UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

JORGE AUGUSTO COURA GOMES

Microscopia óptica não linear por rotação da polarização elíptica: estudo do gorilla glass,
seleneto de zinco e sulfeto de zinco

São Carlos
2020

JORGE AUGUSTO COURA GOMES

Microscopia óptica não linear por rotação da polarização elíptica: estudo do gorilla glass,
seleneto de zinco e sulfeto de zinco

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 Doutor em Ciências.

Área de concentração: Física Aplicada
Opção: Física Biomolecular
Orientador: Prof. Dr. Lino Misoguti

Versão corrigida
(versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos
2020

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.

Gomes, Jorge Augusto Coura

Microscopia óptica não linear por rotação da polarização elíptica: estudo do gorilla glass, seleneto de zinco e sulfeto de zinco / Jorge Augusto Coura Gomes; orientador Lino Misoguti - versão corrigida -- São Carlos, 2020.
94 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada Biomolecular) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2020.

1. Índice de refração não linear. 2. Rotação não linear da polarização elíptica. 3. Microscopia. I. Misoguti, Lino, orient. II. Título.

À minha família, em especial,
a minha avó Maria Costa Coura – Cristina (in memoriam)
e Maria Josefa da Conceição – Dudu (in memoriam)
por terem me ensinado o que é o verdadeiro sentido do AMOR.

AGRADECIMENTOS

A Deus que me proporcionou ser o que sou diante de todas as dificuldades e resignação para nunca desistir diante dos obstáculos.

Ao Prof. Dr. Lino Misoguti pela atenção e apoio durante o processo de definição e orientação, pelo grande incentivo, compreensão e por toda confiança em meu trabalho, bem como pela oportunidade de realizar o doutorado contribuindo para o meu crescimento pessoal e profissional.

Meu agradecimento especial e intenso é dedicado a minha esposa, Rafaela Moura Rocha Santos, o tempo todo ao meu lado, de modo incondicional. Nos momentos mais complicados e de distância física, sempre me fez confiar que chegaria ao final desta difícil, porém recompensadora, etapa da minha vida. Este período nos mostrou a verdade sobre nosso relacionamento e do nosso amor. Nosso sonho se tornou realidade, somos uma família e nosso amor se tornou vivo com a presença da nossa bebê, a Sofia Cristina. Sou agradecido por cada gesto de carinho, cada sorriso, e estou a cada dia mais ansioso por estar ao seu lado e da nossa criança, o resto de nossas vidas. Obrigado Rafaela Moura, meu AMOR.

A minha mãe Glória Cele Coura Gomes, heroína que me deu apoio, incentivo nas horas difíceis, de desânimo e cansaço. Meu pai Valdez Juval Rocha Gomes, que apesar de todas as dificuldades me fortaleceu e que para mim foi muito importante. Aos meus irmãos Danilo José Coura Gomes, Valdez Juval Rocha Gomes Filho e ao meu querido sobrinho Danilo Manoel que sempre torceram pelo meu crescimento profissional e que sempre fizeram entender que o futuro é feito a partir da constante dedicação no presente. Meu muito obrigado a Maria Socorro Coura (tia Coca), tia Tânia Coura, Guiomar Coura (in memoriam) e Antônio Carlos Coura (tio “Toim”) por fazerem parte de minha formação.

Dedico este trabalho à Dona Rejane Lúcia Rodrigues Veloso de Sousa (in memoriam), mulher guerreira, trabalhadora, e amorosa que me ensinou a sorrir em momentos difíceis, me acolheu como um filho, além de ter fé nos períodos delicados e de dor. Sei que, apesar de não estar presente fisicamente, ilumina os meus passos e de nossa família e orienta as minhas decisões e,

espero, um dia, poder sentir, novamente, seu abraço e suas palavras aconselhadoras, de esperança, amor e de dias melhores.

Ao Jafre, Samuel Veloso (chegado) e Syenna Veloso pela amizade.

Outro apoio importante e indispensável foi dos meus colegas de grupo Emerson Cristiano Barbano e Tiago Gualberto Bezerra de Souza, por todo conhecimento compartilhado. Outro amigo, mas não menos importante, Adriano Moraes Amarante (Adrianão) pelas brincadeiras e pela sabedoria dividida. Aos meus amigos da Química (UNESP) de Araraquara, Massao Ionachiro, André Carneiro, Flávio Caires (Boi), Francisco Campos (Chicão), José Augusto (Zezão), Tiago André Colman (Tiagão), Wilham, Bruno e Richard.

Ao Instituto de Física de São Carlos, pela oportunidade de realização do curso de doutorado, e em especial a todos do grupo Fotônica.

Agradeço a todos os professores por me proporcionarem o conhecimento no processo da formação profissional, não somente por terem me ensinado, mas por terem me feito aprender. A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

A CNPq (Conselho Nacional de Pesquisa), pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio durante o curso de doutorado, contribuindo para a finalização de uma importante etapa da minha vida, à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP). O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) código de financiamento 001

Ao Instituto Federal do Piauí (IFPI) por todo o apoio.

“Existem duas coisas infinitas: o Universo e a tolice dos homens, mas não estou certo sobre o Universo.”

Albert Einstein

Resumo

GOMES, J. A. C. **Microscopia óptica não linear por rotação da polarização elíptica**: estudo do gorilla glass, seleneto de zinco e sulfeto de zinco. 2020. 94 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.

A obtenção de imagens por microscopia óptica tem grande importância e tem permitido grandes avanços em diferentes áreas como biologia, engenharia de materiais, medicina, etc. Trata-se de uma área bastante dinâmica devido aos avanços tecnológicos, busca de novos sinais de contrastes, obtenção de melhores resoluções e obtenção de imagens tridimensionais, por exemplo. No caso de obtenção de imagens tridimensionais, efeitos ópticos não lineares como a geração de segundo e terceiro harmônico, absorção de dois fótons, fluorescência induzida por absorção de dois fótons, entre outros, já são utilizados com sucesso em equipamentos comerciais. Neste trabalho aperfeiçoamos a medida de um efeito não linear refrativo de terceira ordem, a rotação não linear da polarização elíptica (RNLPE) na condição de forte focalização, na qual, é possível obter o valor local da refração não linear de um meio. Foi implementado um microscópio simples de varredura usando duas objetivas de microscópio, normais e de longa distância de trabalho, montadas na configuração confocal, e um sistema de translação *xyz* controlado por um computador para movimentação da amostra. Como fonte de luz, utilizamos pulsos com 150 fs de duração a 1 kHz de taxa de repetição e comprimento de onda centrado em 775 nm produzido por um laser de Ti:safira amplificado. Utilizamos três amostras interessantes que apresentassem variação da refração não linear: uma lâmina de vidro “quimicamente” temperado, o “*gorilla glass*” (GG), e duas janelas de semicondutores policristalinos, o seleneto de zinco (ZnSe) e o sulfeto de zinco (ZnS). O GG, desenvolvido pela Corning, é um vidro alcali-aluminosilicato muito fino, leve e, especialmente, resistente a danos e riscos. Esta resistência se deve a um tratamento químico no vidro que consiste na troca de íons de sódio por potássio na superfície do vidro. Foi possível observar que com essa troca iônica, o índice de refração não linear (n_2) do vidro em função da profundidade z , mudou. Por outro lado, para o ZnSe e ZnS, dois meios homogêneos em termos da refração linear, observamos, pela primeira vez, uma distribuição inhomogênea forte da refração não linear devido à natureza policristalina do meio. Neste caso, foi possível observar que cada grão dentro da matriz policristalina apresenta valor da refração não linear diferente relacionado com a orientação cristalográfica randômica. Ademais, também foi realizada uma microscopia não linear com a RNLPE em amostras biológicas (células de cebola). Dentre as vantagens dessa nova técnica experimental podemos destacar: feixe e comprimento de onda único, alta sensibilidade, baixo ruído,

determinação da refração não linearidade absoluta n_2 local da amostra, não adição de cromóforos fluorescente exógenos, entre outras.

Palavras-chave: Índice de refração não linear. Rotação não linear da polarização elíptica. Microscopia.

ABSTRACT

GOMES, J. A. C. **Nonlinear optical microscopy by rotation of the elliptical polarization:** study of gorilla glass, zinc selenide and zinc sulfide. 2020. 94 p. Thesis (Doctorate in Sciences) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.

The obtention of optical microscopy images has great importance and has allowed great advances in different areas such as biology, materials engineering, medicine, etc. It is a very dynamic area due to technological advances, search for new signs of contrasts, obtaining better resolutions and obtaining three-dimensional images, for example. In the case of the three-dimensional images obtention, nonlinear optical effects such as the second- and third-harmonic generation, two-photon absorption, fluorescence induced by two-photon absorption, among others, are already successfully used in commercial equipment. In this work, we have improved the measurement of a third-order refractive nonlinear effect, the nonlinear ellipse rotation (NER) in tight focusing condition, in which, it is possible to obtain the local nonlinear refraction value of a medium. A simple scanning microscope was assembled using two, normal and long working distance, microscope objectives mounted in the confocal configuration, and a computer controlled xyz translations stages system for the sample movement. As a light source, we have use pulses with 150 fs at 1 kHz repetition rate and wavelength centered at 775 nm produced by a Ti:sapphire laser amplifier. We used three interesting samples that presented position dependence nonlinear refraction: a “chemically” tempered glass slab, the “gorilla glass” (GG), and two polycrystalline semiconductors windows, the zinc selenide (ZnSe) and zinc sulfide (ZnS). The GG, developed by Corning, is a thin, light and, especially, resistant to damage and scratches alkali-aluminosilicate glass. This resistance is due to a chemical treatment of the glass that consists on sodium exchange by potassium ions on the glass surface. It was possible to observe that with this ion exchange, the refractive nonlinear index (n_2) of the glass as a function the depth z changed. On the other hand, for ZnSe and ZnS, two homogeneous media in term of linear refraction, we have observed, for the first time, strong inhomogeneous distribution of nonlinear refraction due to the polycrystalline nature of the medium. In this case, it was possible to observe that each grain inside the polycrystalline matrix present different nonlinear refraction value related to the random crystallographic orientation. In addition, a nonlinear microscopy with NER was also performed on a biological sample (onion cells). Among the advantages of this new experimental technique we can highlight: single wavelength and beam, high sensibility, low noise, determination of absolute sample's local nonlinear refraction n_2 , no exogenous fluorescent chromophore addition, among others.

Keywords: Nonlinear refractive index. Nonlinear elliptical polarization rotation. Microscopy.

Lista de Figuras

- Figura 1** - (a) Representação de absorção única e dois fótons. (b) Óptica confocal tradicional. (c) A excitação multifotônica é naturalmente confocal, e a região analisada é restrita ao foco do feixe, fortemente localizada devido ao processo ser não linear.....22
- Figura 2** - Princípio de funcionamento da geometria confocal. A1 e A2 são as aberturas conjugadas com a objetiva L1 e a lente L2. O ponto do objeto fora do plano focal do sistema não é detectado. 26
- Figura 3** - Diagrama esquemático de FIA2F. S_0 e S_1 indicam o estado fundamental e o primeiro estado excitado respectivamente.....27
- Figura 4** - (a) Diagrama de GSH; (b) diagrama de níveis de energia de GSH.....28
- Figura 5** - Diagrama de níveis de energia de GTH.....29
- Figura 6** - Figura representando um feixe de luz com polarização elíptica rotacionada de um ângulo θ após sua propagação em um material. Esse fenômeno, RNLPE, ocorre quando um feixe de luz com intensidade suficientemente alta atinge uma amostra, e devido ao n_2 que constitui o material, rotaciona em θ o feixe em relação ao eixo maior. 32
- Figura 7** - Para um mesmo feixe gaussiano, dependendo da espessura da amostra, esta se comporta como amostra fina ou amostra grossa. 49
- Figura 8** - Diagrama esquemático mostrando a rotação da polarização elíptica do feixe causada pela amostra não linear quando a mesma passa pela região focal. 50
- Figura 9** - Gráfico da equação RNLPE para amostras de sílica de diferentes espessuras, indo do regime de amostra fina ao de amostra grossa, em função da posição z 51
- Figura 10** - Uma representação esquemática de "enchimento" dos íons de potássio em um vidro de silicato de sódio. Antes da troca iônica, não há estresse residual no vidro. Após a troca de íons com a presença dos íons K^+ , as tensões de compressão residuais foram desenvolvidas. Nessa situação houve a substituição de íons potássio Na^+ por íons sódio K^+ no vidro, o potássio por ter maior raio atômico cria uma alta pressão de compressão nesta área tornando o vidro mais resistente. Uma vez que a troca iônica ocorre apenas para uma pequena profundidade da superfície, a tensão se traduz em um aumento acentuado na compressão da superfície do vidro e uma baixa tensão

situada mais ao centro. (74, 82) As setas, em destaque vermelho, são para representar o estado de compressão que os íons K^+ estão exercendo na superfície, o que provoca o fortalecimento nesta região.....	55
Figura 11 - Foto de substratos típicos de ZnSe (a) e ZnS (cleartran ®) (b). São amostras de excelente qualidade óptica, isotrópicas e transparentes no intervalo de 450 (350) nm até 21,5 (14) μ m para o ZnSe (ZnS).....	57
Figura 12 – Sistema mecânico desenvolvido pelo grupo de Fotônica. (1) Referência de “trigger”; (2) Eletrônica de controle de velocidade de rotação e “trigger”; (3) abertura passante para polarizador linear; (4) motor DC; (5) correia de acoplamento. A referência de “trigger” serve para que tenhamos uma referência para a medida do ângulo de rotação.	59
Figura 13 – a) Representa o sinal de referência sem o efeito não linear. b) Após o feixe atravessar a mostra, haverá uma mudança de fase em relação ao sinal de referência, essa mudança de fase está associada a não linearidade do meio, fazendo que a polarização rotacione em θ . A partir dos sinais modulados pelo polarizador, o lock-in faz a medida de θ	60
Figura 14 – Típico sinal observado num osciloscópio mostrando os pulsos modulados pela rotação do analisador de um feixe com polarização elíptica. O lock-in só detecta o sinal modulado de baixa frequência.	60
Figura 15 – (a) Modulação feita pelo polarizador do mesmo feixe sem e com efeito não linear. (b) ângulo rotacionado em θ	62
Figura 16 – Diagrama esquemático do sistema experimental que é semelhante à montagem da técnica de varredura-z tradicional. Neste caso, a rotação da polarização elíptica do feixe é determinada pelo uso do <i>lock-in</i> e de um polarizador girante. A objetiva tem por função focalizar o feixe na amostra, e depois do feixe passar por um polarizador (onde é modulado o sinal de referência e o feixe com efeito não linear para a medir o ângulo da RNLPE), atravessa as lentes 1 e 2 que coleta-o para o fotodetector.	63
Figura 17 – Configuração experimental para microscopia por RNLPE. Aparato semelhante ao da figura 16, com a adição de um sistema de eixos xyz e um microscópios óptico, composto por uma lente ocular e uma webcam, de tal forma que fosse possível acompanhar em tempo real a varredura de um determinado plano para obtenção da imagem.	62

Figura 18 - Varredura de uma lâmina de microscópio na direção z , como medida de calibração para determinação dos parâmetros do feixe de laser. A curva em vermelho representa o ajuste teórico da RNLPE descrita pela equação 66, sendo assim possível determinar as características do feixe de laser. O platô formado aponta que a espessura da amostra atingiu um regime de saturação da RNLPE.....	68
Figura 19 – O sinal experimental do efeito da RNLPE no GG (Corning) ao longo da direção z é representado pelos círculos abertos vermelhos. A curva teórica da RNLPE, representada pela linha vermelha sólida, foi obtida considerando um modelo simplificado do perfil exponencial de n_2 (curva azul tracejada). A curva da RNLPE tracejada vermelha, corresponde à obtida considerando n_2 constante ao longo de toda a matriz do GG.....	69
Figura 20 – Microscopia por RNLPE em uma amostra de ZnSe. Devido a estrutura que forma este tipo de material (micro cristais de forma randômica e assimétrica) é possível observar algumas regiões de índice de refração não linear distintas. A escala ao lado da figura está em graus e tem correspondência com a magnitude da não linearidade refrativa da região, ou seja, está relacionado como varia o n_2 da figura. Nesta imagem foi utilizado 100 passos em x e 100 passos em y (cada passo equivale a 2,5 μm), formando um plano xy de 250 μm x 250 μm	72
Figura 21 – (a) mesma imagem da figura 20 destacando uma linha caracterizada. (b) gráfico do índice de refração não linear do ZnSe da posição $x \sim 38 \mu\text{m}$ em função da direção $+y$	73
Figura 22 – (a) microscopia em amostra de ZnSe utilizando a técnica de RNLPE. (b) outra região da amostra de ZnSe utilizando a mesma técnica de microscopia.....	74
Figura 23 - (a) microscopia por RNLPE em uma amostra e ZnS destacando uma linha caracterizada. Nesta imagem foi utilizado 100 passos em x e 100 passos em y (cada passo equivale a 2,5 μm), formando um plano xy de 250 μm x 250 μm (b) gráfico do índice de refração não linear do ZnS da posição $x \sim 135 \mu\text{m}$ em função da direção $+y$	75
Figura 24 – Algumas medidas simples da RNLPE em uma amostra de GaAs em função de z , as curvas sólidas representam o ajuste teórico da RNLPE. Cada medida foi realizada em uma orientação diferente do cristal de GaAs em	

relação ao eixo da polarização elíptica do feixe laser que foi mantido fixo. É possível observar a variação de amplitude de cada gráfico, que consequentemente muda o sinal da RNLPE em cada ângulo de orientação do cristal do GaAs e que por sua vez varia o n_2 efetivo da amostra, comprovando que a orientação cristalográfica que compõe o GaAs influencia na medida da RNLPE.....	76
Figura 25 – Gráfico mostrando a periodicidade do ângulo de rotação da RNLPE em função da mudança do ângulo físico entre o cristal de GaAs e o feixe gaussiano. O ajuste da curva dos dados experimentais com os teóricos mostra que os dados obedecem uma função cosseno quadrática.	77
Figura 26 – (a) amostra de ZnSe em sua forma comercial visualizada através de um microscópio óptico. O risco em destaque é uma fratura da própria amostra. (b) Estrutura revelada do ZnSe após sofrer um ataque químico na solução de Murakami.	78
Figura 27 – Vista da superfície do ZnS por um microscópio óptica após sofrer um ataque químico na solução de Murakami.	78
Figura 28 - Foto do sistema experimental na qual podem ser vistas as duas objetivas de longa distância de trabalho, três estágios de translação de precisão para movimentação da amostra nos eixos x , y e z . Observe o amplo espaço entre as duas objetivas (~ 4 cm).	79
Figura 29 - Medidas de RNLPE realizada ao longo de toda a espessura (eixo- z) de amostras de ZnSe (3 mm), ZnS (2 mm) e SF6 (1,2 mm) nas mesmas condições experimentais como feixe de laser em comprimentos de onda de 1400 nm. O valor de z_R obtido pelo ajuste da curva de RNLPE (Equação 66) foi de aproximadamente 10 μm , consequentemente, $w_0 \sim 2,1 \mu\text{m}$, compatíveis com o esperado para uma objetiva de 20X.	80
Figura 30 – Imagem de microscopia utilizando o efeito da RNLPE em uma amostra de células de cebola. É possível observar as paredes celulares que compõem as estruturas das células. A "perda de foco" ao longo da imagem é, provavelmente, devido à inclinação da amostra em relação ao plano de varredura.	81
Figura 31 – (a) e (b) microscopia de diferentes regiões de células de cebola, em que é possível observar as paredes celulares que compõem as estruturas.....	8282

SUMÁRIO

1 Introdução	21
2 Microscopia Óptica	25
2.1 Considerações iniciais	25
2.2 Microscopia por FIA2F	26
2.3 Microscopia por GSH.....	27
2.4 Microscopia por GTH.....	28
3 Óptica Não Linear - Considerações teóricas do efeito da RNLPE.....	31
3.1 Introdução	31
3.2 Efeito Kerr Óptico	33
3.3 Polarização Não Linear	34
3.4 Tensor susceptibilidade de terceira ordem ($\chi^{(3)}$).....	36
3.5 Determinação do ângulo da RNPLE	40
3.5.1 Coeficientes <i>A</i> e <i>B</i> e sua relação com a não linearidade refrativa do meio	44
3.5.2 Equação do ângulo de RNLPE	45
3.5.3 Amostras finas e grossas.....	48
4 Materiais utilizados em microscopia por RNLPE: GG, ZnSe e ZnS.....	53
4.1 O vidro GG	53
4.1.1 A importância da determinação do <i>n</i>₂ do GG	53
4.1.2 Produção do GG	54
4.2 ZnSe e ZnS, características e propriedades	56
5 Microscopia por RNLPE – Montagem experimental e metodologia	59
5.1 Arranjo Experimental	59
5.2 Metodologia.....	59
6 Resultados	67
6.1 Calibração do feixe de laser.....	67
6.2 Caracterização do GG por RNLPE.....	69

6.3 Imagens por RNLPE	71
6.3.1 Microscopia em cristais de ZnSe e ZnS	71
6.3.2 Imagens de microscopia por RNLPE em células de cebola.....	81
7 Conclusões e perspectivas.....	83
REFERÊNCIAS	85
Apêndice A: Redução da equação de amostras grossas para a equação de amostras finas	933

1 Introdução

A obtenção de imagens com o uso de um microscópio tem suas grandes aplicações em várias áreas, como na biologia, física, química, medicina, etc. A maior importância deste equipamento para a ciência, é o fato de que com ele os cientistas conseguem estudar estruturas minúsculas, tornando possível tantas descobertas e inovações tecnológicas.

