondo que inicialmente o campo elétrico (linear) forma um ângulo φ com o eixo rápido (x), suas componentes são dadas por:

$$\begin{aligned} E_{x0} &= E \cos \varphi, \\ E_{y0} &= E \sin \varphi. \end{aligned} \quad (150)$$

Sendo assim, após atravessar a lâmina, o campo elétrico pode ser escrito como

$$\vec{E}' = E \cos \varphi e^{i\delta} \hat{x} + E \sin \varphi \hat{y} \quad (151)$$

Notando que

$$e^{i\delta} = e^{i(\pi/2)} = \cos(\pi/2) + i \sin(\pi/2) = i, \quad (152)$$

as componentes do campo elétrico após atravessar a lâmina podem ser escritas na base

de polarização circular utilizando as relações mostradas na equação 143. Ao fazer isso, o resultado obtido é:

$$\begin{aligned} E_+ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(E \cos \varphi e^{i\delta} - iE \sin \varphi) \\ E_- &= \frac{1}{\sqrt{2}}(E \cos \varphi e^{i\delta} + iE \sin \varphi) \end{aligned} \quad (153)$$

Substituindo $e^{i\varphi} = i$, temos:

$$\begin{aligned} E_+ &= \frac{i}{\sqrt{2}} \cos \varphi (1 - \tan \varphi) E \\ E_- &= \frac{i}{\sqrt{2}} \cos \varphi (1 + \tan \varphi) E \end{aligned} \quad (154)$$

Se definirmos o parâmetro ψ como

$$\psi = \tan \varphi, \quad (155)$$

podemos escrever:

$$\cos \varphi = \frac{1}{\sqrt{1 + \psi^2}}. \quad (156)$$

Usando esse resultado, as componentes do campo são

$$E_{\pm} = \frac{i}{\sqrt{2}} \left(\frac{1 \mp \psi}{\sqrt{1 + \psi^2}} \right) E, \quad (157)$$

de onde obtemos

$$|E_{\pm}|^2 = \frac{(1 \mp \psi)^2}{2(1 + \psi^2)} |E|^2. \quad (158)$$

Apêndice C - Funcionamento do *lock-in* de fase dupla

Nossa técnica tem como principal objetivo aumentar a precisão na obtenção de pequenos valores de mudança de fase quando um feixe com polarização elíptica atravessa um material com propriedades ópticas não lineares. Ela funciona através da implementação de um amplificador *lock-in* de fase dupla e um polarizador girante como componente analisador.

A medida baseia-se em verificar a direção do eixo principal de uma polarização elíptica usando o analisador girante. Com um osciloscópio observamos uma função tipo cosseno ao quadrado (lei de Malus), um máximo de transmissão corresponde à posição em que o eixo do analisador está na mesma direção do eixo maior da elipse, já um mínimo na transmissão corresponde à posição em que o eixo do analisador está na direção do eixo menor da elipse. Portanto, o polarizador girante, usado como elemento analisador, produz um sinal de transmissão com formato cossenoidal.

Figura 33 – Na figura, temos dois sinais do tipo cosseno ao quadrado. O *lock-in* mede a diferença de fase entre duas funções desse tipo, geradas quando um feixe laser com polarização elíptica atravessa o polarizador girante.

Fonte: Elaborada pela autora.

Quando um feixe laser com polarização elíptica atravessa um meio que apresenta efeito não linear, como vimos anteriormente, a elipse sofre uma rotação. A transmitância medida é ainda uma função cossenoidal, porém fora de fase com relação àquela que não sofre efeito não linear.

Com um amplificador *lock-in* de fase dupla medimos a diferença de fase entre o sinal de transmitância sem e com efeito não linear induzido pelo meio, fig. 33.

Para a realização das medidas o amplificador *lock-in* requer uma frequência de re-

ferência, o que ele detecta é justamente a resposta do experimento nessa frequência de referência. (73, 102)

Vamos supor um exemplo em que o sinal de referência é uma onda de frequência ω_r , o sinal de entrada é dado por:

$$V_{sig} \sin(\omega_r t + \theta_{sig}) \quad (159)$$

onde V_{sig} é a amplitude do sinal, ω_r é a frequência de oscilação do sinal e θ_{sig} é uma fase adicional.

Para funcionar, o próprio amplificador *lock-in* gera um sinal de referência interno, dado por:

$$V_L \sin(\omega_L t + \theta_{ref}) \quad (160)$$

O sinal de saída do amplificador *lock-in* é dado pelo produto dos sinais de entrada e referência,

$$\begin{aligned} V_{pds} &= V_{sig} V_L \sin(\omega_r t + \theta_{sig}) \sin(\omega_L t + \theta_{ref}) \\ &= \frac{1}{2} V_{sig} V_L \cos[(\omega_r - \omega_L) t + \theta_{sig} - \theta_{ref}] - \\ &\quad \frac{1}{2} V_{sig} V_L \cos[(\omega_r + \omega_L) t + \theta_{sig} + \theta_{ref}] \end{aligned} \quad (161)$$

O sinal de saída passa por um filtro passa baixa, de forma que a parte AC é removida, quando $\omega_r = \omega_L$ o sinal filtrado será:

$$V_{pds} = \frac{1}{2} V_{sig} V_L \cos(\theta_{sig} - \theta_{ref}) \quad (162)$$

Este é um sinal DC proporcional a amplitude do sinal de entrada, o qual estamos interessados em medir usando o amplificador *lock-in*. Em um amplificador *lock-in* de fase dupla temos dois sinais de saída:

$$V_{pds}^1 = \frac{1}{2} V_{sig} V_L \cos(\theta_{sig} - \theta_{ref}) \quad (163)$$

$$V_{pds}^2 = \frac{1}{2} V_{sig} V_L \sin(\theta_{sig} - \theta_{ref}). \quad (164)$$

Podemos reescrever as duas expressões anteriores simplificadamente, sendo que essas duas são chamadas X a componente “em fase” e Y a componente em “quadratura”

$$X = V_{sig} \cos(\theta) \quad (165)$$

$$Y = V_{sig} \sin(\theta). \quad (166)$$

Essa capacidade que o amplificador *lock-in* de fase dupla ter dois sinais de saída, é que torna viável a técnica que estamos propondo, uma vez que além desses valores de saída, ainda podemos obter os valores da amplitude do sinal de entrada R , e a fase, θ , entre o sinal de entrada e o sinal de referência, dados a seguir:

$$R = (X^2 + Y^2)^{1/2} = V_{sig} \quad (167)$$

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{Y}{X} \right). \quad (168)$$

Experimentalmente, usamos o sinal de transmitância com a amostra longe do foco, onde o efeito não linear é desprezível, como sinal de referência. A diferença de fase é medida entre esse sinal e o sinal de transmitância próximo a região focal, onde os efeitos lineares se manifestam.

Apêndice D - Número de Abbe e equação empírica para

n_2

O número Abbe, ν_d , é uma quantidade adimensional que usualmente é usada para descrever um vidro óptico. É definido pela relação

$$\nu_d = \frac{n_d - 1}{n_F - n_C}, \quad (169)$$

função do índice de refração do material em frequências distintas e bem definidas: a linha de emissão d do hélio ($\lambda = 587,6$ nm), n_d , e os índices de refração obtidos para as linhas de emissão F ($\lambda = 486,1$ nm) e C ($\lambda = 656,3$ nm) do hidrogênio, n_F e n_C , respectivamente. (8, 103, 104)

O número de Abbe, ν_d , caracteriza a dispersão do material, a variação do índice de refração em relação de comprimento de onda. Quanto maior for seu valor menor será a dispersão apresentada pelo material analisado e conseqüentemente maior a qualidade óptica da lente no quesito aberração cromática.

A partir dos parâmetros anteriores (n_d e ν_d), podemos estimar o índice de refração não linear através da seguinte relação:

$$n_2[m^2/W] = 2,85 \times 10^{-18} \times \frac{(n_d - 1)(n_d^2 + 2)^2}{n_d \nu_d \sqrt{1,517 + \frac{(n_d^2 + 2)(n_d + 1)}{6n_d} \nu_d}} \quad (170)$$

onde a constante $2,85 \times 10^{-18}$ é uma constante determinada empiricamente, cujo valor é válido para amostras de vidros ópticos que apresentam baixo índice de refração. (19–21, 104)

Apêndice E - Efeito lente térmica

Ao estudar não linearidades de terceira ordem em materiais com aplicações em fotônica, estamos interessados em tempos de resposta rápidos, característicos de efeitos não lineares eletrônicos não ressonantes e efeitos de origem reorientacional molecular.

Muitos experimentos para determinar o índice de refração desses materiais são feitos usando a técnica de varredura- Z utilizando lasers de femtossegundos com alta taxa de repetição. No entanto, devido à alta taxa de repetição, efeitos cumulativos, tais como lentes térmicas, podem mascarar a verdadeira resposta não linear do material em estudo levando a uma interpretação errônea da sua origem e magnitude.

Essa limitação da técnica de varredura- Z já foi amplamente discutida, porém, ainda assim como é uma técnica amplamente utilizada, resultados obtidos a partir dela são com frequência erroneamente interpretados.

Usualmente o índice de refração não linear térmico é negativo, produzindo um efeito de auto-desfocalização do feixe laser transmitido. O estudo do efeito lente térmica induzido por lasers com alta taxa de repetição através da técnica de varredura- Z é amplamente relatado.

Uma parcela da luz que incide sobre a amostra é absorvida e essa parcela é convertida em calor. O gradiente de temperatura gerado na amostra resulta em uma mudança na densidade da amostra e, conseqüentemente no índice de refração. O aquecimento induzido por um único pulso de laser persiste durante um determinado tempo, chamado de tempo característico t_c . O efeito térmico sofre um engrandecimento sempre que o intervalo de tempo entre pulsos consecutivos de laser é mais curto do que t_c . Uma lente estacionária é formada quando atingimos um estado estacionário entre a taxa de geração de calor e a difusão de calor. Se a taxa de repetição do laser é muito maior do que $1/t_c$, a escala de tempo deste processo cumulativo é dada por

$$t_c = \frac{w^2}{4D}, \quad (171)$$

sendo D o coeficiente térmico de difusão (ou difusividade) do material, e w é a cintura do

feixe. (41, 105–108)

O efeito lente térmica contribui para o sinal não linear simultaneamente com a verdadeira resposta não linear da amostra.

Nas condições experimentais realizadas durante o projeto de doutorado, usamos lasers de femtossegundos com taxa de repetição de 1 kHz, este valor para a taxa de repetição é considerado baixo, insuficiente para promover efeitos cumulativos de lente térmica.

Figura 34 – No gráfico (a) temos os valores experimentais obtidos a partir da técnica de varredura-Z, para polarização do feixe de entrada $\varphi = 0^\circ$ (linear) obtidos com a amostra de CS_2 . A linha contínua é o fitting teórico para um sinal típico de varredura-Z refrativo dos pontos obtidos experimentalmente. Em (b) temos valores de ΔT_{pv} obtidos para diversos valores de φ (diversos valores de polarização de entrada). O sinal negativo para os valores de ΔT_{pv} decorrem da configuração pico-vale característica de processos térmicos. A linha sólida é o fitting teórico que melhor se ajusta aos pontos obtidos.

Fonte: Elaborada pela autora.

Para demonstrar o funcionamento da técnica RNLPE e da técnica de varredura-Z, em medidas de lente térmica, vamos utilizar um oscilador laser Ti:safira (KM-Labs) com taxa de repetição de 86 MHz, com comprimento de onda central de 780 nm e duração de pulso de 20 fs. A amostra não linear é uma cubeta de sílica contendo CS_2 . Essa taxa de repetição é adequada para explorar tal situação.

Realizamos medidas de RNLPE e varredura-Z em uma amostra de CS_2 para diferentes valores de polarizações de entrada. As medidas foram realizadas com uma intensidade de $1,4 \times 10^{14} \text{ W/m}^2$ e estão dadas, respectivamente, nas figs. 34 e 35.

Partindo das medidas de varredura-Z, onde realizamos medidas com diferentes polarizações de entrada, passando por configurações com polarização de entrada linear, circular e polarizações intermediárias a estas, os valores de ΔT_{pv} em função do ângulo da lâmina de onda podem ser observados na fig. 34(b). Na fig. 34(a) podemos observar o sinal de

varredura- Z para um feixe com polarização de entrada linear, a medida apresenta uma configuração pico-vale característica de materiais com n_2 negativo.

Figura 35 – (a) Medidas de $\langle \alpha \rangle_{lock-in}$ em função da posição z para o CS_2 para uma polarização de entrada com a lâmina $\lambda/4$ fixada em $\varphi = 30^\circ$. A linha sólida é a curva teórica que melhor se ajusta aos pontos. (b) Valor máximo de $\langle \alpha \rangle_{lock-in}$ em função do ângulo φ da lâmina $\lambda/4$.
Fonte: Elaborada pela autora.

As medidas de RNLPE, nas mesmas condições experimentais podem ser observadas na fig. 35. Na fig. 35(a) temos uma medida de RNLPE para uma determinada polarização de entrada, e os valores de $\langle \alpha \rangle_{lock-in}$ obtidos para diversos valores de φ (diversos valores de polarização de entrada) podem ser observados na fig. 35(b).