O microscópio é um sistema óptico para obter imagens ampliadas de objetos de dimensões pequenas. A necessidade de visualizar o mundo oculto a visão humana, fez com que a microscopia baseada nos fenômenos ópticos tradicionais da refração, absorção e reflexão, se desenvolvessem. Numa trajetória de pesquisa e inovação que continua nos dias atuais, se buscou também visualizações tridimensionais (3D) e, neste caso, podemos destacar a configuração óptica confocal que mostra ser possível construir a resposta da fluorescência de um objeto em sua forma 3D. (1) Além disso, para melhores resoluções, efeitos ópticos não lineares também passaram a ser explorados como novos contrastes, ampliando o leque de aplicações, (2-3) tanto para imagens bidimensionais (2D) quanto 3D.

A microscopia confocal tradicional teve um passo significativo na aquisição de imagens em 3D, devido à sua possibilidade de resolução lateral (capacidade de definir bordas de uma imagem) e profundidade, porém uma expressiva melhora na resolução das imagens obtidas por um microscópio confocal linear, pode ser obtida com o uso de processos ópticos não lineares. (2,4-5) A microscopia multifotônica surgiu como um desenvolvimento progressivo da microscopia confocal, em busca de solucionar situações adversas, tais como: fototoxicidade, profundidade de imagem limitada, reflexo fora de foco, fotobranqueamento e dificuldades na implementação de lasers baseados em comprimentos de ondas da região do ultravioleta. (6) Os microscópios confocais tradicionais usam, principalmente, o fenômeno óptico linear baseado na fluorescência induzida por absorção de um fóton conforme figura 1, (7) enquanto que na microscopia multifotônica é empregado fenômenos ópticos não lineares, como absorção de dois fótons, geração de harmônicos relacionados à susceptibilidade não linear de segunda e terceira ordem, entre outros.

Pulsos de lasers ultracurtos de femtossegundos (fs) são utilizados em microscopia não linear, devidos às suas especificidades (intensidade, espectro e duração), em que mesmo com baixa energia, são capazes de induzir facilmente efeitos ópticos não lineares. (8-9) Além disso, os fótons no infravermelho penetram mais profundamente (até 500 μm) na amostra e, portanto, fornecem uma grande utilidade para imagens de tecidos profundos. (10-11)

Figura 1 - (a) Representação de absorção única e dois fótons. (b) Óptica confocal tradicional. (c) A excitação multifotônica é naturalmente confocal, e a região analisada é restrita ao foco do feixe, fortemente localizada devido ao processo ser não linear.

Fonte: Adaptada de YOUNG.⁴

Várias são as técnicas de microscopia não linear já estruturadas e comumente utilizadas, e dentre as principais podemos destacar a fluorescência induzida por absorção de dois fótons (FIA2F), (12–15) a geração de segundo-harmônico (GSH), (13, 16-17) e a geração de terceiro-harmônico (GTH), (18–20), cada uma com suas características próprias, com suas vantagens e suas desvantagens. A aquisição simultânea dos diversos sinais durante o imageamento, e posterior sobreposição das mesmas, revela características não possíveis de mostrar em uma configuração de microscópio confocal tradicional. (21) Essas modalidades de contraste são usadas para extrair informações relativas à estrutura e função da amostra, com várias aplicações científicas básicas e diagnóstico clínico. (3, 22–25) Várias são as vantagens da microscopia óptica não linear, e as mais significativas são: melhor resolução (discriminação lateral e de profundidade), menor possibilidade de destruição à amostra devido sua natureza confocal (o que provoca uma menor fotodegradação dos fluoróforos que compõem a amostra), no caso de microscopia por absorção e fluorescência, pode-se obter maior profundidade devido ao menor espalhamento do feixe de bombeio na amostra, uma vez que se trabalha em comprimentos de onda maiores, etc.

Sendo assim, em busca de melhores contrastes, técnicas experimentais de natureza não linear ou multifotônica estão continuamente aparecendo. Como por exemplo, há pouco tempo foi desenvolvida uma nova metodologia de determinação precisa e simples da RNLPE. Dentre as características dessa nova técnica experimental podemos destacar: feixe e comprimento de onda único, alta sensibilidade, baixo ruído, determinação da refração não linear (n_2) local absoluta da amostra, procedimento experimental simples de ser executado, não adição de

cromóforos fluorescente exógenos. Neste trabalho foi possível a consolidação do efeito da RNLPE em microscopia, uma vez que somos pioneiros neste tipo de medida com o uso de um polarizador girante e um amplificador sensível à fase (*dual phase lock-in*). (26-27)

Durante o trabalho de doutorado, foi feita uma caracterização quanto a não linearidade de um vidro que tem despertado grande interesse em várias aplicações tecnológicas, o GG. Esse vidro, para ganhar altíssima resistência mecânica, passa por um processo de têmpera química por troca iônica na superfície. O nosso interesse foi descobrir o quanto essa troca iônica (sódio – potássio) altera a magnitude da não linearidade refrativa superficial em comparação com o seu interior. Neste caso, utilizamos a resolução de profundidade da técnica de microscopia por RNLPE para averiguar o perfil de não linearidade de uma lâmina de GG. Atualmente, existem vários sinais não lineares que podem ser usados para tal intuito, como absorção de dois fótons, geração de segundo harmônico e terceiro harmônico, fluorescência induzida por absorção de dois fótons, etc., no entanto a medição da refração não linear local ainda não é fácil de ser realizada, mas é possível determinar o n_2 local utilizando o efeito da RNLPE na condição de forte focalização. (26–28) Além disso, estudamos dois materiais não lineares muito conhecidos para calibração, o ZnSe e o ZnS, que apresentam uma peculiaridade muito interessante para o nosso estudo de microscopia não linear. O ZnSe e o ZnS comercial, normalmente se tratam de policristais com grãos de tamanho de alguns microns de diâmetro ($\sim 60 \mu\text{m}$) randomicamente distribuídos em sua matriz. Por se tratar de um cristal de simetria $\bar{4}3m$ cúbica, este é completamente isotrópico (sob o ponto de vista da óptica linear), ou seja, não apresenta nenhuma birrefringência ou espalhamento de luz devido aos grãos, sendo completamente homogêneo na sua região de transparência. No entanto, observamos que cada grão apresenta não linearidades efetivas distintas, provavelmente devido à orientação cristalográfica dos grânulos que compõem a amostra. (29) Ademais, também foi desenvolvida uma microscopia em tecidos biológicos, como células de cebola.

A escrita da tese está dividida em sete principais capítulos. O primeiro capítulo é uma introdução que contém sucintos comentários sobre microscopia. O segundo capítulo refere-se à microscopia óptica. Neste tópico foi feita uma breve explicação a respeito da microscopia linear, citando suas principais características e fazendo uma rápida comparação com a microscopia não linear situando as grandes vantagens que este último pode oferecer. Em seguida foram citados e explicados os tipos de microscopias não lineares existentes e já trabalhadas e fundamentadas por outros autores, de forma sucinta, uma vez que não são empregadas deste trabalho.

O terceiro capítulo ficou dedicado aos fundamentos teóricos do efeito da RNLPE. Foram feitas algumas considerações a respeito deste fenômeno, bem como a explicação de um novo método de medida da rotação da polarização elíptica e o comportamento da RNLPE no regime de amostras grossas e finas.

O quarto capítulo foi utilizado para descrever os materiais utilizados na microscopia. O próximo capítulo, o quinto, ficou reservado para detalhar a montagem experimental e metodologia da utilização do efeito da RNLPE para formação de imagens.

O sexto capítulo ficou destinado para apresentação dos resultados experimentais de algumas imagens utilizando a RNLPE.

O último capítulo está designado para discussões, conclusões e perspectivas.

2 Microscopia Óptica

2.1 Considerações iniciais

Quando se utiliza um microscópio óptico convencional para observar objetos (uma célula por exemplo), a imagem observada é pouco nítida e todas as estruturas do objeto são observadas em simultâneo. Focando uma determinada área, também se visualizam as áreas situadas fora do foco, tendo como resultado uma imagem com baixa resolução, já a configuração óptica confocal permite uma visualização localizada e pontual de objetos “transparentes” (ou translúcidos) com uma resolução lateral, e também com uma boa discriminação de profundidade, ou seja, apesar da fluorescência ocorrer num grande volume, ela é coletada em um pequeno ponto específico da amostra, devido ao sistema confocal, melhorando a resolução de profundidade da imagem formada. Esta fluorescência pode ser induzida por luz comum ou por laser. São muitas as vantagens da utilização do laser em microscopia tais como: maior intensidade, maior penetração em amostras difusas, melhor colimação do feixe, etc. (1) É importante observar que para o microscópio de fluorescência funcionar é preciso que a amostra possua uma fluorescência e que seja dependente da estrutura e posição da amostra, ou senão, é necessário introduzir um cromóforo externo adequado.

Para entender o princípio de funcionamento de um microscópio não linear, devido à semelhança a configuração confocal, se faz necessário fazer uma breve explanação do princípio de obtenção de uma imagem tridimensional pelo ajuste confocal usando a fluorescência, mesmo este sendo um processo óptico linear. Neste caso, é possível obter imagens tridimensionais pela varredura da amostra ou fonte luminosa, e posterior construção da imagem ponto a ponto. (1) A configuração da microscopia confocal é obtida quando a fonte luminosa varre a amostra pelo movimento ou da fonte, ou da própria amostra em um plano xy , de um objeto normalmente tratado ou marcado com compostos fluorescentes, em que apenas a luz emitida pela amostra no plano focal atravessa uma abertura mecânica ou íris (*pinhole*) e chega ao detector, ou seja, com resolução em z . Demais fluorescências fora do plano do ponto focal são atenuadas pela íris conforme figura 2.

Figura 2 - Princípio de funcionamento da geometria confocal. A1 e A2 são as aberturas conjugadas com a objetiva L1 e a lente L2. O ponto do objeto fora do plano focal do sistema não é detectado.
Fonte: Adaptada de MASTERS.¹

A microscopia multifotônica tem funcionamento similar à confocal tradicional no que diz respeito à obtenção de imagens, como por exemplo, o sinal é obtido pontualmente, portanto, há a necessidade de varredura da amostra ou do feixe para construção da imagem tanto em um plano quanto tridimensional (neste caso é necessário varrer vários planos para posterior construção 3D). Dentre as principais vantagens da microscopia multifotônica, como já citadas, a excitação multifotônica é naturalmente confocal, a região analisada é no foco do feixe, e localizada devido ao processo ser não linear.

2.2 Microscopia por FIA2F

O princípio físico da FIA2F consiste na excitação do fluoróforo via absorção de dois fótons. O fluoróforo, no seu estado fundamental, é excitado para um estado “virtual” enquanto a absorção de outro fóton, quase que instantânea, o excita para um estado de maior energia, quando este mesmo fluoróforo decai, para o seu estado fundamental, o mesmo emite uma luz gerando a fluorescência de acordo com a figura 3. (15) Os dois fótons absorvidos possuem metade da energia e, conseqüentemente, quase o dobro do comprimento de onda do fóton emitido (pelo fato da amostra absorver parte da energia). O tipo de laser utilizado que induz mais facilmente a absorção de dois fótons é o laser pulsado de femtossegundos, o qual permite controlar o comprimento de onda de ~700-1000 nm proporcionando a excitação de dois fótons do fluoróforo da região UV até a luz verde do espectro (~350-500 nm). (13)

Figura 3 - Diagrama esquemático de FIA2F. S_0 e S_1 indicam o estado fundamental e o primeiro estado excitado respectivamente.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A microscopia por FIA2F consiste em produzir imagens pela emissão de fótons ao sair de um estado excitado para outro estado de menor energia (fluorescência). A amostra absorve a luz de uma fonte luminosa (laser), e através da absorção de dois fótons da fonte geradora de luz, o fluoróforo passa para um estado mais excitado, e quando este fluoróforo retorna para um estado de menor energia há uma emissão de luz, e a microscopia por FIA2F utiliza esta emissão de luz para produção de imagens. (30)

2.3 Microscopia por GSH

A GSH ocorre como resposta do meio devido a um intenso feixe de luz que se propaga em um meio não centrossimétrico e que apresenta susceptibilidade não linear de segunda ordem ($\chi^{(2)}$). Considerando um campo elétrico de frequência fundamental ω incidindo sobre um material anisotrópico, que apresenta não linearidade de segunda ordem, este campo elétrico fundamental induz uma resposta de polarização não linear $P^{(2)}$ na frequência 2ω (segundo harmônico) no material (figura 4). (31)

Figura 4 - (a) Diagrama de GSH; (b) diagrama de níveis de energia de GSH.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Microscopia por GSH é muito bem empregada em materiais biológicos onde emissores de GSH são bem organizados em microestruturas cristalinas anisotrópicas, resultando em intenso sinal de GSH. (16) Alguns exemplos destes materiais biológicos são grânulos de amido de plantas, alguns polissacarídeos, colágeno, músculos estriados e cloroplastos, ou seja, em tecidos que apresentam fibras, geralmente, a GSH aparece com maior intensidade. A microscopia por GSH surgiu como uma modalidade poderosa para a imagem latente de colágeno fibrilar em uma grande quantidade de tecidos. Devido à sua origem física subjacente, é altamente sensível à estrutura de fibras de colágeno, e, mais importante, a mudanças que ocorrem em doenças tais como cancro, fibrose e doenças do tecido conjuntivo. (32–34) Através da microscopia por GSH é possível obter informações estruturais no conjunto de colágeno, e nos fornece informações quanto a sua saúde, se estão saudáveis ou não. A microscopia por GSH permitiu o desenvolvimento da investigação básica em biologia e medicina, fornecendo meios quantitativos para o diagnóstico de uma grande variedade de doenças e possuindo grandes aplicações na biomedicina.

2.4 Microscopia por GTH

A GTH é um fenômeno óptico não linear presente em qualquer tipo de material, pois não é limitado por condições de simetria, como acontece no caso da GSH. A GTH ocorre como resposta do meio devido a um intenso feixe de luz que se propaga em um meio material que apresenta susceptibilidade não linear de terceira ordem ($\chi^{(3)}$). Para a GTH, o processo é

análogo ao de GSH, sendo que a resposta do meio material é uma polarização não linear $P^{(3)}$ na frequência 3ω (terceiro harmônico) em um material (figura 5).

Figura 5 - Diagrama de níveis de energia de GTH.
Fonte: Elaborada pelo autor.

No regime de forte focalização, a GTH aparece como um efeito de interface entre dois meios diferentes. Na microscopia por GTH, o terceiro harmônico (TH) é gerado no ponto focal do feixe de laser fortemente focalizado. Quando o meio do ponto focal é homogêneo o TH gerado antes e depois do foco se interfere destrutivamente não gerando o TH “livre”. No entanto quando o meio é heterogêneo, como a interface entre dois meios, o TH é produzido. Assim, heterogeneidades com contraste advindo do parâmetro $\chi^{(3)}$, podem levar ao surgimento do sinal de terceiro harmônico. Portanto, a alta resolução lateral obtida permite a utilização de microscopia em amostras transparentes, técnica que tem sido uma ferramenta extensivamente usada nas ciências biológicas e de materiais. A imagem de microscopia por GTH é feita ponto por ponto, este método permite coletar e detectar regiões em um tempo curto de coleta. (19, 35–37)

3 Óptica Não Linear - Considerações teóricas do efeito da RNLPE

3.1 Introdução

Quando a intensidade da luz é baixa, as propriedades ópticas do material não dependem dessa luminosidade e atua a óptica linear. No entanto, se a iluminação é intensa suficientemente, as propriedades ópticas começam a depender da intensidade passando a atuar a óptica não linear. Em termos gerais, fenômenos ópticos não lineares são aqueles que apresentam alguma resposta não linear devido à presença de um intenso campo elétrico aplicado em um determinado material. Usualmente, a luz de um laser é muito mais intensa que outras fontes de luz não coerentes, portanto mais apropriada para modificar as propriedades ópticas de um material, desta forma a óptica não linear se desenvolveu muito após 1960 com o primeiro laser construído. (38-39)

O campo da óptica não linear estuda os fenômenos que ocorrem como consequência da modificação das propriedades ópticas de um material pela presença de uma luz intensa, tal como: índice de refração e coeficiente de absorção dos materiais, geração de ondas eletromagnéticas cujas frequências são combinações lineares das frequências das ondas originais, alteração das propriedades de propagação de uma onda eletromagnética pela influência de uma outra, dentre outras. Essas respostas não lineares são descritas através de uma equação de polarização, que corresponde a uma série de potências de amplitude do campo elétrico, apresentada a seguir.

A RNLPE é um fenômeno óptico não linear que ocorre quando um feixe de luz elipticamente polarizado incide em uma amostra e sua polarização sofre uma rotação de um ângulo θ (figura 6). Esta rotação ocorre quando esta luz, com uma intensidade suficiente alta, atinge uma amostra e de acordo com o meio (n_2 que constitui este material) ocorre o giro do eixo maior sem alterar a excentricidade da elipse que constitui esse feixe de luz. (26, 40-41).

Figura 6 - Figura representando um feixe de luz com polarização elíptica rotacionada de um ângulo θ após sua propagação em um material. Esse fenômeno, RNLPE, ocorre quando um feixe de luz com intensidade suficientemente alta atinge uma amostra, e devido ao n_2 que constitui o material, rotaciona em θ o feixe em relação ao eixo maior.

Fonte: Adaptada de BOYD.³¹

Quando a luz elipticamente polarizada se propaga através de uma amostra, e com intensidade suficiente e de tal forma que experimente a não linearidade neste material, a orientação da polarização da elipse gira conforme o feixe se propaga pela amostra devido a uma interação não linear, sem alterar seu estado de polarização nem sua excentricidade. (31) Na verdade, a RNLPE é causada por uma birrefringência circular induzida por um campo óptico elipticamente polarizado (42), e isso decorre do fato da intensidade do feixe alterar os índices de refração das polarizações circular à esquerda e à direita, e para explicar esse efeito, é preciso considerar a natureza tensorial da suscetibilidade não linear de terceira ordem do material. Para medir este efeito, consideramos o fato de que o ângulo de rotação θ da RNLPE está relacionado a uma mudança de fase, entre o feixe sem e com efeito não linear, das oscilações de intensidade do feixe quando analisado por um polarizador em rotação. Essa mudança de fase é medida pelo *lock-in* de fase dupla em que o sinal sem o efeito não linear é “travado” e utilizado como referência para a medida de θ da RNLPE. Dessa forma, utilizando amplificadores *lock-ins* de alta sensibilidade e precisão é possível medir essa mudança de fase e consequentemente o ângulo de rotação. (26)

3.2 Efeito Kerr Óptico

O efeito Kerr óptico ocorre quando um feixe laser, com uma intensidade suficientemente alta, se propaga em um meio, e este feixe é capaz de provocar uma mudança no seu índice de refração em uma quantidade proporcional ao quadrado de um campo elétrico da onda aplicada (intensidade I). Nesta situação o índice de refração, n , do material pode ser descrito pela equação 1, que o relaciona com a intensidade I do feixe utilizado.

$$n = n_0 + n_2 I, \quad (1)$$

em que n_0 é o índice de refração linear do material e n_2 é conhecido como o índice de refração não linear. (31, 43-44)

Perante a presença de um feixe de luz intenso, o meio óptico passa a um regime 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. Aqui vamos considerar o caso da luz linearmente polarizada em um meio material isotrópico. Para um feixe de frequência ω , a equação de polarização pode ser reescrita da seguinte forma: (31,45)

$$\begin{aligned} P(\omega) &= \varepsilon_0 \chi^{(1)} E(\omega) + 3\varepsilon_0 \chi^{(3)} |E(\omega)|^2 E(\omega) \\ P(\omega) &= \varepsilon_0 \chi^{(eff)} E(\omega), \end{aligned} \quad (2)$$

de tal forma que ε_0 é a permissividade elétrica do vácuo e $\chi^{(eff)}$ é chamada de susceptibilidade não linear efetiva que relaciona a susceptibilidade linear $\chi^{(1)}$ e a susceptibilidade não linear de terceira ordem $\chi^{(3)}$: (31)

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

No intuito de descrever uma equação que relacione a susceptibilidade não linear $\chi^{(3)}$ de um material com seu n_2 , consideramos: (31)

$$n^2 = 1 + \chi^{(eff)} \quad (4)$$

Substituindo as equações 1 e 3 em 4, e considerando que a contribuição não linear é pequena, obtemos:

$$[n_0 + n_2 I]^2 \approx n_0^2 + 2n_0 n_2 I = 1 + \chi^{(1)} + 3\chi^{(3)}|E(\omega)|^2. \quad (5)$$

A intensidade I de um feixe de luz pode ser relacionada com o valor médio do módulo quadrado do campo elétrico de acordo com a equação seguinte: (43)

$$I = 2\varepsilon_0 c n_0 |E(\omega)|^2. \quad (6)$$

Substituindo a equação 6 em 5, obtemos:

$$n_0^2 + 4\varepsilon_0 c n_0^2 n_2 |E(\omega)|^2 = 1 + \chi^{(1)} + 3\chi^{(3)}|E(\omega)|^2, \quad (7)$$

e comparando os termos de $E(\omega)$ da equação 7 é possível obter expressões para os índices de refração linear n_0 , e não linear n_2 , relacionadas com as susceptibilidades linear $\chi^{(1)}$ e, não linear $\chi^{(3)}$, respectivamente, da seguinte forma:

$$n_0 = \sqrt{1 + \chi^{(1)}} \quad (8.a)$$

$$n_2 = \frac{3\chi^{(3)}}{4\varepsilon_0 c n_0^2} \quad (8.b)$$

Na equação 8.b a susceptibilidade não linear é um número real quando a frequência do feixe está longe da banda de absorção do material. Se a frequência está próxima de sua banda de absorção, o $\chi^{(3)}$ é um número complexo de tal forma que a parte real está relacionada com o índice de refração não linear n_2 do material e a parte imaginária com a absorção não linear β . (46)

3.3 Polarização Não Linear

A equação de ondas não linear da interação da luz com a matéria é deduzida com a utilização das equações de Maxwell, que descreve a propagação do vetor de onda de um campo

elétrico em um meio não magnético e não condutor, ou seja, não existem cargas livres ou densidade de corrente, de acordo com a equação 9. (31, 42)

$$\nabla^2 \vec{E} - \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} \quad (9)$$

Uma vez que $\vec{E}$ é o vetor campo elétrico, $\vec{P}$ é a polarização induzida, μ_0 é a permeabilidade magnética e ϵ_0 a permissividade elétrica. Para uma completa descrição da equação 9, é indispensável conhecer a relação entre a polarização induzida e o campo, escrita de acordo com a equação 10:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (10)$$

em que χ é a susceptibilidade elétrica do meio de caráter tensorial. A interação de um intenso feixe de luz em uma amostra passa para um regime não linear, e esta pode ser descrita através da polarização não linear do meio induzida devido à presença de um forte campo elétrico. Sendo assim essa polarização é descrita por uma série de potências que envolve termos linear ($\vec{P}^{(1)}$) e não lineares ($\vec{P}^{(2)} + \vec{P}^{(3)} \dots$) de acordo com a equação a seguir. (31, 42)

$$\begin{aligned} \vec{P} &= \vec{P}^L + \vec{P}^{NL} = \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(2)} + \vec{P}^{(3)} + \dots \\ \vec{P} &= \epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} + \epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E} \cdot \vec{E} + \epsilon_0 \chi^{(3)} \vec{E} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} + \dots \end{aligned} \quad (11)$$

Cada termo da expansão da polarização da equação 11 é responsável por vários efeitos ópticos. Na óptica linear, a polarização induzida depende linearmente da força do campo elétrico representado por $\vec{P}^{(1)} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E}$, que corresponde à fenômenos ópticos lineares como a reflexão e a absorção das ondas e $\chi^{(1)}$ é a sua susceptibilidade linear. A óptica não linear está representada pelas polarizações $\vec{P}^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E} \cdot \vec{E}$ e $\vec{P}^{(3)} = \epsilon_0 \chi^{(3)} \vec{E} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E}$ com suas respectivas susceptibilidades não lineares $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$, de segunda e terceira ordem, respectivamente. $\vec{P}^{(2)}$ que faz referência a polarização não linear de segunda ordem, é responsável pela geração do segundo harmônico, geração de soma e diferença de frequências, amplificação paramétrica óptica, dentre outros. $\vec{P}^{(3)}$ é a polarização não linear de terceira ordem que descreve a geração do terceiro harmônico, o efeito de autofocalização da onda, quando esta provoca mudanças no

índice de refração do material, fazendo que o meio atue como uma lente que focaliza a onda, automodulação de fase de ondas, e também a RNLPE, dentre outros. (31)

3.4 Tensor susceptibilidade de terceira ordem ($\chi^{(3)}$)

A susceptibilidade não linear é a resposta do meio ao campo elétrico aplicado nos domínios do tempo e da frequência. Em termos gerais, $\chi^{(n)}$ é um tensor de susceptibilidade elétrica de ordem $n + 1$ e que apresenta 3^{n+1} termos. Cada termo seguinte da equação de polarização (equação 11) é menor que o termo anterior por várias ordens de grandeza $\left(\chi^{(1)} / \chi^{(2)} \approx 10^{12} \text{ V}^2 / \text{m}^2\right)$, (31, 46) sendo assim a polarização induzida de ordens superiores se torna relevante se a intensidade do campo elétrico do feixe tiver intensidade suficiente para gerar tal fenômeno, por exemplo: a polarização de segunda ordem $\chi^{(2)} E^2$ somente é expressiva quando comparável a $\chi^{(1)} E$.

Para entender a origem da RNLPE é necessária a compreensão física do tensor de susceptibilidade não linear de terceira ordem. A susceptibilidade não linear de terceira ordem é representada por um tensor de ordem quatro $\chi_{ijkl}^{(3)}$, em que i, j, k e l indicam as coordenadas espaciais x, y e z . Tensores dessa natureza apresentam, a princípio, 81 componentes ($3 \times 3 \times 3 \times 3$), que podem ser independentes de acordo com o material. Essa dependência está relacionada como grau de simetria de cada amostra. Em materiais isotrópicos e centrossimétricos, devido ao grau de simetria esta quantidade de termos reduz a 4 componentes distintas, sendo 3 linearmente independentes, os outros termos são nulos e os demais idênticos entre si. (31, 46) No desenvolvimento desta pesquisa foram utilizadas amostras isotrópicas, sendo assim, vamos nos restringir a estes tipos de materiais que possuem características de simetria. (47–49) No entanto, é bom salientar que há amostras isotrópicas amorfas e cristalinas. No caso de cristais, é necessário fazer um estudo mais específico levando-se em conta a simetria cristalinas, a orientação cristalina com relação a polarização do feixe e as componentes de susceptibilidade não lineares de terceira ordem. Por sorte, no caso de cristais, neste trabalho apenas utilizamos ZnSe e ZnS, que tem simetria cristalina $\bar{4}3m$ cúbica, nos quais as componentes de susceptibilidades são muito semelhantes a uma amostra amorfa, especialmente a componente responsável pelo efeito da RNLPE, como veremos mais adiante. Dessa forma, o modelo teórico considerado trata apenas de amostra isotrópicas amorfas.

Materiais isotrópicos possuem simetria de inversão S_i (equação 12), sendo assim as propriedades físicas são idênticas quanto a este tipo de regularidade. (46) Isso quer dizer que todas as componentes são iguais exceto a um sinal de menos pelo delta de Kronecker ($-\delta_{ijk}$).

$$\chi'_{ijk} = S_2 \chi_{ijk} = -\chi_{ijk} \quad (12)$$

Esse resultado é devido ao fato de que uma transformação de inversão em um determinado eixo não deve alterar as propriedades do espaço, sendo assim o valor do campo resposta deve ser o mesmo devido às propriedades do espaço e deve inverter o valor devido à transformação de inversão. Aplicando uma simetria inversão em $\chi^{(2)}$, pela equação 12, a mesma impõe que $\chi^{(2)} = 0$, e portanto $P^{(2)} = 0$, o mesmo vale para os termos de polarização induzida de ordens pares $P^{(4)}, P^{(6)}$, posto isto o primeiro termo da óptica não linear que predomina é $\chi^{(3)}_{ijkl}$.

Materiais isotrópicos também possuem simetria de reflexão (σ) nos planos xy (σ_{xy}), xz (σ_{xz}), e yz (σ_{yz}), simetria de rotação de 90° (C_{90°), em torno dos eixos x , y e z e de 45° em torno do eixo z ($C_{45^\circ}^z$). (31) Considerando os efeitos de reflexão σ_{xy} , σ_{xz} e σ_{yz} em $\chi^{(3)}$, é possível observar que qualquer elemento caso um índice apareça um número ímpar de vezes (x , y ou z em cada componente do tensor), em um material isotrópico, esse elemento correspondente é nulo, fazendo com que as simetrias de reflexão reduza para 21 o número de termos não nulos de $\chi^{(3)}$. Por outro lado, a aplicação das simetrias $C_{90^\circ}^x$, $C_{90^\circ}^y$ e $C_{90^\circ}^z$, correlacionam os termos restantes com as seguintes igualdades:

$$\begin{aligned} \chi_{xxxy} &= \chi_{zzxx} = \chi_{yyzz} = \chi_{zzyy} = \chi_{yyxx} = \chi_{xxzz} \\ \chi_{xxxx} &= \chi_{zzxz} = \chi_{yzzz} = \chi_{zyyz} = \chi_{yxxz} = \chi_{xyyz} \\ \chi_{xyxy} &= \chi_{zxzx} = \chi_{yzyz} = \chi_{zyzy} = \chi_{yxzx} = \chi_{xzzx} \\ \chi_{xxxx} &= \chi_{yyyy} = \chi_{zzzz} \end{aligned} \quad (13)$$

Os termos da equação 13 podem ser compactados, de acordo com $C_{45^\circ}^z$, na equação:

$$\chi_{ijkl} = \chi_{xxxy} \delta_{ij} \delta_{kl} + \chi_{xyxy} \delta_{ik} \delta_{jl} + \chi_{xyyx} \delta_{il} \delta_{jk} \quad (14)$$

Pela equação 14, podemos afirmar que dos 81 elementos do tensor $\chi^{(3)}$, 21 elementos são diferentes de zero, 4 componentes distintas, e dessas, 3 componentes são linearmente independentes. Para o caso do efeito Kerr óptico estudado, a relação da polarização $P(\omega = \omega + \omega - \omega)$ e o tensor $\chi_{ijkl}(\omega = \omega + \omega - \omega)$ é representado pela seguinte equação.

$$\begin{aligned}
 P_x(\omega) = & \chi_{xxxx}E_x(\omega)E_x(\omega)E_x(-\omega) + \chi_{xxyy}E_x(\omega)E_y(\omega)E_y(-\omega) \\
 & + \chi_{xyxy}E_y(\omega)E_x(\omega)E_y(-\omega) + \chi_{xyyx}E_y(\omega)E_y(\omega)E_x(-\omega) \\
 & + \chi_{xxzz}E_x(\omega)E_z(\omega)E_z(-\omega) + \chi_{xzzx}E_z(\omega)E_x(\omega)E_z(-\omega) \\
 & + \chi_{xzzx}E_z(\omega)E_z(\omega)E_x(-\omega)
 \end{aligned} \tag{15}$$

Para estas escolhas de frequências, o segundo e terceiro termos da equação 15 podem ter os campos permutados sem alteração do valor de $P(\omega)$. Essa permutação permite que qualquer índice de χ_{ijkl} a ser permutado uma vez, e que sua frequência correspondente ao termo é permutada da mesma maneira, para tanto os termos $\chi_{xxyy} = \chi_{xyxy}$. Assim sendo a equação 14, para χ_{ijkl} , pode ser redigida da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
 \chi_{ijkl}(\omega = \omega + \omega - \omega) = & \chi_{xxyy}(\omega = \omega + \omega - \omega) \times (\delta_{ij}\delta_{kl} + \delta_{ik}\delta_{jl}) \\
 & + \chi_{xyyx}(\omega = \omega + \omega - \omega)(\delta_{il}\delta_{jk})
 \end{aligned} \tag{16}$$

Pela equação 16 é possível mostrar que para o efeito Kerr óptico, a susceptibilidade não linear de terceira ordem possui apenas dois termos linearmente independentes, à vista disso a equação de polarização não linear, em termos da susceptibilidade não linear, pode ser equacionada como:

$$P_i(\omega) = 3\varepsilon_0 \sum_{jkl} \chi_{ijkl}(\omega = \omega + \omega - \omega) E_j(\omega) E_k(\omega) E_l(-\omega). \tag{17}$$

Para uma onda plana do tipo $E(\vec{r}, \omega) = E(\vec{r})e^{-i\omega t}$ temos que $E(-\omega) = E^*(\omega)$, deste modo substituindo a equação 16 na equação 17, obtemos:

$$P_i = 6\varepsilon_0\chi_{xxyy}E_i(\vec{E} \cdot \vec{E}^*) + 3\varepsilon_0\chi_{xyyx}E_i^*(\vec{E} \cdot \vec{E}) \tag{18}$$

A equação 18 pode ser escrita em termos do campo elétrico e das duas componentes independentes do tensor susceptibilidade não linear, na forma:

$$\vec{P} = 6\varepsilon_0\chi_{xxyy}(\vec{E} \cdot \vec{E}^*)\vec{E} + 3\varepsilon_0\chi_{xyyx}(\vec{E} \cdot \vec{E})\vec{E}^*. \quad (19)$$

É convencional chamar os dois termos linearmente independentes de $\chi_{ijkl}^{(3)}$ de A e B : (31, 41)

$$\begin{aligned} A &= 6\chi_{xxyy} \text{ (ou } A = 3\chi_{xxyy} + 3\chi_{xyxy}) \\ &\text{e} \\ B &= 6\chi_{xyyx} \end{aligned} \quad (20)$$

Sendo assim, utilizando os coeficientes A e B , a equação 19 pode ser reescrita na seguinte forma:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 A (\vec{E} \cdot \vec{E}^*) \vec{E} + \frac{1}{2} \varepsilon_0 B (\vec{E} \cdot \vec{E}) \vec{E}^* \quad (21)$$

A partir da comparação da equação 21 com a expressão 2 podemos obter uma expressão para a susceptibilidade não linear dada por:

$$\chi^{(3)} = \frac{A}{3} + \frac{B}{6} \quad (22)$$

A razão entre esses dois coeficientes depende da natureza do processo físico da não linearidade que induz $P^{(3)}$. (31) Por exemplo:

$$\begin{aligned} B/A &= 6 \rightarrow \text{Orientação molecular;} \\ B/A &= 1 \rightarrow \text{Efeito eletrônico não ressonante;} \\ B/A &= 0 \rightarrow \text{Elestrostricção, efeitos térmicos.} \end{aligned} \quad (23)$$

Além disso, diferentes técnicas experimentais sob diferentes condições de polarização do laser acessam distintamente esses dois coeficientes. Por exemplo, na técnica de varredura-z,

os sinais obtidos com feixe de laser linearmente ou circularmente polarizados dependem dos coeficientes A e B , ou somente do coeficiente A , respectivamente. Por outro lado, o sinal da RNLPE depende somente do coeficiente B , como será mostrado mais adiante. (50)

3.5 Determinação do ângulo da RNLPE

Vamos considerar um feixe de laser que se propaga através de um material, cuja polarização não linear pode ser escrita (através dos coeficientes A e B) de acordo com a equação 21. (31, 42) É possível mostrar que a luz linearmente ou circularmente polarizada é transmitida através desse meio com o estado de polarização inalterado. Quando um feixe com polarização elíptica, se propaga através de um material, que apresenta propriedades não lineares, a orientação da elipse (em relação ao eixo maior) gira em função da distância percorrida dentro do material, sem alterar a elipticidade da mesma.