Sabemos que com a técnica de varredura- Z é impossível separar sinais provenientes de processos distintos de autofocalização e/ou defocalização. Dessa forma, o que obtemos experimentalmente é a variação global da intensidade sobre o fotodetector resultante da sobreposição desses sinais. Na figura 36 temos os sinais típicos de varredura- Z para os processos térmico, em vermelho, e processos de terceira ordem (eletrônico não ressonante e ou reorientacionais moleculares) não ressonante, em azul. Podemos ver que esses processos apresentam configuração pico-vale oposta. Uma vez que as medidas com a técnica de varredura- Z frequentemente sobrepõem esses dois processos, o que observamos neste caso é um sinal com configuração pico-vale idêntica ao sinal para o efeito térmico, uma vez que este é sempre maior que os processos de terceira ordem, porém com amplitude menor do que teríamos caso o material apresentasse apenas efeito térmico, sinal em verde.

O emprego conjunto das técnicas de varredura- Z e RNLPE é capaz de determinar com que quantidade os processos térmicos e eletrônico não ressonante contribuem para o índice

Figura 36 – Na figura temos os sinais típicos de varredura- Z para os processos térmico, em vermelho, e eletrônico não ressonante, em azul. Esses processos apresentam configuração pico-vale oposta. Medidas com a técnica de varredura- Z frequentemente sobrepõem esses dois processos. Neste caso, observa-se um sinal com configuração pico-vale idêntica ao sinal para o efeito térmico, uma vez que este é sempre maior que o efeito eletrônico não ressonante, porém com amplitude menor do que teríamos caso o material apresentasse apenas efeito térmico, sinal em verde.

Fonte: Elaborada pela autora.

de refração não linear da amostra.

Para determinarmos qual a contribuição de cada efeito não linear no sinal de varredura- Z , podemos partir do sinal de RNLPE e determinar quanto deve-se aos processos de terceira ordem uma vez que a técnica RNLPE é incapaz de medir efeitos de origem de lente térmica. Sendo $\langle \alpha \rangle_{lock-in} = 0,097$, temos que $\Delta T_{pv} = 0,118$, já que essas quantidades se relacionam através da seguinte expressão:

$$\Delta T_{pv} = 1,218 \langle \alpha_{max} \rangle_{lock-in}. \quad (172)$$

Este é o valor que deveria ser obtido pela técnica de varredura- Z para uma polarização de entrada linear, se apenas o efeito não linear de processos de terceira ordem estivesse presente.

Experimentalmente obtivemos um valor de $\Delta T_{pv} = -0,308$, correspondente a sobreposição dos efeitos térmicos e de processos de terceira ordem, sendo que $\Delta T_{pv} = +0,118$ é a contribuição de processos de terceira ordem. O sinal negativo/positivo atribuído ao valor de ΔT_{pv} é relativo à configuração pico-vale do sinal de varredura- Z . Ambos os valores correspondem ao feixe de entrada com polarização linear. A partir desses dois valores podemos determinar qual o valor de ΔT_{pv} correspondente ao efeito térmico, $-0,426$. A

seguir temos os valores de ΔT_{pv} correspondentes ao efeito térmico ΔT_{pv}^T , processos de terceira ordem ΔT_{pv}^E e a combinação desses dois efeitos ΔT_{pv}^{T+E} :

$$\begin{aligned}\Delta T_{pv}^{T+E} &= -0,308 \\ \Delta T_{pv}^T &= -0,426 \\ \Delta T_{pv}^E &= +0,118.\end{aligned}\tag{173}$$

No gráfico da fig. 37, esses resultados podem ser observados claramente. Em azul, temos os valores experimentais e o fitting correspondente a esses valores, que correspondem a sobreposição dos efeitos térmicos e dos processos de terceira ordem. Em verde e em vermelho temos, independentemente, os sinais que correspondem ao efeito de processos de terceira ordem e ao efeito de lente térmica.

Podemos observar ainda na fig. 37, que os processos de terceira ordem, manifesta-se de forma diferente para diferentes valores de polarização de entrada, o que não acontece para efeitos de lente térmica, por isso observamos uma reta neste caso.

Uma outra análise que podemos fazer a partir dos resultados de RNLPE e varredura- Z é obter o valor n_2 da amostra de CS_2 . Com a técnica RNLPE temos $n_2^{RNLPE} = 2,5 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$, enquanto que com a técnica de varredura- Z temos $n_2^{var-Z} = -5,3 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$. Conforme esperado, a magnitude do valor de n_2^{var-Z} é maior que a magnitude de n_2^{RNLPE} (comparando os valores em módulo), uma vez que a técnica de varredura- Z é capaz de medir ambos os efeitos não lineares, diferente da técnica RNLPE, que não possui essa capacidade.

Por basear-se em medidas de rotação não linear da polarização elíptica da luz, a técnica RNLPE confere ao material um índice de refração diferente para cada tipo de polarização da luz, circular à direita e à esquerda. Como os efeitos de origem térmica têm como principal característica a ausência de ordem, são “randômicos”, portanto não devem apresentar comportamentos diferentes para diferentes polarizações da luz, impossibilitando sua detecção através de medidas de RNLPE.

Já a técnica de varredura- Z , por basear-se em medidas de intensidade, faz com que

Figura 37 – No gráfico temos os valores experimentais obtidos a partir da técnica de varredura- Z , para diferentes valores de polarização do feixe de entrada obtidos com a amostra de CS_2 . A linha contínua em azul é o fitting teórico que ajusta-se aos resultados experimentais. Em verde e vermelho temos a curva correspondente aos efeitos de de terceira ordem não ressonante e lente térmica, respectivamente.

Fonte: Elaborada pela autora.

a presença de qualquer efeito do tipo lente, térmica ou não, contribua para o sinal de transmitância. Os efeitos térmicos são tipicamente maiores do que os efeitos de terceira ordem no campo elétrico. Por essa razão os valores de n_2 obtidos por RNLPE e por varredura- Z diferem entre si, não somente na magnitude mas também no sinal.

A incapacidade de detectar efeitos de origem térmica, torna a técnica RNLPE vantajosa quando estamos interessados em estudar efeitos com tempo de resposta rápidos e dispomos apenas de lasers com alta taxa de repetição.

Apêndice F - Trabalhos desenvolvidos durante o doutorado

No doutorado participei de 3 conferências internacionais e publiquei 3 artigos.

F.1 - Trabalhos em conferências internacionais

- MIGUEZ, M. L.; BARBANO, E. C.; ZILIO, S. C.; MISOGUTI, L. Self-referenced Third-order Nonlinearities Measurements Using Nonlinear Ellipse Rotation. **Frontiers in Optics 2014**, JTU3A.2119, Oct. 2014.
- MIGUEZ, M. L.; BARBANO, E. C.; ZILIO, S. C.; MISOGUTI, L. Measuring the Contribution of the Non-instantaneous Nonlinear Refraction in Carbon Disulfide and Acetone by Nonlinear Polarization Rotation. **2015 European Conference on Lasers and Electro-Optics - European Quantum Electronics Conference**, CD-P-15, Jun. 2015.
- MIGUEZ, M. L.; DE SOUZA, T. G. B.; BARBANO, E. C.; ZILIO, S. C.; MISOGUTI, L. Measuring the Noninstantaneous Nonlinear Refractive Index of Organic Solvents by Nonlinear Ellipse Rotation. **Conference on Lasers and Electro-Optics**, JW2A.73, Jun. 2016.
- MIGUEZ, M. L.; DE SOUZA, T. G. B.; BARBANO, E. C.; ZILIO, S. C.; MISOGUTI, L. The influence of the pulse width on the nonlinear refractive Index of organic solvents. **2017 European Conference on Lasers and Electro-Optics - European Quantum Electronics Conference**, CD-P.47, Jun. 2017.
- MISOGUTI, L.; DE SOUZA, T. G. B.; MIGUEZ, M. L.; BARBANO, E. C.; ZILIO, S. C. Study of the Influence of the Temporal Pulse Width on Optical Nonlinearities: Liquids and Gases. **ICO-24 Congress of the International Commission for Optics**, Th2D-01, Aug. 2017.

F.2 - Artigos publicados

- MIGUEZ, M. L.; BARBANO, E. C.; ZILIO, S. C.; MISOGUTI, L. Accurate measurement of nonlinear ellipse rotation using a phase-sensitive method. **Optics Express**, v. 22, n. 21, p. 25530-25538, Oct. 2014.
- MIGUEZ, M. L.; BARBANO, E. C.; COURA, J. A.; ZILIO, S. C.; MISOGUTI, L. Nonlinear ellipse rotation measurements in optical thick samples. **Applied Physics B**, v. 120, n. 4, p. 653-658, Sep. 2015.
- MIGUEZ, M. L.; DE SOUZA, T. G. B.; BARBANO, E. C.; ZILIO, S. C.; MISOGUTI, L. Measurement of third-order nonlinearities in selected solvents as a function of the pulse width. **Optics Express**, v. 25, n. 4, p. 3553-3565, Feb. 2017.

Accurate measurement of nonlinear ellipse rotation using a phase-sensitive method

M. L. Miguez, E. C. Barbano, S. C. Zilio, and L. Misoguti*

Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 369, 13560-970 São Carlos, SP, Brazil

*misoguti@ifsc.usp.br

Abstract: We report on the accurate measurement of nonlinear ellipse rotation (NER) by means of a phase-sensitive method employing a dual-phase lock-in. The magnitudes and signs of pure refractive electronic nonlinearities of silica and BK7 were determined with this new method using 150 femtosecond (fs) laser pulses at 775 nm. Experimental and theoretical analyses of the NER signal were carried out and the results were compared to those obtained with the Z-scan technique.

©2014 Optical Society of America

OCIS codes: (190.0190) Nonlinear optics; (190.4720) Optical nonlinearities of condensed matter; (190.7110) Ultrafast nonlinear optics.

References and links

1. M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. Wei, D. J. Hagan, and E. W. Van Stryland, "Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam," *IEEE J. Quantum Electron.* **26**(4), 760–769 (1990).
2. P. B. Maker, R. W. Terhune, and C. M. Savage, "Intensity-dependence change in the refractive index of liquids," *Phys. Rev. Lett.* **12**(18), 507–509 (1964).
3. P. D. Maker and R. W. Terhune, "Study of optical effects due to an induced polarization third order in the electric field strength," *Phys. Rev.* **137**(3A), A801–A818 (1965).
4. M. Lefkir and G. Rivoire, "Influence of transverse effect on measurement of third-order nonlinear susceptibility by self-induced polarization state change," *J. Opt. Soc. Am. B* **14**(11), 2856–2864 (1997).
5. M. Kokkhharov, S. A. Bakhromov, U. K. Makhmanov, R. A. Kokkhharov, and E. A. Zakhidov, "Self-induced polarization rotation of laser beam in fullerene (C₇₀) solutions," *Opt. Commun.* **285**(12), 2947–2951 (2012).
6. A. Owyong, "Ellipse rotation studies in laser host materials," *IEEE J. Quantum Electron.* **9**(11), 1064–1069 (1973).
7. Z. B. Liu, X. Q. Yan, J. G. Tian, W. Y. Zhou, and W. P. Zang, "Nonlinear ellipse rotation modified Z-scan measurements of third-order nonlinear susceptibility tensor," *Opt. Express* **15**(20), 13351–13359 (2007).
8. X. Q. Yan, Z. B. Liu, X. L. Zhang, W. Y. Zhou, and J. G. Tian, "Polarization dependence of Z-scan measurement: theory and experiment," *Opt. Express* **17**(8), 6397–6406 (2009).
9. Z. B. Liu, S. Shi, X. Q. Yan, W. Y. Zhou, and J. G. Tian, "Discriminating thermal effect in nonlinear-ellipse-rotation-modified Z-scan measurements," *Opt. Lett.* **36**(11), 2086–2088 (2011).
10. N. Minkovskii, G. I. Petrov, S. M. Satiel, O. Albert, and J. Etchepare, "Nonlinear polarization rotation and orthogonal polarization generation experienced in a single-beam configuration," *J. Opt. Soc. Am. B* **21**(9), 1659–1664 (2004).
11. X. Q. Yan, X. L. Zhang, S. Shi, Z. B. Liu, and J. G. Tian, "Third-order nonlinear susceptibility tensor elements of CS₂ at femtosecond time scale," *Opt. Express* **19**(6), 5559–5564 (2011).
12. M. L. Miguez, E. C. Barbano, S. C. Zilio, L. Misoguti, and K. L. Vodopyanov, "New simple method for measuring nonlinear polarization ellipse rotation with high precision using a dual-phase lock-in," in *Nonlinear Frequency Generation and Conversion: Materials, Devices and Applications XIII*, edited by Konstantin L. Vodopyanov, *Proceedings of SPIE Vol. 8964* (SPIE, Bellingham, WA, 2014) 896446.
13. I. Guedes, L. Misoguti, L. De Boni, and S. C. Zilio, "Heterodyne Z-scan measurements of slow absorbers," *J. Appl. Phys.* **101**(6), 063112 (2007).
14. R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, 3rd edition (Academic, 2008).
15. D. Milam, "Review and assessment of measured values of the nonlinear refractive-index coefficient of fused silica," *Appl. Opt.* **37**(3), 546–550 (1998).
16. E. C. Barbano, S. C. Zilio, and L. Misoguti, "Influence of self-focusing of ultrashort laser pulses on optical third-harmonic generation at interfaces," *Opt. Lett.* **38**(23), 5165–5168 (2013).
17. R. Adair, L. L. Chase, and S. A. Payne, "Nonlinear refractive-index measurements of glasses using three-wave frequency mixing," *J. Opt. Soc. Am. B* **4**(6), 875–881 (1987).
18. S. Hughes and J. M. Burzler, "Theory of Z-scan measurements using Gaussian-Bessel beams," *Phys. Rev. A* **56**(2), R1103–R1106 (1997).

1. Introduction

The measurement of third-order nonlinearities still attracts great interest due to the continuous need of characterizing new materials with simpler and more sensitive techniques. There are a number of methods already developed and amongst them, the Z-scan technique [1] became a standard tool because of its simplicity, precision and ability to measure nonlinear refraction (magnitude and sign) and absorption with a single laser beam. However, since it probes variations in the beam profile due to the Kerr lens effect, it can be influenced by spurious factors such as the laser transverse mode quality and sample inhomogeneities. In addition, there are cases where nonlinear effects of different origins contribute to the Kerr lens and, consequently, the standard single beam Z-scan may not discriminate them. On the other hand, an interesting phenomenon associated to the refractive nonlinearity that appears when an elliptically polarized beam is employed is the nonlinear ellipse rotation (NER) [2,3] which samples only the χ_{1221} third-order nonlinear susceptibility component of an isotropic medium. This particular characteristic of the NER measurement can be exploited to discriminate the origin of the nonlinearity and thus, improvements of such technique are welcome.

Usually, the ellipse rotation angle in NER is detected by decomposing the elliptically polarized beam in two orthogonal linearly polarized components [4–6] and measuring the change in their ratio. However, this approach is not very precise for small rotations and has usually been employed just to study strong nonlinearities such as that related to the molecular orientation that appears, for instance, when nanosecond (ns) and picosecond (ps) pulses are applied to CS₂ molecules. There are new methods proposed in the literature where NER is combined with the Z-scan technique to explore the potential that the use of elliptically polarized light offers [7,8]. For example, it is possible to easily discriminate between thermal and orientational nonlinear effects because NER is insensitive to the thermal nonlinearity [9]. More recently, NER were also studied with ultrafast fs pulses [10,11], and some preliminary measurements with femtosecond and picoseconds pulses at 532 nm were carried out to distinguish between electronic and orientational nonlinearities [12].

The present work aims at improving the precision of the refractive nonlinearity determination by NER with a phase sensitive method based on a dual phase lock-in amplifier [13]. As we shall see later, the NER can be related to a phase change when an elliptically polarized laser beam is modulated by a rotating polarizer. In this way, we can take advantage of the high sensitivity and precision of lock-in amplifiers to measure this phase change. The method has great simplicity and is highly sensitive for refractive nonlinearity determination using an experimental configuration similar to that of the Z-scan technique. The sensitivity and precision introduced by the use of a lock-in amplifier allowed to measure small electronic refractive nonlinearity of silica and BK7, with pulses with 150 fs duration at 775 nm. Z-scan measurements were also performed for calibration purposes and to compare with our results.

2. Theoretical considerations

The NER is a nonlinear optical process that occurs when an intense elliptically polarized laser beam interacts with an isotropic medium and changes the refractive indices for left- and right-circular polarizations. In order to explain this effect one has to consider the tensor nature of the third-order nonlinear susceptibility. In an isotropic medium, there are only two independent tensor components which can be represented by coefficients A and B [14]. The ratio between these two coefficients depends on the physical origin of the nonlinearity. For example, for molecular orientation, $B/A = 6$, while for a pure nonresonant electronic process, $B/A = 1$ and for electrostriction or thermal nonlinearity, $B/A = 0$. Also, depending on the experimental technique and laser regime (pulse duration, polarization state, wavelength, etc.), different coefficients can be excited. In the Z-scan technique, the signal obtained with linearly polarized light depends on both A and B coefficients while for circular polarization it depends only on A . On the other hand, NER depends only on the coefficient B . Therefore, the study of

the NER signal as a function of the laser polarization and its comparison with different techniques may improve the understanding of refractive nonlinearities.

In the tensorial model for the third-order nonlinearity in isotropic materials, the coefficients A and B are related to susceptibility coefficients according to [14]:

$$A = 6\chi_{1122} \text{ (or } A = 3\chi_{1122} + 3\chi_{1212} \text{)}, \quad (1.a)$$

$$B = 6\chi_{1221}. \quad (1.b)$$

With this notation, the refractive index change can be written as:

$$(\Delta n)_{lin} = \frac{1}{2n_0} \left(A + \frac{B}{2} \right) |E|^2, \quad (2.a)$$

when linear polarization is used and as:

$$(\Delta n)_{cir} = \frac{1}{2n_0} A |E|^2, \quad (2.b)$$

for circular polarization. For example, the Z-scan signal ΔT_{pv} , is proportional to Δn and, depending of nonlinearity origin we have:

$$\frac{(\Delta n)_{lin}}{(\Delta n)_{cir}} = \begin{cases} 4 \text{ (orientational),} \\ 3/2 \text{ (pure nonresonant electronic),} \\ 1 \text{ (thermal, populational and electrostriction).} \end{cases} \quad (3)$$

Using the relation of the electric field with irradiance, $|E|^2 = I/(2n_0\epsilon_0 c)$, for a beam with linear polarization and frequency ω passing through a sample of thickness L , one can find the phase change, $\Delta\phi$, for $A = B$ (nonresonant electronic process) as:

$$\Delta\phi = k\Delta n L = \frac{\omega}{c} \left[\frac{3B}{8n_0^2\epsilon_0 c} \right] LI = \frac{\omega}{c} n_2 LI, \quad (4)$$

which is responsible for the Z-scan signal for linear polarization. In the case of NER, there is an anisotropy when right-hand (+) and left-hand circular (-) components of the beam propagate with different phase velocity. This produces an index change giving by:

$$\Delta n = n_- - n_+ = \frac{B}{2n_0} (|E_+|^2 - |E_-|^2). \quad (5)$$

The circular components are related to the amplitude of the optical field E and degree of ellipticity of the polarization θ as [10]:

$$|E_{\pm}|^2 = \frac{(1 \pm \theta)^2}{2(1 + \theta^2)} |E|^2, \quad (6)$$

where $\theta = \tan\phi$, and ϕ is the angle between the axis of the input linear polarized laser beam and the fast axis of a quarter-waveplate (positive angle is for counter-clockwise waveplate rotation if you look back at the source). Frequently, a quarter-waveplate is used to control the polarization state of the laser beam from linear to elliptical polarization. For instance, $\phi = 0^\circ$ ($\theta = 0$) and $\phi = 45^\circ$ ($\theta = 1$) for linear and circular polarizations, respectively. Equation (5) predicts no index anisotropy for linear polarization ($|E_+| = |E_-| = E/\sqrt{2}$), but for elliptical polarization, there is an anisotropy that produces a nonlinear phase change, Θ , given by:

$$\Theta = \frac{1}{2}(k\Delta nL) = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\theta}{1+\theta^2} \right) \left[\frac{B}{4n_0^2 \epsilon_0 c} \right] LI. \quad (7)$$

This phase change rotates the ellipse and the effect is dependent only on the B coefficient. The above expression was obtained for the case of a plane wave, however, all measurements are carried out with lasers with a Gaussian profile presenting a transverse intensity gradient. In this case, the original plane wave irradiance of Eq. (7) must be divided by 2 ($I(z=0) = I/2$) [4] and the rotation angle for beams with transversal Gaussian mode is:

$$\alpha = \frac{\omega}{2c} \left(\frac{\theta}{1+\theta^2} \right) \left[\frac{B}{4n_0^2 \epsilon_0 c} \right] LI = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\theta}{1+\theta^2} \right) \frac{n_2}{3} LI. \quad (8)$$

The maximum rotation is achieved for $\theta = 1$ (circular polarization, $(\theta/(1+\theta^2) = 0.5)$), and the maximum ΔT_{pv} in the Z-scan technique is obtained for a linearly polarized beam. It is interesting to point out that $\theta/(1+\theta^2) = 0.5 \sin(2\phi)$. Using Eqs. (4) and (8) one can link α and $\Delta\phi$ (Z-scan).

$$\Delta\phi = 3 \left(\frac{1+\theta^2}{\theta} \right) \alpha. \quad (9)$$

In a practical point of view, the maximum ellipse rotation (α_{max}) for a nonresonant electronic nonlinearity can be related to ΔT_{pv} obtained with the Z-scan method for small apertures ($S \approx 0$) and linearly polarized light as:

$$\Delta T_{pv} = 0.406 \langle \Delta\phi \rangle = 2.436 \langle \alpha_{max} \rangle, \quad (10)$$

where the bracket represents the time-average of a pulse with temporal Gaussian profile ($\langle \Delta\phi \rangle = \Delta\phi/\sqrt{2}$, $\langle \alpha_{max} \rangle = \alpha_{max}/\sqrt{2}$, for nonlinear response faster than the pulse duration) [1]. It is also important to point out that in the NER measured using a rotating analyzer and the lock-in amplifier, the angle measured by the lock-in is twice that of the real angle due to the Malus's law. From the experimental point of view, one can work directly with the angle given by the lock-in:

$$\Delta T_{pv} = 1.218 \langle \alpha_{max} \rangle_{lock-in}. \quad (11)$$

It is also possible to determine the sign of the nonlinearity because according to the theory, right-elliptically (left-) polarized beam tends to rotate to right (left) for a positive nonlinearity and the opposite for the negative nonlinearity. Experimentally, in order to find it is necessary to know all parameters used in the experiments, especially the signal of the phase given by lock-in and the sign of the elliptical polarization defined by the orientation of the fast and slow axes of waveplate.

3. Experimental setup

The rotation of an elliptically polarized beam is generally determined by using a polarizer (analyzer) to select the two orthogonal linear polarizations to be measured. This method is not sensitive to small rotations [4,5] but can be easily improved by passing the elliptically polarized beam through a rotating linear analyzer. In this case, a modulation proportional to the ellipticity is produced and the ellipse rotation can be associated to a phase change that can be measured with a dual-phase lock-in amplifier [13]. The maximum and minimum in the modulated signal correspond to the major and the minor axis of the ellipse, respectively.

Using a setup similar to that of the Z-scan technique one measures the nonlinear polarization rotation of a laser beam as a function of z position. The schematic diagram of the experimental setup is shown in Fig. 1. We have used 150 fs pulses at a 1 kHz repetition rate from a Ti:Sapphire amplified system (CPA 2001, Clark MXR) centered at 775 nm. As in the

standard Z-scan method, the sample translation along the z -direction is used to change irradiance on the nonlinear medium. Using thin samples (thicknesses smaller than the Rayleigh range, z_0) and starting the scan from a distance far away from focus, the beam irradiance is initially low and negligible NER signal is observed (zero phase). As the sample is moved closer to the focal point, the irradiance increases and the NER becomes visible, reaching its maximum at the focal point. As the sample moves away from the focus, the NER signal decreases again and vanishes for $z \gg z_0$. As we are interested in the average rotation along the transversal Gaussian profile of the laser beam, we use a lens to collect the entire beam, similar to the open-aperture Z-scan method, and consequently, this method is less sensitive to sample inhomogeneity.

Fig. 1. Schematic diagram for nonlinear ellipse rotation measurements using a dual-phase lock-in adapted from a standard Z-scan method. We have used about 40 Hz for the rotation considering that the 1 kHz laser repetition rate is much higher.

In Fig. 1, an appropriate zero-order quarter-waveplate is used to control the polarization state of the ultrafast laser. A lens with $f = 12$ cm is used to focus the beam into the nonlinear sample. As in the open-aperture Z-scan, we have used a lens to direct the laser beam into a large area Si-PIN photodetector. A rotating standard polaroid filter is used to modulate the laser beam at the photodetector, whose output is fed into an oscilloscope.

As we explained earlier, a high intensity elliptically polarized laser beam suffers a rotation after passing through a nonlinear medium. Such nonlinear rotation corresponds to a phase change in the modulated signal which can be easily measured by the lock-in amplifier. The dual-phase lock-in measures the *In Phase* (X) and the *In Quadrature* (Y) signals, and the angle change can be determined according to: $\alpha = \text{atan}(Y/X)$. Also, one can use two single phase lock-in amplifiers instead of the dual phase lock-in, if necessary. This method allows measurements of angle changes with high precision. According to the theory, no nonlinear polarization rotation is expected for a linearly polarized beam. In addition, no modulation can be produced for circular polarization, preventing any phase detection in this case. For any polarization different from linear and circular the NER signal can be obtained. The rotation observed in thin samples is proportional to laser irradiance at each z -position and since the irradiance is inversely proportional to the square of the beam waist, the rotation angle will depend on z according to:

$$\alpha(z) = \frac{\alpha}{\left(1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2\right)}, \quad (12)$$

where α is the maximum phase (angle) achieved for a particular ellipticity of the laser beam. This gives a Lorentzian curve as the one obtained for typical absorptive processes.