O campo elétrico de um feixe com polarização arbitrária propagando-se em uma direção z , pode ser escrito como uma combinação de componentes circularmente polarizados à esquerda ($\hat{\sigma}_+$) e à direita ($\hat{\sigma}_-$), de acordo com a expressão:

$$\vec{E} = E_+ \hat{\sigma}_+ + E_- \hat{\sigma}_- \quad (24)$$

Os versores $\hat{\sigma}_+$ e $\hat{\sigma}_-$ podem ser escritos na base de polarização linear das componentes $\hat{x}$ e $\hat{y}$ através da equação seguinte:

$$\hat{\sigma}_{\pm} = \frac{\hat{x} \pm i\hat{y}}{\sqrt{2}} \quad (25)$$

A partir da equação 25 é possível afirmar as identidades seguintes:

$$\hat{\sigma}_{\pm}^* = \hat{\sigma}_{\mp}, \quad \hat{\sigma}_{\pm} \cdot \hat{\sigma}_{\pm} = 0, \quad \hat{\sigma}_{\pm} \cdot \hat{\sigma}_{\mp} = 1 \quad (26)$$

Utilizando as equações 24, 25 e 26, a equação 21 (equação da polarização não linear) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\vec{P}^{NL} = \varepsilon_0 A (|E_+|^2 + |E_-|^2) \vec{E} + \varepsilon_0 B (E_+ E_-) \vec{E}^* = P_+ \hat{\sigma}_+ + P_- \hat{\sigma}_- \quad (27)$$

Desta forma é possível escrever a polarização não linear em termos das componentes E_+ e E_- :

$$\begin{aligned} P_+ &= \varepsilon_0 A(|E_+|^2 + |E_-|^2)E_+ + \varepsilon_0 B(E_+ E_-)E_-^* \\ P_+ &= \varepsilon_0 A(|E_+|^2 + |E_-|^2)E_+ + \varepsilon_0 B|E_-|^2 E_+ \\ P_+ &= \varepsilon_0 A|E_+|^2 E_+ + \varepsilon_0 (A + B)|E_-|^2 E_+ \end{aligned} \quad (28)$$

e analogamente:

$$P_- = \varepsilon_0 A|E_-|^2 E_- + \varepsilon_0 (A + B)|E_+|^2 E_- \quad (29)$$

A polarização ainda pode ser escrita de forma mais compacta, em que é possível introduzirmos a susceptibilidade não linear efetiva $\chi_{\pm}^{(eff)}$:

$$P_{\pm} = \varepsilon_0 \chi_{\pm}^{(eff)} E_{\pm}, \quad (30)$$

em que $\chi_{\pm}^{(eff)}$:

$$\chi_{\pm}^{(eff)} = A|E_{\pm}|^2 + (A + B)|E_{\mp}|^2. \quad (31)$$

A equação de ondas para um meio óptico não linear pode ser representada como: (31)

$$\nabla^2 \vec{E}(z, t) = \frac{\epsilon^{(1)}}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(z, t)}{\partial t^2} + \frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}^{(NL)}}{\partial t^2}. \quad (32)$$

Assim sendo, substituindo a equação 30 na equação de ondas para um meio óptico não linear (equação 32), obtém-se:

$$\nabla^2 E_{\pm}(z, t) = \frac{\epsilon^{(1)}}{c^2} \frac{\partial^2 E_{\pm}(z, t)}{\partial t^2} + \frac{\chi_{\pm}^{(eff)}}{c^2} \frac{\partial^2 E_{\pm}(z, t)}{\partial t^2} \quad (33.a)$$

$$\nabla^2 E_{\pm}(z, t) = \frac{\epsilon_{\pm}^{(eff)}}{c^2} \frac{\partial^2 E_{\pm}(z, t)}{\partial t^2} \quad (33.b)$$

em que $\epsilon_{\pm}^{(eff)} = \epsilon^{(1)} + \chi_{\pm}^{(eff)}$.

A equação 33.b possui solução de uma onda plana que se propaga em um meio, com velocidade de fase $c/n_{\pm}$, em que $n_{\pm} = \sqrt{\epsilon_{\pm}^{(eff)}}$. Sendo $(n_0)^2 = \epsilon^{(1)}$, com a combinação da equação 31, a equação $\epsilon_{\pm}^{(eff)} = \epsilon^{(1)} + \chi_{\pm}^{(eff)}$ pode ser reescrita da seguinte forma:

$$(n_{\pm})^2 = (n_0)^2 + \chi_{\pm}^{(eff)} = n_0^2 \left(1 + \frac{1}{n_0^2} [A|E_{\pm}|^2 + (A+B)|E_{\mp}|^2] \right) \quad (34)$$

Usando a condição de que o valor para a correção $n_{\pm}$ é pequeno comparado ao valor de n_0 , podemos reescrever a expressão anterior da seguinte forma mais simplificada: (41, 51)

$$n_{\pm} \approx n_0 + \frac{1}{2n_0} [A|E_{\pm}|^2 + (A+B)|E_{\mp}|^2] \quad (35)$$

De acordo com a equação 35 observa-se que a componente com polarização à esquerda (+) apresenta velocidade de fase diferente da componente à direita (-). Uma vez com velocidades de fase diferentes, a elipse da polarização da luz gira conforme o feixe se propaga através de um material óptico não linear, conforme representado na figura 6. (31, 37) Para determinar qual o valor do ângulo de rotação da elipse, devemos considerar a amplitude do campo elétrico de uma onda plana propagante, portanto:

$$\begin{aligned} \vec{E}(z) &= E_+(z)\hat{\sigma}_+ + E_-(z)\hat{\sigma}_- \\ \vec{E}(z) &= A_+ e^{in_+ \omega z/c} \hat{\sigma}_+ + A_- e^{in_- \omega z/c} \hat{\sigma}_- \\ \vec{E}(z) &= (A_+ e^{i(1/2)\Delta n \omega z/c} \hat{\sigma}_+ + A_- e^{-i(1/2)\Delta n \omega z/c} \hat{\sigma}_-) e^{i(1/2)(n_+ + n_-)\omega z/c} \end{aligned} \quad (36)$$

em que Δn (birrefringência induzida no meio associada ao atraso de fase entre as componentes $\hat{\sigma}_+$ e $\hat{\sigma}_-$) é dado por:

$$\Delta n \equiv n_+ - n_- = \frac{B}{2n_0} (|E_-|^2 - |E_+|^2) \quad (37)$$

Observamos que essa diferença Δn depende apenas do coeficiente B . Por conseguinte, podemos introduzir o vetor de propagação médio (k_m) e o ângulo (θ) de rotação da polarização elíptica, definidos através da equação 36 por:

$$k_m = \frac{1}{2}(n_+ + n_-) \frac{\omega}{c} \quad (38)$$

$$\theta = \frac{1}{2} \Delta n \frac{\omega}{c} z \quad (39)$$

Assim sendo, a equação 36 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\vec{E}(z) = (A_+ \hat{\sigma}_+ e^{i\theta} + A_- \hat{\sigma}_- e^{-i\theta}) e^{ik_m z}. \quad (40)$$

A equação 40 descreve uma onda cuja polarização elíptica é a mesma da onda incidente (sem o efeito não linear), mas com o eixo da elipse rotacionada de um ângulo (θ). (52) É possível provar que a elipse tem a mesma polarização, ao sair da amostra, rotacionada de θ , ao considerar um segundo plano de coordenadas $x'y'$ em relação ao sistema convencional xy , de tal forma que os dois sistemas cartesianos podem se relacionar da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \hat{x}' &= \hat{x} \cos \theta - \hat{y} \sin \theta \\ \hat{y}' &= \hat{x} \sin \theta + \hat{y} \cos \theta \end{aligned} \quad (41)$$

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

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_+ e^{i\theta} &= \left(\frac{\hat{x} + i\hat{y}}{\sqrt{2}} \right) e^{i\theta} \\ \hat{\sigma}_+ e^{i\theta} &= \frac{(\hat{x} \cos \theta - \hat{y} \sin \theta) + i(\hat{x} \sin \theta + \hat{y} \cos \theta)}{\sqrt{2}} = \frac{\hat{x}' + i\hat{y}'}{\sqrt{2}} \end{aligned} \quad (42)$$

De forma análoga é válido para $\hat{\sigma}_-$, sendo assim pode-se escrever a equação 42 de forma generalizada:

$$\hat{\sigma}_{\pm} e^{\pm i\theta} = \frac{\hat{x}' \pm i\hat{y}'}{\sqrt{2}} = \hat{\sigma}'_{\pm} \quad (43)$$

Substituindo a equação 43 na equação 40 obtemos:

$$\vec{E}(z) = (A_+ \hat{\sigma}'_+ + A_- \hat{\sigma}'_-) e^{ik_m z} \quad (44)$$

De acordo com a equação 44 o campo elétrico que entra na amostra, possui o mesmo formato do campo sai, mas no eixo $x'y'$, portanto não altera a polarização do feixe.

3.5.1 Coeficientes A e B e sua relação com a não linearidade refrativa do meio

Tem-se dois casos particulares em que não é possível determinar o ângulo de rotação da polarização elíptica: quando a luz incidente está linearmente polarizada ou quando esta está com polarização circular. No primeiro caso (luz linearmente polarizada), como $|E|^2 = 2|E_+|^2 = 2|E_-|^2$ o feixe incidente não muda a polarização ao atravessar um meio não linear. Portanto a equação 35 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$n = n_0 + \frac{1}{4n_0} [A|E|^2 + (A + B)|E|^2] = n_0 + \frac{1}{2n_0} \left(A + \frac{1}{2}B \right) |E|^2 \quad (45)$$

Assim sendo, a correção do índice de refração é dada por:

$$\delta n_{linear} = \frac{1}{2n_0} \left(A + \frac{1}{2}B \right) |E|^2 \quad (46)$$

Para o caso da luz circularmente polarizada somente uma componente existe, e neste caso a RNLPE é máxima, porém não é possível determinar a rotação do eixo principal da elipse devido à degenerescência da circunferência. Sendo assim, apenas uma das componentes $\hat{\sigma}_{\pm}$ está presente no feixe incidente, portanto a equação 35 se reduz para a seguinte forma:

$$n = n_0 + \frac{1}{2n_0} A |E|^2 \quad (47)$$

Deste modo, a correção do índice de refração é dada por:

$$\delta n_{circular} = \frac{1}{2n_0} A |E|^2. \quad (48)$$

O processo físico que gera a não linearidade do meio define a relação existente entre os coeficientes “A” e “B”. Então uma maneira de determinar a origem do mecanismo físico que gera essa não linearidade é observando a relação do $\delta n_{linear}/\delta n_{circular}$: (31)

$$\frac{\delta n_{linear}}{\delta n_{circular}} = 1 + \frac{B}{2A} \quad (49)$$

uma vez que se:

$$\frac{\delta n_{linear}}{\delta n_{circular}} = 4 \rightarrow \frac{B}{A} = 6 \text{ (orientacional)} \quad (50.a)$$

$$\frac{\delta n_{linear}}{\delta n_{circular}} = \frac{3}{2} \rightarrow \frac{B}{A} = 1 \text{ (eletrônico puro não ressonante)} \quad (50.b)$$

$$\frac{\delta n_{linear}}{\delta n_{circular}} = 1 \rightarrow \frac{B}{A} = 0 \text{ (térmico, populacional e eletroestricção)} \quad (50.c)$$

Desta forma, a técnica de varredura-z (42) é sensível a esse δn , ou seja, é possível identificar a origem da não linearidade com medidas de varredura-z com feixe laser com diferentes polarizações.

3.5.2 Equação do ângulo de RNLPE

Voltando na equação da rotação não linear da polarização elíptica (equação 39) e substituindo o valor de Δn (equação 37), obtém-se:

$$\theta = \frac{1}{4} \frac{B}{n_0} (|E_-|^2 - |E_+|^2) \frac{\omega}{c} z. \quad (51)$$

As amplitudes de cada componente circular relacionam-se com a amplitude do campo elétrico E e com o grau de elipticidade Θ da polarização através da equação: (40)

$$|E_{\pm}|^2 = \frac{(1 \mp \theta)^2}{2(1 + \theta^2)} |E|^2 \quad (52)$$

em que $\theta = \tan \varphi$, e φ é o ângulo entre o eixo da polarização linear do feixe incidente e o eixo rápido da lâmina birrefringente de quarto de onda usada para controlar a polarização do feixe, que representa o grau de elipticidade da polarização do feixe ($\theta = 0$, linear e, $\theta = 1$, circular). Assim, substituindo a equação 52 em 51, obtêm-se:

$$\theta = \frac{B}{2n_0} \left(\frac{\sin 2\varphi}{2} \right) \frac{\omega}{c} |E|^2 z \quad (53)$$

Considerando que o feixe atravessa uma amostra de comprimento $z = L$, e que o campo elétrico pode ser escrito em função da intensidade da radiação conforme a equação 6, portanto a equação 53 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\theta = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\sin 2\varphi}{2} \right) \left(\frac{B}{4n_0^2 \varepsilon_0 c} \right) LI. \quad (54)$$

A equação 54 é uma relação utilizando ondas planas, contudo, é utilizado feixe de laser com perfil transversal gaussiano que possui um gradiente no perfil de intensidade em função da distância r equacionada da forma: $I(r) = I_0 e^{\left(-r^2/2w_0^2\right)}$, em que w_0 é a cintura do feixe gaussiano. Sendo assim, ao utilizar feixes gaussianos, para valores da RNLPE suficientemente pequenos ($\theta < 20^\circ \approx 0,35$ rad), os valores de rotação podem ser obtidos usando a equação 54, para ondas planas, se fizermos a substituição ($I(z=0) = I/2$), dividindo a intensidade de pico do feixe gaussiano por 2. (53, 54) Portanto, a mudança de fase, ou rotação máxima da polarização, $z = 0$, de um feixe gaussiano com intensidade I que se propaga por uma distância L será dada por:

$$\theta_{\text{máx}} = \frac{\omega}{2c} \left(\frac{\sin 2\varphi}{2} \right) \left(\frac{B}{4n_0^2 \varepsilon_0 c} \right) LI_0 \quad (55)$$

A expressão 55 representa o ângulo da RNLPE considerando a incidência de um feixe com polarização elíptica, e escrita em função do coeficiente B . Na prática estamos interessados em determinar qual o valor do índice de refração não linear n_2 , relacionado com a

susceptibilidade não linear $\chi^{(3)}$ conforme a equação 8. Para determinar a dependência do ângulo de rotação θ com n_2 , devemos considerar separadamente processos não lineares com diferentes origens. Esses tipos diferentes de não linearidades apresentam uma razão distinta entre os coeficientes A e B , sendo assim, aqui estamos interessados em não linearidades do tipo eletrônica não ressonantes que são aqueles relacionados à RNLPE. (55–57) A RNLPE depende apenas do coeficiente B da não linearidade refrativa. Essa dependência única ajuda a determinar à origem do sinal de rotação da polarização e, portanto, a obtenção precisa dessa rotação é muito importante para o estudo de processos não lineares. (58) A susceptibilidade não linear da equação 8 está relacionada com a componente χ_{xxxx} , e de acordo com a equação 14, temos que:

$$\begin{aligned}\chi_{xxxx} &= \chi_{xxyy} + \chi_{xyxy} + \chi_{yyxx} \\ 3\chi_{xxxx} &= \underbrace{3\chi_{xxyy} + 3\chi_{xyxy}}_A + \underbrace{3\chi_{yyxx}}_{B/2} \\ \chi_{xxxx} &= \frac{1}{2}B; \text{ (processo eletrônico não ressonante, } A = B)\end{aligned}\tag{56}$$

A RNLPE para um processo eletrônico não ressonante ($A = B$) depende apenas do coeficiente $B = 6\chi_{xyyx}$. Sendo assim, a equação 8 combinada com a equação 56 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{n_2}{3} = \frac{B}{8\varepsilon_0 c n_0^2}\tag{57}$$

Desta forma a equação 55 pode ser transcrita:

$$\theta_{\max} = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\sin 2\varphi}{2} \right) \left[\frac{n_2}{3} \right] L I_0\tag{58}$$

Os valores conseguidos pela técnica RNLPE são obtidos empregando um polarizador girante e um *lock-in* de fase dupla. Desta forma o ângulo medido pelo *lock-in* é o dobro do ângulo real, (59) devido a lei de Malus, portanto:

$$\theta = \frac{\theta_{\text{lock-in}}}{2}\tag{59}$$

As medidas experimentais são realizadas utilizando pulsos ultracurtos através de lasers pulsados, sabendo que efeitos ópticos não lineares são mais rápidos que a duração de um pulso (o feixe utilizado em questão é do tipo Gaussiano) é necessário considerar uma média temporal. (27)

$$\langle \theta_{m\acute{a}x} \rangle = \frac{\theta_{m\acute{a}x}}{\sqrt{2}} \quad (60)$$

Levando em consideração o que foi enfatizado nas equações 59 e 60, a equação 58 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\langle \theta_{m\acute{a}x} \rangle_{lock-in} = \frac{\omega}{c} \left[\frac{\sin(2\varphi)}{3\sqrt{2}} \right] n_2 L I_0, \quad (61)$$

em que $\langle \theta_{m\acute{a}x} \rangle_{lock-in}$ é a medida experimental fornecida pelo equipamento. É possível observar que a medida de rotação do ângulo θ depende da frequência angular do feixe (ω), do ângulo entre o eixo da polarização linear do feixe incidente e o eixo rápido da lâmina de quarto de onda (φ), do tipo de material (n_2), do comprimento da amostra (L) bem como da intensidade do feixe de laser (I).

A equação 61 representa o ângulo da RNLPE em função da espessura da amostra, desta forma deve-se considerar dois tipos de regimes: amostra fina e amostra grossa. O regime de amostra fina ocorre quando a espessura da amostra é menor que o parâmetro confocal do feixe gaussiano (vamos considerar z_R como sendo o intervalo de Rayleigh e $2z_R$ como o parâmetro confocal), já o de amostra grossa ocorre quando sua espessura é maior que este parâmetro.

3.5.3 Amostras finas e grossas

Em princípio, para microscopia não linear por varredura, a resolução da imagem é dependente da dimensão da cintura (resolução lateral) e do comprimento Rayleigh do feixe laser (profundidade). Com relação à técnica de RNLPE, o tipo de amostra utilizado no experimento depende do regime de focalização obtido pela lente. De acordo com a lente utilizada, é possível que o parâmetro confocal do feixe gaussiano que incide sobre a amostra seja longo ou curto dependendo da espessura desta amostra como pode ser observado na figura 7. Uma amostra é considerada fina quando sua espessura é menor que o parâmetro confocal do

feixe gaussiano ($L < 2z_R$) e no regime de amostras grossas a espessura das amostras é maior que o parâmetro confocal ($L > 2z_R$).

Figura 7 - Para um mesmo feixe gaussiano, dependendo da espessura da amostra, esta se comporta como amostra fina ou amostra grossa.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para o regime de amostra fina, o ajuste dos dados experimentais é dado por uma Lorentziana, típicas no processo de absorção, portanto o ângulo da RNLPE é proporcional à intensidade do feixe na amostra e inversamente proporcional ao quadrado da cintura do feixe:

$$I(z) \propto \frac{I_0}{w(z)^2} \quad (62)$$

em que $w(z)$ depende de z de acordo com a equação a seguir:

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2} \quad (63)$$

Sendo assim, temos que:

$$I(z) = \frac{I_0}{\left[1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2\right]} \quad (64)$$

Em que I_0 é a intensidade de pico na posição focal ($z = 0$). Dessa forma o ângulo de rotação da RNLPE será representado da seguinte forma:

$$\langle \theta(z) \rangle_{lock-in} = \frac{\frac{\omega}{c} \left[\frac{\sin(2\varphi)}{3\sqrt{2}} \right] n_2 L I_0}{\left[1 + \left(\frac{z}{z_R} \right)^2 \right]} \quad (65)$$

Assim como outros efeitos ópticos não lineares, a rotação da polarização elíptica também depende da intensidade do feixe incidente. Portanto a montagem da técnica varredura- z pode ser usada para indução da rotação em função da posição z da amostra. No foco a rotação deve ser máxima e longe do foco ($z \gg +z_R$ ou $z \ll -z_R$), onde a intensidade é pequena, não haverá rotação da polarização, ou a rotação poderá ser desprezível conforme figura 8.

Figura 8 - Diagrama esquemático mostrando a rotação da polarização elíptica do feixe causada pela amostra não linear quando a mesma passa pela região focal.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Amostras grossas são materiais que possuem uma espessura maior que o parâmetro confocal do feixe de laser. Neste regime de focalização, a não linearidade da rotação da polarização elíptica é muito semelhante à absorção de dois fótons utilizando a técnica de varredura- z , portanto as equações são similares: (60–63)

$$\langle \theta(z) \rangle_{lock-in} = \frac{\omega}{c} \left[\frac{\sin(2\varphi)}{3\sqrt{2}} \right] n_2 (n_0 z_R) I \left[\operatorname{tg}^{-1} \left(\frac{z_b}{z_R} \right) - \operatorname{tg}^{-1} \left(\frac{z_a}{z_R} \right) \right], \quad (66)$$

em que: $z_b = z + \frac{L}{2n_0}$ e $z_a = z - \frac{L}{2n_0}$ e a espessura efetiva da amostra passa a ser $n_0 z_R$. No limite de amostra fina $L \ll n_0 z_R$, a equação 66 reduz-se à equação 65. (Apêndice A)

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. Na prática, a resolução espacial é dada por $n_0 z_R$, de modo que amostra fina está abaixo do limite de resolução espacial. Sendo possível medir simultaneamente mais de um material, como uma referência e outra amostra desconhecida, permitindo obter a magnitude da não linearidade por comparação direta com a amostra de referência, visto que as duas amostras estão nas mesmas condições de características do laser. Portanto, é possível realizar medidas autoreferenciadas, sendo essa a maior vantagem dessa nova configuração.

Gráficos típicos da RNLPE, podem ser observados na figura 9 quando transladamos uma amostra em torno do ponto focal do feixe Gaussiano (região do feixe que possui intensidade mais alta). Devido à alta sensibilidade da técnica é possível medir a diferença de fase entre o feixe sem e com efeito não linear, que está relacionado com o ângulo de rotação θ da RNLPE, com a ajuda do *lock-in* de fase dupla.

Figura 9 - Gráfico da equação RNLPE para amostras de sílica de diferentes espessuras, indo do regime de amostra fina ao de amostra grossa, em função da posição z .
Fonte: Adaptada de MIGUEZ.²⁷

No gráfico da figura 9 temos os valores esperados da equação 66 para medidas de RNLPE, para amostras de sílica em função da posição z da amostra de diferentes espessuras, indo desde o regime de amostra fina ao regime de amostra grossa. Podemos observar que a partir de determinada espessura da amostra o gráfico apresenta um platô aproximadamente constante, indicando uma situação de saturação. 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 os 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. (27)

4 Materiais utilizados em microscopia por RNLPE: GG, ZnSe e ZnS

4.1 O vidro GG

4.1.1 A importância da determinação do n_2 do GG

O GG, produzido pela Corning, é de grande importância devido às suas características intrínsecas ópticas e mecânicas, o que lhe assegura resistência e maleabilidade, se tornando um dos principais vidros para a fabricação de dispositivos ópticos, sendo assim interessante sua caracterização quanto sua não linearidade. Esse vidro tem se mostrado um vidro muito eficiente na construção de dispositivos eletrônicos como computadores, *smartphones*, *tablets*, dentre outros aparelhos, devido às suas propriedades como, baixa espessura, transparência óptica, etc. (64-65) Alguns dispositivos eletrônicos podem ser integrados neste tipo de vidro, a fim de permitir mais espaços, que por sua vez poderia armazenar mais ferramentas. As qualidades como resistência à arranhões, impactos e excelente clareza óptica do GG, combinadas com seu perfil incrivelmente fino (medido em micrômetros), permitem que ele proteja as telas dos dispositivos sem adicionar peso significativo ou interferir nas telas de toque capacitivas.

Amplamente utilizado em aparelhos eletrônicos, o GG, foi projetado para ser fino e leve, com grandes aplicações nas áreas tecnológicas, automotivas, aeroespacial, farmacológica, (66-67) entre outras, podendo ser um simples substituto do vidro comum, agregando algumas características inexistentes no material tradicional, como tenacidade e dureza. Por ser um vidro com alta qualidade óptica, uma das novas aplicações do GG são em óptica não lineares como substrato para dispositivos fotônicos como na produção de guias de onda, (68–71) na construção de dispositivos fotônicos, e para tanto se faz necessário a compreensão de como se comporta o n_2 neste tipo de vidro, (72-73) uma vez que para se passar mais informações através de uma fibra óptica, como por exemplo, se faz necessário o aumento da intensidade de luz na fibra, e com esta intensidade sendo muito alta, o n_2 do material começa a se manifestar por meio de fenômenos ópticos não lineares.

Devido ao tratamento mediante difusão por troca iônica ao qual o vidro GG é submetido, para aumentar suas qualidades optomecânicas, forma-se um gradiente de distribuição de íons K^+ em sua superfície, existindo desta forma, uma concentração anisotrópica de íons sódio e potássio ao longo da profundidade z , afetando os valores do n_2 do GG. Assim sendo, é de fundamental importância compreender como as não linearidades mudam internamente na matriz desse material devido ao processo de difusão, e de que forma a alta intensidade pode afetar neste tipo de amostra, uma vez que estes tipos de vidros são matrizes para construção de

dispositivos fotônicos. Para fazer isso é possível usar a microscopia não linear, que é capaz de medir as não linearidades locais da amostra. (13, 28) A princípio vários sinais não lineares podem ser usados, como: absorção de dois fótons, geração de segundo harmônico e terceiro harmônico, fluorescência induzida por absorção de dois fótons, etc., no entanto a medição da refração não linear local de uma amostra ainda não é fácil de ser obtida, mas utilizando o efeito da RNLPE é possível determinar o n_2 absoluto local da amostra.

4.1.2 Produção do GG

Várias são as técnicas que envolve o fortalecimento da superfície de um vidro, procedimentos estes que envolvem a alteração da estrutura da superfície, ou composição do vidro, para melhorar sua resistência, características de fratura e durabilidade e dentre estas técnicas, a mais comum, é o fortalecimento por troca iônica (TI). (74-75)

O fortalecimento de um vidro por TI ocorre quando o mesmo é colocado em um banho de uma solução de sal alcalino em temperatura ideal. (74, 76) Para que a TI ocorra, é necessário que a matriz do vidro e a solução salina possuam íons móveis, sendo assim os vidros alcalinos monovalentes são os mais usados neste procedimento por se mostrarem mais receptivos nesse processo, pois permitem uma alta taxa de fluxo iônico e, portanto, exigem tempos de imersão na solução mais curtos para alcançar maiores resistências. (77) O contato da matriz do vidro com a fonte de íons, gera a TI como consequência de um gradiente no sistema potencial eletroquímico das espécies iônicas envolvidas, causado pela diferença de carga elétrica existente e pelas diferentes concentrações de íons no vidro. (78)

O GG é feito de um vidro chamado alcali-aluminosilicato, que envolve um processo em que ele é temperado por meio de uma TI para aumentar sua resistência. (76, 79–81) Neste caso o fortalecimento químico, ocorre quando o vidro é imerso em uma solução aquecida contendo um sal alcalino fundido (solução de KNO_3), a temperatura de aproximadamente 400°C . Durante o tempo de imersão, os íons alcalinos do vidro (Na^+) que estão próximos da superfície são trocados por aqueles do sal dissociado (K^+), formando um gradiente de distribuição de íons K^+ nessa superfície (figura 10), criando uma alta tensão de compressão na superfície, permitindo maior resistência a danos e dureza. Esse processo de TI é muito conhecido por afetar a resistência do vidro, sem haver distorção óptica na propagação do feixe, criando uma camada de compactação que gera uma superfície mais resistente a avarias, que envolve uma mudança da estrutura da superfície do vidro para melhorar sua resistência. (77, 82) Este é um processo de interdifusão termicamente ativado, que resulta no fortalecimento do vidro, devido ao fato do

raio iônico dos íons penetrantes ser maior do que o dos íons que estão deixando o vidro. A profundidade com que os íons potássio adentram no vidro silicato depende da temperatura, da concentração da solução salina, e do tempo do qual o vidro está inserido nessa solução, de tal forma que quanto maior a temperatura, ou tempo de imersão do vidro na solução, bem como da concentração da solução, maior a resistência alcançada por tal vidro. Desta forma o vidro pode ser deixado no banho de sal fundido por determinado tempo, ou uma dada temperatura, para alcançar um aumento adequado na resistência. (76, 83)

Figura 10 - Uma representação esquemática de "enchimento" dos íons de potássio em um vidro de silicato de sódio. Antes da troca iônica, não há estresse residual no vidro. Após a troca de íons com a presença dos íons K^+ , as tensões de compressão residuais foram desenvolvidas. Nessa situação houve a substituição de íons potássio Na^+ por íons sódio K^+ no vidro, o potássio por ter maior raio atômico cria uma alta pressão de compressão nesta área tornando o vidro mais resistente. Uma vez que a troca iônica ocorre apenas para uma pequena profundidade da superfície, a tensão se traduz em um aumento acentuado na compressão da superfície do vidro e uma baixa tensão situada mais ao centro. (74, 82) As setas, em destaque vermelho, são para representar o estado de compressão que os íons K^+ estão exercendo na superfície, o que provoca o fortalecimento nesta região.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O GG é um dos vidros mais resistentes no mercado, e é possível graças a uma combinação de estrutura e tecnologias de processamento, uma das quais inclui o fortalecimento por TI. Então, no intuito de entender as propriedades ópticas não lineares do GG, é de fundamental importância o conhecimento de como a dopagem iônica influencia o perfil de n_2 neste tipo de vidro, para uma avaliação mais adequada no desenvolvimento de certos dispositivos ópticos fotônicos. Deste modo, o objetivo foi investigar como o fortalecimento do GG por TI altera o seu n_2 , em função de z , utilizando o efeito da RNLPE. (26-27)

4.2 ZnSe e ZnS, características e propriedades

Investigação das propriedades dos monocalcogenetos de zinco (Zn X ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), com estrutura do tipo *zinc blende* e *wurtzite*, tem promovido muito interesse por causa de suas inúmeras aplicações, como telas visuais, memórias ópticas de alta densidade, dispositivos de laser de estado sólido, fotodetectores, células solares, etc. Essa classe de materiais com ampla largura de banda tem sido usada extensivamente para uma variedade de aplicações, incluindo dispositivos optoeletrônicos.

Em temperatura ambiente o ZnSe apresenta um *gap* de energia igual a 2,7 eV (460 nm), (84) esse valor associado à sua baixa absorção na região do infravermelho e às suas propriedades mecânicas, fazem do ZnSe um excelente material com aplicações em dispositivos ópticos na região do infravermelho, sendo a sua aplicação mais importante como componente em lasers de CO_2 de alta potência, mas também é utilizado em outros utensílios ópticos para vários equipamentos espectrais e lentes para o infravermelho, janelas de proteção de dispositivos que detectam sinais térmicos em uma ampla faixa espectral, além de demonstrar ser um material promissor para ser aplicado em diodos emissores de luz azul e lasers de diodo. (85–87)

O ZnS é um material que apresenta uma forma cúbica com estrutura de *zinc blende* (blenda de zinco) e uma forma hexagonal com estrutura *wurtzite*, possuindo propriedades luminescentes viáveis para a fabricação de dispositivos. (88) Assim como o ZnSe, o ZnS também é um semicondutor com grande *gap* de energia, que dependendo de sua estrutura pode apresentar entre 3,72 eV e 3,77 eV. (89) As faixas de energias permitidas e proibidas para os elétrons de um semicondutor determina importantes propriedades eletrônicas e ópticas do material, característica esta que reflete no comportamento de propriedades ópticas distintas para as diferentes fases do ZnS (*zinc blende* e *wurtzite*). (90–93) Mais uma propriedade característica atraente deste material é a grande facilidade em hospedar metais de transição como formadores de centros luminescentes, assim permitindo a exploração de propriedades morfológicas e estruturais por meio de dopagens (como Fe, Cr e outros íons), e assim melhorar as propriedades ópticas do material. (94–95)

A importância de determinar o n_2 do ZnSe e ZnS, se deve ao fato que a classe desses materiais tem sido bastante usada para uma variedade de aplicações, incluindo dispositivos optoeletrônicos e diodos laser. (96)

No estudo deste trabalho utilizamos uma amostra de ZnSe de 3 mm de espessura e outra de ZnS de 2 mm de espessura, ambas policristalinas da classe blenda de zinco. São janelas comerciais largamente utilizadas para o infravermelho e facilmente encontradas para compra.

Figura 11 - Foto de substratos típicos de ZnSe (a) e ZnS (cleartran®) (b). São amostras de excelente qualidade óptica, isotrópicas e transparentes no intervalo de 450 (350) nm até 21,5 (14) μm para o ZnSe (ZnS).
Fonte: UNICE¹¹¹; HEMA¹¹²

5 Microscopia por RNLPE – Metodologia e Montagem experimental

5.1 Metodologia

O nosso grupo desenvolveu um novo método de determinação precisa e simples da medida da RNLPE com o uso de um polarizador girante (figura 12) e um amplificador sensível à fase (*lock-in* de fase dupla). (26) O princípio de funcionamento da medida se baseia no fato de que é possível medir a mudança do eixo principal de uma polarização elíptica pela fase ao rodar periodicamente um polarizador.

Figura 12 – Sistema mecânico desenvolvido pelo grupo de Fotônica. (1) Referência de “trigger”; (2) Eletrônica de controle de velocidade de rotação e “trigger”; (3) abertura passante para polarizador linear; (4) motor DC; (5) correia de acoplamento. A referência de “trigger” serve para que tenhamos uma referência para a medida do ângulo de rotação.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O polarizador girante serve para determinar o ângulo físico entre o semieixo maior da polarização elíptica e o eixo do polarizador, que no experimento tem por função modular o sinal do feixe com e sem efeito não linear. Uma vez determinado o ângulo sem efeito não linear o mesmo é “travado”, e serve como referência (para o *lock-in*) para a medida do ângulo de rotação do feixe quando transpassa a amostra e o próprio encontra-se com efeito não linear (figura 13). Para melhor polarização de um feixe no infravermelho e leveza, foram utilizados polarizadores de grade de fios metálicos (*wire grid polarizer*).

Figura 13 – a) Representa o sinal de referência sem o efeito não linear. b) Após o feixe atravessar a mostra, haverá uma mudança de fase em relação ao sinal de referência, essa mudança de fase está associada a não linearidade do meio, fazendo que a polarização rotacione em θ . A partir dos sinais modulados pelo polarizador, o lock-in faz a medida de θ .

Fonte: Adaptada de BOYD.³¹

Ao fazer girar um polarizador (analisador), uma modulação tipo cosseno pode ser observada no osciloscópio. Em uma volta completa (360°) do analisador, é possível observar um sinal da forma cossenoidal com um total de dois períodos por cosseno quadrático, uma vez que o analisador é degenerado a cada 180 graus. Usamos um motor elétrico para fazer o polarizador girar com frequência constante de forma a se gerar um sinal contínuo (figura 14), a ser analisado pelo *lock-in*.

Figura 14 – Típico sinal observado num osciloscópio mostrando os pulsos modulados pela rotação do analisador de um feixe com polarização elíptica. O lock-in só detecta o sinal modulado de baixa frequência.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para sincronizar o *lock-in*, utiliza-se um sinal tipo TTL gerado pelo polarizador girante. Utilizamos um disco similar a uma pá de *chopper* com duas aberturas e um sensor composto

de um emissor e um receptor para detectar a passagem da pá do *chopper* e assim gerar o sinal de referência que fornece a orientação física do eixo principal do polarizador. Esse disco de pá é fixo ao polarizador de forma que eles girem sincronizadamente.

É importante salientar que a frequência de rotação do polarizador deve ser sempre menor que a taxa de repetição do laser para que em cada ciclo de rotação do analisador se tenha muitos pulsos do laser, de forma que haja uma “envoltória” (figura 14) de formato cossenoidal que permita a determinação de atraso/adiantamento de fase pelo *lock-in*. Como o *lock-in* é “travado” com o sinal de referência do polarizador girante, usando constantes de tempo adequadas, o *lock-in* só detecta a fase da modulação de baixa frequência. Além disso, a constante de integração do *lock-in* dever ser grande o suficiente para que a taxa de repetição do laser não gere ruído no sinal medido. O sistema eletromecânico desenvolvido para girá-lo, trabalha com uma frequência da ordem de 40 Hz (25 pulsos a cada volta do eixo do polarizador), ou seja, é adequado para ser usado com lasers pulsados com frequências bem acima desse valor. Usualmente utilizamos lasers amplificados com taxa de repetição da ordem de 1 kHz o que permite um bom funcionamento da técnica.

A medida do ângulo da RNLPE é feita através de um polarizador girante e um *lock-in* de fase dupla. O sinal de luz transmitido pelo polarizador girante é do tipo cosseno ao quadrado (lei de Malus). O máximo do sinal corresponde quando o eixo do polarizador se encontra na direção do eixo maior da elipse, e caso o eixo maior da elipse mude, devido a um efeito óptico não linear, haverá uma mudança de fase na onda cossenoidal (figura 15), uma vez que houve uma mudança no sinal do campo elétrico do feixe. Em outras palavras, é possível medir uma mudança do eixo maior da elipse pela mudança de fase do feixe de laser calculado pelo *lock-in*, pois a rotação da polarização elíptica está relacionada com esta mudança de fase entre a polarização do feixe sem o efeito não linear e a polarização com o efeito não linear (é o mesmo feixe que acumula uma fase kx , devido ao efeito não linear). O ângulo medido pelo *lock-in* é o dobro do ângulo real devido a lei de Malus.

Figura 15 – (a) Modulação feita pelo polarizador do mesmo feixe sem e com efeito não linear. (b) ângulo rotacionado em θ .

Fonte: Adaptada de MIGUEZ.²⁷

Assim sendo, é modulado o sinal com a amostra distante do foco, onde o sinal da RNLPE é desprezível (intensidade sem efeito não linear, que será utilizado como o sinal de referência), e o mesmo feixe já transposto a amostra (sinal com efeito não linear). O *lock-in* é capaz de detectar pequenas variações de fase entre o sinal de referência e o sinal medido. Esse sinal de fase é obtido de dois sinais de saída gerados no *lock-in*: o Sinal em Fase X e o Sinal em Quadratura Y , podendo-se determinar a magnitude do sinal R e a fase θ , dado por:

$$R = \sqrt{X^2 + Y^2} \quad (67.a)$$

$$\theta_{lock-in} = \arctg\left(\frac{Y}{X}\right) \quad (67.b)$$

O amplificador *lock-in* de fase dupla mede a diferença de fase entre o sinal do feixe sem efeito não linear (com a amostra longe do foco, onde o efeito não linear é desprezível) e com efeito não linear induzido pelo meio. Para a realização das medidas o amplificador *lock-in* requer uma frequência de referência, o que ele detecta é justamente a resposta do experimento em relação ao sinal frequência de referência com dois sinais de saída, em fase e outro em quadratura como já explicitado. (97-98) Essa capacidade que o amplificador *lock-in* tem de apresentar 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.