4. Results and discussion

In order to test the method, we carried out Z-scan and NER measurements in silica (thickness = 1.22 mm) and BK7 glass (thickness = 0.93 mm), where the chief nonlinearity is purely electronic at the femtosecond (fs) regime. First, we performed Z-scan measurements in silica with the purpose of calibrating the laser beam parameters. We measured normalized transmittances as function of z for different laser ellipticities that were controlled by the angle ϕ of the quarter-waveplate. Figure 2(a) shows the refractive Z-scan signature for linear and near circular polarization beam. By using the well-known electronic nonlinearity of silica ($n_2 = 2.5 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$, $B = 3.74 \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$) [15] for linear polarization ($\Delta T_{pv} = 0.11$), we obtain the laser beam irradiance ($I_0 \approx 155 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$), Rayleigh range ($z_R = 0.08 \text{ cm}$) and beam waist ($w_0 \approx 14 \text{ }\mu\text{m}$). Figure 2(b) depicts ΔT_{pv} as function of the ellipticity achieved for different ϕ s. It shows a ratio of 3/2 between ΔT_{pv} obtained for linear and circular polarization, indicating a pure electronic nonlinearity. In order to adjust the experimental points with the expected theoretical curve, we have considered 8% of error in the experimental data, which is the typical uncertainty of the Z-scan method.

Fig. 2. (a) Z-scan normalized transmittance in silica obtained for linear ($\phi = 0^\circ$) and nearly circular ($\phi = 40^\circ$) polarized light. (b) ΔT_{pv} obtained for different ellipticities. The solid lines are theoretical fits obtained for an instantaneous electronic nonlinearity.

Next, we performed NER measurements as function of the ellipticity using the same laser conditions of Fig. 2. The results are shown in Fig. 3 together with a fit carried out with the Lorentzian Eq. (12), which allowed to confirm the Rayleigh range and the beam waist obtained with the Z-scan technique. Carrying out these measurements for different ellipticities, different maximum phase changes are obtained at $z = 0$. Figure 3(b) shows these results and the fitting to Eq. (8), where 8% error bars was also considered. From $\phi = 0^\circ$ to 90° and $\phi = 90^\circ$ to 180° , we have right-hand and left-hand elliptical polarization, giving positive and negative NER signals, respectively, which is expected for the positive nonlinearity of silica. The maximum phase amplitude was observed for ϕ near 45° (or 135°) where $\langle \alpha_{max} \rangle_{lock-in} = 0.08 \text{ rad}$ ($\sim 2^\circ$ rotation of the elliptical polarization).

Fig. 3. (a) Phases measured with the lock-in amplifier in silica as a function of the sample position using different ϕ angles. The solid curves are theoretical fits based on Lorentzian curve (Eq. (12)). (b) Phases measured at $z = 0$ as a function of ϕ .

Using the laser irradiance determined by the Z-scan measurement, together with Eq. (8) (with $\theta = 1$) and Eq. (12), gives $n_2 = 2.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$, which is slightly smaller than the value known for silica. Another approach is to use Eq. (11) to directly relate the maximum phase read in the lock-in with ΔT_{pv} . In this case, the expected maximum phase would be $\langle \alpha_{\text{max}} \rangle_{\text{lock-in}} = 0.09 \text{ rad}$ for $\Delta T_{pv} = 0.11$ (linear polarization), which is slightly larger than 0.08 rad, but in good agreement with what is expected due to the imprecision of each technique.

We also performed measurements in BK7 optical glass using the same laser conditions as for silica. Similar results (Fig. 4) were obtained in this case for Z-scan and NER methods, including the same error in the experimental data.

Fig. 4. (a) Z-scan normalized transmittance in BK7 obtained for linear ($\phi = 0^\circ$) and nearly circular ($\phi = 40^\circ$) polarized light. (b) ΔT_{pv} obtained for different ellipticities. The solid lines are theoretical fits obtained for an instantaneous electronic nonlinearity.

Using the refractive theory for Z-scan and the laser irradiance determined in the previous experiment with silica, we determined the BK7 nonlinearity. For linear polarization, we observed $\Delta T_{pv} = 0.11$ and, consequently, the $n_2 = 3.3 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$ ($B = 5.3 \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$), which is about 1.3 times higher than in silica, which agrees with the values already determined for BK7 [16,17]. Like silica, we have observed the ratio of 3/2 between ΔT_{pv} obtained for linear and circular polarization, indicating a pure electronic nonlinearity. No perceptible nonlinear absorption was observed in both samples for the irradiance used here.

Fig. 5. (a) Phases measured with the lock-in amplifier in BK7 as a function of the sample position using different ϕ angles. The solid curves are theoretical fits based on Lorentzian curve (Eq. (12)). (b) Phases measured at $z = 0$ as a function of ϕ .

For BK7 (Fig. 5), the maximum rotation was also observed near 45° (or 135°) where $\langle a_{\max} \rangle_{\text{lock-in}} = 0.08$ rad. The maximum phase predicted by Eq. (11) using the Z-scan result ($\Delta T_{\text{pv}} = 0.11$) is $\langle a_{\max} \rangle_{\text{lock-in}} = 0.09$ rad, which is also close to that measured by the NER method. In this case, the magnitude of the phase measured for BK7 was also 1.3 times higher than silica.

Based on the results achieved with these two samples, we notice that the nonlinearities obtained with the Z-scan technique are slightly larger than those obtained by the NER technique. We believe that this happened because the laser beam used here was not purely Gaussian, as required in the Z-scan method. Usually, in order to improve the transverse mode quality of the laser beam, one uses a spatial filter (pinhole) set inside a proper telescope, and in this situation it is possible to get a spatial mode that increases the amplitude of the Z-scan refractive signal [18]. Such situation is not a problem for measuring different samples if all measurements are carried out with the same experimental conditions and a well-known nonlinear medium is used as reference. However, to compare two distinct methods which explore different nonlinear effects, such absolute value comparison can be a big issue. Nevertheless, the results obtained by these two methods show very good agreement considering that there are an uncertainty of about 8% in the magnitude obtained by them. In fact, the noise of 8% estimated by the dispersion of NER signal obtained for different waveplate angles do not reflect that the NER signal has low noise at some particular ellipticity. In the NER measurement using a dual phase lock-in and rotating polarizer there is a relation between ellipticity, NER amplitude and noise. When a near linear polarization is used, the laser beam is well modulated when the analyzer rotates improving the signal amplitude reading in the lock-in, but in this case, the NER magnitude is very small. On the other hand, using a near circular polarization, the expected NER signal is higher but, the laser beam can be barely modulated by rotating analyzer leading to a poor signal in the lock-in. In this way, a good signal-to-noise is obtained at elliptical polarization near to $\theta = 0.414$ (quarter-waveplate set at $\phi \approx 22.5^\circ$). As seen in Fig. 6, using $\phi = 20^\circ$ ($\theta = 0.364$) we obtain good NER signal with very low noise.

Fig. 6. (a) Phase measured in the lock-in amplifier as a function of sample z -position for silica using waveplate set to $\phi = 20^\circ$. The solid curves are the theoretical fits based on the Lorentzian curve. (b) Noise as a function of the sample z -position obtained by the difference between theoretical curve and the experimental data.

In Fig. 6(b) we observe a maximum noise of about 0.008 rad which is equivalent to a phase distortion of about $\lambda/800$. Such a resolution is considerable better compared to the 8% estimated from the dispersion of all data obtained with multiple ellipticities. This is a clear indication that there are good potential to improve the determination of the magnitude of the material's nonlinearity using NER measurements, especially when a standard nonlinear material is used as reference. In other words, we can make measurements with different samples, including the reference, at the same laser parameters at a fixed ellipticity, $\theta = \pm 0.414$, where the signal-to-noise reaches its best condition.

5. Conclusions

In summary, we proposed to use a dual-phase lock-in to improve the measurement of NER angles in order to determine the magnitude and sign of the third-order material's nonlinear refractive indices. Pure electronic nonlinearities of silica and BK7 optical glass were measured using laser pulses at 775 nm with 150 fs duration. The well-known Z-scan method was used to demonstrate that the absolute nonlinearities obtained by this new method are appropriate. We believe that this method can be a useful tool for measuring nonlinearities of different materials due to high sensitivity, low noise and simplicity, especially, when a reference sample is used because such quality features improve at some particular beam ellipticity conditions.

Acknowledgments

This research was supported by the Brazilian agencies: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) and Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Nonlinear ellipse rotation measurements in optical thick samples

M. L. Miguez¹ · E. C. Barbano¹ · J. A. Coura¹ · S. C. Zílio¹ · L. Misoguti¹

Received: 22 January 2015 / Accepted: 15 July 2015 / Published online: 30 July 2015
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2015

Abstract Nonlinear refractive indices of several optical glasses were measured by means of the nonlinear ellipse rotation method in a tightly focused laser beam condition, leading to the improvement of the spatial resolution which allows probing the local refractive nonlinearity with better accuracy. The use of a short focal length results in a Rayleigh range shorter than the sample thickness, and this feature can be explored to measure two stacked samples in a single run. In this way, it is possible to simultaneously probe a reference and an unknown sample, improving significantly the refractive nonlinearity determination. Several optical glasses were characterized by this method using fused silica as reference.

1 Introduction

The measurement of third-order nonlinear refractive indices is important to characterize materials with potential for photonic applications [1]. For this reason, advances in instrumentation and development of new methods for this area are sought. Despite all recent progress, there are still great challenges to be overcome due to the complexity of nonlinear processes, which need to be explored with different techniques, laser regimes, theoretical models and so on [2–6]; for instance, different nonlinear mechanisms can simultaneously contribute to the effective nonlinear signal and their discrimination may be difficult [7]. This partially explains why different nonlinearities values are found in

the literature for the same material; for instance, Z-scan [8] and third-harmonic generation result to different nonlinear refractive indices in organic solvents [9]. Currently, even the most widespread material used as a nonlinear reference, fused silica, presents values in the literature that can differ by a factor of three at the same wavelength [10]. In order to have a better insight on the origin of the nonlinearity, the sign and time response can be investigated, as well as the tensorial nature of the nonlinear susceptibility because, depending on the nature of the nonlinearity and on the laser polarization, different nonlinear processes can be excited [7, 11].

There are several methods for measuring optical nonlinearities, and among them, the Z-scan technique based on the Kerr lens effect [8] became very popular due to its simplicity, precision, ability to measure nonlinear refraction (magnitude and sign) and nonlinear absorption with a single laser beam. However, it still has problems because the Kerr lens effect depends on the laser beam profile, sample surface quality and also on the presence of nonlinear effects with different origins that contribute to the single-beam Z-scan raw signal.

An interesting effect related to the third-order nonlinear refraction in isotropic media is the nonlinear rotation of an elliptically polarized laser beam [11]. Recently, we proposed a new method for measuring such nonlinear ellipse rotation (NER) with high precision by means of a phase-sensitive method [12]. The use of this technique is very interesting because the NER signal depends only on the third-order nonlinear susceptibility component, χ_{1221} .

The present work reports an advance to the NER technique for the measurement of refractive nonlinearities by applying it to the thick sample condition by using a short focus lens. In this case, smaller regions in the sample can be probed and so, better spatial resolution of the

✉ L. Misoguti
misoguti@ifsc.usp.br

¹ Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 369, São Carlos, SP 13560-970, Brazil

Fig. 1 Schematic diagram of nonlinear ellipse rotation setup using a dual-phase lock-in

nonlinearity can be achieved. Furthermore, there is also an increase in the signal amplitude due to the maximization of the laser interaction region (entire Rayleigh range). In this approach, it is possible to simultaneously measure more than one nonlinear material in a single run, with better signal strength for a given laser irradiance; for instance, it is possible to stack one or more samples on top of a well known material that provides a reference signal. This single-beam measurement permits direct magnitude comparison and better signal-to-noise ratio since both samples are probed under the same laser conditions. Similar to the dual-arm Z-scan technique [4], this scheme allows much better comparison between the nonlinearities of two samples. Furthermore, due to the similar open-aperture configuration used in Z-scan, this method is less sensitive to beam transverse mode quality and sample surface quality.

In order to demonstrate the usefulness of this self-referenced NER method, we have measured several commercial optical glasses that are usually employed to make optical components and devices. It is important to know the magnitude of the refractive nonlinearity in such materials since they can be used with high-intense pulsed laser and, in this case, self-phase modulation, self-focusing, nonlinear polarization change and other nonlinear effects can perturb the laser beam propagation in optical devices. Moreover, it is important to characterize a large number of material's nonlinearities using the same laser condition to test theoretical models and make comparison with values obtained with other methods.

2 Materials and methods

The experimental setup used for NER measurements, similar to that used in the open-aperture Z-scan technique [8], is shown schematically in Fig. 1. We employed pulses at $\lambda = 775$ nm with 150-fs pulse duration produced by a commercial Ti:sapphire chirped-pulsed-amplified system (CPA 2001, Clark MXR) at a 1 kHz repetition rate.

A broadband zero-order quarter-wave plate is used to convert linear to elliptical polarization, and a short focal length lens focuses the laser beam into the sample, which translates through the focal position as in the Z-scan technique. In the tight focus condition, the NER occurs only at the Rayleigh length, and thus, two separated materials can be distinguished. Using a rotating analyzer and a dual-phase lock-in, one can determine the rotation (phase) with high accuracy and then the sample's nonlinearity [12].

In order to demonstrate the method, we carried out two distinct experiments. In the first, we tested the transition from thin to thick sample condition by using silica with different thicknesses, namely 160, 250, 650 μm , 1.225 and 1.860 mm. In the second experiment, we measured several optical glasses stacked on a silica sample. We selected a large number of Schott glasses used to make optical components such as BK7, K10, LLF1, SK11, LLF6, F2, F14 and SF6, each one with a thickness of about 1 mm. Table 1 shows the thicknesses and other linear optical properties of these glasses. Predicted nonlinear refractive indices, n_2 , were calculated with an empirical model [13, 14] that uses the linear index of refraction, n_e (at $\lambda = 546.1$ nm), and its Abbe number, v_e , according to:

$$n_2 \left(\text{m}^2/\text{W} \right) = \frac{2.85 \times 10^{-18} (n_e - 1) (n_e^2 + 2)^2}{n_e v_e \left[1.517 + \frac{(n_e^2 + 2)(n_e + 1)}{6n_e} v_e \right]^{1/2}}. \quad (1)$$

This expression leads to an approximate n_2 value which can be used to find the trends of the nonlinearities with the linear optical parameters of the glasses. Table 1 also shows the results predicted for the selected optical glasses, whose linear optical properties were obtained from the Schott glasses catalog [15].

Theoretical details of the NER method can be found in [12]. For a thin sample, assuming that no nonlinear absorption is present, the ellipse rotation in the plane wave approximation is given by:

Table 1 Thicknesses, refractive indices and Abbe numbers of the samples investigated

Materials	L (mm)	n_e	v_e	n_2 theory ($\times 10^{-20}$ m ² /W)	n_2 experiment ($\times 10^{-20}$ m ² /W)
Silica	1.225	1.4602	67.7	2.53	2.5 ± 0.5
BK7	0.925	1.5187	63.9	3.20 (1.3)	3.8 ± 0.8 (1.5 ± 0.3)
K10	1.155	1.5035	56.1	3.74 (1.5)	4.0 ± 0.8 (1.6 ± 0.3)
LLF1	1.165	1.5510	45.5	5.75 (2.3)	4.3 ± 0.9 (1.7 ± 0.3)
SK11	1.155	1.5661	60.5	3.90 (1.5)	5 ± 1 (2.1 ± 0.4)
LLF6	1.155	1.5343	48.5	5.02 (2.0)	6 ± 1 (2.3 ± 0.5)
F2	1.165	1.6241	36.1	9.56 (3.8)	9 ± 2 (3.4 ± 0.7)
F14	1.165	1.6051	38.0	8.51 (3.4)	10 ± 2 (4.0 ± 0.8)
SF6	0.925	1.8127	25.2	23.6 (9.3)	23 ± 5 (9 ± 2)

The theoretical refractive nonlinearities were determined according to Eq. (1), while experimental values were found through thick sample NER signals employing Eq. (7). The values in parenthesis of the last two columns are n_2 ratios of glasses and silica

$$\Theta = \frac{1}{2}(k\Delta nL) = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\theta}{1+\theta^2} \right) \left[\frac{B}{4n_0^2\epsilon_0 c} \right] LI, \quad (2)$$

where $\theta = \tan \phi$ is the ellipticity of the beam (ϕ is the angle between the polarization plane of the incident laser beam and the quarter-wave plate fast axis), B is the third-order nonlinear susceptibility ($B = 6\chi_{1221}$), L is the sample length, ϵ_0 is the vacuum permittivity, ω is the laser frequency, c is the speed of light, n_0 is the linear refractive index, and I is the laser irradiance. The quarter-wave plate is used to control the polarization state of the laser beam; for instance, ϕ set at 0° and 45° gives linear and circular polarizations, respectively. For laser beams with Gaussian transversal beam profiles, the laser irradiance must be divided by two ($I(z=0) = I/2$) [16] and in this case, the rotation angle is:

$$\alpha = \frac{\omega}{2c} \left(\frac{\sin 2\phi}{2} \right) \left[\frac{B}{4n_0^2\epsilon_0 c} \right] LI = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\sin 2\phi}{2} \right) \frac{n_2}{3} LI. \quad (3)$$

For a thin sample, the rotation observed is proportional to the laser irradiance at each z -position, and since the irradiance is inversely proportional to the square of the beam waist, the rotation angle will depend on z according to:

$$\alpha(z) = \frac{\alpha_{\max}}{\left(1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2\right)} = \frac{\frac{\omega}{c} \left(\frac{\sin 2\phi}{6} \right) n_2 LI}{\left(1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2\right)}, \quad (4)$$

where $\alpha_{\max}$ is the maximum phase (angle) achieved for a given ellipticity of the laser beam, defined by ϕ , and z_R is the Rayleigh range. This gives a Lorentzian curve as that obtained in typical absorptive processes.

Considering that the NER measurement is very similar to two-photon absorption (2PA) using the Z-scan technique, we propose an equation for NER in thick sample condition similar to that used for the thick sample Z-scan method [17]. The ellipse rotation angle as a function of sample position will be:

$$\alpha(z) = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\sin 2\phi}{6} \right) n_2 (n_0 z_R) I \left[\tan^{-1}(z_b/z_R) - \tan^{-1}(z_a/z_R) \right] \quad (5)$$

where $z_b = z + L/(2n_0)$ and $z_a = z - L/(2n_0)$. In this case, the effective sample thickness is the Rayleigh length ($n_0 z_R$). As can be noticed, the absolute value of the term in brackets increases as function of the sample geometrical thickness L until reaching a saturation for $L \gg n_0 z_R$. This leads to a plateau in the NER curve as function of z .

The NER measurement is performed with pulsed lasers, and so, it is necessary to consider the time-averaged ellipse rotation, which for a temporal Gaussian pulse and a fast nonlinearity is $\langle \alpha_{\max} \rangle = \alpha_{\max}/\sqrt{2}$. It is also important to point out that in NER measured with a rotating analyzer, the angle determined by the lock-in amplifier is twice the real angle due to Malus's law ($\alpha = \alpha_{\text{lock-in}}/2$). However, for sandwiched samples that are measured simultaneously at same laser conditions, only the relative rotation value matters. Finally, taking into account these corrections, we obtain equations for the NER signal as:

$$\langle \alpha(z) \rangle_{\text{lock-in}} = \frac{\frac{\omega}{c} \left(\frac{\sin 2\phi}{3\sqrt{2}} \right) n_2 LI}{\left(1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2\right)}, \quad (6)$$

for thin sample and:

$$\langle \alpha(z) \rangle_{\text{lock-in}} = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\sin 2\phi}{3\sqrt{2}} \right) n_2 n_0 z_R I \left[\tan^{-1}(z_b/z_R) - \tan^{-1}(z_a/z_R) \right], \quad (7)$$

Fig. 2 **a** Theoretical NER signal given by Eq. (7) for silica samples as function of z -position with different $L/(n_0 z_R)$, and **b** the maximum rotation as function of $L/(n_0 z_R)$ at $z = 0$, for laser parameters:

$I = 600 \text{ GW/cm}^2$, $\phi = 22.5^\circ$, $z_R = 0.23 \text{ mm}$, $\lambda = 775 \text{ nm}$, $n_0 = 1.45$ and $n_2 = 2.5 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$ [10]

for the thick sample. In fact, Eq. (7) is also valid for thin sample. Figure 2 shows the behavior of Eq. (7) for samples of different thicknesses. In the limit of thin sample ($L \ll n_0 z_R$), Eq. (7) reduces to Eq. (6), but for very thick samples ($L \gg n_0 z_R$), an analysis at $z = 0$ indicates a saturation by a factor of $\pi(n_0 z_R)/L$ when the theories for thick and thin samples are compared. Figure 2b shows that the saturation is well developed for $L/(n_0 z_R) > 20$.

3 Results and discussion

In order to work with the highest signal-to-noise ratio, all measurements were carried out with a fixed beam ellipticity obtained with the wave plate set to an angle $\phi = 22.5^\circ$ [12]. Although the NER signal is not maximum in this condition, it presents lower noise that allows a better comparison of the nonlinearities.

In the first experiment, we tested the empirical model proposed for thin and thick samples. Here, we kept the same laser beam configuration ($f = 8 \text{ cm}$, $I_0 \sim 600 \text{ GW/cm}^2$) and used samples with different thicknesses. The results of Fig. 3 can be fitted by Eq. (7) regardless of the sample thickness, providing a n_2 value of $(2.5 \pm 0.5) \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$ ($B = (3.7 \pm 0.7) \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$), which agrees with that reported in [10]. The experimental errors ($\sim 20\%$) are originated from uncertainty in the peak value of the on-axis irradiance at the focus, which is related to the beam waist, pulse width and energy calibration. Furthermore, it is possible to determine the Rayleigh range ($z_R = 0.23 \text{ mm}$) and, consequently, the beam waist at the focal point ($w_0 \sim 7.5 \mu\text{m}$). In the results of Fig. 3, it is not possible to observe the NER signal saturation,

Fig. 3 Rotation signal in silica with different thicknesses as a function of the sample z -position. The lines are the theoretical fitting provided by Eq. (7)

characterized by the presence of a plateau, even for the thickest sample used ($L = 1.86 \text{ mm}$, $L/(n_0 z_R) \sim 5.6$).

Once we have demonstrated that Eq. (7) is valid for thin and thick samples, we replaced the 8-cm lens by another with a shorter focal length ($f = 3 \text{ cm}$) in order to decrease the Rayleigh range and approach the saturation regime ($L \gg n_0 z_R$). In this second set of experiments, we stacked two samples for each measurement, where one of them was a silica reference sample with 1.225 mm . In this case, we can use Eq. (7) for each sample by taking into account the focal plane position, and the corrected z_a and z_b , which must be shifted in accordance with the position of each sample. If the Rayleigh length is completely contained inside a particular sample, the NER signal is due to that sample only. For regions near the interface ($z = 0$) between the two samples, the contributions of each sample have to be considered. In this way, it is possible to find the fitting

Fig. 4 NER signal measured as a function of sample z -position for different stacked samples. The silica sample gives the smaller plateau which can be used as a reference

curve for stacked samples, provided that we use the correct values of linear and nonlinear refractive indices, sample thicknesses (glasses and silica), sample and beam position, Rayleigh range and laser irradiance.

Through the fitting procedure, it is also possible to determine the laser beam parameter z_R ($z_R = 0.03$ mm) and, consequently, the beam waist at the focal point ($w_0 \sim 2.7$ μm). Besides, using the value of n_2 for silica, the laser irradiance can be determined as $I_0 \approx 400$ GW/cm^2 . Figure 4 shows that the silica signal was the same in all measurements (~ 0.02 rad), and the other samples presented higher values. One can see clear plateaus in all samples, indicating that z_R used here was short enough in comparison to the sample's thickness (~ 1 mm, $L/(n_0 z_R) \sim 23$). In general, the expected n_2 of all samples was very close to those calculated by Eq. (1) and also found in the literature [18, 19]. In addition, even using a simple setup and moderate laser irradiance, we were able to obtain reasonable signal-to-noise ratio. In this work, we highlight how to deal with thin and thick samples and not with high sensitivity as the beam deflection method [6] did recently.

Roughly speaking, the nonlinearity of an unknown sample can be easily determined relative to the reference by directly comparing the level of the two plateaus that are clearly observed in the case of thick samples. However, in this simple method, small discrepancy can occur because the influence of the linear index of refraction of each sample is not taken into account. Furthermore, although the nonlinearities errors are quite high (~ 20 %) due to

uncertainty in the peak laser irradiance determination, the n_2 ratios to the reference material present lower uncertainties due to the high stability of NER signal when wave plate is set to an angle $\phi = 22.5^\circ$ [12], but to be conservative, we also considered an uncertainty of ~ 20 % in the experimental n_2 ratios.

4 Conclusions

We have proposed an extension of the nonlinear ellipse rotation method using thick samples. The technique measures more than one sample in a single scan due to the ability of a complete discrimination of two samples. Using a known reference sample allows finding the refractive nonlinearity of other sample very quickly. We demonstrated that the NER technique at the tightly focused laser beam condition has great potential for studying third-order nonlinear refractive properties due to simplicity, low noise, high sensitivity and high precision. The nonlinearities of several optical materials were experimentally determined by this new NER method whose values are in agreement with those determined by a simple empirical equation and also found in the literature. Other applications such as nonlinear microscopy also can be potentially benefited in the future with this work.

Acknowledgments This research was supported by the Brazilian agencies: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

(FAPESP, Grant: 2013/11514-5) and Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, Grant: 475428/2013-7).