5.2 Arranjo Experimental

Usando uma montagem similar à técnica de varredura- z tradicional, (27, 99-100) pode-se medir a não linearidade refrativa (coeficiente B) pela determinação da rotação da polarização em função do deslocamento z da amostra. Medidas para determinar o ângulo de rotação já foram feitas, e dentre outras maneiras, uma delas foi utilizando um analisador (polarizador linear após a amostra), e a partir das intensidades do campo elétrico, das componentes ortogonais, foi possível determinar a magnitude da rotação do feixe elipticamente polarizado. (101) Caso a rotação provocada pelo meio não linear seja bastante significativa é possível utilizar tal método. No entanto, este método, é bastante impreciso para pequenas mudanças de rotação da elipse. Neste trabalho foi utilizado uma técnica com a qual possamos ter uma maneira mais precisa de medir pequenas mudanças de fase (a rotação da RNLPE está relacionada com a essa mudança de fase da onda) usando um amplificador *lock-in* de fase dupla e um polarizador girante como componente analisadora. O arranjo experimental para a medida da RNLPE pode ser esquematizado, resumidamente, de acordo com a figura 16.

Figura 16 – Diagrama esquemático do sistema experimental que é semelhante à montagem da técnica de varredura- z tradicional. Neste caso, a rotação da polarização elíptica do feixe é determinada pelo uso do *lock-in* e de um polarizador girante. A objetiva tem por função focalizar o feixe na amostra, e depois do feixe passar por um polarizador (onde é modulado o sinal de referência e o feixe com efeito não linear para a medir o ângulo da RNLPE), atravessa as lentes 1 e 2 que coleta-o para o fotodetector.

Fonte: Adaptada de MIGUEZ.²⁶

O feixe de luz ao sair do laser (linearmente polarizado) normalmente não tem um modo espacial bem definido, dessa forma, para se obter um modo espacial gaussiano de ordem

TEM₀₀, utiliza-se um sistema de filtragem utilizando um telescópio e “pinholes” adequados. Uma lâmina de $1/4$ de onda é utilizada, esta tem por função atrasar uma das componentes do campo elétrico para tornar o feixe elipticamente polarizado. Normalmente se utiliza lâminas de onda de ordem zero e acromáticas para uma ampla banda espectral, adequadas para pulsos ultracurtos.

O feixe, já elipticamente polarizado, passa por uma lente objetiva com o intuito de obter resolução espacial e focalizar o feixe na amostra. Então a amostra é transladada ao longo da direção z em torno do ponto focal da lente a fim de variar a intensidade do feixe na amostra. Na posição da região do parâmetro confocal do feixe gaussiano ($-z_R < z < +z_R$), a intensidade do feixe é alta, por conseguinte é onde o efeito não linear acontece. Fora dessa região ($z > z_R$ ou $z < -z_R$) o efeito não linear é baixo e pode ser desconsiderado. Devido à não linearidade do meio, o feixe elipticamente polarizado, sofrerá uma rotação que está associada a uma mudança de fase ao passar pela amostra a qual está sendo transladada na direção z controlada através de um programa de computador (LabView). Após o feixe transpassar a amostra, o mesmo atravessa um polarizador girante, que tem por função modular a intensidade do sinal do feixe, o qual é transmitido para o *lock-in* de fase dupla. Depois o mesmo feixe é coletado em um fotodetector e os dados são colhidos e transferidos para um computador.

No intuito de viabilizar a técnica de RNLPE em microscopia, um aparato experimental mais completo foi desenvolvido para tal, com a adição de um sistema de três eixos (xyz) que se movimentam independentemente, conforme pode ser observado na figura 17.

Figura 17 – Configuração experimental para microscopia por RNLPE. Aparato semelhante ao da figura 16, com a adição de um sistema de eixos xyz e um microscópio óptico, composto por uma lente ocular e uma *webcam*, de tal forma que fosse possível acompanhar em tempo real a varredura de um determinado plano para obtenção da imagem.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para que fosse possível utilizar o efeito da RNLPE em microscopia, foi adicionado um sistema de eixos xyz , de tal forma que possibilite o movimento da amostra nestas 3 direções, x , y e z . Desta forma vários planos xy podem ser mapeados variando sua profundidade, ou seja, mudando z .

6 Resultados

6.1 Calibração do feixe de laser

As medidas foram feitas utilizando um sistema laser amplificado de Ti:safira (150 fs, centrado em comprimento de onda $\lambda = 775$ nm, com taxa de repetição de 1 kHz, Clark MXR 2001) devido à capacidade dos pulsos ultracurtos induzirem mais facilmente o processo não linear da RNLPE. Em outras medidas, quando foi necessário a utilização de outros comprimentos de onda, fez-se o uso de um amplificador paramétrico óptico (*Optical Parametric Amplifier* – OPA, *Light conversion, TOPAS*) de 100 fs, com taxa de repetição de 1kHz e comprimentos de ondas que poderiam variar entre 460 nm e 2600nm, bombeado pelo Ti:Safira. Antes de fazer qualquer medida da RNLPE, é de fundamental importância a calibração do feixe de laser, que permite determinar basicamente a intensidade do feixe no foco (I_0), a cintura do feixe (w_0) e o parâmetro Rayleigh (z_R). Esses parâmetros permitem uma correta interpretação dos dados obtidos pelo sinal óptico não linear (determinar a magnitude absoluta da não linearidade local do meio), evitar danos na amostra, entre outros. Utilizamos como amostra de calibração uma amostra de vidro soda lime (lamínula de microscópio), pois este vidro possui espessura adequada (~ 150 μm) para as lentes utilizadas no sistema experimental, além de ser de baixo custo e abundante. O índice de refração não linear da lamínula de microscópio foi previamente calibrada a partir da sílica cujo valor é conhecido ($n_2 = 2,8 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$), (31) e neste caso a lamínula apresentou um índice de refração não linear de aproximadamente $n_2 = 3,6 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$.

A calibração usando a lamínula de vidro é uma medida simples de varredura na direção z e é observado o surgimento do sinal da RNLPE (figura 18). A intensidade do laser é regulada até que seja observado um bom sinal da RNLPE sem que haja saturação do sinal e nem que seja muito pequena e ruidosa. A partir desta calibração é possível a determinação dos parâmetros do feixe de laser.

Figura 18 - Varredura de uma lamínula de microscópio na direção z , como medida de calibração para determinação dos parâmetros do feixe de laser. A curva em vermelho representa o ajuste teórico da RNLPE descrita pela equação 66, sendo assim possível determinar as características do feixe de laser. O platô formado aponta que a espessura da amostra atingiu um regime de saturação da RNLPE.

Fonte: Adaptada de GOMES.¹⁰²

Para o caso da figura 18, com a utilização de uma objetiva de 40x, os parâmetros do feixe de laser obtidos foram: $z_R \sim 4,5 \mu\text{m}$; $w_0 \sim 1 \mu\text{m}$; irradiação de pico $I_0 \sim 2050 \text{ GW/cm}^2$ e potência média $P_{AVG} \sim 5,14 \mu\text{W}$ (com energia de $\sim 5,14 \text{ nJ}$ por pulso). Mas isso não significa que todas as medidas foram obtidas com esses mesmos parâmetros do gráfico da figura 18, os parâmetros podem ser ajustados todas as vezes em que forem realizados os experimentos, dependendo do que se vai medir, e principalmente de acordo com o material, é necessário, ajustar a intensidade do feixe de laser, com isso, a cada mudança é necessário recalibrar os parâmetros do feixe de laser, usando a mesma lamínula e os procedimentos descrito anteriormente.

A amplitude do sinal da RNLPE na figura 18, está relacionada com a não linearidade do material (ângulo de rotação), enquanto a largura da mesma, no eixo z , se correlaciona com o comprimento L da amostra (L/n_0). O ângulo de rotação relaciona-se com a não linearidade do material e neste regime de amostra grossa, n_2 não depende da espessura. É possível notar claramente a redução da espessura da amostra devido ao índice de refração linear do GG ($n_0 \sim 1,5$).

6.2 Caracterização do GG por RNLPE

Para o GG não é necessário fazer uma imagem 2D ou 3D devido à natureza simétrica da amostra (uma lâmina). Somente um perfil ao longo da profundidade (direção z) é necessário.

Depois de determinar os parâmetros do feixe de laser e no intuito de determinar o n_2 do GG, utilizando a técnica da RNLPE (figura 12), o material foi transladado em torno do ponto focal do feixe gaussiano e o gráfico obtido (figura 19) é semelhante ao da figura 18. Mas como apresentam não linearidades e espessuras distintas, apresentam amplitudes e abertura do gráfico no eixo z diferentes. Nesta medida foi utilizada uma lâmina de GG da terceira geração para celulares com uma espessura de $\sim 390 \mu\text{m}$.

Figura 19 – O sinal experimental do efeito da RNLPE no GG (Corning) ao longo da direção z é representado pelos círculos abertos vermelhos. A curva teórica da RNLPE, representada pela linha vermelha sólida, foi obtida considerando um modelo simplificado do perfil exponencial de n_2 (curva azul tracejada). A curva da RNLPE tracejada vermelha, corresponde à obtida considerando n_2 constante ao longo de toda a matriz do GG.

Fonte: Adaptada de GOMES.¹⁰²

De acordo com o gráfico da figura 19 é possível observar protuberâncias em suas extremidades, apresentando uma variação entre os sinais do centro e da superfície do vidro. Estas saliências surgem devido à têmpera no qual o GG é submetido. Neste processo de fabricação, os íons K^+ ficam na superfície do vidro (íons Na^+ ficam na parte mais interna do vidro, uma vez que a troca iônica só ocorre na superfície do material), que por terem maior raio

atômico apresentam maior não linearidade, (103) e quanto maior não linearidade maior o ângulo de rotação, de acordo com a técnica RNLPE, surgindo desta forma as saliências do gráfico. Por terem menor não linearidade, os íons Na^+ na parte mais interna do vidro, apresentam menor ângulo de rotação da polarização elíptica, conseqüentemente, a parte mais interna do vidro apresenta menor amplitude de fase.

Para inferir uma curva teórica para representar a curva experimental, propusemos um modelo empírico simples no qual a não linearidade decai exponencialmente em função da profundidade z . De acordo com o gráfico da figura 19, assumimos que para ambos os lados do vidro, n_2 começa com um valor mais alto na superfície e decai exponencialmente até atingir o valor constante da matriz de vidro (linha azul tracejada). Criamos um programa no LabView que é capaz de calcular numericamente o perfil do sinal da RNLPE a partir da curva n_2 da seguinte forma:

$$n_2(z') = n_{2,0} + \Delta n_2 \exp\left(\frac{-z'}{z_0}\right) \quad (68)$$

em que z' é a posição da profundidade da amostra em relação a superfície do GG (entrada ou saída), $n_{2,0}$ é a não linearidade dentro do vidro, Δn_2 é a intensificação da refração não linear na superfície e z_0 é a constante exponencial de decrescimento. Vamos considerar o vidro como sendo formado por N camadas finas com n_2 constante de acordo com sua posição seguindo a forma exponencial de acordo com a equação 68. Cada camada deve ser fina o suficiente para obedecer a “condição de amostra fina” e fornecer um sinal de RNLPE de acordo com a sua posição. Para cada camada fina, usando a equação 66 e a sua posição correta de foco e os parâmetros do feixe, usando nosso programa, obtemos cada sinal de RNLPE de amostra fina, que pode ser adicionado para fornecer a curva teórica completa de amostra espessa. Nesse experimento vamos considerar uma constante exponencial de decrescimento $z_0 = 50 \mu m$ e $N = 100$ camadas, a partir da curva de n_2 tracejada em azul obtivemos a curva da RNLPE (linha vermelha contínua).

O valor de n_2 médio obtido na superfície foi 22% ($\Delta n_2 \sim 0,7 \times 10^{-20} m^2/W$) maior ($n_2 \sim 3,9 \times 10^{-20} m^2/W$) que a matriz do vidro ($n_{2,0} \sim 3,2 \times 10^{-20} m^2/W$), que gradualmente decai à medida que se aumenta a profundidade e se estende até mais ou menos $50 \mu m$, coincidindo com às profundidades típicas de penetração do potássio neste tipo de vidro

GG ($\sim 50\text{-}100\ \mu\text{m}$). (104) Os erros estimados da flutuação do sinal para todas as medições são de cerca de 8%. (26)

Em teoria, a forma esperada do gráfico deve ser simétrica em termos das duas superfícies (entrada e saída), pois não há diferença de TI nas duas superfícies. No entanto, devido à maior espessura do GG, o sinal apresenta uma pequena distorção devido à aberração do feixe de laser fortemente concentrado e da dispersão de pulso, por exemplo. De fato, como pode ser visto na figura 19, devido à propagação do feixe ao longo da amostra de GG, o mesmo pode adquirir mais aberrações e o sinal da RNLPE na interface de saída (z negativo) é ligeiramente menor que o da interface de entrada (z positivo). Apesar de a correspondência entre as curvas experimental e teórica não ter sido perfeita, observamos que a presença de potássio tem a capacidade de aumentar o valor de n_2 na matriz do GG.

6.3 Imagens por RNLPE

6.3.1 Microscopia em cristais de ZnSe e ZnS

A microscopia confocal se destaca pela sua capacidade de obter imagens de planos específicos sem a necessidade de submeter a amostra a processamentos físicos, como o seu fatiamento em micrótomos (impraticável em células vivas), o que poderia gerar artefatos na imagem. Esse tipo de configuração tem a principal característica da obtenção da imagem do plano focal como já explicitado. Na microscopia de varredura, para se obter uma imagem 2D é necessário fazer uma varredura em um plano xy , por exemplo, de uma determinada estrutura complexa. Neste trabalho, o processo de microscopia óptica não linear foi feito utilizando o método de microscopia por RNLPE em materiais como o ZnSe, ZnS e também em materiais biológicos como células de cebola. Utilizando uma janela de ZnSe como amostra, foi observado que o sinal do índice de refração não linear na direção z oscila consideravelmente, possivelmente devido à sua natureza policristalina de microgrãos que compõe sua matriz (a constituição da estrutura ZnS é semelhante ao ZnSe), sendo esta estrutura compatível com a resolução do microscópio proposto.

Para a realização do mapeamento do valor absoluto do n_2 do ZnSe, (29, 105-106) primeiramente fez-se necessário a calibração do feixe de laser com a lamínula (similar à medida do GG). No entanto, o n_2 do ZnSe é muito maior que o da lamínula (aproximadamente 35 vezes maior que a lamínula e aproximadamente 100 vezes maior que a sílica), (107) de forma que a intensidade utilizada na calibração com a lamínula resultava na saturação da imagem obtida do

ZnSe. Para resolver o problema dessa diferença foram colocados filtros de transmissão calibrados (conforme a figura 17 esses filtros foram colocados antes da objetiva), de forma a diminuir a intensidade do feixe para um patamar adequado para visualização do sinal não linear da RNLPE na amostra de ZnSe.

Para a obtenção dos parâmetros do feixe nas medidas de microscopia no ZnSe, foi utilizado novamente uma lamínula de microscópio de 150 μm de espessura. Neste caso, o intervalo de Rayleigh foi de $z_R \sim 2,5 \mu\text{m}$ (diferente do caso anterior devido às pequenas modificações no sistema experimental conforme a figura 17), e consequentemente a cintura do feixe é $w_0 \sim 0,65 \mu\text{m}$ em 775 nm. A potência do laser utilizada foi $P \sim 3,8 \mu\text{W}$, e nesse caso a intensidade do laser foi de $I_0 \sim 3600 \text{ GW}/\text{cm}^2$. Contudo, como já dito, este valor de I_0 é muito alto para a microscopia do ZnSe, portanto foram adicionados dois filtros de transmissão calibrados (20% e 30%) para diminuir de ~ 17 vezes a intensidade do feixe.

Após a calibração do feixe para o desenvolvimento da microscopia por RNLPE na amostra de ZnSe, e a escolha da área a ser mapeada, a amostra foi posicionada em torno do ponto focal da montagem experimental e em seguida foi feita uma varredura ponto a ponto em um plano xy ($250 \mu\text{m} \times 250 \mu\text{m}$) e uma imagem foi obtida (figura 20). Como já mencionado o mapeamento foi feito a partir da não linearidade local da amostra, e a escala de cores representa a intensidade da não linearidade.

Figura 20 – Microscopia por RNLPE em uma amostra de ZnSe. Devido à estrutura que forma este tipo de material (micro cristais de forma randômica e assimétrica) é possível observar algumas regiões de índice de refração não linear distintas. A escala ao lado da figura está em graus e tem correspondência com a magnitude da não linearidade refrativa da região, ou seja, está relacionada com variação de n_2 na figura. Nesta imagem foram utilizados 100 passos em x e 100 passos em y (cada passo equivale a $2,5 \mu\text{m}$), formando um plano xy de $250 \mu\text{m} \times 250 \mu\text{m}$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como mostra a figura 20, o contraste da imagem é a magnitude local da rotação da polarização. Quanto maior a não linearidade do meio, maior é a rotação de polarização do feixe de laser. Os grãos que compõem a amostra de ZnSe têm tamanho aproximado de $60\text{ }\mu\text{m}$, o que mostra ser condizente de acordo com a imagem obtida. A magnitude da rotação, neste caso, variou de -1° (azul) até 6° (vermelho). De acordo com a lamínula de calibração e os dois filtros neutros utilizados, é possível estimar a magnitude de n_2 em função do ângulo de rotação. Neste caso, cada grau de rotação equivale à $\sim 39 \times 10^{-20}\text{ m}^2/\text{W}$. Por exemplo, numa linha $x \cong 38$ do mapa 2D temos o valor de n_2 (figura 21 b). É também interessante constatar que a maior parte da amostra apresenta não linearidades positivas, mas há pequenas regiões que são negativas, não esperadas para esse material nesse comprimento de onda.

Figura 21 – (a) mesma imagem da figura 20 destacando uma linha caracterizada. (b) gráfico do índice de refração não linear do ZnSe da posição $x \sim 38\text{ }\mu\text{m}$ em função da direção $+y$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

De acordo com o gráfico 21 b, é observado que o sinal não linear muda de acordo com a região atingida pelo laser, esta variação do sinal da RNLPE é devida às diferentes estruturas que compõem o material de ZnSe. É possível observar também que os valores de n_2 do ZnSe do gráfico são compatíveis com os valores encontrados na literatura. A região de maior não linearidade apresenta um valor médio de índice de refração de aproximadamente $200 \times 10^{-20}\text{ m}^2/\text{W}$ para o comprimento de onda utilizado (775 nm), equivalente a aproximadamente 80 vezes maior que o índice de refração não linear da sílica ($2,8 \times 10^{-20}\text{ m}^2/\text{W}$). Esse valor está ligeiramente menor do que o esperado para o ZnSe. Tanto o sinal negativo quanto o valor menor do ZnSe observados não eram esperados, uma vez que o ZnSe tem apenas não linearidade positiva. A possível causa seria um deslocamento (*off set*)

espúrio negativo devido principalmente à aberrações causadas pela espessura da amostra. A amostra de referência (lamínula de vidro) é muito mais fina que a amostra de ZnSe (3 mm de espessura).

Outras medidas de microscopia por RNLPE foram feitas em outras regiões da amostra de ZnSe (figura 22). Nesta imagem também foi mapeado um plano xy ($250\ \mu\text{m} \times 250\ \mu\text{m}$) no intuito de observar como a não linearidade varia aleatoriamente no material.