References

1. E.M. Vogel, *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 719 (1989)
2. X.Q. Yan, Z.B. Liu, Y.S. Chen, J.G. Tian, *J. Opt. Soc. Am. B* **29**, 2721 (2012)
3. I.P. Nikolakakos, A. Major, J.S. Aitchison, P.W.E. Smith, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **10**, 1164 (2004)
4. M.R. Ferdinandus, M. Reichert, T.R. Ensley, H. Hu, D.A. Fishman, S. Webster, D.J. Hagan, E.W. Van Stryland, *Opt. Mater. Express* **2**, 1776 (2012)
5. G. Boudebs, V. Besse, C. Cassagne, H. Leblond, C.B. de Araujo, *Opt. Lett.* **38**, 2206 (2013)
6. M.R. Ferdinandus, H. Hu, M. Reichert, D.J. Hagan, E.W. Van Stryland, *Opt. Lett.* **38**, 3518 (2013)
7. M. Reichert, H. Hu, M.R. Ferdinandus, M. Seidel, P. Zhao, T.R. Ensley, D. Peceli, J.M. Reed, D.A. Fishman, S. Webster, D.J. Hagan, E.W. Van Stryland, *Optica* **1**, 436 (2014)
8. M. Sheik-Bahae, A.A. Said, T. Wei, D.J. Hagan, E.W. Van Stryland, *IEEE J. Quantum Electron.* **26**, 760 (1990)
9. I. Rau, F. Kajzar, J. Luc, B. Sahraoui, G. Boudebs, *J. Opt. Soc. Am. B* **25**, 1738 (2008)
10. D. Milam, *Appl. Opt.* **37**, 546 (1998)
11. R.W. Boyd, *Nonlinear Optics*, 3rd edn. (Academic Press, San Diego, California, USA, 2008)
12. M.L. Miguez, E.C. Barbano, S.C. Zilio, L. Misoguti, *Opt. Express* **22**, 25530 (2014)
13. S. Hazarika, S. Rai, *Opt. Mater.* **30**, 462 (2007)
14. N.L. Boling, A.J. Glass, A. Owyong, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE14**, 601 (1978)
15. Schott Optical Glass Inc., *Optical Glass Catalogue* (Mainz, Germany, 2014)
16. M. Lefkir, G. Rivoire, *J. Opt. Soc. Am. B* **14**, 2856 (1997)
17. P.B. Chapple, J. Staromlynska, J.A. Hermann, T.J. McKay, R.G. McDuff, *J. Nonlin. Opt. Phys. Mat.* **6**, 251 (1997)
18. R. Adair, L.L. Chase, S.A. Payne, *J. Opt. Soc. Am. B* **4**, 875 (1987)
19. E.C. Barbano, S.C. Zilio, L. Misoguti, *Opt. Lett.* **38**, 5165 (2013)

Measurement of third-order nonlinearities in selected solvents as a function of the pulse width

MARIA L. MIGUEZ,¹ TIAGO G. B. DE SOUZA,¹ EMERSON C. BARBANO,¹
SERGIO C. ZILIO,^{1,2} AND LINO MISOGUTI^{1,*}

¹Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 369, 13560-970 São Carlos, SP, Brazil

²Universidade Federal de Uberlândia, Av. João Naves de Ávila 2121, 38400-902 Uberlândia, MG, Brazil

*misoguti@ifsc.usp.br

Abstract: We investigated the magnitude and origin of the nonlinear refraction in several solvents with the nonlinear ellipse rotation measurements as a function of the pulse duration in the range from 60fs to 2ps. Due to the presence of non-instantaneous nuclear contributions concurrently with the nearly instantaneous electronic nonlinearity, solvents present effective refractive nonlinearities that depend on the pulse duration. By proposing an empirical model where the nonlinearity grows exponentially with the pulse duration normalized to the response time, we could separate contributions from fast isotropic and slow nuclear reorientational nonlinearities. Z-scan measurements were also carried out to support our model.

© 2017 Optical Society of America

OCIS codes: (190.4400) Nonlinear optics, materials; (190.3270) Kerr effect; (320.7110) Ultrafast nonlinear optics.

References and links

1. D. McMorro, W. T. Lotshaw, and G. A. Kenney-Wallace, "Femtosecond optical Kerr studies on the origin of the nonlinear responses in simple liquids," *IEEE J. Quantum Electron.* **24**(2), 443–454 (1988).
2. P. Langot, S. Montant, and E. Freysz, "Measurement of non-instantaneous contribution to the $\chi^{(3)}$ in different liquids using femtosecond chirped pulses," *Opt. Commun.* **176**(4–6), 459–472 (2000).
3. J. Burgin, C. Guillon, and P. Langot, "Femtosecond investigation of the non-instantaneous third-order nonlinear susceptibility in liquids and glasses," *Appl. Phys. Lett.* **87**(21), 211916 (2005).
4. K. Polok, W. Gadomski, and B. Ratajska-Gadomska, "Femtosecond optical Kerr effect setup with signal "live view" for measurements in the solid, liquid, and gas phases," *Rev. Sci. Instrum.* **86**(10), 103109 (2015).
5. M. Reichert, H. Hu, M. R. Ferdinandus, M. Seidel, P. Zhao, T. R. Ensley, D. Peceli, J. M. Reed, D. A. Fishman, S. Webster, D. J. Hagan, and E. W. Van Stryland, "Temporal, spectral, and polarization dependence of the nonlinear optical response of carbon disulfide," *Optica* **1**(6), 436–445 (2014).
6. M. Reichert, H. Hu, M. R. Ferdinandus, M. Seidel, P. Zhao, T. R. Ensley, D. Peceli, J. M. Reed, D. A. Fishman, S. Webster, D. J. Hagan, and E. W. Van Stryland, "Temporal, spectral, and polarization dependence of the nonlinear optical response of carbon disulfide: erratum," *Optica* **3**(6), 657–658 (2016).
7. T. H. Huang, C. C. Hsu, T. H. Wei, S. Chang, S. M. Yen, C. P. Tsai, R. T. Liu, C. T. Kuo, W. S. Tse, and C. Chia, "The transient optical Kerr effect of simple liquids studied with an ultrashort laser with variable pulsewidth," *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **2**(3), 756–768 (1996).
8. B. Gu, H. T. Wang, and W. Ji, "Z-scan technique for investigation of the noninstantaneous optical Kerr nonlinearity," *Opt. Lett.* **34**(18), 2769–2771 (2009).
9. R. A. Ganeev, A. I. Rysanyansky, M. Baba, M. Suzuki, N. Ishizawa, M. Turu, S. Sakakibara, and H. Kuroda, "Nonlinear refraction in CS₂," *Appl. Phys. B* **78**(3–4), 433–438 (2004).
10. X. Q. Yan, X. L. Zhang, S. Shi, Z. B. Liu, and J. G. Tian, "Third-order nonlinear susceptibility tensor elements of CS₂ at femtosecond time scale," *Opt. Express* **19**(6), 5559–5564 (2011).
11. I. Rau, F. Kajzar, J. Luc, B. Sahraoui, and G. Boudebs, "Comparison of Z-scan and THG derived nonlinear index of refraction in selected organic solvents," *J. Opt. Soc. Am. B* **25**(10), 1738–1747 (2008).
12. M. R. Ferdinandus, M. Reichert, T. R. Ensley, H. Hu, D. A. Fishman, S. Webster, D. J. Hagan, and E. W. Van Stryland, "Dual-arm Z-scan technique to extract dilute solute nonlinearities from solution measurements," *Opt. Mater. Express* **2**(12), 1776–1790 (2012).
13. M. L. Miguez, E. C. Barbano, S. C. Zilio, and L. Misoguti, "Accurate measurement of nonlinear ellipse rotation using a phase-sensitive method," *Opt. Express* **22**(21), 25530–25538 (2014).

14. M. L. Miguez, E. C. Barbano, J. A. Coura, S. C. Zilio, and L. Misoguti, "Nonlinear ellipse rotation measurements in optical thick samples," *Appl. Phys. B* **120**(4), 653–658 (2015).
15. R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, 3rd ed. (Academic, 2008).
16. D. Milam, "Review and assessment of measured values of the nonlinear refractive-index coefficient of fused silica," *Appl. Opt.* **37**(3), 546–550 (1998).
17. M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. Wei, D. J. Hagan, and E. W. Van Stryland, "Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam," *IEEE J. Quantum Electron.* **26**(4), 760–769 (1990).
18. X. Q. Yan, Z. B. Liu, X. L. Zhang, W. Y. Zhou, and J. G. Tian, "Polarization dependence of Z-scan measurement: theory and experiment," *Opt. Express* **17**(8), 6397–6406 (2009).
19. E. C. Barbano, T. G. B. de Souza, S. C. Zilio, and L. Misoguti, "Comparative study of electronic and orientational nonlinear refractive indices with nonlinear ellipse rotation measurements," *J. Opt. Soc. Am. B* **33**(12), E40–E44 (2016).
20. A. Owyong, "Ellipse rotation studies in laser host materials," *IEEE J. Quantum Electron.* **9**(11), 1064–1069 (1973).
21. M. Lefkir and G. Rivoire, "Influence of transverse effects on measurement of third-order nonlinear susceptibility by self-induced polarization state changes," *J. Opt. Soc. Am. B* **14**(11), 2856–2864 (1997).
22. P. O'Shea, M. Kimmel, X. Gu, and R. Trebino, "Highly simplified device for ultrashort-pulse measurement," *Opt. Lett.* **26**(12), 932–934 (2001).
23. K. Iliopoulos, D. Potamianos, E. Kakkava, P. Aloukos, I. Orfanos, and S. Couris, "Ultrafast third order nonlinearities of organic solvents," *Opt. Express* **23**(19), 24171–24176 (2015).
24. M. B. M. Krishna and D. N. Rao, "Influence of solvent contribution on nonlinearities of near infra-red absorbing croconate and squaraine dyes with ultrafast laser excitation," *J. Appl. Phys.* **114**(13), 133103 (2013).

1. Introduction

Molecular solvents usually present third-order nonlinear refractive indices with mixed electronic and nuclear contributions that respectively have nearly instantaneous and slow temporal responses [1–8]. In order to study them, time-resolved techniques such as pump-probe [4] are the most appropriate to follow the time evolution of the nonlinear response and to separate each individual contribution. It is known that there are three major nuclear mechanisms, which in decreasing magnitude degree are: diffusive reorientation, libration and intermolecular collision-induced molecular polarizability variation, each one with its own response time [5,6]. Due to the large number of variables and the complexity to obtain them, there is a lack of experimental data for most solvents, except for CS₂, which has been extensively studied for a long time [1,9] and is known to present a strong non-instantaneous third-order nonlinear response resulting in a pulse width dependence [5,6]. Most of the works study n_2 at fixed time regimes, with different laser systems that operate either at femtosecond (fs) [9,10], picosecond (ps) [9,11] or nanosecond (ns) [9] regimes. The effective refractive nonlinearity, $n_{2,eff}$, changes with the pulse duration. Therefore, in order to have the correct interpretation of the nonlinear interaction with a pulsed laser is crucial to know how the material response depends on the pulse width, especially for ultrashort pulses because chirp usually causes drastic changes. In addition, to characterize the nonlinearity of solutions, it is important to know the contribution of the solvent to separate the signal arising just from the solute [12].

Recently, we developed a single beam method to precisely measure optical nonlinearity by means of the nonlinear ellipse rotation (NER) effect [13,14]. For isotropic samples, the NER signal is related to one independent element of the $\chi^{(3)}$ tensor, $B = 6\chi_{1221}^{(3)}$, regardless of the polarization state of the beam [15]. In addition, NER measurements using thick samples also permit discriminate two or more samples in a single scan, improving comparative measurements [14]. A reference sample can be scanned with an unknown sample and their nonlinear magnitudes can immediately be compared. However, single beam techniques such as NER, are not suitable, in principle, to measure response times of dynamic signals, and so, two beams are usually employed. Nevertheless, the single beam configuration is simpler and enables a higher precision for magnitude determination. With this in mind, one could think in changing the pulse duration to extract information about the dynamics. Indeed, this is possible for samples that present slow effects because the effective nonlinearity changes with the pulse width. In particular, we show here that the single beam NER measurement [13,14], can be

employed as a function of pulse width to study several solvents. A Ti:sapphire laser system is used to generate pulses with durations from ~60 fs to ~2 ps that are incident into a silica cuvette containing the solvent in the thick sample condition. A reference signal is provided by the fused silica of the cuvette walls because it is a well-known calibration material, having only the fast electronic nonlinearity ($n_2 \approx 2.5 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$, $B \approx 3.7 \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$) [15,16] which is constant in the range of pulse widths employed. For the solvents measured here, the NER signal (B values) grows as the pulse width increases due to the contribution of the slow nuclear nonlinearity. The pulse width behavior could be adjusted by a simple empirical expression that considers both fast isotropic and slow reorientational responses. Although very simple, this model allows to find the other tensor element, $A = 6\chi_{1122}$, and consequently, combinations such as $A + B/2$, responsible for the usual n_2 observed when linear polarization is employed. As already mentioned, CS_2 is a well-characterized solution and was used to test our model. Also, Z-scan measurements [17] using linear and circular polarization [18,19] were performed to give support to our results.