Figura 22 – (a) microscopia em amostra de ZnSe utilizando a técnica de RNLPE. (b) outra região da amostra de ZnSe utilizando a mesma técnica de microscopia.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Outro material de característica semelhante ao ZnSe, é o ZnS como já explicitado. A amostra de ZnS utilizada na microscopia através do efeito da RNLPE, foi um material totalmente transparente e isotrópico (sob o ponto de vista da óptica linear) de acordo com a figura 11. Para microscopia por RNLPE em uma amostra de ZnS, os parâmetros do feixe de laser foram obtidos de maneira análoga que o ZnSe e GG conforme figura 18. Neste caso a imagem obtida foi semelhante ao de ZnSe, por ser também um semiconductor policristalino estruturado de forma randômica em sua matriz, de acordo com a figura 23 a seguir.

Figura 23 - (a) microscopia por RNLPE em uma amostra de ZnS destacando uma linha caracterizada. Nesta imagem foram utilizados 100 passos em x e 100 passos em y (cada passo equivale a $2,5 \mu\text{m}$), formando um plano xy de $250 \mu\text{m} \times 250 \mu\text{m}$ (b) gráfico do índice de refração não linear do ZnS da posição $x \sim 135 \mu\text{m}$ em função da direção $+y$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A região de maior não linearidade apresentou um valor máximo de índice de refração de aproximadamente $260 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$ para o comprimento de onda utilizado (775 nm), equivalente a aproximadamente 100 vezes maior que o índice de refração não linear da sílica ($2,8 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$). Esse valor é um pouco mais elevado do que o esperado para o ZnS. Novamente, a possível explicação seria um deslocamento (*offset*) positivo espúrio no sinal.

Para confirmar que a variação da não linearidade está relacionada com a orientação cristalina dos grãos do material policristalino de ZnSe e do ZnS, foram realizadas medidas com uma amostra de arseneto de gálio (GaAs), uma vez que não dispomos nem de monocristais de ZnSe quanto de ZnS. Amostras monocristalinas de GaAs são facilmente encontradas devido a sua larga utilização com substratos para MBE (*Molecular-Beam Epitaxy*). O GaAs é um semiconductor com *gap* de energia de 1,42 eV e que apresenta a mesma estrutura blenda de zinco do ZnSe e do ZnS. (108) É um importante material semiconductor para a construção de dispositivos optofotônicos, circuitos integrados, diodos emissores de luz infravermelha, células solares, diodos de laser e janelas ópticas. Utilizando um cristal de GaAs de orientação cristalográfica $\langle 100 \rangle$ com $470 \mu\text{m}$ de espessura, foram realizadas medidas de RNLPE em função da orientação do cristal. Cada medida dos gráficos da figura 24, foram feitas mantendo fixo o feixe de laser em relação ao eixo do polarizador, de tal forma que apenas o ângulo de rotação do monocristal de GaAs variasse.

Figura 24 – Algumas medidas simples da RNLPE em uma amostra de GaAs em função de z , as curvas sólidas representam o ajuste teórico da RNLPE. Cada medida foi realizada em uma orientação diferente do cristal de GaAs em relação ao eixo da polarização elíptica do feixe laser que foi mantido fixo. É possível observar a variação de amplitude de cada gráfico, que conseqüentemente muda o sinal da RNLPE em cada ângulo de orientação do cristal do GaAs e que por sua vez varia o n_2 efetivo da amostra, comprovando que a orientação cristalográfica que compõe o GaAs influencia na medida da RNLPE.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os gráficos da figura 24, mostram medidas de RNLPE em um cristal de GaAs em função da varredura na posição z , por estar fora da banda de absorção do material, o comprimento de onda utilizado para a realização destas medidas foi de 1500 nm, produzido por um amplificador paramétrico óptico (TOPAS, *Light Conversion*) acoplado ao laser Clark. Utilizando a condição de amostra grossa, descrita pela equação 66, os parâmetros iniciais do feixe de laser, bem como a amplitude do sinal da RNLPE de cada gráfico é possível a determinação do n_2 da amostra naquela posição, o que não é o caso do trabalho. A partir de uma orientação inicial desconhecida, as medidas foram realizadas girando-se o monocristal de aproximadamente 8° em 8°, totalizando meia volta (180°) (Fig. 25). É possível observar variações do valor de n_2 , essa variação deve-se à mudança do ângulo do cristal com relação ao eixo de polarização do feixe laser que foi mantido fixo. (109)

Outra análise que é possível ser observada, é a variação do ângulo de rotação da RNLPE em função do ângulo físico do cristal de GaAs. A figura 25 mostra como varia a regularidade do ângulo de rotação da RNLPE à medida que o cristal é girado em aproximadamente 8°.

Figura 25 – Gráfico mostrando a periodicidade do ângulo de rotação da RNLPE em função da mudança do ângulo físico entre o cristal de GaAs e o feixe gaussiano. O ajuste da curva dos dados experimentais com os teóricos mostra que os dados obedecem uma função cosseno quadrática.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Deste modo é possível afirmar que a orientação do cristal influencia no valor efetivo de n_2 da amostra. Sendo assim, considerando que o GaAs tem a forma cristalina blenda de zinco, é possível concluir que as orientações cristalográficas randômicas dos grãos cristalinos que compõem os substratos policristalinos de ZnSe e ZnS são responsáveis pela variação da não linearidade em diferentes posições da amostra.

No intuito de verificar como os grãos estão estruturados na matriz do ZnSe e do ZnS, foi feito um ataque químico para visualização dos grãos por microscopia óptica tradicional. O ZnSe em sua forma comercial polida (sem ataque químico), é um material completamente liso e não apresenta nenhuma estrutura observável através de um microscópio óptico convencional, exceto pela existência de fraturas mecânicas, caso haja, como mostrado na figura 26. Uma das formas possíveis de verificação dos grãos que formam as estruturas do ZnSe, é através de um ataque químico da amostra com uma solução aquosa de 15% de ferrocianeto de potássio mais 15% de hidróxido de potássio (solução de Murakami) (figura 26b).

Figura 26 – (a) amostra de ZnSe em sua forma comercial visualizada através de um microscópio óptico. O risco em destaque é uma fratura da própria amostra. (b) Estrutura revelada de uma região qualquer do ZnSe após sofrer um ataque químico na solução de Murakami.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 27 –Vista da superfície do ZnS por um microscópio óptica após sofrer um ataque químico na solução de Murakami.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como pode ser observado nas figuras 26b e 27, o ZnSe e o ZnS são compostos cerâmicos formados por policristais de formas e tamanhos não homogêneos aleatoriamente distribuídos na matriz, compatíveis com as imagens observadas por microscopia por RNLPE. Várias medidas de microscopia 2D em ZnSe e ZnS por RNLPE foram realizadas e todas mostraram o mesmo tipo de imagens.

Este ano, adquirimos duas objetivas de longa distância de trabalho (20X, Mitutoyo, 0,42 NA, 20 mm WD) conforme figura 28, para o microscópio. Neste caso, apesar de perdermos um pouco da resolução com relação à objetiva de 40X, pudemos avançar na determinação do valor absoluto da não linearidade refrativa, calibração absoluta, pois é possível também varrer

completamente as amostras de ZnSe e ZnS ao longo de toda a profundidade (eixo-z), ou seja, permite medidas de calibração bem melhores que as realizadas pelo mapeamento nos planos *xy* realizados anteriormente, uma vez que o ar fornece o sinal de referência de deslocamento (*offset*).

Figura 28 - Foto do sistema experimental na qual podem ser vistas as duas objetivas de longa distância de trabalho, três estágios de translação de precisão para movimentação da amostra nos eixos *x*, *y* e *z*. Observe o amplo espaço entre as duas objetivas (~ 4 cm).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para a calibração do valor absoluto da refração não linear do ZnSe e do ZnS, nesta nova fase, optamos por utilizar uma amostra de vidro óptico SF6, cujo valor da refração não linear é cerca de 10 vezes o da sílica ($23 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$). Dessa forma, também eliminamos a necessidade da mudança da irradiância do feixe (uso de filtros neutros) para realizar medidas de calibração num material de referência e medidas reais nas amostras de ZnSe e ZnS.

Figura 29 - Medidas de RNLPE realizadas ao longo de toda a espessura (eixo- z) de amostras de ZnSe (3 mm), ZnS (2 mm) e SF6 (1,2 mm) nas mesmas condições experimentais, com o feixe de laser em comprimentos de onda de 1400 nm. O valor de z_R obtido pelo ajuste da curva de RNLPE (Equação 66) foi de aproximadamente 10 μm , consequentemente, $w_0 \sim 2,1 \mu\text{m}$, compatíveis com o esperado para uma objetiva de 20X.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Pelos gráficos da figura 29 acima, é possível observar que o ZnSe e o ZnS têm, respectivamente, não linearidades refrativas médias da ordem de 3,5 e 10 vezes maior que o vidro SF6, ou 35 e 100 vezes maior que a sílica, que está mais de acordo com os valores da literatura. (106) Ademais, novamente é possível observar que os valores do n_2 oscilam significativamente de uma região para outra (amostras de ZnSe e ZnS), devido às orientações dos cristais, de forma aleatórias, na matriz de suas amostras. Está evidente que a entrada do feixe de laser na amostra apresenta uma intensidade maior (maior valor de n_2) quando comparado com a saída do mesmo, isso se deve ao fato que conforme o feixe se propaga no interior da amostra, o *chirp* linear alonga a duração do pulso fazendo com que a sua intensidade diminua, influenciando nas medidas de n_2 . As variações rápidas (oscilação) nos valores de n_2 na matriz da amostra, se deve ao fato da disposição dos cristais que compõem a mesma.

6.3.2 Imagens de microscopia por RNLPE em células de cebola

A obtenção de imagens biológicas utilizando o efeito da RNLPE, é uma continuação do meu trabalho de mestrado, (50) em que pela primeira vez foi construído um microscópio baseado na RNLPE, e que agora em uma configuração mais aprimorada, foi possível a utilização do sistema em outros estudos. Uma prova deste aperfeiçoamento, é o fato de que foi possível resolver as paredes celulares que compõem as células de cebola, algo que não foi possível durante o desenvolvimento do mestrado. Desta forma, com esta melhor configuração do microscópio, foi possível estudar o GG, ZnSe e o ZnS. Um dos grandes problemas enfrentados para obtenção de imagens, era a grande perda de luz durante o mapeamento de determinada região, fazendo com que o sinal da RNLPE fosse fraco o suficiente, de tal forma que não fosse possível resolver aquele local escolhido

Devido à complexidade e inomogeneidade da amostra, priorizamos a obtenção de imagens sem uma preocupação da obtenção de valores absolutos de não linearidades. Para a aplicação de microscopia em amostras orgânicas, as mesmas foram colocadas entre duas lamínulas de microscópio, junto com um gel casador de índice de refração (silicone, $n_0 = 1,5$), que tem por função diminuir as perdas de luz durante o processo de varredura na medida de microscopia, que pudesse diminuir o nosso sinal dificultando a obtenção da imagem. Após o preparo do material, a amostra foi posicionada na região focal da montagem experimental. A seguir, a amostra foi varrida em planos xy mapeando áreas de regiões distintas, como pode ser observado na figura 30.

Figura 30 – Imagem de microscopia utilizando o efeito da RNLPE em uma amostra de células de cebola. É possível observar as paredes celulares que compõem as estruturas das células. A "perda de foco" ao longo da imagem é, provavelmente, devido à inclinação da amostra em relação ao plano de varredura. Fonte: Elaborada pelo autor.

As regiões que possuem apenas uma camada possuem um melhor sinal da RNLPE, e as regiões com mais de uma camada apresentaram muito ruído dificultando a visibilidade, porém é preciso lembrar que a microscopia óptica não linear capta outras características da amostra. A região mapeada da figura 30 foi realizada a partir de uma varredura de 400 passos em x e 400 passos em y , em que cada passo equivale a $2,5 \mu\text{m}$, formando um plano xy de $0,1 \text{ cm} \times 0,1 \text{ cm}$. Outras medidas de microscopia foram realizadas em diversas outras regiões da cebola como podemos verificar na figura 31.

Figura 31 – Microscopia de diferentes regiões de células de cebola, em que é possível observar as paredes celulares que compõem as estruturas

Fonte: Elaborada pelo autor.

Em resumo, foi possível obter imagens de células de cebolas por meio da medida de RNLPE. Apesar da medida de RNLPE ter um forte caráter de medir valores absolutos de não linearidades, no momento, as magnitudes absolutas ainda não foram obtidas devido à dificuldade da obtenção de valor de referência.

7 Conclusões e perspectivas

A proposta principal desse trabalho foi consolidar uma nova microscopia óptica não linear embasada no efeito da RNLPE, que é um sinal de refração não linear, n_2 , distinto de outras já existentes, como: A2F, FIA2F, GSH e GTH. A técnica de microscopia por RNLPE desenvolvida pelo grupo tem como principal característica a utilização de um único feixe com estrutura similar ao de varredura-z, e utilização de um polarizador girante e um amplificador *lock-in* de fase dupla para medida de n_2 local de amostras e a partir de uma varredura num plano 2D, construir a imagem não linear. A configuração experimental utilizada na microscopia por RNLPE por varredura é de forte focalização (amostras grossas). Em princípio, técnicas de microscopias ópticas não lineares não necessitam determinar o valor absoluto da não linearidade, mas a medida de RNLPE tem como característica essencial medir a magnitude absoluta do n_2 local da amostra de forma relativamente simples comparada a outras já existentes. Por se tratar de um sistema inicial, ainda apresenta algumas restrições como a aquisição lenta da imagem, por exemplo, mas que pode ser melhorado utilizando por exemplo, lasers com taxa de repetição mais altas.

Foi determinado pela primeira vez o perfil do índice de refração não linear transversal do GG, e obtidas imagens inéditas da distribuição da refração não linear de amostras policristalinas de ZnSe e ZnS, usando a medida de RNLPE. A superfície do GG apresentou uma não linearidade maior que seu interior, devido à substituição de íons sódio por íons potássio. Na microscopia por RNLPE em materiais policristalinos do ZnSe e ZnS, foi possível observar uma forte inomogeneidade do valor do n_2 em diferentes posições dos materiais. Essa inomogeneidade foi atribuída à existência de grãos monocristalinos que têm forma e orientações randômicas dentro das amostras. A influência da orientação cristalográfica foi demonstrada usando uma amostra monocristalina de GaAs. Observou-se que o valor efetivo de n_2 é afetado com a mudança do ângulo do monocristal com relação ao eixo de polarização do feixe laser.

Também foi possível realizar a microscopia por RNLPE em amostras biológicas, de estruturas mais complexas, como células de cebola. No mapeamento das imagens por RNLPE nas células de cebola foi possível observar a parede celular em sua estrutura, mas ainda sem a preocupação da determinação do valor absoluto da refração não linear.

Acreditamos que com as experiências adquiridas neste trabalho, temos mais conhecimento para usar a medida de RNLPE na condição de forte focalização para caracterização de amostras finas, com ou sem anisotropia, bem como para o aperfeiçoamento de uma microscopia não linear 3D no futuro. Por exemplo, apesar de termos obtidos imagens

da refração de células de cebola por RNLPE, trabalhar com amostras biológicas ainda tem um grande desafio de minimizar a influência de espalhamento causado por estruturas muito irregulares e espalhadoras. Outro grande desafio é melhorar a velocidade de aquisição de imagens por RNLPE. Neste caso, lasers de altas taxas de repetição bem como métodos mais rápidos de medida dos ângulos de rotação da polarização elíptica serão necessários, e eventualmente, a determinação do valor absoluto de n_2 não deva ser prioritária.

REFERÊNCIAS

- 1 MASTRS, B. R. **Confocal microscopy and multiphoton excitation microscopy: the genesis of live cell imaging**. Washington: SPIE –The International Society for Optical Engineering, 2006.230p.
- 2 BEWERSDORF, J.; PICK, R.; HELL, S. W. Multifocal multiphoton microscopy. **Optics Letters**, v.23, n.9, p.655–657, 1998.
- 3 KÖNIG, K. Multiphoton microscopy in life sciences. **Journal of Microscopy**, v.200, n.2, p.83–104, 2000.
- 4 YOUNG, M. D. *et al.* A pragmatic guide to multiphoton microscope design. **Advances in Optics and Photonics**, v.7, n.2, p.276–378, 2015.
- 5 DUNN, W. K.; YOUNG, A. P. Principles of multiphoton microscopy. **Microscopic Imaging**, v.103, n.2, p.33–40, 2006.
- 6 MURPHY, D.B.; DAVIDSON, M. W. **Fundamentals of light microscopy and imaging**. 2nd. ed. New York: John Wiley and Sons, 2012.
- 7 ZIPFEL, W.R.; WILLIAMS, R.M.; WEBB, W.W. Nonlinear magic: multiphoton microscopy in the biosciences. **Nature Biotechnology**, v.21, n.11, p.1369–1377, 2003.
- 8 CHEN, F. *et al.* Third-order optical nonlinearity at 800 and 1300 nm in bismuthate glasses doped with silver nanoparticles. **Optics Express**, v.22, n.11, p.13438–13447, 2014.
- 9 ALMEIDA, J. M. P. *et al.* Ultrafast third-order optical nonlinearities of heavy metal oxide glasses containing gold nanoparticles. **Optical Materials**, v.36, n.4, p.829–832, 2014.
- 10 WANG, C. *et al.* Extension of imaging depth in two-photon fluorescence microscopy using a long-wavelength high-pulse-energy femtosecond laser source. **Journal of Microscopy**, v.243, n.2, p.179–183, 2011.
- 11 BEAUREPAIRE, E.; OHEIM, M.; MERTZ, J. Ultra-deep two-photon fluorescence excitation in turbid media. **Optics Communications**, v.188, n.1-4, p.25, 2001.
- 12 MULLIGAN S. J.; MACVICAR B. A. Two-photon fluorescence microscopy: basic principles, advantages and risks. *In*: MENDEZ-VILLAS, A.; DIAZ, J.(eds.) **Modern research in educational topics in microscopy**, Badajoz: Formatex,2007.v.2.
- 13 CARRILES, R. *et al.* Invited review article: imaging techniques for harmonic and multiphoton absorption fluorescence microscopy. **Review of Scientific Instruments**, v.80, n.8, p.081101, 2009.
- 14 XU, C. *et al.* Multiphoton fluorescence excitation: new spectral windows for biological nonlinear microscopy. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v.93, n.20, p.10763–10768, 1996.
- 15 BENNINGER, R. K. P.; PISTON, D. W. Two-photon excitation microscopy for the study of living cells and tissues. **Current Protocols in Cell Biology**, v.4, p.1124, 2013.
DOI: [10.1002/0471143030.cb0411s59](https://doi.org/10.1002/0471143030.cb0411s59)

- 16 CHEN, X.; NADIARYNKH, O.; PLOTNIKOV, S.; CAMPAGNOLA, P. J. Second harmonic generation microscopy for quantitative analysis of collagen fibrillar structure. **Nature Protocols**, v.7, n.4, p.654–669, 2012.
- 17 SACCONI, L.; DOMBECK, D. A.; WEBB, W. W. Overcoming photodamage in second-harmonic generation microscopy: real-time optical recording of neuronal action potentials. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v.103, n.9, p.3124–3129, 2006.
- 18 SQUIER, J. A.; MÜLLER, M. Third-harmonic generation imaging of laser-induced breakdown in glass. **Applied Optics**, v.38, n.27, p.5789–5794, 1999.
- 19 YELIN, D.; SILBERBERG, Y. Laser scanning third-harmonic-generation microscopy in biology. **Optics Express**, v.5, n.8, p.169–175, 1999.
20. MILLARD, A. C. *et al.* Third-harmonic generation microscopy by use of a compact, femtosecond fiber laser source. **Applied Optics**, v.38, n.36, p.7393–7397, 1999.
- 21 PELEGATI, V. B. **Microscopias de óptica não linear= fluorescência excitada por absorção de dois fótons, geração de segundo harmônico e geração de terceiro harmônico.** 2010.96p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
- 22 IYER, V.; HOOGLAND, T. M.; SAGGAU, P. Fast functional imaging of single neurons using random-access multiphoton (RAMP) microscopy. **Journal of Neurophysiology**, v.95, n.1, p.535–545, 2006.
- 23 GÖBEL, W.; KAMPA, B. M.; HELMCHEN, F. Imaging cellular network dynamics in three dimensions using fast 3D laser scanning. **Nature Methods**, v.4, n.1, p.73–79, 2007.
- 24 MASTERS, B. R.; SO, P. T.; GRATTON, E. Multiphoton excitation fluorescence microscopy and spectroscopy of in vivo human skin. **Biophysical Journal**, v.72, v.6, p.2405–2412, 1997.
- 25 WILLIAMS, R. M.; ZIPFEL, W. R.; WEBB, W. W. Multiphoton microscopy in biological research. **Current Opinion in Chemical Biology**, v.5, n.5, p.603–608, 2001.
- 26 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, 2014.
- 27 MIGUEZ, M.L.; BARBANO, E. C.; COURA, J. A.; MISOGUTI, L. Nonlinear ellipse rotation measurements in optical thick samples. **Applied Physics B**, v.120, n.4, p.653–658, 2015.
- 28 MIGUEZ, M. L. *et al.* High-resolution nonlinear ellipse rotation measurements for 3D microscopy. **Proceedings SPIE**, v.9329, p.93292L, 2015.
- 29 HARTMANN, H.; HILDISCH, L.; KRAUSE, E.; MÖHLING, W. Morphological stability and crystal structure of CVD-grown zinc selenide. **Journal of Materials Science**, v.26, n.18, p.4917–4923, 1991.

- 30 KIM, K. H.; BUEHLER, C.; SO, P. T. C. High-speed, two-photon scanning microscope. **Applied Optics**, v.38, n.28, p.6004–6009, 1999.
- 31 BOYD, R. W. **Nonlinear optics**. 3rd ed. New York: Academic Press, 2008.
- 32 COX, G. *et al.* 3-dimensional imaging of collagen using second harmonic generation. **Journal of Structural Biology**, v.141, n.1, p.53–62, 2003.
- 33 ZOUMI, A.; YEH, A.; TROMBERG, B. J. Imaging cells and extracellular matrix in vivo by using second-harmonic generation and two-photon excited fluorescence. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v.99, n.17, p.11014–11019, 2002.
- 34 CAMPAGNOLA, P. Second harmonic generation imaging microscopy: applications to diseases diagnostics. **Analytical Chemistry**, v.83, n.9, p.3224–3231, 2011.
- 35 CANIONI, L. *et al.* Imaging of Ca^{2+} intracellular dynamics with a third-harmonic generation microscope. **Optics Letters**, v.26, n.8, p.515–517, 2001.
- 36 DÉBARRE, D. *et al.* Velocimetric third-harmonic generation microscopy: micrometer-scale quantification of morphogenetic movements in unstained embryos. **Optics Letters**, v.29, n.24, p.2881–2883, 2004.
- 37 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, 1965.
- 38 FRANKEN, P. A.; HILL, A. E.; PETERS, C. W.; WEINREICH, G. Generation of optical harmonics. **Physical Review Letters**, v.7, n.4, p.118–119, 1961.
- 39 MAIMAN, T. H. Stimulated optical radiation in ruby. **Nature**, v.187, n.4736, p.493–494, 1960.
- 40 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, 2004.
- 41 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, 2007.
- 42 SHEN, Y. R. **The principles of nonlinear optics**. New York: John Wiley & Son, 1984.
- 43 NIE, W. Optical nonlinearity: phenomena, applications, and materials. **Advanced Materials**, v.5, n.7-8, p.520–545, 1993.
- 44 KUZYK, 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, 2013.
- 45 FAINMAN, Y.; MA, J.; LEE, S. H. Non-linear optical materials and applications. **Materials Science Reports**, v.9, n.2, p.53–139, 1993.
- 46 POWERS, P. E.; HAUS, J. W. **Fundamentals of nonlinear optics**, 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2017.

- 47 YAN, X-Q.; LIU, Z-B.; CHEN, Y-S.; TIAN, J-G. 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, 2012.
- 48 BÖRZSÖNYI, Á. *et al.* Measurement of pressure dependent nonlinear refractive index of inert gases. **Optics Express**, v.18, n.25, p.25847–25854, 2010.
- 49 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, 2017.
50. GOMES, J. A. C. **Desenvolvimento de uma microscopia óptica não linear por rotação da polarização elíptica**. 2016. 71p. Dissertação (Mestrado em Ciencias) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.
- 51 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, 2016.
- 52 MIGUEZ, M. L. **Rotação não linear da polarização elíptica: novas propostas para o estudo de não linearidades refrativas**. 2017. 180p. Tese (Doutorado em Ciencias) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.
- 53 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, 1997.
- 54 HUGHES, S.; BURZLER, J. M. Theory of Z-scan measurements using Gaussian-Bessel beams. **Physical Review A**, v.56, n.2, p.R1103–R1106, 1997.
- 55 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, 2011.
- 56 ABER, J. E.; NEWSTEIN, M. C.; GARETZ, B. A. Femtosecond optical Kerr effect measurements in silicate glasses. **Journal of the Optical Society of America B**, v.17, n.1, p.120–127, 2000.
- 57 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.43–454, 1988.
- 58 YAN, X-Q. *et al.* Polarization dependence of Z-scan measurement: theory and experiment. **Optics Express**, v.17, n.8, p.6397–6406, 2009.
- 59 GUEDES, I.; MISOGUTI, L.; DE BONI, L.; ZILIO, S. C. Heterodyne Z-scan measurements of slow absorbers. **Journal of Applied Physics**, v.101, p.063112-063112–4, 2007.
- 60 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, 1997.
- 61 TIAN, J-G.; ZANG, W-P.; ZHANG, C-Z.; ZHANG, G. Analysis of beam propagation in thick nonlinear media. **Applied Optics**, v.34, n.21, p.4331–4336, 1995.

- 62 LARA, E. *et al.* Influence of the photoinduced focal length of a thin nonlinear material in the Z-scan technique. **Optics Express**, v.15, p.2517–29, 2007.
- 63 HERMANN, J. A. Nonlinear optical absorption in thick media. **Journal of the Optical Society of America B**, v.14, n.4, p.814–823, 1997.
- 64 LAPOINTE, J.; GAGNÉ, M.; LI, M-J.; KASHYAP, R. Making smart phones smarter with photonics. **Optics Express**, v.22, n.13, p.15473–15483, 2014.
- 65 LAPOINTE, J.; KASHYAP, R.; LI, M-J. High quality photonic devices directly written in Gorilla glass using a fs laser. *In*: WORKSHOP ON SPECIALTY OPTICAL FIBERS AND THEIR APPLICATIONS ,2013,Signa, Sweden. **Proceedings[...]** Sweden: Optical Society of America, 2013.paper W3.38.
- 66 SIRAJI, A. A.; ZHAO, Y. High-sensitivity and high-Q-factor glass photonic crystal cavity and its applications as sensors. **Optics Letters**, v.40, n.7, p.1508–1511, 2015.
67. LEONHARD, T. *et al.* Novel lightweight laminate concept with ultrathin chemically strengthened glass for automotive windshields. **SAE International Journal of Passenger Cars : mechanical systems**, v.8, n.1, p.95–103, 2015.
- 68 MIURA, K. *et al.* Photowritten optical waveguides in various glasses with ultrashort pulse laser. **Applied Physics Letters**, v.71, p.3329–3331, 1997.
- 69 SVECOVA, B. *et al.* Diffusion process applied in fabrication of ion-exchanged optical waveguides in novel Er³⁺ and Er³⁺/Yb³⁺-doped silicate glasses. **Journal of Materials Science: materials in electronics**, v.20, n.1, p.510–513, 2009.
- 70 SILVA, B. J. P.; MELO, R. P.; FALCÃO-FILHO, E. L.; ARAÚJO, C. B. Potassium source for ion-exchange glass waveguide fabrication. **Applied Optics**, v.36, n.24, p.5949–5950, 1997.
- 71 DAVIS, K. M.; MIURA, K.; SUGIMOTO, N.; HIRAO, K. Writing waveguides in glass with a femtosecond laser. **Optics Letters**, v.21, n.21, p.1729–1731, 1996.
- 72 ALMEIDA, G. F. B. *et al.* Third-order optical nonlinearities in bulk and fs-laser inscribed waveguides in strengthened alkali aluminosilicate glass. **Laser Physics**, v.28, n.1, p.015401, 2018.
- 73 HENRIQUE, F. R. *et al.* Nonlinear characterization of fs-laser written Gorilla Glass waveguides. **Optical Materials Express**, v.8, n.8, p.2222–2228, 2018.
- 74 VARSHNEYA, A. K. Chemical strengthening of glass: lessons learned and yet to be learned. **International Journal of Applied Glass Science**, v.1, n.2, p.131–142, 2010.
- 75 VARSHNEYA, P. A. K. **Fundamentals of inorganic glasses**. New York: Academic Press, 2014.
- 76 GY, R. Ion exchange for glass strengthening. **Materials Science and Engineering B**, v.149, n.2, p.159–165, 2008.

77 UHLMANN, D. R.; KREIDL, N. J. **Glass: science and technology**. New York: Academic Press, 1980, v.5.

78 MACRELLI, G. Chemically strengthened glass by ion exchange: strength evaluation. **International Journal of Applied Glass Science**, v.9, n.2, p.156-166, 2018.

79 KARLSSON, S.; JONSON, B.; STÅLHANDSKE, C. The technology of chemical glass strengthening - a review. **Glass Technology**, v.51, n.2, p.41–54, 2010.

80 GRELIN, J.; BOUCHARD, A.; GHIBAUDO, E.; BROQUIN, J-E. Study of Ag⁺/Na⁺ ion-exchange diffusion on germanate glasses: realization of single-mode waveguides at the wavelength of 1.55μm. **Materials Science and Engineering B**, v.149, n.2, p.190–194, 2008.

81 THIRION, L. M. *et al.* Compressive stress profiles of chemically strengthened glass after exposure to high voltage electric fields. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.394–395, p.6–8, 2014.

82 MENCİK, J. **Strength and fracture of glass and ceramics**. Amsterdam: Elsevier, 1992.

83 GASKELL, D. **An introduction to transport phenomena in materials engineering**, 2nd. ed. New York: Momentum Press, 2012.

84 REISS, P. ZnSe based colloidal nanocrystals: synthesis, shape control, core/shell, alloy and doped systems. **New Journal of Chemistry**, v.31, n.11, p.1843–1852, 2007.

85 GAVRUSHCHUK, E. M. Polycrystalline zinc selenide for ir optical applications. **Inorganic Materials**, v.39, n.9, p.883–899, 2003.

86 KLEIN, C. A.; DI BENEDETTO, B.; PAPPIS J. ZnS, ZnSe, and ZnS/ZnSe windows: their impact on flir system performance. **Optical Engineering**, v.25, n.4, p.254519, 1986.

87 GAUL, D.; REES, W. True blue inorganic optoelectronic devices. **Advanced Materials**, v.12, p.935–946, 2000.

88 JAYANTHI, K.; CHAWLA, S.; CHANDER, H.; HARANATH, D. Structural, optical and photoluminescence properties of ZnS: Cu nanoparticle thin films as a function of dopant concentration and quantum confinement effect. **Crystal Research and Technology**, v.42, n.10, p.976–982, 2007.

89 CHEN, H. *et al.* The stability and electronic properties of wurtzite and zinc-blende ZnS nanowires. **Physics Letters A**, v.373, n.3, p.371–375, 2009.

90 KARAZHANOV, S. *et al.* Electronic structure and optical properties of ZnX (X= O, S, Se, Te): a density functional study. **Physical Review B**, v.75, n.15, p.155114, 2007.

91 YE, C.-Y.; WEI, S.-H.; ZUNGER, A. Relationships between the band gaps of the zinc-blende and wurtzite modifications of semiconductors. **Physical Review B**, v.50, n.4, p.2715–2718, 1994.

92 KARAZHANOV, S. *et al.* Electronic structure and band parameters for ZnX (X=O, S, Se, Te). **Journal of Crystal Growth**, v.287, n.1, p.162–168, 2006.

- 93 CHENG, Y. *et al.* Raman scattering study of zinc blende and wurtzite ZnS. **Journal of Applied Physics**, v.106, n.12, p.123505–123505, 2010.
- 94 SOO, N. *et al.* Local structures around Mn luminescent centers in Mn-doped nanocrystals of ZnS. **Physical Review. B**, v.50, n.11, p.7602–7607, 1994.
- 95 BHARGAVA, R.N.; GALLAGHER, D.; HONG, X.; NURMIKKO, A. Optical properties of manganese-doped nanocrystals of ZnS. **Physical Review Letters**, v.72, n.3, p.416–419, 1994.
- 96 SINGH, N. B.; SU, C-H.; ARNOLD, B.; CHOA, F-S. Optical and morphological characteristics of zinc selenide-zinc sulfide solid solution crystals. **Optical Materials**, v.60, p.474–480, 2016.
- 97 MACIAS-BOBADILLA, G. *et al.* Dual-phase lock-in amplifier based on fpga for low-frequencies experiments. **Sensors**, v.16, n.3, p.379, 2016.
- 98 MEADE, M. L. **Lock-in amplifiers: principles and applications**. [S.l]: P. Peregrinus, 1983.
- 99 SHEIK-BAHAE, M. *et al.* Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. **Journal of Quantum Electronics**, v.26, n.4, p.760–769, 1990.
- 100 SALEH, B. E. A., TEICH, M. C. **Fundamentals of photonic**. 2nd. ed, New York: John Wiley, 2007.
- 101 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, 1982.
- 102 GOMES, J. A. C.; BARBANO, E. C.; MISOGUTI, L. Cross-section profile of the nonlinear refractive index of Gorilla Glass obtained by nonlinear ellipse rotation measurements. **Applied Optics**, v.58, n.28, p.7858–7861, 2019.
- 103 OPILSKI, A. *et al.* Present state and perspectives involving application of ion exchange in glass. **Opto-Electronics Review**, v.8, p.117–127, 2000.
- 104 NEUGEBAUER, J. Determination of bending tensile strength of thin glass. **Challenging Glass Conference Proceedings**, v.5, p.419–428, 2016.
- 105 NASR, T. B.; KAMOUN, N.; GUASCH, C. Structure, surface composition, and electronic properties of zinc sulphide thin films. **Materials Chemistry and Physics**, v.96, n.1, p.84–89, 2006.
- 106 ZHANG, Q.; LI, H.; MA, Y.; ZHAI, T. ZnSe nanostructures: synthesis, properties and applications. **Progress in Materials Science**, v.83, p.472–535, 2016.
- 107 SHEIK-BAHAE, M.; WANG, J.; VAN STRYLAND, E. W. Nondegenerate optical Kerr effect in semiconductors. **Journal of Quantum Electronics**, v.30, n.2, p.249–255, 1994.
- 108 JORDAN, A.S.; PARSEY, J. M. Growth and characterization of GaAs single crystals. **MRS Bulletin**, v.13, n.10, p.36–43, 1988.

109 DESALVO. *et al.* Z-scan measurements of the anisotropy of nonlinear refraction and absorption in crystals. **Optics Letters**, v.18, n.3, p.194-196, 1993.

110 UNICE. **Spherical lenses**. Disponível em :<https://www.unice-eo.com/product/optics-windows/commercial-grade-znse-windows>. Acesso em: 14.12.2020.

111 HELMA Materials. **Zinc sulfides/cleartram**. Disponível em:
<https://www.google.com/search?q=images+ZnS+%28cleartran+%EF%83%92%29&tbm=isch&hl=pt-BR&hl=pt-ved=2ahUKEwig2viZirLsAhUZMLkGHURQCwsQgowBegQIARAT&biw=1349&bih=657>.
Acesso em: 14.12.2020.

Apêndice A: Redução da equação de amostras grossas para a equação de amostras finas

A equação de amostras grossas é válida para amostras finas

Para que a equação de amostras grossas se reduza na equação de amostras finas é necessário fazer uma expansão de Taylor na parte da equação (de amostras grossas) que contém os termos da tangente.

Consideremos a equação de amostras grossas:

$$\langle \alpha(z) \rangle_{lock-in} = \frac{\omega}{C} \left[\frac{\sin(2\phi)}{3\sqrt{2}} \right] n_2 n_0 z_R I \left[tg^{-1} \left(\frac{z_b}{z_R} \right) - tg^{-1} \left(\frac{z_a}{z_R} \right) \right] \quad (1^a)$$

em que: $z_b = z + \frac{L}{2n_0}$ e $z_a = z - \frac{L}{2n_0}$.

De início vamos aplicar a expansão no primeiro termo que contém a tangente:

$$tg^{-1} \left(\frac{z_b}{z_R} \right) = tg^{-1} \left(\underbrace{\frac{z}{z_R}}_{x_0} + \underbrace{\frac{L}{2n_0 z_R}}_{\varepsilon} \right) \quad (2^a)$$

Utilizando uma expansão de Taylor da forma:

$$f(x_0 + \varepsilon) = f(x_0) + f'(x_0)\varepsilon \quad (3^a)$$

e aplicando o limite de amostra fina, em que $L \ll z_R$, temos que $\varepsilon \rightarrow 0$, portanto:

$$f(x_0) = tg^{-1} \left(\frac{z}{z_R} \right) \quad (4^a)$$

fazendo $\frac{z}{z_R} = u$, temos que:

$$f'(x_0) = \frac{1}{1 + (u)^2} = \frac{1}{1 + \left(\frac{z}{z_R} \right)^2} \quad (5^a)$$

Substituindo a Equação (5^a) e (4^a) em (3^a), obtemos:

$$f(x_0 + \varepsilon) = tg^{-1}\left(\frac{z}{z_R}\right) + \frac{1}{1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2} \frac{L}{2n_0 z_R} \quad (6^a)$$

Por analogia, expandindo o segundo termo que contém a tangente na Equação (1^a) da RNLPE temos:

$$f(x_0 + \varepsilon) = tg^{-1}\left(\frac{z}{z_R}\right) - \frac{1}{1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2} \frac{L}{2n_0 z_R} \quad (7^a)$$

Logo:

$$\left[tg^{-1}\left(\frac{z_b}{z_R}\right) - tg^{-1}\left(\frac{z_a}{z_R}\right) \right] = \frac{L}{\left(1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2\right) n_0 z_R} \quad (8^a)$$

Substituindo a Equação (8^a) na Equação (1^a), obtemos:

$$\langle \alpha \rangle_{lock-in} = \frac{\frac{\omega}{c} \left[\frac{\sin(2\phi)}{3\sqrt{2}} \right] n_2 LI}{\left[1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2 \right]} \quad (9^a)$$

A equação (9^a) é exatamente igual à equação da RNLPE utilizada em amostras finas.