2. Nonlinear refraction of solvents

The origin of the nonlinear refractive index in solvents has two main contributions - one practically instantaneous due to bound electrons, and other non-instantaneous that is related to the nuclei, mostly due to molecular reorientation. It is possible to describe the change in the refractive index for a single beam as [5]:

$$\Delta n(t) = n_{2,el} I(t) + \int_{-\infty}^{\infty} R(t-t') I(t') dt', \quad (1)$$

where $n_{2,el}$ is the electronic nonlinearity, $I(t)$ is the irradiance and $R(t)$ is the non-instantaneous component of the third-order response. As mentioned, organic solvents as CS_2 usually present three nuclear contributions known as diffusive reorientation, libration and collision. The first two are polarization dependent, but the collision term is isotropic like the electronic nonlinearity, as discussed in Ref [5]. So, the nuclear contribution is the sum of these three contributions:

$$R(t) = \sum_m n_{2,m} r_m(t), \quad (2)$$

where $n_{2,m}$ is the magnitude of the m^{th} mechanism and $r_m(t)$ is the temporal response function. If a pulsed laser is employed in nonlinear refractive index measurements, the time averaged index change may be written as:

$$\langle \Delta n(t) \rangle = \frac{\int \Delta n(t) I(t) dt}{\int I(t) dt}, \quad (3)$$

where the integral is carried out over the pulse duration. Using Eq. (1) one can write the effective nonlinearity as:

$$n_{2,eff} = n_{2,el} + \frac{\int I(t) \int R(t-t') I(t') dt' dt}{\int I^2(t) dt}. \quad (4)$$

It is possible to calculate the pulse width dependence of $n_{2,eff}$ for both linear and circular polarizations using known parameters of the third-order response of a particular material (r_m , $n_{2,m}$ and respective response times) and Eq. (4). Except for CS_2 , the magnitude and response time of nonlinear effects of most solvents are in general seldom found in the literature, making it difficult to calculate $n_{2,eff}$ over a range of pulse widths. To circumvent this lack of data, we propose an empirical model explaining the pulse width dependence in any solvent which has contributions from the fast isotropic ($n_{2,fast}$) and the slow reorientational ($n_{2,slow}$)

nonlinearities. For simplicity, in this work we consider that *fast* and *slow* nonlinearities are respectively associated to *isotropic* (pure electronic + collision) and the *reorientational* (libration + diffusive) processes. This model assumes that:

$$n_{2,eff} = n_{2,fast} + n_{2,slow} \left(1 - \exp\left(\frac{-\tau}{\tau_0}\right) \right), \quad (5)$$

where τ is the pulse width and τ_0 is one characteristic response time of the solvent nonlinearity.

It is interesting to point out the relation between the nonlinear refractive index and the susceptibility components, A and B . For linear polarization, n_2 is given by [19]:

$$n_2 = \frac{3\chi_{1111}}{4n_0^2\epsilon_0 c} = \frac{3}{4n_0^2\epsilon_0 c} \left(\frac{A}{3} + \frac{B}{6} \right) = \frac{1}{4n_0^2\epsilon_0 c} \left(A + \frac{B}{2} \right), \quad (6)$$

where, ϵ_0 is the vacuum permittivity, c is the speed of light and n_0 is the linear refractive index. Depending if the nonlinearity has an isotropic or reorientational origin, $A = B$ or $B = 6A$, respectively [15]. Therefore, using a specific subscript to distinguish the origin of the nonlinearity, we have $A_{fast} = B_{fast}$, and $B_{slow} = 6A_{slow}$, and consequently for nonlinear refractive index [19]:

$$n_{2,fast} = \frac{3}{8} \frac{B_{fast}}{n_0^2\epsilon_0 c} = \frac{3}{8} \frac{A_{fast}}{n_0^2\epsilon_0 c}, \quad (7)$$

for an isotropic symmetry nonlinearity and:

$$n_{2,slow} = \frac{1}{6} \frac{B_{slow}}{n_0^2\epsilon_0 c} = \frac{A_{slow}}{n_0^2\epsilon_0 c}, \quad (8)$$

for a reorientational nonlinearity.

Similar to Eq. (5), it is possible to express other effective nonlinear susceptibilities, B_{eff} and A_{eff} , with the appropriate *fast* and *slow* terms and their correct conversion relations. For instance, in NER measurements we measure only B_{eff} and using the Eq. (5) and Eqs. (7) and (8), we have:

$$B_{eff} = B_{fast} + B_{slow} \left(1 - \exp\left(\frac{-\tau}{\tau_0}\right) \right). \quad (9)$$

For the other nonlinear susceptibility, A_{eff} , we have,

$$A_{eff} = A_{fast} + A_{slow} \left(1 - \exp\left(\frac{-\tau}{\tau_0}\right) \right) = B_{fast} + \frac{B_{slow}}{6} \left(1 - \exp\left(\frac{-\tau}{\tau_0}\right) \right). \quad (10)$$

As shown, it is possible to obtain any curve with this model, including the nonlinear susceptibility related to $n_{2,eff}$ for linear polarization, $A_{eff} + B_{eff}/2$, Eq. (6), as well as the curve for A_{eff} which can be obtained from $n_{2,eff}$ measurements using a circularly polarized beam [15]. Z-scan measurements can be used for $n_{2,eff}$ determination for linear and circular polarizations. With these measurements, we have an interesting ratio dependence $\Delta n(\text{linear})/\Delta n(\text{circular})$ which can be used to establish the contributions of isotropic or reorientational nonlinearities, if the ratio is closer to 1.5 or 4 [19], respectively. We can test the empirical model with CS₂ by calculating $n_{2,eff}$ using Eq. (4) and using the parameters found in the Ref [6].

3. Nonlinear ellipse rotation and Z-scan

Z-scan is a well-established technique for measuring refractive n_2 . It explores the Kerr-lens effect and can determine both the magnitude and sign of optical nonlinear refraction. Its success is due to the simplicity of the single beam approach, and most of the theory and experimental details are already described in the literature [17].

Another interesting effect related to the third-order nonlinear refraction in isotropic media is the nonlinear rotation of an elliptically polarized laser beam [20]. For an isotropic sample, there are only two independent elements represented by the coefficients A ($= 6\chi_{1122}$ or $= 3\chi_{1122} + 3\chi_{1212}$) and B ($= 6\chi_{1221}$) [15]. Their ratios are intrinsically dependent on the physical origin of the nonlinearity. For instance, $B/A = 6$ for an orientational nonlinearity, while $B/A = 1$ for a pure non-resonant electronic and $B/A = 0$ for electrostriction and thermal nonlinearity. As already mentioned, we developed a technique for measuring NER signals with high precision by means of a phase-sensitive method in thick samples using a short focus lens [14]. In this case, the sample can be probed more locally and also, it is possible to simultaneously measure more than one sample in a single run. For instance, in the case of the cuvette filled with solvent, it is possible to measure the signal of the solvent and concomitantly, the two silica walls which provide reference signals. This single beam measurement allows direct magnitude comparison and better signal-to-noise ratio since both samples are probed under the same laser conditions. Furthermore, due to the open-aperture configuration, this method is less sensitive to the beam transverse mode and the sample surface quality. The theoretical details for the NER measurement using a dual-phase locking for thin and thick sample can be found elsewhere [13,14]. Here we choose to work with thick sample because it provides a type of self-referenced method where in a single measurement we can determine the signal from an unknown and a reference samples. Basically, for thick sample the ellipse rotation angle as a function of sample position is [14]:

$$\langle \alpha(z) \rangle_{\text{lock-in}} = \frac{\omega \sin 2\phi B}{8n_0^2 \epsilon_0 c^2} (n_0 z_R) \frac{I_0}{\sqrt{2}} \left[\tan^{-1}(z_b / z_R) - \tan^{-1}(z_a / z_R) \right], \quad (11)$$

where $z_b = z + L/(2n_0)$ and $z_a = z - L/(2n_0)$, L is the sample thickness, n_0 is the linear index of refraction, z_R is the Rayleigh length, ϕ is the angle of the quarter-waveplate ($\lambda/4$) used to produce the elliptical polarized beam ($\phi = 22.5^\circ$ for better signal-to-noise ratio [13]) and ω is the frequency of the laser. Since NER measurements are performed with pulsed lasers, it is necessary to consider the time-averaged laser intensity, which for a temporal Gaussian pulse is $I = I_0/\sqrt{2}$ [17] and also, Gaussian beam spatial profile, $I(z = 0) = I/2$ [21], as already considered in Eq. (11). Here, B is B_{eff} since, depending of the pulse width, different nonlinear mechanisms contribute to the NER signal on the lock-in amplifier, $\langle \alpha \rangle_{\text{lock-in}}$.

A commercial Ti:sapphire multipass chirped-pulse-amplifier system (Dragon, K&M Labs) was used to generate 790 nm pulses with tunable duration, by using the internal grating pair of the pulse compressor. The bandwidth limited pulse of this laser is about 35 fs (FWHM). The experimental setup for NER and Z-scan are very similar, except for the fact that Z-scan uses the thin sample condition and the thick sample condition was employed for NER. In both cases, the sample is translated along the z -direction. We also added a $\lambda/4$ plate to control de beam ellipticity. Another difference between the two techniques is that the Z-scan works with a small aperture and NER in an open-aperture configuration that allows all light to be collected into the photodetector with a lens placed after the sample.

The cuvette (2 mm path-length) filled with solvent is scanned through the focus of the laser beam at $z = 0$, being z negative (positive) for the sample located at the pre-focal (post-focal) position. The laser is focused into the sample with a $f = 150$ mm, $z_R \approx 1.6$ mm ($f = 30$ mm, $z_R \approx 0.05$ mm) focal length lens for Z-scan (NER).

4. Experimental results

To test the proposed model, we characterized 7 common organic solvents, namely CS₂, toluene, chloroform, acetone, ethanol, methanol, and DMSO (dimethylsulfoxide), also including water. These solvents provide a broad selection of temporal responses and magnitude of the *isotropic* and the *reorientational* nonlinearities. We measured the NER signal and performed Z-scans as a function of the pulse width for all samples. We did not consider the influence of the chirp sign in our model. NERs provide *B* values and Z-scans the normalized transmittance, ΔT_{pv} (or $n_{2,eff}$). In particular, CS₂ was chosen for calibration due to its well-known nonlinear parameters which permits a full calculation of the expected nonlinearity as function of the pulse width [6].

4.1. Pulse width determination

For fixed pulse energy, the laser irradiance can be changed by changing the pulse width. A chirped pulse amplified Ti:sapphire femtosecond laser system is very convenient for the present measurements because it can deliver pulses with different durations. Its pulse compressor gives the freedom of controlling the pulse width in a good time interval. This is achieved with a pair of gratings (1200 g/mm) mounted in a linear translation stage that allows moving one of the gratings by about 15 mm from the optimum pulse compression position. In order to measure the shortest pulse width, we carried out FROG measurements [22] with a commercial system (GRENOUILLE ECO Model 8-50) that is specified to go up to 500 fs (FWHM).

The pulse duration was determined by using the NER measurement in silica that has a pure electronic nonlinearity and its NER signal is inversely proportional to the pulse width provided that the pulse energy is kept constant. Therefore, one can obtain the pulse duration by NER signal of the silica and, simultaneously, follow the evolution of the solvent nonlinearity by its own NER signal. With this approach, it is only necessary to know the shortest pulse width which was about 60 fs (FWHM), measured by the GRENOUILLE. Pulses down to about 35 fs (laser bandwidth) can be obtained by a careful laser and compressor alignment, but we didn't bother to do that because the main purpose of the work was to explore longer pulses. Although the NER signal in silica gives a robust time width calibration, we confirmed the results with FROG measurements up to the limit of 500 fs. After a series of measurements, it was possible to plot an average pulse width as a function of pulse compressor setting as shown in Fig. 1. A parabolic curve was used to fit the data.

$$\tau(ps) = \left(\frac{d}{10.5} \right)^2 + 0.06, \quad (12)$$

where τ is the pulse width in ps and d , in millimeters, is the reading of the grating pair micrometer from the optimum compression position. It is important to mention that the micrometer reading does not give the actual distance change of the grating pair since the gratings are assembled in an angle at the top of the delay stage. With Eq. (1) it is possible to obtain the expected pulse width for each grating micrometer position which is necessary for Z-scan measurements since it is not a self-calibrated technique as NER is.

Fig. 1. Pulse width as function of the grating pair micrometer reading obtained with the silica NER signal. The line is the parabolic fitting curve given in Eq. (12).

For each measurement with constant pulse energy, we see the reference signal as two shoulders (two silica walls) and the solvent at the center, as Fig. 2 shows. Due to the presence of the slow reorientational nonlinearity, the effective solvent nonlinearity grows with the pulse width as can be noticed in the normalized NER curves. The normalized NER signals are obtained by considering that the silica nonlinearity is a constant independently of the pulse width.

Fig. 2. (a) NER signals for acetone for three different pulse widths at the same pulse energy. (b) The NER signals normalized to a scale where the side shoulders (silica signal) are equals. The points are the experimental data and the lines are numerically calculated using the Eq. (11).

The fitting curves in Fig. 2 were obtained using Eq. (11) for each medium, considering the respective offset in terms of the z -position, its thickness, laser irradiance, n_0 and the respective nonlinearity magnitude for silica (reference) and solvent (to be determined).

4.2. Measurements in CS_2

Z-scan measurements, shown as solid points in Fig. 3, were carried out with both linear and circular polarizations in order to experimentally provide $A_{\text{eff}} + B_{\text{eff}}/2$ and A_{eff} and their respective ratio. We worked at relatively small laser irradiance, such that ΔT_{pv} was kept smaller than ~ 0.1 for any pulse width, as a way to avoid the presence of the nonlinear absorption ($I_0 < 10 \text{ GW/cm}^2$). The $n_{2,\text{eff}}$ curves for linear (solid line) and circular (dashed line) polarizations were numerically determined using Eq. (4) and the well-known optical parameters of CS_2 given in Table 1 [6]. In this table, $\tau_{r,m}$ and $\tau_{f,m}$ are the rise and fall times, respectively, for the m mechanism. The $n_{2,\text{eff}}$ curve for circular polarization can be calculated

by considering the symmetry properties *iso* (isotropic) and *re* (reorientational) of the response function, i. e. $\Delta n_{circ} = \Delta n^{iso}/1.5 = \Delta n^{re}/4$ [6].

Table 1. Values of the third-order response of CS₂ from [6]. The *B* values were determined from Eqs. (7) and (8)

Mechanism	$n_{2,m}$ ($10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$)	$\tau_{r,m}$ (fs)	$\tau_{f,m}$ (fs)	<i>B</i> ($10^{-21} \text{ m}^2/\text{V}^2$)	Symmetry
Electronic	1.5	<i>Inst.</i>	<i>Inst.</i>	2.79	<i>iso</i>
Collision	1.0	150	140	1.86	<i>iso</i>
Libration	7.6		450	31.4	<i>re</i>
Diffusive	18	150	1610	75.3	<i>re</i>

Using $n_{2,eff}$ for linear and circular polarizations, we can obtain the theoretical curves $A_{eff} + B_{eff}/2$ and A_{eff} , respectively. From them, it is possible to indirectly calculate the curve for B_{eff} , as also depicted in Fig. 4(a). The experimental errors were estimated from fluctuations in several independent measurements.

Fig. 3. Effective refractive nonlinearity for linear and circular polarization determined by the Z-scan technique in CS₂. The lines are the numerically calculated by Eq. (4) using the data of Table 1.

For short pulses $n_{2,eff}(\text{linear})/n_{2,eff}(\text{circular}) \approx 1.5$ and for long pulses $n_{2,eff}(\text{linear})/n_{2,eff}(\text{circular}) = \Delta T_{pv}(\text{linear})/\Delta T_{pv}(\text{circular}) \approx 3.5$. The ratio for long pulse is not 4 due to the significant contribution of the isotropic nonlinearity. It is interesting to point out that the curves $A_{eff} + B_{eff}/2$ and B_{eff} , shown in Fig. 4(a) cross at a particular pulse width (about 100 fs). At this point, the ratio of ΔT_{pv} for linear and circular polarization is exactly 2, as seen in Fig. 4(b).

Fig. 4. (a) Nonlinear susceptibilities determined from nonlinear refraction of CS₂. The experimental Z-scan points of $A_{eff} + B_{eff}/2$ and A_{eff} were obtained with linear and circular polarizations, respectively. The experimental B_{eff} points were determined indirectly from $A_{eff} + B_{eff}/2$ and A_{eff} points. The theoretical lines were calculated with Eq. (4). (b) Ratio between $\Delta T_{pv}(\text{linear})/\Delta T_{pv}(\text{circular})$ obtained with Z-scan measurements. The theoretical ratio (line) was obtained with Eq. (4).

A similar study using NER measurements instead of Z-scan was also performed in CS₂. In this case, we experimentally measured effective B values and, using our empirical model, Eq. (9), we obtained the respective B_{fast} , B_{slow} and τ_0 , where B_{fast} turns out to be the sum of *isotropic* contributions (electronic + collision) and B_{slow} is the sum of *reorientational* (libration + diffusive) contributions (Table 1). A good adjust to the experimental data could be obtained using $B_{fast} = 4.5 \times 10^{-21} \text{ m}^2/\text{V}^2$, $B_{slow} = 110 \times 10^{-21} \text{ m}^2/\text{V}^2$ and $\tau_0 = 1.3$ ps. The response times obtained with our model probably correspond to weighted values which have mainly contributions from the diffusive and the libration mechanisms. Considering this hypothesis for CS₂, we expect an weighted response time of about 1.3 ps using the data of the Table 1 $((7.6 \cdot 0.45 + 18 \cdot 1.61)/(7.6 + 18))$. Similarly, we can also trace the curve for A_{eff} and $A_{eff} + B_{eff}/2$ using the correct conversion between B and A , Eq. (7) and (8), for the respective symmetry *iso* and *re* processes. For NER measurements, we have used tightly focused beam, and in this way, higher laser irradiances ($I_0 < 60 \text{ GW/cm}^2$) are produced in comparison to those used for Z-scan measurements (thin samples).

As seen in the Figs. 4 and 5, Z-scan and NER measurements show good agreement. Basically, even with the simplicity of our model and the presence of only one characteristic response time, there are good agreement between the experimental data and the theoretical curves, as seen in Fig. 5. There are some mismatching in certain pulse width regions, but not so severe to fade the potential of our model. It is interesting to stress that with our empirical model it is possible to predict other nonlinear susceptibilities curves just measuring one of nonlinear susceptibility (A_{eff} or B_{eff}) curve, which in our case was B_{eff} . Also, the experimental errors ($\sim 10\text{-}15\%$) in B_{eff} , not plotted in the Fig. 5, were estimated from fluctuations among several independent measurements.

Fig. 5. Experimental points of B_{eff} for CS₂ obtained with NER measurements. The nonlinear susceptibility curves were determined with Eq. (4) (dashed lines) and with our empirical model (solid lines). We did not use error bars in the experimental points just to help to see the lines.

4.3. Measurement in other solvents

Since our empirical model works adequately for CS₂, we extended our study to other solvents using NER and Z-scan measurements. We performed NER measurements to obtain B_{eff} and indirectly obtained A_{eff} and $A_{eff} + B_{eff}/2$ curves as function of pulse width, as Figs. 6 and 8 show. We did not use error bars in Fig. 6 to facilitate the view of each solvent. In general, the error in the measurement was estimated to be about 10%-15%, due to statistical fluctuation in the experimental values measured. Here we worked with no noticeable two-photon absorption.

Fig. 6. Experimental B_{eff} values of the 8 solvents obtained with NER measurements (points). The lines are theoretical curves given by Eq. (9).

It is possible to calculate, with our model, the expected nonlinear refraction for all solvents using Eq. (5) and the correspondent $n_{2,fast}$ and $n_{2,slow}$ calculated from B by the correspondent conversion Eqs. (7) and (8) (Table 2) as shown in Fig. 7. Using B_{eff} curves obtained with our model, it is possible to plot the curves for A_{eff} using Eq. (10) and also $A_{eff} + B_{eff}/2$, as shown in Fig. 8. These two curves are important to determine the ratio between $(A_{eff} + B_{eff}/2)/A_{eff}$, as we will see later.

Fig. 7. Effective n_2 values obtained with our model, Eq. (5) using the data of Table 2, for the solvents of Fig. 6. The points in the graph are just to help to distinguish the solvents, they are not experimental measurements.

An interesting characteristic seen in the curves of Fig. 8 is that the curve $A_{eff} + B_{eff}/2$ sometimes crosses (sometimes not) the curve B_{eff} at a given pulse width. It happens for CS_2 (~100 fs), toluene (~400 fs), chloroform (~1 ps) and acetone (~350 fs). At these pulse widths, the ratio between ΔT_{pv} obtained with Z-scan for linear and circular polarization is exactly 2. In other words, the ΔT_{pv} for circular polarization is half of that for linear polarization. For the other 4 solvents, we could not see these crossing points and consequently $A_{eff} + B_{eff}/2$ curves will be always above the B_{eff} curves.

Fig. 8. Experimental B_{eff} values of all 8 solvents obtained with NER measurements (points). By fitting the experimental B_{eff} data with Eq. (9) (black solid lines) other nonlinear susceptibilities can be obtained, A_{eff} (blue dash lines) and $A_{eff} + B_{eff}/2$ (red dashed lines).

To summarize, Table 2 shows all nonlinear parameters obtained by our model. Except for CS_2 , which *fast (isotropic)* and *slow (reorientational)* nonlinearities match pretty well those found in the literature [6], other solvents have few experimental data available, particularly for long pulses, which make the comparison difficult. But, if we consider that the nonlinearity depends on the pulse duration and that there is a relatively broad dispersion of the values found in the literature, our data are in good agreement to those expected. It is important to point out that with our model the expected nonlinearity for a long pulse corresponds to the sum of the *fast* and *slow* values. For example, the expected value for long pulses in CS_2 is $281\text{--}310 \times 10^{-20} \text{m}^2/\text{V}^2$ [6,11]. Pulses with more than 10 ps can be considered long for CS_2 . For comparison, we list in Table 2 some of the data found in the literature obtained with 16 ps [11] and 35 ps [23] laser pulse at 1064 nm and 532 nm, respectively, and for 110 fs at 800 nm [24].

Table 2. Fitting parameters of third-order response of all solvents. Some data from literature, Ref [24]. ^a [11], ^b [23], ^c and [6]^d. Here, B is in $10^{-21} \text{m}^2/\text{V}^2$ and n_2 is in $10^{-20} \text{m}^2/\text{V}^2$ and τ_0 is in ps

Solvent	n_0	B_{fast}	$n_{2,fast}$	B_{slow}	$n_{2,slow}$	$n_{2,total}$	$n_{2,total}$	τ_0
CS_2	1.63	4.5	23.9 {25 ^d }	110	260	284	310 ^b , 281 ^d	1.3
Toluene	1.49	1.8	11.5 {14.0 ^a }	16	45.2	57	93 ^b , 108 ^c	2.5
DMSO	1.47	1.4	9.15	1.8	5.23	14	28 ^b	3.0
Chloroform	1.44	0.8	5.45 {9.37 ^a }	3.0	9.1	15	38 ^b , 33 ^c	1.4
Acetone	1.35	0.73	5.66 {9.34 ^a }	2.8	9.6	15	23 ^b , 22 ^c	0.8
Methanol	1.32	0.57	4.62	0.4	1.44	6.1	18 ^b	1.5
Ethanol	1.36	0.58	4.43 {10.9 ^a }	0.3	1.02	5.5	18 ^b	1.5
Water	1.33	0.42	3.35	0.3	1.06	4.4	14 ^b	4.0

We did not specify the error values in the data of Table 2 just to save space in the columns. To be conservative, errors in the values are estimated to be about 20% based on

uncertainties in the irradiance and pulse width determinations, added to statistical fluctuation in the experimental values measured.

Comparing to results found in the literature, in [24], for example, Krishna *et al.* performed Z-scan measurement with 110 fs pulse duration at 800 nm. As our model predicts, the solvent carries contributions of isotropic and others slow reorientational nonlinearities at this pulse width, and so, it is not totally correct to attribute the n_2 values measured in [24] as pure electronic nonlinearity. The value of n_2 at 110 fs should be slightly greater than that obtained with our model. For longer pulses, our data are in general slightly smaller than those found in the literature [11,22]. Considering the typical uncertainty on the nonlinear refraction determination among different techniques, laser types, wavelength, etc., these discrepancies are acceptable. In fact, Krishna *et al.* [24] also presented measurements with long pulses (30 ps at 532 nm), and the values found also show significant discrepancies (higher values) with our data and with others from literature [11,23]. In [24], the measurements were carried out in the presence of nonlinear absorption, at 532 nm, where dispersion helps to explain the upper values.

The final test of our model is the ratio of $n_{2,eff}$ for linear and circular polarizations, that can be easily obtained with Z-scan measurements. In order to test the self-consistency of our model, we calculate the ratio $(A_{eff} + B_{eff}/2)/A_{eff}$ which is exactly, $n_{2,eff}^{lin}/n_{2,eff}^{circ}$. Figure 9 shows that the experimental ratios obtained with the Z-scan technique are very similar to those determined with our model, indicating that both the curves of A_{eff} and $A_{eff} + B_{eff}/2$ are correct. We also can organize these 8 solvents in two groups, one where the ratio is larger than 2 and another that is not. In the first group, we have CS₂, toluene, chloroform and acetone, and in the second group, ethanol, methanol, DMSO and water. Basically, when these two curves do not cross each other, it means that the contribution of the reorientational nonlinearity is lower in comparison to the fast isotropic nonlinearity.

Fig. 9. The ratio $n_{2,eff}^{lin}/n_{2,eff}^{circ}$ for all solvents obtained with the Z-scan technique. The lines are the theoretical fittings based on our model, $n_{2,eff}^{lin}/n_{2,eff}^{circ} = (A_{eff} + B_{eff}/2)/A_{eff}$.

For Z-scan and NER measurements we worked at lower laser irradiance as possible, typical value of $I_0 < 50 \text{ GW/cm}^2$ and $I_0 < 250 \text{ GW/cm}^2$, respectively, for any pulse width. No significant nonlinear absorptions were observed with these irradiances.

5. Conclusions

In summary, we have measured the NER signal of 8 different solvents as a function of pulse duration. We found that all solvents present reorientational (slow) nonlinearities in addition to the isotropic (fast) one. We proposed an empirical model which was able to explain the pulse

width dependence and also to discriminate isotropic and reorientational nonlinearities. In addition, it was possible to find characteristic response times of the solvents. CS_2 was the solvent used as reference to test the proposed model. Using the tensor nature of the third-order nonlinearity in isotropic samples, it was possible to predict several interesting consequences of the nonlinearity. These results are important from the material's characterization point of view since the literature lacks nonlinearity data related to the pulse width dependence.

Funding

This research was supported by Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP, Grant: 2013/23999-3) and Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, Grant: 475428/2013-7).